

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 532**

51 Int. Cl.:

C04B 20/10 (2006.01)

C04B 20/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008** **E 08735630 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013** **EP 2132153**

54 Título: **Granulado que tiene actividad fotocatalítica y métodos de fabricación del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2014

73 Titular/es:

ROCKWOOD ITALIA SPA (100.0%)
VIA REISS ROMOLI 44/12
10148 TORINO, IT

72 Inventor/es:

SERGI, MARINO y
EGGER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 443 532 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

Granulado que tiene actividad fotocatalítica y métodos de fabricación del mismo

5 **[0001]** La invención se refiere a un granulado que tiene actividad fotocatalítica y comprende al menos un material
particulado inorgánico, en donde las partículas del material particulado inorgánico son un pigmento inorgánico
seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cromo y/o
negro de carbón, estando las partículas del material particulado inorgánico al menos parcialmente recubiertas con un
10 compuesto fotocatalíticamente activo, en donde el compuesto fotocatalíticamente activo representa de un 20 a un 60%
en peso del peso total del granulado, y en donde el material granulado es seleccionado de entre los miembros del grupo
que consta de granulados de pulverización, granulados de compactación, briquetas, tabletas o pellets. La invención se
refiere además a los procedimientos de fabricación de tales granulados y a su uso para introducir actividad fotocatalítica
en materiales de construcción basados en cemento, hormigón, mortero, caliza y yeso o en recubrimientos y pinturas
basados en agua.

15 **[0002]** En la actualidad se usan principalmente pastas y polvos para introducir actividad fotocatalítica y/o coloración en
el seno o en la superficie de materiales de construcción tales como por ejemplo materiales de construcción ligados con
cemento tales como el hormigón. A este respecto los materiales en forma conformada tales como granulados, pellets,
tabletas, etc. presentan considerables ventajas en comparación con los polvos y las pastas, p. ej. en cuanto a su
20 manipulación y dosificación, a la evitación de la generación de polvo y a propiedades similares, pero también con
respecto a sus propiedades de dispersión. Además, la actividad fotocatalítica ha demostrado que reduce la acumulación
y el crecimiento de microorganismos y sustancias medioambientalmente contaminantes en los materiales de
construcción, y así reduce la tendencia al ensuciamiento del material, manteniendo al mismo tiempo el brillo del color.
La actividad fotocatalítica ha demostrado además que reduce la concentración de sustancias medioambientalmente
25 contaminantes en el medio ambiente, y por consiguiente mejora la calidad del aire y del agua, es decir que la actividad
fotocatalítica produce un efecto antiesmog.

[0003] La solicitud de patente japonesa JP 2001-179109 se refiere a un granulado fotocatalítico que comprende una
mezcla de partículas fotocatalíticas tales como dióxido de titanio y partículas de sílice y puede adicionalmente
30 comprender una carga tal como carbonato cálcico, cal o fibra inorgánica. La solicitud de patente US 2007/0181167
describe un pellet o una barra sólida que comprende una composición de un fotocatalizador combinado con un dopante
y un pigmento tal como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o NiFe_2O_4 . La US 2003/0066458 se refiere a gránulos de pigmento que
comprenden una mezcla de al menos un pigmento seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de óxidos
de hierro y dióxido de titanio.

35 **[0004]** La WO 2006/000565 describe un pavimento compuesto que comprende una capa de cimentación, una capa
intermedia que comprende una resina y un material de refuerzo y una capa de superficie que comprende una
composición de cemento fotocatalítico. La JP 2004-130156 se refiere a un gránulo de soporte de un fotocatalizador que
comprende un soporte granular hecho de un soporte hecho de cerámica y un cuerpo hueco inorgánico, depositándose
40 un fotocatalizador sobre el soporte granular. La JP 2004-161978 describe partículas coloidales de sílice y partículas de
pigmento recubiertas con fotocatalizador. La WO 01/053228 describe la fabricación de granulados de pigmento que
contienen agentes aglomerantes, de dispersión y mojantes, un componente de sílice y una sal alifática mediante secado
por pulverización, extrusión, compactación y técnicas similares para obtener partículas de pigmento conformadas con
acrecentadas propiedades de coloración y reducción de la eflorescencia y con una reducida tendencia a ampollarse.
45 Procedimientos de fabricación de granulados son adicionalmente conocidos por los documentos DE-A1 29 40 156, EP-
A2 0 191 278, DE-A1 36 19 363, p. ej.

[0005] DE- A1 39 18 694, EP- A1 0 567 882, EP- A1 0 657 511, US 6.562.120, US 2004/0040469 y EP- A1 16 20 512.

