

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 962**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/08 (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2016 PCT/IB2016/051886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16157155**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2016 E 16725574 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3277634**

54 Título: **Partículas fotocatalíticas y proceso para su producción**

30 Prioridad:

02.04.2015 IT BO20150163

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

09.09.2020

73 Titular/es:

**GRANITIFIANDRE S.P.A. (100.0%)
Via Radici Nord, 112
42014 Castellarano, IT**

72 Inventor/es:

**MINOZZI, FEDERICA;
BIANCHI, CLAUDIA LETIZIA MADDALENA;
PELLINI, ROBERTO y
CAPUCCI, VALENTINO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 781 962 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

Partículas fotocatalíticas y proceso para su producción

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un artículo tratado y un artículo tratado.

10 La presente invención también se refiere a partículas compuestas y a un proceso para la producción de partículas compuestas.

Antecedentes de la invención

15 En el campo de los materiales cerámicos se sabe como revestir objetos con TiO_2 para que dichos objetos puedan expresar propiedades fotocatalíticas. El revestimiento se produce generalmente utilizando partículas de dióxido de titanio con dimensiones nanométricas para obtener materiales que se puedan limpiar fácilmente y puedan purificar parcialmente el aire de contaminantes orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, NO_x y SO_x). A menudo, para obtener una buena adhesión del TiO_2 en la superficie de los objetos, se utilizan polímeros orgánicos.

20 Los métodos conocidos para revestir objetos cerámicos con dióxido de titanio y los artículos obtenidos así tienen varios inconvenientes, incluyendo los siguientes.

El uso de partículas nanométricas es perjudicial para la salud.

25 Los efectos catalíticos son relativamente bajos y, a menudo, no son reproducibles.

La solidez de la adhesión de la capa de TiO_2 a los objetos no es estable en el tiempo.

30 La solicitud de patente internacional con número de publicación WO2010146410 (presentada por el mismo solicitante) propone el uso de partículas micrométricas de TiO_2 para el tratamiento superficial de azulejos. Los ensayos de laboratorio han confirmado que los azulejos obtenidos de esta manera tienen una eficiencia fotocatalítica tal que bajo radiación con luz UV-A:

- 35 - son fotocatalíticos por degradación del azul de metileno en fase acuosa (ISO 10678:2010);
- son antibacterianos también para bacterias MRSA (resistentes a antibióticos) (ISO 27447:2009);
- son capaces de degradar NO_x ;
- pueden degradar VOC (etanol, tolueno, acetona, acetaldehído, formaldehído);
- son autolimpiantes según la norma ISO 27448-1:2009;
- 40 - tienen actividad de fotodegradación que también se producen fase acuosa. Los ensayos realizados tanto en polvos como en azulejos han demostrado su eficacia en la degradación de colorantes orgánicos, ácido acetilsalicílico (aspirina), fenol y paracetamol.

45 Se señala, sin embargo, que el TiO_2 se fotoexcita entre 315 y 400 nm (con un máximo de 380 nm) en el rango UV-A (el dato teórico de 380 nm es típico de los cristales individuales).

Los azulejos tratados con TiO_2 por tanto, no pueden actuar en ausencia de luz y son relativamente ineficaces también cuando se instalan en entornos cerrados iluminados por luces LED normales (que normalmente emiten con longitudes de onda superiores a 400 nm y, por tanto, solo en el rango visible y no en el rango ultravioleta).

50 El objeto de la presente invención es proporcionar un método para la producción de un artículo tratado, un artículo tratado, partículas compuestas y un proceso para la producción de partículas compuestas que superan, al menos parcialmente, los inconvenientes de la técnica conocida y son, al mismo tiempo, fáciles y económicos de producir y/o usar.

55 Sumario

Según la presente invención, se proporcionan partículas compuestas y un proceso para la producción de partículas compuestas como se reivindica en las siguientes reivindicaciones independientes y, preferentemente, en cualquiera de las reivindicaciones que dependen directa o indirectamente de las reivindicaciones independientes.

60

Breve descripción de la figura

La invención se describe a continuación con referencia a la figura adjunta, que ilustra un ejemplo de realización no limitante de la misma, en donde:

65

- figura 1 ilustra fotografías tomadas por TEM de micropartículas de TiO_2 que soportan nanopartículas a base de

plata según la presente invención.

Divulgación detallada

5 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporcionan partículas compuestas, cada una de las cuales comprende (en particular, consiste en) una micropartícula de TiO_2 y una pluralidad de nanopartículas a base de plata (típicamente, con un diámetro medio que varía de 1 a 100 nm) soportadas por la micropartícula de TiO_2 . Más precisamente, la micropartícula de TiO_2 tiene una superficie exterior respectiva; las nanopartículas a base de plata están unidas a dicha superficie externa y expuestas hacia el exterior.

10 En particular, las partículas compuestas tienen un diámetro medio que varía de 0,1 μm a 1 μm (más precisamente, 0,5 μm). Según algunas realizaciones, las partículas compuestas tienen un diámetro medio de hasta 0,2 μm (más precisamente, hasta 0,13 μm).

15 En particular, las nanopartículas a base de plata comprenden (más precisamente, se seleccionan del grupo que consiste en): nanopartículas de plata, óxido de plata y una combinación de los mismos. Según algunas realizaciones, las nanopartículas a base de plata comprenden óxido de plata; más precisamente, las nanopartículas a base de plata comprenden (más precisamente, se seleccionan del grupo que consiste en): nanopartículas de óxido de plata y de plata, nanopartículas de óxido de plata (y una combinación de las mismas). Ventajosamente, las nanopartículas a base de plata comprenden (más precisamente son) nanopartículas de una combinación de plata y óxido de plata.

Las partículas compuestas con nanopartículas descritas anteriormente han demostrado experimentalmente una actividad sorprendentemente alta.

25 En algunos casos, las nanopartículas a base de plata comprenden (más precisamente son) nanopartículas de plata.

Ventajosamente, las partículas compuestas comprenden de 3 % (en particular, de 5 %) a 50 % (en particular, 30 %) en peso de las nanopartículas a base de plata con respecto a la suma de los pesos de las nanopartículas a base de plata y las micropartículas de TiO_2 . En algunos casos, las partículas compuestas comprenden de 3 % (en particular, de 5 %) a 12 % (en particular, 10 %) en peso de las nanopartículas a base de plata con respecto a la suma de los pesos de las nanopartículas a base de plata y las micropartículas de TiO_2 .

