

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 607**

51 Int. Cl.:

C04B 41/81 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2008 E 08007607 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 1985597**

54 Título: **Cuerpo moldeado de cerámica con revestimiento fotocatalítico y una capa de barrera**

30 Prioridad:

20.04.2007 DE 102007020322

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

23.03.2020

73 Titular/es:

**ERLUS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Hauptstrasse 106
84088 Neufahrn, DE**

72 Inventor/es:

**GRAU, RÜDIGER DR.;
STOLL, ALEXANDER DR.;
ACKERHANS, CARSTEN DR. y
GAST, EDUARD DR.**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

Observaciones:

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

ES 2 749 607 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

Cuerpo moldeado de cerámica con revestimiento fotocatalítico y una capa de barrera

5 Estado de la técnica

[0001] La presente invención se refiere a un cuerpo moldeado de cerámica de material de base de cerámica de óxido poroso con una capa fotocatalíticamente activa, el cual presenta una superficie de auto-limpieza cuándo es irrigado o rociado con agua y exhibe verdeamiento reducido o no lo exhibe cuándo es expuesto a agua durante un periodo de tiempo más largo en exterior, y a un procedimiento para su fabricación.

[0002] Del documento WO 2003/101913 A1 se conoce un cuerpo moldeado de cerámica con superficie autolimpiante, en el que el cuerpo moldeado de cerámica presenta un revestimiento de TiO₂. La superficie de la capa de óxido de titanio también puede ser hidrófoba.

[0003] El documento DE 103 24 519 A1 se refiere a un cuerpo moldeado de cerámica con un revestimiento fotocatalítico y a un procedimiento para su fabricación.

Objetivo

[0004] El objetivo de la invención es proporcionar un cuerpo moldeado de cerámica, en particular tejas, azulejos y ladrillos caravista, el cual es autolimpiante en condiciones externas y presenta verdeamiento retrasado o ningún verdeamiento.

[0005] Un objetivo adicional es especificar un procedimiento para la producción de dicho cuerpo moldeado de cerámica mejorado.

Solución

[0006] El objetivo en el que se basa la invención se resuelve con un cuerpo moldeado de cerámica según la reivindicación de patente 1 y con un procedimiento de fabricación para dicho cuerpo moldeado según la reivindicación de patente 7.

[0007] Según el objeto de la reivindicación de patente 1, se trata de un cuerpo moldeado de cerámica de un material de base poroso de cerámica de óxido, en particular tejas, ladrillos, ladrillos de Klinker, ladrillos cara vista, paneles de fachada o muros de fachada, en el que la superficie del material de base de cerámica de óxido contiene una capa que contiene material fotocatalítico que preferentemente se extiende al material de base de cerámica de óxido, y en el que dentro de la capa que contiene material fotocatalíticamente activo hay una capa de barrera que tiene un grosor en un intervalo de 1 mm y 4 mm, que se extiende preferentemente hasta el material de base de cerámica de óxido, estando la capa de barrera cubierta por una subcapa de la capa que contiene material fotocatalíticamente activo que es hidrófila en la superficie libre, en el que la capa de barrera es hidrófoba.

Capa de barrera

[0008] Una capa de barrera en el sentido de la presente invención es una capa que está formado preferentemente en gran parte de un material impermeable al agua-y/o impermeable a iones. La capa de barrera es hidrófoba. Hidrófobo en el sentido de la invención presente significa preferentemente que el ángulo de contacto es mayor de 90°, preferentemente mayor de 140°, más preferentemente mayor de 170°. En el caso de una realización preferida de la invención, el cuerpo moldeado según la invención comprende una capa de barrera que presenta un ángulo de contacto en el intervalo de 90 a 100°. El ángulo de contacto es el ángulo que forma una gota de líquido, en particular agua, sobre la superficie de un sólido, en particular la capa de barrera, hacia él o hacia su superficie. Una capa de barrera hidrófoba se entiende preferentemente como que la capa de barrera está formada por un material que confiere a la capa de barrera propiedades hidrófobas. El ángulo de contacto es, preferentemente, medido en la superficie libre de una capa de barrera, de la que se han retirado las capas restantes del cuerpo moldeado según la invención.

[0009] En el caso de una realización del cuerpo moldeado según la invención - cuando existe inmediatamente después del procedimiento de revestimiento - la capa que contiene un material fotocatalítico está cubierta por una subcapa de la capa de barrera que es hidrófoba en la superficie libre. Esta subcapa hidrófoba cubre así la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo. La capa de barrera también puede ser cubierta por la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo durante la producción de la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo.

[0010] Bajo la acción de la luz ultravioleta o de la luz solar, esta subcapa hidrófoba de revestimiento que no

contiene un material fotocatalítico activo puede degradarse de modo que finalmente una capa hidrófila que contiene un material fotocatalítico descansa sobre la superficie libre del cuerpo moldeado fotocatalítico y/o la subcapa hidrófoba puede modificarse para que la subcapa hidrófoba de la capa de barrera que no contiene un material fotocatalítico activo se convierta en hidrófila. Por ejemplo, si la capa de barrera contiene siliconas, los grupos alquilo de las siliconas
5 pueden oxidarse a grupos OH.

[0011] Según la invención, la capa de barrera está cubierta por una subcapa de la capa que contiene material fotocatalítico, la cual es hidrófila en la superficie libre. Según la invención, esto corresponde al cuerpo moldeado con una estructura por capas como ocurre durante la operación prolongada cuando se utiliza al aire libre, es decir, bajo la
10 influencia de la luz solar, por ejemplo, después de la exposición a la luz solar de al menos una semana, preferentemente al menos tres semanas. Esta realización según la invención describe así el cuerpo moldeado en condiciones de funcionamiento cuando se utiliza al aire libre.

