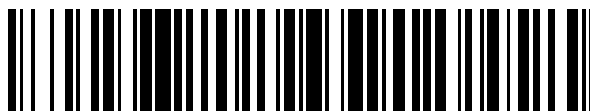


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 951**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012** **E 12719902 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2681282**

54 Título: **Cerámicos, su aplicación y su uso**

30 Prioridad:

03.03.2011 IT FI20110038

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

13.11.2015

73 Titular/es:

COLOROBIA ITALIA S.P.A. (100.0%)

Via Pietramarina, 53

50053 Sovigliana Vinci (Firenze), IT

72 Inventor/es:

BALDI, GIOVANNI;

CIONI, ANDREA;

DAMI, VALENTINA;

BARZANTI, ANDREA;

LORENZI, GIADA;

MARCHESE, EDOARDO MARIA y

BITOSI, MARCO

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

Observaciones :

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

ES 2 550 951 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

Cerámicos, su aplicación y su uso

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere al campo de materiales de revestimiento (revestimiento en lo sucesivo) para la aplicación en general a superficies metálicas para proporcionarles propiedades antiadherentes, a prueba de rayaduras y antibacterianas.

10 Estado de la técnica

[0002] Las nanotecnologías se utilizan ampliamente en diversos sectores para crear composiciones híbridas conocidas como *cerámicos*. En el proceso de preparación para estas sustancias orgánicas, como oligómeros o polímeros, se mezclan íntimamente con material inorgánico (óxidos, silicatos), a fin de obtener composiciones que presentan propiedades típicas tanto cerámicas (resistencia a elevada temperatura, rigidez, etc.) como plásticas (plasticidad, baja densidad, facilidad de transformación, etc.).

[0003] La producción de estos híbridos se lleva a cabo esencialmente mediante procesos sol-gel. Este método permite la formación de la red inorgánica a temperaturas significativamente inferiores a las temperaturas de degradación de cualquier componente orgánico. Las reacciones químicas implicadas en este proceso pueden ser hidrólisis y condensación simultánea en solución (sol) de un formador de red de alcóxido metálico hasta la formación de una red tridimensional (gel), combinada posiblemente con las reacciones de polimerización de monómeros insaturados. La incorporación durante la formación de la red inorgánica de una fase orgánica que puede consistir tanto en el producto de bajo peso molecular como los polímeros y oligómeros funcionalizados y no funcionalizados da lugar por lo tanto a la formación de materiales compuestos puros, en los que la parte orgánica e inorgánica constituye fases íntimamente interconectadas pero separadas. En la gran mayoría de los casos, el componente inorgánico de estas estructuras se representa mediante sílice.

[0004] Un campo en el que se utilizan ampliamente, el campo de revestimiento polimérico, estos se utilizan para proporcionar propiedades de materiales ignífugos, a prueba de rayaduras, resistente a UV, barrera a gas, etc.

[0005] Un nuevo campo de aplicación de estos materiales, actualmente en fuerte expansión, es el del tratamiento de superficies metálicas, tales como por ejemplo el revestimiento de aluminio para la creación de ollas y sartenes con propiedades antiadherentes para uso doméstico. De hecho, los estudios científicos han demostrado que el teflón, utilizado normalmente como revestimiento interno en sartenes, cacerolas, etc., tiene una alta toxicidad y por lo tanto diversas empresas han introducido en el mercado artículos que tienen un revestimiento de ceramer con propiedades antiadherentes para reemplazar este material.

[0006] Estos son generalmente mezclas que contienen una composición de silano, nanopartículas de sílice, un ácido orgánico, una composición de la familia de los polidimetilsiloxanos, agua y un disolvente miscible en agua y en algunos casos un componente pigmentante de naturaleza inorgánica. La mezcla obtenida se deposita en el metal, seguido por una fase de secado. El revestimiento puede conseguirse tanto en una como en dos capas, al depositar una primera capa de una mezcla que no contiene la composición de polidimetilsiloxano y posteriormente una capa de la mezcla que contiene la composición de polidimetilsiloxano.

