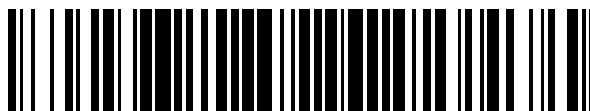


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 235**

51 Int. Cl.:
C04B 41/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10152878 .4**
96 Fecha de presentación: **08.02.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2233456**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un elemento constructivo fotocatalíticamente activado, compuesto de una matriz unida a un aglutinante mineral**

30 Prioridad:
24.03.2009 DE 102009014600

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2012

73 Titular/es:
**DYCKERHOFF AG
BIEBRICHER STRASSE 69
65203 WIESBADEN, DE**

72 Inventor/es:
Droll, Klaus

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 388 235 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de fabricación de un elemento constructivo fotocatalíticamente activado, compuesto de una matriz unida a un aglutinante mineral

5 Los elementos constructivos a base de una matriz cristalina unida con un mineral, de los cuales la invención se ocupa, son estructuras que deben emplearse de manera que en un estado incorporado, por ejemplo, forman en un edificio por lo menos una superficie receptora de luz, y se obtienen a partir de una mezcla acuosa de por lo menos un aglutinante mineral como por ejemplo, cemento, cal de construcción y/o yeso o anhídrita, y por regla general, áridos como por ejemplo, arenas, grava y gravilla, y/o sustancias aditivas como por ejemplo ceniza volátil, polvo de roca y/o agentes aditivos como por ejemplo agentes fluidificantes, estabilizadores, agentes hidrofobizantes. Estos elementos constructivos son por ejemplo piezas prefabricadas de hormigón obtenidas en encofrados o moldes, o elementos constructivos de hormigón obtenidos in situ en encofrados. Igualmente, estos elementos constructivos son por ejemplo artículos de hormigón, las cuales son la mayor parte de las veces productos de hormigón como los adoquines de hormigón para pavimento, los tubos de hormigón, las aceras y placas de cubierta, los bordillos y cunetas, las plataformas de borde o similares. Además, estos elementos constructivos son por ejemplo los ladrillos de hormigón o los suelos de pavimento y suelos de terrazo o mortero o yesos en superficies de estructuras de construcción. La fabricación y composición de estas estructuras están descritas por ejemplo en el tratado "Betonfertigteile – Betonwerkstein – Terrazo" ("Piezas prefabricadas de hormigón - ladrillos de hormigón - terrazo"), editorial Bau + Technik GmbH, Düsseldorf, 1999, en particular en los capítulos 5, 6 y 7. La invención comprende también los elementos constructivos ligados con yeso o anhídrita, en particular los productos prefabricados ligados con yeso como las placas de cartón yeso, las paredes de yeso, los pavimentos de anhídrita y similares.

Es ya conocido, el recubrimiento con nanopartículas de las superficies de elementos constructivos endurecidos, los cuales actúan fotocatalíticamente, como el TiO_2 , de manera que puede lograrse una autolimpieza de la superficie. Junto a este efecto de autolimpieza, las superficies recubiertas con una película de fotocatalizador, pueden contribuir activamente a la purificación del aire, oxidando fotocatalíticamente por ejemplo los gases tóxicos como el NO y los NO_x a NO_2 , mediante lo cual en un medio acuoso resultan iones nitrato, no venenosos. Como recubrimientos se utilizan películas orgánicamente ligadas, yesos o morteros, los cuales se aplican más tarde una vez terminada la construcción de un edificio o después del endurecimiento de los elementos constructivos, por ejemplo con suspensiones acuosas sobre los elementos constructivos (ver por ejemplo las patentes WO 01/00541 A1, EP 784 034 A1, EP 614 682 A1, DE 10 2005 057 770 A1, US 2 007/0027015 A1, EP 1 020 564 A1, US 2 006/0147756 A1 y DE 10 2005 057 747 A1). Además, se emplean también mezclas previas de un aglutinante hidráulico y partículas que actúan fotocatalíticamente para la obtención de mezclas acuosas (EP 1564194 A2) y estas mezclas acuosas se pulverizan o rocían sobre las superficies (EP 1020564 A1).

