(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 318 419**

(51) Int. Cl.:
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 14/30 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05100826 .6**
(96) Fecha de presentación : **24.07.1997**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1535886**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

(54) Título: **Hormigón arquitectónico que comprende partículas de fotocatalizador.**

(30) Prioridad: **07.08.1996 IT MI96A1722**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **01.05.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.05.2009**

(73) Titular/es: **ITALCEMENTI S.p.A.**
Via G. Camozzi, 124
24121 Bergamo, IT

(72) Inventor/es: **Cassar, Luigi y**
Pepe, Carmine

(74) Agente: **Álvarez López, Fernando**

ES 2 318 419 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

Hormigón arquitectónico que comprende partículas de fotocatalizador.

La presente invención se refiere a un hormigón arquitectónico y a una premezcla seca, que tienen propiedad mejorada para mantener, después de la instalación, durante periodos más largos el brillo y la cantidad de color.

Técnica anterior

Uno de los usos más importantes del cemento (ya sea gris o blanco) es en la fabricación de los denominados "hormigones arquitectónicos", es decir, coladas en trabajo con superficies no tratadas (planas o perfiladas) o tratadas (por ejemplo, por chorro de arena). En particular, el cemento blanco se usa como un elemento decorativo en la prefabricación ligera y en la producción de baldosas de pavimentación. La composición de hormigón arquitectónico, en particular el blanco, debe cumplir el requisito de obtener además buenas resistencias mecánicas y durabilidad con el tiempo y también superficies que tengan buena apariencia y, por tanto, sean uniformes en color y textura.

Con el fin de obtener hormigones arquitectónicos que tengan color homogéneo y composición constante es esencial la selección del material inerte pero, mientras dicho material inerte forma hasta el 80% de la masa de hormigón, la superficie de hormigón tiene una composición diferente de las capas subyacentes y, por tanto, de su masa total:

el material inerte grueso no aparece en la superficie y la superficie en sí consiste sólo en pasta de cemento y arena.

En consecuencia, una superficie de hormigón fabricada con cemento blanco y arena ligera resulta buena, aun cuando el agregado grueso sea más oscuro.

La uniformidad de color de la arena es menos importante que en el caso de hormigón arquitectónico de cemento gris: la constancia de color del cemento blanco puede cubrir, obviamente con ciertos límites, las variaciones de color de la arena.

Problema técnico

El problema principal de fabricaciones de hormigón arquitectónico, tanto en cemento gris como en cemento blanco, concierne al mantenimiento constante con el tiempo de la apariencia original; es importante dilatar lo más posible el proceso natural de envejecimiento debido, esencialmente, a la influencia de agentes atmosféricos.

La protección de estas fabricaciones se efectúa principalmente con productos repelentes del agua que se aplican en las superficies mediante pulverización o cepillado, como, por ejemplo, soluciones de silicona, que son estables en un entorno alcalino, y posiblemente ante la luz y el mal tiempo.

Sin embargo, tal vez debido al aumento progresivo de los contaminantes presentes en un entorno metropolitano típico, la protección superficial de estos productos resiste en las ciudades durante un tiempo cada vez más limitado con la subsiguiente degradación estética de la fabricación. En la mayoría de los casos, la rápida degradación estética de estos materiales impide que se usen estos hormigones arquitectónicos.

Por tanto, se percibe la necesidad de resolver el problema de la preservación de la apariencia original de la superficie de los hormigones arquitectónicos para periodos de tiempo más largos.

Resumen de la invención

El Solicitante ha encontrado sorprendentemente que este problema puede resolverse con eficacia usando aglutinantes hidráulicos formados por partículas en volumen de fotocatalizadores adecuados capaces de oxidar en presencia de luz, oxígeno y agua las sustancias contaminantes presentes en el ambiente.

El fotocatalizador capaz de oxidar en presencia de luz, aire y humedad ambiental (oxígeno y agua) las sustancias contaminantes que entran en contacto con la superficie del aglutinante hidráulico (o los morteros y hormigones relativos) en un estado endurecido, que forman parte de la presente invención, es un dióxido de titanio, principalmente en la forma de anatasa, o un precursor del mismo, dopado opcionalmente con otros átomos diferentes de Ti.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para conservar inalterados el brillo y la cantidad de color de un aglutinante hidráulico instalado para composiciones de cemento caracterizadas porque las partículas de dicho fotocatalizador se añaden a dicho aglutinante antes de que se instale el mismo.

Descripción detallada de las Figuras

Las fig. 1 a 4 ofrecen las imágenes de las superficies en relación con las composiciones de morteros de cemento D, E, F, G ofrecidas en el Ejemplo 2.

En particular las fig. 1A-1B ofrecen las imágenes de las superficies relativas a la composición D, las fig. 2A-2B a la composición E, las fig. 3A-3B a la composición F, las fig. 4A-4B a la composición G;

la fig. 5 representa el % de reflectancia (R%) para la muestra B comprendida en el Ejemplo 5 medida en diferentes momentos en función de la longitud de onda (en nm);

la fig. 6 representa el Q% residual en función del tiempo de muestras (A) •, (B) ▲, (C) ■, descritas en el Ejemplo 5 sometidas a una longitud de onda superior a 290 nm (450 nm);

la fig. 7 representa histogramas del Q% residual del cemento blanco tratado con P-25® al 5% y cemento blanco no tratado (tal cual).

Descripción detallada de la invención

En la presente descripción, por "aglutinante" o "aglutinante hidráulico" se entiende un material de cemento hidráulico, en forma de polvo en el estado sólido, seco, que, una vez mezclado con agua, proporciona mezclas plásticas capaces de fijarse y endurecerse. En la definición extensa de "aglutinante hidráulico", según la presente invención, se incluyen los cementos (blancos, grises o pigmentados) según se define según la norma UNI ENV 197.1 y los denominados cementos para presas para captación de residuos, aglomerados de cemento y cales hidráulicas, según se define en la Ley nº 595 de 26 de mayo de 1965. La presente invención no sólo se refiere al aglutinante hidráulico en el que el fotocatalizador se añade a uno de sus componentes como clinker o yeso, en cualquier fase de la preparación relativa, sino también a una premezcla seca, en concreto, un material que comprende cualquier aglutinante hidráulico al que, antes de la instalación del mismo, se añaden las partículas de fotocatalizador.

Un objeto de la presente invención es una composición de cemento de hormigón arquitectónico que comprende el fotocatalizador.

Por "premezcla seca" se entiende una mezcla homogénea de aglutinante y agregado y opcionalmente al menos un aditivo adecuado para mezclarse con agua y para la preparación de hormigones.

Por "composición de cemento" o "mezcla de cemento" se entiende cualquier composición en la que se mezcla un aglutinante con agua, y con agregados que tienen diferente granulometría.

Los "agregados" o "materiales inertes" pueden ser agregados gruesos, como piedras machacadas o grava de cantos rodados, o agregados finos, como arena, y se clasifican en la norma UNI 8520.

El "clinker" usado para la preparación del aglutinante según la presente invención es cualquier clinker de cemento Portland según se define según la norma UNI ENV 197.1, es decir, un material hidráulico que consiste en al menos dos tercios en masa de silicatos de calcio ($3CaO\ SiO_2$) y ($2CaO\ SiO_2$), siendo la parte restante Al_2O_3, Fe_2O_3 y otros óxidos.

El aglutinante hidráulico, la premezcla seca o las composiciones de cemento según la presente invención pueden contener entonces cemento blanco, gris o pigmentado, preferentemente cemento blanco.

La propiedad particular que distingue esencialmente al cemento blanco de los cementos es simplemente que es perfectamente blanco.

