

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 265**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/06** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

**B01J 35/02** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**C01G 23/053** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008** **E 08018706 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017** **EP 2072118**

54 Título: **Pieza moldeada de cerámica con un recubrimiento superficial con actividad fotocatalítica, purificador del aire y transparente, y procedimiento para la fabricación de la misma**

30 Prioridad:

**16.11.2007 DE 102007054848**

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

**27.07.2017**

73 Titular/es:

**ERLUS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
HAUPTSTRASSE 106  
84088 NEUFABRN, DE**

72 Inventor/es:

**STOLL, ALEXANDER;  
ACKERHANS, CARSTEN;  
GAST, EDUARD;  
BAHNEMANN, DETLEF y  
STÖTZNER, JULIA**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

**ES 2 627 265 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

Pieza moldeada de cerámica con un recubrimiento superficial con actividad fotocatalítica, purificador del aire y transparente, y procedimiento para la fabricación de la misma.

5

**[0001]** La invención se refiere a una pieza moldeada de cerámica, preferentemente de cerámica basta, con un recubrimiento con actividad fotocatalítica, purificador del aire y preferentemente transparente, así como a un procedimiento para la fabricación de la misma.

10 **[0002]** Del documento WO 03/101913 se conoce una pieza moldeada de cerámica, concretamente una teja, un ladrillo, un ladrillo recocido o una placa de fachada de un material de base de cerámica de óxido que presenta una superficie autolimpiable, en que la pieza moldeada presenta un recubrimiento poroso de cerámica de óxido y el recubrimiento tiene actividad fotocatalítica y contiene TiO<sub>2</sub> preparado por hidrólisis a la llama, en que el recubrimiento presenta una superficie específica en un intervalo de aproximadamente 25 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g. Además,  
15 el documento WO 03/101913 da a conocer un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada de cerámica basta semejante.

**[0003]** Aunque el procedimiento conocido del documento WO 03/101913 es adecuado para la fabricación de piezas moldeadas de cerámica con un recubrimiento con actividad fotocatalítica, las piezas moldeadas fabricadas según este procedimiento apenas presentan propiedades de purificación del aire y tienden a un, así denominado, "matiz blanquecino". Este matiz blanquecino se produce por dispersión de la luz sobre las partículas de fotocatalizador incorporadas a causa del, así denominado, efecto Tyndall.

25 **[0004]** El documento EP 1659106 A2 se refiere a una pieza moldeada de cerámica con un recubrimiento con actividad fotocatalítica y a un procedimiento para la fabricación de la misma. El documento JP 11061798 se refiere a un componente inorgánico recubierto de óxido de titanio con actividad fotocatalítica. El documento US 6.576.589 B1 se refiere a un procedimiento para la preparación de un fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> del tipo anatasa.

30 **[0005]** El objetivo de la invención es hacer disponible una pieza moldeada de cerámica mejorada, y un procedimiento para la fabricación de la misma, que presente también, además de propiedades de autolimpieza por actividad fotocatalítica, propiedades de purificación del aire.

35 **[0006]** Otro objetivo de la invención es, preferentemente, hacer disponible una pieza moldeada mejorada, y un procedimiento para la fabricación de la misma, que presente un recubrimiento superficial transparente. Por un recubrimiento superficial transparente se entiende preferentemente un recubrimiento superficial cuya transmisión luminosa es superior al 90 %, preferentemente superior al 99 %. Preferentemente, el recubrimiento superficial transparente es incoloro.

40 **[0007]** Además, preferentemente es un objetivo de la invención hacer disponible una pieza moldeada de cerámica mejorada, y un procedimiento para la fabricación de la misma, que presente un recubrimiento superficial adhesivo.

45 **[0008]** El objetivo en el que se basa la invención se consigue mediante una pieza moldeada de cerámica, concretamente una teja, un ladrillo, un ladrillo recocido y/o una placa de fachada, de un material de base de cerámica de óxido con estructura capilar con un recubrimiento superficial purificador del aire, que preferentemente es transparente, según la reivindicación 1.

50 **[0009]** Además, el recubrimiento superficial de la pieza moldeada de cerámica según la invención puede comprender partículas peptizadas con actividad no fotocatalítica, comprender partículas sin actividad fotocatalítica, que están rodeadas de una capa de partículas peptizadas, y/o comprender partículas no peptizadas con actividad no fotocatalítica. Las partículas peptizadas pueden ser partículas sin actividad fotocatalítica y/o partículas con actividad fotocatalítica.

55 **[0010]** Por peptización o peptizar partículas se entiende que los agregados secundarios de partículas que se producen durante la preparación de las partículas se transforman en agregados primarios, los cuales se encuentran estabilizados electrostáticamente. Esto tiene lugar mediante un dispersante. Por lo tanto, por partículas peptizadas se entienden preferentemente partículas en cuya superficie se ha acumulado un dispersante cargado electrostáticamente o que puede cargarse electrostáticamente. Mediante esta acumulación, que también se denomina peptización, los agregados secundarios producidos durante la preparación de las partículas se

transforman en agregados primarios que pueden formar dispersiones coloidales estables. Preferentemente, debido a la estabilización electrostática, estas dispersiones coloidales estables pueden almacenarse al menos durante un año, preferentemente de uno a cinco años.

5 **[0011]** Por "partículas peptizadas" se entienden preferentemente partículas sobre las que se ha(n) acumulado como dispersante(s), por ejemplo, ácido nítrico, ácido cítrico y/o ácido clorhídrico, los cuales actúan contra la agregación de las partículas. Preferentemente, las partículas peptizadas están rodeadas de una capa monomolecular o bimolecular de moléculas de ácido nítrico, moléculas de ácido cítrico y/o moléculas de ácido clorhídrico.

10

**[0012]** De este modo se impide que las partículas peptizadas precipiten de las dispersiones después de un almacenamiento prolongado. La estabilización electrostática se consigue de manera que moléculas preferentemente cargadas se acumulan en la superficie de los agregados primarios. Estas moléculas cargadas pueden denominarse también capa peptizante. Por partículas peptizadas se entienden partículas con una capa peptizante. La capa peptizante puede estar total o parcialmente cerrada. A través de la peptización o de la capa peptizante se evita en su mayor parte una reagregación de las partículas y/ los agregados primarios para dar agregados secundarios.

**[0013]** Preferentemente, la capa peptizante sobre las partículas peptizadas sin actividad fotocatalítica y/o sobre las partículas peptizadas con actividad fotocatalítica presenta un grosor de 0,5 nm a 5 nm, preferentemente de 20 1 nm a 2 nm.

**[0014]** El tamaño de los agregados secundarios antes de la peptización es preferentemente de 100 a 200 nm, más preferentemente de 130 a 170 nm. El tamaño de los agregados primarios corresponde preferentemente al de las partículas peptizadas individuales y/o el de un agregado de capas esférico individual de hasta un tamaño de 25 agregado de 50 nm, preferentemente de 25 nm, más preferentemente de 10 nm. Por combinados de capas esféricos se entienden preferentemente aglomerados primarios o agregados primarios individuales de algunas pocas, preferentemente de dos a cinco, partículas peptizadas con actividad fotocatalítica o partículas que están rodeadas de partículas peptizadas, que preferentemente presentan el tamaño indicado anteriormente.

