

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2008.08.27	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2007.08.28 EP 07115107	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2010.05.19	(72) Inventor(es): EKKEHARD JAHNS	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2010.12.22	ALEXANDRA SEEBER	DE
019/2011	GÖTZ-PETER SCHINDLER	DE
	KATRIN FREITAG	DE
	ANTONINO RAFFAELE ADDAMO	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **TIO2 FOTOACTIVOS EM MATERIAIS DE COBERTURA**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO CONSISTE NUM MATERIAL DE COBERTURA, CONTENDO (A) PELO MENOS UM AGENTE DE LIGAÇÃO COMO COMPONENTE (A) E (B) PELO MENOS UMA PARTÍCULA FOTOCATALITICAMENTE ACTIVA, CONTENDO UM NÚCLEO DE PELO MENOS UM PRIMEIRO MATERIAL COM UM DIÂMETRO DE 0,1 A 1 µm E PELO MENOS UMA COBERTURA QUE ENVOLVE PELO MENOS PARCIALMENTE O REFERIDO NÚCLEO, COMPOSTA POR PELO MENOS UM SEGUNDO MATERIAL, COBERTURA ESSA COM UMA ESPESSURA MÉDIA DE 0,1 A 10 NM COMO COMPONENTE (B).

RESUMO

"TiO₂ FOTOACTIVOS EM MATERIAIS DE COBERTURA"

A presente invenção consiste num material de cobertura, contendo (A) pelo menos um agente de ligação como componente (A) e (B) pelo menos uma partícula fotocataliticamente activa, contendo um núcleo de pelo menos um primeiro material com um diâmetro de 0,1 a 1 µm e pelo menos uma cobertura que envolve pelo menos parcialmente o referido núcleo, composta por pelo menos um segundo material, cobertura essa com uma espessura média de 0,1 a 10 nm como componente (B).

DESCRIÇÃO

"TiO₂ FOTOATIVOS EM MATERIAIS DE COBERTURA"

A presente invenção consiste num material de cobertura, contendo pelo menos um agente de coesão e pelo menos uma parte fotocataliticamente activa, um procedimento para o fabrico deste material de cobertura e a aplicação deste material de cobertura.

Materiais de cobertura, os quais contêm uma parte fotocataliticamente activa, são já conhecidos do estado da técnica.

A patente JP 11 181339 A apresenta um agente de cobertura hidrófilo para metais, polímeros e betão, contendo partículas fotocataliticamente activas de dióxido de titânio. As partículas de dióxido de titânio de acordo com JP 11 181339 A exibem um tamanho médio de partícula de 1 a 100 nm, contendo partículas de SnO₂ e são cobertas por sílica e/ou silicone. A espessura desta camada de cobertura de sílica e/ou silicone não é apresentada. O material de cobertura impede que o material assim coberto com esta cobertura, fique sujo com nódoas. A superfície exterior tem adicionalmente características de auto-limpeza, quando sujeita a chuva. Por isso, os materiais de cobertura de acordo com JP 11 181339 A são adequados à cobertura das superfícies exteriores de edifícios, molduras de janelas e outros bens.

A JP 2006-18 14 90 apresenta um método de cobertura para a cobertura de materiais. Neste, é adicionado, num solvente não aquoso à superfície exterior a proteger, um fotocatalizador, constituído por dióxido de titânio,

dióxido de zircónio, óxido de zinco, óxido de estanho, céria, óxido de antimónio, óxido de índio pontuado com estanho, óxido de estanho pontuado com antimónio. Numa das formulações preferenciais, o fotocatalizador é constituído por dióxido de titânio coberto por cerâmicas, como apatita, sílica, carvão activado, alumina activada ou vidro poroso, de forma a que o fotocatalizador fique fixo à superfície a manipular. O procedimento de acordo com este documento é complexo, devido à necessidade de junção de pelo menos duas camadas.

A JP 2006-233343 apresenta uma composição líquida de fotocatalizador para a cobertura de têxteis, na qual as partículas de fotocatalizador têm um diâmetro médio de partículas pré-definido e contêm uma cobertura. A dimensão destas partículas de fotocatalizador situam-se entre 0,5 e 10 μm . Numa das formulações preferenciais, o núcleo da partícula de fotocatalizador é de dióxido de titânio e o invólucro é de sílica. A espessura ou a porosidade do invólucro da partícula fotocataliticamente activa não são apresentadas.

A JP 11228873 A apresenta uma composição de tinta contendo partículas de dióxido de titânio cobertas por sílica porosa, as quais exibem características fotocatalíticas. Adicionalmente contém a adição de dióxido de titânio, enquanto pigmento, a uma resina orgânica, como agente de coesão. Em JP 11228873 A não é apresentada qual o diâmetro médio das partículas, as quais exibem actividade fotocatalítica, ou qual a espessura da camada de cobertura de sílica.

Em WO 2005/100459 A1 é apresentado um material de cobertura com um agente de coesão e pelo menos uma parte de um

excipiente exibindo uma dimensão e/ou rugosidade de 100 µm ou inferior, bem como um agente cataliticamente funcional, no qual o agente de coesão é, pelo menos parcialmente, decomposto através da actividade fotocatalítica e compreendendo o material de cobertura uma superfície microestruturada com actividade de auto-limpeza. Como agente fotocataliticamente funcional são adicionados, de acordo com WO 2005/100459 A1, um óxido de titânio, de zinco, de ferro, de manganês, de molibdénio e/ou volfrâmio, os quais contêm pelo menos um aditivo, escolhido a partir do grupo de C, N, S e/ou a partir de um óxido de metal de transição e/ou de um halogeneto de metal de transição. A WO 2005/100459 A1 não apresenta qual a dimensão das partículas que exibem a actividade fotocatalítica.

Em EP 1 956 041 A1 é apresentada uma composição aquosa híbrida, orgânica-inorgânica, contendo um óxido metálico (A) com um diâmetro médio de partículas entre 1 a 400 nm e uma partícula de polímero (B) com um diâmetro médio de partículas entre 10 a 800 nm. O óxido metálico pode ser escolhido de entre dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de antimónio, dióxido de titânio, óxido de índio, óxido de estanho e outros. Estes fotocatalizadores podem também ser cobertos por óxido de silício. O polímero apresentado na composição de acordo com este documento contém obrigatoriamente monómeros contendo silano, monómeros contendo vinilamida e possivelmente outros monómeros vinílicos. Solventes adequados incluem água, possivelmente em combinação com solventes orgânicos, como por exemplo álcoois.

Em JP 2005 028575 é apresentada um filme de óxido poroso ultrafino, o qual é produzido através da laminação alternada de um óxido de cobertura no intervalo do

nanómetro e de um hidróxido de alumínio, numa camada de substrato. Adicionalmente são também apresentadas partículas de núcleo e invólucro, as quais exibem como cobertura de uma esfera de polímero, um filme de óxido poroso ultrafino.

Em WO 99/01766 A é apresentada uma partícula metálica contendo um núcleo de metal e um invólucro contendo silano, pelo qual o núcleo contém um metal escolhido do grupo constituído por ouro, prata, platina, paládio, ródio, ruténio, ósmio, irídio e misturas destes e o invólucro contém um resíduo de mercaptossilano, ligado a este núcleo metálico. Este documento apresenta adicionalmente também um material contendo um material de matriz ou um material de suporte, no qual a partícula metálica descrita pode ser incorporado, sendo que o material de matriz ou o material de suporte é escolhido de entre o grupo constituído por polímeros, vidros porosos, vidros coloridos, dióxido de titânio porosos, zeólitos, sílica e outros.

