

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 516 702**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/16** (2006.01)

**B05D 3/02** (2006.01)

**C04B 28/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2008 E 08797127 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2237899**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento fotocatalíticas**

30 Prioridad:

**30.01.2008 US 22823**

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

**31.10.2014**

73 Titular/es:

**CRISTAL USA INC. (100.0%)  
20 Wight Avenue, Suite 150  
Hunt Valley, MD 21030, US**

72 Inventor/es:

**STRATTON, JOHN y  
GOODWIN, GRAHAM**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO FACES, José**

ES 2 516 702 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).

**Composiciones de recubrimiento fotocatalíticas****Descripción**

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a composiciones para conferir un recubrimiento fotocatalítico en una superficie. Más específicamente, la invención se refiere a composiciones de recubrimiento des-contaminantes, auto-limpiantes que comprenden partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas y un extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo, que es arcilla de caolín.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El dióxido de titanio es un material fotoactivo que es usado ampliamente como un pigmento en recubrimientos, papeles plásticos y tinta. Para aplicaciones de pigmentos, las propiedades fotoactivas no son típicamente deseadas y el dióxido de titanio de grado pigmentario es preparado generalmente por métodos que eliminan la fotoactividad del material. El dióxido de titanio se produce en dos fases cristalinas, rutilo y anatasa, que difieren en las estructuras de celosía, índices de refracción y densidades. La fase de rutilo es la fase más estable y se favorece para su uso en aplicaciones de pigmentos debido a que los pigmentos de rutilo tienen un índice de refracción más alto que sus contrapartes de anatasa, resultando en una opacidad y blancura mayores.

20 La forma de anatasa del dióxido de titanio es habitualmente más fotoactiva que la forma de rutilo y usada para aplicaciones fotocatalíticas, mientras que la forma de rutilo se usa como un pigmento. Las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio resultan de la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción bajo la influencia de radiación ultravioleta (UV) y UV-cercana. Los pares electrón-hueco reactivos que se han creado migran a la superficie de las partículas de dióxido de titanio donde los hueco oxidan el agua adsorbida para producir radicales hidroxilo libres y los electrones reducen el oxígeno adsorbido para producir radicales de superóxido, el dióxido de titanio fotocatalítico ha sido empleado en recubrimientos y similares para eliminar contaminantes del aire. Dichos recubrimientos pueden también tener la ventaja de ser auto-limpiantes ya que el suelo (grasa, mildiu, moho, algas, etc.) también se oxida en la superficie.

25 Las Publicaciones de Solicitud Internacional N° WO 2005/083014, WO 2006/030250 y WO 2005/083013 de Goodwin y otros describen composiciones de recubrimiento auto-limpiantes y des-contaminantes que comprende TiO<sub>2</sub> fotocatalítico.

30 La Solicitud Internacional N° WO 2008/048765 describe una composición de recubrimiento que comprende partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas, un agente opacificante, un compuesto de silicona, partículas de-HNO<sub>3</sub>, microesferas huecas de resina de estireno y un solvente. La combinación de un compuesto de silicona y microesferas huecas de resina de estireno en una composición de recubrimiento des-contaminante se dice que mejora la opacidad y la durabilidad.

35 La Solicitud Europea N° EP1652827 describe el uso de una fuente de luz capaz de producir una iluminación con una potencia de más de 50 lux en la superficie de paredes y/o suelos para activar un fotocatalizador que contiene partículas de TiO<sub>2</sub> contenidas en los mencionados revestimientos de la pared y/o los mencionados suelos de espacios confinados.

40 La Solicitud Internacional N° WO 2006/030250 describe una composición que se dice que tiene propiedades auto-limpiantes fotocatalizadoras para su uso como un recubrimiento de eliminación de NO<sub>x</sub> en material que comprende al menos: a) partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas que tienen al menos una actividad de-NO<sub>x</sub>, b) partículas que tienen una actividad de-HNO<sub>3</sub>, c) un agente opacificante, y d) un material basado en silicio en el que se dispersan las mencionadas partículas, en el que las mencionadas partículas fotocatalíticas tienen un tamaño cristalino que varía de 1 a 50 nm.

45 La Solicitud Internacional N° WO 2005/082810 describe una composición eliminadora de NO<sub>x</sub> para su uso como un recubrimiento translúcido en superficie de material de construcción, que comprende al menos: a) partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas que tienen al menos una actividad de-NO<sub>x</sub>, b) partículas que tienen una actividad de-HNO<sub>3</sub> y c) un material basado en silicio en el que se dispersan las mencionadas partículas, en el que las mencionadas partículas fotocatalíticas tienen un tamaño cristalino que varía de 1 a 50 nm de a) y b) están presentes en una cantidad inferior al 20% en peso del peso total de tal composición.

50 La Solicitud Internacional N° WO 03/101913 describe un cuerpo moldeado con cerámica que consiste de un material base de cerámica de óxido y que comprende una superficie que se dice es auto-limpiante por medio de rociado con agua o percolación. Dicho cuerpo moldeado tiene un recubrimiento de cerámica de óxido poroso que es fotocatalíticamente activo y tiene una superficie específica de entre aproximadamente 25 m<sup>2</sup>/g y aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre aproximadamente 40 m<sup>2</sup>/g y aproximadamente 150m<sup>2</sup>/g. La WO 03/101913 también

describe un método para producir dicho cuerpo moldeado con cerámica.

5 Cuando las especies de NO<sub>x</sub> se oxidan por las especies reactivas producidas por la reacción fotocatalítica se forman ácidos nítrico y nitroso. Las especies ácidas se neutralizan a nitritos y nitratos por brotes o extensores alcalinos presentes en las composiciones de recubrimiento, que son eliminadas del recubrimiento por la lluvia. El extensor más comúnmente usado es el carbonato cálcico.

10 Las composiciones de recubrimiento que comprenden dióxido de titanio fotocatalítico se puede hacer usando diferentes tipos de aglutinantes orgánicos o sistemas de resina. En ausencia de otros materiales, los aglutinantes orgánicos se descomponen en presencia de luz UV en especies que contienen dióxido de carbono, agua y nitrógeno, si está presente, resultando en la degradación del recubrimiento. Esto problema se agrava cuando el recubrimiento está expuesto a radiación UV intensa de la luz solar directa, como es el caso con una pintura exterior. Dichos recubrimientos se formulan a menudo con aglutinantes inorgánicos o con polímeros orgánicos que son resistentes a la oxidación fotocatalítica a concentraciones catalizadoras relativamente bajas. Anteriormente, los recubrimientos que comprenden dióxido de titanio fotocatalítico habían sido preparados con polímeros basados en silicona, como polímeros de siloxano, debido a la mayor estabilidad de estos materiales en presencia de especies activas producidas de reacciones fotocatalíticas. El uso de aglutinantes que comprenden exclusivamente polímeros basados en silicona se desfavorece ya que los polímeros basados en silicona son significativamente más caros en comparación con otros polímeros orgánicos, como los polímeros basados en acrílicos o estireno. Es deseable preparar una composición de recubrimiento fotocatalítica rentable que comprenda una cantidad reducida de polímero basado en silicona mezclada con un polímero orgánico de bajo coste. Sin embargo, mezclar polímeros orgánicos con polímeros basados en silicona resulta en una durabilidad inferior de la composición de recubrimiento.

25 Por lo tanto, existe una necesidad de una composición de recubrimiento fotocatalítica mejorada que muestra durabilidad y propiedades ópticas mejoradas a un coste menor, a la vez que mantienen la capacidad de eliminar subproductos ácidos de las reacciones de oxidación de NO<sub>x</sub> fotocatalíticas.

30 La exposición anterior se presenta solamente para proporcionar un mejor entendimiento de la naturaleza de los problemas a los que se enfrenta la técnica y no debería ser tomada de ninguna manera como una admisión de estado de la técnica ni debería ser tomada la citación de cualquier referencia como una admisión que tal referencia constituya "estado de la técnica" de la presente solicitud.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

35 Las composiciones de recubrimiento auto-limpiantes, des-contaminantes de la presente invención comprende dióxido de calcio catalítico, un aglutinante que comprende un polímero basado en silicio, y un componente extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo que es arcilla de caolín. Las composiciones de recubrimiento de la invención muestran durabilidad y opacidad mejoradas a un coste más bajo, a la vez que mantienen la capacidad de eliminar NO<sub>x</sub> del ambiente y neutralizar subproductos ácidos de la oxidación fotocatalítica de sustancias con NO<sub>x</sub>.

40 En una realización, las composiciones de recubrimiento comprenden además un pigmento, que puede ser dióxido de titanio pigmentario o una mezcla de dióxido de titanio y uno o más pigmentos.

45 El aglutinante de las composiciones de la invención también comprende típicamente un polímero orgánico además del polímero basado en silicio. También están abarcadas por la invención las composiciones que comprenden un componente aglutinante que comprende un polímero basado en silicio y mezclas de polímeros o copolímeros orgánicos. En algunas realizaciones de la invención, el polímero orgánico es un polímero o copolímero de estireno o un polímero o copolímero acrílico. Preferiblemente el polímero o copolímero orgánico es un copolímero de estireno-acrílico.