30 **[0015]** Preferentemente, el recubrimiento superficial es hidrófilo.

**[0016]** En una realización, el recubrimiento superficial no se prepara mediante un procedimiento sol-gel.

35 **[0017]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, las partículas con actividad fotocatalítica presentan un tamaño de partícula medio de 2 a 20 nm, preferentemente de 2 a 9 nm, más preferentemente de 4 a 6 nm.

**[0018]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, las partículas con actividad fotocatalítica presentan una brecha energética de 3,0 a 3,5 eV.

40

**[0019]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, las partículas con actividad fotocatalítica se eligen del grupo que consta de TiO<sub>2</sub> en la modificación de rutilo, TiO<sub>2</sub> en la modificación de anatasa, ZnO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mezclas de los mismos. Preferentemente, se usa TiO<sub>2</sub> en la modificación de anatasa y/o ZnO.

45

**[0020]** Según la invención, las partículas con actividad fotocatalítica y/o las partículas sin actividad fotocatalítica presentan una superficie específica determinada por el método BET de 250 a 500 m<sup>2</sup>/g, lo más preferentemente de 300 a 350 m<sup>2</sup>/g.

50 **[0021]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, las partículas con actividad fotocatalítica comprenden TiO<sub>2</sub>, el cual está al menos en el 90 % en peso, más preferentemente en al menos el 98 % en peso, lo más preferentemente en el 100 % en peso, con respecto al peso total del TiO<sub>2</sub>, en forma de anatasa.

**[0022]** En una realización, el TiO<sub>2</sub> se genera por hidrólisis a la llama, preferentemente como TiO<sub>2</sub> altamente disperso.

55

**[0023]** Preferentemente se emplea óxido de aluminio que se encuentra en la forma cristalográfica δ. El óxido de aluminio adecuado es el que puede obtenerse de Evonik/Degussa como óxido de aluminio C. Por ejemplo, ha resultado ser muy adecuado Aerosil COK 84, una mezcla del 84 % en peso de Aerosil y el 16 % en peso de óxido de

aluminio C, con respecto al peso total de Aerosil y óxido de aluminio C. Este se encuentra en principio en forma agregada, pero mediante peptización, preferentemente con ácido nítrico, se disgrega, como se define anteriormente, en partículas individuales o pequeños agregados.

5 **[0024]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, las partículas de  $\text{TiO}_2$  pueden prepararse por un procedimiento de disgregación al sulfato.

**[0025]** En el procedimiento de disgregación al sulfato se obtiene una escoria metálica de titanio, por ejemplo, a partir de  $\text{FeTiO}_3$ , por reducción con coque. Esta escoria de titanio puede tratarse con ácido sulfúrico concentrado a 10 una temperatura de 100 a 180 °C. La torta de disgregación así obtenida puede disolverse en agua caliente, dado el caso, con la adición de chatarra de hierro. De este modo precipita  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , que puede cocerse a una temperatura de 800 a 1.000 °C para dar  $\text{TiO}_2$ , el cual está preferentemente en forma de anatasa.

**[0026]** El dióxido de titanio preparado mediante el procedimiento de disgregación al sulfato también se emplea 15 preferentemente en combinación con óxido de aluminio, el cual se encuentra preferentemente en la forma cristalográfica  $\delta$ .

**[0027]** En una realización de la pieza moldeada según la invención, las partículas sin actividad fotocatalítica se eligen del grupo formado por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y mezclas de estos. Preferentemente, las partículas sin actividad 20 fotocatalítica, medidas sin peptización, presentan un tamaño de partícula medio de 5 a 25 nm, preferentemente de 10 a 15 nm, en lo que aquí se trata preferentemente de partículas individuales que no están agregadas.

**[0028]** En una realización de la pieza moldeada según la invención, la relación de masas entre las partículas fotocatalíticas y las partículas sin actividad fotocatalítica es de 2,5:6 a 5:6, preferentemente de 3:6 a 4:6. 25 Preferentemente, como partículas con actividad fotocatalítica se emplean partículas de dióxido de titanio y/o como partículas sin actividad fotocatalítica se emplean partículas de  $\text{SiO}_2$ .

**[0029]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, el recubrimiento superficial comprende partículas de  $\text{TiO}_2$ , que están rodeadas de una capa total o parcialmente cerrada de partículas 30 peptizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y/o comprende partículas peptizadas de  $\text{TiO}_2$ . Preferentemente, entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y la capa total o parcialmente cerrada de partículas peptizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hay dispuesta una capa de ácido metatitánico y/o entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y la capa peptizante hay dispuesta una capa de ácido metatitánico. Preferentemente, la capa de ácido metatitánico está totalmente cerrada.

35 **[0030]** La capa de ácido metatitánico presenta preferentemente un grosor en un intervalo de 2 a 20 nm, más preferentemente de 2 a 5 nm.

**[0031]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, las partículas  $\text{TiO}_2$ , la capa de ácido metatitánico y la capa de partículas peptizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forman un combinado de un tamaño de partícula 40 medio de 30 a 50 nm, preferentemente de 35 a 45 nm.

**[0032]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, el recubrimiento superficial presenta un tamaño de poro medio de 2 a 10 nm, preferentemente de 2 a 5 nm.

45 **[0033]** En una realización, el recubrimiento superficial no presenta elevaciones o presenta elevaciones de menos de 50 nm, preferentemente de menos de 30 nm. Por elevaciones del recubrimiento superficial se entiende preferentemente la estructuración del propio recubrimiento superficial. Por supuesto, el propio material de base de cerámica de óxido puede presentar una estructuración adicional en el intervalo nano o micrométrico. Por ejemplo, el material de base de cerámica de óxido presenta elevaciones en un intervalo de 10 a 40 nm. En una realización 50 preferida, el recubrimiento superficial de la pieza moldeada de cerámica según la invención presenta solo los espacios y alturas que resultan del tamaño de las partículas con actividad fotocatalítica, que están dispuestas en empaquetamiento compacto de esferas.

**[0034]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, el recubrimiento superficial 55 presenta un grosor en un intervalo de 20 a 400 nm, de 50 a 200 nm. En otra realización, el recubrimiento superficial consta solamente de una capa monomolecular.

**[0035]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, el recubrimiento superficial comprende además un aglutinante orgánico o inorgánico. Preferentemente, el aglutinante inorgánico se elige del

grupo que consta de vidrio soluble, ácido silícico, sus derivados y mezclas de los mismos. Por ejemplo, la relación ponderal entre el aglutinante y las partículas con actividad fotocatalítica está en el intervalo de 1:1 a 1:0,6, con respecto al recubrimiento superficial acabado.

