

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 985**

51 Int. Cl.:
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07828389 .2**
96 Fecha de presentación: **26.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2075069**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Sol de óxido de titanio de fotocatalizador, y composición de recubrimiento y elemento que usa la misma**

30 Prioridad:
28.09.2006 JP 2006263652

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.11.2012

73 Titular/es:
TOTO LTD. (100.0%)
1-1 NAKASHIMA 2-CHOME KOKURAKITA-KU
KITAKYUSHU-SHI FUKUOKA 802-8601, JP

72 Inventor/es:
KURODA, TAKETOSHI;
IZUTSU, HIROYUKI;
YAMAGUCHI, ISAMU y
NAKANISHI, YOSHIYUKI

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 389 985 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sol de óxido de titanio de fotocatalizador, y composición de recubrimiento y elemento que usa la misma

5 La presente invención se refiere a un sol de óxido de titanio fotocatalítico que presenta propiedades antibacterianas en un lugar oscuro, y, en particular, se refiere a un sol de óxido de titanio fotocatalítico que es estable y no provoca alteración del color por la luz ni siquiera aunque contenga plata, y se refiere a una composición de recubrimiento y a un elemento que usa la misma.

Antecedentes de la técnica

10 Se sabe que el óxido de titanio tiene un efecto fotocatalítico que presenta funciones oxidorreductoras para descomponer materias nocivas y para mostrar propiedades antibacterianas y un fenómeno superhidrófilo cuando se irradia con rayos ultravioleta, y se han desarrollado activamente productos industriales que usan el efecto. Una reacción fotocatalítica se produce en las proximidades de la superficie de óxido de titanio, de modo que los productos industriales usan óxido de titanio preparándolo en una película delgada en muchos casos. Por consiguiente, se ha usado ampliamente un sol de óxido de titanio compuesto por partículas finas de óxido de titanio como material formador de película delgada.

15 El óxido de titanio muestra el efecto fotocatalítico mediante la energía de la luz tal como indica su nombre, y por consiguiente muestra el efecto sólo cuando se irradia con luz tal como luz solar y una luz de una lámpara ultravioleta. En cuanto a las propiedades antiincrustantes que se originan en las propiedades superhidrófilas entre los efectos fotocatalíticos, pueden eliminarse manchas externas que existen sobre una superficie de película que tiene una función fotocatalítica mediante irradiación intermitente con rayos ultravioleta aunque la película no se irradie de manera continua con los rayos ultravioleta. También se descomponen lentamente materias nocivas mediante la irradiación intermitente de luz, a menos que las materias aumenten de manera natural. Sin embargo, es necesario irradiar de manera continua el óxido de titanio con rayos ultravioleta con el fin de mantener las propiedades antibacterianas y un efecto desodorante, ya que las bacterias y los olores fétidos se multiplican y propagan mientras que el óxido de titanio no presenta el efecto de fotocatalizador. Cuando el fotocatalizador se incorpora en un producto que puede irradiarse de manera continua con luz tal como un depurador de aire y una instalación de purificación, el producto siempre puede irradiarse con luz. Sin embargo, los materiales de construcción usados en interiores o exteriores u otros productos relacionados de valor añadido no tienen su propia fuente de luz, de modo que el fotocatalizador no funciona en un lugar oscuro en el que no hay luz solar o una lámpara. Este hecho es un gran problema para un producto fotocatalítico que se espera que tenga las propiedades antibacterianas así como los efectos de descomposición de materiales nocivos y la prevención de manchas debidas al fotocatalizador, y por consiguiente, se desea fuertemente que el fotocatalizador tenga las propiedades antibacterianas y los efectos desodorantes en un lugar oscuro.

25 Por otro lado, con el fin de hacer que un producto muestre un efecto antibacteriano en un lugar oscuro que no tiene luz en el mismo, el método más sencillo y más fácil es emplear el fotocatalizador junto con un agente antibacteriano distinto al fotocatalizador. Existen diversos tipos de compuestos en el agente antibacteriano, pero cuando el agente antibacteriano se usa junto con el fotocatalizador, debe usarse el agente antibacteriano preparado a partir de una sustancia inorgánica, ya que el fotocatalizador descompone materias orgánicas. Un componente antibacteriano inorgánico incluye un metal tal como plata, cobre y zinc, y se han desarrollado muchos productos industriales, en los que el componente antibacteriano inorgánico existe sobre la superficie de un sustrato para mostrar las propiedades antibacterianas.

35 También puede utilizarse un efecto de este tipo de un metal antibacteriano en el fotocatalizador. Pueden mostrarse las propiedades antibacterianas independientemente de la presencia o ausencia de luz de irradiación, por ejemplo, haciendo que el fotocatalizador y el metal antibacteriano existan sobre la misma película de recubrimiento. Por ejemplo, un producto puede presentar las propiedades antibacterianas en un lugar oscuro debido a películas que se han formado mediante las etapas de formar una película fotocatalítica que contiene óxido de titanio sobre la superficie del producto, aplicar adicionalmente una disolución acuosa de un compuesto que contiene un metal antibacteriano tal como diversas sales de plata o cobre sobre la superficie de la película fotocatalítica, y tratar con calor o tratar mediante reducción la disolución acuosa aplicada; y presentar de ese modo el efecto de fotocatalizador y las propiedades antibacterianas debidos a iones metálicos. Sin embargo, un método de este tipo necesita etapas de más de aplicación y secado, y aumenta obviamente el coste de producción. Desde un punto de vista industrial, es preferible obtener la película de recubrimiento mediante la aplicación y el secado de una disolución química que contiene el fotocatalizador y metal antibacteriano al mismo tiempo. Para eso, es concebible combinar plata y cobre que son los metales antibacterianos en un material formador de película de recubrimiento que contiene el fotocatalizador.

55 Como material formador de película de recubrimiento, se usa preferiblemente un sol de óxido de titanio tal como se describió anteriormente, de modo que es concebible mezclar plata y cobre en un estado de disoluciones acuosas de nitrato, respectivamente, con el material formador de película de recubrimiento. Cuando se añade una disolución acuosa de nitrato de plata a sol de óxido de titanio STS-01 por nombre comercial (producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) estabilizado con ácido nítrico, la disolución resultante es aparentemente estable durante un tiempo tras

haberse añadido nitrato de plata. Sin embargo, después de un tiempo, se reduce el componente de plata, le proporciona al sol un color de amarillo a marrón, y finalmente incluso precipita. Cuando el sol provoca precipitación, la película de recubrimiento no se forma de manera estable a partir del sol, muestra un aspecto defectuoso después de que se haya aplicado el sol debido a los precipitados, o provoca la irregularidad de los efectos antibacterianos.

5 Entonces, es concebible añadir el componente de plata al sol justo antes de producir la película de recubrimiento con el fin de prevenir la coloración y precipitación, pero no es racional. Por este motivo, los presentes inventores realizaron una extensa investigación sobre un método de producción de un sol de óxido de titanio que incluye un metal antibacteriano, tiene una función fotocatalítica y tiene estabilidad en almacenamiento superior.