50 El extensor alternativo en las composiciones de la invención es arcilla de caolín que mejora la durabilidad de un recubrimiento producido cuando la composición se aplica a un sustrato. El extensor alternativo puede además comprender sílice, talcos, cuarzo y baritina. Una arcilla de caolín "calcinada por destello" es particularmente útil con las composiciones de la invención. En algunas realizaciones, el componente extensor en las composiciones comprende una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos en una proporción de alrededor de 50:50 a 90:10 o de alrededor de 63:35 a alrededor de 757:25, de carbonato cálcico a extensores alternativos, por volumen.

55 El extensor alternativo en las composiciones de la invención es arcilla de caolín que mejora la durabilidad de un recubrimiento producido cuando la composición se aplica a un sustrato. El extensor alternativo puede además comprender sílice, talcos, cuarzo y baritina. Una arcilla de caolín "calcinada por destello" es particularmente útil con las composiciones de la invención. En algunas realizaciones, el componente extensor en las composiciones comprende una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos en una proporción de alrededor de 50:50 a 90:10 o de alrededor de 63:35 a alrededor de 757:25, de carbonato cálcico a extensores alternativos, por volumen.

60 Las composiciones de la invención pueden usar dióxido de titanio fotocatalítico en cualquier forma, incluyendo la forma de rutilo y anatasa o mezclas de las mismas. Típicamente, el dióxido de titanio fotocatalítico está en la forma de anatasa. Preferiblemente, el dióxido de titanio fotocatalítico está sustancialmente en ausencia del término rutilo. En una realización, el dióxido de titanio fotocatalítico comprende entre alrededor del 2% y alrededor del 10% de PVC por volumen de la composición seca.

65

En una realización, las composiciones de recubrimiento de la invención incluyen un componente aglutinante que comprende una mezcla de polímero de polisiloxano y un copolímero de estireno-acrílico y un componente extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y una arcilla de caolín calcinada por destello. En una realización de la composición de la invención, el componente aglutinante comprende una mezcla de polímero de polisiloxano y copolímero de estireno-acrílico en una proporción de 50:50 a alrededor de 70:30 por volumen, polímero de polisiloxano a copolímero de estireno-acrílico. En otras realizaciones, el componente extensor de la composición comprende una mezcla de carbonato cálcico y una arcilla de caolín calcinada por destello en una proporción de alrededor de 60:40 a alrededor de 80:20 o entre alrededor de 60:40 a alrededor de 70:30, carbonato cálcico a arcilla de caolín, por volumen.

Estos y otros aspectos de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada y los dibujos acompañantes.

#### BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra un gráfico que representa la durabilidad de recubrimientos producidos de composiciones de recubrimiento como una función de extensores diferentes.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la durabilidad del recubrimiento como una función del contenido de siloxano aglutinante.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la durabilidad del recubrimiento como una función del contenido de carbonato cálcico extensor.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la eliminación de  $\text{NO}_x$  como una función del contenido del carbonato cálcico extensor.

#### DESCRIPCION DETALLADA

En una realización preferida, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento que comprende dióxido de titanio fotocatalítico, una mezcla de un aglutinante basado en silicio y un aglutinante orgánico y componente extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo que es arcilla de caolín. Las composiciones de recubrimiento de la invención producen recubrimientos cuando se aplican a un sustrato que muestra durabilidad excelente y opacidad mejorada a un coste más bajo, a la vez que conserva la capacidad de eliminar  $\text{NO}_x$  del ambiente y neutralizar subproductos ácidos de la oxidación fotocatalítica de sustancias con  $\text{NO}_x$ .

Las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas pueden ser hechas con una variedad de aglutinantes o sistemas de resinas. Típicamente, estas composiciones de recubrimiento comprenden aglutinantes basados en silicio, como polímeros de polisiloxano, que muestran buena estabilidad bajo las condiciones de redox fotocatalíticas. Los aglutinantes orgánicos que están compuestos solamente de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, son oxidados rápidamente por el dióxido de titanio fotocatalítico en presencia de luz UV o agua, dióxido de carbono y especies que contienen nitrógeno, resultando en la degradación del recubrimiento.

Aunque las composiciones de recubrimiento que comprenden polímeros tipo siloxano muestran excelente durabilidad, el coste de los polímeros tipo siloxano es significativamente más alto que el coste de otros polímeros orgánicos como polímeros acrílicos o de estireno. Por lo tanto, es deseable preparar composiciones de recubrimiento en las que la cantidad de polímero tipo siloxano se reduzca en favor de un segundo polímero orgánico para reducir el coste de la materia prima de la composición de recubrimiento. Sin embargo, diluir un polímero tipo siloxano con un polímero orgánico compuesto de sólo carbono, hidrógeno y oxígeno afecta adversamente a la durabilidad del recubrimiento producido. Por ejemplo, la exposición de un recubrimiento comprendido del 100% de polímero de siloxano durante 2000 horas en el Atlas Weatherometer resultó en una pérdida de peso de  $126 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ , mientras que la exposición de un recubrimiento basado en un copolímero de estireno/acrílico resultó en una pérdida de peso de  $419 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ . Usar mezclas de polímeros de siloxano con polímeros orgánicos en composiciones de recubrimiento mejora la durabilidad de los recubrimientos correspondientes sobre composiciones basadas en polímeros orgánicos solamente, pero todavía resulta en durabilidad progresivamente disminuida a medida que se reduce la concentración de polímero de siloxano.

Las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas también comprenden típicamente rellenos o extensores orgánicos. En aplicaciones de polímero o plástico, estos componentes son referidos comúnmente como rellenos, mientras en aplicaciones de recubrimiento son referidos como extensores. Algunos extensores pueden también proporcionar poder cubriente y funcionar como pigmentos. La mayoría de extensores son de color neutro. Los extensores que son alcalinos son particularmente útiles ya que pueden neutralizar especies ácidas como ácido nítrico y nitroso que se forman de la oxidación fotocatalítica de especies de  $\text{NO}_x$ . Las sales de nitritos y nitratos formadas de la neutralización de ácidos nítricos o nitrosos se disuelven y eliminan del recubrimiento en el momento

del contacto con agua. Cualquier extensor que es alcalino es capaz de reaccionar con ácido nitroso o nítrico, incluyendo sales de carbonato como carbonato cálcico, carbonato de zinc, carbonato de magnesio y mezclas de los mismos. El extensor alcalino más comúnmente usado en aplicaciones de recubrimiento es el carbonato cálcico.

5 Se ha descubierto sorprendentemente que la pérdida de durabilidad de los recubrimientos que comprenden una mezcla de polímero tipo siloxano con un polímero orgánico puede ser recuperada reemplazando parcialmente una parte del carbonato cálcico en el componente extensor con un extensor alternativo que es arcilla de caolín. El extensor alternativo resulta en una durabilidad mejorada del recubrimiento derivada de la composición de recubrimiento. El extensor alternativo puede comprender además sílice, talcos, cuarzo y baritina (sulfato de bario).  
10 Además, el uso de una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos resulta en composiciones de recubrimiento que confieren opacidad mejorada. Por lo tanto, las composiciones de recubrimiento de la invención también permiten la reducción del dióxido de titanio pigmentario sin reducir la opacidad del sistema, disminuyendo además los costes de materias primas de las composiciones de recubrimiento.

## 15 Definiciones

Todos los términos usados en la presente se pretende que tengan su significado ordinario a menos que se indique lo contrario.

20 Todas las referencias a "% por peso" en la presente se refieren al % de peso de la composición de recubrimiento total, incluyendo solvente, en lugar de a la pintura seca, a menos que se especifique lo contrario.

25 Como se usa en la presente el término "% por volumen" o "concentración de volumen del pigmento" (PVC) se refiere al % de volumen de la pintura o recubrimiento seco, a menos que se especifique lo contrario. Los componentes de la pintura o recubrimiento seco usados para calcular el valor de "% por volumen" incluyen  $\text{TiO}_2$ , pigmento, extensor y polímero fotocatalítico.

30 el término " $\text{NO}_x$ " se refiere a especies de NO (óxido de nitrógeno) y  $\text{NO}_2$  (dióxido de nitrógeno), ya sea colectiva o individualmente.

El término "arcilla de caolín calcinada por destello" se refiere a arcilla de caolín producida por un proceso de calcinación por calentamiento rápido.