35 El porcentaje en peso de las nanopartículas a base de plata, con respecto a la suma de los pesos de las nanopartículas a base de plata y las micropartículas de TiO_2 , puede medirse mediante ICP/OES (espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente) (más precisamente, con un instrumento Perkin Elmer Optima 8300).

40 En particular, las micropartículas de TiO_2 tienen un diámetro medio que varía de 0,1 μm a 1 μm (más precisamente, 0,5 μm). En algunos casos, las micropartículas de TiO_2 tienen un diámetro medio de hasta 0,2 μm (más precisamente, hasta 0,13 μm).

Según algunas realizaciones, las nanopartículas a base de plata tienen un diámetro medio que varía de 1 nm a 30 nm (en particular, 20 nm; en algunos casos, 10 nm).

45 A menos que se especifique lo contrario, en este texto el diámetro medio de las micropartículas de TiO_2 y las partículas compuestas se mide mediante difracción de rayos X (XRD). Más precisamente, el cálculo del diámetro medio de las micropartículas de TiO_2 se realiza mediante la ecuación de Scherrer: $t=0,9\lambda/(\beta_{hkl} \times \cos\theta_{hkl})$, en donde t es la dimensión de los cristalitas (correspondiente a la partícula), λ es la longitud de onda de los rayos X de la radiación para $\text{CuK}\beta$, β_{hkl} es el ancho completo al medio máximo (FWHM) en el pico (hkl) y θ_{hkl} es el ángulo de difracción. En particular, las mediciones se realizan utilizando un difractómetro PW3050/60 X'Pert PRO MPD mediante análisis analítico de trabajo Bragg-Brentano, y utilizando como fuente el tubo de cerámica de alta potencia PW3373/10 LFF con un ánodo de Cu equipado con filtro de Ni para atenuar $\text{K}\beta$. Los fotones dispersos se recogieron mediante un acelerador-detector X' de RTMS (Real Time Multiple Strip). La medición se puede verificar mediante TEM (como se indica a continuación en relación con las nanopartículas a base de plata).

50 A menos que se especifique lo contrario, en este texto, el diámetro medio de las nanopartículas a base de plata se mide mediante TEM. Más precisamente, el cálculo del diámetro medio se realiza midiendo la dimensión más grande de cien partículas (tomada al azar) y obteniendo la media. En particular, se utiliza un instrumento JEOL 3010-UHR (potencial de aceleración: 300 kV; filamento LaB6).

Ventajosamente, al menos 98 % (en particular, al menos 99,5 %) en peso de las micropartículas de TiO_2 con respecto al peso total de las micropartículas de TiO_2 son de anatasa. En algunos casos específicos, las micropartículas de TiO_2 son de anatasa.

65 Según algunas realizaciones, las partículas compuestas tienen un área superficial (medida mediante BET) que varía

de 5 m²/g a 30 m²/g.

En particular, la superficie se puede determinar mediante métodos convencionales de absorción de N₂ (BET - Brunauer-Emmett-Teller). Más precisamente, la determinación se realiza a 77 K usando un sorptómetro (Costech Mod. 1042).

Como se demuestra mejor con los ejemplos dados a continuación, se ha demostrado que las partículas compuestas según la presente invención son sorprendentemente activas.

Según algunas realizaciones, las partículas compuestas se pueden obtener (en particular, se obtienen) mediante un proceso según un segundo aspecto de la presente invención (definido a continuación).

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de partículas compuestas (en particular, partículas compuestas según el primer aspecto de la presente invención).

El proceso comprende una etapa de carga, durante la cual se obtienen nanopartículas a base de plata (y) se unen a las superficies externas de micropartículas de TiO₂ para obtener dichas partículas compuestas.

Según algunas realizaciones, la etapa de carga comprende a su vez una subetapa de mezcla, durante la cual una solución que contiene iones plata y las micropartículas de TiO₂ se mantiene bajo agitación para obtener una mezcla intermedia. Más precisamente, la subetapa de mezcla dura al menos 12 horas (en particular, de 18 a 30 horas) y la solución (que contiene iones plata y las micropartículas de TiO₂) se mantiene a una temperatura que oscila entre 30 °C y 50 °C.

Ventajosamente, la solución tiene de 3 % a 12 % en peso de los iones plata con respecto a la suma de los pesos de los iones plata y las micropartículas de TiO₂.

Según algunas realizaciones, la etapa de carga también comprende una subetapa de calentamiento, que es (al menos parcialmente) posterior a la subetapa de mezcla. En algunos casos, durante la subetapa de calentamiento, la mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a 300 °C durante al menos 30 minutos. Más precisamente, durante la subetapa de calentamiento, dicha mezcla intermedia se mantiene a una temperatura que varía de 350 °C (en particular, aproximadamente de 390 °C) a 600 °C (en particular, aproximadamente a 500 °C) durante un tiempo que varía de 40 minutos a 150 minutos.

Ventajosamente, la etapa de carga comprende una subetapa de secado para reducir el contenido de agua de la (más precisamente, para secar la) mezcla intermedia, proporcionando calor a dicha mezcla intermedia. La subetapa de secado es (al menos parcialmente) posterior a la subetapa de mezcla. En particular, la subetapa de secado es (al menos parcialmente) anterior a la subetapa de calentamiento. En algunos casos, durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a una temperatura inferior a 150 °C (en particular, inferior a 120 °C; más en particular, inferior a 110 °C). Ventajosamente, durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a 40 °C (en particular, superior a 80 °C; más en particular, superior a 85 °C). Más precisamente, durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a las temperaturas indicadas anteriormente durante al menos 10 horas (en particular, al menos 20 horas). En particular, durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a las temperaturas indicadas anteriormente hasta 35 horas (en particular, hasta 30 horas).

Según algunas realizaciones, la etapa de carga también comprende una subetapa de disolución (que es al menos parcialmente anterior a la subetapa de mezcla e), durante la cual una sal de plata (en particular, AgNO₃) se disuelve en un disolvente (polar). En particular, dicho disolvente comprende (más precisamente, es) agua. En algunos casos, la subetapa de disolución y la subetapa de mezcla se solapan (al menos parcialmente).

De manera típica, la solución que contiene iones plata y las micropartículas de TiO₂ es agua (basada en). Según realizaciones específicas, la solución consiste en agua, las micropartículas de TiO₂ y la sal de plata (sustancialmente disuelta).

En particular, durante la etapa de carga no hay un coloide de plata.

