

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 892**

51 Int. Cl.:

C09D 1/00 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.1999 E 99933202 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 1118385**

54 Título: **Procedimiento para producir material de alto rendimiento que tiene función fotocatalítica y dispositivo para el mismo**

30 Prioridad:

30.07.1998 JP 23012098

19.10.1998 JP 31684798

22.01.1999 JP 1486899

10.06.1999 JP 16436499

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2015

73 Titular/es:

TOTO LTD. (100.0%)
1-1, Nakashima 2-chome, Kokurakita-ku,
Kitakyushu-shi
Fukuoka 802-8601, JP

72 Inventor/es:

KOBAYASHI, HIDEKI;
SAEKI, YOSHIMITSU;
TANAKA, SHINJI;
NAKASHIMA, YASUSHI y
MAYUMI, YOSHITAKA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 534 892 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

Procedimiento para producir material de alto rendimiento que tiene función fotocatalítica y dispositivo para el mismo

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un material funcional que tiene diversos tipos de excelente actividad fotocatalítica, tales como actividad antimicrobiana (bactericida), actividad desodorante y actividad antiincrustante, útil para el tratamiento de aguas residuales o la purificación de gases dañinos.

Antecedentes

- 10 En los últimos años, la contaminación ambiental, por ejemplo la contaminación del agua creada por aguas residuales domésticas, aguas residuales industriales o similares, olores desagradables o contaminación con bacterias tipificadas como SARM, o mohos en espacios de viviendas y espacios laborales ha ido aumentando y se ha vuelto un problema social.

- 15 Los fotocatalizadores han atraído la atención como materiales que, tras irradiación con luz, causan la adsorción de moléculas de oxígeno sobre bacterias, mohos y compuestos orgánicos tales como componentes del olor desagradable, o la desorción de moléculas de oxígeno de los mismos, y aceleran la descomposición (oxidación) de los compuestos orgánicos. Se han realizado una serie de intentos por fijar un fotocatalizador sobre la superficie de un sustrato para limpiar la superficie del sustrato.

- 20 El documento PCT/WO 96/29375 da a conocer que la superficie de una capa que contiene fotocatalizador proporcionada sobre la superficie de un sustrato exhibe una alta hidrofilia (por ejemplo, un ángulo de contacto del mismo con agua de no más de 10°) en respuesta a la fotoexcitación del fotocatalizador. Esta propiedad puede utilizarse para mejorar las propiedades antiempañamiento y asegurar la visibilidad de miembros transparentes, tales como vidrios, lentes y espejos, para mejorar la limpiabilidad con agua y la limpiabilidad con lluvia de la superficie de artículos y para mejorar otras propiedades.

- 25 Los materiales funcionales que utilizan la función de fotocatalizador se han producido hasta el momento proporcionando un líquido de recubrimiento que contiene un óxido de metal fotocatalítico o un precursor del óxido de metal fotocatalítico, recubriendo con el líquido de recubrimiento y secando o sinterizando el recubrimiento. Por ejemplo, se ha recubierto un sol de titania preparado a partir de un alcóxido de titanio y una alcoholamina o un sol preparado dispersando partículas de TiO₂, ZnO, SrTiO₃ o similar en un disolvente acuoso sobre la superficie de un sustrato, seguido de secado o sinterización. Más específicamente, como se da a conocer en la patente japonesa nº 30 2517874, el proceso de producción de materiales funcionales comprende: recubrir un sol de titania sobre un sustrato y calentar el sustrato recubierto de tal manera que la temperatura se eleve gradualmente desde temperatura ambiente a una temperatura final de 600 a 700 °C para efectuar la cocción, fijando así el fotocatalizador sobre el sustrato. También el documento JP 10-180118 da a conocer la aplicación de titania sobre un material básico, seguido de calentamiento a una velocidad de 30 °C/min, y el documento US5756207 se refiere al recubrimiento de 35 sustratos con precursores de óxido de metal de transición.

- Los presentes inventores han encontrado ahora que pueden producirse eficazmente materiales funcionales que tienen una actividad fotocatalítica satisfactoria mediante calentamiento rápido. Han encontrado adicionalmente que el calentamiento rápido inmediatamente después, es decir, a continuación de la producción del sustrato, puede lograr la producción de materiales funcionales que tienen actividad catalítica de manera más eficaz. La presente 40 invención se ha realizado basándose en dicho descubrimiento.

En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para producir un material funcional que tenga un nivel satisfactorio de actividad fotocatalítica.

Dicho objeto se consigue mediante el proceso de la reivindicación 1 adjunta.

Se exponen realizaciones preferidas de la presente invención en las reivindicaciones dependientes.

- 45 Según el proceso de la presente invención, puede fijarse con seguridad un óxido de metal fotocatalítico en corto tiempo sobre la superficie de un sustrato y, además, puede obtenerse un material funcional que tiene una alta lisura superficial, posee una alta actividad fotocatalítica y unas altas resistencia a la abrasión y resistencia química. Además, el proceso de la presente invención puede reducir el tamaño del aparato de producción usado y puede lograr la simplificación del proceso de producción y ahorro de espacio. Además, el acortamiento del tiempo llevado 50 para calentar puede contribuir ventajosamente a una reducción del coste y a una reducción de la cantidad de gases de escape emitidos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Fig. 1 (a) y (b) son diagramas que ilustran una realización del proceso para producir un material funcional que tiene actividad fotocatalítica según la presente invención, en los que la capa 2a de una composición de recubrimiento fotocatalizadora recubierta sobre un sustrato 1 se calienta rápidamente formando una capa fina 2b para conferir actividad fotocatalítica al sustrato 1;

5 las Fig. 2 (a) y (b) son diagramas que ilustran otra realización del proceso para producir un material funcional que tiene actividad fotocatalítica según la presente invención, en los que, tras el calentamiento rápido de la capa 2a de una composición de recubrimiento fotocatalizadora y la capa 4a de un aglutinante y un disolvente recubierta sobre el sustrato 1, se convierte la capa 2a en una capa fina 2b para conferir actividad fotocatalítica al sustrato 1, mientras que la capa 4a se convierte en una capa 4b que tiene oxígeno no reticulado y contribuye al desarrollo de la hidrofilia;

10 la Fig. 3 es un diagrama que ilustra una realización del aparato para producir un material funcional que comprende: un aparato para producir alfarería como sustrato que comprende: un dispositivo de conformación 5, un dispositivo de barnizado 6 y un dispositivo de cocción 7; proporcionado el aparato continuamente desde el aparato para producir el sustrato, comprendiendo el aparato un dispositivo de recubrimiento 8 para recubrir una composición de recubrimiento fotocatalizadora, un dispositivo de calentamiento rápido 9 y un dispositivo de enfriamiento 10; y un dispositivo transportador 16 proporcionado de modo que el sustrato pueda transportarse continuamente a través de cada uno de los dispositivos y entre los dispositivos;

la Fig. 4 es un diagrama esquemático que muestra la estructura del dispositivo de calentamiento rápido 9 mostrado en la Fig. 3, en el que el dispositivo de calentamiento rápido 9 comprende un elemento de calentamiento 21, un material termorresistente 22 que cubre el elemento de calentamiento 21 y conforma un espacio de calentamiento, medios transportadores 16 para mantener el sustrato 23 para calentar dentro del espacio de calentamiento y transportar el sustrato en la dirección indicada por una flecha A en el dibujo, un puerto de entrada de transporte 24 para transportar el sustrato al espacio de calentamiento y un puerto de salida de transporte 25 para transportar el sustrato fuera del espacio de calentamiento; y

la Fig. 5 es un diagrama que muestra otra realización del aparato que tiene la misma construcción que el aparato mostrado en la Fig. 3, excepto porque se proporcionan adicionalmente un precalentador 11 para precalentar la superficie del sustrato antes de recubrir con una composición de recubrimiento fotocatalizadora y un secador 12 para secar el sustrato recubierto con la composición de recubrimiento.

REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

Proceso para producir material funcional

30 (a) Sustrato.

La presente invención se refiere a un proceso para producir un material funcional que tiene actividad fotocatalítica. En virtud de la actividad fotocatalítica, se confieren diversas funciones a los sustratos, y los ejemplos de dichas funcionales incluyen hidrofilia, actividad antimicrobiana, propiedades antiincrustamiento, propiedades antialgas, propiedades antiempañamiento, conversión de NOx y propiedades antiestáticas. Por lo tanto, el "material funcional" producido por el proceso según la presente invención hace referencia a un material que, como resultado de la actividad fotocatalítica que se le ha conferido, ha llegado a poseer al menos una función de entre las diversas funciones anteriores. Los sustratos a los que es aplicable el proceso de producción de la presente invención incluyen metales, materiales inorgánicos, materiales orgánicos y combinaciones de estos materiales. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen materiales de interiores, materiales de exteriores, baldosas, artículos sanitarios, vajillas, panel de silicato de calcio, paneles de cemento extruido y otros materiales de construcción, paneles cerámicos, semiconductores y otras nuevas cerámicas, aislantes, vidrios, espejos, maderas y resinas.

(b) Composición de recubrimiento fotocatalizadora

Según el proceso de producción de la presente invención, se proporciona en primer lugar una composición de recubrimiento fotocatalizadora para recubrir sobre el sustrato. La composición de recubrimiento fotocatalizadora comprende un óxido de metal fotocatalítico y/o un precursor del óxido de metal fotocatalítico.

El término "óxido de metal fotocatalítico" usado en la presente memoria hace referencia a un material que, tras exposición a luz (luz de excitación) que tiene mayor energía (concretamente, menor longitud de onda) que el salto de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del cristal, puede causar la excitación (fotoexcitación) de electrones en la banda de valencia, produciendo electrones de conducción y huecos. El óxido de metal fotocatalítico descompone un compuesto orgánico mediante una reacción redox, o llega a tener un nivel muy alto de hidrofilia como resultado de la adsorción de moléculas de agua de la atmósfera. Según una realización preferida de la presente invención, se selecciona el óxido de metal fotocatalítico del grupo consistente en TiO₂, ZnO, SnO₂, SrTiO₂, WO₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃ y V₂O₅.