35 El término "extensor" se pretende que tenga su significado habitual en la técnica. Como se usa en la presente, el término "extensor" se refiere a un material inorgánico o mezcla de materiales inorgánicos que tienen índices de refracción similares al medio del recubrimiento de tal forma que son habitualmente transparentes en el medio de recubrimiento por debajo de la concentración de volumen de pigmento crítica pero tienen opacidad significativa (aunque menor que el  $\text{TiO}_2$ ) sobre la concentración de volumen de pigmento crítica. Los materiales extensores son típicamente de menor coste que los pigmentos, incluyendo el  $\text{TiO}_2$  y permiten el reemplazo de algunos de los pigmentos en ciertas situaciones.  
40

45 El término "concentración de volumen de pigmento crítica" (CPVC) se pretende que tenga su significado habitual en la técnica, como el punto en el que hay justo suficiente polímero para humedecer las partículas de pigmento o proporcionar una continuidad de partículas de pigmento y polímero. Por debajo del CPVC hay suficiente polímero para la humectación del pigmento y por encima del CPVC no lo hay.

50 El término "alifático" se pretende que tenga su significado habitual en la técnica, e incluye sin limitación hidrocarburos de cadena lineal, ramificados o cíclicos que están completamente saturados o que contienen una o más unidades de insaturación pero que no son aromáticos. Ejemplos no limitativos de grupos alifáticos incluyen grupos alquilo, alqueno y alquino lineales, ramificados o cíclicos sustituidos o no sustituidos y híbridos de los mismos como (cicloalquilo)alquilo, (cicloalqueno)alquilo o (cicloalquino)alquilo.

55 El término "alquilo" se pretende que tenga su significado habitual, e incluye hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos, primarios, secundarios o terciarios.

El término "arilo" se pretende que tenga su significado habitual en la técnica, e incluye cualquier anillo(s) de carbono monocíclico, bicíclico o tricíclico estable, en el que al menos un anillo es aromático como se define por la regla de Huckel  $4n+2$ , e incluye fenilo, bifenilo o naftilo.

60 El término "heteroarilo" se pretende que tenga su significado habitual, e incluye un anillo aromático que incluye al menos un sulfuro, oxígeno, nitrógeno o fósforo en el anillo aromático.

65 El término "aralquilo", a menos que se indique lo contrario, se refiere a un grupo arilo como se define anteriormente enlazado con la molécula a través de un grupo alquilo como se define anteriormente.

El término "alcarilo", a menos que se indique lo contrario, se refiere a un grupo alquilo como se define anteriormente enlazado con la molécula a través de un grupo arilo como se define anteriormente.

Además de las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas, las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden típicamente otros componentes conocidos por los expertos en la técnica. Las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas pueden incluir espesantes, dispersantes, antiespumantes, uno o más agente opacificantes, extensores, aglutinantes como siloxano o polímeros acrílicos, un coalescente y agentes estabilizantes así como otros componentes usados en composiciones de recubrimiento conocidas por los expertos en la técnica.

Cualquier forma de dióxido de titanio puede ser usada en las composiciones de recubrimiento de la invención, incluyendo la forma de rutilo y anatasa. Además, se pueden usar mezclas de dióxido de titanio de rutilo y anatasa. Las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas de la invención comprenden partículas de dióxido de titanio fotocatalítico ( $\text{TiO}_2$ ) que son capaces de formar pares electrón-hueco en presencia de radiación electromagnética, particularmente ultravioleta (UV), UV-cercana y/o luz visible. Preferiblemente, el dióxido de titanio fotocatalítico es capaz de fotoactividad sustancial en presencia de luz visible.

Las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas para su uso en las composiciones de recubrimiento están preferiblemente predominantemente en la forma cristalina de anatasa debido a su fotoactividad más elevada que la forma de rutilo. "Predominantemente" significa que el nivel de anatasa en las partículas de dióxido de titanio de la pintura es mayor del 50% por peso, aunque se prefiere que el nivel de anatasa sea mayor de alrededor del 80% y más preferiblemente mayor de alrededor del 90% o más de alrededor del 95%. En algunas realizaciones, las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas de las composiciones estarán en forma de anatasa sustancialmente pura, significando que el contenido de la forma cristalina de rutilo es menor de alrededor del 5%, más particularmente, menos de alrededor del 2,5%, y todavía más preferiblemente, menos de alrededor del 1% por peso. En algunas realizaciones, las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas estarán libres de la forma de rutilo, significando que la forma de cristal de rutilo no es detectable por cristalografía. Dicho de otra forma, las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas pueden comprender una forma de anatasa del 100%. El grado de cristalización y la naturaleza de la fase cristalina se miden por difracción de rayos X. En otras realizaciones, las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas pueden ser empleadas como la única fuente de fotocatalizador, o en combinación con dióxido de titanio fotocatalítico de anatasa.

Las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas para su uso en la composición de recubrimiento tendrán típicamente un tamaño de partícula medio que permita a las partículas absorber y dispersar luz ultravioleta. A medida que los tamaños de partícula se vuelven muy pequeños, el hueco de banda entre las bandas de valencia y conducción disminuye. Así, con tamaños de partícula lo suficientemente pequeños, se ha observado que las partículas de dióxido de titanio son capaces de absorber luz en el espectro visible. Las partículas de dióxido de titanio para la inclusión en pinturas de la invención tendrán típicamente un tamaño de partícula de entre alrededor de 1 nm y alrededor de 150 nm. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula de las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas será de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 20 nm, 25 nm, 30 nm o 40 nm. En una realización preferida, el tamaño de partícula del dióxido de titanio en la pintura estará entre alrededor de 5 nm y alrededor de 15 nm, y más preferiblemente entre alrededor de 5 y alrededor de 10 nm. La referencia en la presente al tamaño de las partículas (o cristales) de dióxido de titanio se entenderá que significa el tamaño de partícula medio de los particulados de dióxido de titanio. Cuando el tamaño de partícula se modifica por el término "alrededor" se entenderá que abarca tamaños de partículas algo más grandes o más pequeños que el valor indicado para tener en cuenta los errores experimentales inherentes en la medición y la variabilidad entre metodologías diferentes para medir el tamaño de partícula, como será aparente para alguien experto en la técnica. Los diámetros pueden ser medidos por, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y también por difracción de rayos X (XRD).

Alternativamente, las partículas pueden ser caracterizadas por el área de superficie. Típicamente, el fotocatalizador de dióxido de titanio en polvo tendrá un área de superficie, medida por cualquier método adecuado, incluyendo BET de 5 puntos, de más de alrededor de  $20\text{m}^2/\text{g}$ . Más típicamente, las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas tienen áreas de superficie de más de alrededor de  $50\text{m}^2/\text{g}$  o mayores de alrededor de  $70\text{m}^2/\text{g}$ , y preferiblemente mayores de alrededor de  $150\text{m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, el fotocatalizador de dióxido de titanio tendrá un área de superficie mayor de alrededor de  $200\text{m}^2/\text{g}$ , mayor de alrededor de  $250\text{m}^2/\text{g}$  o incluso mayor de alrededor de  $300\text{m}^2/\text{g}$ .

Se ha descubierto que el dióxido de titanio fotocatalítico disponible de Millennium Inorganic Chemicals bajo las designaciones PC50, PC105, PCS300, SP 300N y PC500 es particularmente útil para su inclusión en composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención. El PCS300 y el SP300N son dispersiones en agua de dióxido de titanio 100% de anatasa que tiene un tamaño de cristalito medio de entre alrededor de 5 nm y 10 nm. El PC500 es un polvo de dióxido de titanio 100% de anatasa, que tiene un contenido de  $\text{TiO}_2$  de entre alrededor del 82% y alrededor del 86% por peso, y que tiene un área de superficie de alrededor de 250 a alrededor de  $300\text{m}^2/\text{g}$ , medido por BET de 5 puntos, que se traduce en un tamaño de partícula medio de alrededor de 5 nm a alrededor de 10 nm. EL producto designado PC50 y PC105, también de Millennium Inorganic Chemicals, encontrará también

utilidad en algunas realizaciones de la invención. El PC50 comprende más del 97% por peso de dióxido de titanio y el PC105 comprende más del 95% por peso de dióxido de titanio. La forma sólida del  $\text{TiO}_2$  para tanto el producto PC50 como el PC100 es 100% anatasa, y el área de superficie es de entre alrededor de  $45\text{m}^2/\text{g}$  y alrededor de  $55\text{m}^2/\text{g}$  y entre alrededor de 80 y alrededor de  $100\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Por supuesto, se pueden usar otras fuentes de dióxido de titanio fotoactivo adecuadas en la invención y se puede preparar dióxido de titanio fotocatalítico por cualquier proceso conocido en la técnica. Por ejemplo, se pueden usar los procesos descritos en la Patente U.S. N° 4.012.338 para preparar dióxido de titanio fotocatalítico usado en las composiciones de recubrimiento de la invención.