Ventajosamente, las micropartículas de TiO₂ y las nanopartículas a base de plata son como se definen según el primer aspecto de la presente invención.

Según algunas realizaciones, el proceso (en particular, la etapa de carga) se realiza en ausencia de un agente reductor, por ejemplo amoníaco, hidrazina, hidrógeno, ácido ascórbico, NaBH₄ (y una combinación de los mismos).

En particular, la subetapa de mezcla, la subetapa de secado y la subetapa de calentamiento se realizan en ausencia de un agente reductor, por ejemplo amoníaco, hidrazina, hidrógeno, ácido ascórbico, NaBH₄ (y una combinación de los mismos).

Esta es una de las formas (particularmente ventajosas) de obtener nanopartículas a base de plata que contienen óxido de plata.

5 Según algunas realizaciones, el proceso (en particular, la etapa de carga) se realiza en ausencia de un emulsionante (más precisamente, agente tensioactivo), por ejemplo CTAB, polivinilpirrolidona. En particular, en algunos casos, la etapa de carga se realiza en ausencia de un compuesto orgánico.

10 Más precisamente, la subetapa de secado y la subetapa de calentamiento se realizan en ausencia de un emulsionante (más precisamente, agente tensioactivo), por ejemplo CTAB, polivinilpirrolidona. En particular, la subetapa de secado y la subetapa de calentamiento se realizan en ausencia de un compuesto orgánico.

Se ha observado experimentalmente que de esta manera se mejora sorprendentemente la producción de las partículas compuestas.

15 En el presente texto, cuando se afirma que un proceso o una etapa se realizan en ausencia de un compuesto (por ejemplo, un emulsionante y/o un compuesto orgánico), se entiende que dicho proceso y/o etapa se realizan sin ninguno (uno o más) de dicho compuesto y, por tanto, también sin una pluralidad de dichos compuestos.

20 Ventajosamente, el proceso comprende una etapa de sonicación (que es al menos parcialmente anterior a la etapa de carga e), durante la cual las micropartículas de TiO_2 experimentan sonicación en un líquido, en particular agua.

Según algunas realizaciones, las micropartículas de TiO_2 se dispersan en agua y se sonicán a 20 kHz (en particular, con un instrumento de transistor ULTRASONIC).

25 Ventajosamente, el proceso comprende una etapa de humectación (que es al menos parcialmente anterior a la etapa de carga e), durante la cual las micropartículas de TiO_2 se humedecen con un disolvente orgánico (en particular acetona). De esta forma es posible limpiar y liberar los poros de las micropartículas de TiO_2 .

30 Ventajosamente, la solución que contiene iones plata y las micropartículas de TiO_2 comprende un agente dispersante. En particular, el agente dispersante se basa en ácido poliacrílico y sodio (aproximadamente 15 % en peso con respecto al peso total del agente dispersante). El agente dispersante puede ser, por ejemplo, Reotan L producido por Lamberti S.p.A.

35 Debido al agente dispersante, se obtiene una suspensión mejorada y estable de las micropartículas de TiO_2 .

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de un artículo tratado, dicho método comprendiendo una etapa de aplicación, durante la cual las partículas compuestas (en particular, las partículas compuestas según el primer aspecto de la presente invención) se aplican sobre una superficie de un producto base (que comprende cerámica; más precisamente, compuesto de cerámica). Según algunas realizaciones, el producto base es un azulejo.

40 En particular, cada partícula compuesta comprende (más precisamente, consiste en) una micropartícula respectiva de TiO_2 y una pluralidad de nanopartículas a base de plata respectivas soportadas por la micropartícula relativa de TiO_2 .

Según algunas realizaciones, las partículas compuestas se aplican por pulverización sobre la superficie del producto base.

50 Ventajosamente, las nanopartículas a base de plata oscilan entre 3 % y 12 % en peso con respecto al peso total de las micropartículas de TiO_2 y las nanopartículas a base de plata.

Ventajosamente, las micropartículas de TiO_2 y las nanopartículas a base de plata se definen como se indica según el primer aspecto de la presente invención.

55 Preferentemente, el método también comprende una etapa de cocción, que es al menos parcialmente posterior a la etapa de aplicación y durante la cual el producto base sobre el cual se han aplicado las partículas compuestas se trata a una temperatura de hasta 780 °C; más precisamente, de 400 °C (en particular, de 500 °C) a 780 °C (en particular, a 750 °C); más precisamente, a 700 °C). En particular, durante la etapa de cocción, el producto base (sobre el cual se han aplicado las partículas compuestas) se trata a una temperatura que oscila entre 600 °C (en particular, desde 630 °C) hasta 690 °C (en particular, hasta 680 °C).

65 Según algunas realizaciones, el producto base sobre el cual se han aplicado las partículas compuestas se trata con un ciclo de calentamiento que implica elevar la temperatura desde una temperatura inicial inferior a 40 °C (más precisamente, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C) a una temperatura más alta que varía de 400 °C (en particular, de 500 °C) a 750 °C (en particular, a 700 °C); más en particular, a 690 °C) en un tiempo de al

menos 30 minutos (en particular, de 30 minutos a 60 minutos; más precisamente, de aproximadamente 35 minutos a aproximadamente 50 minutos). Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, el producto base sobre el cual se han aplicado las partículas compuestas se enfría en un tiempo de al menos 30 minutos (en particular, de 30 minutos a 60 minutos; más precisamente, aproximadamente 35 minutos a aproximadamente 50 minutos) para regresar
5 aproximadamente a una temperatura inferior a 40 °C (más precisamente, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C).

Ventajosamente, durante la etapa de aplicación, se aplican al menos 0,1 g (más precisamente, al menos 0,6 g) de partículas compuestas por metro cuadrado de dicha superficie del producto base. En particular, durante la etapa de
10 aplicación, se aplican hasta 5 g (más precisamente, hasta 3 g; aún más precisamente, hasta 1,3 g) de partículas compuestas por metro cuadrado de dicha superficie del producto base.

Según algunas realizaciones, las partículas compuestas se aplican en una suspensión que comprende del 70 % al 90 % en volumen de agua con respecto al volumen total de la suspensión. Ventajosamente, la suspensión
15 comprende del 5 % (en particular, del 7 %; más en particular, del 10 %) al 20 % en volumen de un agente dispersante con respecto al volumen total de la suspensión. En particular, el agente dispersante es sustancialmente líquido. Más precisamente, el agente dispersante es suspensión (acuosa).

