

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 807**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
A47G 1/00 (2006.01)
C03C 17/23 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)
C03C 17/25 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.1996 E 06010083 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 1712530**

54 Título: **Procedimiento de limpieza de un sustrato que tiene una superficie ultrahidrófila y fotocatalítica**

30 Prioridad:

20.03.1995 JP 9942595
06.04.1995 JP 11760095
14.06.1995 JP 18201995
14.06.1995 JP 18202095
08.07.1995 JP 20501995
09.11.1995 JP 32616795
22.12.1995 JP 35464995

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAYAKAWA, MAKOTO;
KOJIMA, EIICHI;
NORIMOTO, KEIICHIRO;
MACHIDA, MITSUYOSHI;
KITAMURA, ATSUSHI;
WATANABE, TOSHIYA;
CHIKUNI, MAKOTO;
FUJISHIMA, AKIRA y
HASHIMOTO, KAZUHITO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 807 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 de limpieza de un sustrato que tiene una superficie ultrahidrófila y fotocatalítica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere, en general, a la técnica de hacer y mantener una superficie de un sustrato altamente hidrófila. Más particularmente, la presente invención concierne a la técnica en la que la superficie de un edificio, panel de ventana, máquina o artículo se vuelve altamente hidrófila para, de este modo, permitir la autolimpieza o facilitar la limpieza de la superficie.

Técnica antecedente

10 En los campos de la arquitectura y la pintura, se ha señalado que la polución ambiental creciente tiende a acelerar inadvertidamente el ensuciado, contaminación o incrustaciones de los materiales de construcción exteriores, construcciones exteriores y los recubrimientos de los mismos.

15 A este respecto, la suciedad y partículas de polvo transportados por el aire se dejan caer en condiciones de tiempo despejado y se depositan en techos y paredes exteriores de edificios. Cuando llueve, los depósitos se lavan por el agua de lluvia y se causa que fluyan a lo largo de las paredes exteriores de los edificios. Además, las suciedades transportadas por el aire se capturan por la lluvia y se transportan de este modo a fluir hacia abajo de las paredes externas del edificio y construcciones exteriores y edificios al aire libre. Por estas razones, se causa que las sustancias contaminantes se adhieran a la superficie a lo largo de los caminos del agua de lluvia. A medida que la superficie se seca, aparecerá sobre la superficie un patrón rayado de suciedad, mancha o borrón.

20 La suciedad o mancha así formada sobre los materiales de construcción exteriores y el recubrimiento de los mismos consiste en sustancias contaminantes que incluyen productos de combustión tales como negro de carbón, suciedad de ciudad y sustancias inorgánicas tales como partículas de arcilla. La diversidad de las sustancias de ensuciado se considera complicada para efectuar las contramedidas antiensuciado (Yoshinori KITSUTAKA "Accelerated Test Method For Soiling on Finishing Materials of External Walls", Bulletin of Japan Architecture Society, vol. 404 (oct. 1989), páginas 15-24).

25 Hasta la fecha, se ha considerado comúnmente en la técnica que las pinturas que repelen el agua tales como aquellas que contienen politetrafluoroetileno (PTFE) son deseables para evitar ensuciado o embarrado de los materiales de construcción exteriores y similares. Recientemente, sin embargo, se ha señalado que, con el fin de hacer frente a suciedad de ciudad que contienen una gran cantidad de componentes oleofílicos, es más deseable volver la superficie de los recubrimientos tan hidrófila como sea posible (documento "Highpolymer", vol. 44, mayo de 30 1995, página 307).

De acuerdo con lo anterior, se ha propuesto en la técnica recubrir un edificio con un copolímero de injerto hidrófilo (periódico "Daily Chemical Industry", 30 de enero, 1995). Según se informa, la película de recubrimiento presenta una hidrofiliidad de 30-40 ° en términos del ángulo de contacto con el agua.

35 Sin embargo, en vista del hecho de que los polvos inorgánicos, que pueden estar representados típicamente por minerales de arcilla, tienen un ángulo de contacto con el agua que varía de 20 ° a 50 ° de tal forma que tienen afinidad por el polímero de injerto que tiene un ángulo de contacto con el agua de 30-40 °, se considera que tales polvos inorgánicos son aptos para adherirse a la superficie del copolímero de injerto y así, el recubrimiento no es capaz de evitar ensuciado o contaminación por polvo inorgánico.

40 También están disponibles en el mercado diversas pinturas hidrófilas que comprenden resina acrílica, resina de silicona acrílica, silicona acuosa, copolímeros de bloque de resina de silicona y resina acrílica, resina de acrilostireno, óxidos de etileno de ácido graso de sorbitán, ésteres de ácido graso de sorbitán, acetatos de uretano, uretano reticulado de policarbonatodiol y/o poliisocianato, o polímeros reticulados de alquilésteres de poliácrilato. Sin embargo, dado que el ángulo de contacto con el agua de estas pinturas hidrófilas es tan grande como 50-70°, no son adecuadas para evitar de forma efectiva ensuciado por suciedad de ciudad que contienen gran cantidad de 45 componentes oleofílicos.

El documento EP-A-590477 divulga un material arquitectónico que tiene una base que está recubierta por una capa de óxido metálico que tiene actividad fotocatalítica. El dióxido de titanio se divulga como material fotocatalítico.

50 El documento JP-63-000042 se refiere a un producto de vidrio que tiene su superficie recubierta con una película fina de dióxido de titanio a la que se añade una cantidad mínima de Pt, Rh o Pd. Tras irradiación con luz UV generada por una lámpara de mercurio de alta presión de 500 W o una lámpara de mercurio de alta presión de 400 W, dicho producto de vidrio tiene la capacidad de mantener la superficie limpia descomponiendo rápida y automáticamente y eliminando manchas orgánicas adheridas a la superficie del vidrio.

55 De acuerdo con lo anterior, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para volver la superficie de un sustrato, por ejemplo, de edificios, vidrios de ventanas, maquinaria o artículos, altamente hidrófila para permitir de este modo autolimpieza o para facilitar la limpieza de la superficie.

Divulgación de la invención

60 Los presentes inventores han descubierto por primera vez en el mundo que, con la fotoexcitación, una superficie de un fotocatalizador se vuelve altamente hidrófila. Sorprendentemente, se ha descubierto que, con la fotoexcitación del dióxido de titanio fotocatalítico con luz ultravioleta, la superficie del mismo se vuelve altamente hidrófila hasta el grado en que el ángulo de contacto con el agua llega a ser inferior a 10 °, más particularmente inferior a 5 °, e incluso alcanza aproximadamente 0 °.

Basándose en el nuevo procedimiento precedente, la presente invención proporciona un procedimiento para limpiar un sustrato que comprende las etapas de:

preparar un sustrato recubierto con una capa compuesta por un material fotocatalítico semiconductor; y

someter dicho material fotocatalítico a fotoexcitación para de este modo volver la superficie de dicha capa hidrófila; y

- 5 aclarar dicho sustrato con agua con lo que los depósitos y/o contaminantes orgánicos que están adheridos a la superficie de dicha capa se liberan de la misma y se eliminan por lavado con agua,

en el que dicha capa comprende titania mezclada con gel de sílice.

Preferentemente, la etapa de someter dicho material fotocatalítico a fotoexcitación se lleva a cabo hasta que la humectabilidad de agua de dicha capa llega a ser menos de 10° en términos del ángulo de contacto con agua.

- 10 Tras irradiación durante un tiempo suficiente con una intensidad suficiente de una luz que tiene una longitud de onda que tiene una energía más alta que la energía de hueco de banda del semiconductor fotocatalítico, la superficie del recubrimiento fotocatalítico se vuelve altamente hidrófila para exhibir una super-hidrofilicidad. El término "super-hidrofilicidad" o "super-hidrófilo" como se usa en el presente documento se refiere a una propiedad altamente hidrófila (es decir, humectabilidad en agua) de menos de aproximadamente 10° , preferentemente menos de
- 15 aproximadamente 5° , en términos del ángulo de contacto con agua. De forma similar, el término "superhidrofilización" o "superhidrofilidad" se refiere a volver una superficie altamente hidrófila hasta el grado en el que el ángulo de contacto con agua llega a ser menos de aproximadamente 10° , más preferentemente menos de aproximadamente 5° .

- 20 El procedimiento de superhidrofilización de una superficie que resulta de la fotoexcitación de un fotocatalizador no puede explicarse actualmente con alguna seguridad. Aparentemente, la superhidrofilización fotocatalítica no es necesariamente idéntica con fotodescomposición de una sustancia que surge del proceso redox de fotocatalisis conocido hasta la fecha en el campo de fotocatalizadores. A este respecto, la teoría convencional admitida en la técnica respecto al proceso redox fotocatalítico fue que se generaron pares electrón-hueco tras fotoexcitación del fotocatalizador, los electrones así generados actúan para reducir el oxígeno de superficie para producir iones superóxido (O_2^-), los huecos actúan para oxidar los grupos hidroxilo superficiales para producir radicales hidroxilo (OH), estas especies de oxígeno altamente activas (O_2^- y OH) actúan después para descomponer una sustancia por
- 25 proceso de redox.

- Sin embargo, parece que el fenómeno de la superhidrofilización provocada por un fotocatalizador no es consistente, en al menos dos aspectos, con la comprensión y la observación convencionales respecto al proceso de
- 30 descomposición fotocatalítica de sustancias. Primero, de acuerdo con una teoría ampliamente aceptada hasta la fecha, se ha creído que, en un cierto fotocatalizador tal como rutilo y óxido de estaño, el nivel de energía de la banda de conducción no es lo suficientemente alto para promover el procedimiento de reducción de tal forma que los electrones fotoexcitados hasta la banda de conducción permanecen no usados y llegan a ser excesivos por lo que los pares electrón-hueco una vez generados por fotoexcitación sufren recombinación sin contribuir en el procedimiento de redox. En contraste, los autores de la presente invención han observado que el procedimiento de superhidrofilización por un fotocatalizador tiene lugar incluso con óxido de rutilo y óxido de estaño, como se describe más adelante.
- 35

- En segundo lugar, la sabiduría convencional era que la descomposición de sustancias debida al procedimiento redox fotocatalítico no se desarrolla a menos que el grosor de una capa fotocatalítica sea mayor de al menos 100 nm. Por
- 40 el contrario, los autores de la presente invención han encontrado que la superhidrofilización fotocatalítica tiene lugar incluso con un recubrimiento fotocatalítico que tiene un grosor del orden de varios nanómetros.

- De acuerdo con ello, se considera, aunque no es predecible con ninguna claridad, que el procedimiento de superhidrofilización causado por un fotocatalizador es un fenómeno algo diferente de la fotodescomposición de sustancias que resultan del procedimiento redox fotocatalítico. Sin embargo, como se describe más adelante, se ha observado que la superhidrofilización de una superficie no tiene lugar a menos que se irradie una luz que tenga una
- 45 energía más alta que la energía de hueco de banda. Se considera que, presumiblemente, la superficie de un recubrimiento fotocatalítico se vuelve superhidrófila como un resultado de que el agua se quimisorbió en la misma en la forma de grupos hidroxilo (OH-) sometidos a la acción fotocatalítica del fotocatalizador.

- Una vez la superficie del recubrimiento fotocatalítico se ha hecho altamente hidrófila tras fotoexcitación del fotocatalizador, la hidrofilicidad de la superficie se sustentará durante un cierto periodo de tiempo incluso si el sustrato está situado en la oscuridad. Según transcurre el tiempo, la superhidrofilicidad de la superficie se perderá gradualmente debido a los contaminantes adsorbidos en los grupos hidroxilo de superficie. Sin embargo, la superhidrofilicidad se restaurará cuando la superficie se someta de nuevo a fotoexcitación.
- 50

- Para superhidrofilizar inicialmente el recubrimiento fotocatalítico, se puede usar cualquier fuente de luz adecuada que tenga una longitud de onda más alta que la energía del hueco de banda del fotocatalizador. En el caso de titania en el que la longitud de onda de fotoexcitación pertenece al intervalo ultravioleta del espectro, la luz ultravioleta contenida en la luz solar puede usarse ventajosamente en una situación tal donde la luz solar incide en el sustrato recubierto por el recubrimiento fotocatalítico. Cuando el fotocatalizador se puede fotoexcitar en ambientes cerrados o durante la noche, se puede usar una luz artificial. En la presente invención, donde el recubrimiento fotocatalítico está
- 55 hecho de titania mezclada con sílice, la superficie del mismo puede volverse fácilmente hidrófila incluso por una radiación ultravioleta débil contenida en la luz emitida a partir de una lámpara fluorescente.
- 60

Después de que la superficie del recubrimiento fotocatalítico se ha superhidrofilizado, la superhidrofilicidad se puede mantener o renovar por una luz relativamente débil. El mantenimiento y la restauración de la superhidrofilicidad se puede llevar a cabo en un grado satisfactorio incluso por una luz ultravioleta débil contenida en la luz de lámparas de

iluminación de interiores tales como lámparas fluorescentes.

