

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 517**

51 Int. Cl.:

B01J 35/00	(2006.01) B01J 31/12	(2006.01)
B01J 21/02	(2006.01)	
B01J 21/06	(2006.01)	
B01J 31/06	(2006.01)	
B01J 31/02	(2006.01)	
B01J 37/02	(2006.01)	
B01J 37/03	(2006.01)	
C03C 17/00	(2006.01)	
C04B 41/49	(2006.01)	
C04B 41/82	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2010 PCT/EP2010/058648**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10146161**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2010 E 10724522 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2442906**

54 Título: **Nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro**

30 Prioridad:

18.06.2009 TR 200904763

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

20.02.2018

73 Titular/es:

INNOVCOAT NANOCOATINGS AND SURFACE PRODUCTS INDUSTRY, SALES AND R&D INCORPORATION (100.0%)
Gebze Organize Sanayi Bölgesi Kemal Nehrozoglu Caddesi GOSB Teknopark 1. Üretim Binasi
1. Üretim Birimi PK 41480 Gebze-Kocaeli, TR

72 Inventor/es:

CELIKER, GULSEN;
CELIKER, HUSEYIN y
DEMIR, HILMI VOLKAN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

Observaciones:

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

ES 2 655 517 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

Nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro

5 **Sector de la técnica**

Esta invención está relacionada con un nanocomposite funcional híbrido orgánico-inorgánico estructurado con boro.

10 **Estado de la técnica**

10 En la vida diaria, los productos que usamos están sometidos a una contaminación debido a factores medioambientales. Con objeto de evitar esta contaminación, estos son limpiados con agentes de limpieza o se añaden ciertos aditivos a estos productos durante su producción, de forma que los mantengan exentos de suciedad. Para mantener limpios los productos se usan materiales y recubrimientos fotocatalíticos. El dióxido de titanio (TiO₂) y el óxido de cinc (ZnO) son materiales fotocatalíticos que se usan con este fin en diferentes aplicaciones. El TiO₂ es un material fotocatalítico que muestra unas elevadas características de oxidación cuando es activado bajo luz UV. Con esta propiedad, desintegra las indeseadas partículas orgánicas de suciedad en la superficie.

20 Se han realizado estudios en aplicaciones del estado de la técnica que intentan aumentar la productividad fotocatalítica del TiO₂ y del ZnO. En las aplicaciones del estado de la técnica se están usando el TiO₂, el ZnO y diferentes nanopartículas similares, y la combinación de estas nanopartículas. Sin embargo, algunas de estas, debido a su efecto fotocatalítico, con el tiempo también desintegran los recubrimientos orgánicos en los que están incluidas. En la región de longitud de onda UV bajo una activación óptica, la actividad de estos materiales no alcanza un nivel máximo. En la región de longitud de onda visible, la actividad muestra un rendimiento más débil. En la bibliografía no hemos podido encontrar un estudio que use una técnica de sol-gel para integrar los compuestos de boro junto con TiO₂ y Zn con objeto de conseguir un material de nanocomposite.

25 El documento patente chino CN1736583-A, una de las solicitudes del estado de la técnica, desvela la síntesis de un nanoóxido con boro. En este documento se coloca una nanopartícula de boro en la estructura cristalina (dopaje). Este documento no menciona nada sobre una nanopartícula integrada con boro en una estructura de un composite fuera de la estructura cristalina.

30 El documento patente japonés JP2002210364-A, una de las solicitudes del estado de la técnica, desvela una forma de película de ZnO con unas buenas propiedades fotocatalíticas. Se menciona que la película de ZnO contiene un 0,001-20 % de boro. Dicho documento desvela la formación de un recubrimiento que contiene ZnO con la técnica de electrorrecubrimiento en húmedo. Esta no es una técnica de sol-gel.