En algunos casos, la suspensión citada comprende hasta el 5 % (más precisamente, hasta el 3 %; aún más
20 precisamente, hasta 2 %) en peso de partículas compuestas con respecto al peso total de la suspensión. En particular, la suspensión citada comprende al menos 0,4 % (más precisamente, al menos 1 %; aún más precisamente, al menos 1,5 %) en peso de partículas compuestas con respecto al peso total de la suspensión.

En particular, el agente dispersante comprende sílice (en suspensión) e ion sodio (más precisamente, una sal
25 sódica; aún más precisamente, disuelta en agua).

Según algunas realizaciones, el agente dispersante comprende del 25 % al 35 % en peso de ion sodio con respecto al peso total del agente dispersante. En algunos casos, el agente dispersante comprende 40 % a 50 % en peso, con
30 respecto al peso total del agente dispersante, de iones sodio. Ventajosamente, el agente dispersante comprende 7 % a 16 % en peso, con respecto al peso total del agente dispersante, de sílice (en particular cuarzo). En algunos casos, el agente dispersante comprende 8 % a 15 % en peso, con respecto al peso total del agente dispersante, de un polisacárido con alto peso molecular.

Según realizaciones específicas, el agente dispersante comprende (más precisamente, es) goma de xantano.
35

Ventajosamente, el método comprende un proceso según el segundo aspecto de la presente invención. Más
40 precisamente, el método comprende una etapa de carga, durante la cual las nanopartículas a base de plata se obtienen (y) se unen a las superficies externas para obtener dichas partículas compuestas y que comprende a su vez una subetapa de mezcla y una subetapa de calentamiento, que es al menos parcialmente posterior a la subetapa de mezcla.

Ventajosamente, durante la subetapa de mezcla, una solución que contiene iones plata y las micropartículas de TiO₂
45 se mantiene bajo agitación (en particular, a una temperatura de 30 C a 50 °C). Durante la subetapa de calentamiento, dicha solución se mantiene a una temperatura superior a 300 °C (en particular, 350 °C a 600 °C) durante al menos 30 minutos (en particular, 40 minutos a 80 minutos).

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo tratado, obtenible (en particular,
50 obtenido) con el método según el tercer aspecto de la presente invención. Más precisamente, el artículo tiene un producto base que comprende cerámica (más precisamente, que consiste en cerámica).

En particular, el artículo comprende (una pluralidad de) partículas compuestas en la (más precisamente, unida a la)
superficie del artículo. Más precisamente, las partículas compuestas están unidas a la superficie (del producto base).

Según algunas realizaciones, el artículo tiene al menos 0,1 g (más precisamente, 0,6 g) de partículas compuestas
55 por metro cuadrado de la superficie citada. En particular, el artículo tiene hasta 5 g (más precisamente, hasta 3 g; aún más precisamente, hasta 1,3 g) de partículas compuestas por metro cuadrado de dicha superficie (del producto base).

Más precisamente, las partículas compuestas se definen como se indica según el primer aspecto de la presente
60 invención.

Según un quinto aspecto de la presente invención, el uso de un artículo se proporciona según el cuarto aspecto de la
presente invención para fotodegradación. Según un sexto aspecto de la presente invención, el uso de un artículo se
proporciona según el cuarto aspecto de la presente invención como antibacteriano.
65

Según un séptimo aspecto de la presente invención, el uso de partículas compuestas se proporciona según el primer

aspecto de la presente invención para fotocatalisis.

Según un octavo aspecto de la presente invención, el uso de partículas compuestas se proporciona según el primer aspecto de la presente invención para fotodegradación. En particular, se proporciona el uso de partículas compuestas según el primer aspecto de la presente invención para la fotodegradación de NO_x y/o VOC. Más precisamente, el uso de partículas compuestas se proporciona según el primer aspecto de la presente invención para fotodegradación de contaminantes orgánicos y/u olores (y/o NO_x y/o VOC).

Según un noveno aspecto de la presente invención, el uso de partículas compuestas se proporciona según el primer aspecto de la presente invención como antibacteriano.

Según un décimo aspecto de la presente invención, el uso de partículas compuestas se proporciona según el primer aspecto de la presente invención para anti-polución.

Otras características de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción de un ejemplo no limitante meramente ilustrativo.

Ejemplo 1

Este ejemplo desvela el procedimiento para la producción de micropartículas de TiO₂ que soportan nanopartículas a base de plata (partículas tratadas).

3 gramos de TiO₂ en polvo (Kronos 1077 - micropartículas de TiO₂ con un diámetro medio entre 0,1 y 1 μm) se humedecieron con 10 ml de acetona para eliminar la suciedad de la superficie y liberar los poros del óxido.

0,42 g de AgNO₃ (Fluka con 99 % de pureza) se disolvieron en 5 ml de agua. La solución obtenida así se añadió al TiO₂ en polvo y se colocó en un matraz conectado a un rotavapor. En el rotavapor, la mezcla del polvo y la solución se mantuvo bajo agitación suave durante aproximadamente 24 horas a aproximadamente 40 °C. Después, el polvo húmedo obtenido se secó en una estufa a aproximadamente 90 °C durante aproximadamente 24 horas y luego se calcinó durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 400-450 °C.

Figura 1 ilustra fotografías HR-TEM de las partículas tratadas obtenidas.

Los polvos también se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- i) XRD para verificación de las fases cristalográficas
- ii) FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) para verificación de los grupos OH en la superficie
- iii) XPS para verificación de los grupos OH en la superficie
- iv) UV-vis para determinación del espacio de banda con procesamiento de datos según el modelo de Kubelka-Moon
- v) Mediante ICP/OES con un instrumento Perkin Elmer Optima 8300, se verificó que el porcentaje de plata en las micropartículas de óxido de titanio era aproximadamente del 8 % en peso.

Ejemplo 2

Este ejemplo informa intentos fallidos realizados antes de identificar el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Antes de identificar el procedimiento según el ejemplo 1, se hicieron varios intentos que no produjeron resultados satisfactorios.

Inicialmente, se intentó utilizar nanopartículas en una solución coloidal que luego se puso en contacto con micropartículas de TiO₂.

Por ejemplo, se realizó un ensayo usando la siguiente combinación de compuestos: Ag coloidal + CTAB (bromuro de cetil trimetilamonio).

Las nanopartículas de plata se prepararon *in situ* utilizando combinaciones de bases del siguiente tipo: AgNO₃ + CTAB o Ag coloidal + AgNO₃ + CTAB.