El recubrimiento fotocatalítico presenta la super-hidrofilicidad incluso si el grosor de la misma se hace extremadamente pequeño. Ello presenta una dureza suficiente y por lo tanto, el recubrimiento fotocatalítico presenta una durabilidad adecuada y una resistencia a la abrasión adecuada.

- 5 En un aspecto, esta invención proporciona un procedimiento para autolimpiarse una superficie de un sustrato en el que la superficie está superhidrofilizada y se autolimpia por precipitación de lluvia.

10 El sustrato puede incluir un miembro exterior, ventana de guillotina, miembro estructural, o cristal de ventana de un edificio; un miembro exterior o recubrimiento de un vehículo tal como automóvil, vehículo ferroviario, aeronave y embarcación; un miembro exterior, funda protectora o recubrimiento de una máquina, aparato o artículo; y un miembro exterior o recubrimiento de una señal de tráfico, diversos dispositivos de visualización y torres de publicidad, que están hechas, por ejemplo, de metal, cerámica, vidrio, plásticos, madera, piedra, cemento, hormigón, una combinación de los mismos, un laminado de los mismos, u otros materiales. La superficie del sustrato se recubre con el recubrimiento catalítico.

15 Dado que el edificio, o máquina o artículo dispuesto al aire libre, está expuesto a la luz solar durante las horas de luz, la superficie del recubrimiento fotocatalítico se volverá altamente hidrófila. Además, la superficie ocasionalmente estará sometida a precipitación de lluvia. Cada vez que la superficie superhidrofilizada recibe una precipitación de lluvia, polvos y suciedad y contaminantes depositados sobre la superficie del sustrato se eliminarán por lavado por lluvia en el que la superficie se autolavará.

20 Según la superficie del recubrimiento catalítico se vuelve altamente hidrófila hasta el grado en el que el ángulo de contacto con el agua llega a ser menos de aproximadamente 10°, preferentemente menos de aproximadamente 5°, particularmente igual a aproximadamente 0°, no solo la mugre de ciudad que contiene grandes cantidades de constituyentes oleofílicos sino también polvos inorgánicos tales como minerales arcillosos se eliminarán por lavado fácilmente de la superficie. De esta manera, la superficie del sustrato se autolimpiará y se mantendrá limpia en un alto grado bajo la acción de la naturaleza. Esto permitirá, por ejemplo, eliminar o reducir grandemente limpieza de
25 cristales de ventana de edificios elevados.

La superficie así superhidrofilizada impedirá que los contaminantes se adhieran a la superficie según el agua de lluvia cargada con contaminantes tales como polvos llevados por el aire y mugre fluye hacia abajo a lo largo del cristal. Por lo tanto, en combinación con la función de autolavado mencionada anteriormente llevada a cabo por
30 precipitación de lluvia, la superficie del edificio y similares se mantendrán casi para siempre en un alto grado de limpieza.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un recubrimiento fotocatalítico sobre una superficie de un aparato o artículo, tal como un miembro exterior o interior de un edificio, cristal de ventana, producto doméstico, taza de inodoro, bañera, lavabo, aparato de iluminación, utensilio de cocina, vajilla, pila, centro de cocción, campana de cocina y ventilador, que está hecho de metal, cerámica, vidrio, plásticos, madera, piedra, cemento, hormigón, una combinación de los mismos, un laminado de los mismos, u otros materiales y la superficie se fotoexcita según se requiera.
35

Cuando estos artículos que están ensuciados por aceite o grasa se aclaran por agua, la suciedad grasa y los contaminantes grasos se eliminarán de la superficie superhidrófila del recubrimiento fotocatalítico y se retirarán fácilmente de los mismos. De acuerdo con ello, por ejemplo, una vajilla ensuciada por aceite o grasa puede limpiarse sin recurrir a un detergente.
40

Estas características y ventajas de la invención igual que otras características y ventajas de la misma llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción:

Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 muestra el nivel de energía de la banda de valencia y la banda de conducción de varios fotocatalizadores semiconductores que pueden usarse en la presente invención;

Las figuras 2A y 2B son vistas esquemáticas de secciones transversales en una escala agrandada microscópicamente del recubrimiento fotocatalítico formado sobre la superficie de un sustrato y que muestra los grupos hidroxilo que se quimioabsorben sobre la superficie con la fotoexcitación del fotocatalizador;

La figura 8 es una gráfica que muestra los resultados de los ensayos de dureza de lápices;

50 Las figuras 3A y 3B son vistas en alzado delantera y lateral, respectivamente, de equipo de realización de pruebas de ensuciado aceleradas.

La figura 9 es una gráfica que muestra a qué grado diversas superficies que tienen diferente hidrofilicidad se ensucian por mugre de ciudad y lodo.

55 Las figuras 4-7 son gráficas que muestran el ángulo de contacto con agua frente a la razón molar de sílice en óxido de titanio mezclado con sílice;

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Se prepara un sustrato que tiene una superficie que requiere superhidrofilización y se recubre con una cubierta fotocatalítica. En el caso en el que el sustrato esté hecho de un material que resiste el calor tal como metal, cerámica y vidrio, el recubrimiento fotocatalítico se puede fijar sobre la superficie del sustrato mediante partículas

sinterizadas de un fotocatalizador tal como se describe más adelante. Alternativamente, una lámina delgada de la forma amorfa de un precursor del fotocatalizador puede formarse primero sobre la superficie del sustrato y el precursor amorfo del fotocatalizador puede después transformarse en fotocatalizador fotoactivo mediante calentamiento y cristalización.

- 5 En el caso en el que el sustrato está formado de un material no resistente al calor tal como plástico o se recubre con una pintura, el recubrimiento fotocatalítico se puede formar aplicando sobre la superficie una composición de recubrimiento resistente a la fotooxidación que contiene el fotocatalizador y curando la composición de recubrimiento, como se describe más adelante.

Fotocatalizador

- 10 El fotocatalizador usado en el recubrimiento fotocatalítico de acuerdo con la invención es óxido de titanio (TiO₂). El óxido de titanio es inofensivo, químicamente estable y disponible a un bajo coste. Además, el óxido de titanio tiene una energía de intervalo de banda alta y, por lo tanto, requiere luz ultravioleta (UV) para la fotoexcitación. Esto significa que la absorción de la luz visible no tiene lugar durante el transcurso de la fotoexcitación, de tal forma que el recubrimiento está libre del problema del coloreado que debería ocurrir de otro modo debido a un componente de color complementario. De acuerdo con esto, el óxido de titanio es particularmente adecuado para recubrir en un miembro transparente tal como vidrio, lente y espejo.

- 20 Como óxido de titanio, se pueden usar tanto anatasa como rutilo. La ventaja de la forma anatasa del óxido de titanio es que está fácilmente disponible en el mercado al sol en el que están dispersas partículas extremadamente finas de anatasa, de forma que es fácil fabricar una película extremadamente fina. Por otro lado, la ventaja de la forma rutilo del óxido de titanio es que se puede sinterizar a una temperatura alta de tal forma que se puede obtener un recubrimiento excelente en fuerza y resistencia a la abrasión. Aunque la forma rutilo del óxido de titanio es menor en el nivel de la banda de conducción que la forma anatasa como se muestra en la figura 1, se puede usar igual para el propósito de la superhidrofilización catalizadora.

- 25 Se cree que, cuando un sustrato 10 está recubierto con un recubrimiento fotocatalítico 12 de óxido de titanio y con la fotoexcitación del óxido de titanio con luz ultravioleta, el agua se quimioabsorbe sobre la superficie en la forma de grupos hidroxilo (OH⁻) bajo acción fotocatalítica como se muestra en la figura 2A y como resultado la superficie se superhidrofiliza.

- 30 Otros fotocatalizadores son óxidos metálicos, tales como ZnO, SnO₂, SrTiO₃, WO₃, Bi₂O₃, y Fe₂O₃, como se muestra en la figura 1. Se cree que, de forma similar al óxido de titanio, estos óxidos metálicos son aptos para adsorber los grupos hidroxilo (OH⁻) de superficie porque el elemento metálico y el oxígeno están presentes en la superficie.

Como se muestra en la figura 2B, el recubrimiento fotocatalítico se puede formar mezclando las partículas 14 del fotocatalizador en una capa 16 de óxido metálico. En particular, la superficie se puede hidrofilizar a un alto grado cuando la sílice o el óxido de estaño se mezclan en el fotocatalizador como se describe más adelante.

Grosor del recubrimiento fotocatalítico

- 35 En el caso de que el sustrato esté hecho de un material transparente como en el caso del vidrio, una lente y un espejo, es preferible que el grosor del recubrimiento fotocatalítico no sea mayor de 0,2 μm. Con un grosor tal, puede evitarse el coloreado de la superficie fotocatalítica debido a la interferencia de la luz. Además, cuanto más delgado es el recubrimiento fotocatalítico, puede ser más transparente el sustrato. Además, la resistencia a abrasión del recubrimiento fotocatalítico se incrementa con el grosor decreciente.

- 40 La superficie del recubrimiento fotocatalítico puede recubrirse adicionalmente mediante una capa protectora resistente a la abrasión o resistente a corrosión u otra película funcional la cual es susceptible de hidrofilización.

Capa fotocatalítica de óxido de titanio mezclado con sílice

- 45 Un procedimiento de formación de un recubrimiento fotocatalítico resistente a la abrasión que presente una superhidrofilicidad en un grado tal que el ángulo de contacto con agua llegue a ser igual a 0°, es formar sobre la superficie del sustrato un recubrimiento fotocatalítico que consiste en una mezcla de óxido de titanio y sílice. El porcentaje de sílice en la suma de óxido de titanio y sílice puede ser del 5-90 % molar, preferentemente del 10-70 % molar, más preferentemente del 10-50 % molar. La formación del recubrimiento fotocatalítico que comprende óxido de titanio mezclado con sílice se puede llevar a cabo mediante uno de los siguientes procedimientos.

- 50 (1) Una suspensión que contiene partículas de la forma anatasa y la forma rutilo de óxido de titanio y partículas de sílice se aplica sobre la superficie del sustrato, seguido por la sinterización a una temperatura inferior al punto de ablandamiento del sustrato.

- 55 (2) Una mezcla de un precursor de sílice amorfa (por ejemplo, tetraalcoxisilano tal como tetraetoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetrabutoxisilano, y tetrametoxisilano; silanol formado por hidrólisis de tetraalcoxisilano; o polisiloxano que tiene un peso molecular medio inferior a 3000) y un sol de óxido de titanio cristalino se aplica sobre la superficie del sustrato y se somete a hidrólisis donde se desea formar silanol, seguido por el calentamiento a temperatura superior a aproximadamente 100 °C, para someter el silanol a polimerización por deshidratación, para formar de este modo un recubrimiento fotocatalítico en el que las partículas de óxido de titanio se enlazan por medio de sílice amorfa. A este respecto, si la polimerización por deshidratación del silanol se lleva a cabo a una temperatura superior a aproximadamente 200 °C, la polimerización de silanol se realiza en un grado alto, para que se mejore la resistencia alcalina del recubrimiento fotocatalítico.

(3) Una suspensión en la que las partículas de sílice están dispersas en una disolución de un precursor de óxido de titanio amorfo (por ejemplo, los compuestos orgánicos de titanio tales como alcóxido, quelato o acetato de titanio; o

el compuesto inorgánico de titanio tal como $TiCl_4$ y $Ti(SO_4)_2$ se aplica sobre la superficie del sustrato y después el compuesto de titanio se somete a hidrólisis y polimerización por deshidratación a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente hasta 200 °C para formar de este modo una película fina de óxido de titanio amorfo en la que están dispersas partículas de sílice. Después, la película fina se calienta a una temperatura superior a la temperatura de cristalización del óxido de titanio pero inferior al punto de ablandamiento del sustrato para de este modo transformar el óxido de titanio amorfo en óxido de titanio cristalino mediante transición de fase.

