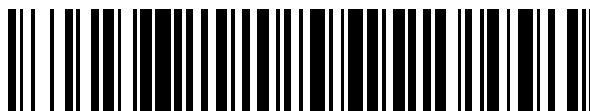


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 840**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2003 E 10011545 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2316895**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento a base de agua de auto-limpieza y miembros de auto-limpieza**

30 Prioridad:

30.05.2002 JP 2002157655

30.05.2002 JP 2002157656

30.05.2002 JP 2002157654

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2013

73 Titular/es:

TOTO LTD. (50.0%)

1-1, Nakashima 2-chome, Kokurakita-ku,

Kitakyushu-shi

Fukuoka 802-8601, JP y

TOTO OKITSUMO COATINGS LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

TAKAHASHI, KAZUO;

SHIMOHIGOSHI, MITSUhide;

KUGA, TATSUHIKO;

SHIMAI, AKIRA;

SENDORA, NORIO;

OKUBO, KOJI y

OKITA, KAZUMASA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 425 840 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

Composiciones de recubrimiento a base de agua de auto-limpieza y miembros de auto-limpieza

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a un recubrimiento que se aplica a la superficie exterior de un edificio y muestra propiedades de auto-limpieza.

Antecedentes de la técnica

10 En años recientes, los materiales fotocatalíticos han ganado considerable atención como materiales que se hidrofilizan por su exposición a la luz solar y realizan una función de auto-limpieza con la ayuda de la lluvia cuando se aplican a la superficie exterior de un edificio. También han ganado atención como materiales amables con el medioambiente que descomponen gases tóxicos tales como NOx.

Por ejemplo, la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-195333 describe que una película de recubrimiento capaz de descomponer NOx se forma aplicando un recubrimiento que contiene silicato soluble en agua, un agente de endurecimiento y polvo fotocatalítico (dióxido de titanio u óxido de zinc) en la superficie de la pared de un túnel o una barandilla y tratando con calor al mismo.

15 La Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-237354 describe que un material de construcción superior en propiedades de auto-limpieza se obtiene aplicando un recubrimiento que contiene silicato de litio y dióxido de titanio en un material de construcción y tratando con calor al mismo.

20 En años recientes, ha habido una tendencia en aumento para usar un recubrimiento basado en agua más que un recubrimiento con base de disolvente a partir del punto de vista de ambiente de trabajo, efecto en los alrededores y olor. Como resultado, los materiales de recubrimiento fotocatalítico con base de agua para aplicarse en los exteriores de los edificios etc., como se describe anteriormente también se han propuesto.

Por ejemplo, la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-195369 describe una composición de recubrimiento que se obtiene mezclando un fotocatalizador y un perfluorocopolímero en el estado de emulsión.

25 La Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-279886 propone una composición de recubrimiento que es una emulsión de silicona que contiene un fotocatalizador y un grupo fluoro.

30 Además, en los campos de construcción y recubrimiento de edificios, la suciedad y las manchas en los exteriores del edificio, estructuras exteriores y la película de recubrimiento en ellos se han planteado problemas con el aumento de la contaminación medioambiental. El polvo y la materia particulada suspendida en el aire se acumulan en los tejados y las paredes exteriores de los edificios en el buen tiempo. Las acumulaciones se lavan con la lluvia cuando llueve y se desliza por las paredes exteriores de los edificios. Además, el hollín y el polvo del aire se transportan por el agua de lluvia en el tiempo lluvioso y se deslizan por las paredes exteriores de los edificios y la superficie de las estructuras externas. Como resultado, los contaminantes se unen a la superficie de las paredes exteriores y las de las estructuras a lo largo de la ruta que ha tomado el agua de lluvia. Una vez que las superficies se secan, aparece suciedad en rayas en las superficies.

35 La suciedad y las manchas en las caras externas del edificio o películas de recubrimiento de edificios están hechas de contaminantes de: productos de combustión tal como negro de carbono, hollín urbano y polvo, y materia inorgánica tal como partículas de arcilla. Dicha diversidad de contaminantes hace complicada las medidas preventivas de contaminación (Kitsutaka, Y. "Accelerated Test Method for Contamination of Exterior Wall Coating", Transactions of Structural Division, Architectural Institute of Japan, núm. 404, Oct. 1989, 15-24).

40 Anteriormente, se aceptaba generalmente una idea de que los recubrimientos repelentes de agua tales como politetrafluoroetileno (PTFE) se usaban preferiblemente para evitar la suciedad y las manchas en los exteriores de los edificios, etc., como se describe anteriormente. En años recientes, sin embargo, se ha aceptado de forma general una idea de que la superficie de las películas de recubrimiento en los exteriores de los edificios, etc., deberían ser tan hidrófilas como sea posible de manera que se evite la suciedad del hollín urbano y el polvo, que contiene muchos componentes hidrófobos (Macromolecule, Vol. 44, Mayo, 1995, 307). En tales circunstancias, se ha hecho un propósito de que los exteriores de los edificios estuvieran recubiertos con un polímero injertado hidrófilo (Periódico, "Japan Chemical Week", 30 de enero, 1995). Según el reportaje del periódico, la película de recubrimiento del polímero injertado hidrófilo muestra una naturaleza hidrófila tal que el ángulo de contacto del agua en la película de recubrimiento es 30 a 40°. Sin embargo, el ángulo de contacto entre el polvo inorgánico, tipificado por un mineral arcilloso, y agua es 20° a 50°, y dicho polvo inorgánico tiene una afinidad por el polímero injertado en que el ángulo de contacto del agua es 30 a 40° y es probable que se una a la superficie del polímero injertado. Así, la película de recubrimiento de dicho polímero injertado no es capaz de evitar la suciedad y las manchas del polvo inorgánico. Mientras tanto, se ha vendido una variedad de recubrimientos hidrófilos que están compuestos de resina acrílica, resina acrílica-silicona, silicona con base de agua, copolímero en bloque de resina de silicona y resina acrílica, resina acrílica-estireno, óxido de etileno de ácido graso de sorbitano, éster de ácido graso de sorbitano,

acetato con base de uretano, uretano reticulado de policarbonatodiol y/o poliisocianato o alquiléster poliacrílico. El ángulo de contacto entre cada uno de los recubrimientos hidrófilos anteriores y el agua es 50 a 70° como mucho, y dichos recubrimientos no son capaces de evitar eficazmente la suciedad y manchas de hollín urbano y polvo, que contienen muchos componentes lipófilos.