Os materiais de cobertura descritos no estado da técnica contendo partículas fotocataliticamente activas, os quais exibem desvantagens com o uso do material de cobertura, o que leva à decomposição das impurezas fotocatalíticas existentes, o que é desejado, mas também do agente de coesão, existente no material de cobertura, o qual é fotocataliticamente decomposto. Isto não é desejado e o estado da técnica descreve que a destruição fotocatalítica da matriz orgânica reduz a fotoactividade da superfície produzida. Tanto a fotoactividade como a conservação ou resistência dos materiais de cobertura de acordo com o estado da técnica, são por isso inadequadas.

O objecto da presente invenção é, assim, a preparação de um material de cobertura, o qual se caracterize, por a poluição existente no material de cobertura ser decomposta e removida por intermédio do próprio material de cobertura ou pela produção de uma superfície super-hidrofílica, e em simultâneo o material de cobertura exibir uma elevada resistência contra a luz e elementos meteorológicos.

Este objectivo foi solucionado através de um material de cobertura, constituído por:

(A) pelo menos um agente de coesão como componente (A) e
(B) pelo menos uma parte fotocataliticamente activa, constituída por um núcleo não poroso contendo pelo menos um óxido metálico ou hemi-metálico com um diâmetro de 0,1 nm a 1 µm e pelo menos um núcleo pelo menos parcialmente envolto num invólucro poroso, contendo pelo menos um óxido metálico ou hemi-metálico adicional com uma espessura de camada média de 0,1 a 10 nm como componente (B).

No âmbito da presente invenção o material de cobertura significa uma mistura de materiais, a qual é adequada a ser adicionada a diferentes materiais, formando uma camada de cobertura sólida correspondente. Os possíveis materiais de cobertura podem conter, para além dos componentes referidos outros componentes adicionais, por exemplo solventes, surfactantes, corantes, excipientes, distribuidores de pigmentos, anti-espumantes e polímeros. Os materiais que podem ser cobertos por agentes de cobertura podem ser materiais metálicos, orgânicos ou inorgânicos, com utilizações no interior como no exterior.

Ambos os componentes obrigatórios apresentados e os componentes opcionais apresentados, do material de

cobertura de acordo com a presente invenção são em seguida elucidados com mais profundidade.

Componente (A) :

O material de cobertura de acordo com a presente invenção contém como componente (A) pelo menos um agente de coesão. Numa das formulações preferenciais o agente de coesão adicionado como componente (A) é escolhido de entre o grupo composto por dispersões de plástico à base de água e/ou solventes orgânicos, baseadas em sistemas de cross-linking não poliméricos, acrilatos, caprolactamo, vinilocaprolactamo, N-viniloformamida, ésteres acrílicos, ésteres estírol/acrílicos e acetatos de vinilo, poliuretanos, resinas epóxi, resinas alquídicas e misturas destas. Como sistemas de cross-linking não poliméricos adequados a componente (A) são derivados metilol multifuncionais de urea e ureias substituídas, melamina, ureia dimetilólica ou N,N'-Bis(hidróxi-metilo)ureia, derivados metilólicos de melamina, os quais contenham até 6 grupos metilol por molécula, preferencialmente aqueles em que, os grupos metilol possam ser parcial ou totalmente convertidos em grupos metóximetilo, 1,3-Bis(hidróximetilo)tetrahydro-2-(1H)-pirimidinona, triazonas como hidróxi-etilotriazona, 5-hidróxi-1,3-bis(hidróxi-metilo)-hexahidro-s-triazino-2-ona, uronas como tetrahydro-3,5-bis(hidróxi-metilo)-4H-1,3,5-oxadiazino-4-ona, derivados metilólicos de carbamatos, preferencialmente carbamato metílico e carbamato metóxi-etílico, derivados metilólicos de ureia dihidróxi-etilénica, ureias dimetilol-dihidróxi-etilénicas (DMDHEU), ureias dimetilo-dihidróxi-etilénicas, 4,5-dihidróxi-1,3-dimetilo-2-imidazolidinona, ácidos policarboxílicos como ácido cítrico e ácido butanotetracarboxílico. Adequados como componente (A) no âmbito da presente invenção são

também poliacrilatos, por exemplo obtidos através da copolimerização de pelo menos um éster alquilo- C_1-C_{10} -(metilo)acrílico, por exemplo éster metilo-acrílico, éster etilo-acrílico, éster n-butilo-acrílico, éster n-butilo-metilo-acrílico, éster 2-etilo-hexilo-acrílico, com pelo menos um comonómero adicional, por exemplo um éster alquilo- C_1-C_{10} -(metilo)acrílico, ácido (metilo)acrílico, (metilo)acrilamida, N-metilol-(metilo)-acrilamida, glicidilo(metilo)acrilato ou um composto viniloaromático como por exemplo estírol. No âmbito da presente invenção são preferencialmente adequados enquanto componente (A) poliuretanos aniônicos, os quais sejam obtidos pela reacção de um ou mais diisocianatos aromáticos ou preferencialmente alifáticos ou cicloalifáticos com um ou mais poliéster-dióis e preferencialmente com um ou mais ácidos hidrocarboxílicos, p. e. ácido hidróxi-acético, ou preferencialmente ácido etanodimetilolico. Como copolímeros de etileno-ácido (metilo)acrílico especialmente adequados enquanto componente (A) são por exemplo os resultantes da copolimerização de etileno, ácido (metilo)acrílico e possivelmente pelo menos um comonómero adicional como por exemplo éster alquilo- C_1-C_{10} -(metilo)acrílico, hidrídica de ácido maleico, isobuteno ou acetato de vinilo, preferencialmente através da copolimerização a temperaturas no intervalo entre 190 a 350 °C e pressões no intervalo entre 1500 e 3500, sendo preferível entre 2000 e 2500 bar. Os copolímeros de etileno-ácido (metilo)acrílico especialmente adequados enquanto componente (A) podem por exemplo exibir até 90 % massa/peso de etileno polimerizado e uma viscosidade de fusão situada entre 60 mm²/s a 10000 mm²/s, preferencialmente situando-se entre 100 mm²/s e 5000 mm²/s, medidos a 120 °C. Os copolímeros de etileno-ácido (metilo)acrílico especialmente adequados enquanto componente (A) podem por exemplo exibir até 90 % massa/peso

de etileno polimerizado e uma taxa de fusão de massa no intervalo entre 1 a 50 g/10 min, sendo preferível entre 5 a 20 g/10 min, sendo especialmente preferível entre 7 a 15 g/10 min, medidos a 160 °C e uma carga de 325 g de acordo com EN ISO 1133. Como copolímeros especialmente adequados enquanto componente (A) são copolímeros de pelo menos um vinilo aromático com pelo menos um dieno conjugado e possivelmente outros comonómeros, por exemplo, agentes de coesão estírol butadieno, contendo pelo menos um ácido mono- ou dicarboxílico etilénico insaturado ou um derivado destes adequado, por exemplo, a correspondente anidrida. Os vinilo-aromáticos especialmente preferíveis são para-metiloestírol, α -metiloestírol e especialmente estírol. Os dienos conjugados especialmente preferíveis são isopreno, cloropreno e especialmente 1,3-butadieno. Os ácidos mono- ou di-carboxílicos etilénico-insaturados ou derivados destes adequados especialmente preferíveis referidos a título de exemplo são ácido (metilo)acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anidrida de ácido maleico ou anhidrida de ácido itacónico. Adicionalmente pode ser adicionado silicato de potássio, especialmente tintas de silicato e outros agentes de coesão possíveis e conhecidos dos especialistas para tintas de exterior, tintas de interior, agentes de cobertura para aplicações industriais e coberturas especiais de aparelhos técnicos.

O componente (A) é adicionado, no geral, a uma quantidade entre 5 a 99 % massa/peso. Quando o material de cobertura de acordo com a presente invenção é preparado para utilização no exterior, a quantidade do componente (A) adicionada situa-se preferencialmente numa quantidade entre 5 e 99,9 % massa/peso, sendo especialmente preferível entre 5 e 98,9% massa/peso. Quando o material de cobertura é preparado para aplicações no interior, a quantidade

preferencial do componente (A) situa-se entre 5 e 99,5 % massa/peso, sendo especialmente preferível entre 5 e 98 % massa/peso.