50 **[0006]** La WO 01/71121 A1 se refiere a gránulos para techos que comprenden: una pluralidad de gránulos recubiertos
para techos, incluyendo cada uno de dichos gránulos recubiertos para techos un gránulo inorgánico y un recubrimiento
aplicado sobre una superficie exterior de dicho gránulo inorgánico, incluyendo dicho recubrimiento una cantidad de un
aglomerante de silicato suficiente para unir dicho recubrimiento a dicho gránulo inorgánico, e incluyendo dicho
recubrimiento una pluralidad de partículas fotocatalíticas. Así, sigue habiendo necesidad de materiales adecuados para
55 introducir actividad fotocatalítica en el seno de materiales de construcción o en la superficie de los mismos.

[0007] Un objetivo de la presente invención es el de aportar un granulado que pueda ser incorporado a un material de
construcción tal como cemento, hormigón, mortero, caliza o yeso y un granulado que pueda ser aplicado sobre un
material de construcción en forma de un recubrimiento o pintura basado en agua. Otro objetivo de la presente invención
es el de aportar un granulado para reducir la acumulación y el crecimiento de microorganismos y sustancias
60 medioambientalmente contaminantes en los materiales de construcción y para así reducir la tendencia al ensuciamiento
de estos materiales, manteniendo al mismo tiempo el brillo del color. Otro objetivo es el de aportar un granulado para
reducir la concentración de sustancias medioambientalmente contaminantes en el medio ambiente y para así mejorar la
calidad del aire y del agua en forma de un efecto antiesmog. Otro objetivo de la presente invención es el de aportar un

granulado para la coloración de materiales de construcción que combine unas excelentes propiedades de coloración con una actividad fotocatalítica. Otro objetivo es el de aportar un granulado que sea altamente concentrado, que permita lograr ahorros en materia de costes y que sea fácil de manipular.

5 **[0008]** Estos y otros objetivos de la presente invención pueden ser alcanzados por un granulado como el que se describe en la presente invención, que comprende al menos un material particulado inorgánico, en donde las partículas del material particulado inorgánico son un pigmento inorgánico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cromo y/o negro de carbón, estando las partículas del material
10 particulado inorgánico al menos parcialmente recubiertas con un compuesto fotocatalíticamente activo, en donde el compuesto fotocatalíticamente activo representa de un 20 a un 60% en peso del peso total del granulado, y en donde el material granulado es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de granulados de pulverización, granulados de compactación, briquetas, tabletas o pellets.

15 **[0009]** En una realización de la presente invención las partículas del material particulado inorgánico del granulado están parcialmente recubiertas con el compuesto fotocatalíticamente activo. En otra realización las partículas del material particulado inorgánico del granulado están completamente recubiertas con el compuesto fotocatalíticamente activo. El granulado puede adicionalmente comprender aditivos y/u otro material particulado inorgánico en forma de una carga tal como yeso, cemento, mortero, caliza u hormigón y materiales similares. El granulado se realiza preferiblemente para ser
20 mezclado con el material de construcción en cualquier proporción deseada para lograr la deseada actividad fotocatalítica. Además, el granulado preferiblemente se realiza para ser mezclado con el material de construcción a colorear en cualquier proporción deseada para lograr la deseada actividad fotocatalítica y el color deseado. Adicionalmente, el granulado preferiblemente se realiza para ser aplicado sobre el material de construcción en forma de un recubrimiento o pintura basado en agua para lograr la deseada actividad fotocatalítica.

25 **[0010]** El granulado de un ejemplo de realización de la presente invención comprende partículas de un material particulado inorgánico que son un pigmento inorgánico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cromo y/o negro de carbón, recubierto con un compuesto fotocatalíticamente activo, y preferiblemente con dióxido de titanio, para introducir actividad fotocatalítica ya sea en el seno o bien en la
30 superficie de materiales de construcción.

[0011] El uso de un granulado que tiene actividad fotocatalítica proporciona una serie de propiedades mejoradas. Ante todo hay que señalar que el granulado inventivo proporciona una excelente actividad fotocatalítica al ser incorporado a un material de construcción tal como cemento, hormigón, mortero, caliza o yeso y materiales similares. Además, el granulado proporciona una excelente actividad fotocatalítica al ser aplicado a un material de construcción en forma de
35 un recubrimiento o pintura basado en agua. Sorprendentemente se ha constatado que el granulado que comprende el material particulado inorgánico recubierto con el compuesto fotocatalíticamente activo puede tener un efecto sinérgico, es decir que la mezcla presenta una actividad fotocatalítica acrecentada o al menos una actividad constante por espacio de un prolongado periodo de tiempo al estar aplicada a materiales de construcción en forma de recubrimientos o pinturas basados en agua o al estar incorporada a materiales de construcción tales como caliza, yeso, hormigón, mortero o cemento y materiales similares. Además, el granulado inventivo proporciona excelentes propiedades de
40 coloración cuando pigmentos inorgánicos se usan como material particulado inorgánico y se incorporan a estos materiales de construcción o recubrimientos y pinturas basados en agua. Esto redundará en una reducida acumulación y un reducido crecimiento de microorganismos y sustancias medioambientalmente contaminantes, y la tendencia al ensuciamiento de estos materiales de construcción se ve reducida, mientras que el brillo del color se mantiene por espacio de un más prolongado periodo de tiempo. Además, la reducción de la concentración de sustancias medioambientalmente contaminantes en el medio ambiente redundará en una mejorada calidad del aire y del agua y produce un efecto antiesmog.