Según la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora puede contener un precursor del óxido de metal fotocatalítico. El término "precursor del óxido de metal fotocatalítico" hace referencia a un compuesto que puede convertirse en el óxido de metal fotocatalítico tras el calentamiento rápido descrito a continuación. Según

una realización preferida de la presente invención, los precursores del óxido de metal fotocatalítico utilizables en la presente memoria incluyen compuestos que contienen al menos un metal seleccionado del grupo consistente en titanio, cinc, estaño, estroncio, wolframio, bismuto, hierro y vanadio y, tras el calentamiento rápido descrito a continuación, pueden convertirse respectivamente en los correspondientes óxidos de metal fotocatalíticos.

5 Según una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora comprende adicionalmente un aglutinante. La adición del aglutinante es ventajosa porque el óxido de metal fotocatalítico puede fijarse más fuertemente sobre la superficie del sustrato. Es un ejemplo específico de aglutinantes preferidos utilizables en la presente memoria, como se describe a continuación, una mezcla de al menos un miembro, seleccionado del grupo consistente en partículas de óxido inorgánico, precursores de película de resina de silicona capaces de conformar películas de resina de silicona y precursores de película de sílice capaces de conformar películas de sílice, con un disolvente. Otros ejemplos de aglutinantes preferidos incluyen silicatos alcalinos representados por la fórmula $Me_2O \cdot nSiO_2$, en la que Me representa un metal alcalino, por ejemplo vidrio soluble, silicato de potasio, silicato de litio, silicato de sodio y sílice. Adicionalmente, mezclas de los aglutinantes anteriores con silicio, aluminio, potasio, litio, sodio, cesio, calcio, magnesio, titanio, fósforo, boro, circonio, lantánidos tales como cerio, o compuestos de los elementos anteriores. Los compuestos de silicio, aluminio, potasio, litio, sodio, cesio, calcio, magnesio, titanio, fósforo, boro, circonio y cerio hacen referencia a compuestos representados por las fórmulas MO, MOH, MX o MOR, en las que M representa el elemento anterior, X representa un átomo de halógeno y R representa un grupo alquilo. Los ejemplos específicos de estos compuestos incluyen SiO_2 , SiO_3 , $Si(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $TiCl_4$ y $Ti(OC_3H_7)_4$. La utilización de estas mezclas como aglutinante puede proporcionar materiales funcionales que tienen una buena actividad fotocatalítica. Más específicamente, pueden proporcionarse materiales funcionales que tienen un alto nivel de retención de la hidrofilia en sitios oscuros, y que permite retirar fácilmente las manchas de aceite con agua. Adicionalmente, pueden obtenerse materiales funcionales que tienen cargas superficiales negativas. Además, pueden proporcionarse materiales funcionales que tienen un periodo de semivida corto (preferiblemente de no más de 10 s) de las cargas superficiales. Además, en virtud de la alta resistencia superficial (según una realización preferida de la presente invención, una dureza de no menos de 2H en términos de dureza de lápiz), pueden proporcionarse también materiales funcionales que poseen unas excelentes resistencias química y física.

Puede usarse un precursor de silicato alcalino en combinación con o en lugar del silicato alcalino. Los precursores de silicato alcalino incluyen hidróxidos de litio, potasio, sodio y silicio.

30 Según una realización preferida de la presente invención, la concentración de óxido de metal fotocatalítico y/o precursor de óxido de metal fotocatalítico en la composición de recubrimiento fotocatalizadora es preferiblemente de 0,001 a 35 % en peso en sólido, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso. Cuando la concentración está en el intervalo superior, puede proporcionarse una superficie fotocatalítica que tiene buenas propiedades y buena resistencia. Adicionalmente, en este caso, es posible proporcionar materiales funcionales cuya superficie funcional sea regular y lisa y tenga un buen brillo.

Adicionalmente, la composición de recubrimiento fotocatalizadora puede producir una gran cantidad de oxígeno no reticulado sobre la superficie del material funcional que se describirá después. El término "oxígeno no reticulado" usado en la presente memoria hace referencia al siguiente oxígeno. En una gran parte del componente aglutinante, el M-OH, en el que M representa un elemento metálico, incluyendo ejemplos específicos del mismo silicio, titanio, aluminio, circonio, estaño, tantalio y bismuto, se reticula tras calentamiento rápido formando enlace M-O-M. Esto da como resultado un aumento del peso molecular, y el aglutinante, junto con el óxido de metal fotocatalítico, se fija sobre la superficie del sustrato. En este caso, se incorpora una parte del M-OH a las moléculas de polímero resultantes y está presente sin formar el enlace M-O-M. Esta parte del M-OH se une iónicamente a especies iónicas (por ejemplo sodio) presentes en la composición de recubrimiento fotocatalizadora, dando $M-O^+X^-$ (en la que X representa un catión tal como un ión de sodio) que puede convertirse reversiblemente en M-OH. Adicionalmente, los presentes inventores han encontrado que, en las condiciones de calentamiento rápido descritas a continuación, el enlace M-O-M, tras contacto con las moléculas de agua del aire, se disocia en un enlace M-OH. En la presente invención, M-OH y $M-O^+X^-$ hacen referencia a oxígeno no reticulado. El oxígeno no reticulado tiene una alta afinidad por las moléculas de agua e incluso funciona incorporando moléculas de agua del aire al sustrato en su superficie. 40 Adicionalmente, tras contacto de la superficie del sustrato con agua, es probable que el oxígeno no reticulado se una preferiblemente a moléculas de agua en lugar de a moléculas que están presentes sobre la superficie del sustrato antes de depositarse agua sobre la misma. Esto da como resultado el reemplazo por moléculas de agua de las moléculas que están presentes sobre la superficie del sustrato antes de depositarse agua en la misma. En consecuencia, las moléculas que están presentes sobre la superficie del sustrato antes de depositar agua sobre la misma se retiran de la superficie del sustrato. Por tanto, la presencia de oxígeno no reticulado sobre la superficie del sustrato contribuye al desarrollo de un muy alto nivel de hidrofilia sobre la superficie del sustrato mediante cooperación con la hidrofilia creada por el óxido de metal fotocatalítico. Este muy alto nivel de hidrofilia ofrece la ventaja de que no solo las manchas o suciedades hidrófilas, sino también las manchas o suciedades lipófilas, pueden lavarse fácilmente con agua.

60 Según una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora contiene el aglutinante en una cantidad de 0,001 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso, basada en 1 parte en peso del óxido de metal fotocatalítico y el precursor del óxido de metal fotocatalítico. Cuando la

cantidad de aglutinante y la cantidad de óxido de metal fotocatalítico satisfacen la relación anterior, la temperatura necesaria para calentamiento rápido no es muy alta. Adicionalmente, pueden proporcionarse materiales funcionales que tienen buenas propiedades.

5 Según una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora puede comprender adicionalmente un metal y/u óxido de metal, por ejemplo, un miembro seleccionado del grupo consistente en cobre, plata, níquel, hierro, cinc, platino, oro, rodio, vanadio, cromo, cobalto, manganeso, wolframio, niobio, antimonio, metales del grupo del platino y óxidos de los materiales anteriores. Es un ejemplo preferido de metal y óxido de metal al menos un miembro seleccionado del grupo consistente en partículas de cobre, plata, platino, cobalto, hierro, níquel, Cu_2O , Ag_2O , oro, cinc, cromo, manganeso y molibdeno. La adición del metal u óxido de metal a la composición de recubrimiento fotocatalizadora da como resultado la formación de una película que puede matar bacterias y mohos depositados sobre la superficie de la misma, incluso en un lugar oscuro. Adicionalmente, se prefiere la adición de metales de platino, tales como platino, paladio, rutenio, rodio, iridio y osmio, u óxidos de los mismos, porque pueden potenciar la actividad redox del fotocatalizador y por consiguiente pueden mejorar la descomposición de manchas o suciedades orgánicas y la descomposición de gases dañinos u olores desagradables. Es otro ejemplo preferido de óxido de metal al menos un miembro seleccionado del grupo consistente en óxidos de silicio, aluminio, potasio, litio, sodio, cesio, rubidio y francio. La adición de estos óxidos de metal puede producir una película que tiene una hidrofilia mejorada. En este caso, el óxido de metal puede añadirse por tener también funciones de aglutinante.

20 Según una realización preferida de la presente invención, el metal y el óxido de metal están soportados sobre la superficie del óxido de metal fotocatalítico. El metal y el óxido de metal pueden soportarse sobre la superficie del óxido de metal fotocatalítico, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende añadir una sal de metal, tal como nitrato de plata o acetato de cobre, a un sol de partículas fotocatalizadora e irradiar la mezcla con luz ultravioleta o similar para fijar fotorreductivamente antes el metal sobre la superficie de las partículas fotocatalizadoras, un procedimiento que comprende fijar partículas fotocatalizadoras sobre la superficie del sustrato, recubrir con una sal de metal tal como nitrato de plata o acetato de cobre, e irradiar el recubrimiento con luz ultravioleta o similar, soportando así el metal sobre la superficie del metal fotocatalizador en una etapa posterior, o un procedimiento en el que el fotocatalizador se dopa con el metal.

25 Según una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora comprende adicionalmente un tensioactivo. La adición del tensioactivo permite recubrir regularmente la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la superficie del sustrato.

30 Según la realización más preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora comprende básicamente:

- 1) un óxido de metal fotocatalítico;
- 35 2) al menos un miembro seleccionado del grupo consistente en partículas de óxido inorgánico, precursores de película de resina de silicona capaces de formar películas de resina de silicona y precursores de película de sílice capaces de formar películas de sílice; y
- 3) un disolvente.

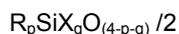
40 El diámetro medio de grano del óxido de metal fotocatalítico es preferiblemente de no más de 100 nm. El límite superior del diámetro medio de grano es preferiblemente de aproximadamente 20 nm, más preferiblemente de aproximadamente 10 nm. El límite inferior del diámetro medio de grano es preferiblemente de aproximadamente 1 nm, más preferiblemente de aproximadamente 3 m. Un diámetro medio de grano de las partículas fotocatalíticas en el intervalo anterior posibilita exhibir una hidrofiliación satisfactoria y, al mismo tiempo, hace posible prevenir la pérdida de transparencia de una superficie con la composición aplicada a la misma, derivada de la dispersión de la luz visible causada por las partículas.