Componente (B) :

O componente (B) compreende o material de cobertura de acordo com a presente invenção com pelo menos uma parte fotocataliticamente activa acima descrita.

O componente (B) é adicionado ao material de cobertura de acordo com a presente invenção, no geral, a uma quantidade entre 0,1 e 10 % massa/peso. No caso de o material de cobertura de acordo com a presente invenção preparado se destinar a aplicações exteriores, a quantidade do componente (B) adicionada situa-se preferencialmente entre 0,1 e 8 % massa/peso, sendo especialmente preferível entre 0,5 e 5 % massa/peso. No caso de o material de cobertura de acordo com a presente invenção preparado se destinar a aplicações no interior, a quantidade do componente (B) adicionada situa-se entre 0,5 e 5 % massa/peso, sendo especialmente preferível entre 2 e 8 % massa/peso.

O núcleo não poroso da parte fotocataliticamente activa contém pelo menos um óxido metálico ou hemi-metálico, e pelo menos um invólucro poroso de nanopartículas, contendo um óxido metálico ou hemi-metálico adicional.

Metais ou hemi-metais adequados, são aqueles cujos óxidos são constituintes do núcleo não poroso do componente (B) apresentado, apresentando pelo menos uma parte fotocataliticamente activa, são no geral, escolhidos do grupo constituído por elementos dos grupos I a XV da tabela periódica dos elementos (de acordo com a IUPAC), lantanídeos, actinídeos e misturas destes, sendo

especialmente preferíveis de entre o grupo constituído por V, Ti, Zr, Ce, Mo, Bi, Zn, Mn, Si, Ba, Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh, La e misturas destes.

Um óxido metálico ou hemi-metálico especialmente preferível, o qual constitui o núcleo não poroso do componente (B) é TiO_2 , o qual é adicionado essencialmente sobre a sua forma anatásica, i. e., uma quantidade da sua forma anatásica preferencialmente superior a 50 %, sendo especialmente preferível entre 60 e 65 %.

No componente (B) apresentado, inclui-se pelo menos um invólucro poroso, o qual numa das formulações preferíveis contém óxidos metálicos ou hemi-metálicos dos grupos I a XV da tabela periódica dos elementos (de acordo com a IUPAC), lantanídeos, actinídeos e misturas dos mesmo, sendo especialmente preferível escolhidos do grupo constituído por V, Ti, Zr, Ce, Mo, Bi, Zn, Mn, Si, Ba, Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh, La e misturas destes. Especialmente preferíveis são óxidos metálicos ou hemi-metálicos, os quais sejam adicionados em pelo menos um invólucro não poroso de componente (B), de SiO_2 , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , SnO e misturas destes.

Numa das formulações preferidas do material de cobertura de acordo com a presente invenção o componente (B) exhibe um núcleo não poroso de TiO_2 e um invólucro poroso de SiO_2 .

Os componentes (B) do material de cobertura, com partes fotocataliticamente activas, de acordo com a presente invenção apresentados, exibem uma estreita distribuição de dimensões. No âmbito da presente invenção, uma estreita distribuição de dimensões significa que, preferencialmente $\geq$ a 70 %, especialmente preferível $\geq$ 80 %, e

extraordinariamente preferível $\geq$ a 90 % das partículas exibem uma dimensão média de partículas situada entre, no máximo 20 nm, preferencialmente no máximo 15 nm, sendo especialmente preferível no máximo 10 nm.

A nanopartícula núcleo-invólucro caracteriza-se por exibir um núcleo não poroso e uma cobertura porosa. É possível, através da definição específica da porosidade e da espessura da camada de cobertura, que a actividade catalítica específica do núcleo atinja os requisitos correspondentes da camada de cobertura de acordo com a presente invenção. A porosidade da camada de SiO_2 é medida através de XPS (espectroscopia de raio X foto electrão - ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). É assim possível, definir de tal forma a actividade da partícula núcleo-invólucro, de modo a que impurezas aderentes ao material de cobertura de acordo com a presente invenção sejam decompostas cataliticamente, sem que, no entanto, o agente de coesão parte integrante do material de cobertura, de acordo com a presente invenção, seja sujeito, em essência, a decomposição catalítica.

A fotoactividade contra poluição fluida, por exemplo causada pelas impurezas aderentes ao agente de cobertura, traduz-se por ser superior em pelo menos 60 % em relação à fotoactividade de um fotocatalizador padrão (Degussa P25), sendo especialmente preferível que seja superior a 70 % e particularmente preferível superior a 80 %. A fotoactividade obtida contra matrizes fixas, ou seja, na qual o agente de cobertura inclui como componente (A) pelo menos um agente de coesão, traduz-se preferencialmente por ser inferior a 50 % da fotoactividade de um fotocatalizador padrão (Degussa P25), sendo especialmente preferível

inferior a 40 % e particularmente preferível que seja inferior a 30 %.

Numa das formulações preferidas do material de cobertura de acordo com a presente invenção, o componente (B) é activo contra impurezas e não activo contra materiais da matriz.

O núcleo não poroso, adicionado enquanto parte fotocataliticamente activa do componente (B) tem um diâmetro de 0,1 nm a 1 μ m e o invólucro das partículas tem uma espessura média de 0,1 a 10 nm. O núcleo não poroso tem assim um diâmetro de pelo menos 0,1 nm. Numa das formulações preferíveis, o diâmetro do núcleo não poroso situa-se entre 1 e 200 nm, sendo especialmente preferível situar-se entre 5 e 50 nm. Numa adicional formulação preferida, a espessura média do invólucro poroso situa-se entre 0,1 e 5 nm, sendo especialmente preferível situar-se entre 1 e 3 nm.

A porosidade do invólucro das partículas fotocataliticamente activas adicionadas enquanto componente (B) de acordo com a presente invenção pode ser expressa através do conteúdo em proporção de metais no invólucro, por exemplo Si, em percentagem de átomos em relação à proporção de metais no núcleo, por exemplo Ti, em percentagem de átomos, situando-se preferencialmente entre 2 a 80, sendo especialmente preferível entre 5 e 60, e particularmente preferível entre 8 e 40, cada um medido através de XPS (espectroscopia de raio X foto electrão - ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

As partículas fotocataliticamente activas adicionadas enquanto componente (B) ao material de cobertura de acordo com a presente invenção podem ser produzidas através de

procedimentos conhecidos do especialista. A título de exemplo, procedimentos adequados para o fabrico as partículas fotocataliticamente activas adicionadas de acordo com a presente invenção são designados por procedimentos sol-gel e procedimentos de síntese em chama. Estes procedimentos são conhecidos do especialista.

Componente (C) :

O material de cobertura de acordo com a presente invenção contém um pigmento como componente (C).

No material de cobertura de acordo com a presente invenção podem ser usados todos os pigmentos conhecidos do especialista e todos os pigmentos adequados para estas aplicações. Numa das formulações preferenciais, o material de cobertura de acordo com a presente invenção contém como componente (C) pelo menos um pigmento, escolhido de entre o grupo constituído por dióxido de titânio, sulfato de bário, óxido de zinco, pigmentos coloridos como óxido de ferro, fuligem, amarelo-zinco, verde-zinco, ultramarino, pigmentos luminescentes ou fluorescentes, ou pigmentos azo, isoindolinona e isoindolina, ftalocianina, quinacridona, perinona, perileno, antraquinona, dicetopirrolpirrolo, tioindigo, dioxazina, trifenilometano, quinoftalona e misturas destes.

Um pigmento adequado é obtido por exemplo a partir de TiO_2 , na sua modificação rutílica.