Las composiciones de recubrimiento de la invención comprenderán típicamente de alrededor de un 1% a alrededor de un 40% de dióxido de titanio fotocatalítico por volumen de composición de recubrimiento seca (PVC). Más típicamente, las composiciones comprenderán entre alrededor del 2% y alrededor del 20% de dióxido de titanio fotocatalítico por volumen de la composición seca o alrededor del 5% a alrededor del 15%, y preferiblemente de alrededor del 2% a alrededor del 10% o de alrededor del 5% a alrededor del 10% por volumen. En una realización particular, las composiciones de recubrimiento de la invención comprenden alrededor del 7,5% de dióxido de titanio fotocatalítico por volumen de la composición de recubrimiento seca. Las cantidades anteriores de dióxido de titanio fotocatalítico representan el volumen de fotocatalizador en la composición de pintura seca teniendo en cuenta sólo el fotocatalizador, el pigmento, el extensor y el aglutinante.

Está dentro del ámbito de la invención el proporcionar composiciones de recubrimiento que tienen dos o más fotocatalizadores de dióxido de titanio diferentes, en donde al menos uno, y preferiblemente cada uno, de los materiales fotocatalizadores de dióxido de titanio cumplen con las especificaciones descritas anteriormente. Así, por ejemplo, la invención abarca el uso de material de dióxido de titanio fotocatalítico bimodal formado combinando dos polvos o soles de dióxido de titanio diferentes, en donde, al menos uno, y preferiblemente ambos, tienen un tamaño de partícula y/o área de superficie como se ha definido anteriormente. En otras realizaciones, el fotocatalizador "consistirá esencialmente de" un material de dióxido de titanio particular descrito en la presente, por lo que se entiende que cualquier fotocatalizador adicional que tiene actividades materialmente diferentes es excluido, o que las cantidades de fotocatalizador adicional que impactan materialmente las propiedades de durabilidad, descontaminación, o auto-limpiantes de la pintura están excluidas.

Además del dióxido de titanio fotocatalítico, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden comprender además uno o más pigmentos. El término "pigmentos" se pretende que abarque, sin limitación, compuestos pigmentarios empleados como colorantes, incluyendo pigmentos blancos, así como ingredientes comúnmente conocidos en la técnica como "agentes opacificantes". Están incluidos cualquier compuesto orgánico o inorgánico particulado capaz de proporcionar poder cubriente al recubrimiento, y en particular al menos un compuesto inorgánico como dióxido de titanio de grado pigmentario. Dichos pigmentos de dióxido de titanio se describen en la Patente U.S. N° 6.342.099 (Millennium Inorganic Chemicals Inc.). En particular, el pigmento de dióxido de titanio pueden ser las partículas de Tiona™ 595 vendido por Millennium Inorganic Chemicals Ltd. El dióxido de titanio de grado pigmentario está típicamente en la forma de rutilo y tiene menos actividad fotocatalítica. El dióxido de titanio pigmentario puede comprender un recubrimiento de óxido de aluminio, dióxido de silicio, o similares como una capa de pasivación en la superficie de las partículas.

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención típicamente, pero no necesariamente, tienen una concentración de volumen de pigmento (PVC) entre alrededor del 40% y alrededor del 90% ,más típicamente entre alrededor del 40% y alrededor del 70%, y preferiblemente entre alrededor del 45% y alrededor del 65%.

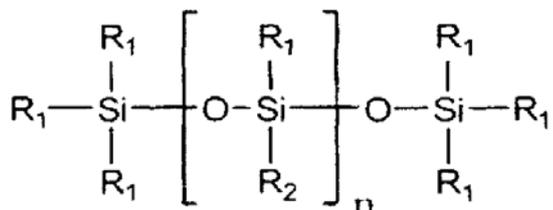
Típicamente, las composiciones de recubrimiento de la invención comprenden uno o más aglutinantes orgánicos, preferiblemente un aglutinante orgánico polimérico. En el aspecto más amplio de la invención, se contempla que se pueda emplear cualquier aglutinante polimérico. En una realización, el aglutinante polimérico es un polímero dispersable en agua, incluyendo pero no limitado a, aglutinantes de látex como, látex natural, látex de neopreno, látex de nitrilo, látex acrílico, látex acrílico de vinilo, látex acrílico de estireno, látex de estireno-butadieno y similares. La presente invención abarca composiciones que incluyen un único aglutinante o una mezcla de dos o más aglutinantes poliméricos que pueden ser de la misma clase o diferente. Por ejemplo, los aglutinantes orgánicos pueden combinarse con un aglutinante basado en silicio.

Las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas de la invención comprenden típicamente entre alrededor del 1% a alrededor del 60% de aglutinante por volumen de la composición de recubrimiento (PVC). Esta concentración se refiere al contenido de aglutinante total por volumen de la composición, que puede incluir mezclas de dos o más aglutinantes, así como otros componentes y solvente. Más típicamente, la cantidad de aglutinante en la composición está entre alrededor del 5% a alrededor del 50%, alrededor del 10% a alrededor del 40% o entre alrededor del 15% y alrededor del 40% por volumen. Preferiblemente, la cantidad de aglutinante estará entre alrededor del 20% y alrededor del 30% por volumen.

Para composiciones que incluyen dióxido de titanio fotocatalítico, es preferible incluir al menos un

aglutinante basado en silicio debido a la excelente estabilidad de estos polímeros a las condiciones fotoquímicas producidas por el dióxido de titanio fotocatalítico.

En algunas realizaciones, los polisiloxanos de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, poliorganosiloxanos incluyendo sin limitación polidialquilsiloxanos, polidialquilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos o similares. En una realización de la invención, el aglutinante basado en silicio incluye un polímero de polisiloxano representado por la fórmula siguiente:



en donde

n variará típicamente de 5 a alrededor de 5000, más típicamente de alrededor de 500 a alrededor de 5000, y preferiblemente de alrededor de 1500 a alrededor de 5000: y

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente grupos alifáticos incluyendo grupos alquilo como metilo, etilo, propilo, butilo, 2-etilbutilo y octilo; grupos cicloalquilo como ciclohexilo y ciclopentilo; grupos alcoxi como metoxi y metoxi; grupos alqueno como vinilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo; arilo incluyendo fenol, toliilo, xililo, naftilo y bifenilo; aralquilo incluyendo bencilo y feniletilo; grupos alcarilo o heteroarilo. Cualquiera de los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser opcionalmente sustituidos con uno o más grupos funcionales, incluyendo pero no limitado a grupos halógeno, ciano, nitro, amino, alcoxi, acilo, carboxilo o sulfonilo.

Los polímeros de polisiloxano adecuados incluyen los vendidos bajo el nombre comercial Silres® BS 45 de WACKER-Chemie GmbH que es una resina de alquilo silicona vendida como una emulsión en agua que comprende de un 30% a un 60% por peso de polimetiletosisiloxano.

El componente aglutinante de las composiciones de recubrimiento de la invención comprende típicamente un polímero de polisiloxano y opcionalmente un aglutinante alternativo en una proporción de entre alrededor de 20:80 a alrededor de 100:0, polímero de polisiloxano a aglutinante alternativo, por volumen. Más típicamente, el componente aglutinante de las composiciones comprenderá una mezcla de polímero de polisiloxano y un aglutinante alternativo en una proporción de entre alrededor de 40:60 a alrededor de 80:20 o entre alrededor de 40:60 a alrededor de 70:30, polímero de polisiloxano a aglutinante alternativo. Preferiblemente, el componente aglutinante comprenderá una mezcla de polímero de polisiloxano y un aglutinante alternativo en una proporción de entre alrededor de 50:50 a alrededor de 70:30 polímero de polisiloxano a aglutinante alternativo, por volumen,

En una realización de la invención, un polímero de polisiloxano puede ser mezclado con un aglutinante orgánico. Los aglutinantes orgánicos adecuados incluyen polímeros orgánicos como polímeros de estireno o copolímeros de estireno/butadieno; polímeros y copolímeros acrílicos, incluyendo acrilatos de alquilo y metacrilatos, ácido acrílico y polímeros de ácido metacrílico, polímeros de acrilonitrilo y acrilamida y similares; y polímeros de acetato de polivinilo. En una realización, el aglutinante comprende una mezcla de un polímero de polisiloxano y un copolímero de estireno-acrílico.

Los polímeros orgánicos adecuados también incluyen, pero no están limitados a, metacrilato de metilo, estireno, polímero de acrilato de 2-hidroxietilo de ácido metacrílico (CAS # 70677-00-8), ácido acrílico, metacrilato de metilo, estireno, acrilato de hidroxietilo, polímero de acrilato de butilo (CAS # 7732-38-6), acrilato de butilo, metilo metacrilato, polímero de acrilato de hidroxietilo (CAS # 25951-38-6), acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, polímero de ácido acrílico (CAS # 42398-14-1), polímero de acrilato de butilo (CAS # 25767-47-9), acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, polímero C de ácido metacrílico (CAS # 31071-53-1), polímeros de estireno butadieno carboxilados, polímeros y copolímeros de alcohol de polivinilo, polímeros y copolímeros de acetato de polivinilo y similares. También se contempla que son útiles en la práctica de la invención combinaciones de más de un aglutinante orgánico.