Todas estas diferentes clases de recubrimientos tienen en general la desventaja de que a excepción de las nanopartículas, los otros componentes secundarios presentes, perjudican la efectividad de la fotocatalisis y/o que cuantitativamente contienen nanopartículas fotocatalíticas, demasiadas caras, en estado inactivo, y/o que el recubrimiento de fondo desaparece por efecto de la intemperie y/o que el recubrimiento se destruye por influencia del medio ambiente.

Otro método relativamente caro es mezclar las nanopartículas que actúan fotocatalíticamente con la mezcla base de los elementos constructivos. Para ello es necesario una gran cantidad de nanopartículas, aunque la incorporación de las nanopartículas en la matriz es sin embargo mucho más firme que en los recubrimientos, por lo cual su acción es más duradera (ver por ejemplo las patentes EP 885 857 A1, IT 1 286 492 A1).

Es un objetivo de la invención en particular, equipar de manera fácil los elementos constructivos conformados de la manera descrita más arriba, con pequeñas cantidades de partículas activas fotocatalizadoras, y lograr con ello un efecto fotocatalítico duradero muy efectivo.

Esta finalidad se resuelve mediante las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones secundarias dependientes de esta reivindicación se describen ventajosas versiones de la invención.

Según la invención, se transfieren o respectivamente se aplican partículas fotocatalíticamente activas como por ejemplo, partículas de TiO_2 con tamaños de partícula del orden de los nanómetros, por ejemplo entre 1 y 1000 nm, y/o del orden de los micrómetros, por ejemplo entre 1 y 50 micrómetros, en mezcla con un polvo aglutinante incorporado sobre una superficie receptora de la luz, en un estado incorporado de un elemento constructivo todavía no endurecido mineralmente desligado, en particular una matriz de un elemento constructivo formado de cemento. "Todavía no endurecido" significa que el elemento constructivo se encuentra todavía en un estado fresco o respectivamente en "estado verde" o en "estado joven" (en adelante llamado también elemento constructivo fresco) y todavía no se encuentra en estado consolidado (en adelante llamado también elemento constructivo consolidado), es decir, los aglutinantes minerales no tienen todavía su estructura sólida cristalina completamente desarrollada, como es por ejemplo, el caso del hormigón consolidado o de los elementos constructivos de yeso endurecidos.

Según la invención, tiene lugar una transferencia de las partículas fotocatalíticamente activas poco tiempo después del moldeado del elemento constructivo a partir de una mezcla plástica o respectivamente maleable, la cual por ejemplo presenta unos valores medios de agua/aglutinante, entre 0,3 y 0,7, antes o poco después del principio de la reacción de endurecido del aglutinante, por ejemplo después del desbloqueo maleable del elemento constructivo, el cual está estable pero todavía no está solidificado, y se encuentra por ejemplo en un llamado período de reposo entre por ejemplo 0,5 hasta 6 horas del elemento constructivo fresco (ver para ello por ejemplo, Zement, Taschenbuch 2002, páginas 114 a 123, punto 4.1.2, páginas 142 a 146, punto 5.2, páginas 301 a 303, punto 4.5). Por consiguiente tiene lugar la transferencia de las partículas principalmente durante el endurecimiento y/o congelación de la lechada de cemento o de yeso o de cal de construcción. El experto puede determinar para cada mezcla sin gran esfuerzo, el grado de madurez o de viscosidad de una mezcla, con lo cual es posible una recepción adhesiva de las partículas sobre la superficie.