35 El documento patente japonés JP9040872-A, una de las solicitudes del estado de la técnica, desvela una composición que contiene TiO₂ con actividad fotocatalítica. Se divulga una composición inorgánica en el documento, pero no se menciona un material hospedador orgánico. El documento US7253226-B1 desvela:

- 40 • soles de sílice elaborados mediante la combinación de al menos un silano hidrolizable, al menos un silano organofuncional, al menos un compuesto de óxido de boro y un líquido, o soles de sílice elaborados mediante la combinación de al menos un silano hidrolizable, al menos un silano organofuncional, al menos un catalizador ácido y un líquido para proporcionar un sol intermedio, y la combinación de al menos un catalizador básico con el sol intermedio;
- 45 • nanocomposites que contienen los soles de sílice y al menos uno de una nanopartícula de metal, una nanopartícula de metal-calcógeno, una nanopartícula de metal-óxido y una nanopartícula de metal-fosfato;
- 50 • y composites que contienen un material polimérico y al menos uno del sol de sílice y el nanocomposite.

55 En particular, el documento US7253226-B1 desvela, en el ejemplo 27, la preparación de un sol mixto de metal-óxido (SiO-TiO). Se prepara una solución de TEOS y feniltrimetoxisilano en metoxietanol. Se agita a la TA/2 h después de la adición de isopropóxido de titanio y de ácido bórico, y después se agita adicionalmente a la TA durante una noche y a 120 °C/3 h después de la adición de agua DI. La solución transparente resultante se seca a vacío y se trata con calor a 190 °C en un horno para dar residuos incoloros que son fácilmente solubles en metoxietanol para dar una solución clara.

60 Después de combinar y mezclar las cantidades adecuadas del polímero y de los soles de sílice y/o de los nanocomposites que contienen al menos uno de las nanopartículas de metal, las nanopartículas de metal-calcógeno, las nanopartículas de metal fosfato y las nanopartículas de metal-óxido, la mezcla a continuación se cura, se moldea, se extruye, se forma o se somete a un procesado polimérico adecuado para formar un composite polimérico que tiene los soles de sílice y/o los nanocomposites sustancialmente dispersados uniformemente en el mismo.

65 El documento EP1728819-A2 describe una pintura secante oxidante autolimpiante que muestra un efecto fotocatalítico y que está basada en agua, y el método de producción de la misma.

Dicho método comprende básicamente las siguientes etapas:

- 5 • una hidrólisis parcial de silanos (posiblemente disueltos en disolventes) que tiene lugar durante al menos 24 horas a la temperatura ambiente; el valor del pH del medio se ajusta preferentemente como máximo a 2,0 para la reacción. Los silanos usados pueden seleccionarse entre silanos portadores del grupo hidrolizado, metil trietoxi silano, metil metoxi silano, ortosilicato de tetrametilo, silicato de tetraetilo, 3-glicidiloxipropil trimetoxi silano etc., o silanos no hidrolizados, vinilo portador de silanos, un grupo metacrilóilo, fenilo, flúor, amino, mercapto etc. o una mezcla de los mismos en ciertas proporciones. Los catalizadores ácidos usados son preferentemente ácidos fuertes. La proporción de catalizadores ácidos y silanos es de un máximo del 0,5 % en peso.
- 10 • la modificación de la superficie de las partículas nanodimensionadas de metal-óxido con el hidrolizado obtenido: se añaden los silanos hidrolizados al dióxido de titanio calcinado de tipo anatasa nanodimensionado. La proporción de hidrolizado usado y dióxido de silicio es de entre el 25-100 % en peso. El tamaño de las nanopartículas puede ser de entre 5-25 nm. El proceso tiene lugar a un mínimo de 100 °C.
- 15 • la dispersión de los metales-óxidos nanodimensionados con superficies modificadas con resinas basadas en agua y secantes oxidantes.
- la mezcla del producto obtenido con ciertas formulaciones de pintura conocidas en la materia.

El documento EP2145678A1 se refiere a la preparación y la elaboración de nanocomposites que comprenden TiO₂ y ZnO dispersados en una estructura funcional acrílica/metacrílica. El TiO₂ y el ZnO son hidrolizados según son dispersados en el polímero. Después reaccionan con los monómeros y los iniciadores de la reacción, para formar una matriz.

Objeto de la invención

25 La invención aspira notablemente a alcanzar al menos uno de los siguientes propósitos.

El propósito de la invención es el desarrollo de un nuevo nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con unas actividades fotocatalíticas mejoradas en las regiones UV y visible del espectro.

30 Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con propiedades de desintegración de NO_x, CO_x y SO_x que los convierte en compuestos inocuos.

Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro que proporciona una actividad antimicrobiana.

35 Un propósito adicional de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con propiedades de autolimpieza y de limpieza fácil.

Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro que contiene una resina basada en silicio y/o en silano con una elevada resistencia a los arañazos y la captación de suciedad.

Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro que hace posible obtener un recubrimiento en película fina (por ejemplo, de 20-1.000 nm de espesor). Un propósito adicional de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con una elevada resistencia al agua.

Un propósito adicional de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con propiedades antiempañamiento cuando se aplica sobre superficies vítreas.

50 Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro barato con una elevada durabilidad y la posibilidad de producción a gran escala.

Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con unas propiedades fotocatalíticas mejoradas, pero por el contrario con una baja autodesintegración debida a su mayor durabilidad.

Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con unas propiedades fotocatalíticas mejoradas y que está en forma de una suspensión líquida coloidal.

60 Otro propósito de la invención es el desarrollo de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con unas propiedades fotocatalíticas mejoradas y que está en forma de un sólido que puede ser dispersado en un líquido para formar una suspensión líquida coloidal.

65 Otro propósito más de la invención es el uso de un nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro con unas propiedades fotocatalíticas mejoradas, como el componente activo de composiciones mejoradas de pintura, de

hormigón, de mortero, cerámicas o de recubrimiento, o como un material vítreo.

Breve descripción de la invención

5 La invención cumple al menos uno de estos propósitos, entre otros.

A este respecto, la invención concierne a un nanocomposite fotocatalítico integrado con boro con una recuperación óptica mejorada en la región de UV y de visible, según la reivindicación 1.

10 Este nanocomposite en sol-gel se caracteriza:

- por una actividad fotocatalítica proporcionada por una prueba T1 que mide la limpieza óptica (OC) de una superficie estándar recubierta con el nanocomposite en sol-gel, después de la exposición a diferentes λ de UV, tales como: para una $\lambda \leq 380$ nm, una OC ≥ 30 %, preferentemente una OC ≥ 35 %, y más preferentemente 70 % \geq OC ≥ 40 %;
- y/o por una morfología superficial obtenida después de un recubrimiento por inmersión en una superficie estándar según el protocolo estándar P1, y observado mediante una microscopía de fuerza atómica (AFM) según un protocolo P2, tal que el recubrimiento tenga al menos una de las siguientes características (s_1), (s_2), (s_3):
 - 20 (s_1) la superficie comprende un número medio de picos individuales por μm^2 de entre 5-65, preferentemente de 15-55, y más preferentemente de 25-40,
 - (s_2) la altura de estos picos es de entre 5 y 100 nm, preferentemente de entre 10 y 60 nm, y más preferentemente de entre 15 y 50 nm,
 - 25 (s_3) y el diámetro de la base de estos picos de entre 30 y 500 nm, preferentemente de entre 50 y 350 nm, y más preferentemente de entre 70 y 250 nm.

El nanocomposite fotocatalítico según la invención está estructurado con boro y tiene una elevada resistencia al agua debido a su recubrimiento de sílice.

30 En otro aspecto, la invención se refiere al uso del nanocomposite en sol-gel según la invención en una composición de pintura.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del nanocomposite en sol-gel según la invención en una composición de hormigón.

35 En otro aspecto, la invención se refiere al uso del nanocomposite en sol-gel según la invención en una composición de mortero.

40 En otro aspecto, la invención se refiere al uso del nanocomposite en sol-gel según la invención en una composición cerámica (por ejemplo, para la fabricación de tejas).

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del nanocomposite en sol-gel según la invención en una composición de recubrimiento para películas poliméricas o vítreas o cerámicas.

45 **Definiciones**

Cualquier singular de este texto debe corresponderse con un plural, y recíprocamente. "Me" significa metilo "Et" significa etilo según la presente invención, "carácter hidrófilo" significa, por ejemplo, que el ángulo de contacto medido es menor de 90 °, las superficies muy hidrófilas tienen un ángulo de contacto de entre 0 ° y 30 °.

50 Según la presente invención, "carácter hidrófobo" significa, por ejemplo, que el ángulo de contacto medido es igual o mayor a 90 °.