(4) Añadir a una disolución de un precursor de óxido de titanio amorfo (compuesto orgánico de titanio tal como alcóxido, quelato o acetato de titanio; o compuesto inorgánico de titanio tal como $TiCl_4$ y $Ti(SO_4)_2$) un precursor de sílice amorfa (por ejemplo, tetraalcoxisilano tal como tetraetoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetrabutoxisilano, y tetrametoxisilano; hidrolizado del mismo, es decir, silanol; o polisiloxano que tiene un peso molecular promedio inferior a 3000) y la mezcla se aplica sobre la superficie del sustrato. Después, estos precursores se someten a hidrólisis y polimerización por deshidratación para formar una película fina hecha de una mezcla de óxido de titanio amorfo y sílice amorfa. Después, la película fina se calienta a una temperatura superior a la temperatura de cristalización de óxido de titanio pero inferior al punto de ablandamiento del sustrato para de este modo transformar el óxido de titanio amorfo en óxido de titanio cristalino mediante transición de fase.

Adición de potenciador antibacteriano

El recubrimiento fotocatalítico se puede dopar con un metal tal como Ag, Cu y Zn.

El dopado del fotocatalizador con Ag, Cu o Zn se puede llevar a cabo añadiendo una sal soluble de dicho metal a una suspensión que contiene partículas del fotocatalizador, usándose la disolución resultante para formar el recubrimiento fotocatalítico. Alternativamente, después de formarse el recubrimiento fotocatalítico, una sal soluble de dicho metal se puede aplicar sobre el mismo y se puede someter a una irradiación de luz para depositar metal mediante fotorreducción.

El recubrimiento fotocatalítico dopado con Ag, Cu o Zn es capaz de matar las bacterias adheridas a la superficie. Además, tales recubrimientos fotocatalizadores inhiben el crecimiento de microorganismos tales como moho, algas y musgo. Como resultado, la superficie de un edificio, máquina, aparato, hogar, artículo y similares se pueden mantener limpios durante un largo periodo.

Adición de un potenciador de fotoactividad

El recubrimiento fotocatalítico puede doparse adicionalmente con un metal del grupo del platino tal como Pt, Pd, Rh, Ru, Os e Ir. Estos metales se pueden usar para dopar de forma similar el fotocatalizador mediante deposición por fotorreducción o mediante adición de una sal soluble.

Un fotocatalizador dopado con un metal del grupo del platino desarrolla una actividad redox fotocatalítica potenciada, de tal forma que se promoverá la descomposición de contaminantes adheridos sobre la superficie.

Fotoexcitación e irradiación ultravioleta

La forma anatasa del óxido de titanio se puede fotoexcitar con una luz ultravioleta que tiene una longitud de onda menor que 387 nm, con la forma rutilo del óxido de titanio con una luz ultravioleta que tiene una longitud de onda inferior a 413 nm.

Como fuente de luz ultravioleta se puede usar una lámpara fluorescente, lámpara incandescente, lámpara de metal halógeno, lámpara de mercurio u otro tipo de lámpara de iluminación interior. En una situación donde el recubrimiento fotocatalítico se expone a la luz solar como en el caso de un espejo retrovisor de un vehículo, el fotocatalizador se fotoexcitará ventajosamente espontáneamente con la luz ultravioleta contenida en la luz solar.

La fotoexcitación se puede llevar a cabo, o se hace que se lleve a cabo, hasta que el ángulo de contacto con agua de la superficie llegue a ser aproximadamente de 10°, preferentemente inferior a aproximadamente 5°, particularmente igual a aproximadamente 0°. Generalmente, mediante fotoexcitación a una intensidad de luz ultravioleta de 0,001 mW/cm², el recubrimiento fotocatalítico se puede superhidrofilizar en varios días al grado en que el ángulo de contacto con el agua llegue a ser aproximadamente 0°. Dado que la intensidad de la luz ultravioleta contenida en la luz solar entra en contacto con la superficie de la tierra es aproximadamente de 0,1-1 mW/cm², la superficie se superhidrofilizará en un tiempo menor cuando se expone a la luz solar.

En el caso de que la superficie del sustrato se esté limpiando mediante precipitación de lluvia o se proteja de adhesión a contaminantes, el recubrimiento fotocatalítico puede estar formado por un fotocatalizador que se puede fotoexcitar con luz ultravioleta o luz visible. Los artículos cubiertos por el recubrimiento fotocatalítico están dispuestos de forma externa y se someten a irradiación de la luz solar y a las precipitaciones de lluvia.

Una vez la superficie se ha hecho altamente hidrófila, la hidrofiliidad se mantiene incluso durante la noche. Con una nueva exposición a la luz solar, la hidrofiliidad puede restaurarse y mantenerse.

Es preferente que el recubrimiento fotocatalítico se superhidrofilice de forma anticipada antes de que el sustrato se recubra con el recubrimiento fotocatalítico de acuerdo a la invención se ofrezca al usuario para su uso.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la aplicabilidad industrial de la invención a partir de varios aspectos.

Ejemplo de referencia 1

Recubrimiento fotocatalítico con capa de sílice interpuesta

Se añadieron 6 partes en peso de tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Wako JunYaku, Osaka), 6 partes en peso de agua pura y dos partes en peso de ácido clorhídrico al 36 % como inhibidor de hidrólisis a 86 partes en peso de etanol como disolvente y la mezcla se agitó para obtener una disolución de sílice de recubrimiento. La disolución se dejó enfriar durante aproximadamente 1 hora a partir de que la disolución se desarrollara al mezclarse en caliente. La disolución se aplicó después sobre la superficie de una placa de vidrio sodocálcico de un tamaño de 10 cm cuadrados mediante el procedimiento de recubrimiento por flujo y se secó a una temperatura de 80 °C. Según avanza el secado, el tetrahidroxisilano se hidrolizó para formar primero silanol $\text{Si}(\text{OH})_4$, que se sometió después a polimerización por deshidratación para formar una película delgada de sílice amorfa sobre la superficie de la placa de vidrio.

Después se preparó una disolución de recubrimiento de óxido de titanio añadiendo 0,1 partes en peso de ácido clorhídrico al 36 % como inhibidor de hidrólisis a una mezcla de una parte en peso de tetraóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Merk) y 9 partes en peso de etanol, y la disolución se aplicó a la superficie de la placa de vidrio anteriormente mencionada por el procedimiento de recubrimiento por flujo en aire seco. La cantidad de recubrimiento fue de 45 g/cm² en términos de óxido de titanio. Como la velocidad de hidrólisis de tetraóxido de titanio fue tan alta, la hidrólisis de tetraóxido de titanio comenzó parcialmente durante el transcurso del recubrimiento de forma que comenzó la formación de hidróxido de titanio $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

Después la placa de vidrio se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 150 °C durante 1-10 minutos para permitir la completación de la hidrólisis de tetraóxido de titanio y para someter el hidróxido de titanio resultante a polimerización por deshidratación como resultado de lo cual se forma óxido de titanio amorfo. De esta manera, se obtuvo una placa de vidrio que tiene un recubrimiento de óxido de titanio amorfo situado sobre la cobertura de sílice amorfa.

Este espécimen después se calcina a una temperatura de 500 °C con el fin de transformar óxido de titanio amorfo en la forma anatasa de óxido de titanio. Se considera que, debido a la presencia del recubrimiento de sílice amorfa que subyace al recubrimiento de óxido de titanio amorfo, se impide a los iones modificadores de red alcalinos, tales como iones sodio, presentes en la placa de vidrio, difundirse desde el sustrato de vidrio al recubrimiento de óxido de titanio durante la calcinación.

Después se formó un recubrimiento reflector de aluminio mediante deposición por evaporación al vacío en la parte posterior de la placa de vidrio para preparar un espejo para de este modo obtener el espécimen N° 1.

Después de guardar el espécimen N° 1 en la oscuridad durante varios días, una luz ultravioleta se irradió sobre la superficie del espécimen durante aproximadamente una hora a la intensidad de luz ultravioleta de 0,5 mW/cm² (la intensidad de luz ultravioleta que tiene una energía más alta que la energía de intervalo de banda de la forma anatasa de óxido de titanio, es decir, la intensidad de luz ultravioleta que tiene una longitud de onda más corta que 387 nm) usando una lámpara fluorescente de 20W azul-luz-negra (abreviadamente en inglés BLB) (Sankyo Electric, FL20BLB) para obtener el espécimen N° 2.

Para fines comparativos, un recubrimiento reflectivo de aluminio se formó mediante deposición por evaporación al vacío en la parte posterior de la placa de vidrio dando un recubrimiento ni con sílice ni con óxido de titanio, situándose el producto en la oscuridad durante varios días para obtener el espécimen N° 3.

El ángulo de contacto, con agua, de los especímenes N° 2 y N° 3 se midió mediante un medidor de ángulos de contacto (Kyowa Kaimen Kagadu K.K. de Asaka, Saitama, modelo CA-X150). El poder de resolución en la cara del ángulo pequeño de este medidor de ángulos de contacto fue de 1 °. El ángulo de contacto se midió 30 segundos después de que una gota se agua goteara de una microjeringuilla sobre la superficie de los respectivos especímenes. En el espécimen N° 2, la lectura del medidor de ángulos de contacto, indicando el ángulo de contacto con agua de la superficie, fue de 0 °, de forma que la superficie presentó superhidrofilicidad. En contraste, el ángulo de contacto con agua del espécimen N° 3 fue de 30-40 °.

Ejemplo de referencia 2**Recubrimiento fotocatalítico que comprende óxido de titanio mezclado con sílice**

Una película fina de sílice amorfa se formó sobre la superficie de un espejo (hecho por Nihon Flat Glass, MFL3) de una manera similar al ejemplo de referencia 1.

Después se preparó una disolución de recubrimiento mezclando 0,69 g de tetraetoxisilano (Wako JunYaku), 1,07 g de un sol de la forma anatasa de óxido de titanio (Nissan Chemical Ind., TA-15, tamaño medio de la partícula de 0,01 µm), 29,88 g de etanol y 0,36 g de agua pura. La disolución de recubrimiento se aplicó sobre la superficie del espejo mediante el procedimiento de pulverización del recubrimiento. El espejo se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 150 °C durante aproximadamente 20 minutos para someter tetrahidroxisilano a hidrólisis y a polimerización por deshidratación para de este modo formar en la superficie del espejo un recubrimiento en el que partículas de la forma anatasa de óxido de titanio se enlazaron con un agente de unión de sílice amorfa. La razón en peso entre óxido de titanio y sílice fue 1.

Después de que el espejo se guardara en la oscuridad durante varios días, una luz ultravioleta se irradió mediante la lámpara fluorescente BLB durante aproximadamente una hora a la intensidad de luz ultravioleta de 0,5 mW/cm² para obtener el espécimen N° 1. Cuando el ángulo de contacto con la superficie del agua del espejo se midió mediante el mismo medidor de ángulos de contacto que se usa en el ejemplo de referencia 1, la lectura del medidor de ángulos de contacto fue de 0 °.

Ejemplo de referencia 3

Intensidad de luz ultravioleta de 800 lux

Una película fina de sílice amorfa se formó sobre la superficie de una placa de vidrio sodocálcico de un tamaño de 10 cm cuadrados de una forma similar al ejemplo de referencia 1.

5 Después la disolución de recubrimiento del ejemplo de referencia 2 se aplicó mediante recubrimiento con pulverización en la superficie de la placa de vidrio. La placa de vidrio se activó a una temperatura de 150 °C durante aproximadamente 20 minutos como resultado de lo cual un recubrimiento en el cual las partículas de la forma anatasa del óxido de titanio se enlazaron con un agente de unión de sílice amorfa se formaron en la superficie de la placa de vidrio. La razón en peso de óxido de titanio y sílice fue 1.

10 Después de mantener en la oscuridad durante varios días, la placa de vidrio se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante aproximadamente una hora a la intensidad de luz ultravioleta de 0,5 mW/cm² mediante una lámpara fluorescente BLB. Después de irradiación con luz ultravioleta, el ángulo de contacto con agua de la superficie de la placa de vidrio se midió mediante el medidor de ángulos de contacto (CA-X150) y se encontró que el ángulo de contacto era 0 °.

15 A continuación, se sometió al espécimen a irradiación con una luz ultravioleta durante 4 días a la intensidad de luz ultravioleta de 0,004 mW/cm² (800 lux) usando una lámpara fluorescente blanca. Mientras el espécimen estuvo bajo irradiación con luz ultravioleta, el ángulo de contacto en la superficie del mismo se mantuvo inferior a 2 °.

De esta manera, se confirmó que, con una luz ultravioleta débil disponible bajo iluminación interior lograda por ejemplo mediante una lámpara de fluorescencia blanca, la superficie de la placa de vidrio se mantiene altamente hidrófila.