[0012] La capa de barrera se degrada preferentemente por la luz solar o por activación artificial mediante luz ultravioleta, comenzando desde la superficie libre del cuerpo moldeado de cerámica hasta un grosor de capa de 5 nm
15 a 500 nm, preferentemente de 20 a 200 nm, o bien esta subcapa hidrófoba se modifica químicamente bajo la acción de la luz ultravioleta o de la luz solar, de modo que presente propiedades hidrófilas.

[0013] Es ventajoso que el cuerpo moldeado de cerámica según la invención puede se use como cobertura para una estructura de edificio en exterior, por ejemplo, como azulejo, en el que el cuerpo moldeado es autolimpiante
20 bajo la influencia de lluvia y sol y retrasa y/o impide el verdeamiento del cuerpo moldeado en exterior.

[0014] En contraste con los cuerpos moldeados de cerámica descrito en el estado de la técnica, que está provisto de un revestimiento fotocatalítico y sólo comprende un revestimiento hidrófobo en la superficie del
25 revestimiento fotocatalítico pero no presentan capa de barrera, el cuerpo moldeado de cerámica según la invención presenta además la capa de barrera que presumiblemente impide la difusión de iones del material de base de cerámica de óxido a la capa que contiene el material fotocatalítico activo. Además, la capa de barrera probablemente también impide que grandes cantidades de agua penetren en la capa que contiene un material fotocatalítico y/o el material de base de cerámica de óxido. Se supone que el agua no puede acumularse en la capa que contiene el material
30 fotocatalítico y/o en el material de base de cerámica de óxido. Además, es probable que los microorganismos no dispongan de suficientes sales para permitir el verdeamiento. Sorprendentemente, esto conduce a una fuerte reducción del verdeamiento del cuerpo moldeado de cerámica en condiciones externas y, por lo tanto, a un efecto de autolimpieza significativamente mejorado. El efecto de la capa de barrera es particularmente importante en la aplicación de molduras cerámicas porosas, preferentemente groseras, tales como tejas de arcilla.
35

[0015] La capa de barrera evita en gran medida la colonización del cuerpo moldeado de cerámica por depósito o acumulación de moho, hifas fúngicas, crecimiento de plantas, por ejemplo, musgo, algas, etc., contaminación bacteriana. Además, la actividad fotocatalítica de la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo a temperatura ambiente es suficiente para oxidar y degradar las sustancias o impurezas mencionadas. Las sustancias
40 oxidadas tienen una capacidad adhesiva reducida y son fácilmente aclaradas de la superficie del cuerpo moldeado según la invención durante la irrigación o aspersión con agua. Se supone que la capa que contiene material fotocatalítico activo tiene un efecto oxidativo sobre las impurezas orgánicas.

[0016] Preferentemente, el cuerpo moldeado según la invención no muestra ningún verdeamiento hasta un
45 periodo de 1 año, preferentemente hasta un periodo de 5 años, más preferentemente hasta un periodo de 15 años cuando se usa como cobertura para una estructura de edificio en exteriores.

[0017] Preferentemente, la capa de barrera comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo de los siloxanos, silanos, siliconatos y mezclas de los mismos. La capa de barrera preferentemente comprende alquilpolisiloxanos, alcoxisiloxanos, siliconatos alcalinos, siliconatos alcalinotérreos, fluorosilanos, fluoroalquilsilanos o mezclas de los mismos. Los radicales alquilo lineal y/o ramificado preferentemente consisten de 1 a 8 C átomos, más preferentemente de 1 a 5 C átomos. Preferentemente, la capa de barrera comprende una mezcla de silicatos alcalinos y/o siliconas alcalinotérreas, en la que el álcali se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K y mezclas de los
55 mismos y en la que el alcalinotérreo se selecciona del grupo que consiste en Be, Mg, Ca, Sr, Ba y mezclas de los mismos.

[0018] En una realización particularmente preferida, la capa de barrera comprende o consiste en un material hidrófobo seleccionado del grupo constituido por siliconato de metilo, alquiltrióxosilano, silicato de tetraetilo, una microemulsión de silicona y sus mezclas.
60

Capa que contiene material fotocatalítico

[0019] La capa que contiene material fotocatalíticamente activo está constituida preferentemente por TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, CeO₂ y/o ZrO₂. En particular, la capa que comprende material fotocatalíticamente activo contiene
65 partículas de TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, CeO₂ y/o ZrO₂. No es necesario que la capa que contiene material fotocatalítico activo

presente actividad fotocatalítica en todo su grosor. Se supone que la capa es fotocatalíticamente activa especialmente en su región superior, es decir, en la región de la capa que mira hacia el exterior del cuerpo de cerámica de óxido.

5 **[0020]** La capa que contiene el material fotocatalítico activo, que también puede llamarse capa fotocatalítica activa, tiene preferentemente una estructura altamente porosa, es decir, la superficie específica del revestimiento de cerámica de óxido poroso activo catalíticamente se encuentra preferentemente en un intervalo de 25 m²/g a 200 m²/g, preferentemente en un intervalo de aproximadamente 40 m²/g a aproximadamente 150 m²/g. También es preferible la superficie específica en un intervalo de 40 m²/g a aproximadamente 100 m²/g.