50 **[0012]** El pigmento que va en el granulado es altamente concentrado, y por consiguiente no tienen que almacenarse grandes cantidades de material. El granulado permite además ahorrar costes, puesto que no son necesarios silos adicionales para almacenar distintos tipos de cemento, es decir, de cemento con y sin el compuesto fotocatalíticamente activo. Adicionalmente, el granulado ofrece la ventaja de que con el mismo se impide la formación de polvo y el granulado es fácil de manipular y puede ser añadido en la proporción deseada a un material de construcción tal como cemento, hormigón, mortero, caliza y/o yeso y a recubrimientos o pinturas basados en agua, y el granulado está
55 presente en una cantidad suficiente para alcanzar la deseada actividad fotocatalítica. Además, el granulado ofrece la ventaja de que puede ser incorporado a un material de construcción o aplicado a un material de construcción en forma de un recubrimiento o pintura basado en agua.

60 **[0013]** Según la presente invención, la expresión "material particulado inorgánico" se refiere a una partícula inorgánica que es un pigmento inorgánico. En otra realización el material particulado inorgánico comprende una mezcla de un pigmento inorgánico y otro material particulado inorgánico tal como cemento, hormigón, mortero, caliza y yeso o mezclas de los mismos.

- 5 **[0014]** Las partículas del material particulado inorgánico en forma de un pigmento inorgánico son preferiblemente polvo de pigmento y/o torta de filtro de pigmento. El pigmento inorgánico se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de un óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cromo y/o negro de carbón o mezclas de los mismos. Se prefieren como pigmentos inorgánicos preferiblemente óxidos de hierro tales como óxido de hierro amarillo, óxido de hierro rojo, óxido de hierro negro tal como goetita, hematita y magnetita, así como mezclas de los mismos. En una realización se prefiere un pigmento inorgánico recubierto al menos parcialmente con un compuesto fotocatalíticamente activo. En otra realización se prefiere un pigmento inorgánico completamente recubierto con un compuesto fotocatalíticamente activo.
- 10 **[0015]** Los pigmentos de óxido de hierro pueden tener un tamaño de partículas que vaya desde 0,01 hasta 100 micras y pueden tener una superficie específica que vaya desde aproximadamente 5 hasta 200 m²/g. Son ejemplos de partículas de óxido de hierro adecuadas para el granulado de la presente invención óxidos de hierro que son suministrados comercialmente por la firma Rockwood, tales como Ferroxide® amarillo 48, Ferroxide® 49 (óxidos de hierro amarillos), Ferroxide® rojo 212 (óxido de hierro rojo), Ferroxide® negro 77 (óxido de hierro negro) o AC2544P (óxido de hierro amarillo transparente). El tamaño medio de partículas para los amarillos Ferroxide® es de 100 x 500 nm, y tanto para el óxido de hierro rojo como para el óxido de hierro negro el tamaño de partículas es de 90 - 100 nm, mientras que el óxido transparente tiene un tamaño de partículas de 10 x 100 nm.
- 20 **[0016]** Los granulados según la presente invención pueden comprender las partículas del material particulado inorgánico en cantidades de hasta aproximadamente un 80% en peso, preferiblemente de poco más o menos un 20 a un 80% en peso, más preferiblemente de poco más o menos un 40 a un 80% en peso, y con la máxima preferencia de aproximadamente un 60 a un 80% en peso del peso total del granulado.
- 25 **[0017]** Según la presente invención, la expresión "compuesto fotocatalíticamente activo" se refiere a una partícula que es capaz de presentar una función fotocatalítica activada por agua y/o radiación, tal como la luz U.V. o visible, para impedir una acumulación y un crecimiento de microorganismos tales como hongos, musgo, liquen y organismos algoides en los materiales de construcción, que de otra manera conducirían al ensuciamiento del material. Los materiales de construcción están también expuestos a sustancias medioambientalmente contaminantes tales como benceno, compuestos orgánicos volátiles, pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos u óxidos de nitrógeno debido a los gases de escape de los automóviles o a los desechos industriales. Los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son dos de las principales sustancias medioambientalmente contaminantes. En particular, estos compuestos son peligrosos puesto que inician la formación de sustancias contaminantes secundarias. Los NO_x y los VOCs son también llamados precursores de ozono puesto que la mayor parte de la formación del ozono troposférico se produce cuando los NO_x y los VOCs reaccionan en la atmósfera en presencia de luz solar y monóxido de carbono. Además, la reacción de los NO_x y los VOCs en presencia de luz solar ocasiona el smog fotoquímico que contiene, *inter alia*, nitrato de peroxiacetilo (PAN), que es una importante forma de contaminación del aire, especialmente en el verano. Los niños, las personas con enfermedades pulmonares tales como el asma y las personas que trabajan o hacen esfuerzos físicos al aire libre son susceptibles de sufrir los efectos adversos del smog fotoquímico tales como daños del tejido pulmonar y una reducción de la función pulmonar. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), por ejemplo, se derivan de la combustión incompleta de materiales orgánicos tales como carbón, petróleo, fueloil, madera, etc. Como ha quedado demostrado en varios trabajos experimentales, los PAH presentan actividad mutagénica y carcinogénica, y además, varios contaminantes tales como la fenantroquinona pueden conducir a un cambio del color de los materiales de construcción.
- 30 **[0018]** Al verse expuestas por ejemplo al agua y/o a la luz solar, tales sustancias medioambientalmente contaminantes pueden ser oxidadas en presencia de un compuesto fotocatalíticamente activo, lo cual produce radicales y/u otras especies activas que interactúan con los contaminantes. Esto redundaría en reacciones de degradación o descomposición de estas moléculas, y así p. ej. los gases de óxido de nitrógeno son oxidados siendo así convertidos en nitratos, y así pueden verse considerablemente reducidas las concentraciones de tales contaminantes. Así, la concentración de estas sustancias en los materiales de construcción se ve reducida, lo cual redundaría en un mantenimiento del brillo del color por espacio de un prolongado periodo de tiempo, y además en una reducción de la concentración de sustancias medioambientalmente contaminantes en el medio ambiente. Así puede verse mejorada la calidad del aire, lo cual redundaría en un efecto antismog.
- 35 **[0019]** El compuesto fotocatalíticamente activo puede ser cualquier compuesto que sea capaz de oxidar sustancias medioambientalmente contaminantes o de impedir el crecimiento y la acumulación de microorganismos en presencia de radiación tal como la radiación U.V. o la luz visible, o incluso en presencia de humedad. Preferiblemente, el compuesto fotocatalíticamente activo a usar comprende uno o una combinación de dos o más óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y/o sulfuros metálicos. Más preferiblemente, el compuesto fotocatalíticamente activo es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un óxido de titanio tal como dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, óxidos de hierro reactivos tales como óxido de hierro (II), titanato de estroncio, óxido de tungsteno y dióxido de estaño, o mezclas de los mismos.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