45 Los ejemplos de partículas de óxido inorgánico utilizables en la composición según la invención incluyen: óxidos individuales tales como sílice, alúmina, circonia, ceria, itria, boria, magnesia, calcia, ferrita, titanía amorfa y hafnia; y óxidos compuestos tales como titanato de bario, silicato de calcio, vidrio soluble, aluminosilicato y fosfato de calcio.

50 Según una realización preferida de la presente invención, el óxido inorgánico está preferiblemente en forma de un coloide acuoso que usa agua como medio de dispersión o un organosol preparado dispersando el óxido inorgánico en forma coloidal en un disolvente hidrófilo, tal como alcohol etílico, alcohol isopropílico o etilenglicol. En particular, se prefiere el uso de sílice coloidal.

El diámetro de partícula de óxido inorgánico no está particularmente limitado. Sin embargo, se prefiere un diámetro de partícula de aproximadamente 5 a 50 nm en forma de un coloide acuoso o un organosol desde el punto de vista del brillo, turbidez, halo, transparencia y similar del recubrimiento fotocatalíticamente hidrofiliante final.

Es un ejemplo preferido de precursor de recubrimiento de silicona capaz de formar un recubrimiento de silicona, que puede usarse en la composición de la presente invención, un siloxano representado por la fórmula de composición media:



5 en la que R representa un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno y uno o más grupos orgánicos;

X representa un grupo alcoxilo o un átomo de halógeno; y

p es un número que satisface $0 < p < 2$ y q es un número que satisface $a < q < 4$.

10 Es otro ejemplo preferido de precursor de recubrimiento de silicona capaz de formar un recubrimiento de silicona, que puede usarse en la composición de la presente invención, un derivado de silano hidrolizable representado por la fórmula general:



en la que R es como se define anteriormente;

X representa un grupo alcoxilo o un átomo de halógeno; y

15 p es 1 o 2.

En este caso, el grupo orgánico representado por R hace referencia preferiblemente a un alquilo (más preferiblemente un alquilo no sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, lo más preferiblemente un alquilo que tiene de 3 a 18 átomos de carbono) o un arilo (preferiblemente fenilo).

20 Los ejemplos específicos de derivados de silano hidrolizables preferidos incluyen metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltripropoxisilano, metiltributoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltripropoxisilano, etiltributoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltripropoxisilano, feniltributoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dimetildipropoxisilano, dimetildibutoxisilano, dietildimetoxisilano, dietildietoxisilano, dietildipropoxisilano, dietildibutoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, fenilmetildietoxisilano, fenilmetildipropoxisilano, fenilmetildibutoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltrietoxisilano, n-propiltripropoxisilano, n-propiltributoxisilano, γ -glucosidoxipropiltrimetoxisilano y γ -acriloxipropiltrimetoxisilano.

25 El siloxano puede prepararse mediante hidrólisis parcial y deshidropolicondensación del derivado de silano hidrolizable, o mediante deshidropolicondensación de un hidrolizado parcial del derivado de silano hidrolizable con un hidrolizado parcial de tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, dietoxidimetoxisilano o similares.

30 La resina de silicona preparada por hidrólisis parcial o deshidropolicondensación del precursor anterior según el siguiente procedimiento se representa por la siguiente fórmula de composición media:



en la que R es como se define anteriormente;

X es un grupo alcoxilo o un átomo de halógeno; y

35 p es un número que satisface $0 < p < 2$.

El contenido del precursor en la composición según la presente invención puede determinarse adecuadamente. Por ejemplo, en términos del contenido de sílice basado en una parte en peso de partícula fotocatalítica, el límite superior del contenido de precursor es preferiblemente de 10 partes en peso, más preferiblemente de 5 partes en peso y lo más preferiblemente de 1 parte en peso; y el límite inferior del contenido de precursor es preferiblemente de 0,05 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 partes en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 partes en peso.

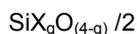
40 El disolvente contenido en la composición según la presente invención no está limitado en la medida en que pueda dispersar establemente las partículas fotocatalíticas y el precursor y se proporcione finalmente una superficie hidrofílica. Los ejemplos de disolventes utilizables en la presente memoria incluyen agua, un disolvente orgánico y un disolvente mixto compuesto por agua y un disolvente orgánico. Se prefieren particularmente agua, un alcohol o un disolvente mixto compuesto por agua y un alcohol.

45 Según una realización preferida de la presente invención, se prefiere el uso de un alcohol que tiene un peso molecular de 60 a 300, preferiblemente de 60 a 100, y que sea líquido a temperatura ambiente.

Los ejemplos específicos de alcoholes preferidos utilizables en la presente memoria incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, *terc*-butanol, isobutanol, n-butanol, 2-metilpropanol, pentanol, etilenglicol, alcohol

monoacetónico, alcohol diacetónico, etilenglicolmonometiléter, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, dipropilenglicol, propilenglicol, tripropilenglicol, 1-etoxi-2-propanol, 1-butoxi-2-propanol, 1-propoxi-2-propanol, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonoetiléter, tripropilenglicolmonometiléter y 2-butoxi-etanol.

- 5 Es un ejemplo preferido de precursor de recubrimiento de sílice un silicato representado por la fórmula de composición media:



en la que X representa un grupo alcoxilo o un átomo de halógeno y

q es un número que satisface $0 < q < 4$.

- 10 Es otro ejemplo preferido de precursor de recubrimiento de sílice un derivado de silano hidrolizable tetrafuncional representado por la fórmula general:



en la que R es como se define anteriormente y

X representa un grupo alcoxilo o un átomo de halógeno.

- 15 Los ejemplos específicos de derivados de silano hidrolizables tetrafuncionales preferidos utilizables en la presente memoria incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano y dietoxidimetoxisilano.

Los ejemplos específicos de silicatos preferidos utilizables en la presente memoria incluyen hidrolizados parciales y productos de deshidropolicondensación de derivados de silano hidrolizables tetrafuncionales.

- 20 Pueden usarse agua, un alcohol y similares como disolvente para la composición. Se prefieren particularmente alcoholes líquidos que tienen un peso molecular de 60 a 300. Puesto que la tasa de evaporación de estos alcoholes es adecuadamente baja, en el momento de recubrimiento de la composición, puede inhibirse la variación de la dispersibilidad de la composición debido a la evaporación del disolvente, haciendo posible formar un recubrimiento transparente regular.

- 25 Los ejemplos de alcoholes líquidos adecuados que tienen un peso molecular de 60 a 300 utilizables en la presente memoria incluyen n-propanol, isopropanol, *tert*-butanol, isobutanol, n-butanol, 2-metilpropanol, pentanol, etilenglicol, alcohol monoacetónico, alcohol diacetónico, etilenglicolmonometiléter, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, dipropilenglicol, propilenglicol, tripropilenglicol, 1-etoxi-2-propanol, 1-butoxi-2-propanol, 1-propoxi-2-propanol, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonoetiléter y tripropilenglicolmonometiléter.

- 30 La composición puede comprender, además de los componentes anteriores, un tensioactivo, un catalizador de curado de la polimerización, un catalizador de hidrólisis, un agente de nivelación, un metal antimicrobiano, un regulador del pH, un perfume, un conservante y similares.

- 35 Los catalizadores de polimerización utilizables en la presente memoria incluyen compuestos de aluminio tales como quelato de aluminio, acetilacetato de aluminio, perclorato de aluminio, cloruro de aluminio, isobutoxido de aluminio e isopropóxido de aluminio; compuestos de titanio tales como titanato de tetraisopropilo y titanato de tetrabutoxilo; compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, acetato de sodio, formiato de sodio, acetato de potasio, formiato de potasio, propionato de potasio e hidróxido de tetrametilamonio; compuestos de amina tales como n-hexilamina, tributilamina, diazabicycloundeceno, etilendiamina, hexanodiamina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, trietilentetramina, etanolaminas. γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropilmetildimetoxisilano, γ -(2-aminometil)aminopropiltrimetoxisilano y γ -(2-aminometil)aminopropilmetildimetoxisilano; compuestos de estaño tales como acetilacetato de estaño y octilato de dibutilestaño; compuestos que contienen metal tales como octilato de cobalto, acetilacetato de cobalto y acetilacetato de hierro, y compuestos ácidos tales como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido ftálico, ácido p-toluenosulfónico y ácido tricloroacético.

- 45 Los catalizadores de hidrólisis adecuados utilizables en la presente memoria incluyen ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido maleico, ácido propiónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido valérico, ácido láctico, ácido butírico, ácido cítrico, ácido málico, ácido pícrico, ácido fórmico, ácido carbónico y fenol, teniendo los catalizadores anteriores un pH de 2 a 5.

- 50 Los agentes de nivelación utilizables en la presente memoria incluyen alcohol diacetónico, etilenglicolmonometiléter, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1-etoxi-2-propanol, 1-butoxi-2-propanol, propilenglicolmonometiléter, 1-propoxi-2-propanol, dipropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonoetiléter y tripropilenglicolmonoetiléter.

(c) Recubrimiento de composiciones de recubrimiento fotocatalizadoras sobre sustrato

Según el proceso de la presente invención, se recubre la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre un sustrato. Los ejemplos de procedimientos de recubrimiento adecuados incluyen recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por flujo, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por rodillos, recubrimiento por cepillado y recubrimiento por esponja. Según una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora se recubre sobre el sustrato mediante recubrimiento por pulverización.

Según una realización preferida de la presente invención, la superficie del sustrato se precalienta antes de recubrir con la composición de recubrimiento fotocatalizadora. El precalentamiento del sustrato puede llevarse a cabo calentando la superficie del sustrato a 20 a 400 °C. El precalentamiento del sustrato es ventajoso porque, tras el contacto de la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la superficie del "sustrato precalentado", la composición de recubrimiento fotocatalizadora se reparte regularmente y produce un recubrimiento regular.

Según una realización preferida de la presente invención, la superficie del sustrato recubierto con la composición de recubrimiento fotocatalizadora puede secarse antes del calentamiento rápido. El calentamiento rápido, que se describirá después, aplica un alto valor calórico al sustrato. La presencia de agua o componente disolvente en exceso sobre el sustrato conduce al temor de perder la lisura de la superficie del sustrato como resultado de la evaporación rápida de agua o componente disolvente y similar debido a un rápido cambio de temperatura. Por lo tanto, en algunos casos, se retira preferiblemente el agua o componente disolvente en exceso anteriormente por secado. El secado puede llevarse a cabo por chorro de aire o calentamiento.