Es ventajoso cuando la transferencia de las partículas sobre la superficie de un elemento constructivo fresco de la mezcla moldeable por lo menos en la zona de la superficie se efectúa con vibración o se sacude o se compacta, y en particular se inician con ello procesos tixotrópicos, y se añaden pequeñas proporciones de agua a la superficie provista de las partículas fotocatalíticamente activas del elemento constructivo.

Es sorprendente que las partículas fotocatalíticamente activas puedan colocarse, o respectivamente unirse, firmemente y de forma duradera sin adición de un mediador autoadhesivo o un adhesivo en la superficie del elemento constructivo fresco, por ejemplo de un elemento constructivo de hormigón fresco, y también que después del endurecido del elemento constructivo estén firmemente integradas en la superficie del elemento constructivo, por lo que las partículas no reaccionan químicamente con los componentes de la mezcla del elemento constructivo y debería esperarse que las partículas permanecieran sueltas en la superficie y cayeran fácilmente o se soltaran de la arena. A menudo, las partículas se mantienen firmemente unidas, en primer lugar mediante las fuerzas capilares de los capilares en la superficie del elemento constructivo. Estos capilares se originan como es sabido por el agua de la mezcla fresca, cuando al endurecerse la superficie del elemento constructivo el agua migra desde el interior del elemento constructivo y allí se consume a causa de la formación endurecida de cristales de aglutinante (por ejemplo formación de fases silicato hidrato de calcio, y/o aluminato hidrato de calcio y/o formación de dihidrato de yeso). A continuación las partículas son capturadas en la estructura de agujas cristalinas o respectivamente de plaquitas de cristal del aglutinante endurecido del cemento endurecido, la llamada piedra de cemento, y allí quedan mecánicamente fijadas, en donde las partículas o zonas planas permanecen libremente accesibles.

Como partículas fotocatalíticamente activas o respectivamente partículas, se emplean por ejemplo las partículas de TiO_2 y/o ZnO y/o otras partículas, en particular partículas modificadas con mineral con un amplio espectro de absorción, por ejemplo como se describe en las patentes DE 10 2005 057 747 A1 ó WO 01/00541, las cuales mediante radiación UV y/o luz visible pueden ser excitadas fotocatalíticamente. Las partículas fotocatalíticamente activas se emplean por ejemplo, en forma de polvo seco con un tamaño de partículas de grano por ejemplo desde 5 nm hasta 50 μm , en particular desde 20 hasta 100 nm, como nanopartículas, y/o con un tamaño de grano, por ejemplo desde 0,1 hasta 50 μm , en particular desde 0,1 hasta 1 μm , como micropartículas.

Las partículas fotocatalíticamente activas se colocan distribuidas homogéneamente sobre la superficie con por ejemplo desde un 0,1 hasta un 50, en particular desde un 2 hasta un 10 % de la superficie, es decir que la superficie está cubierta con las correspondientes cantidades de partículas. El recubrimiento puede estar homogéneamente distribuido en la superficie o no estar homogéneamente distribuido, por ejemplo según una o varias muestras o como distribución puntual por ordenador, distribuido completamente irregularmente en la superficie.

La figura 1 muestra esquemáticamente una superficie 1 de un elemento constructivo 2 a partir de un hormigón que contiene un árido 5 con una matriz de aglutinante 4, en el cual están colocadas sobre o respectivamente en la superficie 1, partículas fotocatalíticamente activas 3 colocadas uniformemente distribuidas en la superficie, las cuales están unidas parcialmente en la matriz del aglutinante 4, y muestran o respectivamente presentan superficies de partículas libres en la superficie del elemento constructivo 2.

La aplicación de las partículas fotocatalíticamente activas tiene lugar directa o indirectamente sobre la superficie del elemento constructivo fresco. La aplicación tiene lugar directamente por ejemplo mediante enpolvado, por espolvoreado, por salpicado o por toberas, cuando el elemento constructivo fresco todavía se encuentra en el molde o en el encofrado, sobre la superficie libre o respectivamente libre del encofrado o después de quitar el encofrado, sobre una superficie determinada para ello.