- 5 **[0020]** En particular se prefieren óxidos de titanio tales como dióxido de titanio, que presenta una alta actividad fotocatalítica combinada con estabilidad química y ausencia de toxicidad. El granulado de una realización de la presente invención comprende dióxido de titanio principalmente en forma de anatasa, es decir que pequeñas cantidades pueden también estar en forma de brookita y/o rutilo. Por ejemplo, los adecuados recubrimientos de dióxido de titanio comprenden al menos un 10% en peso de estructura de anatasa, preferiblemente al menos un 25% en peso, más preferiblemente al menos un 50% en peso, y con la máxima preferencia al menos un 80% en peso, con referencia al peso total de dióxido de titanio, en donde el dióxido de titanio es al menos parcialmente cristalino, preferiblemente en forma de nanocristalitos.
- 10 **[0021]** Una cristalinidad preferida del dióxido de titanio está situada dentro de la gama de valores que va desde un 10 hasta un 100% en peso, preferiblemente es de entre un 20 y un 100% en peso, más preferiblemente es de más de un 30% en peso, y con la máxima preferencia es de más de un 50% en peso, sobre la base del peso total del dióxido de titanio. Debido a su gran superficie específica y a su alta actividad fotocatalítica, las realizaciones preferidas de la presente invención comprenden dióxido de titanio en dimensiones nanométricas con unos tamaños de partículas de 15 menos de 300 nm, preferiblemente de entre 1 y 200 nm, y con la máxima preferencia de entre 1 y 100 nm, y con una superficie específica que va desde aproximadamente 5 hasta 350 m²/g y que más preferiblemente está situada entre 50 y 250 m²/g.
- 20 **[0022]** Los granulados según la presente invención comprenden el compuesto fotocatalíticamente activo en cantidades que van desde aproximadamente un 20 hasta un 60% en peso, y más preferiblemente desde poco más o menos un 20 hasta un 40% en peso del peso total del granulado.
- 25 **[0023]** El recubrimiento de las partículas del material particulado inorgánico con un compuesto fotocatalíticamente activo puede fabricarse mediante un procedimiento como el descrito en la copendiente solicitud de la solicitante N° PCT/EP2006/068245 WO 2008/055542, en donde una dispersión de pigmento inorgánico tal como óxido de hierro es mezclada con una solución acuosa de al menos una sal metálica tal como sal de titanilo (sulfato de titanilo, cloruro de titanio u oxalato de titanilo) y se precipita un compuesto fotocatalíticamente activo tal como dióxido de titanio sobre dicha partícula de pigmento inorgánico añadiendo un álcali, en el donde el óxido metálico se precipita al menos parcialmente. Finalmente, la partícula de pigmento inorgánico recubierta con el compuesto fotocatalíticamente activo es aislada de la 30 mezcla de reacción por ejemplo mediante filtración y posterior lavado y secado a bajas temperaturas.
- 35 **[0024]** Los adecuados solventes o mezclas de solventes para la dispersión de pigmento inorgánico pueden comprender agua y solventes orgánicos tales como alcohol o un hidrocarburo y cualesquiera mezclas de los mismos. El álcali para precipitar el compuesto fotocatalíticamente activo sobre la partícula de pigmento inorgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de una solución acuosa de hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, hidróxido de magnesio, hidróxido amónico o mezclas de los mismos. La concentración de la solución es con preferencia relativamente alta pero puede seleccionarse dentro de cualquier gama de concentraciones. Con los pigmentos inorgánicos recubiertos pueden entonces formarse granulados según la presente invención.
- 40 **[0025]** Según la presente invención, las partículas del material particulado inorgánico están al menos parcialmente recubiertas con un compuesto fotocatalíticamente activo, lo cual significa que la superficie está al menos parcialmente cubierta con el compuesto fotocatalíticamente activo. El compuesto fotocatalíticamente activo puede estar aleatoriamente distribuido sobre la superficie del material particulado inorgánico, p. ej. en forma de manchas cristalinas más o menos densamente distribuidas, y preferiblemente en forma de cristalitos nanométricos de dióxido de titanio o de 45 otros compuestos fotocatalíticamente activos. Como alternativa, a más altos niveles de carga el compuesto fotocatalíticamente activo puede también formar mayores áreas de material cristalino sobre la superficie de la partícula de soporte, hasta cubrirla prácticamente por completo. En realizaciones preferidas está cubierto con el compuesto fotocatalíticamente activo entre un 10 y un 100% de la superficie de la partícula de un material particulado inorgánico, y preferiblemente entre un 30 y un 100%, más preferiblemente entre un 50 y un 100% y con la máxima preferencia entre un 70 y un 100% de la superficie de la partícula de un material particulado inorgánico está cubierto con el compuesto 50 fotocatalíticamente activo.
- 55 **[0026]** Según la presente invención, "granulado" significa todo material cuyo tamaño medio de grano en comparación con el material en bruto ha sido incrementado mediante un paso de procesamiento, como p. ej. una operación de conformación. Así, el vocablo "granulados" comprende a los miembros del grupo que consta de granulados de pulverización y granulados de compactación, así como, por ejemplo, productos resultantes de un tratamiento con humedad con subsiguiente curado y pulverización y productos obtenidos mediante pasos de procesamiento en seco o esencialmente en seco que redundan en la obtención de productos secos que tienen un contenido de humedad residual de hasta aproximadamente un 10% en peso. Son ejemplos de tales productos procesados los miembros del grupo que 60 consta de granulados, briquetas, tabletas, pellets y otros, en donde las partículas del material particulado inorgánico están recubiertas con al menos un compuesto fotocatalíticamente activo.
- [0027]** Los granulados han venido siendo usados industrialmente a gran escala durante décadas, debido a sus considerables ventajas en comparación con los polvos, las pastas y formas similares, y están también aceptados para el