En estos casos, CTAB actuó no solo como un estabilizador del coloide, sino probablemente también como un componente activo en la reducción del ion plata (como se describe, por ejemplo, en "Synthesis of CTAB-IPA reduced copper nanoparticles Materials Chemistry and Physics", Volumen 91, Cuestión 2, Páginas 507-512, Anjali A. Athawale, Prachi P. Katre, Manmohan Kumar, Megha B. Majumdar; y "A simple way of preparing high-concentration and high-purity nano copper colloid for conductive ink in inkjet printing technology", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volumen 360, Cuestión 1, Páginas 99-104, Xiao-Feng Tang, Zhen-Guo

Yang, Wei-Jiang Wang). El procedimiento utilizado implica mezclar a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas y luego el tratamiento al vacío para evaporar el disolvente utilizado. El resultado se trató luego en un horno a 100 °C durante aproximadamente 20 horas.

5 En este contexto, se utilizaron las siguientes combinaciones, por ejemplo:

•



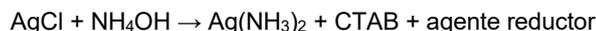
10 (tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura)

•

15 $\text{AgNO}_3 + \text{Glucosa} + \text{CTAB} + \text{NH}_3$

También se probaron otros agentes reductores (como ácido ascórbico) y otros precursores (como AgCl), por ejemplo según la combinación:

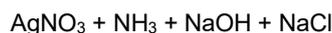
20 •



También se probó la siguiente combinación:

25

•



30 Las combinaciones descritas anteriormente se prepararon primero mezclando los diferentes componentes (para obtener/estabilizar suspensiones de nanopartículas de plata).

En este punto, dichas combinaciones se pusieron en contacto con micropartículas de TiO₂.

35 Ninguno de los anteriores produjo resultados interesantes. En otras palabras, los polvos obtenidos (principalmente blanco y no gris) mostraron propiedades mucho peores que las partículas obtenidas en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

40 Este ejemplo informa el procedimiento para la producción de azulejos utilizando las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1. Los azulejos se prepararon de la siguiente manera:

- Cepillar y lavar los azulejos con agua para eliminar la suciedad superficial

- Secado en secadora

45 - Aplicación sobre una superficie de azulejo, mediante un rociador sin aire, de una formulación basada en TiO₂ (micropartículas de TiO₂ que soportan nanopartículas a base de plata obtenidas según el ejemplo 1), agua y un agente dispersante comercial con la siguiente composición:

| | |
|--|---------|
| polisacárido con alto peso molecular (goma de xantano) | 11,55 % |
| cuarzo | 11,55 % |
| ion sodio | 30,50 % |
| ion cloruro | 46,40 % |

50 Se obtuvieron 100 litros de la formulación mezclando 85 l de agua, 15 l del agente dispersante y 2 kg de micropartículas de TiO₂ que soporta nanopartículas a base de plata obtenidas según el ejemplo 1.

Se aplicaron por pulverización aproximadamente 0,8 g de formulación sobre un metro cuadrado de azulejos.

Los azulejos obtenidos así se sometieron a los siguientes tratamientos sucesivos.

55

- Horno de cocción a 680 °C con un ciclo de aproximadamente 80 minutos frío-frío (en particular, el ciclo implica llevar los azulejos de la temperatura ambiente a 680 °C en un tiempo de 40 minutos; una vez que se ha alcanzado esta temperatura, los azulejos se enfrían para alcanzar nuevamente la temperatura ambiente en otros 40 minutos);

60 - Lavado con agua y detergente y cepillado mecánico para eliminar el TiO₂ no firmemente adherido a la superficie de los azulejos;

- Secado con aire comprimido;
- Control de calidad;
- Almacenamiento.

5 Los azulejos se caracterizaron mediante emisión de campo SEM de alta resolución.

Ejemplo 4

10 Este ejemplo informa ensayos experimentales relativos a la actividad en VOC (compuestos orgánicos volátiles) de las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1.

15 Se siguió el procedimiento experimental informado en C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocella, V. Capucci, "Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: comparison between nano and micro-sized TiO₂", Applied Catalysis B: Env., 146 (2014) 123-130. Los parámetros experimentales utilizados fueron:

- 400 ppm de contaminante puro mezclado en aire sintético
- lámpara **UV-A** a 30W/m²
- Humedad controlada
- 20 Duración del ensayo: máximo 2 horas
- VOC utilizado: acetona, acetaldehído, etanol, tolueno.

25 Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes tablas 1 y 2, en donde Ktq indica polvo de TiO₂ simple (Kronos 1077) y K_Ag indica las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1.

Tabla 1

| UV | ACETONA | | ACETALDEHÍDO | | ETANOL | |
|--------------|---------|------|--------------|------|--------|------|
| Tiempo (min) | Ktq | K_Ag | Ktq | K_Ag | Ktq | K_Ag |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 45 | 52 | 84 | 90 | 68 | 89 |
| 60 | 87 | 88 | 98 | 100 | 97 | 100 |
| 90 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 120 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

30 La tabla informa los valores del % de degradación. Se puede observar que la muestra dopada con Ag muestra sorprendentemente una eficiencia fotocatalítica constantemente más alta con respecto a la muestra no dopada.

La molécula de tolueno se probó en las mismas condiciones que las anteriores, pero con una cinética que tiene una duración total de 6 horas, dada la complejidad de la molécula orgánica a degradar. Los resultados (valores del % de degradación) se informan en la siguiente tabla:

35

Tabla 2

| TOLUENO | Ktq | K_Ag |
|--------------|-----|------|
| Tiempo (min) | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 18 | 42 |
| 120 | 26 | 56 |
| 180 | 32 | 65 |
| 240 | 38 | 70 |
| 300 | 42 | 80 |
| 360 | 46 | 85 |

También en este caso, incluso sin alcanzar la degradación completa, el dopaje con Ag mejora sorprendentemente la eficiencia de fotodegradación del tolueno.

Se realizaron ensayos adicionales utilizando los siguientes parámetros experimentales:

- 5 400 ppm de contaminante puro mezclado en aire sintético
Lámpara LED plana a 4000 K (UV-A a 0W/m²)
Humedad controlada
Duración del ensayo: 4 horas
VOC utilizado: acetona, acetaldehído, etanol, tolueno
- 10 Los resultados obtenidos (valores del % de degradación) se informan en las siguientes tablas 3 y 4, en donde K_{tq} indica polvo de TiO₂ simple (Kronos 1077) y K_{Ag} indica las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1.