La Fig. 1 (a) es un diagrama esquemático que muestra un conjunto que comprende una capa 2a de una composición de recubrimiento fotocatalizadora recubierta sobre un sustrato 1. Tras el calentamiento rápido descrito a continuación, se lleva la composición de recubrimiento fotocatalizadora 2a a una capa fina 2b que funciona confiriendo actividad fotocatalítica al sustrato 1. Por tanto, se obtiene un material funcional 3 que tiene actividad fotocatalítica (Fig. 1 (b)).

Según una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento fotocatalizadora puede recubrirse sobre la superficie del sustrato para formar un recubrimiento apilado o multicapa. Específicamente, puede recubrirse una composición de recubrimiento fotocatalizadora idéntica sobre la superficie del sustrato una pluralidad de veces. Como alternativa, puede proporcionarse una pluralidad de composiciones de recubrimiento fotocatalizadoras diferentes seguido del recubrimiento sucesivo de la pluralidad de composiciones de recubrimiento fotocatalizadoras diferentes sobre la superficie del sustrato. Cuando se recubre una composición de recubrimiento fotocatalizadora idéntica una pluralidad de veces, el "recubrimiento para formar un recubrimiento apilado o multicapa" hace referencia al denominado "recubrimiento multicapa" o "multirrecubrimiento". En este caso, puede lograrse un recubrimiento regular.

Según otra realización preferida de la presente invención, se recubre en primer lugar una composición compuesta por un aglutinante y un disolvente y sustancialmente exenta de óxido de metal fotocatalítico y precursor de óxido de metal fotocatalítico seguido de recubrimiento de una composición de recubrimiento fotocatalizadora que comprende el óxido de metal fotocatalítico y/o el precursor de óxido de metal fotocatalítico o una composición de recubrimiento fotocatalizadora que comprende el óxido de metal fotocatalítico y/o el precursor de óxido de metal fotocatalítico y el aglutinante. Cuando se contempla un desarrollo satisfactorio del oxígeno no reticulado, se recubre preferiblemente en primer lugar una composición de recubrimiento fotocatalizadora seguida del recubrimiento de una composición compuesta por un aglutinante y un disolvente formando una estructura de recubrimiento apilada o multicapa. La Fig. 2 es un diagrama esquemático que muestra un material funcional según esta realización. Se recubre una capa 2a de composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre un sustrato 1, y se recubre una capa 4a compuesta por un aglutinante y un disolvente sobre la capa 2a (Fig. 2 (a)). Tras el recubrimiento rápido, se lleva la capa de composición de recubrimiento fotocatalizadora 2a a una capa fina 2b, que confiere actividad fotocatalítica al sustrato 1, mientras que la capa 4a se lleva a una capa 4b que tiene oxígeno no reticulado y contribuye al desarrollo de la naturaleza hidrófila. Por tanto, se obtiene un material funcional 3 que tiene actividad fotocatalítica (Fig. 2(b)).

(d) Calentamiento rápido

Se somete entonces la superficie del sustrato recubierta con la composición de recubrimiento fotocatalizadora a un calentamiento rápido. Como se usa en la presente memoria, el término "calentamiento rápido" significa calentar durante un periodo de tiempo tal que, aunque el calor se reparte regularmente por la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre el sustrato, la temperatura de todo el sustrato no alcance todavía la temperatura del recubrimiento sobre la superficie del sustrato. Por lo tanto, el calentamiento rápido se lleva a cabo aplicando intensamente calor solo a la superficie del sustrato.

Según una realización preferida de la presente invención, el calentamiento rápido se lleva a cabo calentando la superficie del sustrato a 100 a 800 °C, más preferiblemente a 150 a 600 °C. Adicionalmente, como se describe anteriormente, el tiempo de calentamiento es tal que la temperatura de todo el sustrato no alcance todavía la temperatura anterior. Más específicamente, el tiempo de calentamiento rápido es de aproximadamente 2 a 60 s, más

preferiblemente de 5 a 30 s. Calentar rápidamente la superficie del sustrato a la temperatura anterior puede lograr la producción de un material funcional que tiene actividad fotocatalítica satisfactoria con alta eficacia. Esto es particularmente debido a que el calentamiento al intervalo de temperatura anterior da como resultado la formación de oxígeno no reticulado con alta eficacia, lo que es muy ventajoso desde el punto de vista del desarrollo de la hidrofiliía. Adicionalmente, puesto que todo el sustrato no alcanza una alta temperatura, puede prevenirse eficazmente la rotura o fisuración debidas a choque térmico durante la elevación de temperatura. Adicionalmente, en el momento de enfriar, pueden prevenirse eficazmente fenómenos similares.

Según una realización preferida de la presente invención, la temperatura de calentamiento se mantiene constante durante el calentamiento rápido. Según una realización preferida de la presente invención, la temperatura de la atmósfera en la que se dispone el sustrato durante el calentamiento rápido es preferiblemente de 100 a 1.000 °C.

Según la presente invención, se lleva a cabo el calentamiento rápido usando medios de calentamiento cuyo valor de calentamiento por área unitaria no es menor de 120 MJ/m²·h, preferiblemente no es menor de 400 MJ/m²·h.

El sustrato rápidamente calentado se enfría entonces, proporcionando un material funcional final. Según una realización preferida de la presente invención, el enfriamiento puede llevarse a cabo rápidamente.

15 Aparato para producir material funcional

Se describe también en la presente memoria un aparato adecuado para producir el material funcional.

La Fig. 3 es una vista explicativa del aparato para producir un material funcional. En el aparato mostrado en el dibujo, el aparato se proporciona continuamente desde un aparato para producir sustrato. El aparato para producir la denominada "alfarería" como sustrato comprende un dispositivo de conformación 5, un dispositivo de barnizado 6 y un dispositivo de cocción 7. El aparato comprende un dispositivo 8 para recubrir una composición de recubrimiento fotocatalizadora, un dispositivo de calentamiento rápido 9 y un dispositivo de enfriamiento 10. El aparato para producir un sustrato se proporciona de forma continua al aparato. Adicionalmente, se proporciona un dispositivo de transporte 16 de modo que el sustrato pueda transportarse continuamente a través de cada dispositivo y entre dispositivos. Por lo tanto, puede seleccionarse apropiadamente el aparato para producir un sustrato, que comprende un dispositivo de conformación de sustrato 5, un dispositivo de barnizado 6 y un dispositivo de cocción 7, y puede tener otra construcción según el sustrato al que se aplique el proceso de la presente invención. El aparato no está limitado a un aparato que comprende un dispositivo de recubrimiento 8 para recubrir una composición de recubrimiento fotocatalizadora, un dispositivo de calentamiento rápido 9 y un dispositivo de enfriamiento 10, y conlleva un aparato como se muestra en la Fig., 3, que puede producir continuamente un material funcional que tiene actividad fotocatalítica desde la producción de un sustrato.

Se conforma un sustrato en el dispositivo de conformación 5 mostrado en el dibujo. El sustrato se recubre con un barniz mediante el dispositivo de barnizado 6 y se cuece entonces en el dispositivo de cocción 7. El sustrato, que se ha cocido en el dispositivo de cocción 7, sigue teniendo una alta temperatura. Según una realización preferida de la presente invención, se recubre la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre el sustrato cuando el sustrato sigue todavía en un cierto estado de temperatura alta.

La construcción del dispositivo de recubrimiento 8 mostrado en el dibujo puede variar dependiendo de los procedimientos de recubrimiento seleccionados. Por ejemplo, cuando se selecciona el recubrimiento por pulverización, el dispositivo de recubrimiento comprende un dispositivo para pulverizar la composición de recubrimiento fotocatalizadora.

La Fig. 4 es un diagrama esquemático que muestra la estructura del dispositivo de calentamiento rápido 9 mostrado en la Fig. 3. El dispositivo de calentamiento rápido 9 comprende básicamente un elemento de calentamiento 21, un material termorresistente 22 proporcionado para cubrir el elemento de calentamiento 21 y para conformar un espacio de calentamiento, un medio transportador 16 para mantener el sustrato 23 para calentar dentro del espacio de calentamiento y transportar el sustrato 23 en la dirección indicada por la flecha A, un puerto de entrada de transporte 24 para transportar el sustrato al espacio de calentamiento y un puerto de salida de transporte 25 para transportar el sustrato fuera del espacio de calentamiento.

El elemento de calentamiento 21 no está particularmente limitado, a condición de que pueda calentar rápidamente el sustrato. Los elementos de calentamiento utilizables en la presente memoria incluyen elementos de calentamiento eléctricos y elementos de calentamiento que queman un gas u otro combustible generando calor. Como se describe anteriormente, el calentamiento rápido se lleva a cabo usando medios de calentamiento cuyo valor de calentamiento por área unitaria no es menor de 120 MJ/m²·h, preferiblemente no menor de 400 MJ/m²·h. Por lo tanto, el elemento de calentamiento puede generar el valor de calentamiento anterior. La distancia de la superficie del sustrato al elemento de calentamiento puede determinarse apropiadamente de modo que se aplique al sustrato un valor de calentamiento satisfactorio para un calentamiento rápido. La distancia es de 5 a 300 mm. Por lo tanto, se proporciona el elemento de calentamiento de modo que la distancia entre el elemento de calentamiento y el sustrato sea fija o variable en el intervalo anterior.

Como se describe anteriormente, preferiblemente la temperatura de calentamiento se mantiene sustancialmente constante durante el calentamiento rápido. Por lo tanto, preferiblemente el espacio de calentamiento del dispositivo de calentamiento rápido se aísla satisfactoriamente por un material aislante 22 y no experimenta la influencia de la pérdida de calor por el puerto de entrada de transporte 24 y el puerto de salida de transporte 25. El puerto de entrada de transporte 24 y el puerto de salida de transporte 25 pueden estar siempre en estado abierto como se muestra en la Fig. 4. Como alternativa, el puerto de entrada de transporte 24 puede construirse de modo que el puerto 24 esté habitualmente cerrado, mientras que el puerto 24 está abierto cuando el sustrato se transporta al dispositivo de calentamiento rápido. Igualmente, el puerto de salida de transporte 25 puede construirse de modo que el puerto 25 esté abierto cuando el sustrato se transporta fuera del dispositivo de calentamiento rápido. La longitud de la región donde la temperatura de calentamiento rápido se mantiene sustancialmente constante puede determinarse apropiadamente. La longitud sería generalmente de 5 cm a 30 m.