10 En cuanto a un sol de óxido de titanio que contiene cobre que es uno de metales antibacterianos, los presentes inventores ya han dado a conocer la tecnología. Según la tecnología, el cobre se dispersa de manera estable en el sol de óxido de titanio en un estado de un complejo disuelto en alcanolamina. (Véase el documento de patente 1).

Sin embargo, en cuanto a un sol de óxido de titanio que contiene plata y que tiene la función fotocatalítica, no se ha notificado un sol estable que contenga plata sin provocar alteración del color ni el método de producción para el mismo. Esto se debe a que la plata se reduce más fácilmente que el cobre.

15 Por otro lado, se da a conocer un agente antibacteriano formado por una disolución coloidal de un óxido inorgánico antibacteriano como agente antibacteriano compuesto por un coloide inorgánico, que contiene partículas coloidales de óxido inorgánico con carga electrónica negativa que tiene uno o más componentes metálicos antibacterianos seleccionados del grupo que consiste en plata, cobre, zinc, estaño, plomo, bismuto, cadmio, cromo y mercurio, sobre el mismo. (Véase el documento de patente 2).

20 El documento de patente 2 describe el TiO_2 , pero no se refiere a conferir una función de fotocatalizador a un artículo, y presenta un ejemplo de un soporte de un agente antibacteriano. El documento de patente 2 también describe que cuando se usan en combinación componentes de titanio, zirconio y zinc, los componentes actúan como absorbentes ultravioleta y muestran un efecto de impedir la alteración del color del componente de plata. Sin embargo, cuando el titanio tiene una función fotocatalítica como en el caso del sol de óxido de titanio, el titanio actúa completamente a la inversa. Específicamente, el sol de óxido de titanio reduce la plata mucho más rápidamente que un sol de óxido de titanio amorfo que no tiene función fotocatalítica debido al fuerte poder de oxidorreducción del fotocatalizador, y provoca alteración del color en el mismo.

25 Por ejemplo, cuando se prepara un sol mediante las etapas de emplear Tynoc A-6 por nombre comercial (que contiene el 6% en masa de TiO_2 , que tiene un pH de 11 y producido por Taki Chemical Co., Ltd.) como sol de óxido de titanio de tipo anatasa con carga electrónica negativa, y añadir óxido de plata disuelto en amoníaco al sol, el sol resultante es estable, y no se espesa ni se gela. Sin embargo, cuando se irradia con una luz de un nivel de lámpara fluorescente, el sol provoca alteración del color en un periodo de tiempo extremadamente corto, y provoca la precipitación de plata negra reducida después de un tiempo. Tal fenómeno de alteración del color y precipitación disminuye enormemente no sólo la función de un producto sino también el valor comercial tal como el aspecto y la conveniencia en su uso.

35 El documento de patente 3 da a conocer una composición de recubrimiento que comprende un sol que contiene dióxido de titanio activo fotocatalítico así como plata y cobre como agentes antibacterianos. Como aglutinantes, el documento 3 da a conocer alcoxisilanos trifuncionales y tetrafuncionales hidrolizados y condensados.

40 El documento de patente 4 da a conocer un procedimiento para producir un material funcional que tiene actividad fotocatalítica, en el que una composición de recubrimiento de fotocatalizador se recubre sobre un sustrato y se fija sobre el mismo mediante calentamiento rápido. Dicha composición de recubrimiento puede contener alcoxisilanos tri- y tetrafuncionales como agentes de curado.

[Documento de patente 1] Patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2002-68915

[Documento de patente 2] Patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 6-80527

45 [Documento de patente 3] Documento JP 2000 051708 A

[Documento de patente 4] Documento EP 1 118 385 A1

50 Por este motivo, los presentes inventores realizaron una extensa investigación sobre un sol de óxido de titanio fotocatalítico estable que no provoca alteración del color ni precipitación debidas al sol de óxido de titanio de un fotocatalizador a pesar de contener plata como metal antibacteriano, y como resultado, han logrado la presente invención que se describirá en detalle a continuación.

Descripción de la invención

Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención se caracteriza por incluir óxido de titanio fotocatalítico, plata, cobre y un hidróxido de amonio cuaternario.

Un sol de óxido de titanio fotocatalítico en un aspecto preferido de la presente invención se caracteriza por tener un índice de luminosidad ΔL en un valor de 10 o menos cuando se irradia con una luz que tiene un intervalo de longitud de onda de 365 nm tal como se define en la reivindicación 2.

5 Un sol de óxido de titanio fotocatalítico en un aspecto preferido de la presente invención se caracteriza porque el contenido de plata es del 0,1 al 5% en masa con respecto a óxido de titanio en cuanto a Ag_2O/TiO_2 , y la razón de cobre es de 1 a 30 con respecto a plata en cuanto a CuO/Ag_2O (razón en masa).

Un sol de óxido de titanio fotocatalítico en un aspecto preferido de la presente invención usa hidróxido de tetrametilamonio como hidróxido de amonio cuaternario.

10 Un sol de óxido de titanio fotocatalítico en un aspecto preferido de la presente invención se caracteriza porque el contenido de un hidróxido de amonio cuaternario es de 0,01 a 0,1 moles con respecto a 1 mol de óxido de titanio (TiO_2).

Una composición de recubrimiento fotocatalítica en un aspecto preferido de la presente invención tiene el sol de óxido de titanio fotocatalítico disperso en un aglutinante.

15 Además, un elemento en un aspecto de la presente invención incluye recubrir la superficie de un sustrato con la composición de recubrimiento fotocatalítica.

20 Un sol de óxido de titanio de fotocatalizador según la presente invención se caracteriza porque provoca poca alteración del color cuando se irradia con luz y provoca poca gelificación y espesamiento, a pesar de contener óxido de titanio de un fotocatalizador y plata como metal antibacteriano. El sol de óxido de titanio de fotocatalizador según la presente invención puede contener plata altamente antibacteriana utilizando hábilmente cobre y un hidróxido de amonio cuaternario, y por consiguiente puede mostrar un efecto antibacteriano no sólo en un lugar oscuro simplemente debido a la plata, sino también un mayor efecto antibacteriano en una aplicación convencional de empleo de esterilización ultravioleta usando de manera concomitante el sol de óxido de titanio de fotocatalizador según la presente invención y un esterilizador ultravioleta.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

25 A continuación, se describirá en detalle un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención.

30 El óxido de titanio en un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención consiste en cristales de tipo anatasa o de tipo rutilo que tienen un efecto fotocatalítico y una mezcla de ellos. El polvo del sol obtenido mediante secado se identificará obviamente que es de tipo anatasa o de tipo rutilo al menos cuando se analiza mediante difracción de rayos X. El óxido de titanio que muestra el tipo anatasa o el tipo rutilo tiene una alta función de fotocatalizador, y por consiguiente es indispensable como óxido de titanio que compone el sol según la presente invención.