5 Como medios para resolver los problemas descritos anteriormente, se han propuesto composiciones de recubrimiento que contienen un fotocatalizador. Las películas de recubrimiento que contienen fotocatalizador son capaces de hacer su superficie hidrófila cuando se exponen a rayos UV procedentes de la luz exterior y mantienen el ángulo de contacto del agua en ellas 20° o menos. Además, tienen el efecto tanto de inhibir la propagación de mohos y algas como de eliminar sustancias tóxicas tales como NOx y SOx.

10 Ejemplos de composiciones de recubrimiento que contienen un fotocatalizador son las descritas en: 1. documento WO 98/03607, 2. Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 11-1659, 3. Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2002-69376, 4. Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-316937 y 5. documento WO 99/51345.

15 El documento WO 98/03607 describe una composición que incluye: partículas fotocatalíticas compuestas de óxido metálico; al menos una seleccionada del grupo que consiste en partículas finas de sílice, un precursor de película de resina de silicona capaz de formar una película de resina de silicona y un precursor de película de sílice capaz de formar una película de sílice; y un disolvente, en donde la concentración de la cantidad total de las partículas fotocatalíticas anteriores más las partículas finas de sílice anteriores o el precursor, en términos de peso en sílice, en la composición es 0,01 a 5% en peso. En los ejemplos descritos en la memoria anterior, se usó silano tetrafuncional como el precursor de película de resina de silicona capaz de formar una película de resina de silicona. La memoria afirma que para evitar que la película se vuelva blanca opaca debido a la reflexión irregular de la luz y permitir que la misma sea esencialmente transparente, el espesor de la película es preferiblemente 0,4 µm o menos. Además, en los ejemplos descritos en la memoria, el alcohol que tiene alto poder para disolver resinas orgánicas, tal como metanol o propanol, se usó junto con agua de manera que se disuelve el silano tetrafuncional.

25 La Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 11-1659 describe una composición de recubrimiento que se obtiene dispersando un fotocatalizador en resina de flúor y sílice (o el precursor de la misma) o silicona (o el precursor de la misma). En los ejemplos descritos en la memoria, la resina de flúor con base de disolvente y la resina de silicio con base de disolvente se usaron de manera que se produce un recubrimiento altamente duradero. Los recubrimientos con base de disolvente son superiores en rendimiento a la meteorización; sin embargo, cuando se aplican a una base orgánica que es susceptible de ser atacada por disolventes, tal como pintura en emulsión, su resistencia a la intemperie puede deteriorarse posiblemente (problemas tales como pelado y rotura puede ocurrir posiblemente) después de su aplicación. En los ejemplos descritos en la memoria, la película de recubrimiento se secó a 120°C, así que las condiciones de endurecimiento después del recubrimiento pueden afectar además a la durabilidad de la película de recubrimiento en esta técnica.

35 La Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2002-69376 describe una composición de recubrimiento de auto-limpieza que se obtiene mezclando partículas fotocatalíticas o el sol de las mismas en resina de silicona trifuncional y/o precursor de resina de silicona trifuncional capaz de formar una película de resina de silicona y un triquitto (o mica, talco) y que proporciona una película tal que el ángulo de contacto de agua en su superficie se disminuye a 20° o menos cuando se expone a la luz.

40 La Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-316937 describe una composición de recubrimiento que se obtiene dispersando partículas fotocatalíticas en resina de emulsión de silicio con base de agua que contiene un tensioactivo de manera que las partículas fotocatalíticas constituyen el 5% en peso o más de la composición. La memoria afirma que la composición puede aplicarse directamente en platos cuya superficie tiene un recubrimiento de pintura orgánica. Y en los ejemplos descritos en la memoria, la aplicación directa de la composición en dichos platos se realiza y evalúa.

Los recubrimientos basados en agua descritos en las Patentes Japonesas Abiertas a Inspección Pública núms. 10-195333 y 10-237354 tienen pobre capacidad de humectación a materiales base que tienen sustancias hidrófobas en su superficie, tal como plásticos y acero pintado, y por lo tanto sus aplicaciones se limitan a cristal, madera y metales.

50 Los recubrimientos basados en agua descritos en las Patentes Japonesas Abiertas a Inspección Pública núms. 10-195369 y 10-279886 tienen capacidad de humectación mejorada a materiales base que tienen sustancias hidrófobas en su superficie, tal como plásticos y acero pintado; sin embargo, asumiendo que se usan en el exterior, el ángulo de contacto del agua en los mismos inmediatamente después de su aplicación es aún demasiado grande. Como resultado, no podrían realizar su función de auto-limpieza con la ayuda de la lluvia inmediatamente después de su aplicación.

A partir de los puntos de vista del impacto medioambiental, en consideración por y seguridad de los constructores o un sitio de construcción y su vecindad, sustituir los recubrimientos con base de disolvente por los de base de agua es el problema que se tiene que mirar.