20 Ejemplo de referencia 4**Efecto de la razón de mezcla entre sílice-óxido de titanio**

A continuación, tetraetoxisilano (Wako JunYaku), un sol de la forma anatasa del óxido de titanio (Nissan Chemical Ind., TA-15), etanol y agua pura se mezclaron en porcentajes variables para preparar cuatro clases de disoluciones de recubrimiento que tienen diferentes razones de mezcla de tetraetoxisilano con respecto a óxido de titanio. El porcentaje de tetraetoxisilano con respecto al sol de óxido de titanio se seleccionó de forma que, después de que el tetraetoxisilano se convirtió en sílice amorfa, el porcentaje de sílice con respecto a la suma de sílice más óxido de titanio fue igual al 10 % en moles, 30 % en moles, 50 % en moles y 70 % en moles, respectivamente.

30 Cada una de las disoluciones de recubrimiento se aplicó mediante recubrimiento por pulverización sobre la superficie de una placa de vidrio sodocálcico de un tamaño de 10 cm cuadrados, que se mantuvo después a una temperatura de aproximadamente 150 °C durante aproximadamente 20 minutos para someter al tetraetoxisilano a hidrólisis y polimerización por deshidratación, formándose un recubrimiento en el que las partículas de la forma anatasa del óxido de titanio se enlazaron con un agente de unión de sílice amorfa en la superficie de la placa de vidrio.

35 Después de mantenerse en la oscuridad durante una semana, los especímenes se sometieron a irradiación con una luz ultravioleta durante aproximadamente 1 hora a la intensidad de luz ultravioleta de 0,3 mW/cm² mediante una lámpara fluorescente BLB. Después de irradiación con luz ultravioleta, el ángulo de contacto con agua de la superficie de los especímenes respectivos se midió mediante el medidor de ángulos de contacto (CA-X150). El ángulo de contacto fue de 0 ° en todos los especímenes.

40 Después, dos especímenes con recubrimientos que tienen 30 % en moles y 50 % en moles de sílice, respectivamente, se sometieron a irradiación con una luz ultravioleta durante 3 días a la intensidad de luz ultravioleta de 0,004 mW/cm² usando una lámpara fluorescente blanca. Mientras los especímenes estuvieron bajo irradiación, el ángulo de contacto en la superficie de los mismos se mantuvo inferior a 3 °.

Ejemplo de referencia 5**Recubrimiento de silicona que contiene fotocatalizador**

45 Como sustratos, se usaron placas de aluminio de 10 cm cuadrados de tamaño. Cada uno de los sustratos se recubrió primero con una capa de silicona para regularizar la superficie. Para este fin, un primer componente "A" (sol de sílice) y un segundo componente "B" (trimetoxietilsilano) de la composición de recubrimiento "Glaska" comercializado por Japan Synthetic Rubber Co. (Tokio) se mezclaron entre sí en una forma tal que la razón en peso de sílice frente a trimetoxietilsilano fue igual a 3. La mezcla de recubrimiento resultante se aplicó sobre los sustratos de aluminio y se sometió a curado a una temperatura de 150 °C para obtener una pluralidad de sustratos de aluminio (especimen N° 1) recubierto cada uno con una base de silicona de 3 µm en grosor.

50 Después, los especímenes N° 1 se recubrieron con una composición de recubrimiento de alto peso molecular que contiene un fotocatalizador. Con el fin de prevenir que un elemento de formación de película de la composición de recubrimiento sea degradado bajo la acción de fotooxidación del fotocatalizador, la silicona se seleccionó como el elemento formador de la película.

55 Más específicamente, se mezclaron un sol de la forma anatasa de óxido de titanio (Nissan Chemical Ind., TA-15) y el primer componente "A" (sol de sílice) de la "Glaska" anteriormente mencionada. Después de la disolución con etanol, el segundo componente "B" anteriormente mencionado de "Glaska" se añadió adicionalmente al mismo para preparar un óxido de titanio que contiene composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento se compone de 3 partes en peso de sílice, 1 parte en peso de trimetoximetilsilano y 4 partes en peso de óxido de titanio.

60

La composición de recubrimiento se aplicó sobre la superficie del espécimen N° 1 y se curó a una temperatura de 150 °C para obtener espécimen N° 2 recubierto con un recubrimiento superior en el que las partículas de la forma anatasa de óxido de titanio estaban dispersadas por toda una película de recubrimiento de silicona.

5 Después el espécimen N° 2 se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante 5 días a la intensidad ultravioleta de 0,5 mW/cm² usando una lámpara fluorescente BLB para obtener espécimen N° 3. Cuando se midió el ángulo de contacto con el agua de la superficie de este espécimen mediante el medidor de ángulos de contacto (fabricado por ERMA), sorprendentemente la lectura del medidor de ángulos de contacto fue inferior a 3 °.

10 El ángulo de contacto del espécimen N° 2 medido antes de irradiación con luz ultravioleta fue de 70 °C. El ángulo de contacto del espécimen N° 1 medido fue de 90 °C. Después, el espécimen N° 1 se sometió adicionalmente a irradiación con una luz ultravioleta durante 5 días en las mismas condiciones que el espécimen N° 2 y se midió el ángulo de contacto del mismo, siendo el ángulo de contacto medido de 85 °C.

Ejemplo de referencia 6

Potenciador antibacteriano: fotocatalizador con Ag añadida

15 De una forma similar al ejemplo de referencia 1, una película fina de sílice amorfa y una película fina de óxido de titanio amorfo se formaron en secuencia sobre la superficie de una placa de vidrio sodocálcico de un tamaño de 10 cm cuadrados y la placa de vidrio se calcinó después a una temperatura de 500 °C para transformar el óxido de titanio amorfo en la forma anatasa de titanio como resultado de lo cual se obtuvo el espécimen N° 1.

20 Después, una disolución acuosa que contiene 1 por ciento en peso de lactato de plata se aplicó sobre la superficie del espécimen N° 1 y el espécimen se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante un minuto usando una lámpara fluorescente BLB de 20 W situada a una distancia de 20 cm del espécimen como resultado de lo cual se obtuvo el espécimen N° 2. En la irradiación con luz UV, el lactato de plata se sometió a fotorreducción para formar depósito de plata y la superficie del espécimen se volvió hidrófila bajo la acción fotocatalítica del óxido de titanio. El espécimen N° 1 se sometió también a irradiación con luz ultravioleta en las mismas condiciones.

25 Cuando el ángulo de contacto con el agua de los especímenes N° 1 y N° 2 se midió mediante el medidor de ángulos de contacto (fabricado por ERMA), el ángulo de contacto en ambos especímenes fue inferior a 3 °. Cuando se echó aliento sobre estos especímenes, no se observó formación de empañamiento. Para fines comparativos, el sustrato de vidrio sodocálcico como tal se analizó y se encontró que el ángulo de contacto con el agua fue de 50 ° y se formó fácilmente un empañamiento al hechar el aliento.

30 Después, los especímenes N° 1 y N° 2 igual que la placa de vidrio sodocálcico se analizaron para determinar su capacidad antibacteriana. Un cultivo líquido preparado cultivando con agitación colibacilos (reserva W3110 de *Escherichia coli*) durante una noche se sometió a lavado centrifugal y se diluyó con agua destilada esterilizada 10.000 veces para preparar un líquido que contiene bacterias. 0,15 ml del líquido que contiene bacterias (equivalente a 10000-50000 unidades formadoras de colonias) se hicieron gotear en tres vidrios portaobjetos los cuales se llevaron en íntimo contacto con los especímenes N° 1 y N° 2 y la placa de vidrio sodocálcico, respectivamente, los cuales se habían esterilizado previamente con etanol al 70 %. Estos especímenes y la placa se sometieron después a irradiación de una luz de una lámpara fluorescente blanca delante de los vidrios portaobjetos durante 30 minutos a la intensidad de 3500 lux. Después, el líquido que contiene bacterias de especímenes respectivos se limpió con una gasa esterilizada y se recogió y se recogió en 10 ml de solución salina fisiológica y el líquido recuperado de este modo se aplicó por inoculación a una placa de agar nutritivo para el cultivo a 37 °C durante un día. Después, las colonias de colibacilos formadas en el cultivo se contaron para calcular la tasa de supervivencia de colibacilos. El resultado fue que en el espécimen N° 1 y la placa de vidrio sodocálcico la tasa de supervivencia de colibacilos fue mayor del 70 %, pero la tasa de supervivencia fue inferior al 10 % en el espécimen N° 2.

45 Este experimento demostró que, cuando el fotocatalizador se dopó con Ag, la superficie del sustrato no sólo se volvió altamente hidrófila sino que también se hizo mostrando una función antibacteriana.

Ejemplo de referencia 7

Potenciador antibacteriano: fotocatalizador con Cu añadido

50 En una forma similar al ejemplo de referencia 1, se formó una película fina de sílice amorfa, respectivamente, sobre la superficie de una placa de vidrio sodocálcico de un tamaño de 10 cm cuadrados para obtener una pluralidad de especímenes N° 1.

55 Después, de forma similar al ejemplo 1, se formó una película fina de óxido de titanio amorfo en la superficie del espécimen N° 1, el cual se calcinó a una temperatura de 500 °C para transformar el óxido de titanio amorfo en la forma anatasa del óxido de titanio. Después una disolución de etanol que contiene un 1 por ciento en peso de acetato de cobre se aplicó mediante recubrimiento por aspersión sobre la superficie del espécimen y, después de secar, el espécimen se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante un minuto mediante una lámpara fluorescente BLB de 20 W situada a una distancia de 20 cm del espécimen, para de este modo someter al acetato de cobre a deposición por fotorreducción para obtener el espécimen N° 2, en el que los cristales de óxido de titanio se doparon con cobre. Al inspeccionar visualmente, el espécimen N° 2 presenta una transmitancia de luz adecuada.

60 Una placa de vidrio sodocálcico igual que el espécimen N° 2 y el espécimen N° 1 (sin recubrimiento de óxido de titanio) se analizó inmediatamente después de su fabricación para determinar su capacidad antiempañamiento y se midió el ángulo de contacto con agua. La prueba antiempañamiento se hizo echando el aliento en el espécimen para producir un empañamiento sobre la superficie del espécimen e inspeccionando la presencia y ausencia de partículas del condensado de mezcla mediante un microscopio. El ángulo de contacto se midió mediante el medidor

de ángulos de contacto (fabricado por ERMA). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Inmediatamente después de la preparación del espécimen	
	Angulo de contacto con el agua (°)
Espécimen N° 2	10
Espécimen N° 1	9
Vidrio sodocálcico	50

5 Adicionalmente, después de someterse a irradiación con una luz ultravioleta durante un mes a la intensidad ultravioleta de 0,5 mW/cm² mediante una lámpara fluorescente BLB, los especímenes N° 2 y N° 1 y la placa de vidrio sodocálcico se analizaron de una forma similar para determinar su capacidad antiempañamiento y ángulo de contacto. Los resultados de muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Después de 1 mes de la irradiación ultravioleta	
	Angulo de contacto con el agua (°)
Espécimen N° 2	3
Espécimen N° 1	49
Vidrio sodocálcico	53

10 Después, los especímenes N° 1 y N° 2 inmediatamente después de su preparación y la placa de vidrio sodocálcico se analizaron para determinar su capacidad antibacteriana de una forma similar al ejemplo de referencia 6. El resultado fue que en la placa de vidrio sodocálcico y el espécimen N° 1 la tasa de supervivencia de colibacilos fue superior al 70 %, pero la tasa de supervivencia fue inferior al 10 % en el espécimen N° 2.

15 A continuación, los especímenes N° 1 y N° 2 inmediatamente después de su preparación y la placa de vidrio sodocálcico se analizaron para determinar su actuación desodorante. Los especímenes se situaron, respectivamente, en un desecador de 11 litros de volumen hecho de cristal de cuarzo permeable a la luz ultravioleta y se introdujo en el mismo gas nitrógeno que contiene metilmercaptano de tal manera que la concentración de metilmercaptano equivalió a 3 ppm. Una lámpara de fluorescencia BLB de 4W se situó en el desecador a una distancia de 8 cm de los especímenes respectivos para irradiar los especímenes a la intensidad de luz ultravioleta de 0,3 mW/cm². Mediante toma de muestras de gas en el desecador 30 minutos más tarde, la concentración de metilmercaptano se midió mediante cromatografía de gases y se calculó la tasa de eliminación del metilmercaptano. Con el espécimen N° 1 y la placa de vidrio de bicarbonato de cal, la tasa de eliminación del metilmercaptano fue inferior al 10 %. En contraste, la velocidad de eliminación del espécimen N° 2 fue de más del 90 % de tal forma que se logró una buena actuación desodorante.