Puede ser conveniente que después de la aplicación de las partículas, la superficie que contiene dichas partículas, se alise cuidadosamente, o bien se lamine o se hundan las partículas.

En el marco de la invención existen unos dispositivos para la transferencia indirectamente de dispositivos independientes del encofrado o respectivamente independientes del moldeado, que emplean por ejemplo láminas o cilindros, sobre los cuales las partículas han sido previamente colocadas y éstas son transferidas mediante la deposición y subsiguiente retirada de las láminas o mediante el laminado con cilindros sobre la superficie del elemento constructivo fresco.

Las partículas fotocatalíticamente activas según la invención se mezclan en seco con un polvo aglutinante o respectivamente una harina de aglutinante por ejemplo, de cemento, cal de construcción y/o yeso o anhidrita, antes de la aplicación. Las partículas de harina del aglutinante reaccionan a continuación después de la aplicación de la mezcla en seco de aglutinante/partículas activas sobre la superficie, con el agua presente en la superficie del elemento constructivo fresco y forman fases aglutinadas, por ejemplo geles, los cuales pegan al rozar y solidificar las partículas fotocatalíticamente activas en la superficie, y mediante el subsiguiente endurecimiento de este aglutinante adicional las partículas se integran en una estructura cristalina adicional de este aglutinante. Convenientemente las mezclas utilizables de partículas fotocatalíticamente activas y polvo de aglutinante, presentan relaciones de cantidades en peso desde 90:10 hasta 10:90, en particular, desde 80:20 hasta 20:80. Los aglutinantes pueden emplearse con márgenes de tamaño de grano entre 10 nm y 100 µm. De preferencia, se emplean cementos con márgenes de tamaño de grano entre 0,1 y 50 µm y/o los elementos más finos con márgenes de tamaño de grano entre 0,1 y 10 µm. En particular, se emplea un aglutinante que se utiliza también para la fabricación del elemento constructivo y por ejemplo es un cemento.

Otra aplicación particular de la invención puede ser la fabricación de adoquines de hormigón o prefabricados de hormigón, en donde en primer lugar se rellenan los moldes con hormigón granulado u hormigón posterior con una consistencia ligeramente húmeda y mediante vibración se precomprime, sobre el cual a continuación se aplica en un segundo paso de relleno el hormigón anterior con las deseadas propiedades de superficie, y es compactado en un procedimiento de compresión por vibración (vibración bajo carga). Sobre el hormigón anterior se aplican, en particular durante el procedimiento de compresión por vibración o inmediatamente después, las partículas fotocatalíticamente activas sobre el hormigón anterior.

Igualmente, pueden obtenerse por ejemplo pavimentos, después de la incorporación en un campo limitado o respectivamente en un molde limitado y alisado de la superficie, con las partículas fotocatalíticamente activas, mediante por ejemplo espolvoreado, pulverizado, esparcido. Además puede efectuarse después de dicha incorporación un ligero y cuidadoso restregado de las partículas fotocatalíticamente activas.

La incorporación de partículas fotocatalíticamente activas sobre la superficie de un elemento constructivo recién preparado significa por una parte el recubrimiento directo de una superficie libre de un elemento constructivo verde o joven que se encuentra en un molde o en un encofrado, antes del endurecimiento con las partículas. Para dicha incorporación, la masa fresca está disponible solamente un determinado intervalo de tiempo, el cual intervalo de tiempo depende de la clase del aglutinante y/o de la composición del aglutinante o respectivamente de la mezcla de aglutinantes, por ejemplo, la mezcla de hormigón. En todo caso, el intervalo de tiempo puede determinarse empíricamente de forma sencilla. El intervalo de tiempo está agotado cuando las partículas ya no se adsorben más, debido a que el endurecido ha avanzado demasiado y ya no existe ninguna fuerza de adhesión ni fuerzas capilares suficientes.