10 **[0021]** Preferentemente, el TiO₂ usado se obtiene por hidrólisis por llama de TiCl₄ en forma de TiO₂ altamente disperso, preferentemente que presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 15 nm a 30 nm, preferentemente 21 nm.

15 **[0022]** Cuando se usa TiO₂ en el revestimiento de cerámica de óxido, es preferible que el TiO₂ esté presente al menos parcialmente en la estructura de la anatasa, preferentemente al menos al 40 % en peso, preferentemente al menos al 70 % en peso, y más preferentemente al menos al 80 % en peso, en función de la cantidad total de TiO₂.

20 **[0023]** Según otra variante preferida de la invención, el TiO₂ está presente a aproximadamente el 100 % en la estructura de anatasa.

25 **[0024]** Por ejemplo, el dióxido de titanio disponible en Degussa AG, Alemania, bajo la denominación de dióxido de titanio P 25, que consiste en un 70 % de forma anatasa y un 30 % de rutilo, puede usarse para este fin. El dióxido de titanio en forma de anatasa absorbe la luz UV con longitudes de onda inferiores a 385 nm de forma extremadamente ventajosa. El rutilo absorbe la luz UV con una longitud de onda inferior a 415 nm.

Grosos de capa

30 **[0025]** La capa de barrera preferentemente presenta una subcapa en la parte superior del material de base de cerámica de óxido y una subcapa que penetra en el material de base de cerámica de óxido. En dichas realizaciones, el grosor total de la capa está compuesto por el grosor de capa de la subcapa superior y el grosor de capa de la subcapa que penetra en el material de base de cerámica de óxido. Sin embargo, también pueden considerarse las realizaciones en las que la capa de barrera se forma exclusivamente como una capa que descansa sobre el material de base de cerámica de óxido o exclusivamente como una capa que penetra en el material de base de cerámica de óxido.

35 **[0026]** A continuación, se indican las dimensiones de los grosos de capa. Estos se miden en la dirección vertical, en relación con la superficie libre del cuerpo moldeado, en el interior del cuerpo moldeado.

40 **[0027]** Según la invención, la capa de barrera tiene un grosor total en un intervalo de 1 mm a 4 mm, preferentemente de 1,5 a 2,5 mm. En el caso de una realización, la subcapa de la capa de barrera que penetra en el material de base de cerámica de óxido se extiende al menos 1 mm, preferentemente al menos 2 mm, hasta el material de base de cerámica de óxido. En realizaciones especiales, la capa de barrera penetrante se extiende sobre el eje de todo el material de base de cerámica de óxido.

45 **[0028]** En realizaciones preferidas de la invención, la capa que contiene un material fotocatalítico tiene un grosor en el intervalo de 5 a 500 nm, preferentemente de 50 a 200 nm.

50 **[0029]** En realizaciones preferida de la invención, la subcapa de la capa que contiene material fotocatalíticamente activo que no es penetrada por la capa de barrera, es decir, la subcapa que cubre la capa de barrera, tiene un grosor en el intervalo de 5 a 500 nm, preferentemente de 100 a 200 nm.

55 **[0030]** En realizaciones preferida de la invención, la subcapa de la capa de barrera que no contiene ningún material fotocatalítico activo, es decir, la subcapa que cubre la capa fotocatalítica, tiene un grosor en el intervalo de 5 a 500 nm, preferentemente de 100 a 300 nm.

60 **[0031]** En realizaciones particularmente preferida de la invención, la capa de barrera penetra en el material de base de cerámica de óxido más allá de la capa que contiene un material fotocatalítico. En otras realizaciones, la capa que contiene un material fotocatalítico penetra en el material de base de cerámica de óxido más allá de la capa de barrera. En otras realizaciones, la capa de barrera y la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo penetran en el material de base de cerámica de óxido hasta una profundidad de 5 nm a 150 nm.

65 **[0032]** El área del material de base de cerámica de óxido penetrada por la capa de barrera y en parte por la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo se denomina capa de penetración 6. Esta capa de penetración de la capa de barrera se puede dividir en 2 subcapas de penetración:

- a) la primera subcapa de penetración de la capa de barrera que comprende la capa de barrera y la capa que contiene material fotocatalíticamente activo; y
 b) la segunda subcapa de penetración de la capa de barrera que comprende la capa de barrera y no la capa que contiene material fotocatalíticamente activo.

5

[0033] En una realización preferida de la invención, la segunda subcapa de penetración es de 100 a 10.000 veces más grande que la primera subcapa de penetración.

[0034] La capa que contiene un material fotocatalítico debe penetrar en el material de base de cerámica de óxido preferentemente hasta una profundidad de al menos 100 nm, preferentemente hasta una profundidad de al menos 500 nm, preferentemente hasta una profundidad de 1 a 5 µm.

[0035] La profundidad se indica en la dirección vertical, en relación con la superficie libre del cuerpo moldeado, en el interior del cuerpo moldeado.