- Los recubrimientos de auto-limpieza para usar en paredes exteriores se necesita que tengan buena resistencia a la intemperie. Para mejorar la resistencia a la intemperie de un recubrimiento, particularmente de un recubrimiento que contiene un fotocatalizador, el espesor de la película de recubrimiento tiene que aumentarse a una extensión tal que los radicales generados a partir del fotocatalizador por exposición de la película de recubrimiento a rayos ultravioletas no alcance la capa subyacente a la película de recubrimiento (varios μm o más) y proteja así la capa subyacente de la actividad del fotocatalizador. Aunque por otro lado, con el aumento de espesor de la película de recubrimiento, es más probable que ocurran roturas en la superficie de la película. Así, como hacer que la resistencia a la intemperie y la prevención de rotura sean compatibles es un problema con los recubrimientos de auto-limpieza que contienen un fotocatalizador.
- En el repintado de paredes existentes, se usan a menudo capas de imprimación orgánicas. Estas capas de imprimación están compuestas de emulsión acrílica y por lo tanto son susceptibles de ataque por disolventes fuertes. Por consiguiente, cuando se pretende aplicar un recubrimiento directamente en dichas bases orgánicas, se usa deseablemente un recubrimiento basado en agua.
- Como se menciona anteriormente, el documento WO 98/03607 describe una composición de recubrimiento en que el silano tetrafuncional se usa principalmente como un precursor de película de resina de silicona. Sin embargo, cuando una película que contiene silano tetrafuncional se forma al espesor de varios μm de manera que imparte a la película con resistencia a la intemperie, es probable que se den roturas en la película.
- Además, cuando la composición de recubrimiento anterior se aplica directamente en una base orgánica, el disolvente alcohólico ataca a la base orgánica por su alto poder de disolución frente a la resina, lo que puede provocar roturas o pelado de la película inmediatamente después de la aplicación de la composición de recubrimiento.
- Los inventores de esta invención propusieron en la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2002-69376 una composición de recubrimiento fotocatalítico que incluye una mezcla de: una resina de silicona trifuncional y/o un precursor de resina de silicona trifuncional capaz de formar una película de resina de silicona; y triquito de manera que proporciona una composición de recubrimiento de auto-limpieza que tiene tanto resistencia a la intemperie como dificultad para provocar roturas, aunque no podrían hacer a la composición una con base de agua. Además, la composición de recubrimiento descrita en la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2002-69376 era tan dura que necesitaba un revestimiento interno apropiado cuando se aplicaba a un material orgánico a recubrir.
- En los ejemplos descritos en la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-316937, las películas de recubrimiento de 1 y 20 μm se formaron en el respectivo plato cuya superficie tiene una cubierta de pintura orgánica y se evaluó la adhesión etc., de cada película de recubrimiento. La evaluación mostró que la adhesión no era suficiente para la película de recubrimiento de 20 μm de espesor aplicada directamente en el plato cuya superficie tiene una cubierta de pintura orgánica. La memoria no describió ningún dato en la resistencia a la intemperie de la película.
- Ninguna técnica anterior ha descrito una composición de recubrimiento basada en agua que contenga fotocatalizador y que muestre rendimiento de protección contra manchas que proporcione una película de recubrimiento que no solo tenga buena adhesión a materiales orgánicos como objetos a recubrir incluso cuando su recubrimiento se lleva a cabo a temperatura ordinaria, sino que tenga también buen rendimiento de resistencia a la intemperie.
- Como se describe anteriormente, no ha habido composición de recubrimiento fotocatalítico con base de agua que tenga buena adhesión a un sustrato, no provoque roturas cuando se usa en el exterior y tenga buen rendimiento de resistencia a la intemperie, incluso cuando está formada en una película que tiene un espesor suficiente para interceptar luz ultravioleta.
- Esta invención se ha hecho a la luz de las circunstancias descritas anteriormente. Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar: un material de recubrimiento fotocatalítico que no plantee problemas en término de ambiente de trabajo, efecto en los alrededores y olor, que pueda aplicarse en materiales base que tengan sustancias hidrófobas en su superficie, tal como plásticos y acero pintado, y que permita, cuando se forme en una película en materiales base que tienen sustancias hidrófobas en su superficie, que la película formada tenga firme adhesión a los materiales base, que permita que el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película sea menor incluso inmediatamente después de la aplicación de la composición, y por tanto a la película realizar su función de auto-limpieza con la ayuda de la lluvia inmediatamente después de su uso, y además que permita al estado descrito anteriormente de la película mantenerse durante un largo tiempo mediante exposición de la película a la luz solar; un material compuesto fotocatalítico formado aplicando el material de recubrimiento fotocatalítico anterior en un material base que tiene una sustancia hidrófoba en su superficie; y un método para producir el mismo.
- Otro objeto de esta invención es proporcionar una composición de recubrimiento basada en agua que contenga fotocatalizador y que muestre rendimiento de protección contra manchas que proporcione una película de recubrimiento que no solo tenga buena adhesión a materiales orgánicos como objetos a recubrir incluso cuando su

recubrimiento se lleva a cabo a temperatura ordinaria, sino también que tenga buen rendimiento de meteorización y por lo tanto no provoque roturas cuando se usa en el exterior.

Descripción de la invención

5 Para resolver los problemas descritos anteriormente, esta invención pretende proporcionar un miembro de auto-limpieza obtenible por recubrimiento de un material base que tiene una película de pintura orgánica en su superficie con una composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza que proporciona una película de recubrimiento de manera que el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de recubrimiento se disminuye a 20° o menos con la ayuda de irradiación de luz; específicamente, la composición incluye los siguientes ingredientes (a), (b) y (c):

10 (a) un precursor de resina de silicona compuesto por una emulsión basada en agua capaz de formar una película de resina de silicona y/o una emulsión basada en agua capaz de formar una resina de flúor y/o sílice coloidal,

(b) partículas fotocatalíticas o sol fotocatalítico, y

(c) agua,

15 en donde el ingrediente (b) constituye menos que 5% en peso de la materia sólida total de la composición de recubrimiento.

Preferiblemente la composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza de esta invención contiene un pigmento colorante inorgánico.

Preferiblemente la composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza de esta invención contiene un pigmento expansor inorgánico.

20 Preferiblemente el pigmento expansor inorgánico anterior es triquitto, mica o talco.

Preferiblemente el contenido en sólido en la composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza anterior es 10% o más.

Preferiblemente la película de recubrimiento formada de la composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza anterior es 5 µm o más de espesor.

25 La composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza anterior puede recubrirse directamente en una base orgánica y endurecerse a temperatura ordinaria.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

30 La composición de recubrimiento basada en agua de auto-limpieza de acuerdo con una realización preferida de esta invención proporciona una película de recubrimiento de manera que el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de recubrimiento se disminuye a 20° o menos con la ayuda de irradiación de luz; específicamente, la composición de recubrimiento incluye los siguientes ingredientes (a), (b) y (c):

(a) un precursor de resina de silicona compuesto por una emulsión basada en agua capaz de formar una película de resina de silicona y/o una emulsión basada en agua capaz de formar una resina de flúor y/o sílice coloidal,

(b) partículas fotocatalíticas o sol fotocatalítico, y

35 (c) agua,

en donde el ingrediente (b) constituye menos que 5% en peso de la materia sólida total de la composición de recubrimiento.

40 En esta invención, el ingrediente (a), esto es, un precursor de resina de silicona compuesto por una emulsión basada en agua capaz de formar una película de resina de silicona y/o una emulsión basada en agua capaz de formar una resina de flúor y/o sílice coloidal, es un componente aglutinante del recubrimiento que contribuye a fijar las partículas fotocatalíticas y los pigmentos. Preferiblemente, el contenido total de dichas resinas en la materia sólida total de la composición de recubrimiento es 10 a 90% en peso. Si el contenido es menor que 10%, las propiedades físicas de la película de recubrimiento, tal como la adhesión a bases orgánicas, dureza de la película, resistencia al agua y resistencia al álcali, se deterioran, mientras que si el contenido es 90% o más, los componentes tal como óxido de titanio y pigmento colorante son insuficientes, lo que inhibe la película de recubrimiento de ejercer la función deseada.