En el caso de presencia de cemento como aglutinante en elementos constructivos frescos o respectivamente verdes o jóvenes tiene lugar la aplicación - en tanto no se emplee ningún aditivo retardante del hormigón - por ejemplo según la clase de cemento, lo más tarde 4 horas después de la mezcla con agua, cuando el agua de amasado próxima superficialmente se seca. Cuando el aglutinante es la cal de construcción o el yeso, la aplicación tiene lugar más tarde, antes del secado de la superficie.

En la aplicación directa, las partículas, por ejemplo, son espolvoreadas y/o dispersadas y/o rociadas y/o pulverizadas.

En la aplicación indirecta las partículas fotocatalíticamente activas se colocan en primer lugar sobre un elemento intermedio de soporte, por ejemplo, sobre una lámina delgada o sobre un cilindro. De la lámina en la cual las partículas están colocadas ligeramente adheridas, las partículas son absorbidas por la superficie del elemento constructivo fresco que está en contacto con la lámina y permanecen allí adheridas.

En el elemento constructivo prefabricado, endurecido y desmoldeado o respectivamente desencofrado, el experto puede determinar sin más, mediante un análisis de la superficie del elemento constructivo, si las partículas fotocatalíticamente activas fueron aplicadas en el intervalo de tiempo del estado fresco del elemento constructivo. Por ejemplo, se reconoce si las partículas están firmemente unidas a la matriz cristalina de la superficie del elemento constructivo, y si están sin unir sobre la superficie.

En la fabricación de elementos constructivos según el estado actual de la técnica en la cual se mezclan las partículas fotocatalíticamente activas de la mezcla, se encuentran también en estado fresco o en estado endurecido del elemento constructivo partículas en la superficie del elemento constructivo; estas partículas son sin embargo muy poco activas, puesto que su superficie está cubierta con sustancias extrañas, por ejemplo restos de solución en los poros, es decir por ejemplo, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, y CaSO_4 . Con la misma cantidad de recubrimiento en la superficie del elemento constructivo, esto conduce demostrablemente a una menor actividad.

Mediante la invención se acumulan desacostumbradamente muchas ventajas. Se requieren cantidades mucho más pequeñas de partículas catalíticamente activas, que son caras, para tener una igual acción fotocatalítica. La cantidad

