(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 608 931**

(21) Número de solicitud: 201730056

(51) Int. CI.:

C08K 5/541 (2006.01)
C08K 13/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

19.01.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.04.2017

(71) Solicitantes:

SYSTEM-POOL, S.A. (100.0%)
Carretera Villarreal - Puebla de Arenoso (Cv-20), Km-1
12540 Villarreal (Castellón) ES

(72) Inventor/es:

LLOP RAMÓN, Ramiro

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO FOTOCATALÍTICO**

(57) Resumen:

La presente invención es un procedimiento de obtención de un polímero fotocatalítico, que comprende mezclar trihidróxido de aluminio (ATH) y una partícula fotocatalizadora en un disolvente polar a un pH entre 5 y 7 en agitación, añadir un silano o un siloxano, agitar durante un tiempo de 100 min a temperatura entre 30 y 50°C, extraer la fase sólida formada y secar para obtener un aditivo fotocatalítico, añadir dicho aditivo fotocatalítico a una resina acrílica o poliéster y polimerizar. El procedimiento puede ser aplicado sobre cualquier otro tipo de base polimérica, como vinílica, fluoropolímeros, poliamidas, policarbonatos, polietilenos o epoxídicos. Otro aspecto de la invención es el aditivo fotocatalítico que se obtiene. El polímero resultante presenta homogeneidad catalítica, operando las partículas fotocatalíticas en todas las superficies del material con la misma actividad.

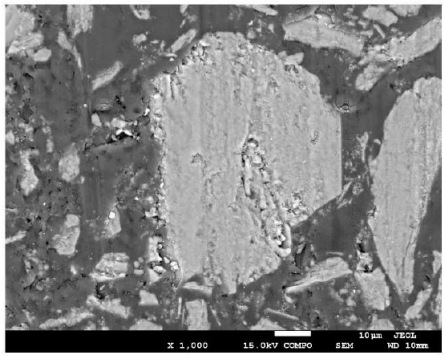

Figura 1

ES 2 608 931 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO FOTOCATALÍTICO

SECTOR TÉCNICO

La presente invención es un método de obtención de un material plástico o polimérico que contiene un aditivo fotocatalítico activo, para uso en construcción o en el sector de interiorismo, decoración y uso en exteriores como fachadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

A excepción del cemento fotocatalítico, los materiales de construcción y decoración no incorporan de forma eficiente partículas fotocatalíticas en masa. La forma en que consiguen tener propiedades fotocatalíticas es gracias a recubrimientos que se aplican sobre ellos, de aditivos o pinturas.

El procedimiento más común de la técnica es la aplicación de capas con un aglomerante o adhesivo y por un proceso sol-gel. En ambos casos se utiliza un disolvente que contiene y dispersa el agente fotocatalítico y un sistema de aplicación en la superficie del material.

La aplicación de un aditivo fotocatalítico en capas superpuestas implica muchos problemas. Se aplican con aerosoles y disolventes como compuestos orgánicos volátiles, que son contaminantes ambientales y por inhalación presentan además efectos perjudiciales para la salud. Las capas de material fotocatalíco añadido pueden modificar las propiedades superficiales del material, el aspecto y el color. Además, al superponer una capa nueva a un producto puede perder la textura o formas superficiales originales, además de los acabados o pulidos para controlar la difracción de la luz o los tonos finales de color. El producto que se añade debe de ser compatible con el material de la base; sin embargo, en determinados casos la imprimación puede presentar falta de compatibilidad en sus componentes, en la superficie expuesta al desgaste o por presentar poros.

La aplicación de la capa fotocatalítica está asociada además a la cara visible de la pieza, y en ningún caso a las caras laterales o la opuesta. Los materiales de construcción suelen tener juntas o cambios de material adonde no llega el material añadido.

Con el tiempo, las capas añadidas tienden a perder su efectividad por problemas de adhesión, desgaste, abrasión o alteración de su espesor siendo necesario renovarla. Esto puede llevar asociado un problema de distribución y homogeneidad dado que la aplicación de aerosoles no suele ser continua, lo cual hace que estos procesos sean por lo general poco flexibles y reproducibles. La cantidad de material aplicado o espesor de las capas externas a menudo es difícil de reproducir y su variabilidad es demasiado alta de una aplicación a otra.