[0007] Un revestimiento de este tipo presenta características antiadherentes y a prueba de rayaduras significantes que pueden estar asociadas con el hecho de que existe un peligro menor asociado con el uso del material. La limitación del uso de este material radica en el hecho de que si la superficie metálica no presenta un grado suficiente de porosidad y/o rugosidad, el revestimiento tiene dificultades de adherencia y tiende a manifestar fenómenos de desgaste por fricción (desprendimiento de la película de ceramer). Esto se relaciona con la baja elasticidad del ceramer, que no puede por lo tanto utilizarse en superficies perfectamente lisas.

55 Sumario de la invención

[0008] Se describen cerámicos que comprenden óxido de titanio y/o circonio en forma de partículas nanométricas obtenidas a partir de suspensiones acuosas de óxido de titanio o circonio.

60 Descripción detallada de la invención

[0009] La presente invención permite que se superen los inconvenientes mencionados previamente gracias a los nuevos cerámicos que comprenden óxido de titanio y/o circonio en forma de partículas nanométricas, obtenidos a partir de suspensiones acuosas de óxido de titanio o circonio, en las que dichas suspensiones acuosas de óxido de titanio se obtienen como se describe en la Solicitud de Patente EP 1 996 515 en nombre del mismo solicitante. En resumen, como se ha explicado con mayor detalle en la solicitud previamente mencionada, estas son suspensiones acuosas de nanopartículas de óxido de titanio obtenidas mediante un proceso en el que se hace reaccionar un

alcóxido de titanio al calentarlo en agua en presencia de un ácido mineral y un tensioactivo no iónico, y opcionalmente al evaporar el disolvente cuando se desea la obtención del producto sólido.

[0010] De hecho, el óxido de titanio nanométrico tiene éxito al proporcionar al propio ceramer una adhesión al sustrato extremadamente elevada, y por lo tanto una resistencia al desgaste por fricción (antidesgaste por fricción), elasticidad extremadamente elevada y una suavidad excelente mientras que el óxido de circonio proporciona al ceramer una mayor resistencia mecánica y resistencia a las rayaduras.

[0011] El alcóxido de titanio utilizado como producto de partida en el presente proceso puede por ejemplo seleccionarse entre el grupo que consiste en metóxido de titanio, etóxido, normal-propóxido, iso-propóxido, normal-butóxido e isobutóxido, siendo preferente isopropóxido de titanio.

[0012] Los tensioactivos no iónicos utilizados son sustancias tensioactivas que consisten en una parte no polar y una funcionalidad polar no ionizable, siendo particularmente preferentes éteres, ésteres, éteres-ésteres, con Triton X-100 (TX-100).

[0013] Como ácido mineral, según la invención, los inventores se refieren por ejemplo a un ácido seleccionado entre el grupo que comprende: ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico; siendo preferentes ácidos de halógeno, y en particular ácido clorhídrico.

[0014] La relación molar de óxido de titanio/ácido mineral se encuentra entre 0,005 y 15, preferentemente entre 5 y 6.

[0015] La temperatura de reacción se encuentra entre 15 °C y 95 °C, preferentemente entre 45 °C y 55 °C.

[0016] Los tiempos de reacción se encuentran entre 12 h y 72 h, preferentemente 24 horas.

[0017] Las suspensiones acuosas de óxido de circonio según la invención pueden prepararse disolviendo en agua una sal de circonio soluble (tal como por ejemplo nitrato o cloruro de zirconilo) en un intervalo de concentración de entre 0,1 y 0,6 M, que se calienta y bulle durante al menos 48 h, obteniendo de este modo una suspensión estable de nanopartículas de óxido de circonio. En caso necesario, puede añadirse una sal orgánica que tiene una función complejante tal como citrato de sodio (hasta un 10 % en peso, por ejemplo) con el fin de modificar el pH de la suspensión.