La coloración gris de los cementos Portland corrientes procede de la presencia de hierro y otros compuestos metálicos.

El cemento blanco se obtiene de materias primas que, en estado puro, son perfectamente blancas y la pigmentación "blanca" es la demostración de la pureza de su composición.

Las premezclas secas según la presente invención contienen preferentemente cemento blanco y se caracterizan porque mantienen después de su instalación durante periodos de tiempo largos el brillo y la cantidad de color.

La presente invención se refiere además al uso de un fotocatalizador añadido "en volumen" a un aglutinante hidráulico o a un aglomerado con el fin de preservar con el tiempo la apariencia estética, el brillo y la cantidad de coloración.

En la presente descripción la palabra en volumen significa que el fotocatalizador se añade a la masa del aglutinante, y a continuación se distribuye en toda la masa, que es uniforme en las capas interiores y más profundas, y no sólo en la superficie del presente aglutinante, y en consecuencia también de la mezcla o la premezcla obtenida del mismo.

En lo que concierne a la premezcla seca, la definición "en volumen" significa que las partículas de fotocatalizador se mezclan homogéneamente con los diversos componentes de dicha premezcla. En otras palabras, la premezcla seca puede comprender el aglutinante que contiene ya el fotocatalizador y por separado un aglutinante hidráulico convencional y partículas de fotocatalizador.

El fotocatalizador según la presente invención es dióxido de titanio o uno de sus precursores.

Las partículas de fotocatalizador presentes en el aglutinante hidráulico de la presente invención son partículas de dióxido de titanio (TiO_2) que tienen estructura de anatasa en al menos el 5%, preferentemente en el 25%, más preferentemente al menos el 50%, más preferentemente todavía en al menos el 70% en peso. En un aspecto preferido de la invención, se ha usado el TiO_2 P-25®, comercializado por Degussa, que es una mezcla 70:30 de anatasa TiO_2: rutilo TiO_2.

De hecho, se sabe que el TiO_2 cristaliza en las formas tetragonales de anatasa y rutilo. El rutilo es la forma más estable y más importante industrialmente.

La anatasa puede convertirse en rutilo también a temperatura ambiente pero con una velocidad extremadamente baja.

A temperaturas superiores, la velocidad de transformación es más significativa. La transformación de rutilo en anatasa es, sin embargo, imposible para cristales de TiO_2; industrialmente, esta transformación se hace posible gracias a la acción orientadora de ciertas impurezas aunque las mismas están presentes en cantidades mínimas.

La expresión "precursor de dióxido de titanio" significa que el fotocatalizador preferido no sólo está limitado a "TiO_2 predominantemente en forma de anatasa" sino que se extiende también a cualquier producto que, añadido al clinker calentado en estufa, al aglutinante hidráulico, a la premezcla o a la mezcla, puede formar el TiO_2 principalmente en la forma de anatasa opcionalmente mediante tratamientos térmicos adecuados.

Por ejemplo, la denominada "pasta de titanio" puede considerarse un precursor válido para el fotocatalizador basado en dióxido de titanio de la presente invención.

La pasta de titanio ($TiO_2 \cdot H_2O$) procede del tratamiento del producto $TiOSO_4$ con agua y puede usarse eficazmente como un precursor de anatasa sin un tratamiento térmico particular. Una pasta de titanio particularmente eficaz es comercializada por TIOXIDE®.

La actividad fotocatalítica puede obtenerse también en matrices de TiO_2 dopadas con átomos adecuados como Fe(III), Mo(V), Ru(III), Os (III), Re(V), V(IV) y Rh(III).

En particular, estos átomos pueden sustituir, en el nivel atómico, el tratamiento de Ti(IV) presente en la matriz de TiO_2 en al menos el 0,5%.

El procedimiento para obtener dichos fotocatalizadores se describe en la bibliografía, por ejemplo, en J. Phys. Chem. 1994, 98, 1127-34, Angew. Chemie 1994, 1148-9 y en Angew. Chemie Int., Ed. 1994, 33, 1091.

La cantidad de fotocatalizador presente en el aglutinante hidráulico o en la mezcla de la invención está comprendida entre el 0,01 y el 10% en volumen calculado con respecto al aglutinante. Por tanto, incluso porcentajes extremadamente bajos de fotocatalizadores pueden producir un efecto muy alto de conservación del color con el tiempo.

Por "sustancias contaminantes ambientales" se entienden las sustancias orgánicas que pueden estar presentes en el ambiente debido a escapes de coches o a residuos industriales como benceno, compuestos aromáticos volátiles, pesticidas, compuestos aromáticos orgánicos, benzofluoruros, etc.

Según un aspecto preferido en particular de la presente invención, se ha usado fenantroquinona como sustancia contaminante orgánica. La selección de este compuesto específico se considera particularmente importante para demostrar la gran ventaja alcanzable con los productos objeto de la presente invención.

En particular, esta selección se realizó sobre la base del conocimiento previo de los componentes porcentuales más o menos significativos de un ambiente típico de grandes ciudades.

Una clase importante de compuestos presentes como contaminantes en la troposfera es el de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Estos compuestos y sus análogos que contienen los heteroátomos (como S, N, O), proceden de la combustión incompleta de material orgánico como carbón, aceite, madera, combustibles, etc. La formación del mecanismo HAP se basa en la producción de radicales libres por hidrólisis (~500 + 800ºC) de hidrocarburos en la zona reductora de la llama, caracterizada porque tiene un flujo de oxígeno insuficiente, la estructura de estos compuestos se caracteriza por contener al menos dos anillos aromáticos condensados en la misma molécula.

Como se ha demostrado en varios experimentos *in vitro* e *in vivo*, muchos compuestos pertenecientes a dicha clase muestran actividad mutagénica y carcinogénica. En particular, la fenantroquinona perteneciente a la clase HAP se eligió por las siguientes razones:

- es una sustancia que no suscita problemas de manipulación;

- es una sustancia que da una coloración amarilla y su desaparición puede seguirse visualmente;

- es soluble en metanol, un disolvente que se evapora fácilmente, una vez que se aplica a la superficie que se tratará.

Tampoco pueden excluirse contaminantes inorgánicos como los óxidos de nitrógeno NO_x que, con el fotocatalizador según la presente invención, pueden oxidarse a nitratos.

La acción fotocatalítica de dióxido de titanio es bien conocida en la técnica, ya que se conoce que las partículas de TiO_2 pueden adherirse a sustratos inorgánicos como cemento.

Por el contrario, lo que no se describe es el uso de titanio o, más en general, de un fotocatalizador, en volumen, en el cemento o en la mezcla con el fin de mantener constante la calidad de la apariencia superficial en términos de brillo y cantidad de color de la fabricación endurecida. Por "cantidad de color" se entiende el conjunto de las características de longitud de onda dominante y pureza, según se define a continuación. Gracias al aspecto peculiar para mantener con el tiempo inalterada la coloración, un aspecto preferido de la invención se refiere en particular al uso de cemento blanco y cemento preparado como aglutinante hidráulico.

La "coloración blanca" del cemento puede caracterizarse por tres propiedades:

según el brillo, es decir, el poder para reflejar la luz incidente (que es la característica típica de los cuerpos blancos, al contrario que los cuerpos negros), expresado en relación porcentual entre la luz reflejada por una superficie de cemento blanco y una reflejada por una superficie igual de óxido de magnesio, considerado convencionalmente el cuerpo blanco ideal; en cementos blancos producidos en Italia, el valor del brillo es superior a 82, y en morteros producidos con estos cementos es un poco inferior;

según la longitud de onda dominante, es decir, la tonalidad de la gradación que acompaña y caracteriza a cada blanco (de hecho, los cuerpos blancos no son iguales entre sí); la longitud de onda dominante se sitúa entre el amarillo y el azul;

según la pureza, o intensidad de la gradación; la pureza se mide por el porcentaje de color, que es inferior al 5%.