En el proceso de aplicación de la capa adicional se precisa de una etapa extra de calentamiento a altas temperaturas para lograr su adhesión a la superficie del material. A esas altas temperaturas, el material fotocatalítico puede desactivarse; por ejemplo, el dióxido de titanio (TiO_2) sufre la trasformación de su estructura anatasa, que es la más activa, a rutilo que es menos activa.

El resultado de todo lo anterior es que los materiales a los que se aplica una capa adicional fotocatalítica son deficientes en fotocatálisis, y su reproducibilidad en una producción industrial es a menudo difícil.

Además, la aplicación de la capa supone una modificación del producto final que lleva asociado un coste añadido, por lo general alto.

La patente US 6210779 B1 describe el proceso de incorporación de material fotocatalítico a un producto acabado aplicando energía superficial. En el proceso se describe cómo se añade la capa adicional que hace dicha función además de un aglomerante para adherir el material fotocatalítico a la pieza. En la presente invención, sin embargo, el material fotocatalítico va incorporado en toda la masa y no precisa de aglomerante adicional. En el proceso de la invención el material no sufre calentamiento alguno que pueda degradar el material fotocatalítico ni se utilizan disolventes adicionales.

EP 2443076 B1 describe el proceso de incorporación de material fotocatalítico de manera superficial a un producto acabado utilizando una etapa adicional de unión con un adhesivo. El proceso necesita de una etapa extra de adición y de calentamiento a altas temperaturas. De nuevo, se diferencia del proceso de la presente invención en

que el material fotocatalítico va incorporado en toda la masa y no precisa de aglomerante adicional, puesto que se mejora la interacción con el resto de componentes. En el proceso propuesto, al material no sufre calentamiento alguno que pueda degradar el material fotocatalítico ni se utilizan disolventes adicionales.

La patente US7862910 B2 describe el proceso multicapa para introducir material fotocatalítico a un producto acabado de distintas naturalezas. Se diferencia del proceso de la presente invención en que en ésta última el material fotocatalítico va incorporado en toda la masa.

En los procesos de la técnica, las partículas fotocatalíticas no se pueden añadir directamente al material base porque floculan, aglomeran en disolución y se pierde en buen grado su dispersión, quedando anulado o mermado su pretendido efecto fotocatalítico. (Zhou D et al. “Influence of Material Properties on TiO_2 Nanoparticle Agglomeration”, PloS One. 2013, 8(11): e81239).

En la técnica se ha intentado la dispersión y la mejora de interacción de partículas fotocatalíticas con el resto de materiales y componentes con procesos antiaglomerantes. En este sentido, el silano o siloxano y el trihidróxido de aluminio (ATH) no son propiamente productos antiaglomerantes. El ATH es el componente mineral principal de la carga mineral en la mayor parte de las formulaciones de revestimiento (“solid surface”). Una de las propiedades de este compuesto es la presencia de grupos hidroxilo susceptibles de reaccionar por deshidratación con otros componentes.

El problema de la técnica es encontrar un procedimiento para que un aditivo fotocatalíco se pueda adicionar en masa a un material polimérico manteniendo una alta dispersión y actividad. La solución propuesta por la presente invención es un proceso de obtención de dicho aditivo en que se hace reaccionar la partícula fotocatalítica con ATH y con silano o siloxano.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención es un procedimiento de obtención de un polímero fotocatalítico, que comprende mezclar trihidróxido de aluminio (ATH) y al menos una partícula fotocatalizadora en un disolvente polar a un pH entre 5 y 7 en agitación, añadir un

silano o un siloxano, agitar durante un tiempo mínimo de 80 min, preferiblemente un tiempo mínimo de 100 min y más preferiblemente entre 100 y 200 min, a temperatura entre 30 y 50 ºC, extraer la fase sólida formada y secar para obtener un aditivo fotocatalítico, y añadir dicho aditivo fotocatalítico a una resina acrílica o poliéster y polimerizar para obtener el polímero fotocatalítico. En un aspecto más restrictivo, el procedimiento de la invención consiste en estas etapas.

En un aspecto preferible de la invención, el procedimiento puede ser aplicado sobre cualquier otro tipo de base polimérica, como vinílica, fluoropolímeros, poliamidas, policarbonatos, polietilenos o epoxídicos.

En un aspecto preferible, dicho disolvente polar es agua o una mezcla agua / etanol, muy preferiblemente agua.