5 **[0036]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, entre el material de base de cerámica de óxido con estructura capilar y el recubrimiento superficial hay dispuesto un engobe o un esmalte. En otra realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, hay dispuesto un engobe o un esmalte entre el material de base de cerámica de óxido con estructura capilar y el recubrimiento superficial.

10 **[0037]** En otra realización, entre el material de base de cerámica de óxido con estructura capilar y el recubrimiento superficial no hay dispuesto ningún engobe ni esmalte.

**[0038]** Un esmalte en el sentido de la presente invención es preferentemente un delgado revestimiento vidriado de 0,2 a 10 mm, más preferentemente de 1-3 mm sobre una pieza moldeada de cerámica basta.  
 15 Preferentemente, el esmalte se funde a baja temperatura, preferentemente a una temperatura de desde menos de 800 °C a 1.300 °C, más preferentemente a una temperatura de 900 °C a 1.100 °C, más preferentemente se funde a menor temperatura que la pieza moldeada de cerámica basta revestida. Preferentemente, el esmalte compensa la rugosidad de la pieza moldeada. En una realización, el esmalte es impermeable al agua, aunque, preferentemente, debido a su microporosidad, todavía es permeable al vapor de agua, de manera que las propiedades originales de la  
 20 pieza moldeada de cerámica, concretamente, la teja, el ladrillo, el ladrillo recocido y/o la placa de fachada, no quedan limitadas con respecto a la permeabilidad al vapor de agua. En la mayoría de los casos, el esmalte se aplica con fines decorativos y puede variar en color, transparencia, opacidad y brillo. En una realización, el esmalte comprende o consta del 50-80 % en peso de frita de vidrio, el 10-40 % de arcilla y/o caolín, así como el 0-40 % de pigmentos de color y/u opacadores.

25 **[0039]** La frita de vidrio es preferentemente un polvo de vidrio que se funde a baja temperatura y se obtiene a partir de una masa fundida de SiO<sub>2</sub>, con la adición de óxidos que reducen el punto de fusión como Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, BaO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o ZnO. Como opacadores se emplean, por ejemplo, óxidos que se funden a altas temperaturas como, p. ej., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, los cuales, preferentemente  
 30 no se funden y de este modo se distribuyen uniformemente como partículas en la masa fundida. Como pigmentos de color se añaden preferentemente óxidos metálicos coloreados, como CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgO, BeO, SrO, SeO<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o, en caso de toxicidad, óxidos metálicos ya encapsulados, individualmente o en mezclas, para obtener el color deseado.

35 **[0040]** A diferencia de las tejas esmaltadas, las tejas engobadas presentan del 60 al 100 % en peso de arcilla y/o caolín y/o bentonita y, dado el caso, del 0 al 40 % de frita de vidrio, con respecto al peso total del engobe.

**[0041]** En una realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, el recubrimiento superficial está dispuesto sobre toda la superficie del material de base de cerámica de óxido con estructura capilar. En otra  
 40 realización de la pieza moldeada de cerámica según la invención, el recubrimiento superficial está dispuesto solamente sobre el lado de la pieza moldeada de cerámica expuesto a la luz solar y/o a los gases de escape en el aire.

45 **[0042]** En una realización, el recubrimiento superficial presenta propiedades de autolimpieza.

**[0043]** Por el término recubrimiento superficial autolimpiable en el sentido de la invención se entiende que los mohos, hifas de hongos, crecimientos vegetales, por ejemplo, musgos y/o algas, contaminaciones bacterianas y/o  
 50 contaminaciones de instalaciones industriales que se acumulan sobre el recubrimiento superficial se degradan y se eliminan de forma fotoquímica. El recubrimiento autolimpiable oxida las mencionadas sustancias o contaminaciones, con lo que estas presentan una menor adherencia y pueden lavarse fácilmente de la superficie de la pieza moldeada según la invención al regarla o pulverizarla con agua.

**[0044]** Se supone que, por un lado, el recubrimiento con actividad fotocatalítica puede actuar de forma oxidativa directamente sobre las contaminaciones orgánicas. Por otro lado, se supone que el efecto oxidativo del  
 55 recubrimiento con actividad fotocatalítica tiene lugar indirectamente a través de la generación de radicales de oxígeno y/o radicales hidroxilo, que seguidamente oxidan y por tanto degradan las sustancias contaminantes y/o las contaminaciones.

**[0045]** En una realización, la pieza moldeada de cerámica es adecuada para la degradación tanto de

sustancias nocivas orgánicas como de sustancias nocivas inorgánicas como, por ejemplo, óxidos de nitrógeno. Por un recubrimiento superficial purificador del aire en el sentido de la invención se entiende preferentemente que los gases nocivos y/o sustancias nocivas presentes en el aire como, p. ej., NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, formaldehído, acetaldehído, tolueno, se degradan de forma fotocatalítica y de este modo se purifica el aire circundante.

5

**[0046]** Sorprendentemente, se ha encontrado que un recubrimiento superficial como se define en la reivindicación 1 presenta también, además de propiedades de auto limpieza, propiedades purificadoras del aire.

**[0047]** Además, sorprendentemente se ha encontrado que un recubrimiento superficial como se define en la reivindicación 1 presenta una excelente adhesión a la pieza moldeada de cerámica, especialmente a una pieza moldeada de cerámica vidriada.

10

**[0048]** Además, sorprendentemente se ha demostrado que la pieza moldeada de cerámica según la invención presenta una superficie transparente y/o mate.

15

**[0049]** En una realización de la pieza moldeada según la invención, esta puede fabricarse según el procedimiento descrito a continuación.

**[0050]** En una realización de la pieza moldeada según la invención, la capa peptizante y/o la capa de ácido metatitánico se eliminan total o parcialmente por calentamiento, preferentemente a una temperatura de más de 100 °C a 600 °C, más preferentemente de 300 a 600 °C. La pieza moldeada así obtenida presenta un recubrimiento superficial distribuido muy finamente. Preferentemente, la capa peptizante se elimina en al menos el 50 % en peso, más preferentemente en al menos el 90 % en peso, lo más preferentemente en el 95 % en peso, con respecto al peso total de la capa peptizante. Preferentemente, la capa de ácido metatitánico se elimina en al menos el 50 % en peso, más preferentemente en al menos el 90 % en peso, lo más preferentemente en el 95 % en peso, con respecto al peso total de la capa de ácido metatitánico.

20

25

**[0051]** Las propiedades ventajosas descritas anteriormente para la pieza moldeada de cerámica se mantienen también después de la eliminación de la capa peptizante o de la peptización, ya que la fina distribución de las partículas en el recubrimiento superficial no se ve afectada.

30

**[0052]** El objetivo en que se basa la invención se consigue además mediante un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada de cerámica basta, concretamente una teja, un ladrillo, un ladrillo recocido y/o una placa de fachada, a partir de un material de base de cerámica de óxido con estructura capilar y con un recubrimiento superficial purificador del aire, que preferentemente es transparente, según la reivindicación 8.