45 Ejemplos concretos de emulsiones de silicona adecuadas usadas son emulsiones de hidrólisis o polímeros de condensación por deshidratación de, por ejemplo, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltriclorosilano, metiltribromosilano, metiltrisopropoxisilano, metiltri-t-butoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano,

etiltriclorosilano, etiltribromosilano, etiltriisopropoxisilano, etiltri-t-butoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-propiltriclorosilano, n-propiltribromosilano, n-propiltriisopropoxisilano, n-propiltri-t-butoxisilano, n-hexiltrimetoxisilano, n-hexiltriethoxisilano, n-hexiltriclorosilano, n-hexiltribromosilano, n-hexiltriisopropoxisilano, n-hexiltri-t-butoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, n-deciltriethoxisilano, n-deciltriclorosilano, n-deciltribromosilano, n-deciltriisopropoxisilano, n-deciltri-t-butoxisilano, n-octatrimetoxisilano, n-octatriethoxisilano, n-octatriclorosilano, n-octatribromosilano, n-octatriisopropoxisilano, n-octatri-t-butoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, feniltriclorosilano, feniltribromosilano, feniltriisopropoxisilano, feniltri-t-butoxisilano, viniltriclorosilano, viniltribromosilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltri-t-butoxisilano, trifluoropropiltriclorosilano, trifluoropropiltribromosilano, trifluoropropiltrimetoxisilano, trifluoropropiltriethoxisilano, viniltriclorosilano, trifluoropropiltriisopropoxisilano, trifluoropropiltri-t-butoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, γ -glicidoxipropiltriisopropoxisilano, γ -glicidoxipropiltri-t-butoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropiltriisopropoxisilano, γ -metacriloxipropiltri-t-butoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, γ -aminopropiltriisopropoxisilano, γ -aminometacriloxipropiltri-t-butoxisilano, γ -metilcaptopropiltrimetoxisilano, γ -metilcaptopropiltriethoxisilano, γ -metilcaptopropiltriisopropoxisilano, γ -metilcaptopropiltri-t-butoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano.

Ejemplos de emulsiones de resina de flúor usadas adecuadamente son emulsiones de polímero que tienen un grupo fluoro, tal como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), policlorotrifluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquilviniléter, polímero de perfluorociclo, copolímero de viniléter-fluoroolefina, copolímero de viniléter-fluoroolefina, copolímero de tetrafluoroetileno-viniléter, copolímero de clorotrifluoroetileno-viniléter, polímero reticulado de uretano de tetrafluoroetileno, polímero reticulado epoxi de tetrafluoroetileno, polímero reticulado de acrílo de tetrafluoroetileno y polímero reticulado de melamina de tetrafluoroetileno. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio de las partículas en la emulsión es 50 a 300 nm.

Para ayudar a la integridad de la película de la emulsión, es preferible añadir un disolvente como un asistente de integridad de la película. Ejemplos concretos de asistentes de integridad de la película usados adecuadamente son: alcoholes tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol octílico y texanol; éteres tales como celosolve, etilcelosolve, butilcelosolve, dietilenglicol-monoetiléter, dietilenglicol-monobutiléter, propilenglicol-monoetiléter, propilenglicol-monoisobutiléter, dipropilenglicol-monobutiléter, dipropilenglicol-isobutiléter, tripropilenglicol-monoetiléter, tripropilenglicol-monobutiléter y tripropilenglicol-monoisobutiléter; ésteres de glicoléter tal como acetato de butilcelosolve, acetato de dietilenglicol-monoetiléter, acetato de dipropilenglicol-isobutiléter y acetato de tripropilenglicol-monoisobutiléter. Preferiblemente, la cantidad del asistente de integridad de la película añadido a la resina en emulsión es menos que 50% en peso. Si la cantidad es 50% o más, el enmarañamiento de la resina o similar podría ocurrir.

Con respecto a la sílice coloidal, su tamaño de partícula es preferiblemente (no limitado a) 5 a 150 nm. La sílice coloidal en forma de una partícula se usa preferiblemente; sin embargo, puede usarse también sílice coloidal de tipo cadena, tipo barra, tipo pluma o tipo triquito. Como un medio de dispersión de la sílice coloidal, el agua es preferible, aunque también pueden usarse disolventes orgánicos.

La composición de recubrimiento basada en agua de auto-limpieza puede incluir una resina orgánica, como una segunda resina, además de las resinas añadidas como el ingrediente (a). La resina que puede añadirse como una segunda resina es al menos un tipo de resina orgánica seleccionada del grupo que consiste en resina alquídica, resina epoxi, resina acrílica, resina acrílica-silicona, resina fenólica, resina de flúor, resina de poliéster, resina de caucho clorado, resina de uretano y resina de melamina. Preferiblemente, la cantidad de la segunda resina añadida es menor que 100% en peso de la cantidad total de las resinas añadidas como el ingrediente (a). Si la cantidad es más que 100% en peso de la cantidad total de las resinas añadidas como el ingrediente (a), la resistencia a la intemperie de la película de recubrimiento se deteriora, porque las segundas resinas están compuestas de compuestos orgánicos susceptibles de descomposición por oxidación mediante fotocatalizador.

Ejemplos de partículas fotocatalíticas usadas como el ingrediente (b) incluyen: partículas de óxido de titanio, óxido de zinc y óxido de estaño, aunque no están limitadas a éstas, mientras tengan actividad fotocatalítica. Las partículas fotocatalíticas con V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt o Au, como un segundo componente, portadas dentro de sí mismas y/o en su superficie son preferibles, porque tienen actividad fotocatalítica mejorada.

De las partículas fotocatalíticas anteriores, las de óxido de titanio se usan preferiblemente por su actividad fotocatalítica, estabilidad química, seguridad, disponibilidad y bajo coste. El tipo anatasa de óxido de titanio particularmente se usa preferiblemente por su fuerte actividad fotocatalítica.

Las partículas fotocatalíticas pueden usarse en forma de polvo o sol. Para evitar la descomposición del ingrediente de resina orgánica en la película de recubrimiento, las partículas fotocatalíticas constituyen menos que 5% en peso de la materia sólida total de la composición de recubrimiento.

El tamaño de partícula primaria de dióxido de titanio es preferiblemente 1 a 100 nm. Las partículas primarias menores que 1 nm de tamaño no son preferibles porque la dispersión de dichas partículas finas no es estable y su

aglomeración secundaria es probable que se dé, lo que provocaría el deterioro de la actividad fotocatalítica cuando se forma una película de recubrimiento. Al mismo tiempo, las partículas primarias de más que 100 nm de tamaño no son preferibles, tampoco, porque pueden provocar también el deterioro de la actividad fotocatalítica cuando se forma una película de recubrimiento.