25 Ejemplo de referencia 8

Potenciador antibacteriano: fotocatalizador con Cu añadido

30 Los componentes primero y segundo "A" (sol de sílice) y "B" (trimetoximetilsilano) de "Glaska" de HJapan Synthetic Rubber Co. se mezclaron de tal manera que la razón en peso de sílice frente a trimetoximetilsilano fue igual a 3, y la mezcla se aplicó en la superficie de una placa de resina acrílica 10 cm cuadrados, seguido por curado a una temperatura de 100 °C para obtener una placa de resina acrílica recubierta por un recubrimiento básico de silicona de 3 µm de grosor.

35 Después, un sol de la forma anatasa de óxido de titanio (TA-15) y una disolución acuosa que contiene 3 por ciento en peso de acetato de cobre se mezclaron y, después de añadir adicionalmente el primer componente "A" (sol de sílice) de "Glaska", la mezcla se diluyó con propanol. Después el segundo componente "B" de "Glaska" se añadió adicionalmente para preparar una composición de recubrimiento que contiene óxido de titanio. La composición de recubrimiento se compone de tres partes en peso de sílice, 1 parte en peso de trimetoximetilsilano, 4 partes en peso de óxido de titanio y 0,08 partes en peso de acetato de cobre en términos de cobre metálico.

40 La composición de recubrimiento se aplicó sobre la superficie de la placa de resina acrílica y se curó a una temperatura de 100 °C para formar un recubrimiento superior. Después el espécimen se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante 5 días a la intensidad de luz ultravioleta de 0,5 mW/cm² usando una lámpara fluorescente BLB para obtener el espécimen N° 1.

El espécimen N° 1 y la placa de resina acrílica se analizó para determinar la capacidad antiempañamiento, ángulo de contacto con agua, actuación antibacteriana y función desodorante, en una manera similar al ejemplo de referencia 7. En la placa de resina acrílica, el ángulo de contacto con agua fue de 70° y se formó un empañamiento

al hechar el aliento. En el N° 1, sin embargo, el ángulo de contacto con el agua fue de 3-9 ° y la formación de empañamiento no tuvo lugar. Con respecto a la propiedad antibacteriana, en la capa de resina acrílica la tasa de supervivencia de colibacilos fue mayor del 70 %, mientras que la tasa de supervivencia fue inferior al 10 % en el espécimen N° 1. Respecto a la propiedad desodorante, mientras la tasa de eliminación de metilmercaptano mediante la placa de resina acrílica fue inferior al 10 %, la tasa de eliminación para el espécimen 1 fue más del 90%.

Ejemplo de referencia 9

Actividad potenciadora de foto-rédox: fotocatalizador con Pt añadido

De una forma similar al ejemplo de referencia 1, una película delgada de sílice amorfa y después una película fina de óxido de titanio amorfo se formó en la superficie de una placa de vidrio sodocálcico de 10 cm cuadrados y la placa de vidrio se calcinó después a una temperatura de 500 °C para transformar el óxido de titanio amorfo en la forma anatasa del óxido de titanio.

Después, se aplicó sobre el espécimen 1 ml de disolución acuosa del ácido cloroplatínico hexahidratado $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ que contiene un 0,1 por ciento en peso de platino el cual se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante un minuto y a la intensidad de luz ultravioleta de 0,5 mW/cm² mediante una lámpara fluorescente BLB para de este modo formar el depósito de platino mediante fotorreducción del hexahidrato del ácido cloroplatínico para obtener un espécimen en el que los cristales de óxido de titanio se doparon con platino.

El espécimen así obtenido se dejó como tal durante un día y a partir de ese momento se sometió a irradiación con una luz ultravioleta durante un día a la intensidad de luz ultravioleta de 0,5 mW/cm² usando una lámpara BLB fluorescente. El ángulo de contacto medido después de la irradiación con luz ultravioleta fue de 0 °. Además, la tasa de eliminación de mercaptano de metilo según se mide y se calcula de una manera similar al ejemplo de referencia 7 fue del 98 %.

Ejemplo de referencia 10

Autolimpieza y capacidad de antiensuciado

El espécimen número 2 del ejemplo de referencia 5 se sometió a irradiación por una luz UV durante 10 horas a la intensidad de UV de 0,5 mW/cm² usando una lámpara fluorescente BLB para obtener espécimen 3. Cuando el ángulo de contacto con el agua de la superficie de este espécimen se midió por el medidor de ángulos de contacto (hecho por ERMA), la lectura del medidor de ángulos de contacto fue de menos de 3 °.

Un aparato de pruebas de ensuciado aceleradas como se muestra en las figuras 3A y 3B se instaló en la parte superior de un edificio localizado en la ciudad de Chigasaki. En referencia ahora a las figuras 3A y 3B, este aparato incluye una superficie de montaje de espécimen inclinada 22 soportada por un armazón 20 y adaptada para fijar especímenes 24 al mismo. Un techo inclinado hacia delante 26 está fijo en la parte superior de la estructura. El techo está hecho de lámina de plástico corrugado y está diseñado para permitir recoger agua de lluvia para que fluya hacia abajo en un patrón de rayas a lo largo de la superficie de los especímenes 24 adheridos sobre la superficie de montaje de espécimen 22.

Los especímenes número 3, los especímenes número 1 del ejemplo de referencia 5 y los especímenes número 2 del ejemplo de referencia 5 se montaron en la superficie de montaje de especímenes 22 del aparato y se expusieron a las condiciones climatológicas durante 9 días a partir del 12 de junio de 1.995. El clima y la cantidad de precipitación de lluvia durante este periodo fue como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Fecha	Clima	Precipitaciones de lluvia (mm)	Horas de sol
12 de junio	nublado	0,0	0
13 de junio	lluvia intensa	53,0	0
14 de junio	nublado/lluvia	20,5	0
15 de junio	nublado/despejado	0,0	3,9
16 de junio	nublado	0,0	0,2
17 de junio	despejado/nublado	0,0	9,6

18 de junio	despejado a nublado	0,0	7,0
19 de junio	lluvia a nublado	1,0	0,2
20 de junio	nublado/lluvia intensa	56,0	2,4

5 Cuando se inspeccionó el 14 de junio, la suciedad o borrón de un patrón a rayas se observó sobre la superficie del espécimen número 1. Presumiblemente, esto es debido a que durante la precipitación de lluvia intensa en el día precedente los contaminantes hidrófobos llevados por el aire tales como los productos de combustión como negro de carbón y mugre de ciudad se llevaron por la lluvia y se les permitió depositarse en la superficie del espécimen según el agua de lluvia fluye hacia abajo a lo largo de la superficie. En contaste, no se observó ninguna suciedad o borrón en el espécimen número 3. De forma verosímil, esto es porque, dado que la superficie del espécimen se volvió altamente hidrófila, los contaminantes hidrófobos fueron incapaces de adherirse sobre la superficie como agua de lluvia conteniendo contaminantes hechos fluir hacia abajo y adicionalmente porque los contaminantes se eliminaron por lavado por precipitación de lluvia.

10 En el espécimen número 2, se observó suciedad o borrón de un patrón moteado. Esto es probablemente porque, después de que el espécimen número 2 que no se ha sometido a irradiación UV se montó en el aparato de realización de pruebas, el recubrimiento fotocatalítico del mismo no se expuso aún a la luz ultravioleta en la luz solar a un grado satisfactorio de tal forma que la superficie se hidrofiliizó de forma irregular.

15 Cuando se inspeccionó el 20 de junio, un borrón de un patrón rayado verticalmente se notó remarcablemente en la superficie del espécimen número 1 que no se proporcionó con el recubrimiento fotocatalítico. Por el contrario, no se observó ningún borrón en los especímenes número 2 y número 3 proporcionados con el recubrimiento fotocatalítico.

20 El ángulo de contacto con agua según se midió fue 70° para el espécimen 1 y fue menos de 3 ° para los especímenes número 2 y número 3. El hecho de que el ángulo de contacto del espécimen 2 llegó a ser menos de 3 ° demuestra que, tras irradiación por luz UV contenida en la luz solar, los grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio de las moléculas de silicona del recubrimiento superior estaban sustituidos con grupos hidroxilo sometidos a la acción fotocatalítica de tal forma que el recubrimiento superior se volvió altamente hidrófilo. Se destacó también en el espécimen número 3 un alto grado de hidrofiliidad por irradiación de la luz solar.

Ejemplo de referencia 11

25 Prueba de diferencia de color

Tabla 4

	Area rayada	Antecedentes
Especimen número 1	4,1	1,1
Especimen número 2	0,8	0,5

30 Como se notará a partir de la tabla 4, en el espécimen número 1 carente del recubrimiento catalítico, se causó que una gran cantidad de borrón se adhiriera al área rayada vertical correspondiente al camino de flujo del agua de lluvia, según se compara con el espécimen 2 proporcionado con el recubrimiento fotocatalítico. Se reconocerá también que, entre los especímenes número 2 y número 1 había una diferencia sustancial en el grado de ensuciado del área de fondo.

Ejemplo de referencia 12

Baldosa con superficie altamente hidrófila - Recubrimiento de titanio y sílice sinterizadas

35 Un sol de la forma atanasia de titanio (Ishihara Industries of Osaka, STS-11) y un sol de sílice coloidal (Nissan Chemical Ind., "Snowtex O") se mezclaron en una proporción en moles de 88:12 en términos de materia sólida y la mezcla se aplicó por recubrimiento por pulverización sobre la superficie de una baldosa vitrificada (Toto Ltd., AB02E01) de 15 centímetros cuadrados en tamaño, seguido por sinterización durante 1 hora a una temperatura de 40 800 grados Celsius para obtener un espécimen recubierto por un recubrimiento compuesto de titanio y sílice. El grosor del recubrimiento fue 0,3 µm. El ángulo de contacto con el agua inmediatamente después de sinterizar fue 5 °.

El espécimen se mantuvo en la oscuridad durante una semana pero el ángulo de contacto medido a partir de ahí fue aún 5 °.

45 Según la superficie del espécimen se sometió a irradiación por una luz ultravioleta durante 1 día a la intensidad de UV de 0,03 mW/cm² usando lámpara fluorescente BLB, el ángulo de contacto con agua llegó a ser 0 °.

Ejemplo de referencia 13**Recubrimiento de titania y sílice sinterizadas - Hidrofilización en condiciones de luz artificial**

Una solución de la foma atanasa de titania (STS-11) y un sol de sílice coloidal (Nissan Chemical Ind., "Snowtex 20") se mezclaron en una proporción en moles de 80:20 en términos de materia sólida y la mezcla se aplicó por recubrimiento por pulverización sobre la superficie de una baldosa vitrificada de 15 centímetros cuadrados (AB02E01), seguido por sinterización durante 1 hora a una temperatura de 800 grados Celsius para obtener un espécimen recubierto por un recubrimiento compuesto de titania y sílice. El grosor del recubrimiento fue de 0,3 nm. El ángulo de contacto con el agua inmediatamente después de sinterizar fue 5 °.

El ángulo de contacto con agua según se mide después de mantener el espécimen en la oscuridad durante dos semanas fue 14 °.

Según la superficie del espécimen se sometió a irradiación por una luz ultravioleta durante 1 día a la intensidad de UV de 0,004 mW/cm² por una lámpara fluorescente BLB, el ángulo de contacto con agua llegó a ser 4 °.

De acuerdo con ello, se encontró que el recubrimiento catalítico se volvió hidrófilo en un grado satisfactorio incluso sometido a iluminación de interiores.

Ejemplo de referencia 14**Recubrimiento de titania y sílice sinterizadas - Contenido en sílice**

Un sol de la forma atanasa de titania (STS-11) y un sol de sílice coloidal (Nissan Chemical Ind., "Snowtex 20") se mezclaron a una proporción variante para obtener una pluralidad de suspensiones que tienen una proporción en moles de sílice respecto a la materia sólida de la suspensión del 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % y 30 %, respectivamente. 0,08 g de cada suspensión se aplicaron uniformemente por recubrimiento por pulverización sobre la superficie de una baldosa vitrificada de 15 centímetros cuadrados (AB02E01) y cada baldosa se coció durante 1 hora a una temperatura de 800 °C para obtener una pluralidad de especímenes cada uno recubierto con un recubrimiento compuesto de titania y sílice.

El ángulo de contacto con agua inmediatamente después de sinterización de los respectivos especímenes fue como se muestra en la gráfica de la figura 4. Como será patente a partir de la gráfica de la figura 4, el ángulo de contacto inicial se disminuyó por adición de sílice.

El ángulo de contacto con agua según se mide después de mantener el espécimen en la oscuridad durante 8 días se trazó en la gráfica de la figura 5. Como se notará comparando la gráfica de la figura 4 con la gráfica de la figura 5, la pérdida de hidrofilicidad que resulta de mantener los especímenes en la oscuridad es pequeña en los especímenes que contienen más del 10 % en la proporción de moles, de sílice.

