

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 770**

21 Número de solicitud: 201400355

51 Int. Cl.:

C03C 17/22 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.04.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.06.2014

71 Solicitantes:

CAMARERO CERDÁN, Richard (100.0%)
C/ Del Mig, Nº 8
46910 Sedaví (Valencia) ES

72 Inventor/es:

CAMARERO CERDÁN, Richard

74 Agente/Representante:

ROMAGUERA MARTÍNEZ, Elena

54 Título: **Film polimérico de recubrimiento descontaminante y electrocrómico**

57 Resumen:

Film polimérico de naturaleza semirrígida y baja opacidad que contribuye a descontaminar el ambiente a través de la inclusión de partículas de Dióxido de Titanio, presentando propiedades fotocatalizadoras en el espectro de la luz visible. Permite recubrir superficies como ventanas, fijando el film a éstas, pudiendo ser retirado fácilmente. Se han previsto versiones en las que el film incorpora al menos una capa con propiedades electrocrómicas. Destinado al sector químico y la construcción.

ES 2 469 770 A1

DESCRIPCIÓN

FILM POLIMÉRICO DE RECUBRIMIENTO DESCONTAMINANTE Y ELECTROCRÓMICO

Sector de la técnica

La presente invención se encuentra comprendida dentro del sector químico y la construcción, especialmente en las áreas vinculadas al cuidado del medioambiente, más concretamente, al destinado a la mejora de la detoxificación ambiental y la eficiencia energética mediante el desarrollo de nuevos polímeros funcionales.

Antecedentes de la invención

En el estado del arte existen gran variedad de invenciones orientadas a ofrecer soluciones encaminadas a reducir el grado de contaminación ambiental, y otras encaminadas a controlar el paso a través de un cristal de la radiación solar, de esta forma, son conocidos cementos diseñados para atrapar la contaminación al incorporar en su composición dióxido de titanio, el resultado es un hormigón con actividad fotocatalítica descontaminante como el desarrollado a través del 7º Programa marco, bajo la denominación "Visible LIGHT Active PhotoCATalytic Concretes for Air pollution Treatment" "Light2CAT".

También son conocidas otras aplicaciones sobre un vidrio o cristal en donde se busca hacer a estos ultrahidrófilos mediante un efecto fotocatalítico, al objeto de lavar los contaminantes y depósitos adheridos a la superficie, para esto, se emplean preferentemente óxidos de titanio, este es el caso de la patente Japonesa JP-7-99425 del titular Toto Ltd. Se busca pues una protección de los rayos Ultravioleta evitando además que los cristales se ensucien, no se persigue que el bióxido de titanio actúe como fotocatalizador para descontaminar y este tendría un escaso efecto al no estar dopado, ya que solo sería activo en el espectro ultravioleta, difiriendo de la invención preconizada cuyo objeto es el de ejercer una acción descontaminante eficiente siendo además este recubrimiento un film sencillo de colocar sobre una superficie transparente y de carácter removible.

Son conocidos métodos para reducir la transmisión de la radiación solar en un acristalamiento como el descrito en la patente ES2010917 del titular Roy Gerald Gordon, si bien éste se basa en la integración al cristal con carácter permanente de una capa de siliciuro de titanio. Difiriendo de la invención preconizada en la que la

atenuación de la radiación solar se efectúa en la nuestra mediante la intervención de materias primas de comportamiento electrocrómico.

Es conocido la deposición sobre un sustrato transparente de vidrio de múltiples capas de dióxido de titanio, nitruro de silicio y dióxido de silicio al objeto de crear una
5 barrera que actúe sobre la radiación solar como la patente FR0552387 del titular Saint-Gobain Glass France, esta patente difiere claramente de la reivindicada puesto que el bloqueo de la radiación se realiza mediante materiales electrocrómicos y además en esta deposición se realiza mediante una pulverización por magnetrón, siendo pues no removible del cristal.

10 No son conocidos en el estado del arte ningún film de naturaleza removible que incorpore tanto medios para producir una detoxificación o descontaminación del ambiente, ni capacidad de atenuar la trasmisión de la radiación solar de modo regulable sin impedir el efecto de los medios detoxificantes, como el preconizado en esta invención.