procesamiento de pigmentos. Sin embargo, la experiencia adquirida con los granulados en otros sectores no puede simplemente ser trasladada sin más a los granulados que tienen actividad fotocatalítica, puesto que granulados que parecen casi perfectamente adecuados a menudo resultan ser inadecuados por varias razones.

5 **[0028]** Los granulados requieren principalmente dos características contrarias que son la estabilidad o solidez mecánica por un lado, y unas buenas propiedades de dispersión en el medio seleccionado por el otro lado. Para la mayor parte de los granulados preparados se logra una excelente solidez, que impide la destrucción de los granulados durante el envasado y el transporte, por ejemplo, y además restringe la formación de polvo. Sin embargo puede verse perjudicada la dispersión en el medio seleccionado, lo cual redundaría, contrariamente a lo deseado, en una inhomogénea actividad fotocatalítica e intensidad de la actividad fotocatalítica.

10 **[0029]** Por otro lado, los granulados que aportan buenas propiedades de dispersión son a menudo demasiado blandos y se desintegran antes de ser incorporados a un material de construcción tal como cemento o un recubrimiento o pintura basado en agua. Esto puede redundar en una incrementada producción de polvo, en residuos en el envase, en una reducida fluidez y, en correspondencia con ello, frecuentemente en dosificaciones incorrectas.