15

Procedimiento de fabricación

[0036] Según la reivindicación de patente 7, dos variantes de procedimiento, la variante de procedimiento 1 o la variante de procedimiento 2, están destinadas a la producción del cuerpo moldeado según la invención:

20

La variante de procedimiento 1 comprende las etapas:

- a) proporcionar un cuerpo moldeado de cerámica hecho de material de base de cerámica de óxido poroso,
 b) mezclar partículas fotocatalíticamente activas y una fase líquida para obtener una suspensión,
 25 c) aplicar la suspensión obtenida en la etapa b) al material de base de cerámica de óxido poroso del cuerpo moldeado de cerámica para formar una capa que contiene material fotocatalíticamente activo,
 d) endurecer la capa producida en la etapa c),
 e) aplicar una solución de capa de barrera y/o una suspensión de capa de barrera al cuerpo moldeado de cerámica obtenido en la etapa d) de modo que la solución y/o suspensión penetre en la capa que contiene el material
 30 fotocatalíticamente activo y, preferentemente, en partes del material de base de cerámica de óxido para formar la capa de barrera con un grosor en el intervalo de 1 mm a 4 mm,
 f) secar del cuerpo moldeado obtenido en la etapa e), y
 g) irradiación con luz ultravioleta o luz solar del cuerpo moldeado fabricado en la etapa f),

35 y la variante de procedimiento 2 comprende las etapas siguientes:

- a) proporcionar un cuerpo moldeado de cerámica hecho de material de base de cerámica de óxido poroso,
 b) aplicar una solución de capa de barrera y/o una suspensión de capa de barrera al material de base de cerámica de óxido poroso del cuerpo moldeado de cerámica, de forma que la solución y/o la suspensión penetre en partes del
 40 material de base de cerámica de óxido para formar la capa de barrera con un grosor en el intervalo de 1 mm a 4 mm,
 c) secar del cuerpo moldeado obtenido en la etapa b),
 d) mezclar partículas fotocatalíticamente activas y una fase líquida para obtener una suspensión,
 e) aplicar la suspensión obtenida en la etapa d) al material de base de cerámica de óxido poroso del cuerpo moldeado de cerámica para formar una capa que contiene material fotocatalíticamente activo,
 45 f) endurecer la capa producida en la etapa e), y
 g) irradiación con luz ultravioleta o luz solar del cuerpo moldeado fabricado en la etapa f).

[0037] Esto significa que en la variante 1 del procedimiento según la invención, la capa de barrera se forma aplicando un material impermeable al agua y/o a iones a la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo en la etapa e).

50

[0038] En la variante de procedimiento 2, la capa de barrera se produce usando materiales impermeables al agua y/o a iones como agentes de barrera en la etapa b).

55 **[0039]** Las variantes de procedimiento 1 y 2 también pueden llevarse a cabo en combinación.

[0040] La suspensión de la etapa b) y/o la solución de capa de barrera y/o la suspensión de la etapa e) o b) de las variantes de procedimiento 1 o 2 pueden aplicarse al material de base de cerámica de óxido por fundición, pintura, pulverización, centrifugación, etc., por ejemplo. Por supuesto, el material de base de cerámica de óxido también puede ser sumergido en las soluciones o suspensiones.

60

[0041] Después del secado en la etapa f), se puede realizar un tratamiento posterior de los cuerpo moldeados de cerámica fabricados en el caso de una realización preferida de la invención. El tratamiento posterior se lleva a cabo, por ejemplo, por irradiación con luz solar, luz láser, luz NIR o UV. Este tratamiento posterior hidrofiliiza la superficie del
 65 cuerpo moldeado de cerámica según la invención.

[0042] Las variantes de procedimiento 1 y 2 pueden usarse para producir cuerpos moldeados de cerámica tal y como se ha descrito anteriormente. El procedimiento de la invención puede ser diseñado para preservar las configuraciones y composiciones químicas del artículo cerámico según la invención descrito anteriormente.

5 **[0043]** El material fotocatalíticamente activo puede fijarse al material de base de cerámica de óxido mediante el uso de aglutinantes. Por ejemplo, los materiales pueden usarse como agentes aglutinantes que fijan el material particulado a la superficie del material de base cerámica de óxido, por un lado, y que forman una capa de barrera si es necesario, por otro. Los aglutinantes que son adecuados para formar una capa de barrera también se denominan
10 agentes de barrera.

[0044] El aglutinante, en particular la barrera, puede comprender, por ejemplo, materiales impermeables al agua y/o impermeables a iones como ácidos poliacrílicos, poliacrilatos, siliconas, polisiloxanos y/o polisilanos. En particular, las composiciones químicas de la capa de barrera descrita para el cuerpo moldeado de cerámica según la invención pueden ser utilizado como un aglutinante, en particular una barrera, o en combinación con un aglutinante.
15

[0045] Las partículas fotocatalíticamente activas también pueden unirse al material de base de cerámica de óxido mediante un compuesto similar a un sinterizado. Por ejemplo, las partículas se pueden aplicar al material de base de cerámica de óxido en forma de suspensión, que preferentemente comprende Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 además de las partículas fotocatalíticamente activas. De este modo, las partículas fotocatalíticamente activas se adhieren de forma fiable a la cerámica grosera o a la cerámica. La alúmina C, que puede asignarse cristalográficamente al grupo δ y tiene un fuerte efecto catalítico de oxidación, se usa preferentemente como óxido de aluminio. Degussa AG, Alemania, puede suministrar la alúmina C adecuada. Por ejemplo, AEROSIL COK 84, una mezcla de 84 % AEROSIL 200 y 16 % de alúmina C, ha demostrado ser muy útil en la presente invención.
20

25 **[0046]** El endurecimiento de la capa prevista en la etapa c) de la variante de procedimiento 1 podrá realizarse mediante la cocción del cuerpo moldeado en un horno o en una cámara de cocción a una temperatura de más de 200 °C a unos 500 °C. Si se usan materiales sensibles a la temperatura en la capa proporcionada en la etapa c), la cocción debe realizarse preferentemente por debajo de los 300 °C.
30

[0047] El secado en la etapa f) tiene lugar a una temperatura mucho más baja que la cocción. El secado se realiza normalmente en un intervalo de temperatura de 50 °C a 300 °C, preferentemente de 80 °C a 100 °C. Una capa de barrera no se destruye ni se rompe en este intervalo de temperaturas.