15 **Objeto de la invención**

Dotar a la industria de un film polimérico flexible que permita ser adaptado a cualquier superficie plana transparente, como cristal o cualquier plástico transparente, como el polimetilmetacrilato entre otros, este film presenta capacidad
20 tanto de ser detoxificante como de poseer una regulación del paso de la radiación luminosa.

Descripción de la invención

La presente invención ofrece soluciones en el acristalamiento de diferentes superficies transparentes como cristales o plásticos. El film de recubrimiento tiene
25 propiedades que contribuyen a la descontaminación ambiental y de otro puede actuar regulando el paso de la luz sin impedir la actuación de la capa exterior detoxificante.

Una gran ventaja que ofrece esta invención es su posibilidad de recubrir cristales y otros elementos transparentes que ya se encuentran fabricados e instalados como,
30 por ejemplo, las superficies acristaladas de un edificio, pues su instalación se realiza con la sencilla adhesión del film sobre estos.

La presente invención preconiza un film formado por al menos dos capas con el que recubrir las superficies descritas, de una parte, este film presenta una primera capa expuesta al exterior del recinto donde se aplica el film que presenta propiedades fotocatalizadoras mediante la incorporación de TiO_2 en su fase anatasa con un tamaño de partículas entre 10 a 100nm y cuya activación se realiza con el dopado de elementos del grupo de los metales como Fe^{3+} , Mo^{5+} , Os^{3+} , Ru^{3+} , V^{4+} con niveles comprendidos desde un 0,1 % al 1% . Este dopado también es posible con el empleo de Nitrógeno o colorantes como rosa de bengala, clorofila, porfirinas o ftalocianinas a fin de disminuir con ellos su banda GAP y que el Dióxido de Titanio se active dentro del espectro de luz visible y no tan solo en el ultravioleta. Este dopaje se realiza mediante técnicas convencionales como Sol-gel, amonólisis o PLD. La deposición de la película del TiO_2 sobre la siguiente capa se realiza con técnicas convencionales como sinterizado, dip-coating, spin-coating, sputtering o pulverización.

Presenta una segunda capa que actúa como soporte estructural que contiene el Dióxido de Titanio en forma de película o disperso en ésta, el material constitutivo presenta transparencia y flexibilidad pudiendo emplearse plásticos convencionales como PMMA, PET, PEDOT o PANI el espesor de esta segunda capa se encuentra entre 100 y 800 micras. Su otra cara se fija al elemento a recubrir mediante las fuerzas de atracción electrostáticas entre el soporte estructural y el elemento a recubrir o mediante el empleo de adhesivos convencionales. Esto permite ser instalado fácilmente sobre el elemento a recubrir, como por ejemplo, en el acristalamiento de un edificio sin necesidad de instalar un vidrio tratado en el momento de su fabricación, bastando con adherir el film siendo además por tanto sencillo retirarlo si se precisa.

Se han previsto versiones en las que el film incorpora otras capas adicionales con propiedades electrocrómicas, esto le permite además de ofrecer confort o privacidad en donde se halla instalado, actuar como bloqueante de la radiación solar dentro de la estancia sin impedir que siga actuando la capa fotocatalizadora descrita. Esto es posible al incorporar tras el soporte estructural descrito al menos cinco capas que constituyen un film electrocrómico económico de nueva generación comprendiendo una capa que actúa de electrodo de activación y que presenta transparencia óptica empleando óxidos como el ITO, $\text{SnO}_3\text{-F}$ o polímeros como PEDT/PSS, una capa

formada por un polímero electrocrómico optando por los que se basan en los politiofenos como el PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)), PProDOT-Me2 (poli (3,4-propilendioxitiofeno) o basados en las polianilinas como el PoAnis-TSA (poli o-metioxanilina) dopado con ácido p-tolueno sulfónico al objeto de realizar las reacciones redox. Una capa formada por un líquido iónico responsable del transporte de las cargas compuesta por sales de litio como el LiClO4 o polímeros electrolitos como PVDF, PEO o PMMA que contienen iones Litio. Una capa que actúa como segundo electrodo de naturaleza análoga al primero y por último una capa de soporte cuyo material constitutivo presenta transparencia y flexibilidad pudiendo emplearse plásticos convencionales como PMMA, PET, PEDOT o PANI el espesor de esta segunda capa se encuentra entre 100 y 800 micras que se fija al elemento a recubrir mediante las fuerzas de atracción electrostáticas entre el soporte estructural y el elemento a recubrir o mediante el empleo de adhesivos convencionales.