En algunas realizaciones, el polímero orgánico puede ser elegido entre copolímeros de estireno/butadieno, y polímeros y copolímeros de ésteres de ácido acrílico y en particular copolímeros de ésteres polivinilacrilícos y estireno/acrílicos. En la presente invención, el copolímero acrílico de estireno incluye copolímeros de ésteres de estireno/acrílicos de los mismos. La emulsión acrílica de estireno vendida bajo el nombre comercial ACRONAL™ 290D (BASF) se ha descubierto que es particularmente útil como un aglutinante orgánico en las composiciones de

recubrimiento de la invención.

Las composiciones de recubrimiento de la invención también comprenden típicamente extensores o rellenos que sirven para espesar películas de recubrimiento y apoyar la estructura de la composición de recubrimiento. Algunos extensores pueden también proporcionar poder cubriente y funcionar como pigmentos, particularmente sobre la concentración de volumen de pigmento crítica, y la mayoría de los extensores son de color neutro. Los extensores comunes incluyen arcillas como arcillas de caolín, arcillas de porcelana, talcos, cuarzo, baritina (sulfato de bario) y sales de carbonato como carbonato cálcico, carbonato de zinc, carbonato de magnesio o mezclas de los mismos. En las composiciones de la invención el componente extensor comprende una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo, que es arcilla de caolín. En una realización, el extensor alternativo comprende además uno o más extensores alternativos seleccionados del grupo consistente de sílice, talcos, cuarzo y baritas.

Algunos extensores son alcalinos y tienen la capacidad de neutralizar especies ácidas como ácido nítrico o nitroso que se forman de la oxidación fotocatalítica de especies de  $\text{NO}_x$ . Las sales de nitritos y nitrato formadas de las neutralización de ácidos nítricos y nitrosos se disuelven y eliminan del recubrimiento con el contacto con agua. Los extensores que son capaces de eliminar subproductos ácidos de la oxidación de  $\text{NO}_x$  catalítica pueden ser cualquier especie alcalina que sea capaz de reaccionar con ácido nitroso o nítrico, e incluyen sales de carbonato como carbonato cálcico, carbonato de zinc, carbonato de magnesio y mezclas de los mismos. El extensor alcalino más común en aplicaciones de recubrimiento es el carbonato cálcico.

No hay limitación en la cantidad de extensor usado en las composiciones, sin embargo, típicamente las composiciones de recubrimiento de la invención comprenden entre alrededor del 1% a alrededor del 60% de extensor por volumen (PVC). Más típicamente, las composiciones comprenderán entre alrededor del 5% a alrededor del 30% o de alrededor del 10% a alrededor del 40%. Preferiblemente, las composiciones comprenderán entre alrededor del 20% a alrededor del 40% o entre alrededor del 25% a alrededor del 35% de extensor por volumen.

Se ha descubierto sorprendentemente que cuando una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos se usa en composiciones de recubrimiento fotocatalíticas, la durabilidad del recubrimiento resultante es superior a la de composiciones idénticas en las que sólo se usa carbonato cálcico como extensor. Usar una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo resulta en una durabilidad mejorada del recubrimiento fotocatalítico, haciendo posible reemplazar una porción del aglutinante basado en silicio en la composición con un aglutinante orgánico sin comprometer la durabilidad del recubrimiento. La durabilidad de las composiciones de recubrimiento se evalúan por la pérdida de peso de los recubrimientos por área, cuando se exponen a condiciones de meteorización aceleradas. El extensor alternativo es arcilla de caolín que cuando se combina con carbonato cálcico mejora la durabilidad de las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas. El extensor alternativo puede comprender además talcos, cuarzo y baritina (sulfato de bario). En una realización preferida, la arcilla de caolín es una arcilla de caolín "calcinada por destello". Una arcilla de caolín calcinada por destello particularmente adecuada para su uso con la presente invención se vende con el nombre comercial Opacilite™ por Imerys, Ltd. La presente invención también contempla el reemplazo de algo del carbonato cálcico con mezclas de dos o más extensores alternativos.

Por ejemplo, para una composición de recubrimiento fotocatalítica que comprende un componente aglutinante con una mezcla al 60:40 (por volumen) de polímero de polisiloxano y un copolímero de estireno-acrílico, el reemplazo de alrededor de un tercio del carbonato cálcico por volumen con Opacilite™ resulta en una reducción de la pérdida de peso del recubrimiento resultante cuando se prueba para la durabilidad de alrededor de 265 mg/100  $\text{cm}^2$  a alrededor de 126mg/ $\text{cm}^2$ . Como se ha señalado anteriormente, la pérdida de peso de 126 mg/ $\text{cm}^2$  es equivalente a la pérdida de peso de un recubrimiento que comprende un 100% de aglutinante de siloxano. Dicho de otra forma, la pérdida de durabilidad del recubrimiento debido al uso de una mezcla de aglutinante basado en silicio con un aglutinante orgánico se elimina reemplazando alrededor de un tercio del extensor de carbonato cálcico con un extensor alternativo, como Opacilite™. Cuando un componente extensor contiene una mezcla al 50:50 de carbonato cálcico y Opacilite™ (por volumen), la pérdida de peso del recubrimiento se reduce a sólo 76 mg/100  $\text{cm}^2$ , una mejora significativa en la durabilidad incluso más allá de la durabilidad de recubrimientos que usan un 100% de composiciones basadas en silicio.

En una realización, las composiciones de recubrimiento de la invención aumentan la estabilidad de los recubrimientos fotocatalíticos producidos de tal forma que la pérdida de peso de los recubrimientos cuando se exponen a pruebas de exposición acelerada de acuerdo con los métodos descritos en la presente se reduce al menos un 20% en comparación con un recubrimiento de control derivado de una composición que contiene sólo carbonato cálcico como el componente extensor. En otras realizaciones, la pérdida de peso de los recubrimientos producidos de las composiciones de recubrimiento de la invención se reduce al menos un 30%, o al menos un 40% en comparación con una composición de control. Más típicamente, la durabilidad de los recubrimientos producidos de las composiciones de la invención se aumenta a una extensión que pérdida de peso se reduce al menos un 50% o al menos un 60%. Preferiblemente, la estabilidad de los recubrimientos de la invención es tal que la pérdida de peso se reduce al menos un 75% o un 80% en comparación con un recubrimiento de control producido de una

composición que comprende sólo carbonato cálcico como el extensor.

5 La Figura 1 muestra la pérdida de peso de recubrimientos producidos de composiciones que incluyen una mezcla de aglutinante que comprende una proporción de 60:40 de polímero de polisiloxano a copolímero acrílico de estireno con componentes extensores que comprenden varios tipos de carbonato cálcico y extensores alternativos, incluyendo, talco, arcillas de caolín (arcilla de porcelana), sílice, baritina ( $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ ). La Figura demuestra que el reemplazo de carbonato cálcico con extensor alternativo reduce la pérdida de peso del recubrimiento cuando se expone a condiciones de meteorización aceleradas.

10 El reemplazo de un extensor que es alcalino, como el carbonato cálcico, con extensores alternativos no alcalinos reducirá probablemente la capacidad del recubrimiento fotocatalítico des-contaminante de eliminar especies ácidas, sin embargo, la tasa de eliminación de  $\text{NO}_x$  no se debería ver afectada siempre que la composición comprenda una cantidad mínima de un extensor alcalino. Se ha descubierto que el reemplazo de hasta un tercio del carbonato cálcico con Opacilite™ en el componente extensor (por volumen) tiene poco efecto en la tasa de eliminación de  $\text{NO}_x$ . Por ejemplo, cambiar el componente extensor de un 100% de carbonato cálcico a una mezcla al 80:20 de carbonato cálcico y un extensor alternativo, como el Opacilite™, sólo reduce la tasa de eliminación de  $\text{NO}_x$  de alrededor del 69% después de 42 días de exposición a alrededor del 68% del  $\text{NO}_x$  total.

20 También se ha descubierto que el reemplazo de una porción del carbonato cálcico con uno o más extensores alternativos resulta en una opacidad mejorada del recubrimiento, como se determina por mediciones del coeficiente de dispersión. Como ejemplo, modificar el contenido de carbonato cálcico en el componente extensor de un 100% de carbonato cálcico a una mezcla al 80:20 de carbonato cálcico y Opacilite™ mejora el coeficiente de dispersión del recubrimiento de 4,4 a 5,0. Por lo tanto, en algunas realizaciones de la invención, una porción del carbonato cálcico se reemplaza por uno o más extensores alternativos y la cantidad de  $\text{TiO}_2$  pigmentario en las composiciones de recubrimiento se reduce sin afectar a la opacidad del recubrimiento. La opacidad del recubrimiento aumenta porque el Opacilite™ tiene más huecos de dispersión de luz asociados con el que el carbonato cálcico. La mejora en la opacidad usando Opacilite™ permite entonces que se reduzca el  $\text{TiO}_2$  pigmentario. La cantidad de pigmento que puede ser reducida en las composiciones de recubrimiento de la invención depende del extensor alternativo que se usa y su efecto en la opacidad del sistema. Típicamente, la composición de la invención permitirá una reducción de entre alrededor del 5% a alrededor del 20% de reducción en la cantidad de  $\text{TiO}_2$  pigmentario (por volumen). Más típicamente, se reducirá entre alrededor del 5% a alrededor del 15% del grado pigmentario.