La construcción del dispositivo de transporte 16 no está particularmente limitada a condición de que el dispositivo pueda mantener el sustrato dentro del espacio de calentamiento y transportarlo a través del espacio de calentamiento. El dispositivo transportador 16 es preferiblemente una cinta transportadora o rodillo transportador. Según una realización preferida de la presente invención, para obtener una buena conducción térmica en el espacio de calentamiento, el dispositivo transportador 16 se construye de modo que el espacio de calentamiento no esté excesivamente repartido térmicamente. Por ejemplo, el medio transportador es preferiblemente una cinta transportadora de una cinta porosa termorresistente que tiene una abertura porcentual de superficie de no menos de un 20 % o un rodillo transportador de un grupo de rodillos termorresistentes. Adicionalmente, según una realización preferida de la presente invención, el medio transportador es una cinta transportadora de una trama termorresistente que tiene un tamaño de malla de hasta 50 mm x 40 mm o un rodillo transportador de un grupo de rodillos termorresistentes continuos que tienen una separación de 1 a 300 mm.

La superficie del sustrato calentado rápidamente se enfría por el dispositivo de enfriamiento 10 hasta temperatura ambiente. En este dispositivo, se dispone el sustrato en una atmósfera a temperatura ambiente y se enfría la superficie del mismo a temperatura ambiente. A condición de que la temperatura de la superficie del sustrato pueda reducirse a temperatura ambiente, este dispositivo de enfriamiento puede construirse de modo que el sustrato entre simplemente en contacto con aire a temperatura ambiente para reducir la temperatura de la superficie del sustrato. Como alternativa, el dispositivo puede construirse de modo que se sople forzosamente contra el sustrato aire a temperatura ambiente o aire que tiene una temperatura ligeramente mayor o menor a la temperatura ambiente, para reducir la temperatura de la superficie del sustrato. A este respecto, debería observarse que con el enfriamiento rápido existe el temor de crear una fisuración o similar sobre la superficie del material funcional. Por lo tanto, preferiblemente el enfriamiento se lleva a cabo a la velocidad mayor posible con precaución de no crear fisuración ni otro fenómeno desfavorable.

La Fig. 5 muestra un aparato proporcionado con un dispositivo de precalentamiento para precalentar la superficie del sustrato antes de recubrir con la composición de recubrimiento fotocatalizadora. El dispositivo de precalentamiento puede calentar la superficie del sustrato y elevar la temperatura de la superficie del sustrato a una temperatura suficientemente alta para recubrir regularmente con la composición de recubrimiento fotocatalizadora. En el aparato mostrado en la Fig. 5, se proporciona un dispositivo de precalentamiento 11 antes del dispositivo de recubrimiento 8. Como se describe anteriormente, preferiblemente se calienta la superficie del sustrato por este dispositivo de precalentamiento a una temperatura de 20 a 400 °C. Es rutinario que el aparato mostrado en la Fig. 3, que comprende un dispositivo de moldeo de sustrato 5, un dispositivo de barnizado 6 y un dispositivo de cocción 7, pueda conectarse antes que el dispositivo de precalentamiento 11. Sin embargo, a este respecto, puesto que el sustrato calentado en el dispositivo de cocción 7 sigue teniendo una alta temperatura, cuando el material funcional que tiene actividad fotocatalítica se produce continuamente a partir de la producción de sustrato, la provisión de este dispositivo de precalentamiento es generalmente innecesaria. Por lo tanto, el dispositivo de precalentamiento sería generalmente necesario cuando el sustrato se produzca separadamente y por ello no tenga una temperatura satisfactoria.

Adicionalmente, se proporciona en el aparato mostrado en la Fig. 5 un dispositivo de secado 12 para secar el sustrato recubierto con la composición de recubrimiento fotocatalizadora mediante el dispositivo de recubrimiento 8, antes del dispositivo de calentamiento rápido 9. Este dispositivo de secado 12 comprende medios de soplado de aire o medios de calentamiento para retirar el agua o componente disolvente en exceso de la superficie del sustrato. En el aparato mostrado en la Fig. 5, el dispositivo de calentamiento rápido 9 y el dispositivo de enfriamiento 10 pueden ser idénticos respectivamente a los mostrados en la Fig. 3

EJEMPLOS

Ejemplo 1

(a) Preparación de composición de recubrimiento fotocatalizadora

Al comienzo, se mezclaron conjuntamente un sol de titanio (nombre comercial: STS-21, fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.), un sol de sílice (nombre comercial: Snowtex S, fabricado por Nissan Chemical Industry Ltd.) y silicato de litio (nombre comercial: Lithium Silicate 35, fabricado por The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.). Se

añadieron a la mezcla una solución acuosa de nitrato de plata al 1 % en una cantidad de 1 parte en peso basada en 1 parte en peso de óxido de titanio y una solución acuosa de acetato de cobre al 0,3 % en una cantidad de 2 partes en peso basada en 1 parte en peso de óxido de titanio, seguido de irradiación con luz ultravioleta (intensidad de la luz ultravioleta de aproximadamente 1 mW/cm^2) durante 4 h, durante cuyo tiempo se agitó la solución para irradiar satisfactoriamente la solución con luz ultravioleta. Por tanto, se preparó un sol mixto como composición de recubrimiento fotocatalizadora que estaba compuesto por: sol de titanio con plata y cobre soportados sobre un fotocatalizador de óxido de titanio; un sol de sílice y un silicato de litio. La concentración final en el sol mixto era de 0,2 % en peso para el sol de titanio (contenido de sólidos 0,1 %), 0,3 % en peso para el sol de sílice y 0,4 % en peso para silicato de litio.

10 (b) Preparación de sustrato

En un aparato mostrado en la Fig. 3, se comprimió un material de partida para cerámica en un dispositivo de conformación 5 para preparar un cuerpo. Se recubrió un barniz sobre la superficie del cuerpo en el dispositivo de barnizado 6. Se pasó el cuerpo recubierto a través de un horno de solera sobre rodillo como dispositivo de cocción 7 mantenido a una temperatura de cocción de $1.150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 40 min para efectuar la cocción. Se obtuvo así una baldosa.

15 (c) Producción de material funcional

En un aparato mostrado en la Fig. 3, cuando la temperatura de la baldosa llegó a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a la salida del horno de solera sobre rodillo, se recubrió por pulverización la composición de recubrimiento fotocatalizadora preparada anteriormente mediante un dispositivo de recubrimiento 8 sobre la superficie de la baldosa. La cobertura de la composición de recubrimiento fotocatalizadora era de 15 g/m^2 . Puesto que la temperatura de la baldosa era tan alta como $150 \text{ }^\circ\text{C}$, se evaporó instantáneamente el agua en exceso. Como resultado, se apiló regularmente solo materia sólida sobre la superficie de la baldosa, formando una capa fina de aproximadamente $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de grosor.

Se transportó entonces la baldosa a un horno como dispositivo de calentamiento rápido proporcionado continuamente desde el dispositivo de recubrimiento 8. El horno tenía elementos de calentamiento dispuestos densamente sobre la parte superior del interior del mismo. La temperatura de la atmósfera del horno era de aproximadamente 800 a $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor de calentamiento por área unitaria en el horno era de aproximadamente $1600 \text{ MJ/m}^2\cdot\text{h}$ y el área de calentamiento era de $30 \text{ cm} \times 150 \text{ cm}$. El tiempo de residencia de la baldosa en el horno era de aproximadamente 30 s, y el tiempo durante el cual se había dispuesto la baldosa bajo los elementos de calentamiento era de aproximadamente 10 s. El calentamiento rápido permitía que la capa fina formada sobre la superficie de la baldosa se fijara completamente sobre la superficie de la baldosa.

La superficie de la baldosa transportada fuera del horno tenía una temperatura aumentada de 300 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se introdujo la baldosa en un dispositivo de enfriamiento donde se pulverizó la baldosa con aire frío soplado por arriba y por debajo de la baldosa. Se enfrió la baldosa a $100\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el periodo de tiempo durante el cual la baldosa recorrió 3 m a través del dispositivo de enfriamiento.

La baldosa como material funcional así obtenido tenía actividad fotocatalítica y alta actividad de descomposición, tal como actividad antimicrobiana, actividad antiincrustación y actividad desodorante, y adicionalmente era hidrófila. La capa fina conformada sobre la superficie de la baldosa era una capa fuerte que tenía una resistencia (dureza) de no menos de 4 en términos de dureza de Mohr y poseía unas excelentes resistencia a la abrasión y resistencia química.

Se determinó el calor de humectación de la capa fina por agua y se encontró que era tan alto como $0,5 \text{ N/m}$, sugiriendo que la capa fina tenía una hidrofilia satisfactoria. El calor de humectación se considera una medida de la humectabilidad por un disolvente, y un calor de humectación más alto significa que la humectabilidad por disolvente es alta.

Ejemplo 2

(a) Preparación de la composición de recubrimiento fotocatalizadora

Se preparó una composición de recubrimiento fotocatalizadora de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1 parte en peso de solución acuosa de acetato de cobre al 3 % en lugar de 1 parte en peso de solución acuosa de nitrato de plata al 1 % y 2 partes en peso de solución acuosa de acetato de cobre al 0,3 %.

(b) Preparación de sustrato

Se preparó una baldosa grande ($0,9 \text{ m} \times 1,8 \text{ m}$) de la misma manera que en el ejemplo 1. Específicamente, se extruyó el material de partida para cerámica mediante un dispositivo de conformación 15 en el aparato mostrado en la Fig. 3 para preparar un cuerpo. Se recubrió un barniz sobre la superficie del cuerpo mediante un dispositivo de barnizado 6. Se pasó el cuerpo recubierto a través de un horno de solera sobre rodillo como dispositivo de cocción 7 mantenido a una temperatura de cocción de $1,150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 3 h, efectuando la sinterización. Se obtuvo así una baldosa grande.