[0018] Además, si se desea, la suspensión de nanopartículas de circonio, en particular aquellas que han sido objeto de tratamiento de modificación del pH descrito previamente, pueden purificarse mediante la filtración con membranas de ósmosis y reintegración posible de agua para mantener la concentración de nanopartículas en la constante de suspensión.

[0019] De este modo, los cerámeros según la presente invención se obtienen a partir de una mezcla de una composición de silano (trimetoximetilsilano, trietoximetilsilano, etc.) con una suspensión acuosa de nanopartículas de óxido de titanio y/o circonio, como se ha descrito previamente, en presencia de un ácido orgánico o una solución acuosa de NaOH (normalmente 1-15 %), de un disolvente orgánico soluble en agua y posiblemente de un pigmento micrométrico o de un opacificante micrométrico inorgánico.

[0020] Entre los ácidos orgánicos, se prefieren el ácido fórmico y el ácido acético.

[0021] Se utilizan preferentemente alcohol etílico y alcohol isopropílico como un disolvente orgánico soluble en agua.

[0022] Por último, los posible ejemplos de opacificantes inorgánicos en forma micrométrica son: ZrSiO_4 , CeO_2 , TiO_2 , mientras que en lo que respecta a los pigmentos inorgánicos, pueden utilizarse aquellos conocidos en el estado de la técnica anterior, preferentemente pigmentos a base de amarillo titanato, pigmentos a base de cinc y azul cobalto luminoso, pigmentos a base de óxido de cobalto, cromo, marrón, hierro negro, pigmentos a base de Irindin® iridiscente producidos por la empresa Merck).

[0023] El pigmento negro, si se desea, se obtiene con nanotubos de carbono y negro de carbón. Para preparar los cerámeros según la invención, una suspensión de dióxido de titanio que contiene nanopartículas al 6,0 % en peso (10-14 % en peso) obtenida como se ha descrito previamente, se mezcla con agua desionizada (10-30 % en peso) y posiblemente con alcohol isopropílico (0-10 % en peso).

[0024] Se diluye un silano en la mezcla con agitación, preferentemente trimetoximetilsilano o trietoximetilsilano (35-70 % en peso) y se añade a continuación una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % (0-2 % en peso) para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añade cualquier pigmento u opacificante (5-10 % en peso). Tras la agitación, se filtra el revestimiento y se prepara para la aplicación en la superficie deseada.

[0025] Cabe señalar asimismo, que cuando deba considerarse necesario, los nanomateriales pueden añadirse a la composición, por ejemplo nano-Ag⁰, nano-Cu⁰ o nano-CeO₂, nano-Al₂O₃, nanoferritos que tienen la fórmula M^{II}M^{III}₂O₄, en la que M^{II} = Fe²⁺, Co²⁺, M^{III} = Fe³⁺, nano-hidroxiapatita (HA), sílice, capaces de ejercer su acción intrínseca: acción antibacteriana, sin irradiación de luz UV (Ag⁰), acción termo-catalítica (CeO₂), aumento de la resistencia (Al₂O₃) o acción magnética (nanoferritos).

[0026] Por lo tanto, estos materiales adicionales pueden añadirse a la mezcla de la composición de cerámer o pueden presentarse como dopantes del óxido de titanio en suspensión y en tales casos pueden obtenerse mediante la adición de su sal en la etapa i) o alternativamente en la etapa iii) del proceso según se ha descrito previamente, dando lugar de esta manera a la formación de una dispersión de TiO₂ dopada con Ag⁰, Cu⁰ o CeO₂, Al₂O₃, nanoferritos, nano-hidroxiapatita.

[0027] Los metales descritos previamente en forma nanométrica pueden obtenerse con los procesos del estado de la técnica anterior.

[0028] Se describe un ejemplo del proceso de obtención en la Solicitud de Patente WO2010/100107, en este caso se opera en un medio acuoso a presión ambiente, se calienta a una temperatura de reacción de entre 25-90 °C con un aparato de microondas, se coloca una sal precursora metálica en el medio de reacción ya calentado en la temperatura de reacción y contiene un agente reductor, un agente quelante y un catalizador.