El uso de fotocatalizadores según la presente invención permite, por tanto, mantener constantes en la medida de lo posible estas tres importantes propiedades.

El cemento blanco puede pigmentarse también con el fin de obtener un efecto cromático adicional.

Este efecto demuestra ser decididamente mejor que el alcanzable, en iguales condiciones, con cemento gris. Es interesante observar que el cemento blanco, debido a su composición química, no afecta al tono ni a la luminosidad de la coloración obtenida con el pigmento (alteraciones que, por el contrario, son inevitables con el uso del cemento gris).

El pigmento debe mezclarse íntimamente en la mezcla o, por separado, con el cemento. El porcentaje de adición debe buscarse caso por caso según el efecto cromático que se desea obtener. Este porcentaje se refiere al peso del cemento (por ejemplo, si se usan pigmentos minerales basados en óxido de hierro, el porcentaje mencionado anteriormente es del 2% aproximadamente con respecto al peso del cemento).

Los pigmentos son generalmente: tintes de base inorgánica como, por ejemplo, tintes naturales (ocre amarillo, rojos basados en óxido de hierro como ocre rojo, rojo inglés, rojo español; ámbar color tierra; azul ultramarino; etc.) o tintes minerales (cromato de cinc amarillo; verde de Schweinfurt; azul de Berlín; azul de Bremen); tintes con base de plomo como amarillo Nápoles; amarillo de cromo; el grupo de tintes minerales basado en óxido de hierro (que tiene una gama cromática de pardo a naranja y a amarillo).

Como se ha descrito anteriormente con el aglutinante de la invención, los hormigones arquitectónicos pueden producirse fabricados preferentemente con premezclas que comprenden cemento blanco y caracterizados por mantener durante periodos de tiempo más largos el brillo y la cantidad de coloración.

Los hormigones fabricados con el aglutinante de la invención tienen relaciones en peso aglutinantes/agregados comprendidas entre 1/3 y 1/6.

La cantidad de agua usada en las composiciones de cemento es la suficiente para completar la reacción de hidratación del aglutinante y para proporcionar la capacidad de trabajo óptima en el estado plástico de la mezcla. La proporción entre agua, aglutinante y posibles agregados de las composiciones de cemento puede variar dentro de límites amplios, y es una función de las propiedades y los usos finales de los morteros y hormigones deseados. En términos generales, la cantidad de agua está comprendida entre el 20 y el 60% en peso aproximadamente con respecto al peso del aglutinante.

El procedimiento para preparar la mezcla puede ser cualquiera convencional. La temperatura de formación de mezcla entre el aglutinante y agua, y los agregados, oscila generalmente entre +5ºC y 30ºC, y es preferentemente de al menos 20ºC.

La adición del fotocatalizador al aglutinante hidráulico no es una fase crítica; el fotocatalizador puede añadirse simplemente al polvo del aglutinante hidráulico y mezclarse según cualquier técnica conocida en la técnica, usando una mezcladora automática y manualmente.

Al ser posible la adición simple del fotocatalizador al aglutinante en forma de polvo, se prefieren las premezclas según la presente invención. Los autores de la invención ofrecen a continuación los siguientes Ejemplos de la invención mostrados con fines ilustrativos pero no limitativos. Es necesario señalar que puede efectuarse una ilustración exhaustiva de la invención sólo mediante procedimientos muy largos (del orden de varios años) dado que la evaluación correcta del mantenimiento de las características de los aglutinantes endurecidos, en particular de hormigones arquitectónicos, necesita procedimientos naturales de "envejecimiento" en el microclima real.

Forma de realización 1

Las siguientes formas de realización son útiles para comprender la invención.

Se han realizado algunos soportes que tienen un tamaño de 25 x 8 x 2,5 cm con mortero de cemento normal basado en cemento blanco Italbianco Italcementi 52.5®.

Después de la fabricación, se han curado las muestras de prueba durante 1 día en los moldes en el ambiente a 20ºC y HR > 90%; después de expulsión se han almacenado durante 7 días adicionales a 20ºC y HR ≈ 60% (HR = Humedad Relativa).

Estas muestras de prueba se han usado a continuación como soportes para las aplicaciones de un mortero de cemento añadido con dióxido de titanio. El mortero de base tenía la siguiente formulación:

Cemento blanco Italbianco Italcementi	35,4%
Metacaolín	3,5%
Cuarzo (0,06-0,25 mm)	59,7%
Éter de celulosa	0,2%
MELMENT F10 (melanina condensada con formaldehído)	0,25%
Fibras de celulosa	0,25%
Terc-polímero ELOTEX 50 AV/90 (terc-polímero de acrilato de butilo/acetato de vinilo/versatato de vinilo) terc-polímero	0,7%
Relación Agua/Cemento	0,60

En particular, se han realizado seis composiciones usando las siguientes dosis de dióxido de titanio, referidas como peso del cemento:

0 - tal cual (dióxido de titanio 0%)

1 - 10%

2 - 5%

3 - 1%

4 - 0,5%

5 - 0,1%

Se ha usado dióxido de titanio, comercializado con la marca comercial P-25 de Degussa.

Cada composición se ha agitado vigorosamente durante 5 minutos por medio de una mezcladora de alta velocidad, hasta obtener una consistencia del fluido (espatulable).

Posteriormente, las composiciones se han aplicado con una espátula metálica en los soportes descritos anteriormente; al final de la aplicación, el grosor medio del mortero pasó a ser de 2 mm aproximadamente.

Las muestras de prueba, así realizadas, se han curado a continuación durante 7 días a 20ºC y HR ≈ 60%. A continuación se ha aplicado solución alcohólica al 0,5% de varios condensados basados en compuestos aromáticos policondensados con un cepillo en la mitad de la superficie de cada muestra de prueba (aproximadamente 100 cm^2).

Se han aplicado 6 g (correspondientes a 0,03 g de producto en seco) de esta solución, que tiene una coloración amarilla, a cada 100 cm^2, y en consecuencia se han aplicado 0,3 mg/cm^2 de cada muestra.

Cada muestra de prueba demostró al final del tratamiento dos zonas con coloraciones bien distintas:

amarilla, la parte tratada

blanca, la parte sin tratar.

A continuación, se han enviado las muestras de prueba así tratadas a análisis de imagen con un analizador computarizado LEICA Quantiment 500+ para detectar tonalidades de blanco.

Posteriormente, se han expuesto, a una distancia de 50 cm aproximadamente, a una lámpara OSRAM Ultra-Vitalux de 300 vatios que tiene una mezcla de radiaciones similar a la radiación solar natural de las altas montañas (Ultravioleta + visible).

En intervalos de tiempo de 8, 16, 24 y 60 horas de exposición, se han repetido los análisis de imágenes para detectar tonalidades de blanco. Los resultados obtenidos se han comunicado en la Tabla 1.

TABLA 1

	VALORES DE BLANCO						
Tiempo (h)	Especimen no tratado	Especimen sin TiO_2	1	2	3	4	5
0	211	183,2	185,4	184,5	183,7	184,7	182,7
8	211	185,3	200,1	194,9	190,5	189,5	188,1
16	211	187,1	203,5	197,6	194,1	192,6	191,1
24	211	190,0	206,2	200,8	197,7	195,6	193,2
60	212	194,9	211,9	206,5	204,5	203,6	201,0

Según se obtiene como resultado, las muestras de prueba que contienen el 10% de dióxido de titanio, después de 60 horas de exposición, muestran el mismo tono de blanco que las superficies sin tratar; debe señalarse que ya después de 8 a 16 horas de exposición las tonalidades de blanco resultan ser muy cercanas a las superficies no tratadas.