(c) Producción de material funcional

En un aparato mostrado en la Fig. 3, cuando la temperatura de la baldosa llegó a 80 °C, se recubrió por pulverización la composición de recubrimiento fotocatalizadora usada en el ejemplo 1 sobre la superficie de la baldosa mediante un dispositivo de recubrimiento 8. La cobertura de la composición de recubrimiento fotocatalizadora era de 15 g/m². Puesto que la temperatura de la baldosa era tan alta como 80 °C, se evaporó instantáneamente el agua en exceso. Como resultado, se apiló regularmente solo materia sólida sobre la superficie de la baldosa, formando una capa fina de aproximadamente 0,1 µm de grosor.

Se transportó entonces la baldosa a un horno como dispositivo de calentamiento rápido proporcionado continuamente desde el dispositivo de recubrimiento 8. El horno tenía elementos de calentamiento dispuestos densamente en la parte superior del interior del mismo. La temperatura de la atmósfera del horno era de aproximadamente 800 a 1.000 °C, el valor de calentamiento por área unitaria en el horno era de aproximadamente 1.600 MJ/m²·h y el área de calentamiento era de 1,5 m x 28 m. El tiempo de residencia de la baldosa en el horno era de aproximadamente 60 s, y el tiempo durante el cual se había dispuesto la baldosa bajo los elementos de calentamiento era de aproximadamente 50 s. El calentamiento rápido permitía que la capa fina formada sobre la superficie de la baldosa se fijara completamente sobre la superficie de la baldosa.

La superficie de la baldosa transportada fuera del horno tenía una temperatura aumentada de 200 a 250 °C. Posteriormente, se introdujo la baldosa en un dispositivo de enfriamiento donde se pulverizó la baldosa con agua. En el dispositivo de enfriamiento, se enfrió la baldosa a 100-150 °C durante el periodo de tiempo durante el cual la baldosa recorrió 10 m a través del dispositivo de enfriamiento.

La baldosa como material funcional así obtenido tenía actividad fotocatalítica y altas actividades de descomposición, tales como actividad antimicrobiana, actividad antiincrustación y actividad desodorante, y adicionalmente era hidrófila. La capa fina formada sobre la superficie de la baldosa era una capa fuerte que tenía una resistencia (dureza) de no menos de 4 en términos de dureza de Mohr y poseía unas excelentes resistencia a la abrasión y resistencia química.

25 Ejemplo 3

(a) Preparación de la composición de recubrimiento fotocatalizadora

Se diluyeron alcóxido de titanio (tetraisopropóxido de titanio) y ortosilicato de tetraetilo con alcohol isopropílico para preparar una composición de recubrimiento fotocatalizadora que tenía una concentración de alcóxido de titanio de 5 % en peso y una concentración de ortosilicato de tetraetilo de 1 % en peso.

30 (b) Sustrato

Se proporcionó una placa de vidrio que tenía un tamaño de 1 m x 1 m como sustrato.

(c) Producción de material funcional

Se produjo material funcional usando el mismo aparato que el mostrado en la Fig. 5, excepto porque, en lugar de la provisión de un par de dispositivo de recubrimiento 8 y dispositivo de secado 12, se proporcionaron como alternativa el dispositivo de recubrimiento 8 y el dispositivo de secado 12 en tres pares. Al comienzo, se calentó la placa de vidrio a una temperatura de superficie de 40 °C en un dispositivo de precalentamiento 11 mantenido a una temperatura de 40 °C. Se recubrió por pulverización la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la superficie de la placa de vidrio. La cobertura era de 5 g/m². Puesto que la temperatura del sustrato de vidrio era tan baja como de 40 °C, es menos probable se evaporen agua y alcohol. Por esta razón, después de recubrir la composición de recubrimiento fotocatalizadora, se secó el recubrimiento a 100 °C. Se repitió tres veces el recubrimiento seguido de secado. Esto permitía que se apilara regularmente solo materia sólida sobre la superficie de la placa de vidrio, formando una capa fina de aproximadamente 0,1 µm de grosor.

A continuación, se transportó la placa de vidrio con una capa fina formada sobre la misma a un horno como dispositivo de calentamiento rápido 9 proporcionado continuamente desde el último dispositivo de secado 12. El horno tenía elementos de calentamiento dispuestos densamente sobre la parte superior del interior del mismo. La temperatura de la atmósfera del horno era de aproximadamente 550 °C. El tiempo de residencia de la placa de vidrio en el horno era de aproximadamente 2 s. El calentamiento rápido permitía que la capa fina formada sobre el sustrato de vidrio se fijara completamente sobre la superficie de la placa de vidrio.

La superficie de la placa de vidrio transportada fuera del horno tenía una temperatura aumentada de 250 a 350 °C. Posteriormente, se introdujo la placa de vidrio con una capa fina fijada sobre la misma en un dispositivo de enfriamiento, donde se sopló aire contra la placa de vidrio. En el dispositivo de enfriamiento, se enfrió la placa de vidrio a 50-150 °C durante el periodo de tiempo durante el cual la placa de vidrio recorrió 3 m a través del dispositivo de enfriamiento.

El material funcional así obtenida tenía una alta lisura superficial, actividad fotocatalítica, alta actividad de degradación y alta hidrofilia.

La capa fina formada sobre la superficie de la placa de vidrio era una capa fuerte que tenía una resistencia (dureza de Mohs) de no menos de 4 y poseía unas excelentes resistencia a la abrasión y resistencia química.

5 Ejemplo 4

(a) Preparación de la composición de recubrimiento fotocatalizadora

Se proporcionó la misma composición de recubrimiento fotocatalizadora usada en el ejemplo 1.

(b) Sustrato

10 Se proporcionó como sustrato una placa decorativa inorgánica que tiene sobre la misma un recubrimiento de uretano acrilado, y se proporcionó adicionalmente un recubrimiento de fluororesina como sustrato.

(c) Producción de material funcional

Se produjo un material funcional usando un aparato mostrado en la Fig. 5. Se calentó la superficie del sustrato a 60 °C en el dispositivo de precalentamiento fijado a una temperatura de 60 °C. Se recubrió por pulverización la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la superficie del sustrato. La cobertura era de 20 g/m².

15 Se transportó entonces el sustrato recubierto a un dispositivo de calentamiento rápido 9 proporcionado continuamente desde el dispositivo de secado 12. El dispositivo de calentamiento rápido era un horno de solera sobre rodillo (RHK) (temperatura de la atmósfera 250 °C). Se pasó el sustrato con recubrimiento formado sobre el mismo a través del RHK durante un periodo de aproximadamente 45 s para efectuar el calentamiento rápido. El calentamiento rápido permitía fijar completamente la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la
20 superficie de la placa decorativa inorgánica como sustrato.

El material funcional que tiene actividad fotocatalítica así obtenido tenía alta lisura superficial, actividad de descomposición y repelencia de aceite. La capa fina formada sobre el sustrato era una capa fuerte que poseía unas excelentes resistencia a la abrasión y resistencia química.

Ejemplo 5

25 (a) Preparación de la composición de recubrimiento fotocatalizadora

Al comienzo, se mezclaron conjuntamente un sol de titanio (STS-21), un sol de sílice (nombre comercial: Snowtex O, fabricado por Nissan Chemical Industry Ltd.), silicato de litio (nombre comercial: Lithium Silicate 35, fabricado por Nissan Chemical Industry Ltd.) y un tensioactivo (Kao Emulgen 707). Se añadieron a la mezcla una solución acuosa de nitrato de plata al 1 % en una cantidad de 1 parte en peso basada en 1 parte en peso de óxido de titanio y una
30 solución acuosa de acetato de cobre al 0,3 % en una cantidad de 2 partes en peso basada en 1 parte en peso de óxido de titanio, seguido de irradiación con luz ultravioleta (intensidad de luz ultravioleta de aproximadamente 1 mW/cm²) durante 4 h, durante cuyo tiempo se agitó la solución para irradiar satisfactoriamente la solución con luz ultravioleta. Por tanto, se preparó un sol mixto como composición de recubrimiento fotocatalizadora que estaba compuesta por: un sol de titanio con plata y cobre soportados sobre un fotocatalizador de óxido de titanio; un sol de
35 sílice; silicato de litio y un tensioactivo. La concentración final en el sol mixto era de 0,1 % en peso para el sol de titanio, 0,1 % en peso para el sol de sílice, 0,5 % en peso para silicato de litio y 0,001 % en peso para tensioactivo.

(b) Sustrato

Se proporcionó como sustrato vajilla de tipo Western.

(C) Producción de material funcional

40 Se produjo material funcional usando un aparato mostrado en la Fig. 5. Al comienzo, se calentó la vajilla a una temperatura superficial de 100 °C en un dispositivo de precalentamiento 11 fijado a una temperatura de 100 °C. Se recubrió por pulverización la composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la superficie de la vajilla. La cobertura era de 40 g/m². Puesto que la temperatura de la vajilla era tan alta como de 100 °C, se evaporó instantáneamente el agua. Como resultado, se apiló regularmente solo materia sólida sobre la superficie de la vajilla,
45 formando una capa fina de aproximadamente 0,4 µm de grosor.

Se transportó entonces la vajilla con una capa fina formada sobre la misma a un horno como dispositivo de calentamiento rápido 9 proporcionado continuamente desde el dispositivo de secado 12. El horno tenía elementos de calentamiento dispuestos densamente en la parte superior del interior del mismo. La temperatura de la atmósfera en el horno era de aproximadamente 800 a 1.000 °C, el valor de calentamiento por área unitaria en el horno era de
50 aproximadamente 1600 MJ/m²-h, y el área de calentamiento era de 30 cm x 150 cm. El tiempo de residencia de la

vajilla en el horno era de aproximadamente 10 s. El calentamiento rápido permitía que la capa fina formada sobre la superficie de la vajilla se fijara completamente sobre la superficie de la vajilla.

5 La superficie de la vajilla transportada fuera del horno tenía una temperatura aumentada de 250 a 300 °C. Posteriormente, se introdujo la vajilla en un dispositivo de enfriamiento, donde se sometió la vajilla a enfriamiento por chorro de aire. Se enfrió la vajilla a 50-150 °C durante el periodo de tiempo durante el cual la vajilla recorrió 3 m a través del dispositivo de enfriamiento.

10 La vajilla con una capa fina formada sobre la misma así obtenida como material funcional tenía actividad fotocatalítica y una excelente actividad antimicrobiana. Se depositó aceite de ensalada sobre el material funcional y se lavó entonces con agua. Como resultado, el aceite de ensalada depositado sobre la superficie del mismo podía retirarse fácilmente lavando solo con agua.