[0029] El agente reductor se selecciona preferentemente entre; glucosa, galactosa, maltosa, lactosa, sacarosa.

[0030] El agente quelante se selecciona preferentemente entre alcohol polivinílico PVA, polivinilpirrolidona PVP, laurilsulfato de sodio, dodecil benceno sulfonato de sodio SD-BS, bromuro de cetil trimetil amonio CTAB, bromuro de tetraoctilamonio TOAB, triton X-100, polietilenglicol PEG, ácido etilendiaminotetraacético EDTA, almidón, β-ciclodextrina β-CD, mientras que el catalizador se selecciona entre hidróxidos de metal alcalino, carbonatos, amoníaco, urea.

[0031] La relación agente quelante/metal se encuentra entre 1-10, mientras que la relación agente reductor/metal se encuentra entre 1 y 2.

[0032] La relación catalizador/metal se encuentra entre 1,4 y 7,9.

[0033] Esta aplicación se utiliza en el revestimiento de diversos soportes metálicos, tales como aluminio, acero, latón, bronce, en superficies de vidrio, cerámica, madera y plástico.

[0034] La aplicación se lleva a cabo según los procedimientos conocidos para la aplicación de estos productos y puede realizarse de tal manera que crea una o más capas superpuestas.

[0035] El Ag⁰ nanométrico se aplica preferentemente como la última capa externa para que pueda ejercer mejor su acción antibacteriana como se describe en el Ejemplo 26.

[0036] Se proporcionan a continuación diversos ejemplos de la preparación de cerámeros según la invención y de cerámeros que contienen también una composición de la familia de polidimetilsiloxanos, haciendo referencia a las aplicaciones de revestimientos de dos capas.

Ejemplo 1

Preparación de suspensiones de circonio

(Ejemplo de referencia)

[0037]

a) Se colocan 31 kg de una solución de nitrato de circonio en un reactor junto con 129 kg de agua purificada. La solución se lleva a ebullición y se deja en esta condición durante 48 h. La solución se deja enfriar y se recupera una suspensión de nanopartículas de circonio.

b) Se toman 45 kg de suspensión obtenida y se agitan con un agitador mecánico. Se añaden gradualmente 5 kg de citrato de sodio y a continuación se dejan mezclar durante 2 h.

c) Se toman y se colocan 10 kg de la suspensión obtenida en la etapa (b) en el tanque de la máquina de diafiltración. La diafiltración se inicia al eliminar la solución acuosa que contiene las sales disueltas, la suspensión retenida en el tanque se recupera y el tanque se cubre con agua mientras se mantiene el peso de la constante del tanque a 10 kg. El proceso finaliza cuando se han añadido al menos 10 kg de agua ultrapura. Se recupera una suspensión de nanopartículas de circonio en la misma concentración que la suspensión inicial.

d) Se toman y se colocan 10 kg de la suspensión de la etapa (c) en el tanque de la máquina de diafiltración. La solución acuosa que pasa a través de la membrana se desecha y el tanque se cubre con agua ultrapura. El

proceso finaliza cuando quedan 5 kg de producto en el tanque. Se recupera la suspensión de nanopartículas de circonia, que tiene el doble de la concentración de la suspensión original.

Ejemplo 2

5

[0038] Preparación de una suspensión de dióxido de titanio en forma nanométrica (ejemplo de referencia).

[0039] En un reactor de 2 l, calentado mediante aceite diatérmico que circula en el manguito externo, se añaden 5 g de HCl conc, 75 g de TX-100 y agua hasta que se alcancen 750 g. La temperatura se lleva a 50 °C. Posteriormente se añaden muy rápidamente 50 g de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (TIP) y se observa inmediatamente la formación de un precipitado blanco floculento.

10

[0040] Tras 7 horas, se produce la formación de un sol transparente muy estable.

15 Ejemplo 3 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0041] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1, con 10,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 37,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,10 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 μm .

20

25 Ejemplo 4 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0042] Se añade un poco de citrato de sodio al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 16 % en peso de nanopartículas.