Los elementos de prueba que contienen las dosis más pequeñas de dióxido de titanio muestran una tendencia análoga, pero obviamente a niveles inferiores, sin embargo proporcionales al contenido en dióxido de titanio.

Puede observarse que se obtiene una cierta acción de blanqueamiento a través del efecto de luz también en la muestra de prueba sin TiO_2. En cualquier caso, son suficientes cantidades bajas de TiO_2 para obtener un efecto de blanqueamiento mucho mayor.

Sin embargo, a partir de la observación visual de lo que se ha medido instrumentalmente se obtiene como resultado un blanqueamiento más acusado de las superficies tratadas, especialmente si se humedecen, en comparación con la superficie no tratada.

Forma de realización 2

Se han fabricado 4 composiciones de mortero de cemento (de formulación idéntica a las del Ejemplo 1) con adición de TiO_2 (P-25® Degussa) siguiendo sustancialmente el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. En particular:

Composición D - 5% de dióxido de titanio en peso

E – 1% ” ”

F - 0,5% ” ”

G – 0,1% ” ”

A diferencia del Ejemplo 1, las composiciones de cemento se han aplicado al muro enlucido externo de un edificio.

Cada composición se ha aplicado en una superficie de 600 cm^2 aproximadamente; el grosor medio ha resultado ser igual a 1-2 mm.

La mitad de cada superficie (300 cm^2), correspondiente a cada composición comunicada anteriormente, ha sido tratada con la misma solución alcohólica que comprende los contaminantes orgánicos del Ejemplo 1 (0,2 mg/cm^2 de producto seco); a continuación se han obtenido 2 superficies que tienen coloraciones bien distintas: amarilla la parte tratada, blanca la parte no tratada.

En las fig. 1 a 4, se han comunicado las imágenes relativas a las cuatro composiciones, en particular: fig. 1A-1B: composición D; fig. 2A-2B: composición E; fig. 3A-3B: composición F; fig. 4A-4B: composición G. Las fig. 1A, 2A, 3A y 4A se refieren a las imágenes de las superficies relativas a las cuatro composiciones D, E, F y G respectivamente inmediatamente después del tratamiento con una solución alcohólica de la mitad de dichas superficies, estando la parte coloreada en amarillo indicada en cada una de las figuras con la letra T. Después de 1 semana de exposición a la luz del sol, las composiciones se han fotografiado de nuevo y sus imágenes se han comunicado en las fig. 1B, 2B, 3B y 4B, que se refieren a las cuatro composiciones D, E, F y G respectivamente después de 1 semana de exposición.

Como se desprende de las fig. 1B a 4B, las superficies tratadas con el contaminante orgánico se refirieron al blanco original.

Forma de realización 3

Se ha añadido pasta de dióxido de titanio (precursor de TiO_2) a concentraciones del 0,1%, el 1% y el 5% en peso respectivamente al cemento cuyos análisis químico y espectrométrico se comunican en la Tabla 2.

TABLA 2

Análisis químico	
Pérdida de ignición	2,68%
Brillo	90,0
Longitud de onda dominante	569 nm
Pureza	2,3%
F	0,380%
Análisis espectrométricos de rayos X	
SiO_2	21,80%
Al_2O_3	3,60%
Fe_2O_3 CaO	0,25%
CaO	65,86%
MgO	0,98%
SO_3	3,15%
Na_2O	0,83%
K_2O	0,10%
SrO	0,08%
Mn_2O_3	<0,04%
P_2O_5	0,09%
TiO_2	0,03%

Con cada mezcla se han preparado 3 muestras de prueba que tienen un tamaño de 40 x 40 x 160 mm en mortero normal según la norma EN 196.1 (cemento/arena = 1/3, relación p/c = 0,5).

Como comparación se han preparado 3 muestras de prueba sin adición de pasta de titanio.

Las doce muestras de prueba se han almacenado en un entorno húmedo durante 24 horas y una vez expulsadas se han almacenado sumergidas en agua hasta el cumplimiento de 28 días.

A continuación se han efectuado pruebas de fuerza de compresión cuyos resultados medios se comunican en la Tabla 3.

TABLA 3

	1	2	3	4
Contenido de pasta de titanio (%)	-	0,1	1	5
Fuerza de compresión (MPa)	58,1	58,2	57,4	56,7

Como se desprende, la adición de un precursor de TiO_2 no afecta significativamente a la fuerza de compresión del cemento.

Forma de realización 4

Se han fabricado 4 morteros con cemento Italbianco Italcementi 52,5® que tienen composiciones (en peso) comunicadas en la Tabla 4.

TABLA 4

	A	B	C	D
Cemento Italbianco®	450	450	450	450
Agregado blanco (0,1-2 mm)-g	1.350	1.350	1.350	1.350
TiO_2 P-25®-g (% en peso de cemento)	- -	0,45 (0,1%)	0,90 (0,2%)	4,5 (1%)
Agua	225	225	225	225

Con cada mortero se han fabricado 3 muestras de prueba que tienen un tamaño de 8 x 8 x 2 cm. Las muestras de prueba se han curado durante 1 día en moldes en un ambiente a 20ºC y H.R. > 90%, después de expulsión se han almacenado 7 días más a 20ºC a H.R. de aproximadamente el 60%. Las doce muestras de prueba se han sometido a una prueba colorimétrica un colorímetro Cologard System 0.5 con el fin de estimar el brillo, la longitud de onda dominante y la pureza de la superficie de colada (8 x 8 cm). Los resultados se comunican en la Tabla 5.

TABLA 5

N° baldosa de pavimentación		Brillo	Longitud de onda dom.	Pureza
Tal cual	1	82,3	576	3,9
	2	81,4	576	3,9
	3	81,9	576	3,9
TiO_2 0,1%	4	81,6	576	3,9
	5	80,6	576	3,5
	6	80,7	576	3,5
TiO_2 0,2%	7	81,1	576	3,5
	8	79,8	576	3,5
	9	80,3	576	3,5
TiO_2 1%	10	81,3	576	3,5
	11	81,5	576	3,5
	12	81,2	576	3,5

A continuación, las muestras de prueba se han expuesto a un ambiente externo sujeto a intenso tráfico de coches durante 6 meses. Después de este periodo, se han repetido las medidas colorimétricas descritas anteriormente. Los resultados se comunican en la Tabla 6.

TABLA 6

N° baldosa de pavimentación		Brillo	Longitud de onda dom.	Pureza
Tal cual	1	80	578	4,3
	2	79,5	578	4,4
	3	79	579	4,3
TiO_2 0,1%	4	80	576	4,0
	5	80	576	3,6
	6	80	576	3,5
TiO_2 0,2%	7	80,5	576	3,6
	8	80,5	576	3,5
	9	80,5	575	3,5
TiO_2 1%	10	82	575	3,2
	11	82	575	3,3
	12	81,5	575	3,2

Como se desprende, los valores de brillo, longitud de onda dominante y pureza de las muestras de prueba con dióxido de titanio experimentan con el tiempo cambios menores si se comparan con los valores de las muestras de prueba del cemento tal cual (sin TiO_2).

Forma de realización 5

Se preparan 2 muestras de cemento blanco (2 mm de grosor) en soportes adecuados que tienen una forma discoidal con un diámetro de 3,2 cm y un grosor de 7 mm (sustancialmente según se describe en el Ejemplo 1).

2 muestras que contienen TiO_2 al 5% respectivamente de tipo P-25®Degussa (muestra A) y tipo AHR®(Tioxide) (muestra B).