35

**[0053]** En una realización del procedimiento según la invención, después de la etapa c), en otra etapa d), la capa preparada en la etapa c) se endurece a temperaturas a las que la peptización se separa.

**[0054]** En el procedimiento según la invención, en la etapa a) pueden emplearse partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y/o partículas con actividad fotocatalítica que están rodeadas de una capa de partículas peptizadas, como ya se ha definido anteriormente en relación con la pieza moldeada según la invención.

40

**[0055]** En el procedimiento según la invención, se añaden además a la dispersión en la etapa a) partículas peptizadas y/o no peptizadas sin actividad fotocatalítica. Preferentemente, las partículas sin actividad catalítica son partículas de SiO<sub>2</sub>. Preferentemente, las partículas de SiO<sub>2</sub> no están peptizadas.

45

**[0056]** En el procedimiento según la invención, en la etapa a) se añaden a la dispersión partículas de TiO<sub>2</sub> que están rodeadas de una capa de ácido metatitánico y en que alrededor de la capa de ácido metatitánico, en la capa más externa, hay dispuesta una capa total o parcialmente cerrada de partículas peptizadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

50

**[0057]** Las partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y/o sin actividad fotocatalítica pueden obtenerse por dispersión en una disolución dispersante. Por disoluciones dispersantes se entienden preferentemente disoluciones sin partículas que actúan contra la agregación de las partículas con actividad fotocatalítica y contienen un dispersante. Por ejemplo, pueden emplearse disoluciones dispersantes que comprenden ácido cítrico, ácido nítrico y/o ácido clorhídrico como dispersante. Preferentemente, las disoluciones contienen del 1 al 20 % en peso, más preferentemente del 5 al 10 % en peso del dispersante, con respecto al peso total de la disolución dispersante sin las partículas por peptizar.

55

**[0058]** Por ejemplo, las partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y/o las partículas peptizadas sin actividad fotocatalítica pueden prepararse de manera análoga al procedimiento descrito en el documento EP 1175259 B1.

5 **[0059]** En una realización del procedimiento según la invención, las partículas de TiO<sub>2</sub> se preparan antes de la etapa a) mediante un procedimiento de disgregación al sulfato y/o un procedimiento de hidrólisis a la llama.

**[0060]** En una realización del procedimiento según la invención, en la etapa b) se aplica el recubrimiento superficial en un grosor de 20 a 400 nm, preferentemente de 50 a 200 nm, sobre el material de base de cerámica de  
10 óxido con estructura capilar.

**[0061]** En una realización, sobre el material de base de cerámica de óxido con estructura capilar se aplica en primer lugar un engobe o esmalte y, a continuación, el recubrimiento superficial. En otra realización, sobre el material de base de cerámica de óxido con estructura capilar se aplica en primer lugar el recubrimiento superficial y a  
15 continuación, un engobe o esmalte. Sin embargo, el recubrimiento superficial puede aplicarse sobre una pieza moldeada de cerámica basta sin engobe ni esmalte.

**[0062]** En una realización del procedimiento según la invención, la dispersión preparada en la etapa a) se ajusta a un pH  $\leq 3$ , preferentemente  $\leq 2$ , más preferentemente a un pH de 1 a 2. Preferentemente se usa ácido  
20 nítrico para el ajuste del pH.

**[0063]** En una realización del procedimiento según la invención, en la etapa c) se seca el recubrimiento superficial a una temperatura de 10 a 90 °C. Preferentemente, las etapas b) y c) se ejecutan combinadas y el recubrimiento superficial se aplica a una temperatura superficial del material de base de cerámica de óxido de 10 a  
25 90 °C.

**[0064]** En una realización del procedimiento según la invención, en la etapa d) se endurece el recubrimiento superficial a una temperatura de 100 a 600 °C, preferentemente de 200 °C a 450 °C, más preferentemente de 250 a 300 °C. En una realización del procedimiento según la invención, este proceso de endurecimiento dura de 2 a 20  
30 minutos, preferentemente de 5 a 10 minutos. A causa del tratamiento térmico posterior se separa el agua del ácido metatitánico presente dado el caso. Además, también se liberan preferentemente los ácidos acumulados en la superficie de las partículas peptizadas. La separación del ácido metatitánico y/o de la capa peptizante puede tener lugar de forma parcial o total. A temperaturas de al menos 300 °C se produce esencialmente una separación total del ácido metatitánico y/o la capa peptizante.  
35

**[0065]** En una realización del procedimiento según la invención, en la etapa a) se añade además un aglutinante orgánico o inorgánico a la dispersión. Preferentemente se emplea como aglutinante un aglutinante inorgánico, por ejemplo, vidrio soluble, ácido silícico, ácido titánico, sus derivados y/o mezclas de los mismos. Preferentemente, en la etapa a) se añade el aglutinante en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, con  
40 respecto al peso total de la dispersión.

**[0066]** En una realización del procedimiento según la invención, en la etapa a) se añaden las partículas con actividad fotocatalítica, sin tener en cuenta las capas circundantes eventuales, en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, preferentemente del 1 % en peso al 2,5 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión  
45 preparada en la etapa a).

**[0067]** En una realización del procedimiento según la invención, en la etapa a) se añaden las partículas sin actividad fotocatalítica, sin tener en cuenta las capas circundantes eventuales, en una cantidad del 0,01 % en peso al 20 % en peso, preferentemente del 1 % en peso al 4 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión  
50 preparada en la etapa a).

**[0068]** Para la preparación de la dispersión en la etapa a) se usa un disolvente polar, por ejemplo, agua, mono o polialcoholes alifáticos de cadena corta como, p. ej., metanol, etanol y/o monoalcoholes análogos, glicoles como, p. ej., etilenglicol, dioles y/o glicoléteres análogos y/o otros disolventes orgánicos polares como ésteres, acetona, acetonitrilo y/o cetonas y/o nitrilos análogos y/o mezclas de estos disolventes. Preferentemente, se usa  
55 agua como disolvente polar. Preferentemente se emplea un disolvente sin alcohol. Ello simplifica la ejecución del procedimiento, ya que no es necesaria la protección contra explosiones. En una realización especialmente preferida, como disolvente se emplea agua junto con un tensioactivo. En principio, son adecuados todo tipo de tensioactivos como, por ejemplo tensioactivos no iónicos, iónicos y/o anfóteros. Se prefiere especialmente un tensioactivo no

iónico, especialmente a base de polímeros de óxido de etileno y/o óxido de propileno. Preferentemente ha resultado ser adecuado Pluronic F-127. Preferentemente, la cantidad del tensioactivo en la dispersión es del 0,1 al 0,6 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 0,4 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

5 **[0069]** En una realización, el potencial zeta de la disolución que se ha de obtener en la etapa a) es de -20 a -40 mV, preferentemente de -25 a -35 mV. El potencial zeta se determina preferentemente a temperatura ambiente (25 °C). Por ejemplo, el potencial zeta puede determinarse con el aparato Zeta Particle Sizer DT-1200 de la empresa QuantaChrome.