A quantidade do componente (C) situa-se preferencialmente entre 5 e 30 % massa/peso, preferencialmente entre 10 e 20 % massa/peso.

O material de cobertura de acordo com a presente invenção contém, no geral, 30 a 75 % massa/peso e preferencialmente entre 40 a 65 % massa/peso de componentes não voláteis. Neste caso são entendidos todos os constituintes do agente de cobertura, que não sejam água, o que inclui pelo menos a quantidade global de agente de coesão (componente (A)), o possível pigmento, o possível excipiente (componente (E)) e o agente adjuvante polimérico.

Componente (D):

O material de cobertura de acordo com a presente invenção pode conter um solvente enquanto componente (D).

Enquanto componente (D) do material de cobertura de acordo com a presente invenção, podem ser usados todos os solventes e misturas de solventes conhecidos do especialista, adequados para as aplicações apresentadas.

Numa das formulações preferidas, é usada essencialmente água, como solvente de acordo com a componente (D). Essencialmente significa neste caso, que preferencialmente pelo menos 75 % massa/peso do solvente é água, sendo especialmente preferível pelo menos 90 % massa/peso.

Para a melhoria da formação do filme, especialmente a temperaturas reduzidas aquando da manipulação, podem ser adicionados na formulação da tinta agentes orgânicos voláteis adjuvantes da dissolução e da formação de filme. Exemplos destes incluem hidrocarbonetos voláteis como fracções de gasolina, óleos de parafina, parafina líquida, glicóis como butilenoglicol, etilenoglicol, di-etilenoglicol e propilenoglicol, éteres glicólicos como éter butiloglicólico, éter monobutilo-di-etileno-glicólico, 1-metóxido-2-propanol, éter metilodipropileno-glicólico,

éter propilo-dipropileno-glicólico, éter n-butilo-dipropilenoglicólico, éter n-butilotripropilenoglicólico, 2,3-fenóxiopropanol, ésteres glicólicos e ésteres de ésteres glicólicos como glicoacetato de butilo, éter de di-etilenoglicol-mono-n-butilo-acetato, 2,2,4-trimetilopentano-1,3-diol-mono-isobutirato e semelhantes, bem como plastificantes orgânicos (líquidos orgânicos com um ponto de ebulição superior a 250 °C), como dibutiloftalato, di-octiloftalato, tributóxi-octilofosfato, 2,2,4-trimetilopentano-1,3-di-isobutirato e éter polipropileno-glicólico de alquilofenilo e - condições de produção - também monómeros não polimerizáveis, designados por monómeros residuais. De acordo com cada aplicação assim é escolhido o tipo e quantidade dos agentes adjuvantes de formação de filmes.

O componente (D) representa, se existir, uma quantidade entre 0,1 a 75 % massa/peso.

Enquanto componente (E) do material de cobertura de acordo com a presente invenção é adicionado pelo menos um excipiente. Este tem a função geral, no âmbito do material de cobertura de acordo com a presente invenção, de aumentar a viscosidade, preferencialmente da forma líquida do material a ser coberto pelo material de cobertura, de forma a permitir uma boa maleabilidade.

Numa das formulações preferidas, o excipiente é escolhido de entre o grupo constituído por minerais, por exemplo sais inorgânicos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como metais de transição e outros metais e hemimetais dos grupos principais da tabela periódica dos elementos, por exemplo Mg, Ca e/ou Si. Os sais exibem como aniões preferencialmente óxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos,

sulfatos, halogenetos e aniões contendo azoto, sendo preferível aniões cloreto e/ou óxido. Excipientes adequados incluem silicatos de alumínio como feldspato, silicatos como caulino, talco, mica, wolastonite, magnesite, carbonatos alcalino-terrosos como carbonato de cálcio, por exemplo sob a forma de calcite ou giz, carbonato de magnésio, dolomite, sulfatos alcalino-terrosos, como sulfato de cálcio, dióxido de silício, etc. Os excipientes podem ser adicionados como componentes únicos. Na prática têm sido usadas especialmente misturas de excipientes, p. e. carbonato de cálcio/caulino, carbonato de cálcio/talco. Os excipientes adequados a serem adicionados enquanto componente (E) ao material de cobertura de acordo com a presente invenção são conhecidos do especialista.

O componente (E) representa, se existir, no material de cobertura de acordo com a presente invenção uma quantidade entre 10 a 40 % massa/peso, sendo preferível entre 15 e 30 % massa/peso, tendo como referência o total do material de cobertura.

A concentração de pigmento por volume (CPV) no material de cobertura de acordo com a presente invenção situa-se entre 20 e 65. Por exemplo, a concentração de pigmento por volume no material de cobertura sob a forma de dispersões de tinta para aplicações exteriores preferencialmente entre 20 e 60, sendo especialmente preferível entre 30 e 60 e particularmente entre 35 e 59.

Para a elevação da capacidade de cobertura e para a poupança dos pigmentos brancos, nas dispersões de tinta com formulações ultra-críticas (tintas de elevado enchimento; $CPV > CPV$ crítico) são frequentemente usados excipientes de partículas finas, p. e. carbonato de cálcio de partículas

finas ou misturas de diferentes carbonatos de cálcio com diferentes dimensões de partículas. Para a definição da capacidade de cobertura, o tom da cor e a profundidade da cor são preferencialmente definidos pela mistura de pigmentos de cor e excipientes.

Enquanto componente (F) do material de cobertura de acordo com a presente invenção é adicionado pelo menos um distribuidor de pigmento.

O componente (F) é geralmente um homo- ou co-polímero formado a partir de monómeros etilénico-insaturados, os quais são polimerizados por acção de um radical. Exemplos de monómeros adequados são ácidos mono- e dicarboxílicos α - β -insaturados, como por exemplo ácido acrílico, ácido metilo-acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico e os seus mono- ou di-ésteres com mono- ou poli-álcoois alifáticos ou aromáticos, com 1 a 12 átomos de carbono, como metanol, etanol, propanóis como iso-propanol, n-propanol, butanóis, como n-butanol, iso-butanol, tert.-butanol e ciclohexanol. Monómeros adequados adicionais são monómeros aromáticos etilénico-insaturados como estírol, α -metilostírol. Monómeros adequados adicionais são também sais de catiões monovalentes dos referidos ácidos, como por exemplo, acrilato de amónio.

Especialmente preferíveis enquanto componente (F) do material de cobertura de acordo com a presente invenção são homo- ou co-polímeros baseados em ésteres de ácidos acrílicos, como por exemplo butiloacrilato e/ou estírol. Distribuidores de pigmento adequados, os quais podem ser adicionados enquanto componente (F) ao material de cobertura de acordo com a presente invenção, são conhecidos dos especialistas.

O componente (F) representa no material de cobertura de acordo com a presente invenção, quando existente, uma quantidade entre 0,1 a 5 % massa/peso, preferencialmente entre 0,2 e 3 % massa/peso tendo como referência o total do material de cobertura.

No material de cobertura de acordo com a presente invenção, o componente (G) representa pelo menos um espessante.

É possível a utilização do componente (G) no material de cobertura de acordo com a presente invenção, para definir a viscosidade do material, e assim, por exemplo, melhor a sua maleabilidade.

Exemplos de substâncias adicionadas como componente (G) de acordo com a presente invenção são por exemplo soluções aquosas à base de metilcelulose ou celulose. Estas soluções aquosas exibem no geral uma concentração de 0,1 a 10 % massa/peso. A viscosidade da solução aquosa à qual foi adicionado o espessante situa-se geralmente à temperatura ambiente entre 5000 e 30000 mPas, por exemplo entre 15000 e 25000 mPas. Os espessantes podem ser adicionados como substância, ou seja, sem solvente, ao material de cobertura de acordo com a presente invenção.