15 **[0030]** La solidez del granulado la proporcionan grandes fuerzas de adherencia y depende principalmente de la naturaleza del aglomerante y de la cantidad del mismo, y/o de la presión aplicada para su conformación durante la fabricación del granulado. Por otro lado, las propiedades de dispersión se ven influenciadas, p. ej., por la calidad de la molienda antes de la granulación, por la energía mecánica aportada en la fabricación y por agentes dispersantes, que reducen las fuerzas de adherencia del granulado seco durante la incorporación a un material de construcción o a un recubrimiento o pintura basado en agua. Sin embargo, unos incrementados contenidos de tales aditivos pueden redundar en una respectiva reducción de la concentración de pigmento, y por consiguiente está limitada la adición de aditivos. Tales aditivos no deberían modificar desventajosamente las propiedades del material seleccionado, y por lo tanto hay que evaluar muy detenidamente si las ventajas de un aditivo pesan más que las posibles desventajas.

20 **[0031]** Los aditivos que pueden integrarse en la presente invención son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un aglomerante, agente dispersante, agente de desintegración, sílice, componente de sílice y/o sal alifática, o una combinación de cualesquiera de estos aditivos. Los aditivos según esta invención pueden opcionalmente incluir un aglomerante y/o agente dispersante tal como polialquilenglicoles, polímeros en bloques de óxido de propileno/óxido de etileno, poliacrilatos, polímeros de estireno y ácido sulfónico, copolímeros de estireno y ácido sulfónico y monómeros alfa, beta-etilénicamente insaturados, hidroxicarboxilatos, sulfonato de polietileno, copolímeros de ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y olefinas de cadena recta, sulfonatos de hidrocarburos aromáticos de alto rendimiento y sus condensados con formalina, ligninsulfonato, alquilbencenosulfonato sódico, condensados de nonilfenol-óxido de etileno, di-octilsulfosuccinatos, sales de condensados de sulfonato de naftaleno-formalina y sales de condensados de sulfonato de melamina-formalina, lactosa y azúcar y sustancias similares. Otro componente para el granulado inventivo es el vidrio soluble, y especialmente el vidrio soluble potásico, que actúa como aglomerante y agente espesante al ser añadido a la mezcla de partida para la granulación. También puede usarse en la presente invención sílice, preferiblemente en forma de sílice particulada y/o alumosilicato particulado. Otra clase de aditivos útiles que pueden ser usados en la presente invención son las sales de ácidos grasos de cadena larga. Los ácidos grasos adecuados pueden ser saturados o insaturados y comprenden a los ácidos grasos de C₁₂ a C₁₈.

30 **[0032]** Pueden usarse agentes de desintegración tales como derivados de celulosa que comprenden a la celulosa nativa y/o esférica, dextranos y/o polivinilpirrolodina reticulada. Además, en una realización especialmente preferida se usan jabones, como por ejemplo jabones blandos y jabones potásicos, siendo especialmente preferidos los jabones potásicos basados en aceite vegetal.

35 **[0033]** Sin embargo, los aditivos se eligen de forma tal que el granulado quede en suspensión y/o quede dispersado completamente y con suficiente rapidez en el material de construcción o en los recubrimientos y pinturas basados en agua a aplicar sobre materiales de construcción. A este respecto, también juegan un papel el tipo de material particulado inorgánico, el proceso de granulación y los adicionales pasos de procesamiento, de manera que la mezcla adecuada en cada caso se determina por medio de correspondientes simples ensayos.

40 **[0034]** Los aditivos del presente granulado pueden representar de aproximadamente un 0,1 un 10% en peso, y preferiblemente de poco más o menos un 2 a un 5% en peso del peso total del granulado.

45 **[0035]** Como componente adicional, el granulado inventivo puede también comprender otras partículas de un material particulado inorgánico en calidad de carga, que puede mezclarse con las partículas del material particulado inorgánico recubiertas con el compuesto fotocatalíticamente activo.

50 **[0036]** Las partículas de un material particulado inorgánico en forma de una carga de la presente invención se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de caliza, yeso, cemento, hormigón, mortero o mezclas de los mismos. Realizaciones preferidas comprenden una carga en cantidades de hasta un 80% en peso, siendo más preferidas las cantidades que van desde aproximadamente un 60 hasta un 80% en peso del peso total del granulado.

[0037] Los granulados que tienen actividad fotocatalítica pueden ser usados para introducir actividad fotocatalítica en todos los materiales de construcción que se usen en el interior y/o en el exterior de un edificio. Los granulados que tienen actividad fotocatalítica pueden también ser usados para la coloración de todos los materiales de construcción que se usen en el interior y/o en el exterior de un edificio, donde también se desee actividad fotocatalítica. Preferiblemente, los granulados se usan en materiales de construcción basados en cemento, hormigón, yeso, mortero y/o caliza, o en recubrimientos o pinturas basados en agua a aplicar sobre materiales de construcción, donde deba restringirse la acumulación y el crecimiento de microorganismos tales como hongos, musgo, liquen, organismos algoides y organismos similares, reduciendo así el ensuciamiento del material mientras que se mantiene el brillo del color del material de construcción. El granulado puede también ser usado para introducir actividad fotocatalítica en un material de construcción tal como cemento, hormigón, yeso, mortero y/o caliza o mezclas de los mismos o en recubrimientos y pinturas basados en agua a aplicar sobre materiales de construcción para reducir la concentración de sustancias medioambientalmente contaminantes en el medio ambiente y para así mejorar la calidad del aire y del agua. El uso del granulado de la presente invención es por lo tanto especialmente preferido para introducir actividad fotocatalítica en el seno o en la superficie de materiales de construcción, para reducir la tendencia al ensuciamiento y/o para mantener el brillo del color en el material de construcción por espacio de un prolongado periodo de tiempo y/o para reducir la concentración de sustancias medioambientalmente contaminantes en el medio ambiente.