30

[0043] Se mezclan 37,92 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico en una solución acuosa al 16,0 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 15,76 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 1,70 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Se añaden posteriormente 37,33 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Por último, se añaden 7,29 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 μm .

35

[0044] Ejemplo 5 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

Se añade un poco de citrato de sodio al circonio nanométrico producido según el Ejemplo 1 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 10 % en un peso de nanopartículas.

40

[0045] Se mezclan 37,80 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico en una solución acuosa al 10 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 15,71 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 2,00 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Se añaden posteriormente 37,23 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Por último, se añaden 7,29 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 μm .

45

50 Ejemplo 6 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0046] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1, con 5,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 42,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 3,5. Por último, se añaden 7,10 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 μm .

55

60 Ejemplo 7 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0047] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1, con 2,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 45,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a

65

aproximadamente 3,5. Por último, se añaden 7,10 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 8 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0048] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1, con 10,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 37,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,10 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 9 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0049] Se añade un poco de citrato de sodio al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 16 % en peso de nanopartículas.

[0050] Se mezclan 19,36 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico en una solución acuosa al 16 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 21,59 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 51,14 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Se añaden posteriormente 0,33 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,58 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 10 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0051] Se añade un poco de citrato de sodio al circonio nanométrico producido según el Ejemplo 1 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 10,0 % en peso de nanopartículas.

[0052] Se mezclan 23,35 g de una suspensión de dióxido de circonio nanométrico en una solución acuosa al 10 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 21,74 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 46,71 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Se añaden posteriormente 0,83 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,36 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 11 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0053] El dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 se concentra en un peso de nanopartículas del 16 %.

[0054] Se mezclan 17,46 g de una suspensión de dióxido de titanio en solución acuosa al 16,0 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 1, con 14,45 g de agua desionizada y con 6,85 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 49,95 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 1,76 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 9,54 g de pigmento blanco (Zircobit MO/S, circón, Colorobbia). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 12 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0055] Se añade un poco de citrato de sodio al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 16,0 % en peso de nanopartículas.

[0056] Se mezclan 19,36 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico en una solución acuosa al 16 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 21,59 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 51,14 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6370 Silane, Dow Corning). Se añaden posteriormente 0,33 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,58 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 13 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0057] Se añade un poco de citrato de sodio al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 16,0 % en peso de nanopartículas.

[0058] Se mezclan 12,15 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico en una solución acuosa al 16 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 13,15 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 66,52 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6370 Silane, Dow Corning). Se añaden posteriormente 0,21 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,58 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 14 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0059] Se añade un poco de citrato de sodio al circonio nanométrico producido según el Ejemplo 1 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 10 % en peso de nanopartículas.

[0060] Se mezclan 23,35 g de una suspensión de dióxido de circonio en una solución acuosa al 10 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 21,74 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 46,71 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6370 Silane, Dow Corning). Se añaden posteriormente 0,83 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,36 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 15 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0061] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1,0, con 2,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 45,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 3,5. Por último, se añaden 7,10 g de Iridodin® 500 (10-60 µm, Merck). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 16 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0062] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1,0, con 2,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 45,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 3,5. Por último, se añaden 7,10 g de carbón negro (Xfast Schwarz 0066, Basf). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 17 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

[0063] Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1,0, con 2,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 45,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 3,5. Por último, se añaden 7,10 g de una mezcla que contiene 87,5 % en peso de pigmento amarillo (Zircobit MO/S, circón, PGE6618, rutilo, Colorobbia España) y 12,5 % en peso de pigmento azul (PEG61014, espinela, Colorobbia España). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 18 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa superpuesta)

[0064] Se mezclan 38,74 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1,0, con 11,0 g de agua desionizada y con 5,21 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 38,02 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,50 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 4,53 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156

Silanol fluid, Dow Corning). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero sobre la que se ha aplicado una capa cerámica pigmentada que tiene un grosor de 3-10 µm.

Ejemplo 19 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa superpuesta)

[0065] Se añade un poco de citrato de sodio al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 16 % en peso de nanopartículas.