A partir de ahí, los especímenes se sometieron a irradiación por una luz UV durante 2 días a la intensidad de UV de 0,03 mW/cm² usando una lámpara fluorescente de BLB. El ángulo de contacto con agua después de irradiación se muestra en la gráfica de la figura 6. Se notará a partir de la gráfica que tras la irradiación UV la hidrofilicidad se recupera fácilmente en el caso donde se añade sílice a titania.

Después los especímenes se mantuvieron en la oscuridad durante 8 días adicionales y el ángulo de contacto con agua se midió. Los resultados se muestran en la figura 7. Se notará a partir de la gráfica que la pérdida de hidrofilicidad que resulta de mantener los especímenes en la oscuridad después de irradiación UV es pequeña en el caso donde se añade sílice a titania.

Una prueba de rasguño del lápiz se llevó a cabo para examinar la resistencia a la abrasión de la película sinterizada compuesta de titania y sílice. Los resultados se muestran en la gráfica de la figura 8. Se entenderá que la resistividad a la abrasión se incrementa con el contenido de sílice creciente.

Ejemplo 1**Prueba de lodos**

Una mezcla de un sol de la forma atanasa de titania (STS-11) y un sol de sílice coloidal (Snowtex 20) y que tiene un contenido de sílice del 10 % en peso en términos de materia sólida se aplicó a una baldosa vitrificada de 15 cm cuadrados (AB02E01) en una cantidad de 4,5 mg en términos de materia sólida y la baldosa se calcinó después durante 10 minutos a una temperatura de 880 °C. El espécimen se sometió después a irradiación por una luz UV durante 3 horas a la intensidad de UV de 0,5 mW/cm² usando una lámpara fluorescente BLB para obtener espécimen número 1. El ángulo de contacto con agua del espécimen número 1 y la baldosa vitrificada (AB02E01) como tal fue de 0 ° y de 30 °, respectivamente.

Una mezcla de polvos del 64,3 % en peso de ocre amarillo, 21,4 % en peso de arcilla de marga Kanto calcinada, 4,8 % en peso de negro de carbón hidrófobo, 4,8 % en peso de polvo de sílice y 4,7 % en peso de negro de carbón hidrófilo se suspendió en agua a una concentración de 1,05 g/l para preparar una suspensión.

Se causó que 150 ml de la suspensión así preparada fluyan hacia abajo a lo largo de la superficie del espécimen número 1 y la baldosa vitrificada (AB02E01) se mantuvo inclinada a 45 °, seguido por secar durante 15 minutos y a partir de ahí se causó que 150 ml de agua destilada fluyan hacia abajo, seguido por secado durante 15 minutos, repitiéndose el ciclo de las secuencias anteriormente mencionadas durante 25 veces. Se midió un cambio en diferencia de color y en lustre después de la prueba de lodos. La medida del lustre se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento establecido por la Norma Estándar Industrial Japonesa (JIS) Z8741 y la variación en el lustre se

obtuvo dividiendo el lustre después de realizar la prueba entre el lustre antes de realizar la prueba. Los resultados se dan en la tabla 5.

Tabla 5

	Espécimen número 1	Baldosa (AB02E01)
Angulo de contacto (°)	0	30
Cambio de diferencia de color	0,7	5,6
Cambio en el lustre	93,6 %	74,1%

Ejemplo 2

5 Relación entre ángulo de contacto con agua y capacidad de autolimpieza y antiensuciado

Diversos especímenes se sometieron a una prueba de lodos de una manera similar al ejemplo 1. Los especímenes puestos a prueba incluyeron el espécimen número 1 de ejemplo 1, el espécimen número 2 que tiene un recubrimiento de titanio dopado con cobre, la baldosa vitrificada (AB02E01), una placa de resina acrílica, una placa de mármol artificial (Toto Ltd., ML03) hecha de matriz de resina de poliéster y una placa de politetrafluoroetileno (PTFE). El espécimen número 2 se preparó recubriendo por pulverización de 0,3 g de una solución acuosa de acetato de cobre monohidratado que tiene una concentración de cobre de 50 mol/g sobre el espécimen 1 del Ejemplo 1 y después de secar, sometiendo al espécimen a irradiación por una luz UV durante 10 minutos a la intensidad de UV de 0,4 mW/cm² por una lámpara fluorescente BLB para de este modo someter a acetato de cobre monohidratado a deposición por fotoreducción. Los resultados de la prueba de lodos se muestran en la tabla 6.

15

Tabla 6

Espécimen	Angulo de contacto con el agua (°)	Cambio de diferencia de color	Cambio de lustre (%)
Espécimen número 1	0,0	0,7	93,8
Espécimen número 2	4,0	2,0	81,5
Baldosa vitrificada	19,4	4,6	68,3
Placa acrílica	50,9	4,5	69,3
Mármol artificial	54,8	3,2	85,2
Placa de PTFE	105,1	0,9	98,2

Además, diversos especímenes se sometieron durante un periodo de un mes a una prueba de ensuciado acelerada similar al ejemplo de referencia 10. Los especímenes usados incluyeron el espécimen número 1 de ejemplo 1, la baldosa vitrificada (AB02E01), una placa de resina acrílica, una placa de aluminio cubierta por un recubrimiento de base de silicona de una manera similar al ejemplo de referencia 5 y una placa de PTFE. Los resultados de las pruebas aceleradas se muestran en la tabla 7 en la que, de forma similar al ejemplo de referencia 11, el cambio en la diferencia de color representa aquel del área rayada vertical de los especímenes.

20

Tabla 7

Espécimen	Angulo de contacto con el agua (°)	Cambio de diferencia de color
Espécimen número +1	0,0	0,9
Baldosa vitrificada	19,4	1,5
Placa acrílica	50,9	2,3
Recubierto de silicona	90,0	5,2

Placa de PTFE	105,1	7,8
---------------	-------	-----

5 Para facilitar la comprensión, el ángulo de contacto con agua así como la variación en la diferencia de color se trazan en la gráfica de la figura 9. En la gráfica de la figura 9, la curva A indica la relación entre el ángulo de contacto con agua y el cambio en diferencia de color causado por los contaminantes tales como productos de combustión llevados por el aire como negro de carbón y mugre de ciudad como un resultado de la prueba de ensuciado acelerada, con la curva B representando la relación entre el ángulo de contacto con agua y el cambio en diferencia de color causado por lodo como un resultado de la prueba de lodos.

10 En referencia a la gráfica de la figura 9, según se incrementa el ángulo de contacto con agua del sustrato, la suciedad o mancha debida a los productos de combustión y mugre de ciudad llega a ser más conspicua, como se entenderá más fácilmente a partir de la curva A. Esto se debe a que los contaminantes tales como productos de combustión y mugre de ciudad son generalmente hidrófobos y así, son aptos para adherirse a una superficie hidrófoba.

15 En contraste, la curva B ilustra que la suciedad o mancha debida a lodos alcanza su pico cuando el ángulo de contacto con agua está en el intervalo de 20-50°. Esto se debe a que las sustancias inorgánicas tales como marga y suelo tienen inherentemente una hidrofiliidad del orden de 20-50° en términos del ángulo de contacto con agua de manera que son aptas para adherirse a una superficie que tenga una hidrofiliidad similar. Se entenderá por lo tanto que, volviendo a la superficie hidrófila hasta el grado en el que el ángulo de contacto con agua es menos de 20° o, alternativamente, volviendo a la superficie hidrófoba hasta el grado en el que el ángulo de contacto es mayor de 60°C, la adherencia de las sustancias inorgánicas a una superficie puede evitarse.

20 La razón por la que el ensuciado por lodo se reduce según el ángulo de contacto con agua es menos de 20° es que, cuando la superficie se vuelve altamente hidrófila hasta el grado en el que el ángulo de contacto con agua llega a ser menos de 20°C, la afinidad de la superficie por agua excede la afinidad por sustancias inorgánicas de tal forma que la adherencia de sustancias inorgánicas se bloquea por agua que preferentemente se adhiere a la superficie y cualesquiera sustancias inorgánicas que se han adherido a o están tendiendo a adherirse a la superficie se eliminan por lavado fácilmente por agua.

25 Se notará a partir de lo precedente que, con el fin de evitar que se adhieran a la superficie de un edificio o similar tanto las sustancias hidrófobas como las hidrófilas, o con el fin de asegurar que suciedad o borrón depositado en la superficie se elimine por lavado por agua de lluvia tal como para permitir que la superficie se autolimpie, es deseable modificar la superficie para presentar un ángulo de contacto con agua de menos de 20°, preferentemente menos de 10°, más preferentemente menos de 5°.

Ejemplo 3

Baldosa vitrificada - Capacidad de limpieza para manchas de aceites

35 Se aplicó una cantidad de ácido oleico sobre la superficie del espécimen número 1 del ejemplo 1. Cuando el espécimen se sumergió después en agua en una cisterna con la superficie del espécimen retenida en una posición horizontal, el ácido oleico llegó a tomar forma redondeada para formar gotitas de aceite que después se liberaron de la superficie de la baldosa para ascender a la parte superior del agua.

40 Este ejemplo también ilustra que una superficie de cerámica, tal como baldosa y vajilla, ensuciada por aceite o grasa puede lavarse fácilmente meramente agitando el objeto en agua o humedeciéndolo con agua, dado que la superficie de la misma se proporciona con un recubrimiento fotocatalítico y dado que el fotocatalizador se fotoexcita por irradiación UV.

Ejemplo de referencia 15

Baldosa vitrificada: potenciador antibacteriano (dopado con Ag)

Un recubrimiento compuesto por óxido de titanio y sílice se formó sobre la superficie de una baldosa vitrificada de 15 centímetros cuadrados (AB0E01) de una manera similar al ejemplo de referencia 12.

45 Después una disolución acuosa que contiene un 1 por ciento en peso de lactato de plata se aplicó sobre la superficie de la baldosa, que se sometió después a radiación con una luz ultravioleta de una lámpara fluorescente BLB para de este modo someter al lactato de plata a fotorreducción para formar un depósito de plata, como resultado de lo cual se un espécimen recubierto de óxido de titanio dopado con plata. El ángulo de contacto con el agua del espécimen resultante medido fue 0°.

50 Cuando la baldosa se analizó después para determinar su función antibacteriana de una forma similar al ejemplo de referencia 6, la tasa de supervivencia de colibacilos fue inferior al 10%.

Ejemplo de referencia 16

Baldosa vitrificada-potenciador antibacteriano (dopado con Cu)

55 Un recubrimiento compuesto de óxido de titanio y sílice se formó sobre la superficie de una baldosa vitrificada de 15 centímetros cuadrados (AB0E01) de una manera similar al ejemplo de referencia 12.

Después, una disolución acuosa que contiene un 1 por ciento en peso de acetato monohidrato de cobre se aplicó sobre la superficie de la baldosa, que se sometió a irradiación con una luz ultravioleta de una lámpara fluorescente

BLB para de este modo someter al acetato monohidrato de cobre a fotorreducción para formar un depósito de cobre como resultado de lo cual se obtuvo un espécimen recubierto de óxido de titanio dopado con cobre. El ángulo de contacto con el agua del espécimen resultante según se midió fue inferior a 3 °.

- 5 Cuando la baldosa se analizó después para determinar su función antibacteriana de una forma similar al ejemplo de referencia 6, la tasa de supervivencia de colibacilos fue inferior al 10 %.

Ejemplo de referencia 17

Baldosa vitrificada: potenciador de actividad fotorreductora

Un recubrimiento compuesto de óxido de titanio y sílice se formó sobre la superficie de una baldosa vitrificada de 15 centímetros cuadrados (AB0E01) de una manera similar al ejemplo de referencia 12.

- 10 Después, la superficie del espécimen se dopó con platino de una forma similar al ejemplo de referencia 9. El ángulo de contacto con el agua del espécimen resultante medido fue 0 °.

La tasa de eliminación del mercaptano de metilo medida de una forma similar a la del ejemplo de referencia 7 fue del 98 %.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de limpieza de un sustrato, que comprende las etapas de:

preparar un sustrato recubierto con una capa comprendida de un material semiconductor fotocatalítico; y someter dicho material fotocatalítico a fotoexcitación para volver de este modo la superficie de dicha capa hidrófila; y

5 aclarar dicho sustrato con agua con lo que los depósitos y/o contaminantes orgánicos que están adheridos a la superficie de dicha capa se liberan de la misma y se eliminan por lavado con agua,

en el que dicha capa comprende titania mezclada con sílice.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de someter dicho material fotocatalítico a fotoexcitación se lleva a cabo hasta que la humectabilidad en agua de dicha capa llega a ser menos de 10° en términos del ángulo de contacto con agua.