35 **[0048]** El agua, las soluciones acuosas y/o los alcoholes, por ejemplo, pueden usarse como fase líquida en las etapas b) y/o e).

[0049] La solución o la suspensión de la capa de barrera y/o el agente de barrera proporcionados en las etapas b) y e), respectivamente, comprenden materiales que, después del secado, son sustancialmente impermeables al agua y/o a los iones. La solución o suspensión de capa de barrera y/o agente de barrera comprende preferentemente materiales hidrófobos y presenta propiedades hidrófobas después del secado.
40

[0050] En particular, la solución o suspensión de capa de barrera y/o el agente de barrera comprenden uno o más compuestos seleccionados del grupo de siloxanos, silanos, siliconas, siliconatos y mezclas de los mismos. La solución o suspensión de capa de barrera y/o agente de barrera comprende preferentemente siliconato de metilo.
45

[0051] La capa de barrera formada por el procedimiento según la invención extiende inmediatamente después de producción, preferentemente a través de toda la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo, a partes del material de base de cerámica de óxido y preferentemente forma una subcapa hidrófoba de la capa de barrera, la cual no contiene ningún material fotocatalíticamente activo, en el lado de la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo que mira hacia fuera desde el material de base de cerámica de óxido. Bajo la acción de la luz solar, esta subcapa hidrófoba puede degradarse de modo que una capa que contiene material fotocatalítico hidrófilo activo se encuentra en la superficie libre del cuerpo moldeado fotocatalítica y/o la subcapa hidrófoba puede modificarse para que la subcapa hidrófoba se convierta en hidrófila. El mismo efecto puede lograrse mediante la irradiación con
55 luz UV artificial, luz láser o luz NIR.

[0052] La capa de barrera se rompe preferentemente por el lado de la superficie libre que orientada lejos del material de base de cerámica de óxido. La capa de barrera es, preferentemente, degradada por la luz UV, luz láser, luz NIR o luz solar a partir de la superficie libre del cuerpo cerámico a un grosor de capa de 5 nm a 500 nm, preferentemente a una profundidad de 100 a 200 nm, o esta subcapa hidrófoba puede ser modificada químicamente bajo la acción de la luz UV o de la luz solar de modo que presente propiedades hidrófilas. Por ejemplo, los grupos alquilo de las siliconas pueden oxidarse a grupos OH.
60

[0053] Si la capa de barrera se produce a partir de materiales impermeables al agua y/o a los iones antes de la aplicación de las partículas fotocatalíticamente activas y de un agente de barrera, como se prevé en la variante de
65

procedimiento 2, es preferente que la temperatura no supere los 300°C en las etapas siguientes, ya que esto puede provocar la descomposición térmica de estos materiales.

5 **[0054]** En la preparación de la solución y/o suspensión de barrera en la etapa e) de la variante de procedimiento 1 o en la preparación de la suspensión en la etapa b) de la variante de procedimiento 2, las diluciones preferidas de materiales impermeables al agua y/o impermeables a iones están en el intervalo de 1 : 100 a 1 : 600 (p/p), se prefieren también las diluciones de 1 : 250 a 1 : 350 (p/p).

10 **[0055]** Según otras realizaciones preferida de la invención, la superficie del cuerpo moldeado de cerámica tiene elevaciones. Estas elevaciones pueden producirse aplicando la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo añadiendo material particulado a la variante de procedimiento 1 en la etapa b) y aplicando posteriormente esta mezcla al material de base de cerámica de óxido.

15 **[0056]** Las partículas fotocatalíticamente activas usadas en la etapa (b) de la variante de procedimiento 1 están preferentemente presentes en una forma nanodispersa en la fabricación de un cuerpo moldeado de cerámica grosera según la invención. Un intervalo de tamaño de partícula de 5 nm a aproximadamente 100 nm, preferentemente de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 50 nm, ha demostrado ser muy adecuado.

20 **[0057]** En el caso de una realización, se proporciona una suspensión preferentemente homogénea mezclando partículas fotocatalíticamente activas y posiblemente un aglutinante, así como una fase líquida para producir la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo del cuerpo moldeado de cerámica según la invención. Esta suspensión se puede aplicar al material de base de cerámica de óxido en el grosor de capa deseado.

25 **[0058]** La capa que contiene material fotocatalíticamente activo se forma no sólo en la superficie sino también en los poros o capilares del material de base de cerámica de óxido. Preferentemente es un material de base de cerámica de cerámica de óxido grosera. El material de base de cerámica de óxido poroso puede ser un cuerpo verde (material cerámico no cocido) o material cerámico prefijado o cocido. El material de base de cerámica óxido poroso preferentemente tiene una capacidad de absorción de agua de > 1 %, preferentemente de 2 a 12 %.

30 Ejemplos de realización de las figuras

[0059] Los ejemplos de realización preferidos se explican en las figuras 1 - 3.

35 **[0060]** La representación de los símbolos T1, T2 y T3 usada para las figuras en los cuadros significa:

T1: material fotocatalíticamente activo
T2: Material de barrera
T3: material de base de cerámica de óxido

40 **[0061]** La figura 1 muestra una sección transversal del cuerpo moldeado fotocatalítico. Se compone de un cuerpo de material de base de cerámica de óxido 3 y lleva en su superficie un material fotocatalíticamente activo, en particular dióxido de titanio, que contiene la capa 1 y una capa de barrera 2. Estas dos capas se extienden hasta el material de base poroso de cerámica de óxido 3.