55 Prueba T1: medidas de recuperación óptica:

Se usa azul de metileno para las superficies contaminantes, y se observan los resultados de la recuperación después de la exposición a radiación UV.

60 Equipo usado:

Fuente de luz de xenón:	ASB-XE-175
Monocromador:	Spectral Products - CM110 1/8 m
Medidor de potencia: (Modelo 1835-C)	Medidor óptico multifuncional Newport -
Módulo detector y de calibrado:	Newport - 818-UV

Protocolo:

- la AFM se establece en su posición inicial con la punta montada en ella.
- el láser de la AFM se pone en la punta para que pueda realizar la medición.
- se aproxima la punta a la muestra
- *únicamente para el modo sin contacto*: antes de aproximarse a la frecuencia de la superficie se establece en un valor apropiado para obtener las imágenes más nítidas posibles.
- se recogen los datos en ambas direcciones para confirmar que la estructura se observa lo suficientemente bien.
- se procesan los datos en el XEI para obtener las imágenes tridimensionales.

Descripción detallada de la invención

una composición de un nanocomposite de TiO₂/B según la invención.

una composición de control sin nanopartícula.

El nanocomposite fotocatalítico integrado con boro

Existen al menos dos formas de definir el nuevo nanocomposite según la invención: la forma del proceso del subproducto y la forma estructural.

Proceso del subproducto

Etapa -A-

Los compuestos disueltos en el alcohol durante la etapa -A- de hidrólisis y condensación son ventajosamente uno o más de los siguientes:

- (i) silanos: alquilalcoxisilano, fluoroalcoxisilano, silano organofuncional, silano aminofuncional, preferentemente tetraalcoxisilanos, y más preferentemente tetrametoxisilanos, tetraetoxisilanos,
- (ii) y/o un metal semiconductor que contiene alcoxióxidos metálicos o alcóxidos de metaloides, (por ejemplo, de boro, de titanio, de circonio) preferentemente boratos de triálquilo, y más preferentemente boratos de trimetilo, boratos de trietilo.

El alcohol es preferentemente R-OH, en la que R se corresponde con un alquilo C1-C10, preferentemente un alquilo C1-C3, y R-OH es más preferentemente EtOH.

Los compuestos disueltos en alcohol son ventajosamente Si(OMe)₄, Si(OEt)₄ y (Me)₃BO₃.

Preferiblemente, el ácido añadido durante la etapa -A- de hidrólisis y condensación es ácido clorhídrico o ácido bórico, o ácido clorhídrico y ácido bórico.

De hecho, el pH es menor o igual a 3, preferentemente 2. Por lo tanto, el ácido o la combinación de ácidos se eligen cuantitativa y cualitativamente para ello.

Como ejemplo de los compuestos y de las concentraciones usadas en la etapa -A-, hay 2 M de Si(OEt)₄, por ejemplo, 0,5-3,5 M, preferentemente 1-3 M, más preferentemente 2 M de Si(OMe)₄, 0,5-3,5 M, preferentemente 1-3 M, más preferentemente 2 M de (Me)₃BO₃, 0,25-2 M, preferentemente 0,5-1,5 M, más preferentemente 1 M de alcohol (por ejemplo, EtOH), 0,001-0,5 M, preferentemente 0,01-0,1 M, más preferentemente 0,04 M de un ácido fuerte (por ejemplo, HCl), y 0,01-1,5 M, preferentemente 0,1-1 M, más preferentemente 0,3 M de H₃BO₃.

Preferiblemente, el calentamiento durante la etapa -A- de hidrólisis y condensación es a una temperatura comprendida entre 50 y 100 °C, preferentemente entre 60 y 90 °C o entre 75 y 85 °C.

Se recomienda, según la invención que la hidrólisis con agua y el agente disolvente, durante la etapa -A- de hidrólisis y condensación, dure entre 4 y 8 horas.

Etapa -B-

En una realización preferida, durante la etapa -B- de carga del metal:

- se añaden nanopartículas de óxido de boro de 20-80 nm a la mezcla de hidrólisis,
- y se añade TiO₂ de tipo anatasa de 2-50 nm y posiblemente puede añadirse al menos otro metal-óxido elegido entre el grupo que comprende óxido de cinc, óxido de aluminio, óxido de talio, óxido de circonio y mezclas de los mismos;
- y se realiza un calentamiento con agitación durante entre 1 h - 5 h a una temperatura máxima de 100 °C.