35 Puede ajustarse una concentración del sol de óxido de titanio fotocatalítico a través de una operación tal como concentración normal, y se controla preferiblemente en un intervalo de desde aproximadamente el 3 hasta el 15% en masa en cuanto a TiO_2 . Cuando la concentración es menor que el límite inferior, una pintura que contiene el sol de óxido de titanio fotocatalítico forma una película extremadamente delgada tras haberse aplicado a un sustrato, y tiende a presentar un menor efecto del sol de óxido de titanio fotocatalítico. Por consiguiente, es necesario aplicar la pintura varias veces en algunos casos, lo que no es productivo. Por el contrario, cuando la concentración es mayor que un límite superior, el sol muestra alta viscosidad y tiende a deteriorarse su operabilidad.

40 En un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención, preferiblemente la plata no está contenida en una forma ionizada sino en una forma de óxido o hidróxido. Se recomienda que el contenido de plata en el sol según la presente invención esté en un intervalo del 0,1 al 5% en masa en la razón de plata con respecto a óxido de titanio en cuanto a Ag_2O/TiO_2 , y está más preferiblemente en un intervalo del 1 al 3% en masa. Cuando el contenido es menor que el límite inferior, no puede esperarse un efecto antibacteriano de la plata. Cuando el contenido es mayor que el límite superior, es difícil dispersar de manera estable óxido o hidróxido de plata en el sol.

45 A continuación, se describirá en detalle un hidróxido de amonio cuaternario que va a usarse en la presente invención. El hidróxido de amonio cuaternario es uno de los componentes indispensables para estabilizar un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención. Todos los compuestos alcalinos tales como amoníaco y aminas primarias a terciarias se conocen habitualmente como los componentes para estabilizar el sol en sí mismo de un óxido de titanio alcalino, pero por otro lado, estos compuestos alcalinos tienden a disolver un metal antibacteriano tal como plata. En general, se considera que la alteración del color de una composición metálica antibacteriana está provocada principalmente por la ionización de un metal antibacteriano, de modo que tales compuestos alcalinos en cuanto a que disuelven el metal antibacteriano, preferiblemente no deben existir en el sol. En tales circunstancias, los presentes inventores realizaron una extensa investigación, y como resultado, han resuelto el problema descrito anteriormente usando el hidróxido de amonio cuaternario como agente estabilizante de dispersiones para el sol. Específicamente, los presentes inventores han encontrado que el hidróxido de amonio cuaternario tiende a inhibir la alteración del color del metal antibacteriano, mientras que estabiliza el sol de óxido de

5 titanio porque el metal antibacteriano no está disuelto casi en el hidróxido de amonio cuaternario. El hidróxido de amonio cuaternario que va a usarse en la presente invención incluye hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio. Particularmente, el hidróxido de tetrametilamonio es estable en sí mismo y está disponible fácilmente, de modo que es preferible como agente para estabilizar el sol según la presente invención.

10 Con el fin de estabilizar el sol, un contenido del hidróxido de amonio cuaternario está preferiblemente en un intervalo de 0,01 a 0,1 moles con respecto a 1 mol de óxido de titanio (TiO_2). El hidróxido de amonio cuaternario puede estabilizar un sol de óxido de titanio siempre que el contenido sea el límite inferior o más. Por otro lado, no es preferible usarlo en una cantidad grande, ya que el hidróxido de amonio cuaternario disuelve un metal antibacteriano incluso sólo ligeramente, aunque la estabilidad del sol no disminuye enormemente incluso cuando se añade en una cantidad que supera el límite superior.

15 En la presente invención, es sorprendente que además del hidróxido de amonio cuaternario descrito anteriormente, el cobre que existe en el sol de óxido de titanio fotocatalítico suprime adicionalmente la alteración del color de la plata. No se ha dilucidado aún la forma de cobre que existe en el sol, pero el cobre se añade preferiblemente en forma de óxido, hidróxido o similar, ya que no contiene tanto ion nitrato ni ion cloro como para desestabilizar el sol. Es importante que el contenido de cobre en el sol según la presente invención esté en un intervalo de 1 a 30 mediante una tasa (razón en masa) de cobre con respecto a plata en cuanto a $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$, y esté más preferiblemente en un intervalo de 1 a 10. Dicho de otro modo, es necesario añadir al menos la misma cantidad de cobre que de plata. Cuando la cantidad es menor que el límite inferior, el cobre muestra un efecto extremadamente bajo de inhibición de la alteración del color. Por otro lado, cuando se añade una cantidad mayor de cobre que el límite superior, el cobre no muestra un efecto correspondiente de inhibición de la alteración del color a la cantidad añadida.

25 Tal como se describió anteriormente, un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención incluye plata, cobre y un hidróxido de amonio cuaternario, y puede suprimir enormemente la alteración del color de la plata. En la presente invención, se especifica que la alteración del color es de 10 o menos mediante un valor del índice de luminosidad ΔL cuando se irradia el sol con una luz que tiene un intervalo de longitud de onda de 300 a 400 nm. Aunque el valor del índice de luminosidad ΔL se describirá más adelante, el valor de ΔL mayor que 10 significa que la alteración del color es grande y el valor comercial del sol disminuirá notablemente.

30 A continuación, se describirá en detalle un método para preparar un sol de óxido de titanio según la presente invención.

35 Una sal de titanio que va a usarse en la presente invención incluye, por ejemplo, cloruro de titanio y sulfato de titanio. Un sol según la presente invención puede emplear un gel de ácido titánico como material de partida, que se obtiene mediante la neutralización y descomposición de la sal de titanio con agua amoniacal. Los solicitantes ya han dado a conocer que se obtiene un sol de óxido de titanio que tiene microcristales de tipo anatasa mediante tratamiento hidrotérmico del gel a 100°C o más. Un método para preparar un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención incluye, por ejemplo: (1) un método que comprende óxidos o hidróxidos de plata y cobre a un gel de ácido titánico, tratar hidrotérmicamente la mezcla, y añadir un hidróxido de amonio cuaternario al producto; (2) un método que comprende añadir sólo un hidróxido de amonio cuaternario a un gel de ácido titánico, tratar hidrotérmicamente la mezcla, y añadir óxidos o hidróxidos de plata y cobre al producto; (3) un método que comprende añadir óxidos o hidróxidos de plata y cobre, y un hidróxido de amonio cuaternario simultáneamente a un gel de ácido titánico, y luego tratar hidrotérmicamente la mezcla; y (4) un método que comprende tratar hidrotérmicamente un gel de ácido titánico, y luego añadir óxidos o hidróxidos de plata y cobre, y un hidróxido de amonio cuaternario al gel tratado hidrotérmicamente. El método que comprende tratar hidrotérmicamente el gel de ácido titánico junto con los óxidos o hidróxidos de cobre y plata, como en el caso de (1) y (3), puede suprimir la alteración del color de la plata mejor que los otros métodos. En general, a medida que aumenta la cantidad de estos aditivos, tiende a dificultarse la conversión del óxido de titanio en un cristal de tipo anatasa, de modo que es deseable seleccionar apropiadamente un tipo y una cantidad de los aditivos dentro de un intervalo de la presente invención antes de la producción. Cuando los óxidos o hidróxidos de plata y cobre, y el hidróxido de amonio cuaternario se añaden tras el tratamiento hidrotérmico como en el caso de (4), el sol puede estabilizarse mediante calentamiento adicional de la mezcla, según sea necesario. La mezcla sólo tiene que calentarse a de 60 a 100°C durante de 1 a 3 horas.