10

FIG. 1

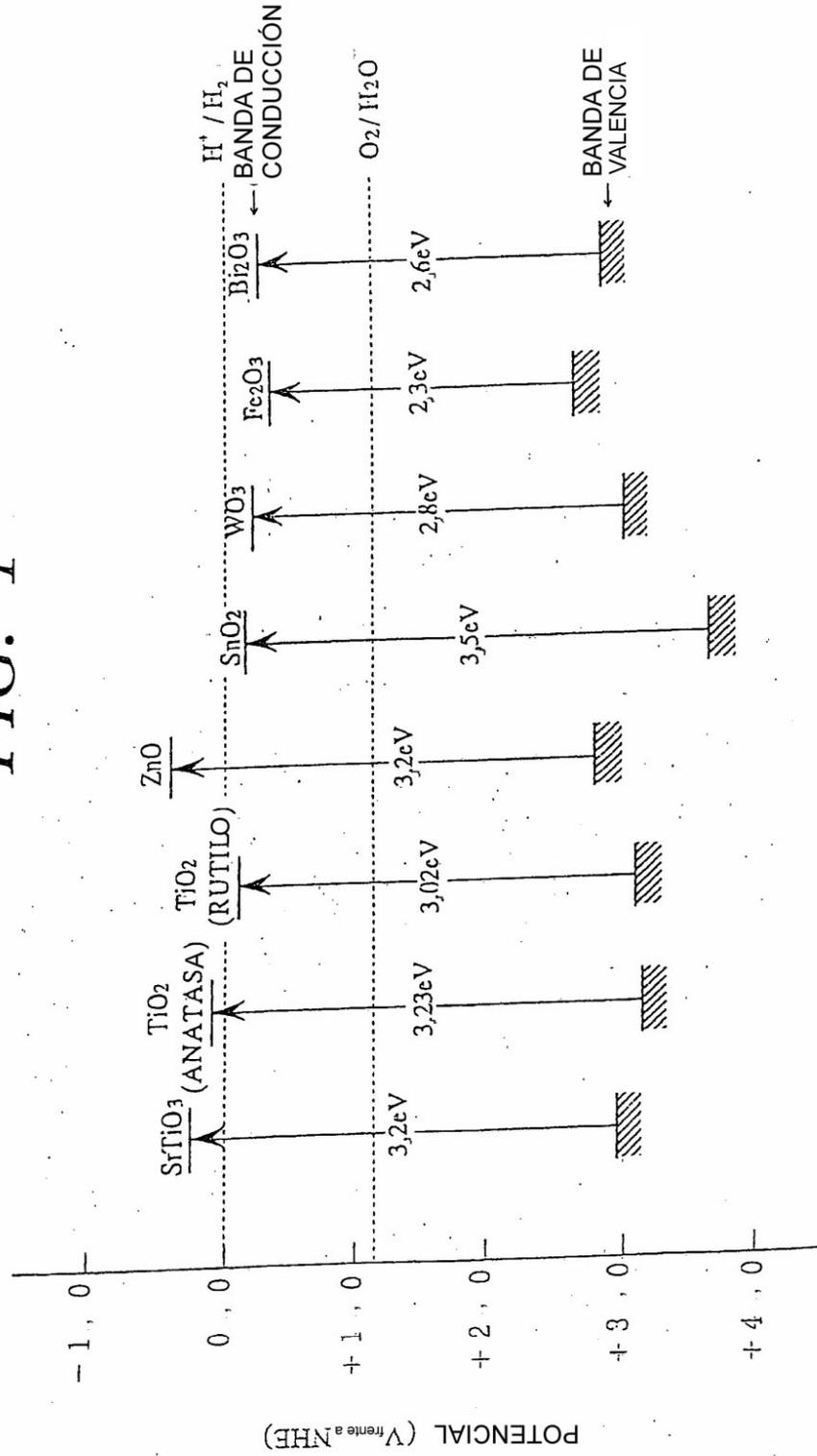


FIG. 2A

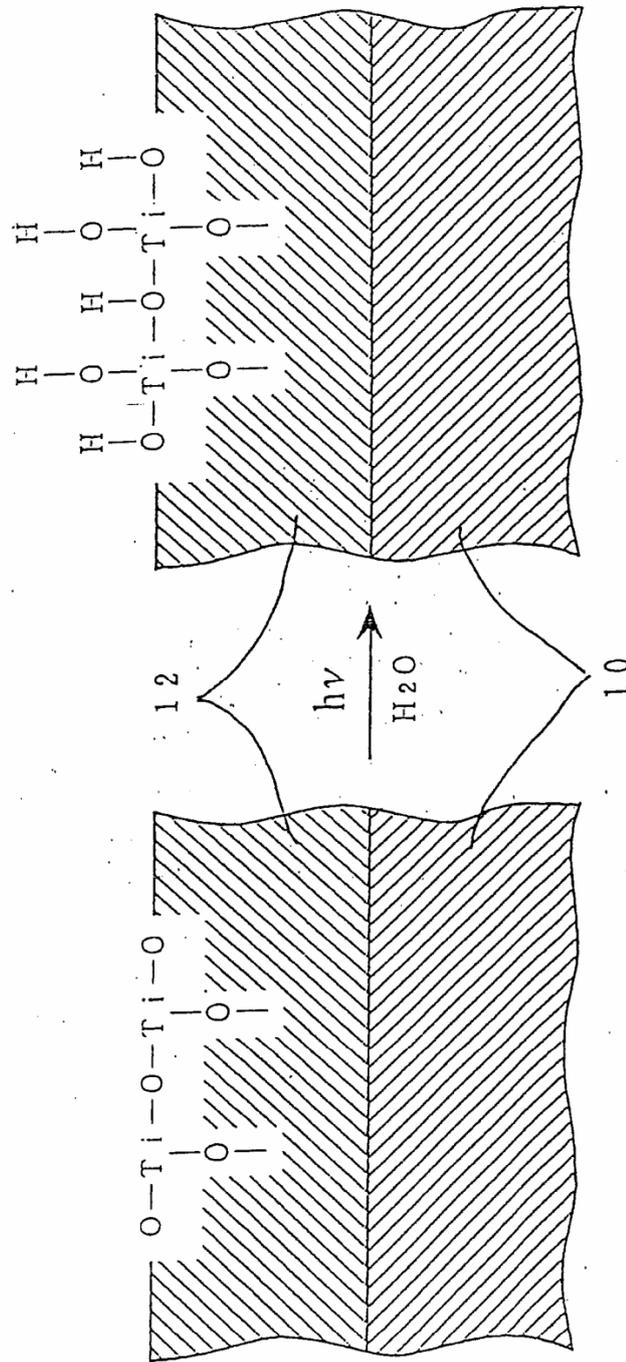


FIG. 2B

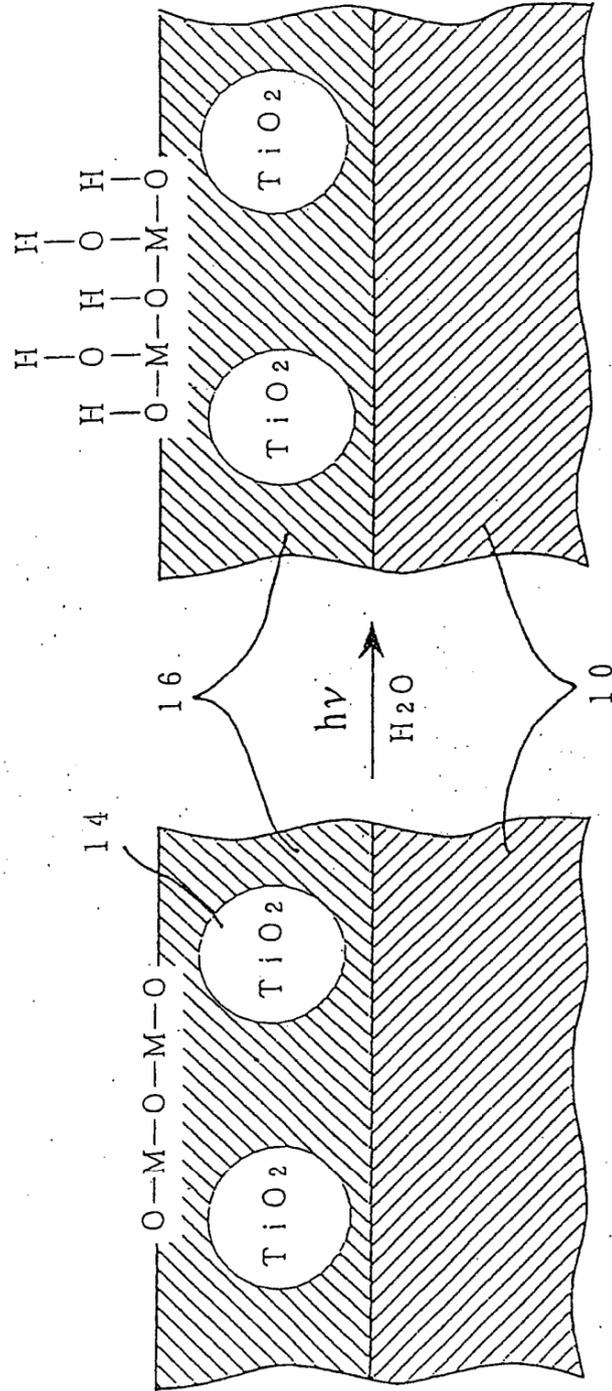


FIG. 3 A

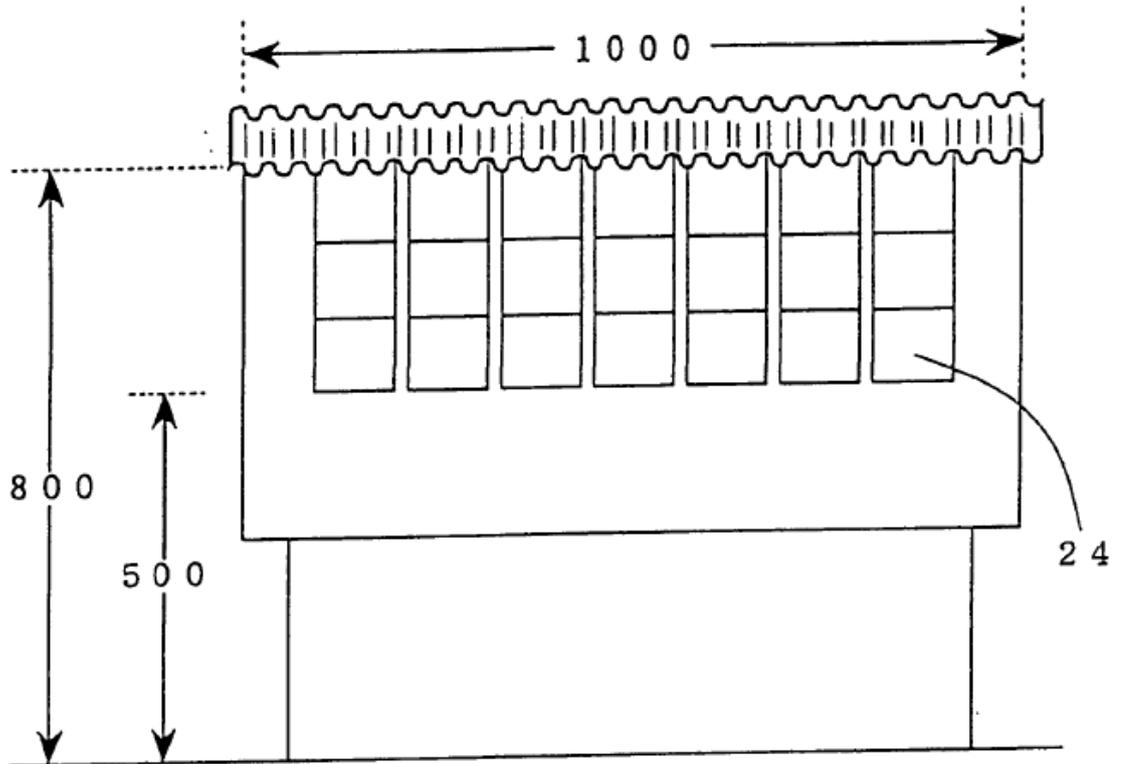


FIG. 3B

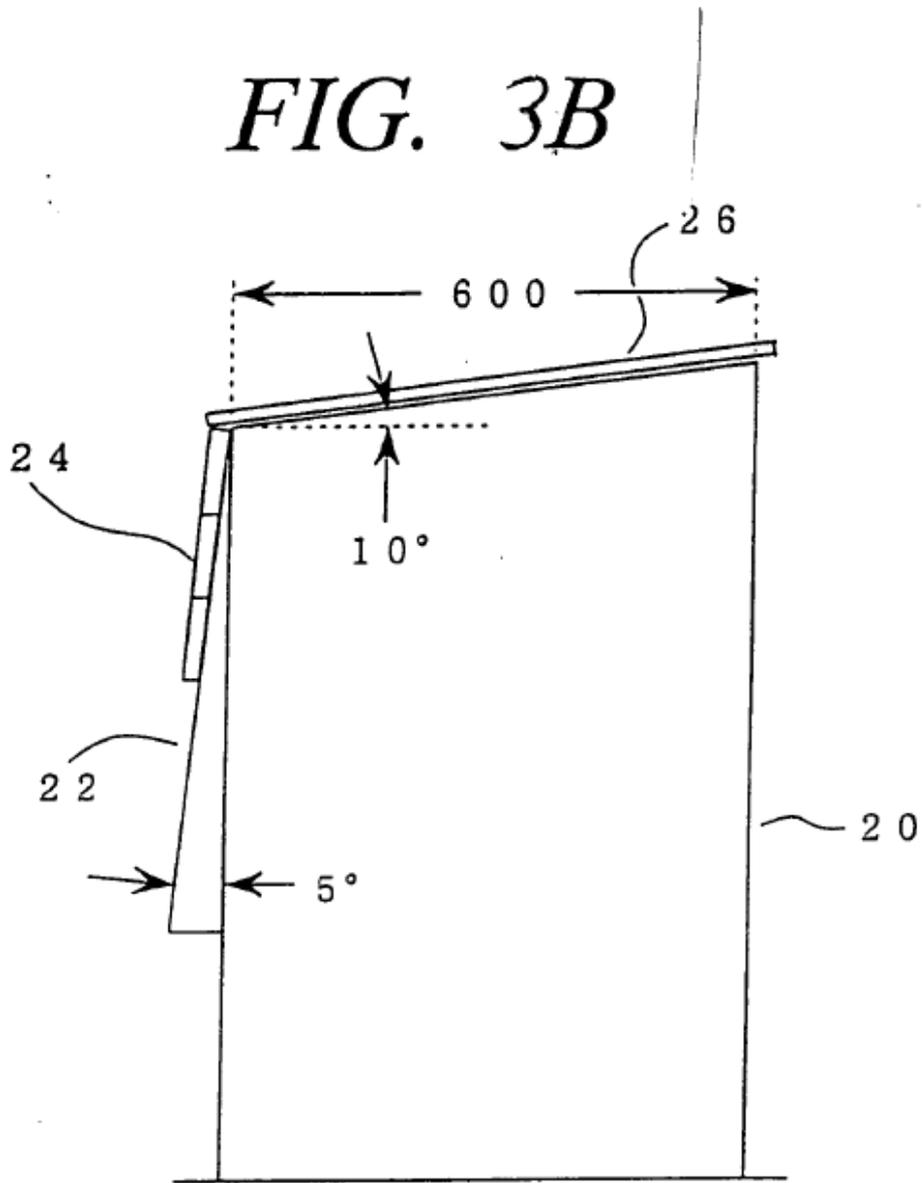