En otro aspecto preferible se mezclan dos fotocatalizadores en función del uso final del material o de los valores de actividad fotocatalítica que se deseen. La fotocatálisis también puede conseguirse por parejas de fotocatalizadores como son preferiblemente TiO_2 rutilo con ZnS y TiO_2 rutilo con ZnO. Por lo general se mezcla un fotocatalizador de coloración blanca con fines más decorativos como el TiO_2 rutilo, ZnS, SnO_2 o ZnO con un fotocatalizador más activo como el TiO_2 anatasa. TiO_2 rutilo y TiO_2 anatasa son dos fotocatalizadores distintos con energías de activación diferentes. De forma que otro aspecto preferible es dichas partículas fotocatalizadoras estén seleccionadas entre TiO_2 rutilo, ZnS, SnO_2, ZnO CdS, Fe_2O_3, Cu_2O, WO_3, SnO_2 o TiO_2 anatasa, o sus mezclas. En otro aspecto más preferible aún se utiliza una combinación que incluya TiO_2 anatasa que presente las siguientes propiedades:

Densidad (ISO 787, Parte 10) 3,9 g/cm^3
Área superficial específica (BET) > 225 m^2/g
Demanda de agua, 210 g/100 g
Temperatura máxima de procesado 200 °C
Rango de pH de aplicación 4–9

En otro aspecto preferible más, el pH de la disolución está controlado entre 5,5 y 6.

Sobre la disolución del fotocatalizador se añade la ATH que se quiera utilizar como carga mineral del producto final. La elección del tipo de ATH también viene marcada por la aplicación final del producto. En otro aspecto preferible más del procedimiento de la invención, dicho ATH se añade a una concentración de entre 10 y 65 % en peso respecto del peso final del aditivo fotocatalítico.

Se puede añadir otra carga mineral de libre elección en función de la utilidad final del material, bien sea sílice, caolín, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato cálcico o sulfato de bario.

Un aspecto preferible de la invención incluye la eliminación de las partículas inferiores a 0,5 µm antes de añadir el silano o siloxano, más preferiblemente aún por tamizado. La mezcla es tamizada para eliminar ese tamaño de partícula y evitar que pueden ser perjudiciales por inhalación.

A la mezcla resultante se le añade entonces un silano o un siloxano para conseguir una interacción fuerte entre los grupos hidroxilo del ATH con los óxidos de los metales de transición que actúan como fotocatalizadores y aumentar así la eficacia fotocatalítica.

En un aspecto preferible, dicho siloxano es bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro. En otro aspecto preferible, dicho silano es de naturaleza alquílica, por ejemplo metiltrimetoxisilano; insaturado, por ejemplo gamma-Metacriloxipropil-trimetoxisilano; aromático, por ejemplo vinil-tris-(etoxi)silano; o un aminosilano, por ejemplo gamma-aminopropiltrietoxisilano o N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

Para mejorar el grado de interacción entre los componentes se puede utilizar un agente dispersante y romper aglomerados y partículas grandes. Al incorporar estos componentes a la formulación es posible controlar y conocer las cantidades exactas que se desean tener en el producto final y su efecto. También se puede añadir un agente humectante, preferiblemente agua destilada entre 0 y 1,5 %.

Esta mezcla debe estar agitando preferiblemente un tiempo superior a 2 horas, preferiblemente entre 2 y 5 horas. La temperatura de agitación será preferiblemente entre 40 y 50 ºC.

Pasado este tiempo, se separa la ATH modificada con el fotocatalizador de la fase acuosa, preferiblemente por decantación.

El producto obtenido constituye el aditivo fotocatalítico como tal, que se puede secar entonces en hornos a una temperatura de unos 80 ºC durante al menos 24 h. Otro aspecto preferible del procedimiento de la invención es que se incluya ahora una molienda para reducir el tamaño de partícula. Este aditivo fotocatalítico se puede agitar mecánicamente en seco para su posterior tamización y obtener el rango de tamaño de partícula deseado.

El proceso de obtención del material fotocatalítico final se realiza a temperatura ambiente, incrementándose la temperatura sólo debido a la propia reacción exotérmica durante la etapa de polimerización.