[0066] Se mezclan 39,25 g de una suspensión de dióxido de titanio en una solución acuosa al 16,0 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 16,31 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 1,66 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Posteriormente, se añaden 38,65 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning), 4,13 g de una mezcla que comprende 1/3 en peso del polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156 Silanol fluid, Dow Corning) y 2/3 de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 3-10 µm.

Ejemplo 20 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa superpuesta)

[0067] Se añade un poco de citrato de sodio al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 16,0 % en peso de nanopartículas.

[0068] Se mezclan 19,81 g de una suspensión de dióxido de titanio en una solución acuosa al 16 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 22,10 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 52,34 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Posteriormente, se añaden 0,34 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. A continuación se añaden 5,40 g de una mezcla que comprende un 20 % en peso del polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156 Silanol fluid, Dow Corning) y 80 % en peso de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 3-10 µm.

Ejemplo 21 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa superpuesta)

[0069] Se añade un poco de citrato de sodio al circonio nanométrico producido según el Ejemplo 1 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 10,0 % de nanopartículas en peso.

[0070] Se mezclan 38,29 g de una suspensión de dióxido de circonio en una solución acuosa al 10 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 15,91 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 2,03 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Posteriormente, se añaden 37,70 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Posteriormente se añaden 4,05 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg) y 2,03 de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156 Silanol fluid, Dow Corning). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 3-10 µm.

Ejemplo 22 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa superpuesta)

[0071] Se añade un poco de citrato de sodio al circonio nanométrico producido según el Ejemplo 1 a un pH de 5,5-6,0 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton para eliminar algunas de las sales y para concentrar la suspensión al 10,0 % de nanopartículas en peso.

[0072] Se mezclan 23,88 g de una suspensión de dióxido de circonio en una solución acuosa al 10 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 22,24 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 47,78 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). Posteriormente, se añaden 0,85 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. A continuación se añaden 5,25 g de una mezcla que comprende el 20 % en peso de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156 Silanol fluid, Dow Corning) y 80 % en peso de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 3-10 µm.

Ejemplo 23 (revestimiento cerámico de una capa)

[0073] El citrato de sodio de hasta un pH de 5,5-6,0 se añade al dióxido de titanio nanométrico producido según el Ejemplo 2 y de este modo se somete a diálisis utilizando membranas de 500 kilodalton en nanopartículas al 16 % en peso.

[0074] Se mezclan 37,42 g de una suspensión de dióxido de titanio en una solución acuosa al 16 % en peso, que tiene un pH de aproximadamente 5,5-6,0, con 15,55 g de agua desionizada. La mezcla se agita y se añaden 1,68 g de ácido acético glacial (Aldrich), llevando el pH a aproximadamente 4,5. Posteriormente, se añaden 36,85 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning) y posteriormente se añaden 1,31 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156 Silanol fluid, Dow Corning). Por último, se añaden 7,19 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

Ejemplo 24 Preparación de nanómetro de plata

[0075] Se disuelven 2,76 g de PVP k25 (Mwa=29000) en 70 ml de agua. Se preparan dos soluciones por separado: una solución de AgNO_3 0,26 M (0,75 g de sal en 17 ml de agua) y una solución de d(+) glucosa 1,11 M (0,80 g de glucosa en 4 ml de agua).

[0076] La solución de glucosa y 0,25 g de NaOH se añaden a la solución de PVP que se calienta a continuación a 70 °C en un microondas, estableciendo una potencia máxima de 200 W. Cuando el sistema alcanza los 70 °C, la solución de AgNO_3 acuosa se inyecta y la reacción se deja continuar durante 3 min. Las relaciones molares utilizadas son las siguientes: $n\text{PVP}/n\text{AgNO}_3 = 5,5$; $n\text{PVP}/n\text{AgNO}_3 = 1,4$; $n\text{Glucosa}/n\text{AgNO}_3 = 1$.