10 **[0070]** La dispersión puede prepararse en la etapa a) mediante agitación, ultrasonidos, un aparato Ultrathorax o un molino coloidal.

**[0071]** En una realización, en la etapa b) se aplica la dispersión sobre un material de base de cerámica de óxido, preferentemente una teja, un ladrillo, un ladrillo recocido y/o una placa de fachada, el cual presenta una  
15 humedad del 0,1 al 2 %, con respecto al peso total de la pieza moldeada de cerámica basta.

**[0072]** En una realización, en la etapa b) se aplica la dispersión preparada en la etapa a) por pulverización, vertido, inmersión o extracción. En ello, la pieza moldeada de cerámica puede dejarse a temperatura ambiente y se seca posteriormente o precalentarse en un intervalo de temperaturas de 10 ° a 90 °C. Preferentemente, en el  
20 secado posterior, la temperatura es de 40 a 60 °C o la temperatura de la teja al aplicar la dispersión es de 40 ° a 60 °C.

**[0073]** En una realización del procedimiento según la invención, en primer lugar se dispersan partículas de ácido silícico de un tamaño de partícula en un intervalo de 3 a 7 nm, preferentemente de 4 a 6 nm, en agua  
25 totalmente desalinizada (VE). Preferentemente, las partículas de ácido silícico se añaden a una concentración final del 1,0 al 4,0 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. A continuación, se añaden a la dispersión partículas peptizadas de TiO<sub>2</sub> que están rodeadas de una capa de ácido metatitánico y se peptizaron con una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas partículas peptizadas de TiO<sub>2</sub> presentan, incluida la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un tamaño en un intervalo de 30  
30 a 50 nm, preferentemente de 35 a 45 nm. Preferentemente, las partículas de TiO<sub>2</sub> se añaden a la dispersión a una concentración final del 1,0 al 2,5 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. El porcentaje en peso indicado se refiere solo al peso del TiO<sub>2</sub> añadido. A continuación se vuelve a añadir agua VE y se ajusta, preferentemente con ácido nítrico, un pH ≤ 2, preferentemente un pH de 1,5 a 2. Después se añade a la dispersión del 0 al 40 % en peso de etanol, con respecto al peso total de la dispersión. Alternativamente, en lugar del etanol o  
35 adicionalmente, puede añadirse también un tensioactivo a una concentración del 0,1 al 0,6 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 0,4 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

**[0074]** La concentración de las partículas de SiO<sub>2</sub> es preferentemente del 1,0 al 4,0 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión acabada. La dispersión acabada se sigue agitando preferentemente después de la  
40 adición de etanol durante 10 a 15 h. Preferentemente, se agita con una velocidad angular de 600 a 800 rpm.

**[0075]** La pieza moldeada de cerámica puede usarse ventajosamente para purificar el aire de gases de escape y sustancias nocivas. Por ejemplo, los gases de escape o sustancias nocivas son NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, formaldehído, acetaldehído y/o tolueno.

45 **[0076]** Preferentemente, las piezas moldeadas de cerámica según la invención presentan una superficie mate, gracias a la cual los fallos son menos visibles.

Figuras:

50 **[0077]** La figura 1a muestra una partícula de TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica 1 que presenta una capa peptizante 2.

La figura 1b muestra una partícula de TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica 1 que está rodeada en forma esférica de partículas sin actividad fotocatalítica 3. Las partículas 3 presentan en cada caso una capa peptizante 2.

55 La figura 1c muestra una partícula de TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica 1 que presenta una capa de ácido metatitánico 4 y está rodeada en forma esférica de partículas sin actividad fotocatalítica 3 que presentan una capa peptizante 2.

**[0078]** Los ejemplos descritos a continuación deberán ilustrar la invención más detalladamente, pero sin

limitarla en ningún modo:

#### Ejemplo 1a

5 **[0079]** En primer lugar, se dispersaron partículas de ácido silícico (Levasil 200, 30 %) de un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 nm en agua totalmente desalinizada (VE) a una concentración final del 20 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión, y a un pH inferior a 2. A continuación, se añadieron a la dispersión partículas de TiO<sub>2</sub> en la modificación de anatasa que estaban rodeadas de una capa de ácido metatánico y previamente se habían peptizado con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (disponibles como Hombikat XXS100, de la firma  
10 Sachtleben). Las partículas peptizadas de TiO<sub>2</sub>, incluida la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentaban un tamaño de agregado en el intervalo de 30 a 50 nm, preferentemente de 35 a 45 nm. Las partículas de TiO<sub>2</sub> se añadieron a la dispersión a una concentración final del 20 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. El porcentaje en peso indicado se refiere solo al peso del TiO<sub>2</sub> añadido. El tamaño de partícula medio de las partículas de TiO<sub>2</sub> solas, sin las capas circundantes, era de 7 nm.

15

**[0080]** A continuación, se ajustó mediante ácido nítrico un pH de 2. Después, mediante la adición de agua VE y etanol se ajustó en la dispersión acabada una concentración del 2,4 % en peso de SiO<sub>2</sub>, el 1,6 % en peso de TiO<sub>2</sub>, el 30 % en peso de etanol y el 66 % en peso de agua VE. Los porcentajes en peso indicados se refieren solo al peso de las sustancias añadidas sin las capas circundantes. La dispersión se dispersó durante 12 h con una velocidad angular de 600 rpm. La dispersión se pulverizó sobre una teja con un grosor de capa de 187 nm a una temperatura de 50 °C y se endureció a una temperatura de 300 °C.

20

#### Ejemplo 1b

25 **[0081]** En primer lugar, se pusieron en un recipiente partículas de ácido silícico (Levasil 200E/20%, Evonik) de un tamaño de partícula medio (agregados primarios) de aproximadamente 35 nm en agua totalmente desalinizada (VE) a una concentración final del 20 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión, y se dispersaron a un pH de 3. A continuación, se añadieron a la dispersión partículas peptizadas de TiO<sub>2</sub> en la modificación de anatasa (disponibles como suspensión VP Disp. W740X de la empresa Evonik). Las partículas de  
30 TiO<sub>2</sub>, incluida la peptización, presentaban un tamaño de agregado (agregados primarios) en el intervalo de 40 a 50 nm. Las partículas de TiO<sub>2</sub> se añadieron a la dispersión a una concentración final del 40 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. El peso indicado se refiere solo al peso del TiO<sub>2</sub> añadido.

**[0082]** A continuación, se añadió un tensioactivo no iónico (Pluronic F-127). Finalmente, mediante la adición de agua VE se ajustó en la dispersión acabada una concentración del 1,58 % en peso de SiO<sub>2</sub> y el 7,4 % en peso de TiO<sub>2</sub>. El peso indicado se refiere solo al peso de las sustancias añadidas, sin las capas circundantes. La dispersión se dispersó durante 12 h a una velocidad angular de 600 rpm. El potencial zeta de esta dispersión fue de -31 mV, medido con el aparato Zeta Particle Sizer DT-1200 de la empresa QuantaChrome a 25 °C. La dispersión se pulverizó sobre una teja con un grosor de capa de aproximadamente 200 nm a una temperatura de 50 °C y se  
40 endureció a una temperatura de 300 °C.