Con fines de comparación se prepara una tercera muestra (C) sin TiO_2. Con el fin de obtener una superficie reproducible y cantidades constantes de sustancia orgánica en la muestra se deposita una solución de fenantroquinona en metanol por medio de un aerógrafo con lo que se da lugar a una concentración de fenantroquinona superficial igual a 0,1 mg de producto seco/cm^2. Al final de dicho tratamiento, todas las muestras mostraron una superficie homogénea de color amarillo.

Antes y después del depósito de las sustancias orgánicas, se han efectuado análisis espectrofotométricos de reflectancia con un espectrofotómetro de tipo Perkin Elmer lambda 6 al que se proporciona una esfera integrada para eliminar la luz dispersa responsable de anisotropía e irregularidades de superficie.

Las muestras se han irradiado por medio de un simulador de flujo solar, emitiendo radiación con longitud de onda superior a 290 nm.

El dispositivo usado para irradiación consiste en cuatro lámparas de 400 vatios colocadas en los vértices de un cuadrado que tienen en el centro una muestra alrededor que gira sobre sus propios ejes. Por medio de dicho dispositivo ha sido posible irradiar al mismo tiempo más muestras con la misma cantidad de fotones por unidad de tiempo.

El dispositivo de irradiación SOLAR SIMULATOR SET-UP12/24 permite efectuar pruebas de envejecimiento acelerado, en las que aproximadamente 100 horas de irradiación corresponden a 1 año de luz solar.

Para cada muestra en diferentes momentos se han obtenido diversos % de reflectancia (R%) en función de la longitud de onda (nm).

La reflectancia según se señala anteriormente se obtiene mediante la proporción de luz reflejada en una superficie/luz incidente en dicha superficie.

El % de reflectancia de la muestra B se comunica en la fig. 5 en diferentes momentos en función de la longitud de onda (nm).

En particular con respecto a la fig. 5, la curva 1 representa el espectro antes de depositar la sustancia orgánica, la curva 2 representa la situación después de depósito de dicha sustancia, las curvas 3, 4, 5 representan la situación respectivamente después de 2, 4 y 8 horas de irradiación. Según se desprende ya después de 8 horas de irradiaciones, la situación es casi la misma que antes del tratamiento con el contaminante.

Los valores de reflectancia deben normalizarse para permitir una comparación entre diferentes materiales que tienen, por tanto, una reflectancia intrínseca diferente.

El coeficiente de normalización Nt se define del modo siguiente:

$$Nt = [Rt_0 - R_t]/Rt_0$$

en el que Rt_o es la reflectancia de la muestra en el instante = 0, antes de la aplicación de la sustancia contaminante, R_t es la reflectancia en el instante t después de la adición de la sustancia contaminante (en este caso, la fenantroquinona).

El coeficiente de normalización así determinado permite calcular el Q% residual que hace posible una comparación entre material diferente que tiene una reflectancia intrínseca diferente. De hecho, el Q% residual puede calcularse fácilmente aplicando la siguiente fórmula matemática:

$$Q\%\ \text{residual} = \frac{1 - Nt_0cont - N_t}{Nt_0cont} \cdot 100$$

en la que Nt_ocont es el coeficiente de normalización del material después de adición del contaminante en t = 0.

En la Tabla 7, se comunica Q% residual en función del tiempo de las muestras (A) mencionadas anteriormente (que contienen P-25 al 5%), (B) (que contienen AHR® al 5%) y (C) (la muestra sin TiO_2) sometidas a una longitud de onda superior a 290 nm (450 nm) y un flujo de aire a T = 60ºC.

TABLA 7

Tiempo (horas)	Q% residual P-25® (A)	Q% residual AHR® (B)	Q% residual tal cual (C)
0	100	100	100
1	68,6	78,4	85,4
2	56,2	64,9	75,6
3	46,9	51,4	61,0
4	37,5	43,3	53,7
5	-	-	-
6	20,9	20,3	41,5
8	9,0	11,4	29,7
	desaparición del color amarillo		tonos amarillos

Según se desprende de la Tabla 7, las muestras que contienen óxido de titanio dan con el tiempo valores normalizados cada vez más pequeños de índice de actividad del fotocatalizador.

Los datos analíticos se confirman también visualmente. De hecho, la desaparición total de la coloración amarilla debida a fenantroquinona se observa en muestras que contienen TiO_2.

Aunque los valores normalizados correspondientes a la muestra C disminuyen con el tiempo, visualmente es posible observar zonas definidas de amarillo en la superficie de muestra.

De nuevo según se desprende de la Tabla 7 el procedimiento funciona con diferentes tipos de óxido de titanio, de manera dominante en forma de anatasa.

La fig. 6 resume en forma de diagrama, en el que se comunica el Q% residual en las ordenadas y el tiempo (horas) en abscisas, los datos de la tabla 7.

Forma de realización 6

Usando sustancialmente el mismo procedimiento y el mismo dispositivo que el del Ejemplo 5, se comunica la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio P-25® en una muestra de cemento blanco (preparada según se describe en el Ejemplo 5) sobre la que se depositó negro de carbón.

El negro de carbón se depositó según la técnica siguiente: se ha dejado un cemento blanco discoidal tratado con TiO_2 al 5% P-25® (Degussa) durante 10 minutos a una altura de 10 mm desde la llama de una vela. Con fines de comparación se ha llevado a cabo la misma prueba en una muestra sin TiO_2.

Los resultados de dichas pruebas se comunican en la fig. 7.

Según se desprende de los histogramas de la fig. 8 la actividad de la muestra que contiene TiO_2 es evidente.

Forma de realización 7

Los óxidos de nitrógeno, que comprenden NO y NO_2 (indicados generalmente con NO_x) desempeñan un papel importante en la química de la atmósfera.

Una alta concentración de estos óxidos con respecto a la cantidad media de los mismos en un área no contaminada se debe a la presencia de fuentes móviles (vehículos) y fuentes estáticas y puede originar lluvias ácidas o compuestos orgánicos como nitratos de peroxiacetilo (NPA) que son irritantes para los ojos y fitotóxicos para las plantas.

Siguiendo sustancialmente la técnica descrita en el Ejemplo 1, se preparó una muestra de cemento blanco que contenía el 1% en peso de TiO_2 del tipo AHR®.

La placa de cemento así obtenida se ha colocado en la base de una caja de vidrio de Plexiglás® de 1 l de capacidad para evaluar la eficacia de eliminación de NO_x del cemento que contiene el fotocatalizador.

Se ha pasado un flujo de aire que contenía 0,6 ppm de NO_2, 0,5 ppm de NO y el 60% de humedad relativa a través de la caja descrita anteriormente iluminada desde arriba por tres lámparas de vapor de Hg de 300 vatios (que emitían luz con longitud de onda mayor que 360 nm) colocadas a una distancia de 15 cm de la muestra.

El flujo de aire de 2 l/min se ha dividido para garantizar un tiempo de contacto suficiente del aire con el cemento, y para tener un flujo adecuado para el sistema de detección que trabaja con detector de quimioluminiscencia Monitor cabs 8440 NITROGENOXIDE ANALYZER®.

Con fines de comparación, se ha efectuado la misma técnica en una muestra de cemento que no contiene TiO_2.

La disminución de NO_x medida en el aire que sale de la caja que contiene la muestra de cemento con TiO_2 es de aproximadamente el 40% ya después de 3 horas de flujo de aire, mientras que no se observa reducción significativa de NO_x en el aire que sale de la caja que contiene la muestra de cemento sin TiO_2.