O componente (G) é adicionado ao material de cobertura de acordo com a presente invenção sob a forma de solução aquosa, de forma a que esta solução traduza uma quantidade, quando existente, de 2 a 20 % massa/peso, preferencialmente de 8 a 15 % massa/peso, tendo como referência o total do material de cobertura.

O componente (F) é adicionado sob a forma de substância, de forma a que represente de 0,1 a 2 % massa/peso,

preferencialment entre 0,2 e 1,5 % massa/peso, tendo como referência o total do material de cobertura.

O material de cobertura de acordo com a presente invenção pode incluir, enquanto componente (H), um ou mais materiais, escolhidos a partir do grupo constituído por amolecedores de água/desmineralizantes, agentes de dispersão, agentes para a definição do valor de pH, emulsionantes, conservantes, surfactantes, agentes formadores de espuma, agentes anti-espuma, polímeros e misturas destes.

Os componentes, os quais cumprem estas funções referidas no material de cobertura de acordo com a presente invenção, são conhecidos do especialista e estão disponíveis comercialmente.

Exemplo de amolecedores de água/desmineralizantes, os quais simultaneamente funcionem como agentes de dispersão são fosfonatos e fosfatos, como por exemplo polifosfato de sódio.

Exemplos para agentes de regulação do valor de pH incluem ácidos e bases orgânicas, aquosas ou sólidas, de preferência bases medianamente fortes, como por exemplo NH_3 numa solução aquosa.

Como emulsionantes podem ser usadas substâncias aniónicas, catiónicas ou preferencialmente de superfície activa não iónica. Exemplos de emulsionantes catiónicos adequados incluem por exemplo um alquilo- C_6 - C_{18} , um arilo-alquilo- C_6 - C_{18} ou radicais heterocíclicos exibindo sais primários, secundários, terciários ou quaternários, de amónio, de alcanolamónio, de piridínio, de imadazolínio, de

oxazolínio, de morfolínio, tiazolínio bem como sais de óxidos de amina, sais de quinolínio, sais de isoquinolínio, sais de tropílio, sais de sulfônio e sais de fosfônio. A título de exemplo são referidos acetato de dodecilo-amônio ou o seu hidrocloreto correspondente, os cloretos ou acetatos dos diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilo-amônio)-etilo-parafínico, cloreto de N-cetilopiridínio, sulfato de N-laurilopiridínio bem como brometo de N-cetilo-N,N,N-trimetilo-amônio, brometo de N-dodecilo-N,N,N-trimetilo-amônio, cloreto de N,N-diestearilo-N,N-dimetilo-amônio bem como surfactantes gêmeos dibrometo de N,N'-(laurilodimetilo)etilenodiamino. Exemplos de emulsionantes aniônicos adequados são sais alcalino-metálicos e sais de amônio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de hemi-ésteres alcanólico-etoxilados de ácido sulfúrico (grau de etoxilação: 4 a 30, radical alquilo: C₁₂-C₁₈), de ácidos alquilo-sulfônicos (radical alquilo: C₉-C₁₈) e sulfo-succinatos como por exemplo mono- e di-ésteres sulfônicos de ácido de Bernstein.

Podem ser adicionados surfactantes ao material de cobertura de acordo com a presente invenção, os quais permitam uma mais elevada cobertura da superfície e/ou melhorem o seu armazenamento.

Os agentes anti-espuma apresentados são adicionados, de forma a prevenir a formação de espuma no manuseamento e/ou transporte do material de cobertura de acordo com a presente invenção.

O componente (H), quando existente, é adicionado ao material de cobertura de acordo com a presente invenção a uma quantidade total de preferência de 1 a 30 % massa/peso,

preferencialmente de 2 a 25 % massa/peso, tendo como referência o total do material de cobertura de acordo com a presente invenção.

A soma das quantidades dos componentes A e B, bem como dos possíveis componentes C, D, E, F, G e/ou H, do material de cobertura de acordo com a presente invenção, resultam em 100 % massa/peso.

A presente invenção inclui também um procedimento para o fabrico de um material de cobertura de acordo com a presente invenção, pelo qual os componentes (A) e (B) e os possíveis componentes (C), (D), (E), (F), (G) e/ou (H) são misturados.

A mistura é executada, numa das formulações preferenciais, a uma temperatura entre 5 e 40 °C, sendo especialmente preferível entre 15 e 35 °C.

De acordo com a presente invenção, as partículas fotocataliticamente activas (componente (B)) são misturadas com o material de cobertura, ou seja, a cobertura da superfície a ser coberta com o material de cobertura, é executada antes da sua manipulação e pelo menos uma parte fotocataliticamente activa é adicionada em último lugar à mistura dos outros componentes.

A presente invenção compreende também a utilização do material de cobertura de acordo com a presente invenção para a cobertura de materiais metálicos, orgânicos e inorgânicos, para aplicações de interior ou de exterior em aparelhos técnicos.

A presente invenção compreende também a utilização do material de cobertura de acordo com a presente invenção para a cobertura de materiais metálicos, orgânicos e inorgânicos, para aplicações de interior ou de exterior, no âmbito da química da construção.

A presente invenção compreende a utilização do material de cobertura de acordo com a presente invenção em aplicações que exibam actividade de degradação da sujidade, desodorizante, purificação do ar, purificadora de água, anti-bacteriana, super-hidrofílica e/ou anti-embaciamento.

Especialmente compreende a presente invenção a utilização do material de cobertura de acordo com a presente invenção para a cobertura de materiais escolhidos a partir do grupo constituído por materiais de construção, materiais de embalagem, equipamentos de purificação de ar e água, tapetes, plásticos, iluminação interior e exterior, dispositivos, produtos de vidro, electrodomésticos, materiais/alfaias agrícolas, ferramentas, objectos agrícolas, utensílios de mesa, como loiça e talheres, produtos de casa de banho, artigos de casa de banho, móveis, filtros, coberturas de máquinas, coberturas de veículos, telhados, coberturas de telhado, calhas, molduras de janelas e portas, peças de automóvel, veículos a motor, veículos ferroviários, aeronaves, naves espaciais, reservatórios, bicicletas, motocicletas, painéis de avaliação, sinais de trânsito, papel de parede, barreiras acústicas, estufas, isolantes, placas reflectoras, células solares, aquecedores solares de água, estátuas, cercas, terraços, ventiladores, aparelhos de ar condicionado, bancos, persianas, painéis de informação, espelhos, lentes, como por exemplo lentes de óculos, lentes ópticas, lentes de câmaras, lentes endoscópicas, lentes para o fabrico de

semi-condutores, prismas, capacetes, máscaras, emblemas, têxteis (tecidos e não-tecidos), produtos de cabedal, produtos de papel, aparelhos de desporto, instrumentos de saúde, suprimentos médicos, contentores, tubos, cabos, produtos sanitários e outros.