5 Ejemplos de pigmentos expansores inorgánicos usados adecuadamente en esta invención incluye: triquito de óxido de titanio, triquito de carbonato de calcio, triquito de titanato de potasio, triquito de borato de aluminio, mica, talco, sulfato de bario, carbonato de potasio, arena de sílice, tierra diatomea, caolín, arcilla, arcilla de alfarero y carbonato de bario. Porque los pigmentos descritos anteriormente son ingredientes inorgánicos, pueden proporcionar una película de recubrimiento a formar con excelente resistencia a la intemperie. El uso de los triquitos descritos
10 anteriormente, mica o talco, es particularmente efectivo en evitar el hecho de roturas cuando la película de recubrimiento sufre contracción seca o impacto térmico. Para obtener un efecto preventivo de la rotura, preferiblemente la cantidad de estos pigmentos expansores inorgánicos añadidos es más que 5% en peso de la materia sólida total de la composición de recubrimiento y preferiblemente 10% en peso o más. Además, la cantidad es preferiblemente 50% en peso o menos. La razón es que si la cantidad es más que 50% en peso, la dureza y
15 resistencia a álcali de la película de recubrimiento a formarse se deteriora.

En triquitos, se conoce que su relación de aspecto (relación longitud:diámetro) tiene un efecto en la prevención de roturas, y los ejemplos descritos más tarde confirmaron que las roturas se dieron un poco en mica (en la forma de una lámina), pero no en los triquitos, incluso cuando se añadieron en la misma cantidad. Por consiguiente, de mica y triquitos, los triquitos son preferibles.

20 Los pigmentos colorantes añadidos a los recubrimientos se clasifican en dos amplios tipos: inorgánicos y orgánicos. Sin embargo, cuando se usan en recubrimientos que contienen fotocatalizador, los pigmentos colorantes inorgánicos son preferibles porque los pigmentos orgánicos se descomponen por acción fotocatalítica y se decoloran.

Ejemplos de pigmentos colorantes inorgánicos incluyen: óxidos metálicos tales como blanco de óxido de titanio, amarillo de titanio, verde de espinelas, blanco de zinc, óxido de hierro rojo, óxido de cromo, azul de cobalto y óxido
25 de hierro negro; hidróxidos metálicos tales como blanco de alúmina y óxido amarillo; ferrocianuros tales como azul de Prusia; cromatos de plomo tal como amarillo de cromo, cromato de zinc y rojo de molibdato; sulfuros tales como sulfuro de zinc, bermellón, amarillo de cadmio y rojo de cadmio; seleniuros; sulfatos tales como sales de bario y sulfato de bario precipitado; carbonatos tal como carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado; silicatos tales como hidrato de silicato, arcilla y ultramarina; carbonos tales como negro de carbono; polvos metálicos
30 tales como polvo de aluminio, polvo de bronce y polvo de zinc; y pigmentos de perla tal como mica titannada.

Como el disolvente contenido en la composición de esta invención, (d) se usa agua.

En la composición de recubrimiento de esta invención, preferiblemente la suma de la materia sólida constituye el 10% en peso o más de la composición de recubrimiento entera. Esto hace fácil pigmentar la película de recubrimiento para formarse uniformemente. Además, hundimientos del recubrimiento en el momento de la
35 aplicación del recubrimiento es difícil que se dé.

En la composición de recubrimiento de esta invención, más preferiblemente la suma de la materia sólida en los ingredientes (a), (b) y (c) constituye más que 30% en peso de la composición de recubrimiento entera.

Esto hace posible obtener un espesor de película suficiente solo mediante recubrimiento de rodillo de una o dos veces sin superponer la composición de recubrimiento uno sobre la otra y una película de recubrimiento que produce
40 un efecto de apantallamiento de rayos UV y ejerce buena resistencia a la intemperie.

En la composición de recubrimiento de esta invención, preferiblemente la suma de la materia sólida en ingredientes (a), (b) y (c) constituye el 60% en peso o menos de la composición de recubrimiento entera.

Esto proporciona suficiente estabilidad.

45 Preferiblemente, el espesor de la película de recubrimiento obtenido usando la composición de recubrimiento de esta invención es 5 μm de espesor o más y preferiblemente 20 μm o más. Con la película de 5 μm de espesor, la eficacia de apantallamiento de rayos UV es 95% o más. Con la película de 20 μm o más de espesor, la eficacia de apantallamiento de rayos UV es 99,9% o más. Esto hace posible evitar que el sustrato se deteriore debido a los rayos UV y además evitar que la base sea atacada mediante la capa fotocatalítica o que se deteriore debido a los rayos UV.

50 Aditivos tales como agente de anti-sedimentación, tensioactivo, agente anti-espumante, ajustador de pH, agente espesante y endurecedor puede añadirse a la composición de recubrimiento de esta invención, dependiendo de la situación.

La composición de recubrimiento de esta invención puede aplicarse directamente en una base orgánica y secarse a temperatura ordinaria, y el objeto recubierto resultante tiene excelente durabilidad y resistencia a la intemperie.
55 "Temperatura ordinaria" usada en este documento significa temperatura normal, generalmente 0 a 40°C. Ejemplos

de métodos de recubrimiento adecuados usados son, no limitándose a, recubrimiento por rodillo, recubrimiento con pincel, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por flujo, recubrimiento por inmersión y recubrimiento por centrifugado.

5 Cuando se pretende usar la composición de recubrimiento de esta invención en el exterior, donde la acción de auto-limpieza del recubrimiento con la ayuda de la lluvia puede esperarse y la opacidad de la película de recubrimiento no es un problema, los materiales base a los que la composición de recubrimiento es aplicable son, por ejemplo, metales, cerámicas, plásticos, madera, piedra, cemento, hormigón, la combinación de los mismos, los laminados de los mismos, y las cosas recubiertas con eso. Más específicamente, las aplicaciones de la composición de recubrimiento de esta invención incluyen: por ejemplo, cara externa de edificios tal como paredes exteriores y
10 tejados; cara externa y recubrimiento de medios de transporte tal como marcos de ventana, material rodante, aviones, barcos, bicicletas, motocicletas; recubrimiento de paneles publicitarios, señales de tráfico, paredes aislantes del ruido, aislantes, puertas de persiana contra la lluvia, farolas, pavimentos, alumbrado exterior, cascadas artificiales, piedras/baldosas para fuente artificial, puentes, materiales de pared exterior, sellantes entre paredes o cristales, barandillas, porches, máquinas expendedoras, unidades exteriores de acondicionadores de aire, bancos
15 exteriores, diversos tipos de pantallas, persianas, barreras de peaje, máquinas de venta de billetes, canalones, equipamiento o artículos; cara exterior y recubrimiento de soportes de publicidad; miembros estructurales; y películas o emblemas que pueden pegarse a los artículos descritos anteriormente.

En los siguientes ejemplos de composiciones de recubrimiento basadas en agua de auto-limpieza de acuerdo con esta invención se describirán.