La capa fina formada sobre la superficie de la vajilla era una capa fuerte que tenía una resistencia (dureza) no menor de 4 en términos de dureza de Mohs y poseía unas excelentes resistencia a la abrasión y resistencia química.

Ejemplo 6

15 Se produjo material funcional usando un aparato mostrado en la Fig. 5. Al comienzo, se calentó una baldosa a una temperatura de superficie de 100 °C en un dispositivo de precalentamiento 11 fijado a una temperatura de 100 °C. Se recubrió por pulverización entonces un quelato de titanio (al 0,05 %) como composición de recubrimiento fotocatalizadora sobre la superficie de la baldosa como sustrato. Se evaporó inmediatamente el agua y se fijó la materia sólida sobre la superficie de la baldosa, formando una capa fina de aproximadamente 0,2 µm de grosor.

20 Se transportó entonces la baldosa con una capa fina formada sobre la misma en un horno como dispositivo de calentamiento rápido proporcionado continuamente desde el dispositivo de secado 12. El horno tenía elementos de calentamiento dispuestos densamente sobre la parte superior del interior del mismo. La temperatura de la atmósfera del horno era de aproximadamente 800 a 1.000 °C, el valor de calentamiento por área unitaria en el horno era de aproximadamente 1600 MJ/m²·hr y el área de calentamiento era de 30 mm x 150 mm. El tiempo de residencia de la baldosa en el horno era de aproximadamente 10 s. El calentamiento rápido permitía que la capa fina formada sobre
25 la baldosa se fijara completamente sobre la superficie de la baldosa.

La superficie de la baldosa transportada fuera del horno tenía una temperatura aumentada de 250 a 300 °C. Posteriormente, se introdujo la baldosa en un dispositivo de enfriamiento donde se sometió la baldosa a enfriamiento por chorro de aire. Se enfrió la baldosa a 50-150 °C durante el periodo de tiempo durante el cual la baldosa recorrió 3 m a través del dispositivo de enfriamiento.

30 La baldosa con una capa fina formada sobre la misma así obtenida como material funcional tenía actividad fotocatalítica y unas excelentes hidrofilia y actividad antimicrobiana.

La capa fina formada sobre la superficie de la baldosa era una capa fuerte que tenía una resistencia (dureza) de no menos de 4 en términos de dureza de Mohs y poseía unas excelentes resistencia a la abrasión y resistencia química.

Ejemplo 7

Se produjo material funcional usando el aparato mostrado en la Fig. 5. Se calentó una baldosa a una temperatura superficial de 100 a 300 °C en el dispositivo de precalentamiento. Se recubrió por pulverización un líquido de recubrimiento hidrosoluble preparado mezclando conjuntamente una cantidad predeterminada de sol de óxido de titanio, una cantidad predeterminada de silicato alcalino y una cantidad predeterminada de sol de alúmina y ajustando la mezcla a una concentración de TiO₂ de 0,2 %, una concentración de SiO₂ de 0,1 %, una concentración de Li₂O de 0,008 %, una concentración de Na₂O de 0,012 %, una concentración de B₂O₃ de 0,0015 % y una concentración de Al₂O₃ de 0,005 %, a una cobertura de 2 a 3 µg por cm² de superficie de baldosa. Se evaporó inmediatamente el agua y se fijó la materia sólida sobre la superficie de la baldosa. A continuación, se coció la baldosa con materia sólida fijada sobre la misma en el dispositivo de calentamiento rápido 9 proporcionado
45 continuamente desde el dispositivo de secado 12 en condiciones de temperatura de horno de aproximadamente 850 °C, valor de calentamiento de 1200 MJ/m²·h y área de calentamiento de 0,6 m². En este caso, la temperatura máxima de la superficie de la baldosa era de 480 °C. El tiempo de residencia de la baldosa en el horno era de aproximadamente 15 s. Como resultado, se formó una capa fina sobre la superficie de la baldosa. Se determinó la actividad fotocatalítica de la muestra de material funcional así obtenida como sigue. Se recubrió una solución de nitrato de plata al 1 % sobre la superficie de la muestra. Se dejó reposar la muestra recubierta bajo una lámpara BLB durante 5 min. Se midió entonces la diferencia de color (ΔE) y se encontró que era de aproximadamente 18. Adicionalmente, se dejó reposar la muestra bajo una lámpara BLB durante 24 h. Se midió entonces el ángulo de contacto de la muestra con agua y se encontró que era de aproximadamente 5 °.
50

Ejemplo 8

Se produjo un material funcional usando el aparato mostrado en la Fig. 5. Se calentó una baldosa a una temperatura de superficie de 200 °C en un dispositivo de precalentamiento 11. Se recubrió por pulverización una solución acuosa preparada mezclando conjuntamente un sol de óxido de titanio dopado con cobre y un silicato alcalino y ajustando la mezcla a una concentración de TiO_2 de 0,08 %, una concentración de CuO de 0,004 %, una concentración de SiO_2 de 0,3 %, una concentración de Li_2O de 0,025 %, una concentración de Na_2O de 0,04 % y una concentración de B_2O_3 de 0,005 % a una cobertura de 2 a 3 μg por cm^2 de superficie de sustrato. Se evaporó inmediatamente el agua y se fijó la materia sólida sobre la superficie de la baldosa. A continuación, se coció la baldosa con materia sólida fijada sobre la misma en el dispositivo de calentamiento rápido 9 proporcionado continuamente desde el dispositivo de secado 12 en condiciones de temperatura de horno de aproximadamente 750 °C, valor de calentamiento de 1200 $\text{MJ/m}^2\cdot\text{h}$ y área de calentamiento de 0,6 m^2 . En este caso, la temperatura máxima de la superficie de la baldosa como sustrato durante la cocción era de 350 °C. El tiempo de residencia de la baldosa en el horno era de aproximadamente 10 s. Como resultado, se formó una capa fina sobre la superficie de la baldosa. Se determinó la actividad fotocatalítica de la muestra de material funcional así obtenido como sigue. Se recubrió una solución de nitrato de plata al 1 % sobre la superficie de la muestra. Se dejó reposar la muestra recubierta bajo una lámpara BLB durante 5 min. Se midió entonces la diferencia de color (ΔE) y se encontró que era de aproximadamente 18. Adicionalmente, la superficie de la muestra tenía una alta actividad antimicrobiana.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un material funcional que tiene actividad fotocatalítica que comprende las etapas de: recubrir una composición de recubrimiento fotocatalizadora que comprende un óxido de metal fotocatalítico y/o un precursor del óxido de metal fotocatalítico sobre la superficie de un sustrato, y
- 5 calentar rápidamente la superficie del sustrato recubierto para fijar el óxido de metal fotocatalítico sobre la superficie del sustrato, **caracterizado por que:**
- se lleva a cabo el calentamiento rápido mediante medios de calentamiento proporcionados con un elemento de calentamiento que tiene un valor de calentamiento por área unitaria no menor de $120 \text{ MJ/m}^2 \cdot \text{hr}$, siendo la distancia entre el elemento de calentamiento y la superficie del sustrato de 5 a 300 nm y
- 10 llevándose a cabo el calentamiento rápido durante 2 a 60 s mediante suministro intensivo de energía térmica solo a la superficie del sustrato recubierto con la composición de recubrimiento fotocatalizadora.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo el calentamiento rápido calentando la superficie del sustrato a 100 a 800 °C.
3. El proceso según la reivindicación 2, en el que se lleva a cabo el calentamiento rápido calentando la superficie del sustrato a 150 a 600 °C.
- 15 4. El proceso según la reivindicación 3, en el que, durante el calentamiento rápido, se dispone el sustrato en una atmósfera a 100 a 1.000 °C.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, durante el calentamiento rápido, se mantiene sustancialmente constante la temperatura de calentamiento.
- 20 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se precalienta la superficie del sustrato antes del recubrimiento de la composición de recubrimiento fotocatalizadora.
7. El proceso según la reivindicación 6, en el que se lleva a cabo el precalentamiento calentando la superficie del sustrato a 20 a 400 °C.
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se seca el sustrato recubierto con la composición de recubrimiento fotocatalizadora antes del calentamiento rápido.
- 25 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se enfría entonces rápidamente la superficie del sustrato calentado rápidamente.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el óxido de metal fotocatalítico se selecciona del grupo consistente en TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y V_2O_5 .
- 30 11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el precursor del óxido de metal fotocatalítico es un compuesto que contiene al menos un metal seleccionado del grupo consistente en titanio, cinc, estaño, estroncio, wolframio, bismuto, hierro y vanadio y, tras el calentamiento rápido, se convierte en el óxido de metal fotocatalítico.
- 35 12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la composición de recubrimiento fotocatalizadora comprende adicionalmente un aglutinante.
13. El proceso según la reivindicación 12, en el que el aglutinante comprende: al menos un miembro seleccionado del grupo consistente en partículas de óxido inorgánico, precursores de película de resina de silicona capaces de formar películas de resina de silicona y precursores de película de sílice capaces de formar películas de sílice, y un disolvente.
- 40 14. El proceso según la reivindicación 12, en el que el aglutinante comprende: un miembro seleccionado del grupo consistente en silicio, aluminio, potasio, litio, sodio, cesio, calcio, magnesio, titanio, fósforo, boro, circonio, rubidio, francio, itrio, hafnio, lantánidos y compuestos de dichos elementos; y
- un silicato alcalino representado por la fórmula $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ en la que Me representa un metal alcalino.
- 45 15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que se recubre una composición de recubrimiento fotocatalizadora idéntica una pluralidad de veces sobre la superficie del sustrato formando un recubrimiento apilado o multicapa o, como alternativa, se proporciona una pluralidad de composiciones de recubrimiento fotocatalizadoras diferentes seguido del recubrimiento sucesivo de la pluralidad de composiciones de recubrimiento fotocatalíticas sobre la superficie del sustrato, formando un recubrimiento apilado o multicapa.