En esta variante con ZnO nanodimensionado se obtiene un material de nanocomposite de TiO₂-boro-ZnO.

Según una realización ventajosa se añade sílice, preferentemente sílice ahumada, al organoboro y a los metales-óxidos nanodimensionados durante la etapa -B- de carga del metal.

5 El TiO₂ nanodimensionado añadido durante la etapa -B- de carga del metal es un TiO₂ de tipo anatasa con un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm.

10 Según una característica notable de la invención, el calentamiento durante la agitación en la etapa -B- de carga del metal se produce durante 1 h - 5 h a una temperatura máxima de 100 °C, preferentemente de 90 °C o de 85 °C.

Etapa -C-

15 La resina (b) es preferentemente una resina modificada con silano, siloxano o un agente de acoplamiento de silano. Podría ser, por ejemplo, el producto comercial Ultrabond P287® fabricado y vendido por Chemical village corporation. Es una emulsión acuosa de un copolímero de estireno y un éster acrílico. El polímero ha sido modificado con silano para conferirle una resistencia al agua muy alta y solidez frente a los roces. Este polímero ha sido diseñado específicamente para la fabricación de pintura y de recubrimiento.

20 Otros ejemplos de resinas adecuadas (b) son las resinas Setaqua® 6801, Setalux® 2117 de Nuplex®

Según una característica preferida de la invención, la resina (b) es una resina termoendurecible.

25 Preferiblemente, la condensación (termoendurecimiento) de la resina (b) durante la etapa -C- de adición de la resina se produce a una temperatura máxima de 80 °C, preferentemente de 60 °C o de 40 °C.

El tiempo de condensación (termoendurecimiento) de la resina es de 0,5-3 horas, más preferentemente de 1 hora +/- 0,1, con agitación.

30 Aún mejor, la resina está unida a la matriz de nanocomposite con enlaces covalentes. De hecho, al menos una parte de la resina está unida al armazón de los agregados de partículas (a).

Al menos otra parte de la resina está dispersada o disuelta en la fase continua líquida (c) (si está presente) del nanocomposite integrado con boro.

35 En una realización preferida, el nanocomposite integrado con boro comprende las partículas (a), la resina (b) y la fase continua líquida (c).

40 Gracias a su estructura específica, en la que las nanopartículas (a.1) de TiO₂-, las nanopartículas de óxido de boro (a.2.1), y posiblemente las (nano)partículas (a.2.2) -por ejemplo, de SiO₂-, están incluidas en una red tridimensional (-a-)(-b-), el nanocomposite de la invención tiene notablemente las siguientes funcionalidades: fotocatalisis, biocida, elevada resistencia al agua (hidrofobia), antimanchas, fácil limpieza, anti-graffiti, antiempañamiento.

45 Por lo tanto, el nanocomposite integrado con boro según la invención, puede usarse como un recubrimiento o una película que puede unirse a diversos sustratos, proporcionando a estos últimos las funcionalidades mencionadas anteriormente, y además, teniendo una elevada y prolongada estabilidad/durabilidad, elevada resistencia a las rayaduras, a la captación de suciedad y al frotamiento.

50 El óxido metálico de las nanopartículas (a.1) es dióxido de titanio.

El óxido de boro puede ser, por ejemplo, B₂O₃, B₂O, B₆O.

El metaloide de los óxidos de metaloides en las (nano)partículas (a.2.2) preferibles es preferentemente Si.

55 Los metales de los alcóxidos metálicos de la red (a.3) se seleccionan entre: Ti, Tl, Zn, Zr, Al y mezclas de los mismos.

Los metaloides de los alcóxidos de metaloides de la red (a.3) se seleccionan entre: Si, B, Sb y mezclas de los mismos.

60 Los alcoholes de la red (a.3) son alcoholes de fórmula R-OH, en la que R se corresponde, por ejemplo, con alquilo C1-C10, preferentemente con alquilo C1-C3, y siendo R-OH más preferentemente EtOH.