45 **[0062]** En la ilustración de la figura 1, esta capa de penetración, es decir, la subcapa de la capa de barrera que penetra en el material de base 3 y la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo, se forman como una capa común con el mismo grosor de capa, marcada con el signo de referencia 6. En las realizaciones modificadas, la capa de penetración de la capa 1 que contiene material fotocatalíticamente activo también puede ser mayor o menor que la capa de penetración de la capa de barrera 2 y/o penetrar en el material de base en diferentes grados. En el ejemplo de realización de la figura 1, la capa de barrera 2 está cubierta en su parte superior por una subcapa 4 de la capa 1. Esta subcapa 4 no contiene una capa de barrera. La superficie libre de la subcapa 4 es hidrófila.

55 **[0063]** La estructura en capas, como se muestra en la figura 1, se vuelve estable cuando el cuerpo moldeado fotocatalítico se usa en exteriores durante un período de tiempo más largo, es decir, cuando se expone a la intemperie y a la radiación solar, por ejemplo, tal como una teja. Debido a estas estructuras de capa fotocatalíticamente activas, las impurezas no pueden depositarse en la superficie durante largos períodos de tiempo. Preferentemente se convierte fotocatalíticamente y se enjuagan bajo la lluvia. En consecuencia, se contrarresta el verdeamiento de la superficie. La capa de barrera 2 tiene aquí dos funciones estabilizadoras esenciales. Garantiza que el intercambio de agua y/o iones entre el material de base de cerámica de óxido 3 y la capa 1 que contiene el material fotocatalíticamente activo se bloquee o, al menos, se controle o se reduzca su escala. La capa de barrera 2 ralentiza o impide el verdeamiento de la superficie libre del cuerpo moldeado al contrarrestar la penetración de agua y/o iones en el material de base cerámico de óxido poroso por parte de la capa de barrera 2.

60 **[0064]** La figura 2 muestra una sección transversal del cuerpo moldeado fotocatalítico inmediatamente después de su producción, es decir, inmediatamente después del procedimiento de revestimiento. Como en la figura 1, el

material fotocatalíticamente activo que contiene la capa 1 y la capa de barrera 2 se extiende hacia el material de base de cerámica de óxido 3. La capa de penetración de la figura 2 también está marcada con 6. Sin embargo, a diferencia de la realización de la figura 1, en la figura 2 la capa 1 está cubierta por una subcapa 5 de la capa de barrera 2, que no contiene ningún material fotocatalíticamente activo. La superficie libre de esta subcapa 5 es hidrófoba.

5

[0065] En el transcurso del tiempo de funcionamiento en condiciones exteriores, es decir, bajo la influencia de la intemperie y la luz solar, la estructura de las capas mostrada en la figura 2 se transforma en una estructura como la mostrada en la figura 1. Durante este cambio de capa, la capa de barrera 2 se degrada en su área superior, preferentemente hasta tal punto que está cubierta por la subcapa 4 como se muestra en la figura 1 y se forma una superficie libre de hidrocarburos. La capa de barrera 2, que se extiende así dentro de la capa 1, tiene la función descrita anteriormente junto con la figura 1 y mejora la función de autolimpieza del revestimiento que contiene material fotocatalíticamente activo.

10

[0066] La figura 3 muestra una sección transversal del cuerpo moldeado fotocatalítico similar a la figura 2 inmediatamente después de su producción, es decir, inmediatamente después del procedimiento de revestimiento, para un ejemplo de realización que se modifica con respecto a la figura 2. Como en la figura 2, el material fotocatalíticamente activo que contiene la capa 1 y la capa de barrera 2 se extiende hacia el material de base de cerámica de óxido 3. La capa de penetración, la capa de barrera y en partes también la capa que comprende material fotocatalítico, es decir, la capa de penetración total, también se denomina 6 en la figura 3. En contraste con la realización de la figura 2, en la figura 3 la capa de barrera penetra más profundamente en el material de base de cerámica de óxido que la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo. La capa de penetración de la capa de barrera de la figura 3 se puede dividir en 2 subcapas de penetración. La primera subcapa de penetración de la capa de barrera 2, que comprende la capa de barrera y la capa que contiene material fotocatalíticamente activo, se denomina 7. La segunda subcapa de penetración de la capa de barrera 2, que comprende la capa de barrera y no la capa que contiene material fotocatalíticamente activo, se denomina 8. En una realización preferida de la invención, la subcapa de penetración es de 8 100 a 10 000 veces más grande que la subcapa de penetración 7. Las capas de penetración correspondientes también se pueden formar en realizaciones que tienen una estructura de capas como la que se muestra en la figura 1 y que, por ejemplo, se producen en el transcurso del tiempo de funcionamiento en condiciones externas.