El procedimiento de la invención consigue que las partículas fotocatalíticas no aglomeren en la base polimérica a la que se añade el aditivo, pudiendo controlar el grado de dispersión, tamaño y efecto fotocatalítico, así como evitar el desgaste por tiempo o por erosión. No es necesario aplicar ninguna capa adicional de pintura o aditivo superficial al material de la invención para que resulte fotocatalíticamente activo, de forma que el acabado superficial del material no se ve afectado.

El proceso es reproducible, y mantiene las propiedades del material obtenido constantes en el tiempo. La mejor prueba de que el método antiaglomerante de la presente invención es efectivo es comprobar que las partículas fotocatalíticas son activas en una pieza final de polímero. La actividad de fotocatálisis en un material determinado se determina en la técnica por un conjunto de ensayos siguiendo una normativa ISO. Los principales ensayos que se evalúan son los ISO 10678: 2010, ISO 22197, ISO 22197-1: 2007, ISO 222197-2: 2011, ISO 27448: 2009 e ISO 27447: 2009.

El aditivo fotocatalítico que se obtiene del proceso es un producto de la invención. De forma que otro aspecto muy preferible es un aditivo fotocatalítico que comprende al menos una partícula fotocatalítica, trihidróxido de aluminio y un silano o un siloxano, muy preferiblemente interaccionando entre ellos.

El polímero resultante es el aspecto más preferible de la presente invención. Presenta homogeneidad catalítica, operando las partículas fotocatalíticas en todas las superficies del material con la misma actividad. El resultado es que pueden tener lugar en la superficie del polímero base reacciones que confieren al material propiedades de degradación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), degradación de compuestos gaseosos tóxicos (NO_x, SO_x…), de disolventes orgánicos (benceno, tolueno…), de compuestos contaminantes (formaldehído, acetaldehído…) y con propiedad antibacteriana contra bacterias superficiales. Además, es una superficie autolimpiable pon la creación de líquidos superhidrofílicos, ya que al estar en contacto con un líquido como el agua o aceite el proceso fotocatalítico modifica el ángulo de contacto de gota haciendo que no se adhieran con tanta facilidad a la superficie. Todo esto supone una ventaja definitiva respecto de la técnica.

El material polimérico de la invención puede usarse en interiores y exteriores, es fácilmente limpiable, renovable, presenta estabilidad del color en el tiempo, mantiene la dureza del material base, es higiénico, resistente al impacto, al calor, al manchado, al choque térmico, y no disminuye su actividad fotocatalítica con el tiempo o por desgaste.

Este material se puede presentar al mercado en forma de planchas o tablas que posteriormente pueden ser transformadas. En un aspecto preferible, dichas planchas tienen un espesor entre 3 y 19 mm, siendo los espesores más comunes los 3, 6, 9, 12 y 19 mm. La longitud de la plancha también varía desde los 2500 mm y los 4000 mm, siendo las más preferibles 2500 y 3680 mm. Los anchos más preferibles oscilan entre 760 y 1500 mm, siendo la anchura más preferible 760, 930 y 1350 mm.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra una imagen SEM de la superficie del material acrílico con propiedades fotocatalíticas.

La Figura 2 muestra una imagen de un material acrílico con TiO_2 que actúa como fotocatalizador, interaccionando con el ATH.

La Figura 3 muestra una imagen del mismo material acrílico de la Fig. 2 tras un lijado, observándose el fotocatalizador, que son pequeñas partículas de color más blanco, interaccionando con las partículas blanquecinas de mayor tamaño del ATH.

La Figura 4 muestra una ampliación de la imagen del mismo material acrílico de la Fig. 3 tras un segundo lijado, observándose la misma interacción del fotocatalizador interaccionando con el ATH.

EJEMPLOS

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo, aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos. El material para su evaluación como material susceptible de ser fotocatalítico fue cuantificado siguiendo la normativa ISO correspondiente a cada ensayo. De no haber normativa específica para el ensayo, se ha llevado a cabo una adaptación de otra ISO de similares características en función del ensayo a realizar.