Tabla 3

| LED | ACETONA | | ACETALDEHÍDO | | ETANOL | |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | K _{tq} | K _{Ag} | K _{tq} | K _{Ag} | K _{tq} | K _{Ag} |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 90 | 0 | 15 | 0 | 18 | 0 | 21 |
| 180 | 0 | 17 | 0 | 20 | 0 | 24 |
| 240 | 0 | 20 | 0 | 22 | 0 | 27 |

- 15 La muestra K_{tq} no muestra eficiencia fotocatalítica bajo iluminación LED.

Por el contrario, la muestra dopada con Ag muestra sorprendentemente una buena actividad si se irradia en el rango visible, también teniendo en cuenta la alta concentración a la que se analizan los polvos (concentración mucho mayor con respecto a una hipotética contaminación ambiental con dichas moléculas).

20

Tabla 4

| TOLUENO | K _{tq} | K _{Ag} |
|--------------|-----------------|-----------------|
| Tiempo (min) | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 0 | 2 |
| 120 | 0 | 5 |
| 180 | 0 | 7 |
| 240 | 0 | 11 |
| 300 | 0 | 13 |
| 360 | 0 | 15 |

También en el caso del tolueno, el uso de K_{Ag} proporciona un resultado bastante bueno, teniendo en cuenta que el K_{tq} no conduce a ninguna fotodegradación, como ya se vio también con el otro VOC.

25

En relación a los resultados obtenidos, cabe señalar que las mejoras obtenidas no eran predecibles. La actividad antibacteriana conocida del Ag no podría haber predicho de ninguna manera la fuerte mejora en los resultados de fotodegradación observados experimentalmente.

30 Ejemplo 5

Este ejemplo informa ensayos experimentales relativos a la actividad en NO_x de las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1.

- 35 Se siguió el procedimiento experimental informado en vi. C.L Bianchi, C. Pirola, F. Galli, G. Cerrato, S. Morandi, V. Capucci, "Pigmentary TiO₂: a challenge for its use as photocatalyst in NO_x air purification", Chemical Eng J, 261, (2015) 76-82. Los parámetros experimentales utilizados fueron:

- 40 1 ppm de contaminante puro mezclado en aire sintético
Lámpara UV-A a 10W/m²

Humedad controlada
Duración del ensayo: 2 horas

5 Los resultados obtenidos (valores del % de degradación) se informan en la siguiente tabla 5 en donde Ktq indica polvo de TiO₂ simple (Kronos 1077) y K_Ag indica las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1.

Tabla 5

| NOx | Ktq | K_Ag |
|--------------|-----|------|
| Tiempo (min) | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 80 | 89 |
| 120 | 87 | 96 |

10 La presencia de Ag mejora una vez más el rendimiento también para la degradación del NOx.

Se realizaron ensayos adicionales utilizando los siguientes parámetros experimentales:

15 1 ppm de contaminante puro mezclado en aire sintético
Lámpara LED plana a 4000K (UV-A a 0W/m²)
Humedad controlada
Duración del ensayo: 2 horas

20 Los resultados obtenidos (valores del % de degradación) se informan en la siguiente tabla 6 en donde Ktq indica polvo de TiO₂ simple (Kronos 1077) y K_Ag indica las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 1.

Tabla 6

| NOx | Ktq | K_Ag |
|--------------|-----|------|
| Tiempo (min) | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 120 | 4 | 48 |

25 La diferencia en la eficiencia fotocatalítica cuando las muestras se irradian en el rango visible es muy impresionante. Después de 2 horas, la muestra dopada con Ag ha degradado casi el 50 % del contaminante presente, mientras que la muestra Ktq muestra una actividad fotocatalítica apenas perceptible.

30 También en estos casos, cabe señalar que las mejoras obtenidas no eran predecibles. La actividad antibacteriana conocida de Ag no podría haber predicho de ninguna manera la fuerte mejora en los resultados de fotodegradación observados experimentalmente.

Ejemplo 6

35 Este ejemplo informa ensayos experimentales relativos a la actividad de los azulejos tratados obtenidos según el ejemplo 3.

40 Desafortunadamente, no hay leyes y/o parámetros a los que referirse para realizar ensayos que permitan una evaluación precisa de la actividad de los materiales cerámicos en el rango visible y, en términos experimentales, se ha visto que no es posible usar los mismos parámetros que los usados en los ejemplos 4 y 5 ya que una cantidad extremadamente baja de polvo de TiO₂ está presente en los azulejos, no comparable con el presente en los reactores para los ensayos en los polvos.

Por esta razón, todavía estamos en la etapa de optimización de los parámetros que se utilizarán para los ensayos, modificando los utilizados para los ensayos de polvos.

45 En particular dos parámetros están sujetos a modificación: cantidad inicial de NOx (bajando de 1 ppm a 0,5 ppm) y duración del ensayo (2 a 6 horas).

Del mismo modo para los ensayos con el VOC, las cantidades de contaminantes se redujeron de 400 a 200 ppm.

50 Se observa que, en ambos casos, tanto para NOx como para VOC, las concentraciones de las moléculas

contaminantes son tales que siempre son mucho más altas que los valores de la contaminación atmosférica.

Para los ensayos en el NOx se utilizaron los siguientes parámetros:

- 5 0,5 ppm de contaminante puro mezclado en aire sintético
Lámpara LED plana a 4000K (UV-A a 0W/m²)
Humedad controlada
Duración del ensayo: 6 horas
- 10 Los resultados obtenidos (valores del % de degradación) se informan en la siguiente tabla 7 en donde K_{tq} indica azulejos en la superficie de los cuales el polvo de TiO₂ (Kronos 1077) simple se ha depositado y K_{Ag} indica azulejos en cuya superficie se han depositado las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 3.

Tabla 7

| NOx | K _{tq} | K _{Ag} |
|--------------|-----------------|-----------------|
| Tiempo (min) | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 360 | 0 | 19 |

- 15 Para los ensayos en el VOC se utilizaron los siguientes parámetros:

- 200 ppm de acetaldehído puro mezclado en aire sintético
Lámpara LED plana a 4000K (UV-A a 0W/m²)
Humedad controlada
Duración del ensayo: 6 horas

- 25 Los resultados obtenidos (valores del % de degradación) se informan en la siguiente tabla 8 en donde K_{tq} indica azulejos en la superficie de los cuales el polvo de TiO₂ (Kronos 1077) simple se ha depositado y K_{Ag} indica azulejos en cuya superficie se han depositado las partículas tratadas obtenidas según el ejemplo 3.