Adicionalmente se puede incluir otra capa electrocrómica homóloga a la primera descrita situada nuevamente entre el líquido iónico conductor y el electrodo, esta capa con propiedades electrocrómicas está formada por polímeros complementarios a los anteriores, es decir si uno es transparente en el estado oxidado el otro lo será en el estado reducido, los polímeros complementarios son de uso convencional como Poli (ET2), PBEDOT-N-MeCz (poli (3,6-bis[2-[3,4-etilendioxi]tenil]-N-metil carbazole) o Poli (NNDMBP).

El film dispone de la fuente de alimentación y sistema de control convencional para el funcionamiento del conjunto electrocrómico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS:

Para la mejor comprensión de cuanto queda descrito en la presente memoria, se acompañan unos dibujos en los que, tan sólo a título de ejemplo se representa la presente invención.

La Figura 1 representa:

- (1) Recubrimiento de Dióxido de Titanio
- (2) Soporte protector

La Figura 2 representa:

- 5 (1) Recubrimiento de Dióxido de Titanio
- (2) Soporte protector
- (3) Electrodo
- (4) Polímero electrocrómico
- (5) Líquido iónico
- 10 (6) Electrodo
- (7) Soporte protector

La Figura 3 muestra:

- (1) Recubrimiento de Dióxido de Titanio
- 15 (2) Soporte protector
- (3) Electrodo
- (4) Polímero electrocrómico
- (5) Líquido iónico
- (8) Polímero electrocrómico
- 20 (6) Electrodo
- (7) Soporte protector

DESCRIPCIÓN DE UNA FORMA DE REALIZACIÓN PREFERENTE:

Se cita a modo de ejemplo una forma de realización preferida siendo independiente
25 del objeto de la invención los materiales empleados en la fabricación del film
polimérico de recubrimiento descontaminante y electrocrómico, los métodos de
aplicación y todos los detalles accesorios que puedan presentarse, siempre y cuando
no afecten a su esencialidad.

30 El film polimérico objeto de esta realización preferente está formado por siete capas:

Primeramente dispone de una primera capa encargada de realizar la detoxificación del ambiente (1) presenta propiedades fotocatalizadoras en el espectro de la luz visible al estar compuesta por Dióxido de Titanio en su fase anatasa con un tamaño de partículas entre 10 a 100nm cuya activación se realiza al estar dopado con elementos del grupo de los metales como Fe³⁺, Mo⁵⁺, Os³⁺, Ru³⁺, V⁴⁺ con niveles comprendidos desde un 0,1 % al 1%.

El dopaje se realiza mediante técnicas convencionales como Sol-gel, amonólisis o PLD; la deposición de la película del TiO₂ sobre la siguiente capa se realiza con técnicas convencionales como sinterizado, dip-coating, spin-coating, sputtering o pulverización.

Una segunda capa (2) que actúa como soporte estructural que contiene el Dióxido de Titanio en forma de película o disperso en ésta, el material constitutivo presenta transparencia y flexibilidad pudiendo emplearse plásticos convencionales como PMMA, PET, PEDOT o PANI el espesor de esta segunda capa se encuentra entre 100 y 800 micras.

El film dispone de medios para limitar o impedir el paso de la radiación luminosa al interior del recinto a recubrir sin impedir el normal funcionamiento del film descontaminante, esta particularidad le permite actuar como una persiana sin el bloqueo de la capa fotocatalizadora ya que las capas electrocrómicas se encuentran detrás, hecho que no ocurre en cristales o vidrios tratados en fábrica. De esta forma, estos medios comprenden:

Una capa que actúa de electrodo de activación (3) y que presenta transparencia óptica empleando óxidos como el ITO, SnO₃-F o polímeros como PEDT/PSS.

Una capa formada por un polímero electrocrómico (4) optando por los que se basan en los politiofenos como el PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)), PProDOT-Me₂ (poli(3,4-propilendioxitiofeno)) o basados en las polianilinas como el PoAnis-TSA (poli o-metioxanilina) dopado con ácido p-tolueno sulfónico al objeto de realizar las reacciones redox.