20

25

30

Lista de referencias

[0067]

35

1 Capa que contiene material fotocatalíticamente activo

2 Capa de barrera

3 Material de base de cerámica de óxido

4 Subcapa de la capa 1 fotocatalíticamente activa que cubre la capa de barrera 2 y que no es penetrada y/o superpuesta por ella

40

5 Subcapa de la capa de barrera 2, que descansa sobre la capa 1 que contiene material fotocatalíticamente activo y no penetra en ella

6 Capa de penetración competa de la capa de barrera 2 en el material de base de cerámica de óxido

7 Primera subcapa de penetración de la capa de barrera 2 que comprende una capa de barrera y una capa que contiene material fotocatalíticamente activo en todo su perímetro

45

8 Segunda de capa de penetración de la capa de barrera 2 que comprende la capa de barrera y no la capa que contiene material fotocatalíticamente activo

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo moldeado de cerámica de material de base de cerámica de óxido poroso, especialmente tejas, azulejos, ladrillos, ladrillos Klinker, ladrillos caravista, paneles de fachada o muros de fachada,
- 5 en el que la superficie del material de base de cerámica de óxido contiene una capa de material fotocatalíticamente activo (1) que preferentemente se extiende al material de base de cerámica de óxido (3), y en el que una capa de barrera (2) que tiene un grosor dentro de un intervalo de 1 mm a 4 mm está formada dentro de la capa (1) que contiene material fotocatalíticamente activo y preferentemente extendiéndose al material de base de cerámica de óxido, en el que la capa de barrera (2) está cubierta por una subcapa (4) de la capa que contiene material
- 10 fotocatalíticamente activo que es hidrófilo en la superficie libre, en el que la capa de barrera (2) es hidrófoba.
2. Cuerpo moldeado de cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa que contiene material fotocatalíticamente activo (1) comprende TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CeO_2 y/o ZrO_2 .
- 15 3. Cuerpo moldeado de cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa (1) que contiene material fotocatalíticamente activo presenta un grosor en el intervalo de 5 a 500 nm.
4. Cuerpo moldeado de cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que la subcapa (4) de la capa (1) que contiene material fotocatalíticamente activo, que cubre la capa de barrera (2), presenta
- 20 un grosor en el intervalo de 5 a 500 nm.
5. Cuerpo moldeado de cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera (2) comprende o está formada por al menos una silicona.
- 25 6. Cuerpo moldeado de cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera (2) se produce aplicando a la capa (1) que contiene material fotocatalíticamente activo una capa hidrófoba (2) que penetra preferentemente en el material de base de cerámica de óxido (3), en el que la capa de barrera (2) se degrada o modifica al menos parcialmente en la superficie libre bajo la acción de la luz ultravioleta o de la luz del sol, de modo que se obtiene una superficie libre hidrófila en el cuerpo moldeado de cerámica.
- 30 7. Procedimiento para producir un cuerpo moldeado de cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas:
- a) proporcionar un cuerpo moldeado de cerámica hecho de material de base de cerámica de óxido poroso,
- 35 b) mezclar partículas fotocatalíticamente activas y una fase líquida para obtener una suspensión,
- c) aplicar la suspensión obtenida en la etapa b) al material de base de cerámica de óxido poroso del cuerpo moldeado de cerámica para formar una capa que contiene material fotocatalíticamente activo,
- d) endurecer la capa producida en la etapa c),
- e) aplicar una solución de capa de barrera y/o una suspensión de capa de barrera al cuerpo moldeado de cerámica
- 40 obtenido en la etapa d) de modo que la solución y/o suspensión penetre en la capa que contiene el material fotocatalíticamente activo y, preferentemente, en partes del material de base de cerámica de óxido para formar la capa de barrera con un grosor en el intervalo de 1 mm a 4 mm,
- f) secar del cuerpo moldeado obtenido en la etapa e), y
- g) irradiación con luz ultravioleta o luz solar del cuerpo moldeado obtenido en la etapa f),
- 45 o que comprende las etapas:
- a) proporcionar un cuerpo moldeado de cerámica hecho de material de base de cerámica de óxido poroso,
- b) aplicar una solución de capa de barrera y/o una suspensión de capa de barrera al material de base de cerámica de
- 50 óxido poroso del cuerpo moldeado de cerámica, de forma que la solución y/o la suspensión penetre en partes del material de base de cerámica de óxido para formar la capa de barrera con un grosor en el intervalo de 1 mm a 4 mm,
- c) secar del cuerpo moldeado obtenido en la etapa b),
- d) mezclar partículas fotocatalíticamente activas y una fase líquida para obtener una suspensión,
- e) aplicar la suspensión obtenida en la etapa d) al material de base de cerámica de óxido poroso del cuerpo moldeado
- 55 de cerámica para formar una capa que contiene material fotocatalíticamente activo,
- f) endurecer la capa producida en la etapa e), y
- g) irradiación con luz ultravioleta o luz solar del cuerpo moldeado obtenido en la etapa f).
8. Uso del cuerpo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para cubrir una estructura de
- 60 edificio en la zona exterior, en la que el cuerpo moldeado es autolimpiante bajo la acción de la lluvia y la luz solar y retrasa y/o impide el verdeamiento del cuerpo moldeado en la zona exterior.