Ejemplo 1: Preparación mezcla fotocatalítica 1: ATH - fotocatalizadores TiO_2 rutilo / TiO_2 anatasa con gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Sobre 55 litros de agua tamponada a pH 6,5 se añadió TiO_2 rutilo al 30 % en peso y TiO_2 anatasa al 5 %. Esta mezcla se agitó hasta completa homogenización. Se añadió entonces trihidróxido de aluminio (ATH) en una proporción del 19,4 % en agitación hasta su completa homogenización. A continuación, se añadió gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano en una cantidad del 10 % y se agitó durante 100 minutos a una temperatura de 40 ºC. Todos los porcentajes son en peso sobre el peso final de disolución. Sobre la mezcla resultante se llevó a cabo una primera tamización en el rango de 0,5 µm a 1,5 µm y se dejó reposar hasta la completa deposición del material. La parte sólida se separó por decantación y se dejó secar hasta la total evaporación de los restos de la fase acuosa, y después se procedió a una etapa de molienda donde se homogenizó y rompieron los agregados del material. El sólido resultante se sometió a una agitación mecánica para romper los principales aglomerados y agregados para obtener partículas dispersas. A continuación, se llevó a cabo una segunda tamización del material para descartar partículas inferiores a 1,0 µm a 1,5 µm, que pueden afectar a la salud por inhalación, y las superiores a 100 µm por una optimización de las prestaciones del producto final.

Ejemplo 2: Preparación mezcla fotocatalítica 2: ATH - fotocatalizadores TiO_2 rutilo / ZnO con gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Sobre 55 litros de agua tamponada a pH 6,5 se añadió TiO_2 rutilo al 20 % en peso y ZnO al 15 %. Esta mezcla se agitó hasta completa homogenización. Se añadió entonces ATH en una proporción del 19,4 % en agitación hasta su completa homogenización. A continuación, se añadió gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano en una cantidad del 10 % y se agitó durante 100 minutos a una temperatura de 40 ºC. Todos los porcentajes son en peso sobre el peso final de disolución. Los procedimientos de tamizado, decantación y agitación hasta la obtención del producto final fueron iguales que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3: Preparación mezcla fotocatalítica 3: ATH - fotocatalizadores TiO_2 rutilo / ZnS con gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Sobre 55 litros de agua tamponada a pH 6,5 se añadió TiO_2 rutilo al 20 % en peso y ZnS al 15 %. Esta mezcla se agitó hasta completa homogenización. Se añadió entonces ATH en una proporción del 19,4 % en agitación hasta su completa homogenización. A continuación, se añadió gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano en una cantidad del 10 % y se agitó durante 100 minutos a una temperatura de 40 ºC. Todos los porcentajes son en peso sobre el peso final de disolución. Los procedimientos de tamizado, decantación y agitación hasta la obtención del producto final fueron iguales que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4: Preparación mezcla fotocatalítica 4: ATH – fotocatalizador TiO_2 rutilo / TiO_2 anatasa con bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro.

Sobre 55 litros de agua tamponada a pH 6,5 se añadió TiO_2 rutilo al 30 % en peso y TiO_2 anatasa al 5 %. Esta mezcla se agitó hasta homogenización completa. Se añadió entonces ATH en una proporción del 19,4 %. A continuación se añadió bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro en una cantidad del 10 % y se agitó durante 100 minutos a una temperatura de 40 ºC. Todos los porcentajes son en peso sobre el peso final de disolución. Los procedimientos de tamizado, decantación y agitación hasta la obtención del producto final fueron iguales que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5: Preparación mezcla fotocatalítica 5: ATH – fotocatalizador TiO_2 rutilo / TiO_2 anatasa con gamma-aminopropiltrietoxisilano.

Sobre 55 litros de agua tamponada a pH 6,5 se añadió TiO_2 rutilo al 30 % en peso y TiO_2 anatasa al 5 %. Esta mezcla se agitó hasta homogenización completa. Se añadió entonces ATH en una proporción del 19,4 %. A continuación, se añadió gamma-aminopropiltrietoxisilano en una cantidad del 10 % y se agitó durante 100 minutos a una temperatura de 40 ºC. Todos los porcentajes son en peso sobre el peso final de disolución. Los procedimientos de tamizado, decantación y agitación hasta la obtención del producto final fueron iguales que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6: Preparación mezcla fotocatalítica 6: ATH – fotocatalizador TiO_2 rutilo / TiO_2 anatasa con vinil-tris-(etoxi)silano.