#### Ejemplo 1c

45 **[0083]** En primer lugar, se pusieron en un recipiente partículas de ácido silícico (Levasil 200E/20%) de un tamaño de partícula medio (agregados primarios) de aproximadamente 35 nm en agua totalmente desalinizada (VE) a una concentración final del 20 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión, y se dispersaron a un pH de 3. A continuación, se añadieron a la dispersión partículas peptizadas de TiO<sub>2</sub> en la modificación de anatasa (disponibles como suspensión S5-300B de la empresa Millennium). Las partículas de TiO<sub>2</sub>, incluida la peptización, presentaban un tamaño de agregado (agregados primarios) en el intervalo de 20 a 30 nm. Las partículas de TiO<sub>2</sub> se  
50 añadieron a la dispersión a una concentración final del 20 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. El peso indicado se refiere solo al peso del TiO<sub>2</sub> añadido. El tamaño de partícula medio de las partículas de TiO<sub>2</sub> solas, sin peptización, era de 7 nm. A continuación, se añadió un tensioactivo no iónico (Pluronic F-127). Finalmente, mediante la adición de agua VE se ajustó en la dispersión acabada una concentración del 1,58 % en peso de SiO<sub>2</sub> y el 3,38 % en peso de TiO<sub>2</sub>. Los pesos indicados se refieren solo al peso de las sustancias añadidas, sin las capas  
55 circundantes. La dispersión se dispersó durante 12 h a una velocidad angular de 600 rpm. El potencial zeta de esta dispersión fue de -28 mV, medido con el aparato Zeta Particle Sizer DT-1200 de la empresa QuantaChrome a 25 °C. La dispersión se pulverizó sobre una teja con un grosor de capa de aproximadamente 200 nm a una temperatura de 50 °C y se endureció a una temperatura de 300 °C.

**Ejemplo comparativo 2**

**[0084]** La dispersión se preparó como en el ejemplo 1 con la diferencia de que las partículas de TiO<sub>2</sub> (P25 de la empresa Degussa) presentaban un tamaño de partícula de 21 nm y las de SiO<sub>2</sub> un tamaño de partícula de 5 a 15 nm. Además, las partículas de TiO<sub>2</sub> no estaban rodeadas de ácido metatitánico ni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peptizante. Asimismo, se ajustó un pH de 10. La dispersión se pulverizó sobre una teja con un grosor de capa de 270 nm a una temperatura de 50 °C y se endureció a una temperatura de 300 °C.

**Ejemplo 3**

10

**[0085]** Se midió la degradación de NO<sub>x</sub>, estearato de metilo y azul de metileno y se indicó como eficiencia fotónica. La eficiencia fotónica es el rendimiento de los fotones disponibles a una longitud de onda de 350 nm, con respecto a la superficie de la teja irradiada.

**15 1. Degradación de azul de metileno****1.1 Ensayo de irradiación**

**[0086]** Antes de esta investigación, todas las tejas se preirradiaron durante tres días con luz UV-A a 1,0 mW/cm<sup>2</sup>.

**[0087]** Debido a la gran superficie interior de las tejas, estas se mantuvieron constantemente húmedas, tanto durante el ensayo de adsorción como durante la irradiación, para evitar la succión de las disoluciones de azul de metileno.

25

**[0088]** Para este ensayo, en primer lugar se aplicó una cantidad definida de una disolución de adsorción (azul de metileno) 0,02 mM sobre la superficie de prueba y se dejó reposar durante al menos 12 h en oscuridad. Este tratamiento previo sirve para saturar con una disolución de azul de metileno la teja que tiene una intensa capacidad de adsorción de líquido, de manera que en el experimento siguiente puedan evitarse falseamientos debidos a una incorporación de azul de metileno por la teja, a causa de la adsorción en dicha teja.

30

**[0089]** A continuación, para el experimento se sustituyó la disolución de adsorción por una disolución de azul de metileno 0,01 mM y todo el sistema se irradió durante 3 h con luz negra UV-A a 1,0 mW/cm<sup>2</sup>.

**[0090]** Los valores de absorción de esta disolución de colorante se midieron antes y después de la irradiación a la longitud de onda de 663 nm para determinar la concentración del colorante remanente en la disolución.

**[0091]** Durante un periodo de 3 h se tomó una muestra cada 20 min y se midió el espectro de absorción a 663 nm. La disminución de la absorción es proporcional a la disminución de la concentración de azul de metileno, en lo que la concentración de azul de metileno se determinó mediante una curva de calibración conocida. De este modo se obtuvo una tasa de degradación a [nM/min].

40

**[0092]** El experimento completo se repitió de nuevo en oscuridad, para determinar la pérdida de azul de metileno independiente de la luz.

45

**[0093]** La tasa de degradación medida con irradiación UV a se corrigió con el valor  $a_d$  determinado en el ensayo en oscuridad:

$$a_c = a - a_d = 5,65 \text{ nM/min.}$$

**[0094]** Se asumió que para la decoloración de una molécula de azul de metileno se necesita un fotón (hv). Por tanto, a partir de la tasa de degradación puede determinarse de la manera siguiente la eficiencia fotónica, que es una medida absoluta de la actividad fotocatalítica.

50

**[0095]** A partir de la relación de Einstein entre la frecuencia  $\nu$  y la longitud de onda  $\lambda$  y la velocidad de la luz  $c = \nu \cdot \lambda$  y de la relación entre la frecuencia y la energía  $E = h \cdot \nu$ , así como del número de Avogadro  $N_a$ , la energía de un mol (n) de fotones de una determinada longitud de onda resulta  $E_{n,\lambda} = N_a \cdot h \cdot c/\lambda$ .

55

**[0096]** Por consiguiente, un mol de fotones de la longitud de onda de 350 nm tiene una energía de

$$E_{n, 350\text{nm}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} / 350 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,418 \cdot 10^5 \text{ J/mol.}$$

**[0097]** Al irradiar una superficie de prueba  $A = 10,75 \text{ cm}^2$  con luz UV-A de la longitud de onda  $\lambda = 350 \text{ nm}$  y una densidad de radiación de  $\rho = 1,0 \text{ mW/cm}^2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ J/s cm}^2$  resulta un flujo fotónico

5

$$\varphi = A \cdot \rho / E_{n, 350\text{nm}} = 10,75 \text{ cm}^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ J/s cm}^2 \cdot 3600\text{s/h} / 3,418 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ molhv/h.}$$

**[0098]** El volumen de muestra irradiado es  $V = 30 \text{ ml} = 0,03 \text{ l}$ .

10 **[0099]** A partir de la tasa de degradación y de los parámetros mencionados resulta entonces la eficiencia fotónica  $\xi = a_c V / \varphi = 5,65 \text{ nM/min} \cdot 60 \text{ min/h} \cdot 0,03 \text{ l} / 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ molhv/h} = 0,009 \%$ .