20 Primero, se mostrarán los materiales que constituyen las composiciones de recubrimiento de acuerdo con esta invención.

Materiales que constituyen los recubrimientos

- Triquito de titanato de potasio: Tismo N, por Otsuka Chemical Co., Ltd.
- Talco: P3, por Nippon Talc Co., Ltd.
- 25 • Pasta con base acuosa de pigmento colorante inorgánico: blanco de óxido de titanio, MF5760, por Dainichiseika Color and Chemical Mfg. Co., Ltd., con un contenido en sólido de 65%.
- Partículas fotocatalíticas: polvo de óxido de titanio, STS-21, ISHIHARA SANGYO Co., Ltd. con un tamaño de partícula de capa de imprimación promedio de 10 nm y un contenido en sólidos de 38,4%.
- 30 • Resina de silicona: emulsión de silicona, BS45, por Wacker Chemicals East Asia, con un contenido en resina de 50%.
- Resina de flúor: emulsión de resina de flúor, Lumiflon FE4300, por Asahi Glass Co., Ltd., con un contenido en resina de 48%.
- Resina de uretano acrílico: emulsión de uretano acrílico, Boncoat CC5050, por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated, con un contenido en resina de 45%.
- 35 • Sílice coloidal: ST-50, por Nissan Chemicals Industries, Ltd., con un tamaño de partícula de capa de imprimación promedio de 20 a 30 nm y un contenido en sólido de 49%.
- Disolvente: agua.
- Asistente de integridad de película: texanol, CS-12, por CHISSO CORPORATION.

40 Los materiales mostrados anteriormente se mezclaron en relaciones mostradas en los ejemplos y agitadas totalmente de manera que se usen como composiciones de recubrimiento.

Ejemplo 1

Se añadieron 39,4 partes en peso de agua a una mezcla de 23,0 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 13,1 partes en peso de polvo de triquito de titanato de potasio y 4,6 partes en peso de sol de óxido de titanio. La
45 mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 19,9 partes en peso de emulsión líquida de silicona y el asistente de integridad de película a 80,1 partes en peso de base de pigmento y se agitó con un elemento agitador, durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 1.

Ejemplo 2

Se añadieron 45,2 partes en peso de agua a una mezcla de 23,4 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 15,0 partes en peso de polvo de triquito de titanato de potasio y 0,5 partes en peso de sol de óxido de titanio. La
50 mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 15,9 partes en peso

de emulsión líquida de flúor y 2,7 partes en peso de asistente de integridad de película a 84,1 partes en peso de base de pigmento y se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 2.

Ejemplo 3

5 Se añadieron 97,2 partes en peso de agua a una mezcla de 24,7 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 8,2 partes en peso de talco, 7,8 partes en peso de polvo de triquito de titanato de potasio y 5,7 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 14,7 partes en peso de emulsión líquida de silicona, 15,3 partes en peso de emulsión líquida de resina de flúor y 3,3 partes en peso de asistente de integridad de película a 143,6 partes en peso de base de pigmento y se
10 añadió agua adicionalmente de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 3.

Ejemplo 4

15 Se añadieron 25,3 partes en peso de agua a una mezcla de 19,6 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 8,4 partes en peso de polvo de triqueto de titanato de potasio y 4,4 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 15,8 partes en peso de sílice coloidal, 13,5 partes en peso de emulsión líquida de silicona, 13,2 partes en peso de emulsión líquida de resina de flúor y 3,5 partes en peso de asistente de integridad de película a 57,7 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua adicional de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La
20 mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 4.

Ejemplo 5

25 Se añadieron 23,3 partes en peso de agua a una mezcla de 29,4 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 7,8 partes en peso de polvo de triqueto de titanato de potasio y 5,2 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 15,6 partes en peso de sílice coloidal, 18,7 partes en peso de emulsión líquida de silicona y 3,1 partes en peso de asistente de integridad de película a 65,7 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua adicional de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 5.

30 Ejemplo 6

Se añadieron 22,7 partes en peso de agua a una mezcla de 32,5 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 7,6 partes en peso de polvo de triqueto de titanato de potasio y 0,58 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 27,8 partes en peso de sílice coloidal, 8,9 partes en peso de emulsión líquida de silicona y 1,0 partes en peso de asistente de integridad
35 de la película a 63,4 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua adicional de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 6.

Ejemplo 7

40 Se añadieron 10 partes en peso de agua a una mezcla de 18,4 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 5,2 partes en peso de talco, 2,6 partes en peso de polvo de triquito de titanato de potasio y 1,4 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 31,2 partes en peso de sílice coloidal, 33,5 partes en peso de emulsión líquida de resina de flúor y 3,7 partes en peso de asistente de integridad de película a 37,6 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua adicional de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento
45 agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 7.

Ejemplo 8

Se añadieron 22,8 partes en peso de agua a una mezcla de 25,4 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico, 7,6 partes en peso de polvo de triquito de titanato de potasio y 5,1 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 15,3 partes en peso de sílice coloidal, 14,0 partes en peso de emulsión líquida de silicona, 9,7 partes en peso de emulsión líquida de resina de uretano acrílico y 4,2 partes en peso de asistente de integridad de película a 60,9 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua adicional de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La
50 mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 8.

55 Ejemplo 9

Se mezclaron 2,6 partes en peso de sol de óxido de titanio, 82 partes en peso de sílice coloidal, 15,4 partes en peso de emulsión líquida de silicona y 2,6 partes en peso de asistente de integridad de película, y se añadió agua a la mezcla de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 9.

5 Ejemplo comparativo 1

Se añadieron 79,3 partes en peso de agua a una mezcla de 36,6 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico y 13,9 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 49,6 partes en peso de emulsión líquida de resina de flúor y 8,2 partes en peso de asistente de integridad de película a 129,3 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua adicional de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 10.

Ejemplo comparativo 2

Se añadieron 77,8 partes en peso de agua a una mezcla de 35,8 partes en peso de pasta de pigmento inorgánico y 6,1 partes en peso de sol de óxido de titanio. La mezcla se amasó usando cuentas de cristal para preparar una base de pigmento. Se añadieron 58,1 partes en peso de emulsión líquida de uretano acrílico y 9,2 partes en peso de asistente de integridad de película a 119,7 partes en peso de base de pigmento y se añadió agua de manera que el contenido en sólido en la mezcla fue 40% en peso. La mezcla resultante se agitó con un elemento agitador durante 5 minutos para producir una composición de recubrimiento núm. 11.