- 5 **16.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las etapas de: proporcionar al menos una composición de recubrimiento que comprende un aglutinante y sustancialmente exenta de óxido de metal fotocatalítico y el precursor del óxido de metal fotocatalítico y una composición de recubrimiento fotocatalizadora que comprende el óxido de metal fotocatalítico y/o el precursor de óxido de metal fotocatalítico o una composición de recubrimiento fotocatalizadora que comprende el óxido de metal fotocatalítico y/o el precursor del óxido de metal fotocatalítico y el aglutinante;
- recubrirlas sobre la superficie del sustrato, formando un recubrimiento multicapa; y
- calentar entonces rápidamente el conjunto.
- 10 **17.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la composición de recubrimiento fotocatalizadora comprende adicionalmente un metal y/o un óxido de metal seleccionado de plata, cobre, cinc, metales del grupo del platino y óxidos de dichos metales.
- 18.** El proceso según la reivindicación 17, en el que el metal y el óxido de metal están presentes, en estado soportado, sobre la superficie del óxido de metal fotocatalítico.
- 15 **19.** El proceso según la reivindicación 18, en el que el metal y el óxido de metal se han soportado sobre la superficie del óxido de metal fotocatalítico mediante fijación por fotorreducción usando irradiación con luz ultravioleta.
- 20.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la concentración de óxido de metal fotocatalítico y/o el precursor de óxido de metal fotocatalítico en la composición de recubrimiento fotocatalizadora es de 0,001 a 35 % en peso en una base sólida.
- 20 **21.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la composición de recubrimiento fotocatalizadora contiene el aglutinante en una cantidad de 0,001 a 100 partes en peso basada en una parte en peso de óxido de metal fotocatalítico y de precursor de óxido de metal fotocatalizador.
- 22.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la composición de recubrimiento fotocatalizadora contiene el aglutinante a una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso basada en una parte en peso de óxido de metal fotocatalítico y de precursor del óxido de metal fotocatalítico.
- 25 **23.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que el sustrato está compuesto por un metal, un material inorgánico, un material orgánico o un material combinado de los mismos.
- 24.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que el material funcional que tiene actividad fotocatalítica es un material de interiores o exteriores.
- 30 **25.** El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en el que el material funcional que tiene actividad fotocatalítica es una baldosa, un material sanitario, una vajilla, un panel de silicato de calcio, un material de construcción, un sustrato de cerámica, un material semiconductor, un aislante, un vidrio o un espejo.

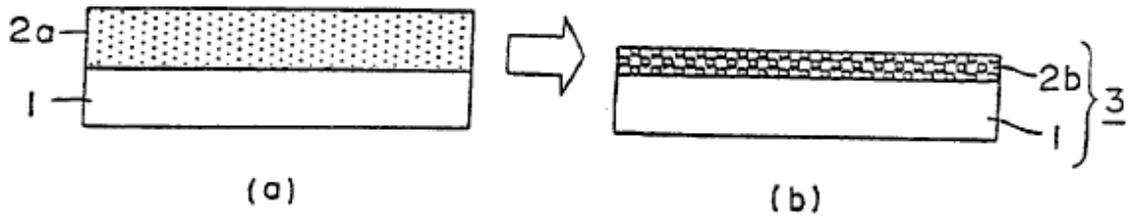


FIG. 1

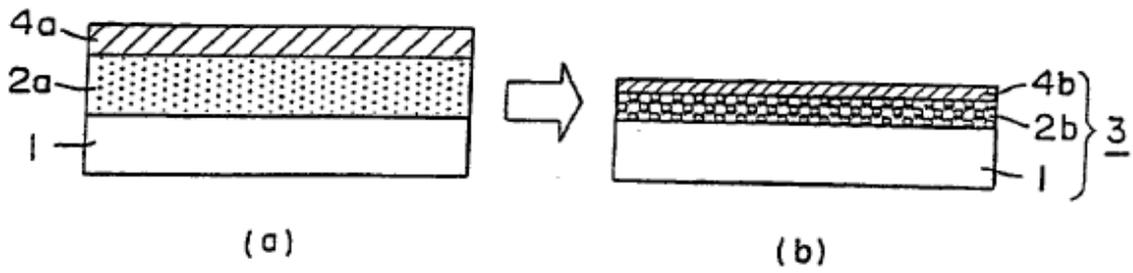


FIG. 2

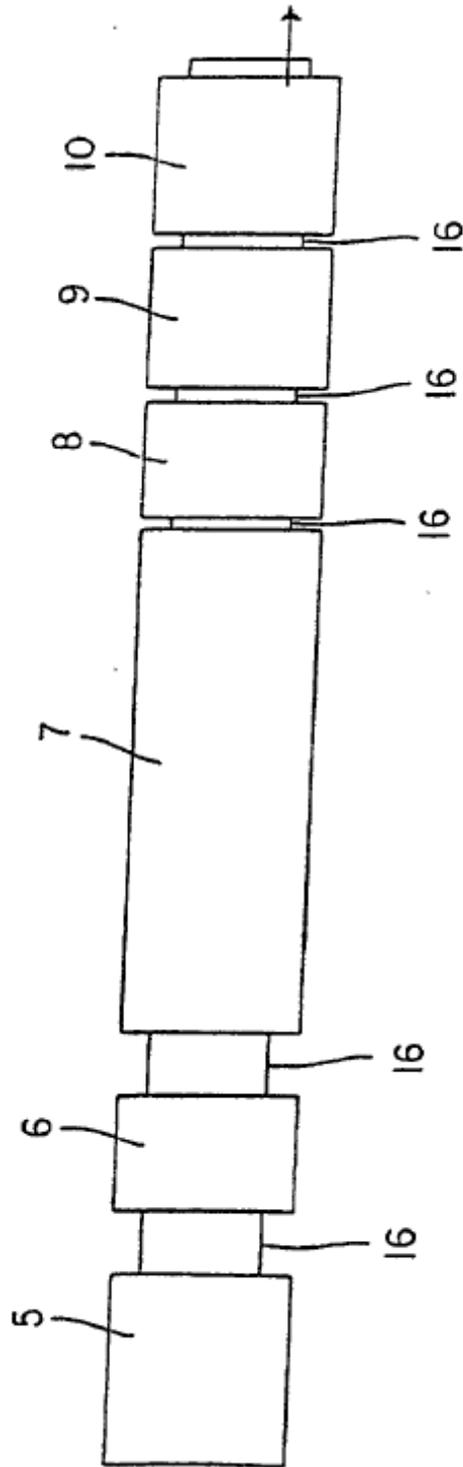


FIG. 3

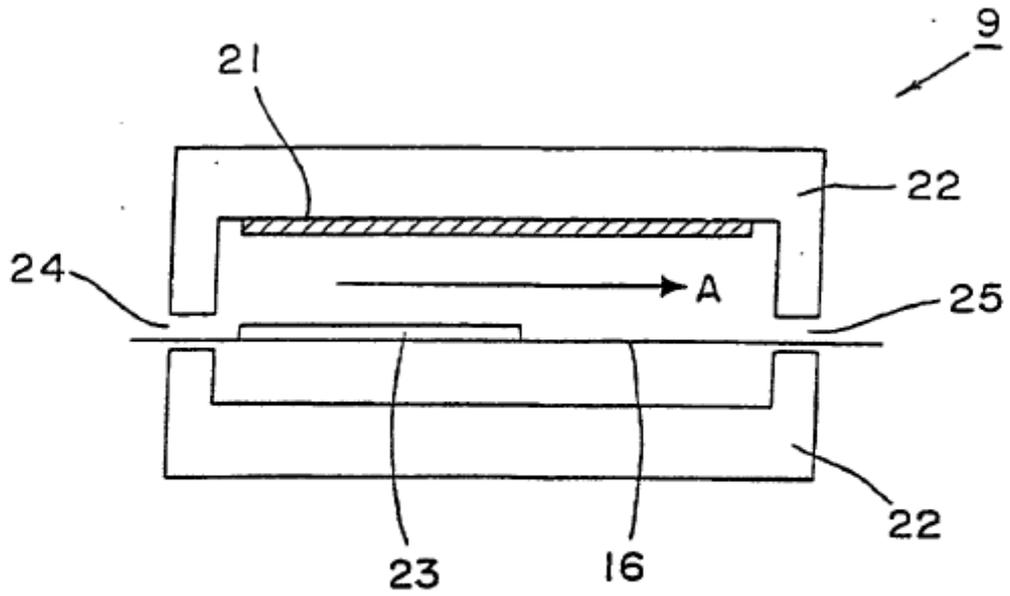


FIG. 4

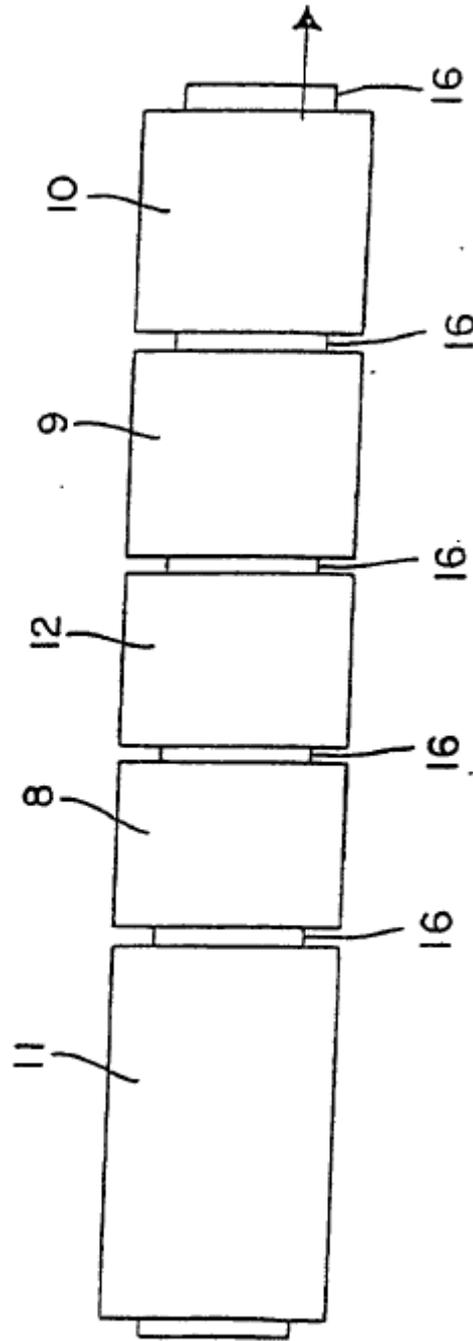


FIG. 5