- 5 disponible de partículas en la superficie puede determinarse previamente de manera sencilla mediante una simple dosificación. El recubrimiento de la superficie con respecto a la cantidad y/o a la clase de las partículas y/o de los granos puede por ejemplo tener lugar por zonas por ejemplo con patrones. Pueden utilizarse polvos secos. No aparece ningún problema de mezclado como en el caso de las mezclas frescas de aglutinantes, en las cuales las partículas se mezclan y se dispersan con un gasto considerable y en las cuales es necesaria una homogénea distribución en la mezcla. Según la invención, se pueden aplicar nanopartículas con igual facilidad que las micropartículas o mezclas de las mismas.
- 10 En todo caso, puede aumentarse considerablemente la efectividad fotocatalítica de las partículas, probablemente porque en la superficie del elemento constructivo son libremente accesibles como en el caso de los elemento constructivos, que contienen mezcladas las partículas en igual cantidad que en la superficie del elemento constructivo.
- 15 Otra ventaja esencial de la invención es, que el elemento constructivo no experimenta ninguna pérdida de resistencia mediante la adición de las partículas fotocatalíticamente activas. En el caso de los elementos constructivos cuyas partículas fotocatalíticamente activas han sido mezcladas, estas partículas debilitan la resistencia puesto que no contribuyen a la misma.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un elemento constructivo moldeado, el cual presenta una matriz de un aglutinante mineral de cemento endurecido y/o cal de construcción y/o yeso, en donde en la matriz pueden estar contenidos áridos y/o sustancias aditivas y/o agentes de adición, y en donde el elemento constructivo cuando se emplea, forma una superficie receptora de la luz, en la cual se encuentran partículas fotocatalíticamente activas, en donde se incorporan por lo menos un aglutinante mineral y agua y eventualmente por lo menos un árido y/o por lo menos una sustancia aditiva y/o por lo menos un agente de adición, a la masa fresca, y a continuación para dar forma al elemento constructivo se incorpora esta masa en un molde o encofrado y después del moldeado, sobre por lo menos una superficie de la masa fresca antes del endurecimiento, en particular durante la solidificación del aglutinante, se aplican partículas fotocatalíticamente activas, caracterizada porque, las partículas, antes de la aplicación, se mezclan por lo menos con un polvo seco de aglutinante mineral, en donde de preferencia como polvo o aglutinante se emplea un aglutinante que también se emplea en el elemento constructivo, y en particular es un cemento y las partículas se encuentran solamente en la superficie del elemento constructivo firmemente ancladas, mientras que el resto del cuerpo del elemento constructivo no tiene partículas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, las partículas se aplican sobre una superficie libre de la masa fresca en el molde o sobre una superficie libre de la masa fresca después del desmoldeado o respectivamente después del desencofrado, sobre la superficie predeterminada.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado porque, se emplean partículas de TiO_2 y/o de ZnO y/o TiO_2 modificados con minerales y/o ZnO modificado con minerales, con un tamaño de partícula del orden de nanómetros entre 1 y 100 nm, en particular entre 20 y 100 nm y/o del orden de micrómetros, entre 0,1 y 50 μm , de preferencia entre 0,1 y 1 μm .
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, las partículas se aplican en forma de polvo y/o en forma de gotitas en suspensión, en las cuales se encuentra por lo menos una partícula.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, las partículas se aplican en una cantidad la cual comprende, en términos de superficie, desde un 0,1 a un 50, en particular desde un 2 a un 10 % de la superficie.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, las partículas y el polvo de aglutinante se mezclan entre sí en unas cantidades que están en una relación de peso desde 90/10 hasta 20/80 % en peso.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, las partículas se extienden en una zona de la superficie, la cual tiene como máximo solamente 50 μm de profundidad, en particular solamente 5 μm de profundidad, con muy particular preferencia solamente 2 μm de profundidad.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, las partículas, se aplican sobre la superficie, antes o cuando la consistencia se ha vuelto rígida, o antes o cuando la consistencia se ha vuelto sólida, después del amasado de una masa fresca para el elemento constructivo.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, las partículas consisten en TiO_2 y/o ZnO , y/o TiO_2 modificados con minerales, y/o ZnO modificado con minerales.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, las partículas están presentes en la superficie en cantidades de 1 a 100, en particular de 2 a 50 g/cm^2 .
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque, las partículas tienen un tamaño de grano del orden de las nanopartículas, de 1 a 100, en particular de 20 a 100.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque, las partículas tienen un tamaño de grano del orden de las micropartículas, de 0,1 a 50, en particular de 0,1 a 1 μm .
13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque, las partículas están colocadas uniformemente repartidas o están colocadas irregularmente o según una muestra, distribuidas en un área de distribución sobre la superficie.
14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque, los adoquines unidos con cemento o la piedra artificial de hormigón, se obtienen en moldes.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque, se fabrican los adoquines de hormigón o las piezas prefabricadas de hormigón, en las cuales en primer lugar un hormigón fresco granulado se introduce en

los moldes y por ejemplo se precompacta, sobre el cual se aplica a continuación un segundo paso de relleno de hormigón fresco anterior con las deseadas propiedades de superficie y por ejemplo se compacta en un proceso de prensado y vibración, en donde sobre la superficie libre del molde del hormigón fresco anterior, en particular antes del proceso de prensado y vibración, o poco después del mismo, se aplican las partículas.