[0038] Por ejemplo, cuando se usen los granulados de la presente invención en materiales de construcción o pinturas, éstos pueden ser adecuados para una altamente eficaz descomposición fotocatalítica de sustancias que contaminen el aire, y en particular de óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Asimismo, con el uso de los granulados de la presente invención como fotocatalizadores para degradar los NO_x y/o los VOCs, se ve significativamente reducida la producción de NO_2 que regularmente tiene lugar durante la degradación del NO. Ha sido medida y se ha observado que es limitada con estos materiales fotocatalíticos la producción de ozono que puede tener lugar durante la irradiación con luz UV y visible en presencia de NO_x . Sin pretender que ésta sea la única teoría válida, se cree que al tener lugar su exposición a la luz solar, las sustancias contaminantes que son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) pueden ser desintegradas en presencia del granulado inventivo, lo cual produce radicales y/u otras especies activas que interactúan con los contaminantes. Esto redundará en reacciones de degradación o descomposición de estas moléculas, y así p. ej. los gases de óxido de nitrógeno pueden ser oxidados para ser así convertidos en nitratos, y las concentraciones de tales contaminantes pueden verse considerablemente reducidas.

[0039] Los granulados de la presente invención pueden ser fabricados por métodos convencionales.

[0040] Según la invención, la fabricación del granulado comprende un paso de recubrir las partículas del material particulado inorgánico con al menos un compuesto fotocatalíticamente activo para acrecentar la actividad fotocatalítica de los materiales de construcción. Otro paso puede comprender la adición de al menos un aditivo seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un aglomerante, agente dispersante, agente de desintegración, agente mojante, sílice, componente de sílice y/o sal alifática. El procedimiento de la presente invención adicionalmente comprende un paso de granulación, tal como p. ej. un paso de formación del granulado mediante compactación, secado por pulverización, compresión, pelletización o briquetado, o bien mediante una combinación de cualesquiera de estos procesos. Preferiblemente se usan para la granulación procesos de pulverización (como p. ej. pulverización o secado en lecho fluidizado).

[0041] Según la invención, en todas las susodichas realizaciones de la invención la manipulación, la incorporación al material de construcción o a los recubrimientos y pinturas basados en agua, la actividad fotocatalítica, la densidad de color y aspectos similares pueden ser adicionalmente influenciados de manera ventajosa por la superficie del granulado que se trata antes de ser el mismo mezclado con los materiales de construcción. En particular, el granulado puede ser recubierto con un agente separador y/o un agente mojante. Estos agentes se eligen de forma tal que no redunden en una formación de agregados y una aglutinación del granulado en el envase, es decir que se eligen de forma tal que no sean demasiado higroscópicos, por ejemplo. Por otro lado, se desea que dichos agentes promuevan el mojado.

[0042] El uso de granulados durante la mezcla con materiales de construcción o recubrimientos y pinturas basados en agua corresponde a los habituales procedimientos conocidos.

EJEMPLO

[0043] Se fabricó un granulado con actividad fotocatalítica mediante el procedimiento de granulación por secado por pulverización usando un pigmento amarillo de óxido de hierro recubierto con TiO_2 fotocatalíticamente activo (preparado como se describe en la WO 2008/055542). Los granulados esféricos presentan un tamaño medio de partículas situado dentro de la gama de valores de 100 - 300 μm , no estando presentes granulados de más de 500 μm .

Composición del granulado:

[0044]

Sustancia	Porcentaje en peso
TiO ₂	23%
Óxido de hierro amarillo	73,5%
Aditivos	3,5%

5 **[0045]** Se preparó y se sometió a ensayo con respecto a la actividad de conversión de óxido de nitrógeno un bloque de hormigón coloreado mediante el uso de este granulado con actividad fotocatalítica. Se calculó que era de un 1,8% la concentración de TiO₂ sobre la concentración de cemento. Se observó una conversión de un 12,9% de NO, estando la conversión en NO₂ limitada a un 0,6%.

10 **[0046]** A efectos comparativos se preparó y se sometió a ensayo con respecto a la actividad de conversión de óxido nitrógeno un bloque de hormigón coloreado con un granulado sin componente fotocatalíticamente activo. No se observó conversión significativa alguna de NO y NO_x.