Una capa formada por un líquido iónico (5) responsable del transporte de las cargas compuesta por sales de litio como el LiClO₄ o polímeros electrolitos como PVDF, PEO o PMMA que contienen iones litio.

- 5 Una capa que actúa como segundo electrodo (6) de naturaleza análoga al primero.

Una capa de soporte (7) cuyo material constitutivo presenta transparencia y flexibilidad pudiendo emplearse plásticos convencionales como PMMA, PET, PEDOT o PANI el espesor de esta segunda capa se encuentra entre 100 y 800 micras que se fija al elemento a recubrir mediante las fuerzas de atracción electrostáticas entre el soporte estructural y el elemento a recubrir o mediante el empleo de adhesivos convencionales.

10

El film dispone de la fuente de alimentación y sistema de control convencional para el funcionamiento del conjunto electrocrómico.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Recubrimiento de los destinados a la descontaminación ambiental **caracterizado** por constituir un film removible de naturaleza semirrígida y baja opacidad que dispone de al menos dos capas, donde la primera capa (1) se encuentra expuesta frente al medio que se pretende descontaminar, presenta propiedades fotocatalizadoras en el espectro de la luz visible al estar compuesta por Dióxido de Titanio en su fase anatasa con un tamaño de
- 10 partículas entre 10 a 100nm cuya activación se realiza al estar dopado con elementos del grupo de los metales como Fe³⁺, Mo⁵⁺, Os³⁺, Ru³⁺, V⁴⁺ con niveles comprendidos desde un 0,1 % al 1% ; el dopaje se realiza mediante técnicas convencionales como Sol-gel, amonólisis o PLD; la deposición de la película del TiO₂ sobre la siguiente capa se realiza con técnicas
- 15 convencionales como sinterizado, dip-coating, spin-coating, sputtering o pulverización; una segunda capa (2) que actúa como soporte estructural que contiene el Dióxido de Titanio en forma de película o disperso en ésta, el material constitutivo presenta transparencia y flexibilidad pudiendo emplearse plásticos convencionales como PMMA, PET, PEDOT o PANI el espesor de esta segunda capa se encuentra entre 100 y 800 micras; su otra cara se fija al elemento a recubrir mediante las fuerzas de atracción electrostáticas entre el soporte estructural y el elemento a recubrir o mediante el empleo de adhesivos convencionales.
- 20
- 25 2. Recubrimiento de acuerdo a la reivindicación 1 **caracterizado** por que el dopado del Dióxido de Titanio se realiza mediante colorantes como rosa de bengala, clorofila, porfirinas o ftalocianinas.
- 30 3. Recubrimiento de acuerdo a la reivindicación 1 **caracterizado** por que el dopado del Dióxido de Titanio se realiza mediante Nitrógeno para disminuir su banda GAP.
4. Recubrimiento de acuerdo a las reivindicaciones de la 1 a la 3 **caracterizado** por disponer de medios para limitar o impedir el paso de la radiación luminosa al interior del recinto a recubrir sin impedir el normal funcionamiento del film descontaminante al incorporar tras el soporte

estructural del Dióxido de Titanio al menos 5 capas que constituyen un film electrocrómico convencional comprendiendo una capa que actúa de electrodo de activación (3) y que presenta transparencia óptica empleando óxidos como el ITO, SnO₂-F o polímeros como PEDT/PSS, una capa formada por un polímero electrocrómico (4) optando por los que se basan en los politiofenos como el PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)), PProDOT-Me₂ (poli (3,4-propilendioxitiofeno) o basados en las polianilinas como el PoAnis-TSA (poli o-metioxanilina) dopado con ácido p-tolueno sulfónico al objeto de realizar las reacciones redox; una capa formada por un líquido iónico (5) responsable del transporte de las cargas compuesta por sales de litio como el LiClO₄ o polímeros electrolitos como PVDF, PEO o PMMA que contienen iones litio ; una capa que actúa como segundo electrodo (6) de naturaleza análoga al primero ; una capa de soporte (7) cuyo material constitutivo presenta transparencia y flexibilidad pudiendo emplearse plásticos convencionales como PMMA, PET, PEDOT o PANI el espesor de esta segunda capa se encuentra entre 100 y 800 micras que se fija al elemento a recubrir mediante las fuerzas de atracción electrostáticas entre el soporte estructural y el elemento a recubrir o mediante el empleo de adhesivos convencionales.