55 Un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención es un sol que está compuesto por óxido de titanio, hace que su alteración del color se suprima enormemente, muestra un excelente efecto cuando se usa como material formador de película delgada para un material interior orientado al diseño, y puede usarse en diversos campos de aplicación en los que se espera un efecto fotocatalítico así como un efecto antibacteriano en un lugar oscuro.

60 Puede fabricarse un elemento fotocatalítico mediante el recubrimiento de superficies de diversos sustratos con un sol de óxido de titanio fotocatalítico ya que es según la presente invención. El elemento fotocatalítico también puede fabricarse añadiendo arbitrariamente un aglutinante al sol de óxido de titanio fotocatalítico para formar una composición de recubrimiento fotocatalítica según sea necesario, y aplicando la composición de recubrimiento

fotocatalítica sobre las superficies de diversos sustratos.

Un material para un aglutinante que va añadirse a un sol de óxido de titanio fotocatalítico según la presente invención no está limitado en particular, pero puede ser un aglutinante orgánico o un aglutinante inorgánico.

5 El aglutinante orgánico incluye una resina de poliéster, una resina de PVA, una resina polimérica de polietileno-PVA, una resina de acetato de vinilo, una resina de uretano, una resina acrílica, una resina de uretano acrílica, una resina de estireno acrílica, una resina de silicona acrílica y una resina de cloruro de vinilo.

10 El aglutinante inorgánico incluye un compuesto de zirconio, un compuesto de silicio y un compuesto de aluminio. Específicamente, el compuesto de zirconio incluye: una sal de zirconio tal como tetracloruro de zirconio, oxiclورو de zirconio, nitrato de zirconio, sulfato de zirconio, acetato de zirconio y carbonato de zirconio; y un alcóxido de zirconio tal como tetraetoxi-zirconio, tetra-i-propoxi-zirconio, tetra-n-butoxi-zirconio y tetra-t-butoxi-zirconio. El compuesto de silicio incluye: un silicato alcalino tal como silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, silicato de cesio y silicato de rubidio; un alcoxisilano tal como metil-trimetoxisilano, metil-trietoxisilano, metil-triclorosilano, metil-tribromosilano, metil-triisopropoxisilano, metil-tri-t-butoxisilano, etil-trimetoxisilano, etil-trietoxisilano, etil-triclorosilano, etil-tribromosilano y etil-triisopropoxisilano; y un silanol que es un producto hidrolizado de un 15 alcoxisilano. El compuesto de aluminio incluye: una sal de aluminio tal como lactato de aluminio, fosfato de aluminio, cloruro de aluminio; y un alcóxido de aluminio tal como trietoxi-aluminio, tri-i-propoxi-aluminio, tri-n-butoxi-aluminio y tri-t-butoxi-aluminio.

20 También es posible conferir una función adicional a una película recubierta añadiendo otro aditivo distinto a un aglutinante a una composición de recubrimiento. El aditivo que se permite que se añada a la composición de recubrimiento incluye: un componente de pigmento para colorear la composición de recubrimiento; un componente de sílice para conferir hidrofiliidad a una película de recubrimiento; y un espesante, un agente antiespumante y un agente dispersante para mantener adecuadamente la estabilidad en almacenamiento y la operabilidad de la composición de recubrimiento.

25 Un sustrato al que se aplica una composición de recubrimiento fotocatalítica no está limitado en particular, pero cuando el sustrato es un sustrato resistente al calor tal como un metal y una cerámica, por ejemplo, un azulejo, el sustrato puede calentarse y secarse tras haberse aplicado la composición de recubrimiento fotocatalítica sobre la superficie, y la película que contiene el fotocatalizador formada sobre la superficie del sustrato se adhiere fuertemente al sustrato. Por otro lado, cuando el sustrato es un material sensible al calor o una superficie de pared existente, es preferible aplicar la composición de recubrimiento fotocatalítica que contiene un aglutinante que puede 30 curarse a temperatura ambiente, sobre la superficie.

[Ejemplos]

A continuación, se describirá en más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los ejemplos descritos a continuación. En la siguiente descripción, un símbolo % significa % en masa a menos que se especifique lo contrario.

35 Se definen en la siguiente descripción un método de medición de un valor del índice de luminosidad ΔL según la presente invención y un método de una prueba de actividad antibacteriana.

(Método de medición del valor del índice de luminosidad ΔL)

40 Se ajusta una concentración de un sol de óxido de titanio fotocatalítico que contiene plata de modo que el contenido de Ag_2O es del 0,05%; y luego se dispensa el gel a 30 g en un frasco de muestra con un volumen de 50 ml compuesto por vidrio. Se midió un valor del índice de luminosidad L1 del sol antes de la irradiación con una luz negra. Se fija el frasco de muestra en un agitador; se ajusta de modo que la superficie del recipiente pueda ser de 1 mW/cm^2 (365 nm) cuando se irradia con una luz negra del tipo de 20 W; se irradia el frasco con la luz durante 30 minutos; y se midió un valor del índice de luminosidad L2 del sol irradiado.

45 En el procedimiento anterior, se midió el valor del índice de luminosidad L usando Z-1001DP fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., y se puso una muestra en una cantidad de 5 g en una celda con un área de irradiación de 30 mm de ϕ . Luego, se determinó la diferencia entre L1 y L2 como el valor del índice de luminosidad $\Delta L = |L1-L2|$.