**[0100]** El cálculo anterior ilustra la determinación de la degradación del azul de metileno en el ejemplo 1. De manera análoga se determinó también la degradación del azul de metileno en el ejemplo de comparación 2.

15

## 2. Degradación de estearato

**[0101]** Antes de estas investigaciones, todas las tejas se preirradiaron durante tres días con luz UV-A a  $1,0 \text{ mW/cm}^2$ .

20

**[0102]** Debido a la gran superficie interior de las tejas, también durante estos ensayos se mantuvieron las tejas constantemente húmedas para evitar la succión de la disolución de estearato de metilo.

25 **[0103]** Sobre todas las tejas de prueba se aplicó una cantidad definida de una disolución de estearato de metilo  $5 \text{ mM}$  en n-hexano y a continuación estas se irradiaron durante 23 horas con luz UV-A a  $1,0 \text{ mW/cm}^2$ .

**[0104]** Después de finalizar los experimentos de irradiación se lavó el estearato de metilo remanente sobre las tejas con una cantidad igualmente definida de n-hexano ( $5 \text{ ml}$ ) y se realizaron determinaciones cuantitativas mediante cromatografía de gases (FID).

30

**[0105]** La comparación con un valor de referencia calculado anteriormente (determinado mediante la aplicación de la cantidad definida de estearato de metilo y el lavado inmediato de la capa de estearato de metilo con n-hexano sin irradiación previa) proporcionó información sobre la actividad fotocatalítica de las superficies de las tejas.

35

**[0106]** Para esta serie de ensayos se usó una disolución de estearato de metilo  $5 \text{ mM}$  en n-hexano, de manera que, referida a la cantidad de lavado ( $5 \text{ ml}$  de n-hexano), resultó una concentración de  $0,5 \text{ mM}$ .

40 **[0107]** A partir de la disminución de las concentraciones de estearato medidas por CG se obtuvo la tasa de degradación a  $[\mu\text{M/min}]$ . El ensayo completo se repitió de nuevo en oscuridad, para determinar la pérdida de estearato independiente de la luz.

**[0108]** La tasa de degradación medida con irradiación UV a se corrigió con el valor  $a_d$  determinado en el ensayo en oscuridad:  $a_c = a - a_d = 11,34 \mu\text{M/h}$ .

45

**[0109]** Se asumió que para la destrucción de una molécula de estearato de metilo se necesita un fotón (hv). Por tanto, a partir de la tasa de degradación pudo determinarse de la manera siguiente la eficiencia fotónica, que es una medida absoluta de la actividad fotocatalítica. Al irradiar una superficie de prueba  $A = 36 \text{ cm}^2$  con luz UV-A de la longitud de onda  $\lambda = 350 \text{ nm}$  y una densidad de radiación de  $\rho = 1,0 \text{ mW/cm}^2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ J/s cm}^2$  resultó un flujo fotónico

50

$$\varphi = A \cdot \rho / E_{n, 350\text{nm}} = 36 \text{ cm}^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ J/s cm}^2 \cdot 3600\text{s/h} / 3,418 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ molhv/h.}$$

**[0110]** El volumen de muestra analizado fue  $V = 5 \text{ ml} = 0,005 \text{ l}$ . A partir de la tasa de degradación y de los

parámetros mencionados resultó entonces la eficiencia fotónica

$$\zeta = a_c \cdot V / \varphi = 11,34 \mu\text{M/h} \cdot 0,005 \text{ L} / 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ molhv/h} = 0,015 \%$$

- 5 **[0111]** El cálculo anterior ilustra la determinación de la degradación del estearato en el ejemplo 1. De manera análoga se determinó también la degradación del estearato en el ejemplo de comparación 2.

### 3. Degradación de NO<sub>x</sub>

- 10 **[0112]** La degradación de NO<sub>x</sub> se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento ya estandarizado en Japón JIS R 1701-1, de enero de 2004. En ello, la pieza de muestra para ensayar, de una superficie de 50 x 100 mm<sup>2</sup>, se puso en un tubo de vidrio transparente a UV de 50 cm de largo y 50 mm de diámetro. La muestra situada dentro del tubo se irradió con luz UV-A de una intensidad de 1,0 mW/cm<sup>2</sup>. A través del tubo se hizo pasar aire (humedad relativa del 50 %) con un contenido de NO de 1 ppm y una tasa de flujo de 3 l/min sobre la muestra con las  
15 dimensiones de 50 x 100 mm<sup>2</sup>. El análisis se llevó a cabo con un analizador de NO/NO<sub>2</sub>, equipado con un detector de fluorescencia con un límite de detección de 1 ppb de NO. La irradiación se realizó con lámparas de UV-(A), en lo que la intensidad luminosa en la superficie de la muestra fue de 1 mW/cm<sup>2</sup>.

- [0113]** Una duración absoluta de la medida no es necesaria, ya que se trata de un aparato continuo. Por tanto, se midió la concentración de NO<sub>x</sub> del aire que pasa por la muestra al final del tubo en comparación con la concentración al principio. Partiendo de una velocidad de corriente de 3 l/m, la tasa de degradación pudo determinarse de la manera siguiente:

Evaluación

25

- [0114]** La intensidad de la irradiación fue de 1 mW/cm<sup>2</sup>, lo que para un tamaño de la muestra de 50 cm<sup>2</sup> corresponde a una potencia total de 50 mW. Para una longitud de onda de irradiación media de 350 nm se cumple:

$$50\text{mW} = 1,47 \times 10^{-7} \text{ molhv/s}$$

30

- [0115]** El aparato de medición continuo se operó con una tasa de flujo de 3 l /min.

- [0116]** Para un gas ideal se cumple:

35

$$24 \text{ l de gas} = 1 \text{ mol (para } p = 100 \text{ kPa y } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

es decir, en 8 min fluyó 1 mol de gas sobre la muestra. De este, 1 ppm era NO, es decir, fluyeron 10<sup>-6</sup> mol de NO sobre la muestra. En ese tiempo, la muestra se irradió con

40

$$1,47 \times 10^{-7} \text{ molhv/s} \times 60 \text{ s/min} \times 8 \text{ min} = 70 \times 10^{-6} \text{ molhv}$$

Por tanto, para una degradación total del NO añadido, la eficiencia fotónica  $\zeta$  fue de:

$$\zeta = 10^{-6} \text{ mol NO} / 70 \times 10^{-6} \text{ molhv} = 0,0143 = 1,43 \%$$

45

- [0117]** Si se mide una degradación de x ppm de NO, la eficiencia fotónica se calcula de manera correspondiente según la fórmula siguiente:

$$\zeta_x = x \text{ (ppm)} \cdot 1,43 \text{ (\% / ppm)}$$

50

- [0118]** En el ejemplo 1 se midió una disminución de 0,056 ppm.

$$\zeta_x = x \text{ (ppm)} \cdot 1,43 \text{ (\% / ppm)} = 0,056 \text{ ppm} \cdot 1,43 \text{ (\% / ppm)} = 0,08 \%$$

- 55 **[0119]** El cálculo anterior ilustra la determinación de la degradación de NO<sub>x</sub> en el ejemplo 1a. De manera análoga se determinó también la degradación de NO<sub>x</sub> en los ejemplos 1b y 1c, así como en el ejemplo de comparación 2.