Um assunto especial de acordo com a presente invenção é a aplicação do material de cobertura de acordo com a presente invenção para a cobertura de têxteis. No âmbito da presente invenção, são entendidos por têxteis as fibras têxteis, os produtos têxteis inacabados ou acabados e produtos acabados produzidos a partir destes, os quais contêm estes têxteis, para além da indústria do vestuário como por exemplo também tapetes e outros têxteis do lar, bem como estruturas têxteis assim obtidas por razões técnicas. A este grupo pertencem também estruturas deformadas como por exemplo flocos, estruturas de forma linear como barbante, tópicos, fios, lona, laços, cordas, estruturas entrançadas como corpo de estrutura como por exemplo feltros, tecidos, malhas, não-tecidos e algodões. Os têxteis podem ser de origem natural, como por exemplo, algodão, seda, lã de cachemira, lã, cabedal, feltro ou linho, ou de origem sintética, como por exemplo poliamida, poliéster, poliuretano, poliéster modificado, tecidos de misturas de poliéster, tecidos de misturas de poliamida, poliacrilonitrilo, poli-olefina, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, cloreto de polivinilo ou microfibras de poliéster. Os têxteis no âmbito da presente invenção podem ser materiais orgânicos ou inorgânicos como especialmente fibras de vidro, fibras de hidrocarbonetos, fibras metálicas e tecidos de fibra de vidro. Os têxteis no âmbito da presente invenção podem ser usados no âmbito de aplicações de interior ou de exterior. Exemplos de têxteis de âmbito de aplicações de interior são cortinas, móveis,

tapetes, móveis estofados, toalhas de mesa, persianas, estofos, cestos, malas, sacos, enfeites, brinquedos, panos, malas de viagens, tapeçarias, tampos de assento, colchões, capas, tampos de sanita, tapetes moles de chão, folhas, papel de parede, corredores, roupas e filtros. Exemplos de têxteis de âmbito de aplicações no exterior incluem toldos, chapéus de chuva, chapéus de sol, balões de ar quente, lonas, telas, móveis de jardim, tendas, banner, panos de bandeira, relva artificial, cordas, redes, vestuário de desporto, bandeiras, pavilhões, velas, vestuário de trabalho, fatos de neoprene, capuzes, escudos, capas, tendas de circo, capas de máquinas, capas de veículos, capas de pesca, coberturas de piscina e têxteis para aplicações náuticas, medicinais, industriais, aeronáuticas e de tempos livres.

Exemplos:

Exemplo 1: Fabrico da tinta de parede I de acordo com a presente invenção

Tabela 1

Número	Conteúdo material	Função	Parte por peso
1	Água	solvente	125,0
2	Poliacrilato de amónio 30%	Distribuidor de pigmento	3,0
3	Polifostato de sódio	Amaciador de água/desmineralizante, agente de dispersão	4,0
4	Amoníaco (concentrado)	Regulação do valor de pH	2,0
5	Combinação aquosa de cloro-metilo-1-metilo-isotiazolóis e N-/O-formais ("Parmetol A26 [®] ", Schülke & Mayr)	Conservante	3,0
6	Metilocelulose, 20000 mPa s, solução a 2%	Espessante	130,0
7	Gasolina de teste (180-2100 °C)	Solvente, agente adjuvante para a formação de filmes	13,0

8	Éster diisobutílico de uma mistura de ácidos dicarboxílicos	Solvente, agente adjuvante para a formação de filmes	7,0
9	oleílo-E0 ₃₀ -H	Surfactante não iônico	10,0
10	Dióxido de titânio rutílico	Pigmento	150,0
11	Carbonato de cálcio, 12 µm ("Omyacarb 5 GU [®] ", Omya)	Excipiente, 90% CaCO ₃	180,0
12	Carbonato de cálcio precipitado, partículas primárias de ca. 200 nm ("Socal P2 [®] ", Solvay)	Excipiente, 100% CaCO ₃	100,0
13	Talco	Excipiente, 60% SiO ₂ , 30% MgO	50,0
14	Combinação de hidrocarbonetos líquidos, ácido silicílio hidrofóbico, copolímeros sintéticos e emulsionantes não iônicos ("Agitan 280 [®] ", Münzig)	Redutor de espuma	3,0
15	Dispersão a 50%, 100 nm de diâmetro, ca. 1000 mPa s, MFT 20 °G ("Acronal 290 D [®] ", BASF AG)	Dispersão aquosa de um polímero	220
	Total		1000,0
	Conteúdo sólido	Parte sólida em relação ao peso total	60%
	Concentração do pigmento por volume	Conteúdo de (volume de pigmento + volume de excipiente) sobre (volume de pigmento + volume de excipiente + volume da dispersão)	60%

A Tabela 1 apresenta a composição da tinta de parede I.

O fotocatalizador de acordo com a presente invenção usado foi TiO₂, o qual exibiu a modificação anatásica do núcleo, envolvido por SiO₂ poroso, como envelope. O diâmetro do núcleo traduz-se entre 5 e 20 nm, a espessura do envelope

situa-se entre 1 e 2 nm. A quantidade de Si em relação à proporção total traduz-se em 1,1 % massa/peso. A porosidade do envelope é de 11,9.

Este fotocatalizador é introduzido na tinta de parede I à temperatura ambiente e a uma humidade relativa de 50 a 60 %. Esta tinta de parede I é introduzida através de um rodo (90 μm) num substrato de vidro. A concentração do fotocatalizador situa-se entre 1 e 50 g/kg, sendo que no exemplo apresentado é de 43 g/kg. A camada é seca entre 0,5 a 10 horas a uma temperatura entre 20 e 60 °C.

São também produzidas tintas de parede correspondentes, às quais, em vez do fotocatalizador de camada de acordo com a presente invenção, é adicionado o fotocatalizador padrão (Degussa P25).

São também adicionalmente produzidas tintas de parede sem a adição de um fotocatalizador.

Exemplo 2: Testes de descoloração

A fotoactividade da tinta de parede I produzida derivada do corante da tinta de parede é confirmada através da determinação da descoloração fotocatalítica através de medições UV-visível. O tempo total de decurso da experiência para a comprovação da descoloração fotocatalítica da tinta de parede sob radiação UV situou-se nos 6 meses. As tintas de parede produzidas através do procedimento descrito no exemplo 1 são aplicadas num substrato em vidro, através de um rodo (90 μm) e irradiada com luz UV, à temperatura ambiente, durante 6 meses. A intensidade UV traduz-se em 1,5 mW/cm².

São executadas experiências de referência para a descoloração da tinta de parede sob irradiação UV com a adição de um fotocatalizador padrão (Degussa P25) em lugar da camada de fotocatalizador de acordo com a presente invenção.

São adicionalmente realizadas experiências de referência para a descoloração da tinta de parede sob irradiação UV sem a adição de um fotocatalizador.

Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2

Amostras de tinta de parede I	Avaliação óptica da amostra
Amostra cega (tinta de parede I sem catalizador)	Nenhuma alteração da tinta verde
tinta de parede I com o fotocatalizador padrão Degussa P25	Riscas claras brancas na tinta verde
tinta de parede I com o fotocatalizador TiO_2 com a cobertura de SiO_2 , de acordo com a presente invenção	Nenhuma alteração da tinta verde

Exemplo 3: Produção de uma tinta de parede II de acordo com a presente invenção

Tabela 3

Nº	Constituinte	Função	Quantidade em partes por peso
1	Água	Solvente	45,0
2	Hidróxi-etilo-celulose de elevado peso molecular (2000 mPas de uma solução a 1%)	Espessante	0,6
3	Soda cáustica 20%	Regulador do valor de pH	0,3
4	Copolímero de acrilato butílico e re, dissolvido em água de amoníaco, a 30%	Distribuidor do ácido acrílico-pigmento	2,4
5	Polifosfato de sódio	Desmineralizante, agente dispersor	0,3