Sobre 55 litros de agua tamponada a pH 6,5 se añadió la cantidad de TiO_2 rutilo al 30 % en peso y TiO_2 anatasa al 5 %. Esta mezcla se agitó hasta homogenización completa. Se añadió entonces ATH en una proporción del 19,4 %. A continuación, se añadió vinil-tris-(etoxi) silano en una cantidad del 10 % y se agitó durante 100 minutos a una temperatura de 40 ºC. Todos los porcentajes son en peso sobre el peso final de disolución. Los procedimientos de tamizado, decantación y agitación hasta la obtención del producto final fueron iguales que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7: Preparación pieza acrílica con TiO_2 rutilo / TiO_2 anatasa como fotocatalizadores, sin proceso de interacción.

A 10 kg de resina de metil metacrilato (MMA) en una proporción del 35 % se le añadió agua destilada en un 0,09 %, TiO_2 rutilo al 30 % y TiO_2 anatasa al 5 %. Todos los porcentajes son en peso respecto del peso total. La mezcla obtenida se agitó durante 30 minutos y se añadió la ATH en una proporción de 29,7 %. Tras agitar durante 60 min se añadió peróxido de benzoílo como iniciador en una proporción del 0,2 % respecto al total y se agitó durante 2 minutos. Pasado ese tiempo se sometió a vacío para eliminar el aire retenido y posteriormente la mezcla fue introducida en un molde para obtener una pieza final.

Ejemplo 8: Preparación pieza acrílica con mezcla fotocatalítica 1.

A 10 kg de resina de metil metacrilato (MMA) en una proporción del 35 % en peso se añadió un 0,09 % de agua destilada y 0,3 % de dimetilanilina. Todos los porcentajes son en peso respecto del total. A continuación, se añadió la mezcla fotocatalítica 1 del Ejemplo 1 en una proporción del 64,4 % y se agitó para obtener una completa dispersión y homogenización. Se sometió entonces a un primer vacío para eliminar el

aire que se había generado durante la agitación y la introducción de materias. Sobre la mezcla homogenizada se añadió peróxido de benzoílo como iniciador de polimerización en una proporción del 0,2 %. Se agitó y desgasificó al vacío, y se introdujo en un molde para obtener la pieza final.

Ejemplo 9: Preparación pieza poliéster con mezcla fotocatalítica 1.

Sobre 10 kg de una resina poliéster y de estireno en una proporción del 33,3 % en peso se añadió octoato de cobalto al 0,03 % como acelerante. A continuación, se añadió la mezcla fotocatalítica 1 del Ejemplo 1 en una proporción del 64,4 % y se agitó junto con la resina de poliéster para una completa dispersión y homogenización. Se procedió entonces a realizar un primer vacío para eliminar el aire que se había generado durante la agitación y la introducción de materias. Sobre la mezcla homogenizada se añadió metil etil cetona en una proporción del 2,2 % como iniciador de la polimerización. La mezcla resultante se desgasificó al vacío y posteriormente se introdujo en un molde o en una cinta metálica de aluminio para obtener la pieza final del material poliéster.

Ejemplo 10: Preparación pieza acrílica con mezcla fotocatalítica 2.

Sobre 10 kg de una base de resina de MMA en una proporción del 35 % se añadieron 0,09 % de agua destilada y 0,3 % de dimetilanilina. A continuación, se añadió la mezcla fotocatalítica 2 del Ejemplo 2 con una proporción del 64,4 % y se agitó junto con la resina de MMA para una completa dispersión y homogenización. Se procedió entonces a realizar un primer vacío para eliminar el aire que se había generado durante la agitación y la introducción de materias. Sobre la mezcla homogenizada se añadió peróxido de benzoílo en una proporción del 0,2 % como iniciador de la polimerización. La mezcla resultante se desgasificó al vacío y posteriormente se introdujo en un molde o en una cinta metálica de aluminio para obtener la forma final deseada del material acrílico.

Ejemplo 11: Preparación pieza acrílica con mezcla fotocatalítica 3.

El ejemplo 10 se repite en las mismas condiciones con la mezcla fotocatalítica 3 preparada en el Ejemplo 3 con las mismas proporciones, para obtener una pieza final del material acrílico.

Ejemplo 12: Preparación pieza acrílica con mezcla fotocatalítica 4.

El ejemplo 10 se repite en las mismas condiciones con la mezcla fotocatalítica 4 preparada en el Ejemplo 4 con las mismas proporciones, para obtener una pieza final del material acrílico.