15 **[0047]** Los materiales de construcción mezclados con granulados fabricados de esta manera presentan una acrecentada actividad fotocatalítica o una actividad constante por espacio de un prolongado periodo de tiempo, y por consiguiente una reducida tendencia al ensuciamiento de los materiales de construcción. Al mismo tiempo, dichos
20 materiales de construcción estaban caracterizados por un color cuyo brillo se mantenía por espacio de un más prolongado periodo de tiempo. Esto fue confirmado mediante experimentos de intemperización al aire libre en los que se comparó la estabilidad a largo plazo del tono de color de una piedra de hormigón preparada con un cemento fotocatalíticamente activo (Italcementi TX) coloreado con un 3% (calculado sobre la base del cemento) de óxido de
25 hierro amarillo normal y de una piedra de hormigón preparada con un cemento normal y un 5% de óxido de hierro amarillo fotocatalíticamente activo (el contenido de óxido de hierro en la piedra se calculó que era de un 3% sobre la base del cemento). Como base para la comparación se eligió el valor b del sistema CIE-Lab que representa al más importante parámetro de color "amarillo". Tras una intemperización al aire libre durante 12 meses la piedra TX pigmentada presentaba una diferencia negativa delta b de -1,77 (es decir, una pérdida de brillo), mientras que la piedra preparada con el óxido de hierro amarillo fotocatalíticamente activo presenta incluso un ligero incremento de delta b: +0,27, es decir, un brillo ligeramente mejor o al menos no modificado.

REIVINDICACIONES

1. Material granulado que tiene actividad fotocatalítica y comprende al menos un material particulado inorgánico, en donde las partículas del material particulado inorgánico son un pigmento inorgánico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cromo y/o negro de carbón, estando las partículas del material particulado inorgánico al menos parcialmente recubiertas con un compuesto fotocatalíticamente activo, en donde el compuesto fotocatalíticamente activo representa de un 20 a un 60% en peso del peso total del granulado, y en donde el material granulado es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de granulados de pulverización, granulados de compactación, briquetas, tabletas o pellets.
2. El granulado de la reivindicación 1, en donde las partículas del material particulado inorgánico están completamente recubiertas con el compuesto fotocatalíticamente activo.
3. El granulado de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de hierro.
4. El granulado de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico incluye polvo de pigmento y torta de filtro de pigmento.
5. El granulado de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las partículas del material particulado inorgánico representan hasta un 80% en peso, preferiblemente de un 20 a un 80% en peso, más preferiblemente de un 40 a un 80% en peso, y con la máxima preferencia de un 60 a un 80% en peso, del peso total del granulado.
6. El granulado de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el compuesto fotocatalíticamente activo es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un (di)óxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, óxido de hierro (II), titanato de estroncio, óxido de tungsteno y dióxido de estaño o mezclas de los mismos.
7. El granulado de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el compuesto fotocatalíticamente activo comprende dióxido de titanio en forma de anatasa y/o rutilo.
8. El granulado de la reivindicación 7, en donde el dióxido de titanio es al menos parcialmente cristalino, estando preferiblemente en forma de nanocristalitos.
9. El granulado de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el compuesto fotocatalíticamente activo representa de un 20 a un 40% en peso del peso total del granulado.
10. El granulado de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además un aditivo seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de una carga, un aglomerante, un agente dispersante, un agente de desintegración, sílice, un componente de sílice y/o una sal alifática.
11. El granulado de la reivindicación 10, en donde el aditivo representa de un 0,1 a un 10% en peso, y preferiblemente de un 2 a un 5% en peso, del peso total del granulado.
12. Procedimiento de preparación de un granulado que tiene actividad fotocatalítica de una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho procedimiento el paso de recubrir al menos parcialmente las partículas del material particulado inorgánico con el compuesto fotocatalíticamente activo.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende además el paso de efectuar la adición de al menos un aditivo seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un aglomerante, agente dispersante, agente de desintegración, agente mojante, componente de sílice y/o sal alifática.
14. Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 13, que comprende además el paso de formar el granulado mediante compactación, secado por pulverización, pelletización, briquetado o una combinación de cualesquiera de estos procesos.
15. Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además el paso de recubrir el granulado con un agente de separación y/o agente mojante.
16. Uso del granulado de una de las reivindicaciones 1 a 11 para introducir actividad fotocatalítica en un material de construcción basado en cemento, hormigón, yeso y/o caliza, y en recubrimientos o pinturas basados en agua.
17. Uso del granulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para introducir actividad fotocatalítica en materiales de construcción basados en cemento, hormigón, yeso y/o caliza en forma de un recubrimiento o pintura basado en agua.

18. Material de construcción que tiene actividad fotocatalítica y se fabrica mediante el uso de un granulado de una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 5 19. El uso del material de construcción de la reivindicación 18 para reducir la concentración de sustancias medioambientalmente contaminantes en el medio ambiente.
20. El uso de la reivindicación 19, en donde las sustancias contaminantes son seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x) o compuestos orgánicos volátiles (VOCs).