Tabla 8

| NOx | K _{tq} | K _{Ag} |
|--------------|-----------------|-----------------|
| Tiempo (min) | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 360 | 0 | 12 |

- 30 Con respecto a los azulejos también se observa que, los resultados obtenidos son absolutamente sorprendentes, dado que de ninguna manera era posible formular una hipótesis de antemano sobre una mejora en las propiedades de fotodegradación después de la adición de plata (hasta ahora solo conocida por sus características antibacterianas).

Ejemplo 7

- 35 Este ejemplo informa ensayos experimentales relativos a la actividad antibacteriana de las partículas obtenidas según el ejemplo 1.

- 40 Según el procedimiento establecido por la norma ISO 27447:2009, la actividad antibacteriana se prueba tanto con lámpara UV-A como con lámpara LED.

Según el procedimiento establecido por la norma ISO 22196:2009, La actividad antibacteriana se prueba en la oscuridad. En este caso los resultados también son positivos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir partículas compuestas; el proceso comprende una etapa de carga, durante la cual se obtienen nanopartículas a base de plata unidas a las superficies externas de micropartículas de TiO_2 para obtener dichas partículas compuestas; dicha etapa de carga comprendiendo, a su vez, una subetapa de mezcla, una subetapa de secado y una subetapa de calentamiento, que es al menos parcialmente posterior a la subetapa de secado; durante la subetapa de mezcla, una solución que contiene iones plata y las micropartículas de TiO_2 se mantiene bajo agitación para obtener una mezcla intermedia; durante la subetapa de secado, el contenido de agua de la mezcla intermedia se reduce (en particular, la mezcla intermedia se seca) suministrando calor a la propia mezcla intermedia; durante la subetapa de calentamiento, dicha mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante al menos 30 minutos; las nanopartículas a base de plata se seleccionan del grupo que consiste en: nanopartículas de plata, nanopartículas de óxido de plata y una combinación de las mismas; las nanopartículas a base de plata comprenden óxido de plata; las micropartículas de TiO_2 teniendo un diámetro medio de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ a $1\text{ }\mu\text{m}$; al menos 98 % en peso de las micropartículas de TiO_2 con respecto al peso total de las micropartículas de TiO_2 siendo de anatasa.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde las nanopartículas a base de plata comprenden nanopartículas de una combinación de plata y óxido de plata.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde la subetapa de mezcla dura al menos 18 horas a una temperatura que varía de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$; durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (en particular, superior a $85\text{ }^\circ\text{C}$) e inferior a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (en particular, inferior a $110\text{ }^\circ\text{C}$) durante al menos 10 horas (en particular, hasta 35 horas); durante la subetapa de calentamiento, dicha mezcla intermedia se mantiene a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo que varía de 40 minutos a 150 minutos; la solución tiene 3 % a 12 % en peso de los iones plata con respecto a la suma de los pesos de los iones plata y las micropartículas de TiO_2 .
4. El proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en donde las micropartículas de TiO_2 tienen un diámetro medio de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ a $0,5\text{ }\mu\text{m}$ (en particular, medido con XRD); las micropartículas de TiO_2 son de anatasa; las partículas compuestas tienen un diámetro medio de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ a $0,5\text{ }\mu\text{m}$.
5. El proceso según una de las reivindicaciones precedentes y que comprende una etapa de sonicación, que es al menos parcialmente anterior a la etapa de carga y durante la cual las micropartículas de TiO_2 se sonicán en un líquido.
6. El proceso según una de las reivindicaciones precedentes y que comprende una etapa de humectación, que es al menos parcialmente anterior a la etapa de carga y durante la cual las micropartículas de TiO_2 se humedecen con un disolvente orgánico.
7. El proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la subetapa de mezcla, la subetapa de secado y la subetapa de calentamiento se realizan en ausencia de un agente reductor.
8. El proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la subetapa de mezcla y la subetapa de secado se realizan en ausencia de un agente emulsionante, en particular un compuesto orgánico.
9. El proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en donde las nanopartículas a base de plata comprenden nanopartículas de plata.
10. Partículas compuestas, cada una de las cuales comprende una micropartícula respectiva de TiO_2 y una pluralidad de nanopartículas a base de plata respectivas soportadas por la micropartícula relativa de TiO_2 ; en particular, cada micropartícula de TiO_2 tiene una superficie exterior respectiva; las nanopartículas a base de plata se unen a dicha superficie externa y se exponen hacia el exterior y se seleccionan del grupo que consiste en: nanopartículas de plata, nanopartículas de óxido de plata y una combinación de las mismas; las micropartículas de TiO_2 tienen un diámetro medio que varía de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ a $1\text{ }\mu\text{m}$; las nanopartículas a base de plata comprenden óxido de plata; las partículas se pueden obtener (o se obtienen) con el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
11. Partículas según la reivindicación 10, en donde las nanopartículas a base de plata comprenden nanopartículas de una combinación de plata y óxido de plata.
12. Partículas según una de las reivindicaciones 10 u 11, que comprenden del 3 al 12 % en peso de las nanopartículas a base de plata con respecto a la suma de los pesos de las nanopartículas a base de plata y de las micropartículas de TiO_2 .
13. Partículas según una de las reivindicaciones 10 a 12, en donde las micropartículas de TiO_2 tienen un diámetro medio de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ a $0,5\text{ }\mu\text{m}$ (en particular, medido con XRD), las nanopartículas a base de plata tienen un diámetro

medio de 1 nm a 20 nm (en particular, medido con TEM); las partículas compuestas tienen un diámetro medio de 0,1 μm a 0,5 μm (en particular, medido con XRD).