REIVINDICACIONES

1. Composición de hormigón arquitectónico, que contiene partículas de fotocatalizador en volumen capaces de oxidar sustancias contaminantes en presencia de luz, aire y humedad ambiental, comprendiendo dicha composición agua, agregados gruesos y finos, un aglutinante hidráulico y partículas de fotocatalizador, y teniendo una relación aglutinantes/agregados en peso comprendida entre 1/3 y 1/6, en la que las partículas de fotocatalizador son partículas de dióxido de titanio, al menos el 5% en peso de dichas partículas de dióxido de titanio tienen la estructura de anatasa, estando presentes dichas partículas de fotocatalizador en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 10,0% en peso con respecto al aglutinante hidráulico.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que, cuando las partículas de fotocatalizador son partículas de dióxido de titanio, al menos el 25% en peso de dichas partículas de dióxido de titanio tienen la estructura de anatasa.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que, cuando las partículas de fotocatalizador son partículas de dióxido de titanio, al menos el 50% en peso de dichas partículas de dióxido de titanio tienen la estructura de anatasa.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que, cuando las partículas de fotocatalizador son partículas de dióxido de titanio, al menos el 70% en peso de dichas partículas de dióxido de titanio tienen la estructura de anatasa.

5. Composición según la reivindicación 1, en la que el dióxido de titanio está en una mezcla de 70:30 de anatasa TiO_2: rutilo TiO_2.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que el precursor de TiO_2 es una pasta de titanio.

7. Composición según la reivindicación 1, en la que las partículas fotocatalíticas son partículas de óxido de titanio dopadas con uno o más átomos diferentes de Ti.

8. Composición según la reivindicación 7, en la que los átomos diferentes de Ti se seleccionan en el grupo que consiste en Fe(III), Mo(V), Ru(II), Os(III), Re(V), V(IV) y Rh(III).

9. Composición según la reivindicación 1, en la que el fotocatalizador está presente en una cantidad igual al 0,1% en peso con respecto al aglutinante.

10. Composición según la reivindicación 1, en la que el aglutinante hidráulico se selecciona entre un grupo que consiste en un material hidráulico que consiste en al menos dos tercios en masa de silicatos de calcio ($3CaO\ SiO_2$) y ($2CaO\ SiO_2$), y un tercio Al_2O_3, Fe_2O_3 y otros óxidos, un aglutinante de cemento y una cal hidráulica.

11. Premezcla seca que contiene partículas de fotocatalizador en volumen capaces de oxidar sustancias contaminantes en presencia de luz, aire y humedad ambiental, comprendiendo dicha composición agregados gruesos y finos, un aglutinante hidráulico y partículas de fotocatalizador, y teniendo una relación aglutinantes/agregados en peso comprendida entre 1/3 y 1/6, en la que las partículas de fotocatalizador son partículas de dióxido de titanio, al menos el 5% en peso de dichas partículas de dióxido de titanio tienen la estructura de anatasa, estando presentes dichas partículas de fotocatalizador en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 10,0% en peso con respecto al aglutinante hidráulico.