(Método de prueba de actividad antibacteriana)

50 Se llevó a cabo una prueba mediante un método de adhesión de película basado en "Fine-ceramics: antibacterial testing method and antibacterial effect of photocatalyst-antibacterial processed product under irradiation with light" descrito en "Technical Regulations Development: Standardization of Photocatalytic Test Procedure" patrocinado por el Ministerio de Economía, Comercio e Industria, en 2005 (marzo de 2006, Japan Fine Ceramics Association). Se usó *Escherichia coli* NBRC3972 como bacterias en la prueba. Además, se usaron en la prueba los siguientes medios de cultivo y similares:

5 a) Medio de cultivo en caldo habitual con concentración 1/500 (a continuación en el presente documento, denominado NB 1/500): se ponen 1.000 ml de agua pura en un matraz, se pesan 3,0 g de esencia de extracto de carne, 10,0 g de peptona y 5,0 g de cloruro de sodio, se ponen los componentes en el matraz, se agita la mezcla hasta disolver suficientemente el contenido, se añade una disolución de hidróxido de sodio o una disolución de ácido clorhídrico a la disolución para ajustar el pH en $7,1 \pm 0,1$ (25°C), se diluye la disolución con agua pura en 500 veces, ajustar el pH en de 6,7 a 7,2 (25°C) con una disolución de hidróxido de sodio o una disolución de ácido clorhídrico, se dispensa la disolución a un tubo de ensayo o un matraz cónico según sea necesario, se tapona el tubo o el matraz con algodón, y se esteriliza la disolución con vapor a alta presión;

10 b) medio de agar nutriente: se ponen 1.000 ml de agua pura en un matraz, se pesan 3,0 g de esencia de extracto de carne, 5,0 g de peptona y 15,0 g de agar, se ponen los componentes en el matraz, se agita la mezcla en un baño de agua en ebullición hasta disolver suficientemente el contenido, se añade una disolución de hidróxido de sodio 0,1 mol/l a la disolución para ajustar el pH en $6,8 \pm 0,2$ (25°C), se tapona el matraz con algodón, y se esteriliza la disolución con vapor a alta presión;

15 c) medio de cultivo SCDLP: se ponen 1.000 ml de agua pura en un matraz, se pesan 17,0 g de caseinato de peptona, 3,0 g de peptona de soja, 5,0 g de cloruro de sodio, 2,5 g de dihidrogenofosfato de potasio, 2,5 g de glucosa y 1,0 g de lecitina, se ponen los componentes en el matraz, se agita la mezcla hasta disolver suficientemente el contenido, se añaden adicionalmente 7,0 g de un agente tensioactivo no iónico, se disuelve el agente, se añade una disolución de hidróxido de sodio o una disolución de ácido clorhídrico a la disolución para ajustar el pH en $7,0 \pm 0,2$ (25°C), se dispensa la disolución a un tubo de ensayo o un matraz cónico según sea necesario, se tapona el tubo o el matraz con algodón, y se esteriliza la disolución con vapor a alta presión; y

20 d) solución salina fisiológica: se ponen 1.000 ml de agua pura en un matraz, se pesan 8,5 g de cloruro de sodio, se pone el cloruro de sodio en el matraz para disolverlo suficientemente, se dispensa la disolución a un tubo de ensayo o un matraz cónico según sea necesario, y se esteriliza la disolución con vapor a alta presión.

25 A continuación, se mostrará un método de irradiación de una muestra con luz en una prueba. Se mide la intensidad de irradiación de un rayo ultravioleta mediante las etapas de: fijar una sección de recepción de luz de un medidor de iluminancia de rayos ultravioleta sobre una superficie de suelo de un aparato de irradiación de luz; colocar una película y una placa de vidrio que van a usarse en la prueba sobre la sección de recepción de luz; y leer un valor indicado. Se determina una posición en la que se obtiene una iluminancia predeterminada de un rayo ultravioleta, y se decide que va a ser una posición de ajuste de probeta. Se irradia una probeta inoculada con un líquido de bacterias de prueba con luz mediante las etapas de: poner la probeta inoculada con el líquido de bacterias de prueba en una placa de reserva; cubrir la placa de reserva con una tapa de un vidrio de retención de humedad o una placa de reserva; e irradiar la probeta con luz en un estado de haber mantenido la placa de reserva a una temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

35 Se reserva una probeta inoculada con un líquido de bacterias de prueba en condición oscura mediante las etapas de: poner la probeta inoculada con el líquido de bacterias de prueba en una placa de reserva; cubrir la placa de reserva con una tapa de un vidrio de retención de humedad o una placa de reserva; y reservar la placa de reserva de modo que la probeta no pueda exponerse a la luz, en un estado de haber mantenido la placa de reserva a una temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

40 Se prepara una probeta que va a usarse cortando una parte plana de una muestra tabular para dar un cuadrado con un tamaño de 50 ± 2 mm por lado (con espesor de 10 mm o menos). (Se preparan nueve probetas y seis probetas. No se tratan las primeras probetas con un procedimiento antibacteriano de fotocatalizador y se tratan las últimas probetas con el procedimiento antibacteriano de fotocatalizador.) Se limpia la probeta mediante las etapas de: secar suavemente la superficie completa de la probeta con una gasa oficial o algodón absorbente que absorbe etanol dos o tres veces; y luego secar suficientemente la superficie.

45 Se cultivan previamente las bacterias de prueba mediante las etapas de: trasplantar un asa de platino de las bacterias de prueba procedente de la cepa madre a un medio de agar nutriente; cultivar las bacterias a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ durante de 16 a 24 horas; trasplantar adicionalmente un asa de platino de las bacterias cultivadas a un medio de agar nutriente nuevo; y cultivar las bacterias a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ durante de 16 a 20 horas.

50 Se prepara un líquido de bacterias de prueba mediante las etapas de: dispersar uniformemente un asa de platino de células bacterianas en una cepa de prueba cultivada previamente en una pequeña cantidad de NB 1/500; medir el número de bacterias mediante observación directa con un microscopio; diluir apropiadamente el líquido de bacterias con NB 1/500 de modo que la disolución diluida contenga las bacterias en el número de aproximadamente $6,7 \times 10^5$ a aproximadamente $2,6 \times 10^6$ /ml; y usar la disolución como el líquido de bacterias de prueba.

55 Se inocula el líquido de bacterias de prueba en cada probeta mediante las etapas de: recoger de manera precisa el líquido de bacterias de prueba con una pipeta; añadir por goteo el líquido de bacterias de prueba recogido sobre cada probeta; cubrir el líquido de bacterias de prueba añadido por goteo con una película adhesiva; hacer presión suavemente sobre la película adhesiva de modo que el líquido de bacterias de prueba pueda distribuirse por toda la película adhesiva mientras que se presta atención al líquido de bacterias de prueba de modo que no pueda

derramarse ninguna cantidad del líquido de bacterias fuera del borde de la película de adhesión; y luego poner vidrio de retención de humedad sobre la película.

5 Se separa por lavado el líquido de bacterias de prueba inoculado mediante las etapas de: poner la película de adhesión y la probeta en una bolsa Stomacher esterilizada con un par de pinzas esterilizadas, mientras que se presta atención al líquido de bacterias de modo que no pueda derramarse ninguna cantidad del líquido de bacterias fuera del borde de la película de adhesión; se añaden 10 ml de un medio de cultivo SCDLP mediante succión con una pipeta; y frotar suficientemente la probeta y la película de recubrimiento con la mano para separar por lavado las bacterias de prueba. Se somete inmediatamente el líquido separado por lavado a medición del número de bacterias tal como se describe a continuación.