Ejemplo 13: Preparación pieza acrílica con mezcla fotocatalítica 5.

El ejemplo 10 se repite en las mismas condiciones con la mezcla fotocatalítica 5 preparada en el Ejemplo 5 con las mismas proporciones, para obtener una pieza final del material acrílico.

Ejemplo 14: Preparación pieza acrílica con mezcla fotocatalítica 6.

El ejemplo anterior se repite en las mismas condiciones con la mezcla fotocatalítica 6 preparado en el Ejemplo 6 con las mismas proporciones, para obtener una pieza final del material acrílico.

Ejemplo 15: Caracterización de la pieza obtenida en el Ejemplo 8.

La distribución superficial de materia se caracterizó por microscopio óptico de barrido (SEM; Leica-Zeiss LEO 440, con cañón de electrones de 1-30 kV), distinguiendo entre materia orgánica de color oscuro e inorgánica de color claro. En las imágenes tomadas del material obtenido en el Ejemplo 8 se observa la perfecta distribución de partículas inorgánicas de carga mineral y fotocatalizador dentro de la matriz orgánica polimérica de polimetilmetracrilato (PMMA) (figura 1).

<u>Microanálisis del material sobre imagen:</u>

57,2% CO_2 (materia orgánica)

42,8% Al_2O_3 (materia inorgánica)

También se caracteriza la presencia de TiO_2 superficial en las muestras, observándose una homogeneidad por toda la superficie tal y como se puede observar en la figura 2.

Las piezas fueron sometidas a un lijado agresivo sobre la superficie con el fin de eliminar la capa superior del material y analizar la parte interna de la pieza. El objetivo del mismo es analizar la homogeneidad del material en toda su masa y ver la distribución del fotocatalizador capa a capa en toda su masa. En la figura 3 SEM se observa nuevamente la distribución de partículas inorgánicas blancas dentro de la matriz de polimérica de PMMA.

Nuevamente otro lijado y ampliación de imagen para volver a confirmar una nueva capa del material con la presencia del fotocatalizador en superficie tal y como se observa en la figura 4.

Ejemplo 16: Caracterización física de las piezas obtenidas.

La caracterización física de las piezas obtenidas en los ejemplos anteriores siguiendo estándares ISO se muestra en las siguientes *Tabla 1* y *2.*

Tabla 1. Caracterización material acrílico fotocatalítico

Propiedades	Norma ensayo	Ejemplo 8	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Densidad (g/cm^3)	ISO 1183	1,71-1,77	1,72-1,77	1,71-1,76	1,74-1,79	1,71-1,75	1,72-1,78
Módulo flexión (MPa)	ISO 178	8500-11950	8450-10550	8600-12000	8550-11500	8600-11950	8400-10900
Resistencia flexión (MPa)	ISO 178	60-69	61-70	60-75	66-75	60-71	58-66
Resistencia tracción (MPa)	ISO 178	40-60	35-57	42-61	40-60	39-58	43-61
Resistencia a la compresión (MPa)	ISO 178	95-115	95-115	90-111	93-113	96-115	94-114
Dureza Barcol	ISO 19712-2	62-63	63-64	62-63	63-64	63-65	62-63
Dureza Shore	ISO 19712-2	90-95	90-95	90-95	90-95	90-95	90-95
Dureza Rockwell	ISO 19712-2	86-93	86-93	86-93	86-93	86-93	86-93

Tabla 2. Caracterización material poliéster fotocatalítico

Propiedades	Norma ensayo	Ejemplo 9
Densidad (g/cm^3)	ISO 1183	1,75-1,81

Módulo flexión (MPa)	ISO 178	8900-12500
Resistencia flexión (MPa)	ISO 178	58-68
Resistencia tracción (MPa)	ISO 178	51-69
Resistencia a la compresión (MPa)	ISO 178	99-119
Dureza Barcol	ISO 19712-2	64-67
Dureza Shore	ISO 19712-2	90-95
Dureza Rockwell	ISO 19712-2	95-100

Ejemplo 17: Degradación de azul de metileno en disolución acuosa sobre pieza del Ejemplo 8.