[0077] Con la adición de AgNO_3 , la solución se vuelve inmediatamente de color marrón, con intensos reflejos amarillos. No se observa precipitado alguno.

[0078] La concentración en peso de Ag^0 es igual al 0,5 % en peso.

Ejemplo 25

Preparación del nanómetro de plata

[0079] Se disuelven 5,90 g de PVP k30 (Mwa=35000-40000) en 76,39 ml de agua y se calienta a 70 °C. Se añaden a la solución 0,53 g de copos de NaOH y 1,70 g de polvos de glucosa (99,0 % Cargill). Se añade después de 30 min una solución obtenida al disolver 6,4 g de AgNO_3 en 9,08 de H_2O . A continuación se deja enfriar obteniendo por tanto 4,0 % en peso de la suspensión de nanopartículas de Ag^0 .

Ejemplo 26 (revestimiento cerámico de triple capa, composición de todas las capas)

[0080]

a) Base: Se mezclan 37,77 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1, con 10,75 g de agua desionizada y con 5,10 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 37,20 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,07 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 7,10 g de pigmento blanco (MMO 300, anatasa, Tioxide). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero que tiene un grosor de 20-25 µm.

b) Capa superior: Se mezclan 38,74 g de una suspensión de dióxido de titanio nanométrico según el Ejemplo 2 en una solución acuosa llevada al 6,0 % en peso por medio de la dilución adicional en agua, que tiene un pH de aproximadamente 1,0, con 11,0 g de agua desionizada y con 5,21 g de alcohol isopropílico (IP97, Brentagg). La mezcla se agita y se añaden 38,02 g de trimetoximetilsilano (Xiameter OFS-6070 Silane, Dow Corning). En este punto, se añaden 2,50 g de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % en peso para llevar el pH a aproximadamente 4,5. Por último, se añaden 4,53 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (Xiameter PMX-0156 Silanol fluid, Dow Corning). Tras la agitación, el revestimiento se filtra y se aplica a una placa de acero sobre la que se ha aplicado una capa cerámica que tiene un grosor de 3-10 µm como se describe en el punto (a).

c) Una solución de nanopartículas de plata según el Ejemplo 22 en una solución acuosa al 4,0 % en peso, se aplica en la parte superior de la aplicación del revestimiento final como se describe en el punto (b). De este modo el acabado se trata a 120 °C durante 30 min.

Ejemplo 27

Preparación de una suspensión de dióxido de titanio dopada con sílice en forma nanométrica (ejemplo de referencia)

[0081] En un reactor de 2 l, calentado mediante aceite diatérmico que circula en el manguito externo, se colocan 80 g de suspensión nanométrica de TiO_2 al 16 % junto con 20 g de TEOS (tetraetoxisilano) y con 20 g de alcohol etílico y se hace reaccionar durante 2 horas. Para el lote de reacción obtenido de ese modo se añaden 400 g de agua ultrapura. El sistema se agita vigorosamente con la posterior adición de 1000 g de una solución preparada previamente, obtenida mezclando 700 g de una suspensión de nanopartículas de sílice nanométricas en agua al 40 % y 250 g de hidróxido de sodio 0,1 molar. Cuando se concluya la adición, se obtiene una suspensión de

nanopartículas que tiene una dimensión media de ca. 20 nm y pH 9,4.

Ejemplo 28 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa subyacente)

5 Componente A:

[0082]

10 Ejemplo 27 del compuesto 69,6 %
H₂O ultrapura purificada por ósmosis inversa 12,3 %
Pigmento d50 ca. 1 micra 18,1 %

15 **[0083]** Los componentes se mezclan en las proporciones especificadas con la ayuda de un molino de bolas para dispersar el pigmento de manera correcta.

[0084] La duración del proceso de dispersión es de 1 h.

20 **[0085]** Al final del proceso de dispersión, el producto líquido obtenido se filtra utilizando un filtro de malla 1000 de acero y se coloca en tambores.