65 La resina (c) puede ser unida a los agregados (a) de partículas notablemente a través de puentes de -O- y/o de enlaces de -C-. Esto significa que las reacciones que dan lugar a estos enlaces son, respectivamente, de hidrolisis/condensación y de adición sobre dobles enlaces, por ejemplo.

La invención tiene una estructura morfológica única ventajosa debido al efecto sinérgico del boro y del dióxido de titanio.

Proceso

5 Este proceso según la invención, para la producción de un nanocomposite fotocatalítico integrado con boro en sol-gel, puede comprender todas o parte de las características definidas anteriormente con respecto al nanocomposite.

Aplicaciones

10 El nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro inventivo permite que los gases contaminantes del aire, tales como NOx, COx y SOx, sean convertidos en compuestos inocuos. También, dicho material tiene propiedades antibacterianas, antimicrobianas, de autolimpieza y de limpieza fácil junto con unas propiedades de baja captación de polvo y baja rayadura debido a la resina de silicio, boro y sílice. El nanomaterial inventivo obtenido con el método de sol-gel puede usarse como recubrimientos grasos con otros materiales, o puede usarse por sí mismo produciendo un espesor de la película menor de 1 micrón. Al haber sido recubierto con sílice, el producto tiene unas buenas propiedades repelentes de agua y tiene propiedades antiempañamiento cuando se aplica sobre superficies vítreas. El nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro es más barato en comparación con el uso de los metal-óxidos producidos mediante el método de dopaje, y puede ser producido en grandes cantidades y es más duradero.

20 Los nanomateriales que no contienen compuestos de boro tienen una activación limitada bajo luz UV. Con el tiempo, algunas de estas nanopartículas desintegran el recubrimiento en el que están incluidas. Durante la producción de dicho nanomaterial, el nanomaterial de metal-óxido integrado con boro es unido covalentemente a la estructura del composite, y esto aumenta la resistencia a la abrasión del recubrimiento, impidiendo la desintegración del material y la pérdida de masa con el tiempo.

25 Los átomos metálicos están distribuidos de una forma desordenada pero homogéneamente en el nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro, mediante lo cual se mejora el efecto fotocatalítico.

30 El nanocomposite fotocatalítico estructurado con boro inventivo tiene buenas aplicaciones en el sector sanitario, en el que se requieren unas elevadas condiciones higiénicas. Debido a sus propiedades de fácil limpieza, de autolimpieza, antimicrobianas y antibacterianas, la invención tiene amplias aplicaciones en hospitales, áreas de uso público, zonas de procesado de alimentos, protección de productos importantes, medio ambiente, seguridad, etc. El nanocomposite inventivo puede ser aplicado como un recubrimiento en forma de una película fina por sí mismo, o puede ser aplicado en otros materiales. Además, puede usarse en la producción de vidrio debido a sus propiedades antiempañamiento. El nanocomposite estructurado con boro fotocatalítico también convierte los gases contaminantes del aire, tales como SOx, NOx y COx, en compuestos inocuos cuando se aplica en las superficies exterior e interior en el sector de la construcción, en pinturas de interior y de exterior y en todos los tipos de recubrimientos. También, puede usarse en sitios tales como aparcamientos cerrados, a los que no llega la luz del sol, bajo la luz emitida por las fuentes luminosas.

35 El nanocomposite según la invención puede usarse junto con diferentes materiales en forma de películas gruesas o de películas gruesas de un mínimo de 10 µm, preferentemente de un mínimo de 20 µm, y, más preferentemente de entre 50 y 10.000 µm.

40 Dicho nanocomposite también puede usarse como una única película de un máximo de 1 micrón o con un espesor menor de 10 µm, preferentemente menor de 5 µm.

45 La elaboración de la película o el recubrimiento con el nanocomposite según la invención presupone que dicho nanocomposite integrado con boro es preferentemente líquido (abc) y se aplica sobre un sustrato a través de métodos convencionales de cepillado, pulverización, recubrimiento rotatorio, con rodillo, de barrido, entre otros.

50 El proceso de elaboración de la película o del recubrimiento puede incluir una activación del endurecimiento (curado) de la película o del recubrimiento, por ejemplo, una activación térmica, por ejemplo, a una temperatura mayor o igual a 20 °C, preferentemente comprendida entre 30-60 °C.