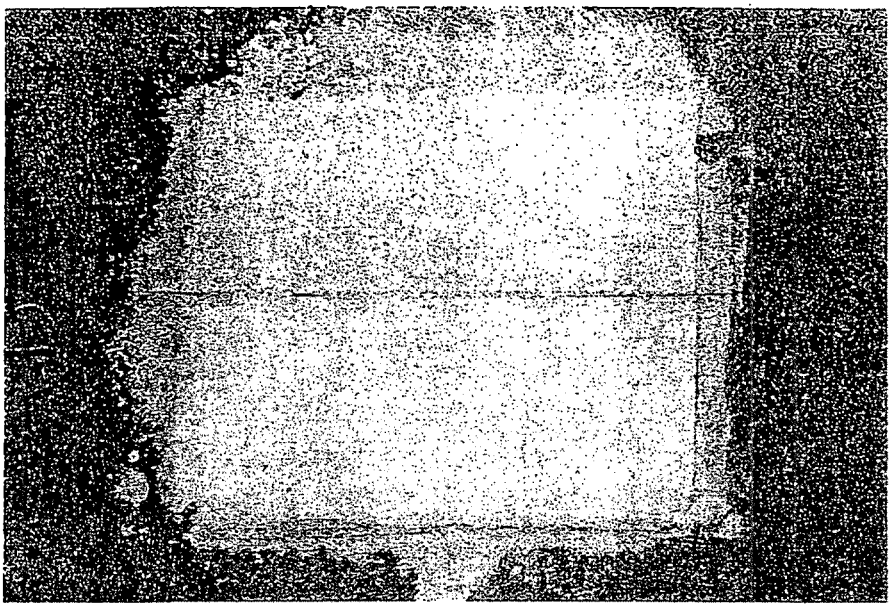


FIG. 1B

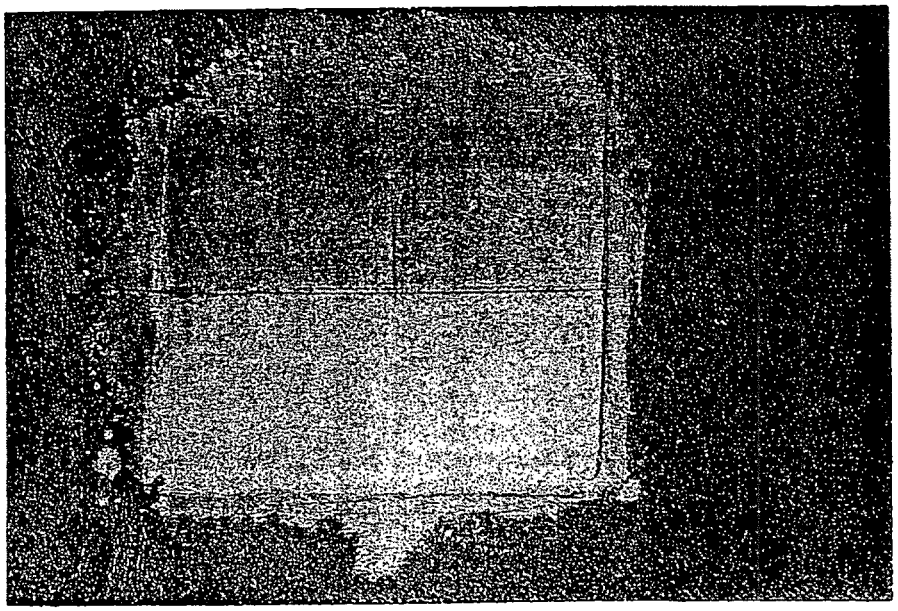


FIG. 1A

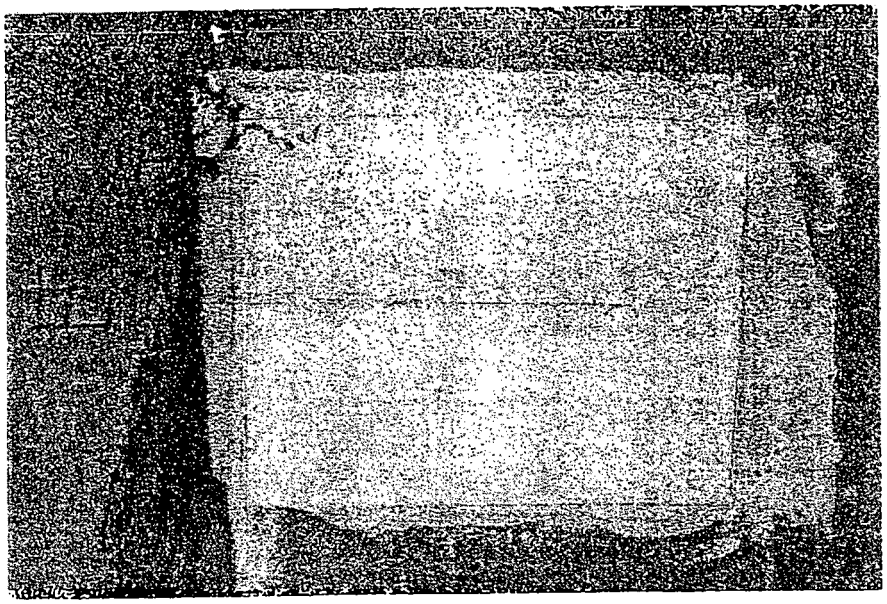


FIG. 2B

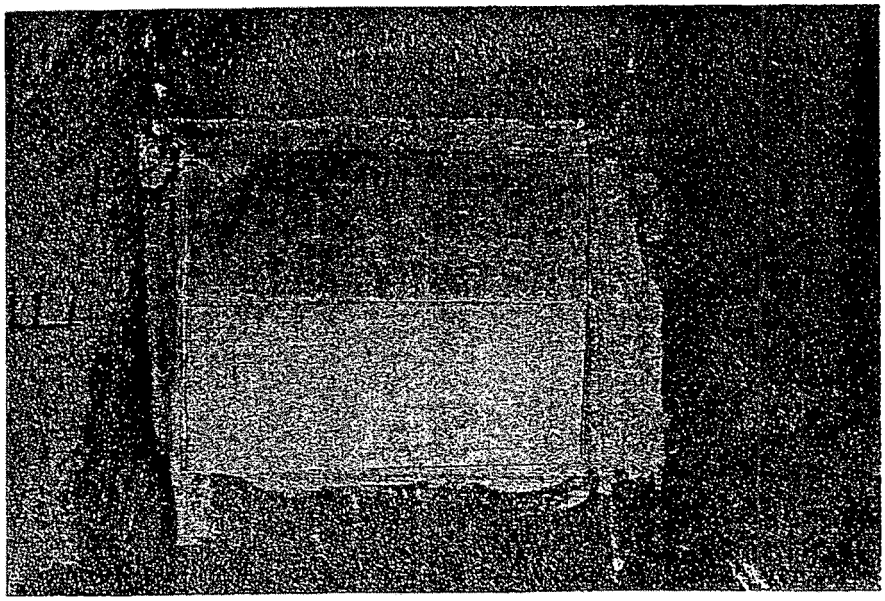


FIG. 2A

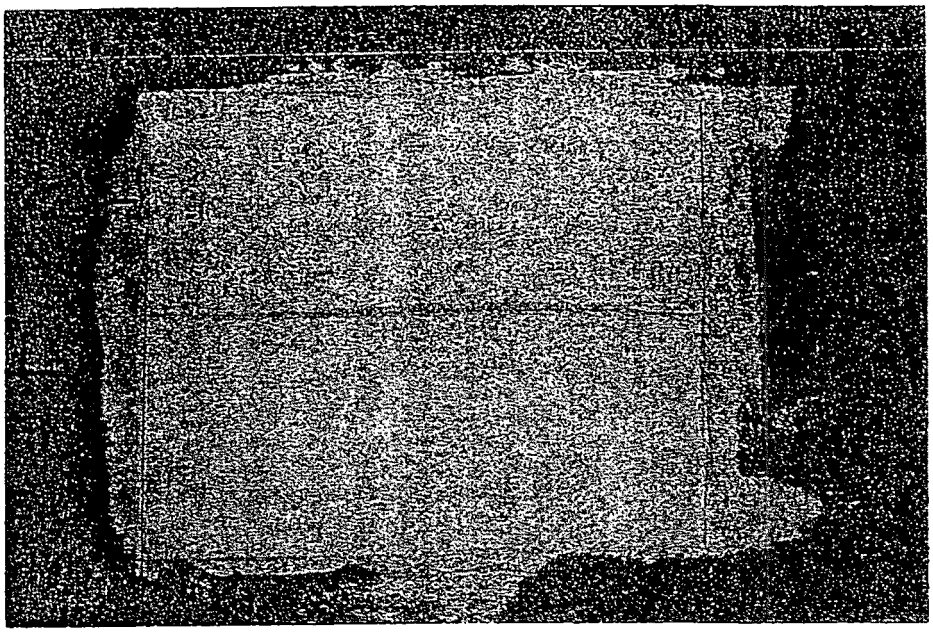


FIG. 3B

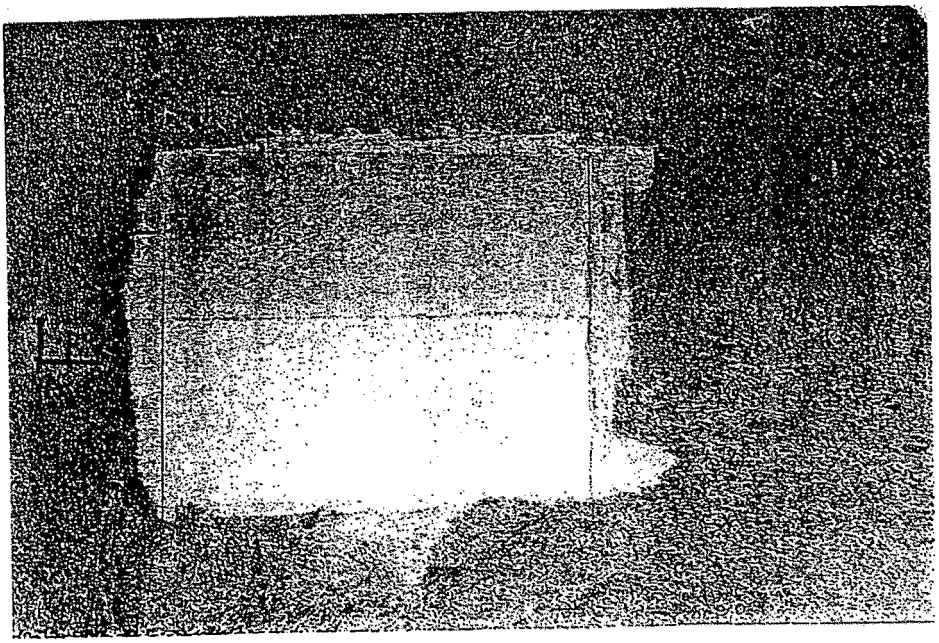


FIG. 3A

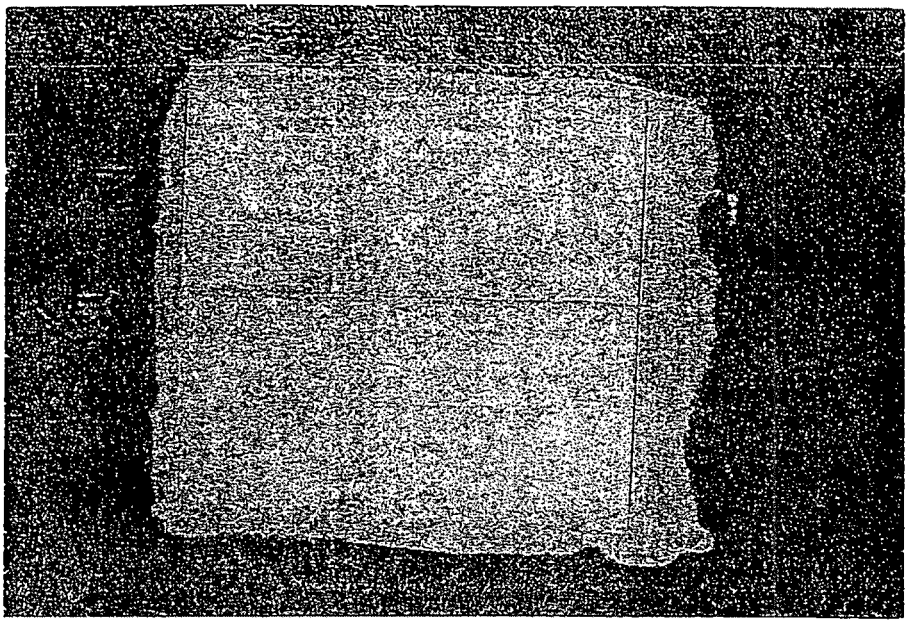