La composición de la materia sólida se muestra en la Tabla 1 para cada una de las composiciones de recubrimiento núm. 1 a núm. 11. Se añadió 0,3% en peso de agente anti-espumante (SN desespumador 397, por San Nopco Limited) a cada una de las composiciones de recubrimiento núm. 1 a núm. 11.

Tabla 1

Composición y concentración de materia sólida en cada una de las composiciones de recubrimiento de ejemplos y ejemplos comparativos.

25 (% en peso)

	Emulsión de silicona	Sílice coloidal	Emulsión de resina de flúor	Óxido de titanio fotocatalítico	Pigmento (blanco)	Triquitto de titanato de potasio	Talco	Emulsión de uretano acrílico	Contenido en sólido (%)
Ejemplo 1	25			4,5	37,5	33			39,8
Ejemplo 2			20	0,5	40	39,5			38,1
Ejemplo 3	15		15	4,5	32,7	16	16,8		40,0
Ejemplo 4	15	15	15	4,5	30	20,5			40,0
Ejemplo 5	21	14		4,5	43	17,5			40,0
Ejemplo 6	10	25		0,5	47,5	17,0			40,0
Ejemplo 7		30	31	1,0	23	5	10		40,0
Ejemplo 8	16	14		4,5	38	17,5		10	40,0
Ejemplo 9	15,5	80		4,5					40,0
Ejemplo comparativo 1			45	10	45				40,0
Ejemplo comparativo 2				10	45			45	40,0

1. Evaluación del rendimiento de la película de recubrimiento.

Método de recubrimiento del espécimen.

30 Sellador orgánico acrílico (EM Sealer, por Suzukafine Co., Ltd) se recubrió por pulverizado en tejas que se habían cortado a 150 mm x 65 mm y secado a temperatura ambiente durante 16 horas. El espesor de la película selladora acrílica fue 40 a 50 µm. Entonces, las composiciones de recubrimiento mostradas en los ejemplos y los ejemplos

comparativos se recubrieron por pulverizado directamente en las tejas recubiertas con sellador respectivas para producir tejas recubiertas. El espesor de cada película de recubrimiento fue 40 a 50 µm. La evaluación de las películas de recubrimiento se llevó a cabo después de someter las tejas recubiertas al curado prescrito. El secado por calor se llevó a cabo dependiendo de la situación.

5 (Presencia o ausencia de roturas)

Después de la aplicación de las composiciones de recubrimiento respectivas, las tejas recubiertas se secaron a temperatura ambiente un día. La presencia o ausencia de roturas se verificó observando la superficie de cada espécimen visualmente y con un microscopio óptico. El microscopio óptico usado fue VK-8500, por KEYENCE Corporation y la observación se llevó a cabo a x 200 de ampliación. Las películas en las que se observaron roturas visualmente se juzgaron como P, aquellas en que se observaron roturas bajo el microscopio como F, y aquellas en que no se observaron roturas como G.

(Adhesión inicial)

Después de la aplicación de las respectivas composiciones de recubrimiento, las tejas recubiertas se secaron a temperatura ambiente durante 14 días. El ensayo de adhesión por corte X se llevó a cabo para cada teja recubierta de acuerdo con la norma JIS K5400 8.5. Las películas que no se pelaron en absoluto se juzgaron como G, aquellas que se pelaron parcialmente como F, y aquellas que se pelaron completamente como P.

La evaluación de la adhesión a un plato pintado orgánico y a un plato acrílico se llevó también a cabo, de forma separada. Las composiciones de recubrimiento de ensayo se recubrieron por pulverizado en los respectivos materiales base de ensayo. El espesor de las películas de recubrimiento se ajustó a 20 µm. Los especímenes se secaron a temperatura ambiente durante 14 días y después se sometieron a ensayo de adhesión por corte cruzado de acuerdo con la norma JIS K5400 8.5. Los platos pintados orgánicos usados se prepararon aplicando un recubrimiento sellador claro epoxi en las tejas, secando las tejas recubiertas con sellador a temperatura ordinaria durante un día, y aplicando un recubrimiento de flúor (Bonflon, por Asahi Glass Coat & Resin, Co., Ltd.), un recubrimiento de uretano (Wideurethane, por Suzakafine Co., Ltd.), un recubrimiento acrílico-silicona (Neosilica, por Isamu Paint Co., Ltd.) o un recubrimiento de emulsión acrílica (AEP Modern, por Suzukafine Co., Ltd.), como recubrimiento exterior, en las respectivas tejas recubiertas con sellador a temperatura ordinaria.

(Ensayo de meteorización)

El ensayo de meteorización acelerada se llevó a cabo para los especímenes que se habían secado a temperatura ambiente durante 2 semanas después de recubrirse con las respectivas composiciones de recubrimiento. La evaluación se llevó a cabo en base al ensayo de meteorización acelerada usando arco de carbono solar de acuerdo con la norma JIS K5400 9.8. Después del ensayo, el grado de rotura y desgaste por fricción se evaluó. La presencia o ausencia de roturas se confirmó de la misma manera que anteriormente, mientras que la de desgaste por fricción evaluando el grado de escamado con los dedos (las películas sin escamado confirmado con esto se juzgaron como G, aquellas con poco escamado como F, aquellas con escamado remarcable como P, y aquellas con pelado que se da en la interfase con la capa de imprimación como VP).

(Resistencia alcalina)

El ensayo de resistencia alcalina se llevó a cabo de acuerdo con la norma JIS K5400 8.21. El procedimiento para el ensayo fue como sigue: verter 5% de disolución acuosa de carbonato sódico a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ en un vaso de precipitados de 300 ml a una altura de aproximadamente 90 mm; sumergir cada espécimen en la disolución acuosa mientras permanece el mismo de forma vertical; sacar el espécimen del vaso de precipitados después de 24 horas de inmersión y posteriormente lavar su superficie mientras se vierte agua suavemente; secar el agua unida ligeramente del espécimen y permitir al espécimen estar de pie en la sala de ensayo durante 3 horas; y evaluar la presencia de rotura, hinchado y elución por ablandamiento de la superficie del espécimen y comparar el grado de turbidez y cambio en el color provocado en la parte sumergida del espécimen con la parte no sumergida.

45 Estándar de calidad: las películas se juzgaron como G cuando su superficie no tenía nada de rotura, hinchado, pelado y elución por ablandamiento después de sumergir en álcali y turbidez y cambio en el color en su parte sumergida en álcali no es seria, incluso cuando se compara con esa parte no sumergida en álcali.