35 La cantidad total de carbonato cálcico que puede ser reemplazado por un extensor alternativo no está limitada y depende del rendimiento de la composición de recubrimiento fotocatalítica que se determina experimentalmente. Por ejemplo, algunos extensores alternativos tendrán menos impacto en la mejora de la durabilidad del recubrimiento que otros, requiriendo una cantidad mayor en las composiciones. Otros extensores alternativos tendrán un impacto menor en la capacidad de remover especies ácidas que otros extensores. Las composiciones de recubrimiento de la invención comprenderán típicamente componentes extensores que comprenden una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos en una proporción de entre alrededor de 40:60 a alrededor de 90:10 por volumen, o entre alrededor de 50:50 a alrededor de 75:25, de carbonato cálcico a uno o más extensores alternativos, por volumen. El equilibrio puede comprender más de un extensor. Por ejemplo, para un componente extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos en una proporción de 75:25, el 25 puede comprender una mezcla de más de un extensor alternativo. Más típicamente, el componente extensor comprenderá una mezcla de carbonato cálcico y extensor alternativo en una proporción de entre alrededor de 60:40 a alrededor de 80:20 o entre alrededor de 60:40 a alrededor de 70:30, carbonato cálcico a extensor(es) alternativo(s), por volumen. Preferiblemente, la composición comprenderá una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo, en una proporción de entre alrededor de 70:30 a alrededor de 80:20 o entre alrededor de 65:35 a alrededor de 75:25, carbonato cálcico a extensor(es) alternativo(s). Será aparente para los expertos en la técnica que la cantidad de extensor total en las composiciones de recubrimiento de la invención no está limitada y se basa en las características deseadas de la composición específica.

50 Si fuese necesario, se pueden añadir varios otros componentes a la composición de la invención, pero preferiblemente tal adición no compromete la vida útil, fotoactividad, durabilidad o propiedades de no tinción del recubrimiento resultante. Ejemplos de dichos compuestos adicionales incluyen rellenos como cuarzo, calcita, arcilla, talco, barita y/o Na-Al-silicato y similares; pigmentos como el  $\text{TiO}_2$ , litopón y otros pigmentos inorgánicos; dispersantes tales como polifosfatos, poliacrílatos, fosfonatos, nafteno y sulfonatos de lignina, por nombrar algunos; agentes humectantes, incluyendo tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o surfactantes no iónicos; antiespumantes como, por ejemplo, emulsiones de silicio, hidrocarburos, y alcoholes de cadena larga; estabilizadores, incluyendo, por ejemplo, compuestos en su mayoría catiónicos; agentes coalescentes incluyendo, sin limitación, ésteres alcalinos-estable, glicoles, e hidrocarburos; aditivos reológicos como derivados de celulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa y/o hidroxietilcelulosa), goma de xantano, poliuretano, poliacrilato, almidón modificado, bentone y otros silicatos laminares; repelentes de agua, tales como siliconatos alquilo, siloxanos, emulsiones de cera, sales Li de ácidos grasos; y fungicidas o biocidas convencionales.

65

La presente invención se describirá con más detalles con referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos presentados son ilustrativos de la invención y no se pretende que sean limitativos.

Ejemplo 1

El efecto de bajar la concentración de polímero de polisiloxano en el aglutinante de las composiciones en la durabilidad de los recubrimientos se examinó preparando seis composiciones con cantidades variables de polímero de polisiloxano mezclado con copolímero de estireno-acrílico. Las composiciones completas se presentan en la Tabla 1 a continuación. Las cantidades de componente de la composición en la tabla 1 están en peso (gramos).

Tabla 1

N° de composición		1	2	3	4	5	6
Ingrediente	Función						
Parte A							
Natrosol™ 250M R	expesante	77.1	77.1	77.1	77.1	77.1	77.1
Dispex® N40	Dispersante	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
Nopco NXZ	Antiespumante	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PC105 TiO <sub>2</sub>	photocatalyst	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
Tiona™-595	Pigmento de TiO <sub>2</sub>	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
CaCO <sub>3</sub> Extensor		51.6	51.6	51.6	51.6	51.6	51.6
Agua Solvente		18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
Parte B							
Agua	solvente	17.2	14.7	12.3	11.0	9.8	7.3
Silres® BS45	Polímero de siloxano	75.0	60.0	45.0	30.0	15.0	0
Acronal™ 290D	Polímero de estireno acrílico	0	15.0	30.0	45.0	60.0	75.0
Texanol™	coalescente	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Bactericida	Bactericida	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Total		308.2	303.3	298.4	295.9	293.4	288.4

Cada composición comprendía un 15% de TiO<sub>2</sub> pigmentario Tiona™ 595 y un 7,5% de TiO<sub>2</sub> fotocatalítico PC105 (PVC) de Millennium Inorganic Chemicals, Las composiciones de recubrimiento se preparan en dos partes (parte A y parte B). Para la parte A, los ingredientes en la Tabla 1 son añadidos sucesivamente a agua con mezclado y la mezcla resultante se mezcla adicionalmente bajo cizallamiento alto durante 20 minutos. Para la parte B, los copolímeros de polisiloxano y/o de estireno acrílicos se añadieron a agua con mezclado seguido por el coalescente y el bactericida. Los componentes son mezclados adicionalmente durante un mínimo de cinco minutos. La parte A fue después mezclada con la Parte B bajo mezclado con cizallamiento alto.

El Acronal™ 290D es un copolímero de estireno acrílico usado como un aglutinante orgánico disponible de BASF. El Acronal™ 290D comprende un 50% por peso de sólidos en agua. El Silres® BS 45 es una emulsión menos solvente diluible en agua de una resina de silicona usado como un aglutinante de Wacker Chemie AG.

Cada muestra de pintura se aplica a una cobertura de 77 g/m<sup>2</sup> (basado en el peso seco del recubrimiento) en un sustrato y los sustratos se prueban para determinar el impacto de aumentar la cantidad de copolímero de estireno-acrílico en la durabilidad del recubrimiento.

Determinación de la Durabilidad del Recubrimiento

La metodología completa para determinar la durabilidad de las pinturas se describe en la Publicación de Patente U.S. 2007/0167551. La metodología implica meteorización acelerada de películas de pintura de 20 a 50 micras de grosor en un sustrato de acero inoxidable en un Ci65A Weatherometer (Atlas Electric Devices, Chicago) bajo una fuente de Xenon de 6,5 kW emitiendo 550 W/m<sup>2</sup> UV a 340 nm. La temperatura de panel negro fue de alrededor de 63° C, y se aplicó pulverización de agua durante 18 minutos cada 120 minutos, sin ciclo oscuro. La

durabilidad se mide como una función de la pérdida de peso de la muestra después de la exposición. Los recubrimientos producidos de cada una de las composiciones 1-7 presentadas en la Tabla 1 anterior se expusieron durante 2000 horas de acuerdo con el protocolo de prueba y se determinó la pérdida de peso. La Tabla 2 siguiente resume los resultados de la prueba de durabilidad de los recubrimientos que comprenden mezclas de polímero de polisiloxano y copolímero de estireno-acrílico.

Tabla 2

Composición #	Proporción de Volumen Siloxano: Acrilato de Estireno	Pérdida de peso (mg/100cm <sup>2</sup> )
1	100:0	126
2	80:20	178
3	60:40	265
4	40:60	328
5	20:80	363
6	0 : 1 0 0 4	1 9

Como se muestra en la Tabla 2, la durabilidad del recubrimiento es afectada negativamente aumentando la proporción del copolímero acrílico de estireno. Como se ha tratado anteriormente, los polímeros orgánicos con sólo carbono, hidrógeno y oxígeno son oxidados rápidamente por los recubrimientos fotocatalíticos para formar agua y CO<sub>2</sub>. La relación de pérdida de peso del recubrimiento después de la exposición como un factor de porcentaje de polímero de siloxano es lineal. Un gráfico de la pérdida de peso como una función del porcentaje de polisiloxano se muestra en la Figura 2.