6	Combinação de base aquosa de clorometil-1-metilo-isotiazoloneno e N-/O-formaleno ("Parmetol A 26 [®] ", Schülke & Mayr)	conservante	0,2
7	Mistura do redutor de espuma polisiloxano e sólidos hidrófobos em poliglicol ("Byk 022 [®] ", Schülke & Mayr)	Agente redutor da formação de espuma	0,3
8	Dióxido de titânio anatásico, envolvido em SiO ₂ , de acordo com a presente invenção	fotocatalizador	12,0
9	Dióxido de titânio rútilico	pigmento	10,5
10	Silicato de alumínio de partículas muito finas com 9,5% Al sob a forma de Al ₂ O ₃ e 8% Na, sob a forma de Na ₂ O, com uma aparência média de óleo e um muito elevado grau de brancura ("Sipernat P 820 [®] ", Degussa)	Excipiente, Al ₂ O ₃ 10%, SiO ₂ 80%	6,0
11	Talco ("Westmin 30 E [®] ", Mondo Minerals), 12 µm	Excipiente, SiO ₂ 60%, MgO 30%	3,0
14	Mica ("MicroMicaW1 [®] ", Norwegian Talc AIS), 3,4 µm	Excipiente, Al ₂ O ₃ 30%, SiO ₂ 50%, MgO 15%	7,5
15	Carbonato de cálcio, ca. 3 µm ("Omyacarb 2 GU [®] ", Omya)	Excipiente, CaCO ₃ 100%, pequenas partículas	9,8
16	Carbonato de cálcio, ca. 12 µm ("Omyacarb 5 GU [®] ", Omya)	Excipiente, CaCO ₃ 100%, partículas médias	24,8
17	Solução a 50%, 150 nm de diâmetro, ca. 50 mPas, MFT 4°G ("Acronal DS 6255 [®] ", BASF AG)	Dispersão aquosa de um polímero de éster de ácido acrílico e estírol	27
18	Mistura de componentes hidrofóbicos em óleo mineral de parafina, contendo silicone ("Byk 038 [®] ", Byk Chemie)	Agente redutor da formação de espuma para dispersões de tinta sobre tinta	0,3
Total			150,0

A tabela 3 apresenta os constituintes da tinta de parede II.

Exemplo 4: Testes de sujidade na tinta de parede II

A fotoactividade da tinta de parede II é medida. A tinta de parede é aplicada numa folha de Leneta com um robo (125 µm). Após 24h, é aplicada uma camada adicional com o robo da mesma dimensão. A folha é seca durante 7 dias, à temperatura ambiente. A tinta de parede é activada sob radiação durante 25 h, num aparelho Suntest (fabricante Atlas, modelo CPS+, lousa padrão 75 °C, intensidade de luz

765 W/m², sem filtro). Sujidade como café, mostarda, baton e poluição da parede são adicionadas e deixadas funcionar durante 30 minutos. A sujidade é removida com um lenço e em seguida lavada com água. A amostra é deixada secar durante 24h à temperatura ambiente e irradiada durante 250 horas num aparelho Suntest.

São executadas experiências de referência, para aferir a degradação das sujidades sob radiação UV com a adição de um fotocatalizador padrão (Degussa P25) no lugar da camada de fotocatalizador de acordo com a presente invenção.

São adicionalmente executadas experiências de referência para aferir a degradação das sujidades sob radiação UV sem a adição de um fotocatalizador.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Amostras de tinta de parede II	Características de autolimpeza (% de degradação)			
	mostarda	café	baton	Poluição
Amostra cega (tinta de parede II sem catalizador)	Sujidade permanece inalterada à superfície			
Tinta de parede II com fotocatalizador padrão (Degussa P25)	> 60%	> 60%	> 20%	> 10%
Tinta de parede II com fotocatalizador de TiO ₂ com uma cobertura de SiO ₂ , de acordo com a presente invenção	> 90%	> 90%	> 95%	> 30%

Exemplo 5: Teste de calcificação

A calcificação da tinta de parede II é determinada através do método de Kempf. Para o inchar da camada de gelatina, é colocado numa tina com água um fino papel fotográfico com uma superfície brilhante, durante 4 minutos e em seguida seco com papel de filtro não esfiapável. O papel fotográfico é colocado, com a superfície gelatinosa virada para baixo, sobre a tinta em teste. Um aparelho de

prensagem é montado sobre o papel e a tinta em teste assim coberta, aplicada numa superfície com 40 mm de diâmetro com um trabalho de 250 N (3 x prensado). O aparelho de prensagem é removido e o papel fotográfico é removido de tinta e seco. As amostras são irradiadas num aparelho Suntest (fabricante Atlas, modelo CPS+, lousa padrão 75°C, intensidade de luz 765 W/m², sem filtro) num espaço de tempo total de 214 horas. O grau de calcinação é avaliado visualmente.

O grau de calcinação é avaliado de acordo com a seguinte escala de risco:

- 0 = 6 % de partes de pigmento no papel fotográfico
- 1 = 17 % de partes de pigmento no papel fotográfico
- 2 = 23 % de partes de pigmento no papel fotográfico
- 3 = 30 % de partes de pigmento no papel fotográfico
- 4 = 54 % de partes de pigmento no papel fotográfico
- 5 = 74 % de partes de pigmento no papel fotográfico

São executadas experiências de referência, para a medição da decomposição do polímero sob a radiação UV com a adição de um fotocatalizador padrão (Degussa P25) em lugar da camada de fotocatalizador de acordo com a presente invenção.

São adicionalmente executadas experiências de referência, para a medição da decomposição de materiais orgânicos sob radiação UV sem a adição de um fotocatalizador.

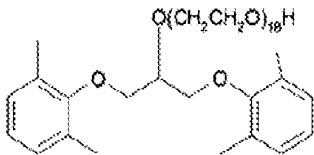
Os resultados são fornecidos na tabela 5.

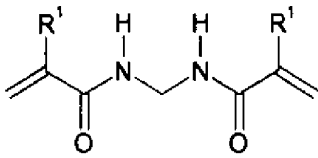
Tabela 5

Amostras de tinta de parede II	Grau de calcinação
Amostra cega (sem catalizador)	0
Tinta de parede II com o fotocatalizador padrão Degussa P25	3
Tinta de parede II com o fotocatalizador TiO_2 , com a cobertura de SiO_2 de acordo com a presente invenção	0

Exemplo 6: Produção de uma cobertura para têxteis I, de acordo com a presente invenção

Tabela 6 Produção de cobertura de têxteis I

Nº	Constituinte	Função	Quantidade em partes por peso
1	Água	solvente	153
2		emulsificante	2
3	Solução 51 % massa/peso de um produto de reacção entre hexametildi-isocianato com n- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ em isopropanol/água (proporção de volume 2:3)	Redutor de espuma	3
4	Amoníaco (25%)	Regulação do valor de pH	2
5	Copolimerizado estatístico de emulsão de (em partes por peso): acrilato etílico 70, acrilato butílico 15, acrilonitrilo 10, acrilamida 2,6, metilo-acrilamida 1,9, cada um tendo como referência o sólido global, com partículas de diâmetro médio (agente de peso) 180 nm, determinado através de Coulter, tg = 9 °G, peso molecular	Dispersão de acrilato	800

	= 5000, conteúdo sólido 51 %		
6	Dióxido de titânio	pigmento/fotocatalizador	28
7	 Agente espessante sintético de copolímeros de 85 a 95 % massa/peso de ácido acrílico, 4 a 14 % massa/peso de acrilamida e 0,01 a um máximo de 1 % massa/peso de derivados de (metilo)acrilamida com um peso molecular no intervalo entre 100 000 a 2 000 000 g/mol, nos quais os radicais R¹ podem ser iguais ou diferentes e signifiquem metilo ou hidrogénio	espessante	12
Total			1000

O fotocatalizador de acordo com a presente invenção usado continha TiO₂ na sua modificação anatásica no núcleo, envolvido por SiO₂ poroso, como envelope. O diâmetro do núcleo situa-se entre 20 e 30 nm, a espessura do envelope de 1 a 2 nm. A quantidade de Si situa-se, em relação à proporção global de partículas, 0,9 % massa/peso.

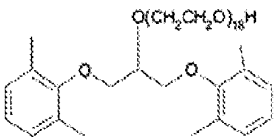
O fotocatalizador é introduzido no material de cobertura (agitado durante 20 minutos num Ultraturrax a 1500 rpm) e aplicado sobre o têxtil (corpo de algodão) por intermédio de uma faca. A espessura da cobertura traduz-se em 0,3 mm. A camada de cobertura é seca durante 2 minutos a 100 °C e fixa durante 2 minutos a 150 °C.