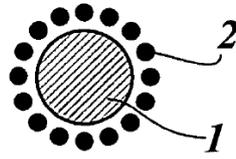
Resultado de los ejemplos 1a, b y c y del ejemplo de comparación 2

| Teja                     | Degradación (% de eficiencia fotónica) |                     |                  |
|--------------------------|--|---------------------|------------------|
|                          | NO <sub>x</sub>                        | Estearato de metilo | Azul de metileno |
| Ejemplo 1a               | 0,080                                  | 0,015               | 0,009            |
| Ejemplo 1b               | 0,033                                  | 0,062               | 0,036            |
| Ejemplo 1c               | 0,064                                  | 0,058               | 0,040            |
| Ejemplo de comparación 2 | 0,003                                  | 0,008               | 0,008            |

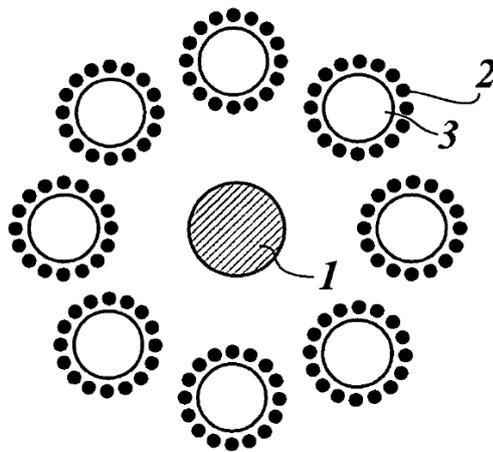
**[0120]** Las tejas según la invención de los ejemplos 1a, b y c mostraron una degradación de NO<sub>x</sub>, estearato de metilo y azul de metileno notablemente mejor que la teja convencional del ejemplo de comparación 2. Por tanto, las tejas según la invención son adecuadas para la degradación de sustancias nocivas del aire, especialmente en aglomeraciones urbanas. Especialmente, en el caso de las tejas fabricadas según los ejemplos 1b y 1c sin alcohol, es decir, en dispersión acuosa, se produce una degradación enormemente mejorada de estearato de metilo y azul de metileno.

## REIVINDICACIONES

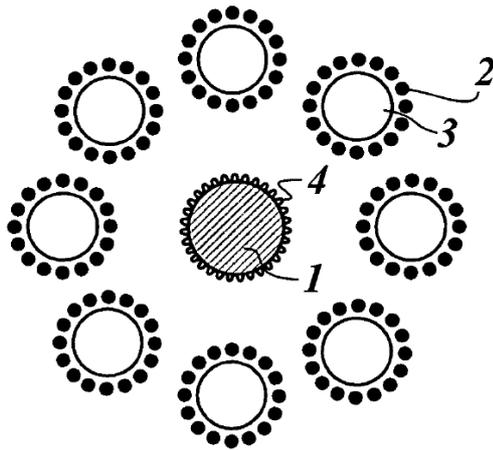
1. Pieza moldeada de cerámica, concretamente una teja, un ladrillo, un ladrillo recocido y/o una placa de fachada, de un material de base de cerámica de óxido con estructura capilar con un recubrimiento superficial purificador del aire, en que el recubrimiento superficial comprende partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y/o partículas con actividad fotocatalítica que están rodeadas de una capa de partículas peptizadas, en que las partículas con actividad fotocatalítica presentan una superficie específica determinada por el método BET de 250 a 500 m<sup>2</sup>/g y en que las partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y las partículas con actividad fotocatalítica están formadas como agregados primarios.
2. Pieza moldeada de cerámica según la reivindicación 1, en que las partículas con actividad fotocatalítica, medidas sin peptización, presentan un tamaño de partícula medio de 2 a 20 nm.
3. Pieza moldeada de cerámica según una de las reivindicaciones anteriores, en que las partículas con actividad fotocatalítica se eligen del grupo que consta de TiO<sub>2</sub> en la modificación de rutilo, TiO<sub>2</sub> en la modificación de anatasa, ZnO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mezclas de los mismos.
4. Pieza moldeada de cerámica según la reivindicación 3, en que las partículas de TiO<sub>2</sub> pueden prepararse mediante un procedimiento de disgregación al sulfato.
5. Pieza moldeada según una de las reivindicaciones anteriores, en que las partículas sin actividad fotocatalítica se eligen del grupo que consta de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y mezclas de los mismos.
6. Pieza moldeada de cerámica según una de las reivindicaciones anteriores, en que el recubrimiento superficial comprende partículas de TiO<sub>2</sub> que están rodeadas de una capa total o parcialmente cerrada de partículas peptizadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o partículas peptizadas de TiO<sub>2</sub>.
7. Pieza moldeada según la reivindicación 6, en que entre las partículas de TiO<sub>2</sub> y la capa total o parcialmente cerrada de partículas peptizadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hay dispuesta una capa de ácido metatitánico y/o en que entre las partículas de TiO<sub>2</sub> y la capa peptizante hay dispuesta una capa de ácido metatitánico.
8. Procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada de cerámica basta, concretamente una teja, un ladrillo, un ladrillo recocido y/o una placa de fachada, de un material de base de cerámica de óxido con estructura capilar y un recubrimiento superficial purificador del aire, en que el procedimiento comprende las etapas siguientes:
- hacer disponible una dispersión que comprende partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y/o partículas con actividad fotocatalítica que están rodeadas de una capa de partículas peptizadas, en que las partículas con actividad fotocatalítica presentan una superficie específica determinada por el método BET de 250 a 500 m<sup>2</sup>/g y en que las partículas peptizadas son partículas en las que se ha acumulado ácido nítrico, ácido cítrico y/o ácido clorhídrico,
  - aplicar la dispersión preparada en la etapa a) sobre el material de base de cerámica de óxido con estructura capilar y
  - secar la capa preparada en la etapa b) para formar el recubrimiento superficial.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en que en la etapa a) se emplean partículas peptizadas con actividad fotocatalítica y/o partículas con actividad fotocatalítica que están rodeadas de una capa de partículas peptizadas, como se define en las reivindicaciones 1 a 7.
10. Uso de la pieza moldeada de cerámica según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la purificación del aire de gases de escape.
11. Uso según la reivindicación 10, en que los gases de escape son NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, formaldehído, acetaldehído y/o tolueno.



*Fig. 1a*



*Fig. 1b*



*Fig. 1c*