Fig. 4

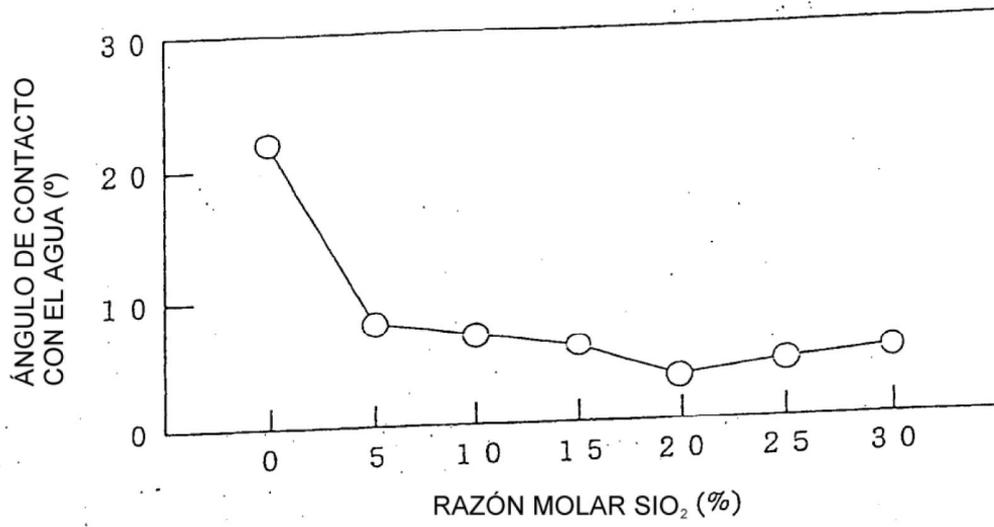


Fig. 5

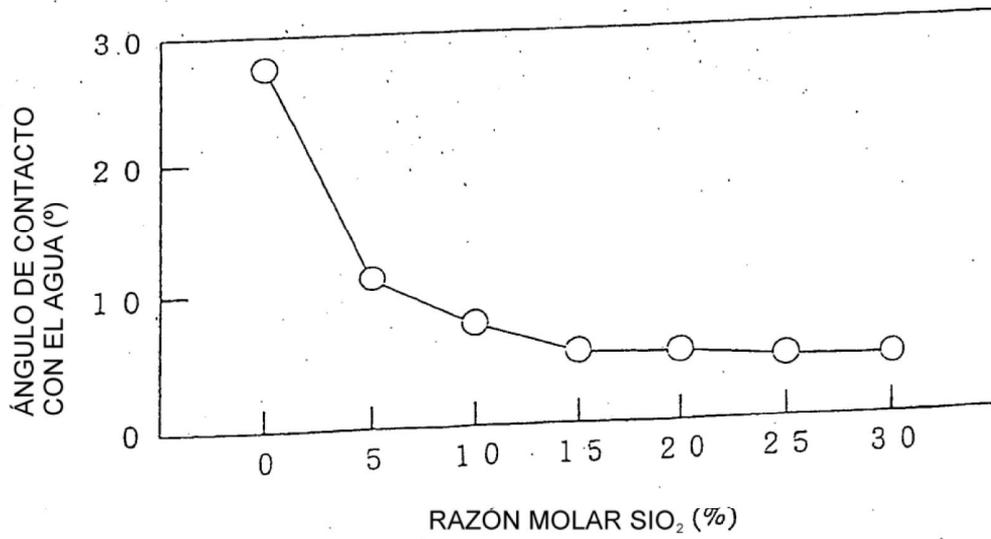


Fig. 6

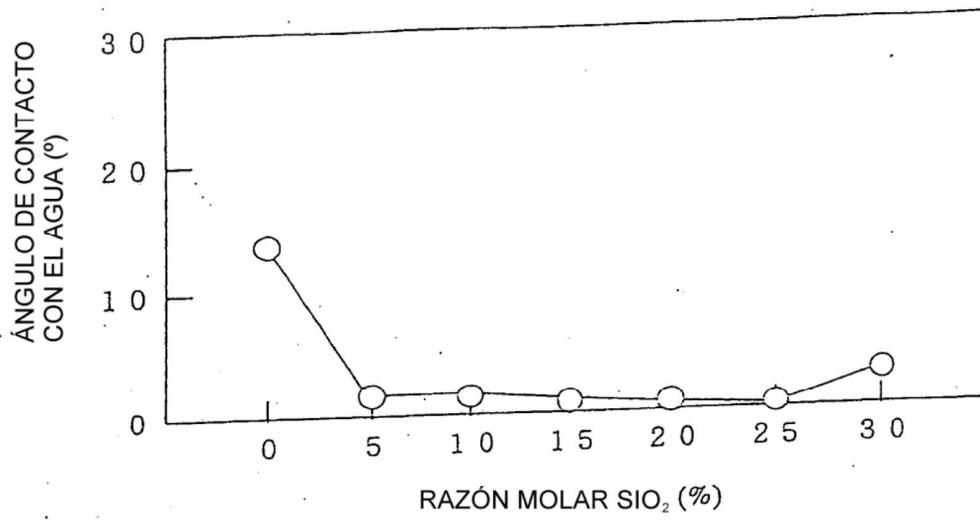


Fig. 7

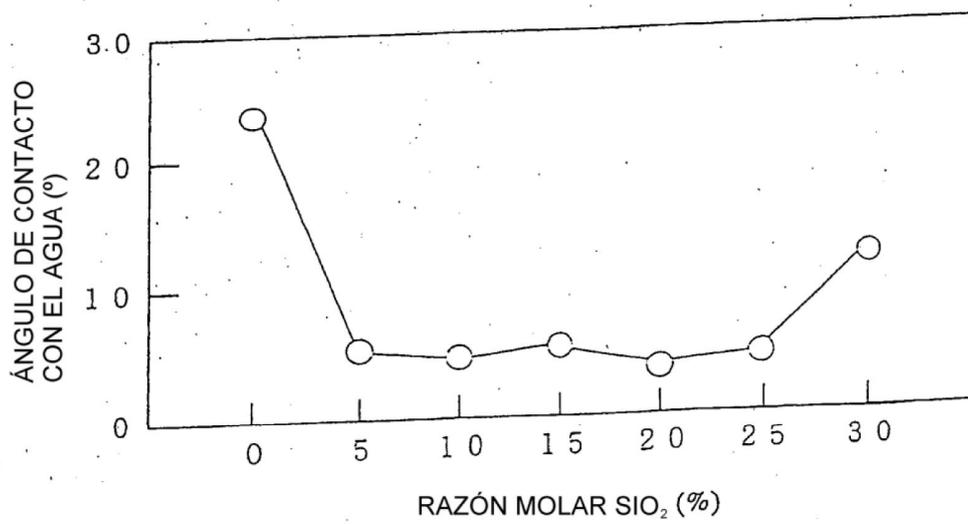


Fig. 8

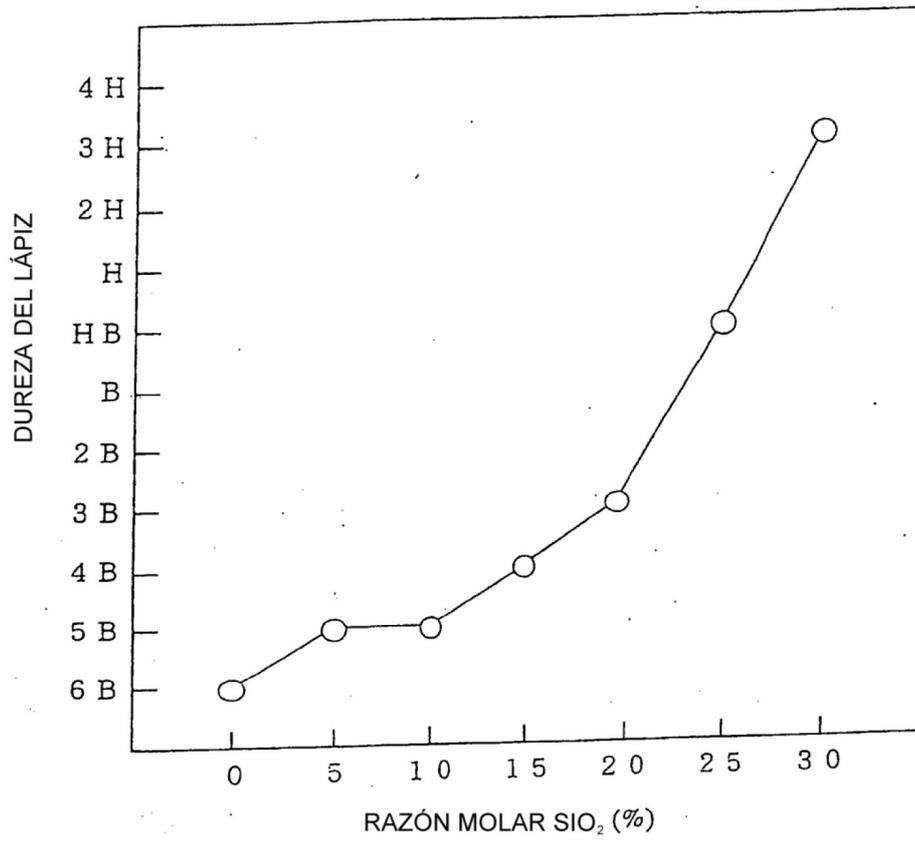


Fig. 9