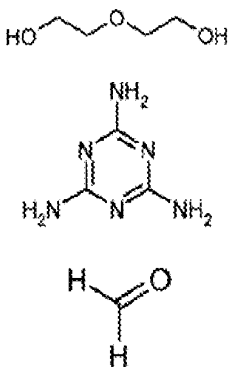
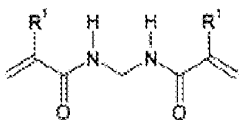
São executadas experiências de referência com a adição de um fotocatalizador padrão (Degussa P25).

São adicionalmente executadas experiências de referência sem fotocatalizador com adição de um pigmento de dióxido de titânio na sua modificação rutilica.

Exemplo 7: Fabrico de uma camada de cobertura para têxteis II, de acordo com a presente invenção

Tabela 7 – Fabrico de uma camada de cobertura de têxteis II

Nº	Constituinte	Função	Quantidade em partes por peso
1	Água	solvente	128
2	 <chem>O(CH2CH2O)8H</chem>	emulsionante	2
3	$Al(OH_3)$, Al_2O_3	$Al(OH_3)$, Al_2O_3	80
4	Amoníaco (25%)	Regulação do valor de pH	2
5	Copolimerizado estatístico de emulsão de (em partes por peso): acrilato etílico 70, acrilato butílico 15, acrilonitrilo 10, acrilamida 2,6, metiloacrilamida 1,9, cada um tendo como referência o sólido global, com partículas de diâmetro médio (agente de peso) 180 nm, determinado através de Coulter, tg = 9 °G, peso molecular = 5000, conteúdo sólido 51 %	Dispersão de acrilato	700
6	Dióxido de titânio	pigmento/fotocatalizador	40

7	Polímero à base de: 	Fixador	5
8	 Agente espessante sintético de copolímeros de 85 a 95 % massa/peso de ácido acrílico, 4 a 14 % massa/peso de acrilamida e 0,01 a um máximo de 1 % massa/peso de derivados de (metilo)acrilamida com um peso molecular no intervalo entre 100 000 a 2 000 000 g/mol, nos quais os radicais R^1 podem ser iguais ou diferentes e signifiquem metilo ou hidrogénio	Espessante	8
9	Solução aquosa de butirato de di-sódio-4-(octadecilo-amino)-4-oxo-2-sulfonato, conteúdo sólido 40 % massa/peso	Agente formador de espuma	2
10	Estearato de amónio	Agente formador de espuma	33
Total			1000

O fotocatalizador de acordo com a presente invenção usado tinha TiO_2 , na sua modificação anatásica, no núcleo, envolvido por SiO_2 poroso, enquanto envelope. O diâmetro do núcleo situa-se entre 20 e 30 nm, a espessura do envelope

de 1 a 2 nm. A quantidade de Si situa-se, em relação à proporção global de partículas, 0,8 % massa/peso.

O fotocatalizado é introduzido no material de cobertura (agitado durante 20 minutos num Ultraturrax a 1500 rpm) e aplicado sobre o têxtil (corpo de algodão) por intermédio de uma faca. A espessura da cobertura traduz-se em 1 mm. A camada de cobertura é seca durante 3 minutos a 110 °C e durante 5 minutos a 150 °C.

São executadas experiências de referência com a adição de um fotocatalizador padrão (Degussa P25).

São adicionalmente executadas experiências de referência sem fotocatalizador com adição de um pigmento de dióxido de titânio na sua modificação rutilo.

Exemplo 9: Fotoactividade da superfície coberta do têxtil

As fotoactividades das camadas de cobertura dos têxteis I e II de acordo com a presente invenção são determinadas através da descoloração de uma solução de azul de metileno. 10 µL de soluções de azul de metileno com concentrações de 10, 25 e 100 µmol/L são adicionadas à superfície coberta do têxtil. Cada um dos têxteis assim cobertos são em seguida irradiados com luz UV (intensidade 1,5 mW/cm²). A descoloração do corante azul de metileno é seguida visualmente durante o tempo.

São executadas experiências de referência para a medição da descoloração do azul de metileno sob radiação UV com a adição de um fotocatalizador padrão (Degussa P25).

São adicionalmente executadas experiências de referência para a medição da descoloração do azul de metileno sob

radiação UV com a adição de um pigmento de dióxido de titânio na sua modificação rutilica.

Amostras de Têxteis	Tempo para descoloração total		
	solução de azul de metileno a 10 $\mu\text{mol/L}$	solução de azul de metileno a 25 $\mu\text{mol/L}$	solução de azul de metileno a 100 $\mu\text{mol/L}$
Amostra referência (cobertura de têxteis II sem fotocatalizador)	5 dias	10 dias	Não totalmente descolorado
Cobertura de têxteis II com o catalizador padrão Degussa P25	1 hora	5 horas	Não totalmente descolorado
Cobertura de têxteis II com o fotocatalizador de TiO_2 , com cobertura de SiO_2 , de acordo com a presente invenção	1 hora	3 horas	6 semanas
Cobertura de têxteis I com o fotocatalizador de TiO_2 , com cobertura de SiO_2 , de acordo com a presente invenção	7 horas	3 dias	9 semanas

Lisboa, 20 de Janeiro de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Um material de cobertura contendo
 - (A) pelo menos um elemento de coesão como componente (A) e
 - (B) pelo menos uma partícula fotocataliticamente activa contendo um núcleo não poroso de pelo menos um óxido metálico ou óxido hemi-metálico, com um diâmetro de 0,1 a 1 μm e pelo menos uma cobertura porosa envolvendo pelo menos parcialmente o referido núcleo e contendo pelo menos um óxido metálico ou óxido hemi-metálico, com uma espessura média de 0,1 a 10 nm como componente (B).
2. Material de cobertura de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (A) ser escolhido de entre o grupo constituído por dispersões, de base aquosa e/ou solvente orgânico, de plásticos, baseados em sistemas de crosslinking não poliméricos, acrilatos, caprolactamo, vinilocaprolactamo, N-viniloformamida, ésteres acrílicos, ésteres estireno/acrílicos e acetatos de vinilo, poliuretanos, resinas epóxico, resinas alquídicas e misturas das mesmas.
3. Material de cobertura de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o componente (B) contém um núcleo de TiO_2 e um envelope de SiO_2 .
4. Material de cobertura de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o TiO_2 ser essencialmente na sua forma anatásica.
5. Material de cobertura de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, contendo como componente (C) pelo

menos um pigmento escolhido de entre o grupo constituído por dióxido de titânio, sulfato de bário, óxido de zinco, pigmentos coloridos, preto-carvão, amarelo-zinco, verde-zinco, ultramarino, pigmentos luminescentes ou fluorescentes, pigmentos azo, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de antraquinona, pigmentos de dicetopirrolopirrolo, pigmentos de tioindigo, pigmentos de dioxazina, pigmentos de trifenilometano, pigmentos de quinoftalona e misturas dos mesmos.

6. Material de cobertura de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado por o componente (B) ser activo no que diz respeito a solos e não activo no que diz respeito a materiais de matriz.

7. Processo para a produção do material de cobertura de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, o qual inclui a mistura dos componentes (A) e (B).

8. Aplicação do material de cobertura de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 6 para a cobertura de materiais metálicos, orgânicos e inorgânicos, em aplicações interiores ou exteriores na indústria química de construção de edifícios.

9. Aplicação do material de cobertura de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, para a cobertura de têxteis.

10. Aplicação do material de cobertura de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, para a cobertura de materiais metálicos, orgânicos e inorgânicos, em

aparelhos técnicos para aplicações de interior ou de exterior.

11. Aplicação do material de cobertura de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6 em aplicações incluindo efeitos sobre a degradação de solos, desodorizantes, na purificação do ar, na limpeza de água, antibacterianos, efeitos super-hidrofílicos e/ou anti-embaciamento.

Lisboa, 20 de Janeiro de 2011