55 Preferiblemente, dicho nanocomposite se usa en los sectores sanitario, de alimentación, de medio ambiente y de seguridad debido a sus propiedades de facilidad de limpieza, autolimpieza, antimicrobianas y antibacterianas.

60 En una aplicación, entre otras, de la invención, dicho nanocomposite se usa en la producción de vidrio debido a sus propiedades antiempañamiento.

65 Las composiciones de recubrimiento que contienen el nanocomposite según la invención pueden ser aplicadas sobre diferentes sustratos, por ejemplo:

- vidrio
- cerámica (tejas)
- cemento, mortero
- metal
- polímero

5

Estos recubrimientos o películas sobre sustratos de vidrio, cerámicos, de cemento o de mortero de edificios tienen unas notables propiedades anti-graffiti.

10 Cuando se aplican sobre sustratos metálicos (acero, aluminio), estos recubrimientos o películas proporcionan unas propiedades antimanchas y de fácil limpieza. Estas últimas son particularmente interesantes para los metales usados en la fabricación de electrodomésticos de ascensores, de paredes exteriores (fachadas) de edificios.

15 El nanocomposite en sol-gel según la invención también puede ser una pintura o un barniz (transparente).

En otra aplicación, dicho nanocomposite se usa en los sectores de la construcción y de la pintura en forma de un recubrimiento debido a su efecto limpiador sobre los NO_x, SO_x y CO_x.

20 Este nanocomposite puede usarse como una pintura fotocatalítica de paredes exteriores o interiores mediante la adición de diluyentes tales como calcitas y resinas y siloxanos, si fuera necesario. En otra aplicación, dicho nanocomposite se usa en espacios cerrados sin luz solar en los que el efecto fotocatalítico podría obtenerse mediante diferentes fuentes luminosas.

Ejemplos:

25

Ejemplo 1- Preparación de un nanocomposite integrado con boro según la invención:

Etapa -A-

30 Mezcla A: se carga una mezcla de 2 moles de Dynasytan A, C₈H₂₀O₄Si (tetraetoxisilano, CAS nº 78-10-4), Dynasytan M, C₄H₂₀O₄Si (tetrametoxisilano, CAS nº 681-84-5) y trimetilborato de calidad Kemira C₃H₉BO₃ (CAS nº 121-43-7), 99,8 % de pureza en un recipiente de reacción de vidrio con agitación. Después de la homogeneización de la mezcla se añade 1 mol de alcohol etílico al recipiente). Después de eso se añaden 0,04 moles de HCl en agua al reactor junto con 0,3 moles de ácido bórico en alcohol etílico. 99,5 %, C₂H₈O, CAS nº 64-17-5. Preferiblemente el ácido bórico es dispersado en alcohol con una dispersión ultrasónica. La temperatura del recipiente se ajusta a 75-85 °C y se mantiene a esta temperatura un mínimo de 4 horas. Se proporciona reflujo de alcohol etílico.

35

Etapa -B-

40 Mezcla B: se añaden 10 moles de dióxido de titanio anatase de 6 nanómetros PC500 (Millenium Inorganic Chemicals), preferentemente 0,5 moles de óxido de boro nanodimensionado, 0,5 moles de Aerosil 200 (Degussa, Evonik) al reactor de vidrio, y esta mezcla se dispersa en 90 moles de agua.

45 Etapa -C-

La mezcla A se añade sobre la Mezcla B con agitación y la temperatura se aumenta hasta 85 °C y se realiza a una agitación suave durante 2 horas. Se añaden 1480 g de emulsión acrílica pura (preferentemente modificada con silano) al reactor y se mezcla durante 1 hora a 40 °C.

50 **Ejemplo 2:**

La mezcla A se prepara como en el Ejemplo 1. La Mezcla B se prepara con 6 moles de TiO₂ anatase (PC500-Crystal) o < 10 nm Hombicat UV100 (de Sachleben), 0,5 moles de óxido de boro nanodimensionado de American Elements (20-80 nm de tamaño), 1 mol de borato de cinc de calidad Kemira y 60 moles de agua.