- 5 14. Partículas según una de las reivindicaciones 10 a 13, en donde al menos el 99,5 % en peso de las micropartículas de TiO_2 , con respecto al peso total de las micropartículas de TiO_2 , son de anatasa.
15. Partículas según una de las reivindicaciones 10 a 14, en donde las nanopartículas a base de plata comprenden, en particular son, nanopartículas de plata y óxido de plata.
- 10 16. Un método para la producción de un artículo tratado; el método comprende una etapa de aplicación, durante la cual las partículas compuestas según una de las reivindicaciones 10 a 15 se aplican sobre una superficie de un producto base, en particular un azulejo cerámico; cada partícula compuesta comprende una micropartícula respectiva de TiO_2 y una pluralidad de nanopartículas a base de plata respectivas soportadas por la micropartícula relativa de TiO_2 ; las nanopartículas a base de plata tienen del 3 % al 12 % en peso con respecto al peso total de las micropartículas de TiO_2 y de las nanopartículas a base de plata.
- 15 17. El método según la reivindicación 16, en donde las micropartículas de TiO_2 tienen un diámetro medio de 0,1 μm a 0,5 μm (en particular, medido con XRD), las nanopartículas a base de plata tienen un diámetro medio de 1 nm a 20 nm (en particular, medido con TEM); al menos 98 % (en particular, al menos 99,5 %) en peso de las micropartículas de TiO_2 con respecto al peso total de las micropartículas de TiO_2 son de anatasa; las partículas compuestas tienen un diámetro medio de 0,1 μm a 0,5 μm (en particular, medido con XRD).
- 20 18. Método según la reivindicación 16 o 17, y que comprende una etapa de cocción, que es al menos parcialmente posterior a la etapa de aplicación y durante la cual el producto base sobre el cual se han aplicado las partículas compuestas se trata a una temperatura de 400 °C a 780 °C.
- 25 19. El método según una de las reivindicaciones 16 a 18, en donde dichas partículas compuestas tienen un área superficial (en particular, medida con BET) de 5 m^2/g a 30 m^2/g .
- 30 20. El método según una de las reivindicaciones 16 a 19, en donde, durante la etapa de aplicación, se aplican de 0,6 g a 1,3 g de partículas compuestas por metro cuadrado de dicha superficie del producto base.
- 35 21. El método según una de las reivindicaciones 16 a 20, en donde las partículas compuestas se aplican en una suspensión que comprende del 70 % al 90 % en volumen de agua con respecto al volumen total de la suspensión y, en particular, del 10 % al 20 % en volumen de un agente dispersante con respecto al volumen total de la suspensión, que a su vez comprende del 25 % al 35 % en peso de iones sodio con respecto al peso total del agente dispersante, y del 7 % al 16 % en peso de sílice con respecto al peso total del agente dispersante (más precisamente, cuarzo).
- 40 22. El método según una de las reivindicaciones 16 a 21, en donde las micropartículas de TiO_2 tienen superficies externas respectivas; el método comprende una etapa de carga, durante la cual las nanopartículas a base de plata se obtienen unidas a las superficies externas para obtener dichas partículas compuestas; dicha etapa comprende a su vez una subetapa de mezcla, una subetapa de secado y una subetapa de calentamiento, al menos parcialmente posterior a la etapa de secado; durante la subetapa de mezcla, una solución que contiene iones plata y las micropartículas de TiO_2 se mantiene bajo agitación (en particular, a una temperatura de 30 °C a 50 °C) para obtener una mezcla intermedia; durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a 80 °C (en particular, superior a 85 °C) e inferior a 150 °C (en particular, inferior a 110 °C); durante la subetapa de calentamiento, dicha mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a 300 °C (en particular, de 350 °C a 600 °C).
- 45 23. Un método según la reivindicación 22, en donde, durante la subetapa de secado, la mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a 80 °C (en particular, superior a 85 °C) e inferior a 150 °C (en particular, inferior a 110 °C) durante al menos 10 horas (en particular, hasta 35 horas); durante la subetapa de calentamiento, dicha mezcla intermedia se mantiene a una temperatura superior a 300 °C (en particular, de 350 °C a 600 °C) durante al menos 30 minutos (en particular, de 40 minutos a 80 minutos).
- 50 24. Un artículo tratado obtenido (o que se puede obtener) con un método según una de las reivindicaciones 16 a 23.
- 55 25. Un artículo según la reivindicación 24, y que comprende partículas compuestas colocadas en la superficie del artículo; en particular, el artículo tiene de 0,6 g a 1,3 g de partículas compuestas por metro cuadrado de dicha superficie.
- 60

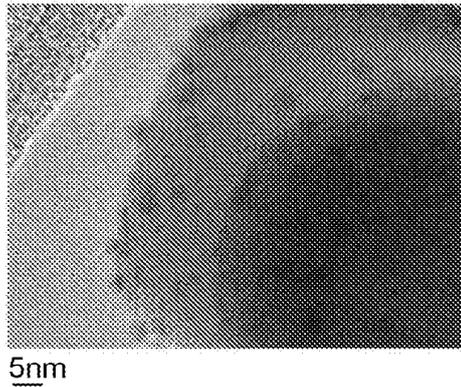
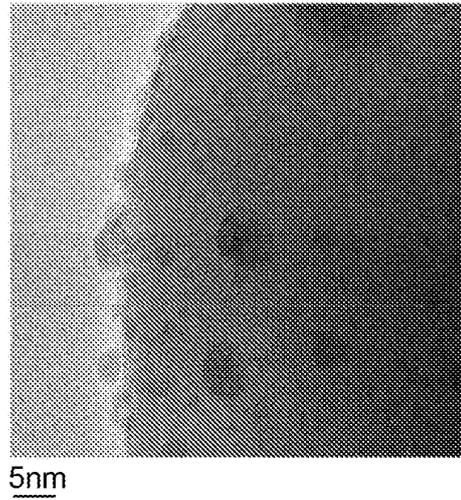
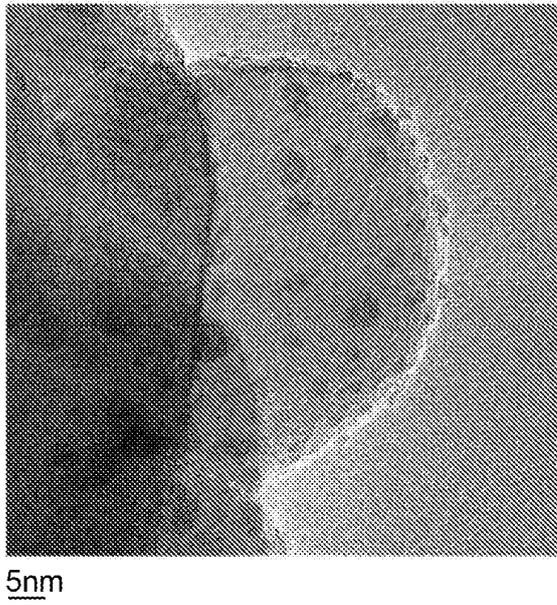


FIG.1