Ejemplo 2

Como se ha tratado anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente que el reemplazo de una porción del extensor de carbonato cálcico con uno o más extensores alternativos mejora la durabilidad de los recubrimientos. La capacidad de los recubrimientos de la invención de eliminar contaminantes de NO<sub>x</sub>, su durabilidad y el efecto de reemplazar parte del carbonato cálcico con Opacilite™ en la opacidad se investigó preparando siete recubrimientos fotocatalíticos basados en agua que comprendían una mezcla al 60:40 estándar (por volumen) de un polímero de polisiloxano (Silres® BS45) y un copolímero de estireno-acrílico (Acronal™ 290D) como aglutinante, con proporciones variables de carbonato cálcico y una arcilla de caolín calcinada por destello vendida bajo el nombre comercial Opacilite™. Las composiciones de recubrimiento se prepararon usando el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ejemplo 1. La distribución del extensor se varió reemplazando una porción de carbonato cálcico con una arcilla de caolín "calcinada por destello" vendida bajo el nombre comercial Opacilite™. Las composiciones de recubrimiento se prepararon con una proporción de carbonato cálcico a Opacilite™ de 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 y 0:100 por volumen. Las composiciones completas se presentan en la Tabla 3 siguiente. Cada componente se indica por peso. Las proporciones de CaCO<sub>3</sub> son por volumen

Tabla 3

Composición #		7	8	9	10	11	12	13
Ingrediente	Función							
Parte A								
CaCO <sub>3</sub> to Opacilite™ ratio	100:0	100:0	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
Natrosol™ 250MR	espesante	77.1	77.1	77.1	77.1	77.1	77.1	77.1
Dispex® N40	dispersante	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
Nopco NXZ	antiespumante	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PC105	Fotocatalizador de TiO <sub>2</sub>	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
Tiona™-595	Pigmento de TiO <sub>2</sub>	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
CaCO <sub>3</sub>	Extensor	51.6	41.3	31.0	25.8	20.7	10.3	0.0
Opacilite™	extensor	0.0	7.8	15.7	19.6	23.5	31.4	39.2
Agua	solvente	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
Parte B								
Agua	solvente	17.2	14.7	12.3	11.0	9.8	7.3	4.8
Silres® BS45	Polímero de siloxano	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
Acronal™ 290D	Polímero acrílico de estireno	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Texanol™	coalescente	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Bactericida	Bactericida	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Total		308.2	303.3	298.4	295.9	293.4	288.4	283.5

## Efecto del Extensor Alternativo en la Durabilidad

El efecto de reemplazar parte del carbonato cálcico con Opacilite™ se estudió usando la misma metodología descrita anteriormente para el Ejemplo 1. Los recubrimientos de cada una de las composiciones 7-13 se evaluaron después de la exposición durante 2000 horas en un Ci65A Weatherometer (Atlas Electric Devices, Chicago). Los resultados se presentan en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Composición #	Proporción de Volumen CaCO <sub>3</sub> : Opacilite™	Pérdida de peso (mg/100 cm <sup>2</sup> )
7	100:0	260
8	80:20	189
9	60:40	104
10	50:50	76
11	40:60	77
12	20:80	65
13	0:100	58

Es evidente de los resultados que a medida que el porcentaje de carbonato cálcico en las composiciones disminuye y es reemplazado con Opacilite™, la pérdida de peso del recubrimiento se reduce significativamente, indicando durabilidad mejorada. Los resultados para la composición n° 3 son consistentes con los resultados obtenidos anteriormente con un 100% de carbonato cálcico y una mezcla al 60:40 de polímero de polisiloxano a copolímero de estireno-acrílico (ver Tabla 2, composición 3). Los resultados también muestran que las composiciones con un componente extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y Opacilite™ en una

proporción de entre 80:20 a 60:40 por volumen recuperan la pérdida de durabilidad como resultado de usar una mezcla al 60:40 de siloxano y copolímero acrílico de estireno.

Ejemplo 3

5

Determinación de la Eliminación de NO<sub>x</sub> por los Recubrimientos

Se probó la capacidad de los recubrimientos producidos de las composiciones de la invención de eliminar NO<sub>x</sub> para evaluar el efecto de reemplazar parte del carbonato cálcico con Opacilite™ en la eficiencia de la oxidación fotocatalítica. Aunque reemplazar algo del carbonato cálcico con un extensor no alcalino reducirá la capacidad de los recubrimientos para eliminar ácidos nítrico y nitroso, la tasa de eliminación de NO<sub>x</sub> no debería ser teóricamente afectada significativamente. La metodología completa para determinar la eliminación de NO<sub>x</sub> se describe en la Publicación de Patente U.S. N° 2007/0167551. Los recubrimientos preparados de cada una de las composiciones de recubrimiento fotocatalíticas 7-13, con niveles decrecientes de carbonato cálcico, se probaron de acuerdo con la metodología estándar. Brevemente, las muestras se colocaron en una cámara de muestras hermética y se sellaron. La cámara de muestras está en comunicación con un mezclador de gas de tres canales (Brooks Instruments, Holland) a través del cual se introducen NO (óxido nítrico), y aire comprimido que contiene vapor de agua en la cámara a niveles predeterminados. Las muestras se irradian con 8 W/m<sup>2</sup> de radiación UV en el intervalo de 300 a 400 nm desde una Lámpara UV Modelo VL-6LM de 365 y 312 nanómetros de longitud de onda (BDH). Los valores iniciales y los valores finales (después de cinco minutos de radiación) de NO<sub>x</sub> se midieron por un Analizador de Óxidos de Nitrógeno Modelo ML9841B (Monitor Europe) conectado con la cámara de muestras. El % de reducción en NO<sub>x</sub> se midió como  $(\Delta \text{NO}_x / \text{NO}_x \text{ Inicial}) \times 100$ . Los resultados se resumen en la Tabla 4.

25

Tabla 4

Composición #	Proporción de volumen CaCO <sub>3</sub> : Opacilite™	% de Eliminación de NO <sub>x</sub> después de 42 días de exposición
7	100:0	69
8	80:20	68
9	60:40	61
10	50:50	57
11	40:60	50
12	20:80	48
1 3	0 : 1 0 0	1 5

30

35

40

Los resultados de las pruebas indican que cambiar el componente extensor de comprender solamente carbonato cálcico a una mezcla de carbonato cálcico y Opacilite™ en una proporción de 80:20 tiene un impacto insignificante en la capacidad de los recubrimientos de eliminar especies de NO<sub>x</sub> del ambiente. Además, los datos muestran que la capacidad de los recubrimientos para eliminar NO<sub>x</sub> se mantiene incluso después de el reemplazo del 80% del carbonato cálcico con Opacilite™.

45

Ejemplo 4

También se evaluó la opacidad de los recubrimientos derivados de las composiciones de la invención. Las mediciones del coeficiente de dispersión de las composiciones 7-13 se obtuvieron usando las ecuaciones Kubelka-Munk de los datos de reflectancia obtenidos de películas de recubrimiento secas usando metodología estándar conocida en la técnica (Gardner Colorview instrument, BYK-Gardner USA, Columbia, Md). Los resultados de las mediciones se presentan en la Tabla 5 siguiente:

55

60

65

Tabla 5

Composición #	Proporción de Volumen CaCO <sub>3</sub> : Opacilite™	Coefficiente de Dispersión
7	100:0	4.4
8	80:20	5.0
9	60:40	5.2
10	50:50	5.9
11	40:60	6.1
12	20:80	6.3
13	0:100	6.6

Los datos presentados en la Tabla 5 muestran que la opacidad del sistema se mejora en los recubrimientos que comprenden menos carbonato cálcico y más Opacilite™. En base a estos resultados, es posible reducir la cantidad de TiO<sub>2</sub> pigmentario en las composiciones de la invención sin disminuir la opacidad de los recubrimientos.

Se pueden hacer muchas modificaciones y variaciones de esta invención sin salirse de su ámbito, como será aparente para los expertos en la técnica. Las realizaciones específicas descritas en la presente se ofrecen a modo de ejemplo solamente, y la invención está limitada solamente por los términos de las reivindicaciones añadidas, junto con el ámbito completo de equivalentes a los que tales reivindicaciones tienen derecho.

**Reivindicaciones**

1. Una composición para formar un recubrimiento auto-limpiante, des-contaminante que comprende:
- 5 (i) dióxido de titanio fotocatalítico;  
(ii) un componente aglutinante que comprende un polímero de polisiloxano; y  
(iii) un componente extensor que comprende una mezcla de carbonato cálcico y un extensor alternativo, que es arcilla de caolín;
- 10 en el que la composición es capaz de proporcionar un recubrimiento en un sustrato que tiene una durabilidad superior en comparación con un recubrimiento por lo demás idéntico que no comprende el mencionado extensor alternativo.
- 15 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un pigmento.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el pigmento es dióxido de titanio.
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aglutinante comprende además un polímero orgánico.
- 20 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el polímero orgánico es polímero o copolímero de estireno.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el polímero orgánico es un polímero o copolímero acrílico.
- 25 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el copolímero de estireno es un copolímero de estireno-acrílico.
- 30 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el extensor alternativo comprende además uno o más extensores alternativos seleccionados del grupo consistente de sílice, talcos, cuarzo y baritas.
- 35 9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el extensor alternativo es una arcilla de caolín calcinada por destello.
10. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el extensor alternativo comprende adicionalmente un talco.
- 40 11. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el extensor alternativo comprende adicionalmente una baritina.
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el extensor alternativo comprende adicionalmente un sílice.
- 45 13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el dióxido de titanio fotocatalítico está sustancialmente en ausencia de la forma de rutilo.
- 50 14. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la composición comprende de alrededor de un 2% a alrededor de un 10% de dióxido de titanio fotocatalítico por volumen de la composición seca.
- 55 15. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el componente extensor comprende una mezcla de carbonato cálcico y uno o más extensores alternativos en una proporción de entre alrededor de 50:50 a alrededor de 90:10, carbonato cálcico a extensor alternativo, por volumen, y en una realización en una proporción de entre alrededor de 65:35 a alrededor de 75:25, carbonato cálcico a extensor alternativo, por volumen.
- 60 16. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente aglutinante comprende además un copolímero de estireno acrílico; y en el que la arcilla de caolín es una arcilla de caolín calcinada por destello.
- 65 17. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el componente aglutinante comprende una mezcla de polímero de polisiloxano y copolímero de estireno-acrílico en una proporción de entre alrededor de 50:50 a alrededor de 70:30 polímero de polisiloxano a copolímero de estireno acrílico, por volumen.

18. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el componente extensor comprende una mezcla de carbonato cálcico y arcilla de caolín calcinada por destello en una proporción de entre alrededor de 60:40 y alrededor de 80:20, carbonato cálcico a arcilla de caolín calcinada por destello, y en una realización en una proporción de entre alrededor de 60:40 y alrededor de 70:30, carbonato cálcico a arcilla de caolín calcinada por destello.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

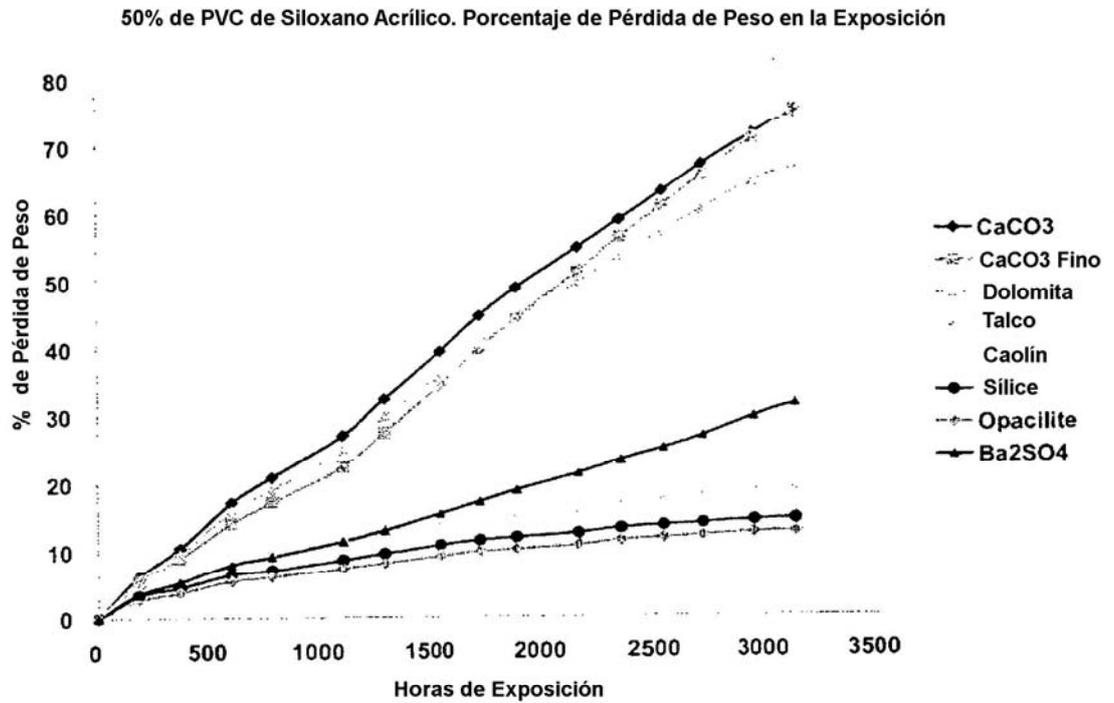


Figura 2

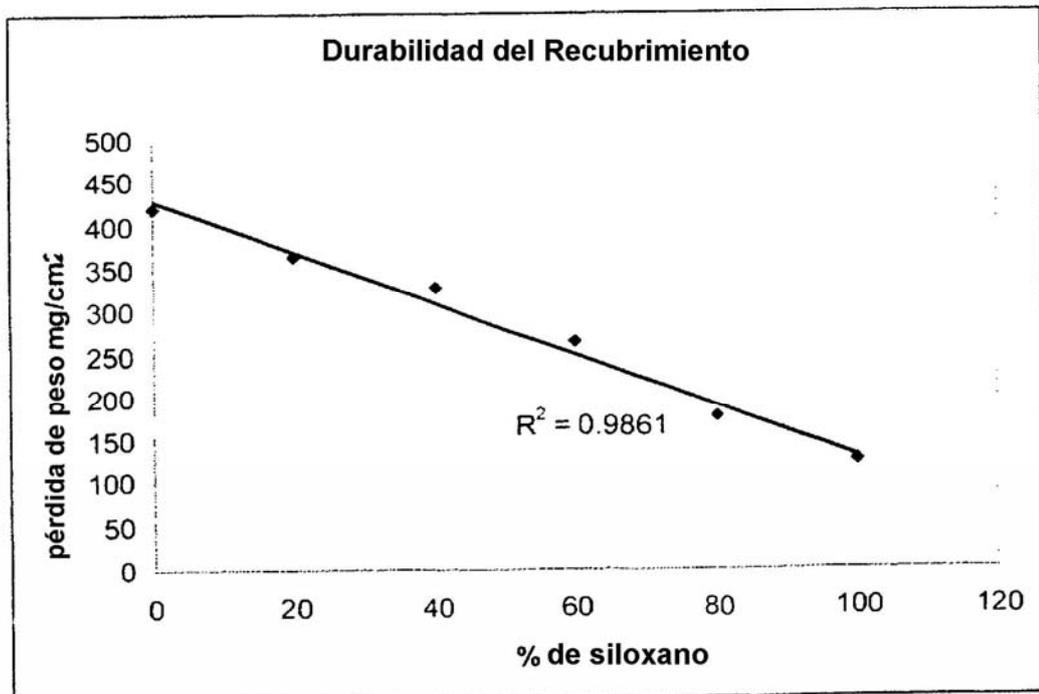


Figura 3

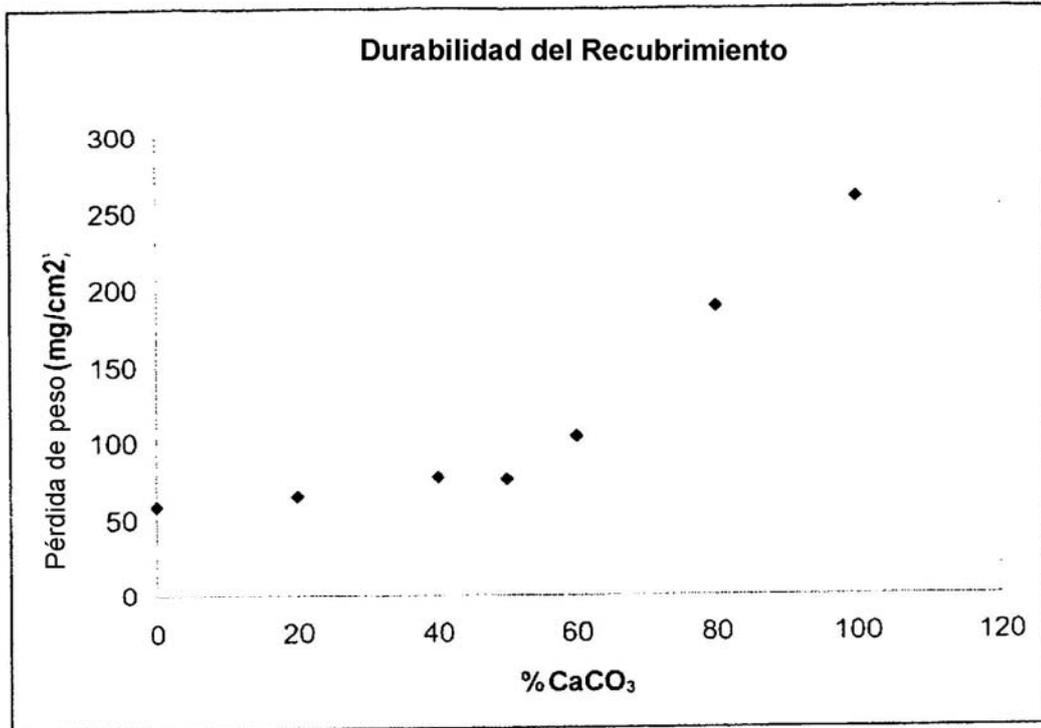


Figura 4