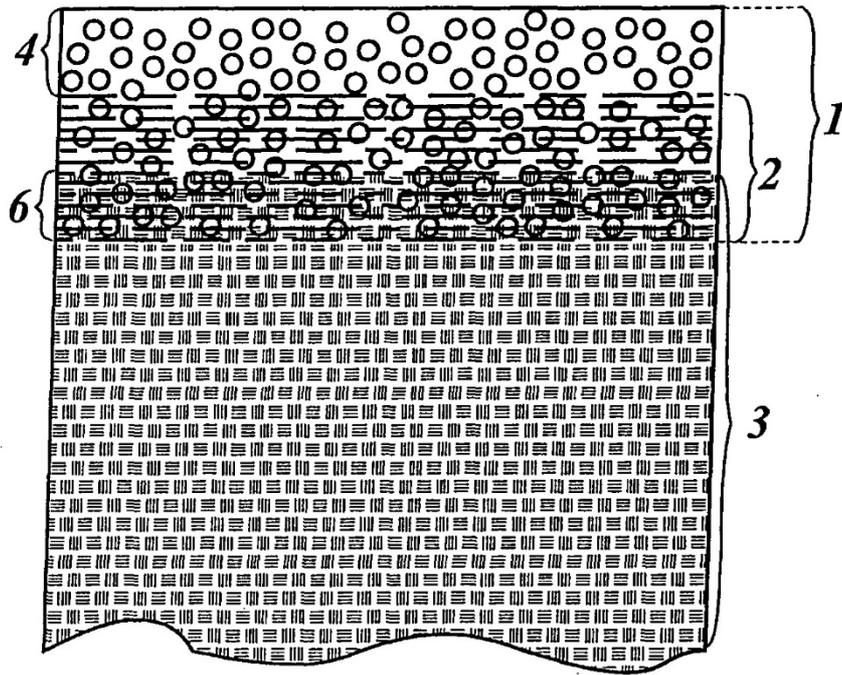


Fig. 1

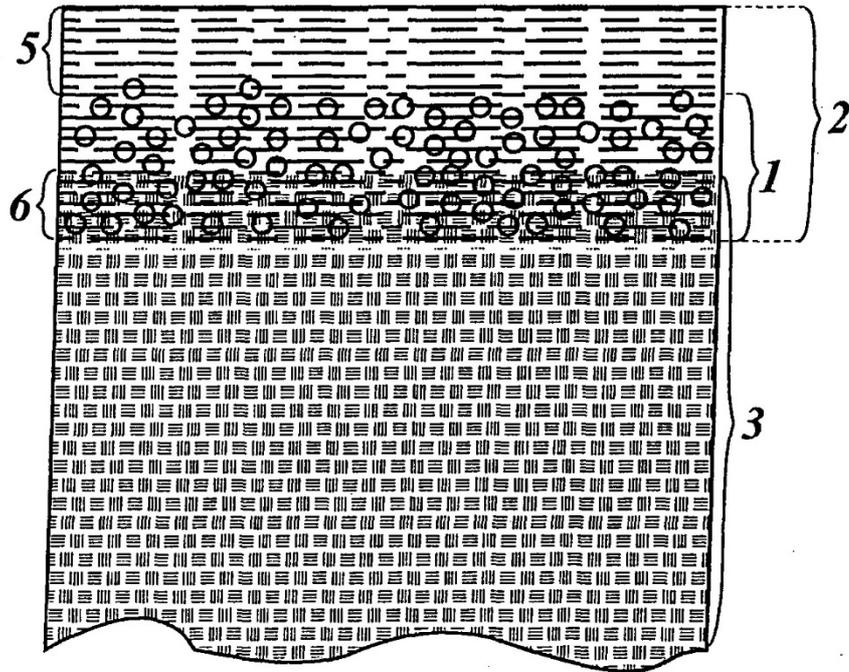
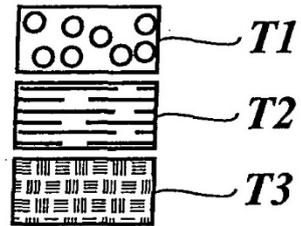


Fig. 2

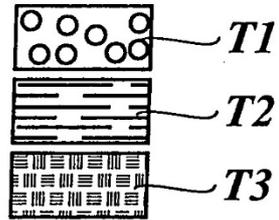
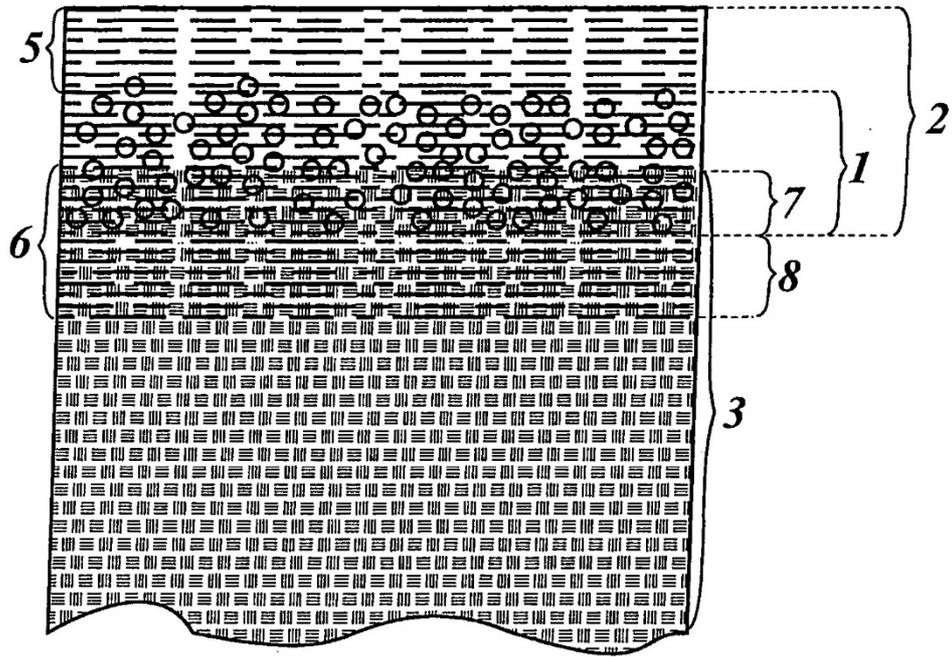


Fig. 3