10 Se mide el número de bacterias con un método de cultivo en placa vertida según un método de dilución de 10 veces. Se recoge 1 ml de un líquido separado por lavado con una pipeta esterilizada, se vierte el líquido recogido en un tubo de ensayo que ha alojado $9 \pm 0,1$ ml de una solución salina fisiológica, y se agita suficientemente la disolución mezclada. Además, se recoge 1 ml de la disolución mezclada del tubo de ensayo con una pipeta nueva, se vierte la disolución recogida en otro tubo de ensayo que ha alojado $9 \pm 0,1$ ml de una solución salina fisiológica, y se agita
15 suficientemente la disolución mezclada. Se repite secuencialmente la operación para preparar series diluidas según el método de dilución de 10 veces, se recoge 1 ml de la disolución diluida respectivamente del tubo de ensayo que contiene las series de dilución con una pipeta nueva, se transfieren las disoluciones respectivas a cada una de dos placas diferentes, se ponen de 15 a 20 ml de un medio de agar nutriente mantenido a de 45 a 48°C en cada una de las placas, se cubren las placas con una tapa, y se dejan las placas a temperatura ambiente durante 15 minutos.
20 Tras haber solidificado el medio de cultivo, se invierte la placa, y se cultivan las bacterias a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ durante de 40 a 48 horas. Tras el cultivo, se mide el número de colonias en las placas de las series diluidas en las que han aparecido de 30 a 300 colonias, y se determina una concentración de bacterias del líquido separado por lavado de hasta dos figuras significativas mediante la expresión (ecuación 1).

[Ecuación 1]

25 $P = Z \times R$

P: concentración de bacterias (unidades por mililitro)

Z: valor promedio (unidad) del número de colonias en dos placas

R: tasa de dilución

30 Cuando el número de colonias es menor de uno, se calcula la concentración de bacterias basándose en el valor promedio de "1".

Puede determinarse el número de bacterias vivas a partir de una concentración de bacterias que se ha proporcionado mediante la expresión (ecuación 1), usando la expresión (ecuación 2).

[Ecuación 2]

$N = P \times V$

35 N: número de bacterias vivas (unidad)

P: concentración de bacterias determinada mediante la expresión (ecuación 1)

V: volumen de líquido (ml) de medio de cultivo SCDLP usado para separar por lavado bacterias

40 Cuando el número de colonias es " <1 ", se expresa el número de bacterias vivas como " <10 " (cuando V es de 10 ml), y se usa el valor promedio supuesto de "10" para el cálculo. Además, cuando el número de colonias es menor de 30, se calcula el número de bacterias vivas con el uso del número medido de colonias.

Pueden calcularse los valores de la actividad antibacteriana R_L y R_D , y un efecto ΔR debido a la irradiación con luz usando la siguiente expresión (ecuación 3), expresión (ecuación 4) y expresión (ecuación 5), basándose en el número de las bacterias vivas determinado mediante la expresión (ecuación 2).

[Ecuación 3]

45 $R_L = [\log (B_L/A) - \log (C_L/A)] = \log [B_L/C_L]$

L: iluminancia de radiación ultravioleta (mW/cm^2) usada en la prueba

R_L : valor de la actividad antibacteriana del producto procesado con fotocatalizador-antibacteriano en la condición de irradiación con ultravioleta L

A: valor promedio (unidad) del número de bacterias vivas sobre la probeta que no se procesan con fotocatalizador-antibacteriano, y justo después de haberse inoculado

5 B_L: valor promedio (unidad) del número de bacterias vivas sobre la probeta que no se procesan con fotocatalizador-antibacteriano y después de haberse irradiado con luz en la condición de iluminancia con radiación ultravioleta (L) durante un periodo de tiempo predeterminado

C_L: valor promedio (unidad) del número de bacterias vivas sobre la probeta que se han procesado con fotocatalizador-antibacteriano y después de haberse irradiado con luz en la condición de iluminancia con radiación ultravioleta (L) durante un periodo de tiempo predeterminado

[Ecuación 4]

$$10 R_D = [\log (B_D/A) - \log (C_D/A)] = \log [B_D/CD]$$

R_D: valor de actividad antibacteriana de producto procesado con fotocatalizador-antibacteriano en la condición de irradiación con ultravioleta (L)

A: valor promedio (unidad) del número de bacterias vivas sobre la probeta que no se procesan con fotocatalizador-antibacteriano, y justo después de haberse inoculado

15 B_D: valor promedio (unidad) del número de bacterias vivas sobre la probeta que no se procesan con fotocatalizador-antibacteriano y después de haberse reservado en un lugar oscuro durante un periodo de tiempo predeterminado

C_D: valor promedio (unidad) del número de bacterias vivas sobre la probeta que se han procesado con fotocatalizador-antibacteriano y después de haberse reservado en un lugar oscuro durante un periodo de tiempo predeterminado

20 [Ecuación 5]

$$\Delta R = \log [C_D/C_L]$$

ΔR : efecto de producto procesado con fotocatalizador-antibacteriano cuando se irradia con luz

[Ejemplo 1]

25 Se preparó un gel de titanio añadiendo agua amoniacal (NH₃ = 3,0%) a una disolución acuosa de tetracloruro de titanio (TiO₂ = 0,5%) mientras que se agitaba la disolución. Se obtuvo una suspensión de un gel de titanio que contenía el 6,2% de TiO₂ filtrando el gel de titanio preparado, y lavando el gel con agua hasta que los iones cloro en un filtrado llegaron a ser 100 ppm o menos con respecto al gel de titanio (TiO₂). Se añadieron Ag₂O y CuO en la cantidad total del 5% en masa con respecto a óxidos de titanio (TiO₂) a 200 g de la suspensión. Específicamente, 0,1 g de óxido de plata (Ag₂O fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 0,6 g de hidróxido de cobre (Cu(OH)₂ fabricado por Kanto Chemical Co. Inc.) de modo que la razón de cobre con respecto a plata puede satisfacer la relación de CuO/Ag₂O (razón en masa) = 5. Se obtuvo un sol según la presente invención (TiO₂ = 6,10%, Ag₂O = 0,05%, CuO = 0,24% e hidróxido de tetrametilamonio = 0,2%) mediante las etapas de: añadir adicionalmente 1,7 g de una disolución acuosa al 25% de hidróxido de tetrametilamonio (fabricado por Tama Chemicals Co., Ltd.) que será de 0,03 moles con respecto a 1 mol de óxidos de titanio (TiO₂); agitar suficientemente el fluido así mezclado; y poner el fluido en un autoclave para tratar hidrotérmicamente el fluido a 130°C durante 10 horas. Como resultado de haber secado el sol a 100°C y analizado el polvo obtenido con difracción de rayos X de polvo, se reconoció un pico de óxido de titanio de tipo anatasa. Además, como resultado de haber determinado un valor del índice de luminosidad ΔL con el fin de evaluar el grado de alteración del color del sol obtenido según la presente invención, el valor fue de 1,29.