FIG. 4B

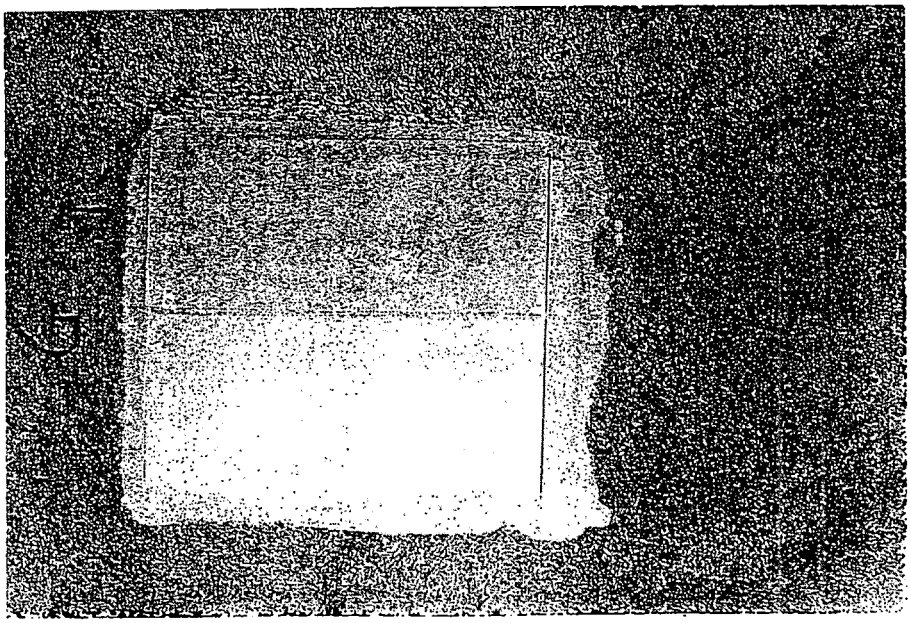


FIG. 4A

Fig.5

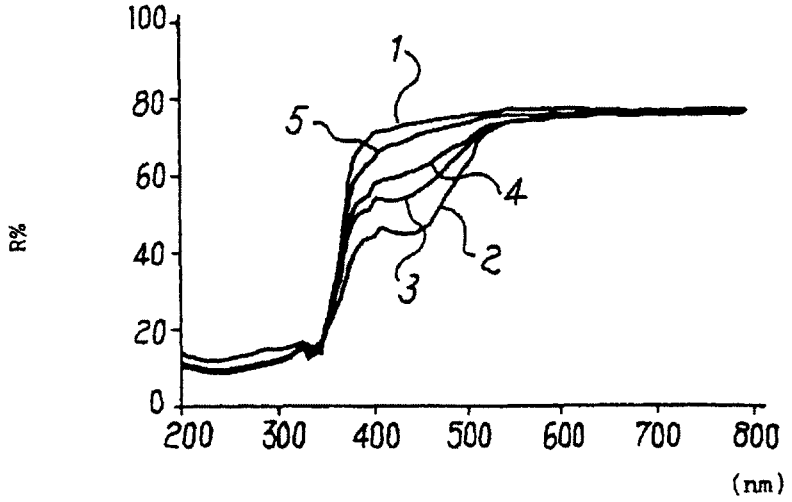
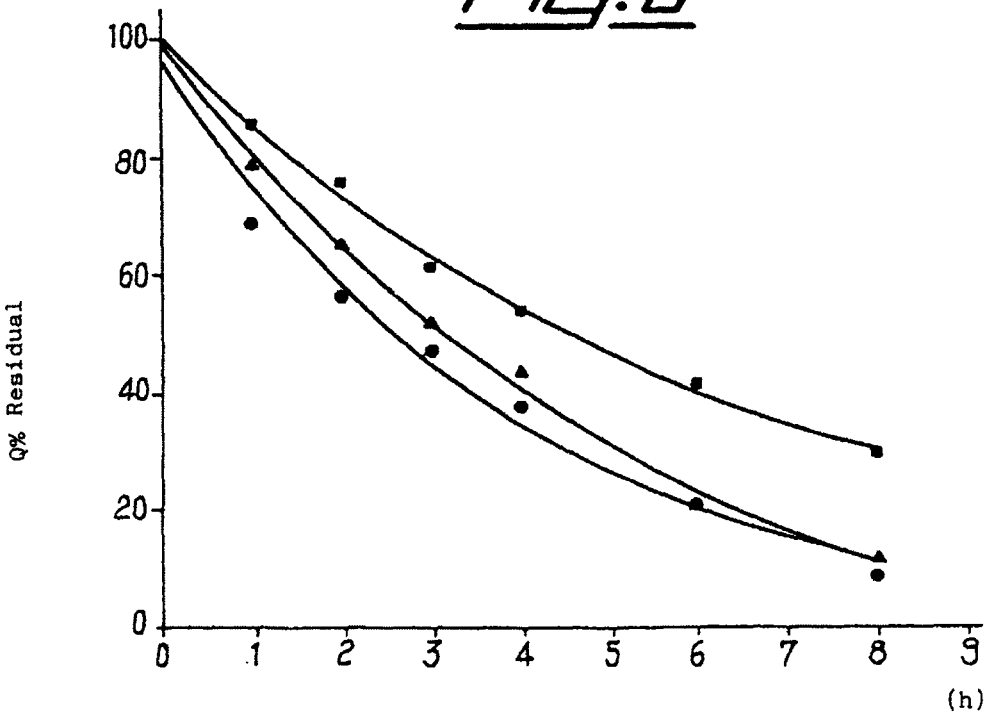

100
80
60
40
20
0
R%
1
2
3
4
5
200
300
400
500
600
700
800
(nm)

Fig.6


100
80
60
40
20
0
Q% Residual
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
(h)

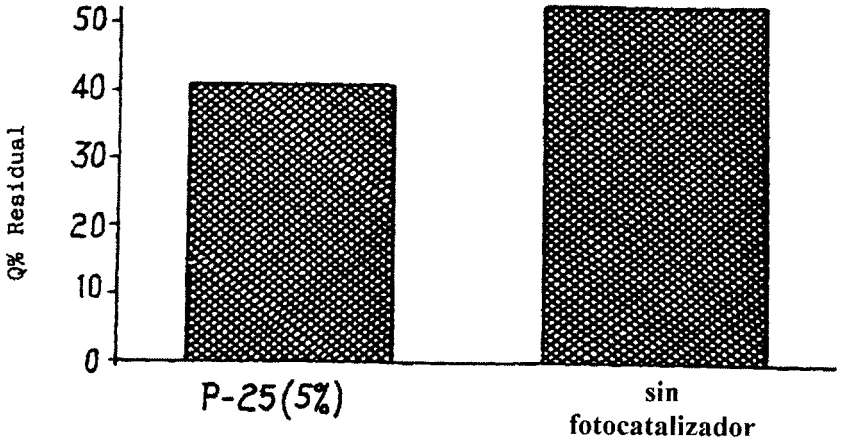



Fig.7