5. Recubrimiento de acuerdo a la reivindicación 4 **caracterizado** por disponer de una capa adicional constituida por un polímero electrocrómico (8), esta capa es homóloga a la capa del primer polímero (4) que forma el film, está formada por polímeros complementarios a los anteriores, es decir, si uno es transparente en el estado oxidado el otro lo será en el estado reducido, los polímeros complementarios son de uso convencional como Poli (ET₂), PBEDOT-N-MeCz (poli (3,6-bis[2-[3,4-etilendioxi]tenil]-N-metil carbazole) o Poli (NNDMBP).

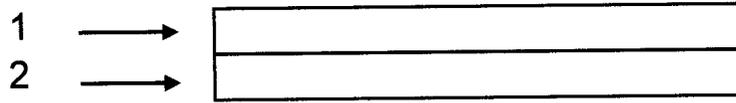


Figura 1

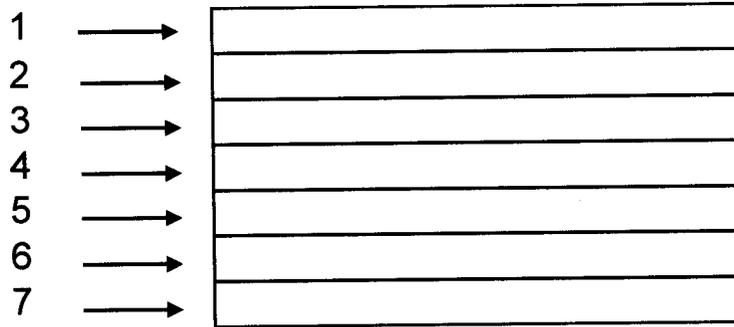


Figura 2

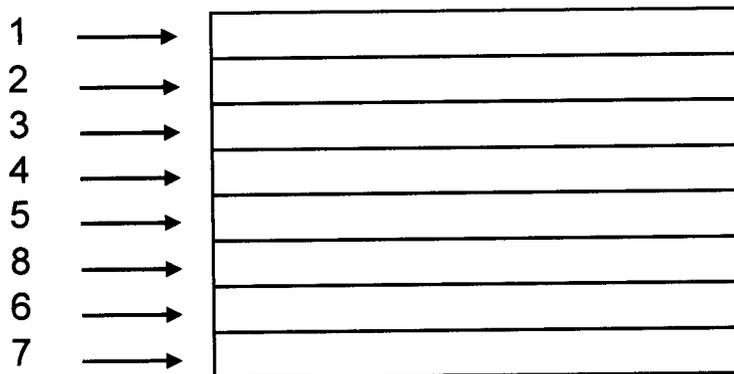


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201400355

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.04.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C03C17/22** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2007110919 A1 (BALLHORN REINHARD et al.) 17.05.2007, resumen; reivindicaciones 1,6,8,10,13,16,17.	1-3
A	EP 2418238 A1 (SIRAP GEMA SPA) 15.02.2012, todo el documento.	1-5
A	SU S. et al, Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity, Synthetic metals 114, páginas 147-153, (2000).	1-5
A	US 2005237594 A1 (HO KUO-CHUAN et al.) 27.10.2005, todo el documento.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.06.2014

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.06.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4 y 5	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 4 y 5	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007110919 A1 (BALLHORN REINHARD et al.)	17.05.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un recubrimiento que consta de una primera capa compuesta por dióxido de Titanio en su fase anatasa dopado con metales depositado sobre una segunda capa formada por plásticos convencionales como por ejemplo polietileno tereftalato (PET).

El documento D1 divulga un recubrimiento fotocatalítico formado por una capa de un polímero que puede ser polietileno tereftalato entre otros recubierta de partículas de dióxido de Titanio en fase anatasa dopado con metales.

Por lo tanto, a la vista de dicho documento, las reivindicaciones 1 a 3 de la presente solicitud no tienen novedad ni actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones dependientes 4 y 5 relativas a la adición a dicho recubrimiento de capas adicionales que constituyen una película electrocrómica convencional, no se ha encontrado en el estado de la técnica ningún documento que divulgue un recubrimiento como el descrito en la invención y que incorpore adicionalmente una película electrocrómica y por tanto dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).