55

La mezcla A se añade sobre la Mezcla B con agitación y la reacción se lleva a cabo a 80 °C durante 3,5 horas. Se añaden 1,25 kg de polímero en emulsión (DL420G de Dow) al recipiente y se tratan con la matriz de nanocomposite durante 90 minutos a 50 °C. Este nanocomposite puede usarse como (i) un recubrimiento de mampostería exterior con propiedades fotocatalíticas y piroretardantes mediante la adición de otros ingredientes necesarios, (ii) y un recubrimiento de una pared interior mate, o semimate o de brillo satinado o brillante con propiedades fotocatalíticas piroretardantes y antimicrobianas mediante la adición de otros ingredientes necesarios.

60

REIVINDICACIONES

1. Un nanocomposite fotocatalítico integrado con boro en sol-gel con una recuperación óptica mejorada en la región UV y visible, **caracterizado por que** comprende:

- 5 (a) agregados de partículas, estando cada uno formado por:
- (a.1) nanopartículas de dióxido de titanio;
- (a.2) nanopartículas de óxido de boro;
- 10 (a.3) y una red formada por los productos de condensación del (los) silano(s) y los alcóxidos metálicos y/o los alcóxidos de metaloides y alcoholes;
- encapsulando dicha red las nanopartículas de tal forma que el posible carácter hidrófilo de las nanopartículas está confinado en el interior de los agregados finos y no se expresa en el exterior;
- 15 incluyendo dicha red puentes de -O- [opcionalmente enlaces de -C-] entre las nanopartículas de dióxido de titanio, las nanopartículas de óxido de boro;
- (b) al menos una resina que es una resina modificada químicamente con silano(s), siloxano(s) y/o agentes de acoplamiento de silano(s) para impartir resistencia al agua y solidez frente a los roces a dicha resina, estando dicha resina unida a las partículas (a) a través de puentes de -O- y/o de enlaces de -C-;
- 20 (c) y posiblemente una fase líquida (en la que posiblemente está disuelta una parte de la resina), estando dicha fase líquida preferentemente basada en agua;

obteniéndose dicho nanocomposite mediante un proceso **caracterizado por** las siguientes etapas:

- 25 -A- Etapa de hidrólisis y condensación:
- disolución de
- 30 • silano(s) elegidos entre: alquilalcoxisilano, fluoroalcoxisilano, silano organofuncional, silano amino funcional,
- y alcóxido(s) metálico(s) o alcóxido(s) de metaloide(s), en R-OH en la que R se corresponde con un alquilo C1-C10,
- seleccionándose los metales de los alcóxidos metálicos de la red entre: Ti, Tl, Zn, Zr, Al y mezclas de los mismos;
- 35 seleccionándose los metales de los alcóxidos de los metaloides de la red entre: Si, B, Sb y mezclas de los mismos;
- adición de ácido clorhídrico, o de ácido bórico, o de ácido clorhídrico y ácido bórico,
- 40 ➤ calentamiento a una temperatura comprendida entre 50 y 100 °C,
- hidrólisis con agua y un agente de disolución durante entre 4 y 8 horas;
- siendo el pH menor o igual a 3;

-B- Etapa de carga del metal:

- 45 ➤ adición de nanopartículas de 20-80 nm de óxido de boro a la mezcla de hidrólisis,
- adición de metal-óxidos nanodimensionados, que es dióxido de titanio anatase de 2-50 nm,
- calentamiento con agitación que se produce durante 1 h - 5 h a una temperatura máxima de 100 °C;

-C- Etapa de adición de la resina:

- 50 ➤ adición de una resina modificada con silano, con siloxano o con un agente de acoplamiento de silano,
- calentamiento de la mezcla a una temperatura máxima de 80 °C y condensación de la resina con la mezcla previa;
- 55 ➤ siendo el tiempo de condensación de la resina de 0,5-3 horas, con agitación.

2. Uso del nanocomposite en sol-gel según la reivindicación 1, en una composición de pintura.

3. Uso del nanocomposite en sol-gel según la reivindicación 1, en una composición de hormigón.

60 4. Uso del nanocomposite en sol-gel según la reivindicación 1, en una composición de mortero.

5. Uso del nanocomposite en sol-gel según la reivindicación 1, en una composición cerámica.

65 6. Uso del nanocomposite en sol-gel según la reivindicación 1, en una composición de recubrimiento para películas poliméricas o de vidrio o cerámicas.