40 [Ejemplo comparativo 1]

Se llevó a cabo la prueba en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron 0,6 g de hidróxido de cobre, y se determinó un valor del índice de luminosidad ΔL del sol obtenido. El valor fue de 12,33.

[Ejemplo 2]

45 Se preparó un gel de titanio añadiendo agua amoniacal (NH₃ = 3,0%) a una disolución acuosa de sulfato de titanio (TiO₂ = 0,5%) mientras que se agitaba la disolución. Se obtuvo una suspensión de un gel de titanio que contenía el 6,2% de TiO₂ filtrando el gel de titanio preparado, y lavando el gel con agua hasta que los iones sulfato en un filtrado llegaron a ser 100 ppm o menos con respecto al gel de titanio (TiO₂). Se obtuvo un sol según la presente invención (TiO₂ = 6,1%, Ag₂O = 0,05%, CuO = 0,24% e hidróxido de tetrametilamonio = 0,2%) mediante las etapas de: añadir Ag₂O y CuO en la cantidad total del 5% en masa con respecto a óxidos de titanio (TiO₂), específicamente 0,1 g de óxido de plata y 0,6 g de hidróxido de cobre de modo que la razón de cobre con respecto a plata puede satisfacer la relación de CuO/Ag₂O (razón en masa) = 5, y 1,7 g de una disolución acuosa al 25% de hidróxido de tetrametilamonio, a 200 g de la suspensión; agitar suficientemente el fluido así mezclado; y poner el fluido en un

autoclave para tratar hidrotérmicamente el fluido a 130°C durante 10 horas. Como resultado de haber secado el sol a 100°C y analizado el polvo obtenido con difracción de rayos X de polvo, se reconoció un pico de óxido de titanio de tipo anatasa. Además, como resultado de haber determinado un valor del índice de luminosidad ΔL con el fin de evaluar el grado de alteración del color del sol obtenido según la presente invención, el valor fue de 2,24.

5 [Ejemplo 3]

Se preparó un gel de titanio añadiendo agua amoniacal ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) a una disolución acuosa de tetracloruro de titanio ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) mientras que se agitaba la disolución. Se filtró y se lavó el gel con agua hasta que los iones cloro en un filtrado llegaron a ser 100 ppm o menos con respecto al gel de titanio (TiO_2). Se obtuvo un sol de titanio que contenía el 6,2% de TiO_2 poniendo el gel en un autoclave y tratando hidrotérmicamente el gel a 120°C durante 24 horas. Se obtuvo un sol según la presente invención añadiendo óxido de plata e hidróxido de cobre en las razones mostradas en la tabla 1, y 1,7 g de una disolución acuosa al 25% de hidróxido de tetrametilamonio a 200 g del sol obtenido en la etapa anterior, y agitando suficientemente el fluido mezclado. Como resultado de haber secado el sol a 100°C y analizado el polvo obtenido con difracción de rayos X de polvo, se reconoció un pico de óxido de titanio de tipo anatasa. Además, se determinó un valor del índice de luminosidad ΔL con el fin de evaluar el grado de alteración del color de soles obtenidos según la presente invención.

Se dejó cada sol según la presente invención a temperatura ambiente durante un mes y se observó el aspecto. Como resultado, todos los soles eran estables sin provocar precipitación.

[Tabla 1]

Ag ₂ O (%)	CuO (%)	CuO/Ag ₂ O (razón en masa)	Valor del índice de luminosidad ΔL
2,00	1,00	0,5	22,23
1,00	2,00	2	8,55
0,5	2,50	5	0,43
0,34	2,66	8	0,06
4,66	2,34	0,5	13,27
2,34	4,66	2	9,12
1,16	5,84	5	1,69
0,77	6,23	8	0,27

Nota: en la tabla, Ag₂O (%) y CuO (%) representan razones con respecto a TiO₂.

20 [Ejemplo comparativo 2]

Se preparó un gel de titanio añadiendo agua amoniacal ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) a una disolución acuosa de tetracloruro de titanio ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) mientras que se agitaba la disolución. Se obtuvo una suspensión de un gel de titanio que contenía el 6,2% de TiO_2 filtrando el gel de titanio preparado, y lavando el gel con agua hasta que los iones cloro en un filtrado llegaron a ser 100 ppm o menos con respecto al gel de titanio (TiO_2). A los 200 g de la suspensión, se le añadieron 0,1 g de óxido de plata y 0,6 g de hidróxido de cobre, y se agitó suficientemente la suspensión mezclada. Luego, se puso la suspensión en un autoclave, y se trató hidrotérmicamente a 130°C durante 10 horas. Como resultado, se gelificó la suspensión y no se obtuvo un sol.

[Ejemplo comparativo 3]

Se preparó un gel de titanio añadiendo agua amoniacal ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) a una disolución acuosa de tetracloruro de titanio ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) mientras que se agitaba la disolución. Se obtuvo una suspensión de un gel de titanio que contenía el 6,2% de TiO_2 filtrando el gel de titanio preparado, y lavando el gel con agua hasta que los iones cloro en un filtrado llegaron a ser 100 ppm o menos con respecto al gel de titanio (TiO_2). A los 200 g de la suspensión, se le añadieron 0,1 g de óxido de plata, 0,6 g de hidróxido de cobre y 0,3 g de monoetanolamina, y se agitó suficientemente la suspensión mezclada. Luego, se puso la suspensión en un autoclave, y se trató hidrotérmicamente a 130°C durante 10 horas. Como resultado, se obtuvo un sol. Como resultado de haber secado el sol a 100°C y analizado el polvo obtenido con difracción de rayos X de polvo, se reconoció un pico de óxido de titanio de tipo anatasa. Además, como resultado de haber determinado un valor del índice de luminosidad ΔL con el fin de evaluar el grado de alteración del color del sol obtenido según la presente invención, el valor fue de 4,82.

Sin embargo, el sol obtenido provocó el aumento de su viscosidad tras 7 días de reserva a temperatura ambiente, y se gelificó.

[Ejemplo 4]

Se añadieron silicato alcalino y agua a un sol de óxido de titanio de fotocatalizador obtenido en el ejemplo 1, y se agitó la mezcla. Por tanto, se obtuvo una composición de recubrimiento fotocatalítica. La composición de recubrimiento fotocatalítica tenía la siguiente composición química:

Óxido de titanio fotocatalítico (que contiene Ag₂O y del 13 al 30%

CuO)	
SiO ₂	del 45 al 70%
Na ₂ O	del 0 al 20%
Li ₂ O	del 0 al 20%
K ₂ O	del 0 al 20%.

5 Se controló la razón de TiO₂ con respecto a SiO₂ en la composición de recubrimiento en de 1 a 3, y se controló la concentración del contenido de sólidos en la composición de recubrimiento en el 0,5%. Se pulverizó la composición de recubrimiento sobre un azulejo vidriado, se secó mediante calentamiento del azulejo a 800°C durante un minuto y se cortó en una probeta con un tamaño de 50 mm por lado. Luego, se sometió la probeta a una prueba de actividad antibacteriana. Como resultado de haber llevado a cabo la prueba de actividad antibacteriana en las condiciones mostradas en la tabla 2, los valores R_L y R_D de actividad antibacteriana mostraron 4,3 y 2,5, respectivamente.