Los especímenes que han sufrido el ensayo a la resistencia con álcali se lavaron y secaron a temperatura ambiente durante 3 horas. Entonces, se puso cinta de celofán adhesiva en cada espécimen y se borró con una goma de borrar de manera que la cinta se pegó completamente en su película de recubrimiento. De uno a dos minutos después de que la cinta se pegara en la película de recubrimiento, un extremo de la cinta se cogió y se mantuvo perpendicular a la superficie de la película de recubrimiento y la cinta se despegó de la película de recubrimiento en un ejemplo. Cuando las películas tienen resistencia al desgarro tan grande como la de las películas antes del ensayo de resistencia al álcali, se juzgaron como G. Cuando tienen un poco menos de resistencia al desgarro que la de las películas antes del ensayo de resistencia al álcali, se juzgaron como F. Y cuando tienen poca resistencia al desgarro, se juzgaron como P.

(Evaluación de naturaleza hidrófila)

5 Los especímenes que se han sometido a secado por calor a 180°C durante 20 minutos después de que sus películas de recubrimiento se secan se expusieron a luz UV de 5 mW/cm² procedente de una lámpara germicida de manera que el cambio en el ángulo de contacto de agua en sus películas de recubrimiento se midió, y su naturaleza hidrófila se evaluó por el número de días que necesitó para disminuir el ángulo de contacto a 20° o menos. Al mismo tiempo, para especímenes que no se han sometido a secado por calor, aunque se colocaron en el exterior (con su superficie de recubrimiento de cara al sur e inclinada a 45°) inmediatamente después de la aplicación de la composición de recubrimiento, su naturaleza hidrófila se evaluó también de la misma manera que anteriormente. El ángulo de contacto se midió con CX-150 por Kyowa Interface Science Co., Ltd., después de un lapso de 3 a 5 segundos después de gotear una gota de agua a través de la micro-jeringa.

10 Las evaluaciones de rotura después del recubrimiento, adhesión inicial, resistencia a la intemperie, resistencia al álcali y naturaleza hidrófila para las composiciones de recubrimiento de los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 2. La adhesión de las composiciones de recubrimiento de los ejemplos a platos pintados orgánicos y un plato acrílico se ensayó también. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

15 Tabla 2

Evaluaciones para películas de recubrimiento de los ejemplos y ejemplos comparativos (1)

	Rotura después del recubrimiento	Adhesión de cinta después del recubrimiento	Resistencia a la intemperie		Resistencia al álcali		Naturaleza hidrófila	
			Rotura	Escamado	Apariencia	Ensayo de cinta	Lámpara germicida	Exposición exterior
Ejemplo 1	G	G	G	G	G	G	5 días	155 días
Ejemplo 2	G	G	G	G	G	G	4 días	123 días
Ejemplo 3	G	G	G	G	G	G	4 días	90 días
Ejemplo 4	G	G	G	G	G	G	1 día	45 días
Ejemplo 5	G	G	G	G	G	G	1 día	20 días
Ejemplo 6	G	G	G	G	G	G	4 días	65 días
Ejemplo 7	G	G	G	G	G	G	2 días	65 días
Ejemplo 8	G	G	G	G	G	G	2 días	65 días
Ejemplo 9	G	G	G	F	G	G	5 días	155 días
Ejemplo comparativo 1	G	G	F	P	G	G	1 día	45 días
Ejemplo comparativo 2	G	G	P	VP	G	G	1 día	45 días

Tabla 3

Ensayo de adhesión por corte cruzado en platos pintados orgánicos y plato acrílico (2)

	Recubrimiento exterior en platos pintados orgánicos				Plato acrílico
	Recubrimiento de flúor	Recubrimiento de uretano	Recubrimiento acrílico-silicona	Recubrimiento acrílico	
Ejemplo 4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Ejemplo 7	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

20

5 Como se describe anteriormente, en las composiciones de recubrimiento que desarrollan propiedades de auto-
limpieza en presencia de un fotocatalizador, cuando los componentes aglutinantes son un precursor de resina de
silicona compuesto por una emulsión basada en agua capaz de formar una película de resina de silicona y/o una
emulsión basada en agua capaz de formar una resina de flúor y/o sílice coloidal y el contenido en fotocatalizador en
la materia sólida de la película de recubrimiento a formar es menor que 5% en peso, un miembro de recubrimiento
puede obtenerse que tiene buena adhesión incluso a bases orgánicas y excelente durabilidad. Si un pigmento
colorante inorgánico y un pigmento expansor inorgánico se añaden a las composiciones de recubrimiento, la
durabilidad del miembro de recubrimiento resultante se mejora más. Las evaluaciones confirmaron que cuando se
10 añade una resina orgánica como un aglutinante diferente de los descritos anteriormente, pueden obtenerse los
mismos efectos.

REIVINDICACIONES

1. Un miembro de auto-limpieza obtenible recubriendo un material base que tiene una película de pintura orgánica en su superficie con una composición de recubrimiento con base de agua de auto-limpieza que comprende los siguientes ingredientes (a), (b) y (c):
- 5 (a) un precursor de resina de silicona compuesto por una emulsión basada en agua capaz de formar una película de resina de silicona y/o una emulsión basada en agua capaz de formar una resina de flúor y/o sílice coloidal,
- (b) partículas fotocatalíticas o sol fotocatalítico, y
- (c) agua,
- 10 caracterizado en que la materia sólida del ingrediente (b) constituye el 5% en peso o menos del contenido en sólido total de la composición de recubrimiento.
2. El miembro de auto-limpieza según la reivindicación 1, caracterizado en que la composición de recubrimiento con base de agua comprende además un pigmento colorante inorgánico.
3. El miembro de auto-limpieza según la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que la composición de recubrimiento con base de agua comprende además un pigmento expansor inorgánico.
- 15 4. El miembro de auto-limpieza según la reivindicación 3, caracterizado en que el pigmento expansor inorgánico es triquito de óxido de titanio, triquito de titanato de potasio, mica y talco.
5. El miembro de auto-limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la composición de recubrimiento con base de agua comprende además una resina orgánica distinta del ingrediente (a).
- 20 6. El miembro de auto-limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el contenido en sólido en la composición de recubrimiento es 10% en peso o más.
7. El miembro de auto-limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la composición de recubrimiento se recubre directamente en una base orgánica.
- 25 8. El miembro de auto-limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el ángulo de contacto de agua en la superficie de recubrimiento, obtenido después de aplicar la composición de recubrimiento en un punto que puede exponerse a la luz solar y la lluvia, secar a temperatura ordinaria y exponer durante 6 meses, es 20° o menos.
9. El miembro de auto-limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la película de recubrimiento de la composición de recubrimiento se forma a temperatura ordinaria.
- 30 10. El miembro de auto-limpieza según la reivindicación 1, caracterizado en que la película de recubrimiento seca de la composición de recubrimiento formada en el miembro es 5 µm o más de espesor.