Componente B:

[0086]

25 Metiltetraetoxisilano 79,0 %
Ácido acético glacial 7,4 %
Isopropanol 13,6 %

30 **[0087]** Los componentes, todos en estado líquido, son perfectamente miscibles y por lo tanto se mezclan y se colocan en tambores. No es necesario filtrar la formulación.

[0088] La simplicidad del proceso permite asimismo la dosificación directa en el tambor en el que se va a transportar.

35 Ejemplo 29 (revestimiento cerámico de dos capas, composición de la capa superpuesta)

Componente A:

[0089]

40 Ejemplo 27 del compuesto 85 %
H₂O ultrapura purificada por ósmosis inversa 15 %

45 **[0090]** Los componentes, todos en estado líquido, son perfectamente miscibles y por lo tanto se mezclan y se colocan en tambores. No es necesario filtrar la formulación.

[0091] La simplicidad del proceso permite asimismo la dosificación directa en el tambor en el que se va a transportar.

50 Componente B:

[0092]

55 Metiltetraetoxisilano 80,3 %
Ácido acético glacial 5,1 %
Isopropanol 9,5 %
Polidimetilsiloxano 5,1 %

60 **[0093]** Los componentes, todos en estado líquido, son perfectamente miscibles y por lo tanto se mezclan y se colocan en tambores. No es necesario filtrar la formulación.

[0094] La simplicidad del proceso permite asimismo la dosificación directa en el tambor en el que se va a transportar.

65 **[0095]** Los productos obtenidos se aplican a continuación como se ha descrito en los ejemplos precedentes.

REIVINDICACIONES

1. Cerámeros que comprenden óxido de titanio y/u óxido de circonio en forma de partículas nanométricas obtenidas a partir de suspensiones acuosas de óxido de titanio u óxido de circonio, en las que dichas suspensiones acuosas de óxido de titanio en forma de partículas nanométricas se obtienen a través de un proceso en el que se hace reaccionar un alcóxido de titanio al calentarlo en agua en presencia de un ácido mineral y un tensioactivo no iónico y opcionalmente al evaporar el disolvente cuando se desea la obtención del producto sólido.
2. Cerámeros según la reivindicación 1, en los que dichos alcóxidos se seleccionan entre metóxido de titanio, etóxido, normal-propóxido, iso-propóxido, normal-butóxido e isobutóxido.
3. Cerámeros según la reivindicación 1, en los que dicho ácido mineral se selecciona entre ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico.
4. Cerámeros según la reivindicación 1, en los que dichos surfactantes no iónicos son sustancias tensioactivas que consisten en una parte no polar y una funcionalidad polar no ionizable, éteres, ésteres, éteres-ésteres.
5. Cerámeros según la reivindicación 1, en los que dichas suspensiones acuosas de óxido de circonio se obtienen disolviendo en agua una sal de circonio soluble y manteniendo la ebullición durante al menos 48 h.
6. Cerámeros según las reivindicaciones 1-5, que comprenden también nanomateriales, que consisten en metales seleccionados entre Ag^0 , Cu^0 , CeO_2 , Al_2O_3 , ferritos ($\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}$), hidroxiapatita (HA), sílice o sus mezclas.
7. Cerámeros según la reivindicación 6, en los que dichos metales se añaden a la mezcla de la composición de cerámero o se presentan como dopantes del óxido de titanio en suspensión.
8. Proceso para preparar cerámeros según las reivindicaciones 1-7, en el que:
 - una suspensión de dióxido de titanio en forma de nanopartículas, opcionalmente en combinación con las otras partículas metálicas nanométricas según la reivindicación 6, se mezcla con agua desionizada y alcohol isopropílico,
 - se diluye trimetoximetilsilano en la mezcla con agitación, y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio a la misma para llevar el pH a aproximadamente 4,5,
 - se añade el pigmento y/u opacificante opcional y, tras la agitación, se filtra el revestimiento.
9. Uso de cerámeros según las reivindicaciones 1-7, para la aplicación a superficies metálicas.
10. Uso según la reivindicación 9, en el que dicha aplicación consiste en una o más capas de cerámero superpuestas.