[Ejemplo 5]

10 Se obtuvo una composición de recubrimiento fotocatalítica mediante las etapas de: añadir emulsión de resina acrílica, pigmento de óxido de titanio, talco, pigmento fibroso, sílice coloidal y agua a un sol de óxido de titanio fotocatalítico obtenido en el ejemplo 1; y agitar la mezcla. La composición de recubrimiento fotocatalítica tenía la siguiente composición química:

Óxido de titanio fotocatalítico (que contiene Ag ₂ O y CuO)	del 0,05 al 5%
Resina acrílica	del 30 al 50%
Pigmento (blanco)	del 30 al 40%
Talco	del 5 al 10%
Pigmento fibroso	del 5 al 10%
SiO ₂	del 5 al 20%.

15 Se controló la razón de TiO₂ con respecto a la resina acrílica en la composición de recubrimiento en de 1 a 200, y se controló la concentración del contenido de sólidos en la composición de recubrimiento en el 50%. Se aplicó la composición de recubrimiento sobre un sustrato de aluminio con un rodillo, se secó a temperatura ambiente durante siete días, y se cortó en una probeta con un tamaño de 50 mm por lado. Luego, se sometió la probeta a una prueba de actividad antibacteriana. Como resultado de haber llevado a cabo la prueba de actividad antibacteriana en las condiciones mostradas en la tabla 2, los valores R_L y R_D de actividad antibacteriana mostraron 4,0 y 4,1, respectivamente.

[Tabla 2]

	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Sustrato	Azulejo vidriado	Lámina de aluminio
Tipo de fuente de luz	Lámpara fluorescente de luz negra (BLB 351 nm)	
Medidor de iluminancia de rayos ultravioleta	Medidor de intensidad UV	
Tipo de película adhesiva	35 x 35 mm ²	40 x 40 mm ²
Condición de irradiación con luz	0,1 mW/cm ² durante 4 h	0,25 mW/cm ² durante 2 h
Tipo de hongo usado en la prueba	<i>Escherichia coli</i> ; NBRC3972	
Suspensión	NB 1/500	
Disolución diluida	SCDLP	BS
Líquido recogido	10 ml de SCDLP	
Temperatura de reserva	25±1°C	
Método de recogida	Separación por lavado	
Dosis de inóculo	0,12 ml	0,1 ml
El número de bacterias vivas en el líquido de bacterias de prueba	1,5x10 ⁶ unidades/ml	1,8x10 ⁶ unidades/ml
A	1,8x10 ⁵ unidades	1,8x10 ⁵ unidades
B _L	2,1x10 ⁵ unidades	2,0x10 ⁵ unidades

ES 2 389 985 T3

C _L	<10 unidades	13 unidades
R _L	4,3	4,0
B _D	2,4x10 ⁹ unidades	2,4x10 ⁹ unidades
C _D	7,1x10 ² unidades	<10 unidades
R _D	2,5	4,1

REIVINDICACIONES

1. Sol de óxido de titanio fotocatalítico que comprende óxido de titanio fotocatalítico, plata, cobre y un hidróxido de amonio cuaternario.
- 5 2. Sol de óxido de titanio fotocatalítico según la reivindicación 1, que tiene un índice de luminosidad ΔL en el valor de 10 o menos, en el que el índice de luminosidad ΔL se determina mediante el método que comprende las etapas de:
 - ajustar el contenido de Ag_2O en el sol de óxido de titanio fotocatalítico hasta el 0,05%;
 - dispensar 30g del gel en un frasco de muestra con un volumen de 50 ml compuesto por vidrio;
 - medir un índice de luminosidad L_1 del sol antes de la irradiación con luz negra;
 - 10 - fijar el frasco de muestra en un agitador;
 - ajustar el frasco de muestra de modo que la superficie del recipiente pueda ser de 1 mW/cm^2 (365 nm) cuando se irradia con una luz negra del tipo de 20 W;
 - irradiar el frasco con la luz durante 30 min., midiendo de ese modo un índice de luminosidad L_2 del sol irradiado; y
 - 15 - determinar la diferencia entre L_1 y L_2 como el valor del índice de luminosidad $\Delta L = |L_1 - L_2|$;
 - en el que el índice de luminosidad L se mide usando Z-1001 DP fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., y en el que la muestra en una cantidad de 5 g se pone en una celda con un área de irradiación de 30 mm de \varnothing .
- 20 3. Sol de óxido de titanio fotocatalítico según la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido de plata es del 0,1 al 5% en masa con respecto al óxido de titanio en cuanto a Ag_2O/TiO_2 , y la razón de cobre es de 1 a 30 con respecto a plata en cuanto a CuO/Ag_2O (razón en masa).
4. Sol de óxido de titanio fotocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que el hidróxido de amonio cuaternario es hidróxido de tetrametilamonio.
- 25 5. Sol de óxido de titanio fotocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de hidróxido de amonio cuaternario es de 0,01 a 0,1 moles con respecto a 1 mol de óxidos de titanio (TiO_2).
6. Sol de óxido de titanio fotocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el óxido de titanio fotocatalítico consiste en cristales de tipo anatasa o de tipo rutilo que tienen un efecto fotocatalítico y una mezcla de ellos.
- 30 7. Composición de recubrimiento fotocatalítica que tiene el sol de óxido de titanio fotocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 disperso en un aglutinante.
8. Composición de recubrimiento fotocatalítica según la reivindicación 7, en la que el aglutinante es un aglutinante orgánico que se selecciona de un grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de PVA, una resina polimérica de polietileno-PVA, una resina de acetato de vinilo, una resina de uretano, una resina acrílica, una resina de uretano acrílica, una resina de estireno acrílica, una resina de silicona acrílica y una resina de cloruro de vinilo.
- 35 9. Composición de recubrimiento fotocatalítica según la reivindicación 7, en la que el aglutinante es un aglutinante inorgánico que se selecciona de un grupo que consiste en un compuesto de zirconio, un compuesto de silicio y un compuesto de aluminio.
- 40 10. Elemento fotocatalítico fabricado recubriendo la superficie de un sustrato con un sol de óxido de titanio fotocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o la composición de recubrimiento fotocatalítica según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
11. Elemento fotocatalítico según la reivindicación 10, en el que la superficie de un sustrato resistente al calor se recubre con la composición de recubrimiento fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 y se calienta y seca sobre el sustrato.
- 45 12. Elemento fotocatalítico según la reivindicación 10 u 11, que es un material interior orientado al diseño.
13. Uso del elemento fotocatalítico según la reivindicación 10 u 11, como material interior orientado al diseño.