Se ensayó la pieza obtenida en el ejemplo 8 según ISO 10678:2010. Los resultados quedan resumidos en la siguiente *Tabla 3*:

Tabla 3. Resultados degradación de azul de metileno por fotocatálisis en pieza ejemplo 8

t_m (min)	$A_{\lambda,irr}$	$A_{\lambda,dark}$	E, E_{av} (W m^{-2})	E_P, $E_{P,av}$ (mol m^{-2} h^{-1})	R_{irr} (mol m^{-2} h^{-1})	R_{dark} (mol m^{-2} h^{-1})	PMB (mol m^{-2} h^{-1})	ζ_{MB} (%)
0	0,739	0,739	10	0,11	-	-	-	-
180	0,736	0,720	10	0,11	2,40E-06	-4,71E-08	2,45E-06	0,0022

Se observa que la concentración de azul de metileno fruto de la actividad fotocatalítica ha disminuido un 0,49 %.

Ejemplo 18: Degradación de azul de metileno en disolución acuosa sobre pieza del ejemplo 9.

La pieza ensayada fue la descrita en el ejemplo 9 según ISO 10678:2010. Los resultados quedan resumidos en la siguiente *Tabla 4:*

Tabla 4. Resultados degradación de azul de metileno por fotocatálisis en pieza ejemplo 9

t_m (min)	$A_{\lambda,irr}$	$A_{\lambda,dark}$	E, E_{av} (W m^{-2})	E_P, $E_{P,av}$ (mol m^{-2} h^{-1})	R_{irr} (mol m^{-2} h^{-1})	R_{dark} (mol m^{-2} h^{-1})	PMB (mol m^{-2} h^{-1})	ζ_{MB} (%)
0	0,739	0,739	10	0,11	-	-	-	-
180	0,748	0,720	10	0,11	6,72E-06	-4,71E-08	6,77E-06	0,0062

Se observa que la concentración de azul de metileno fruto de la actividad fotocatalítica ha disminuido un 2,40 %.

Ejemplo 19: Degradación de azul de metileno en disolución acuosa sobre pieza del ejemplo 12.

La pieza ensayada fue la descrita en el ejemplo 12, en un ensayo igual al ejemplo anterior según ISO 10678:2010. Los resultados quedan resumidos en la siguiente *Tabla 5:*

Tabla 5. Resultados degradación de azul de metileno por fotocatálisis en pieza ejemplo 12

t_m (min)	$A_{\lambda,irr}$	$A_{\lambda,dark}$	E, E_{av} (W m^{-2})	E_P, $E_{P,av}$ (mol m^{-2} h^{-1})	R_{irr} (mol m^{-2} h^{-1})	R_{dark} (mol m^{-2} h^{-1})	PMB (mol m^{-2} h^{-1})	ζ_{MB} (%)
0	0,747	0,723	10	0,11	-	-	-	-
180	0,745	0,720	10	0,11	1,61E-06	-4.71E-08	1,62E-05	0,0147

Se puede observar que la concentración de azul de metileno fruto de la actividad fotocatalítica ha disminuido un 0,22 %.

Ejemplo 20: Degradación de azul de metileno en disolución acuosa sobre pieza del ejemplo 7.

La pieza ensayada fue la descrita en el ejemplo 7 según ISO 10678:2010. Los resultados quedan resumidos en la siguiente *Tabla 6:*

Tabla 6. Resultados degradación de azul de metileno en pieza ejemplo 7

t_m (min)	$A_{\lambda,irr}$	$A_{\lambda,dark}$	E, E_{av} (W m^{-2})	E_P, $E_{P,av}$ (mol m^{-2} h^{-1})	R_{irr} (mol m^{-2} h^{-1})	R_{dark} (mol m^{-2} h^{-1})	PMB (mol m^{-2} h^{-1})	ζ_{MB} (%)
0	0,725	0,723	10	0,11	-	-	-	-
180	0,743	0,720	10	0,11	-5.52E-06	-4,71E-08	-5,47E-06	-0,0050

Se puede observar que la concentración de azul de metileno fruto de la actividad fotocatalítica es ≤ 0 %, demostrando la no actividad.

Ejemplo 21: Degradación de pesticidas en disolución sobre pieza ejemplo 8.

El ensayo se llevó a cabo sobre la muestra del ejemplo 8. Las condiciones del ensayo han sido adaptadas según ISO 27447: 2009. La fuente de irradiación UVA entre 315 a 400 nm de 22 W. Las piezas fueron pre-tratadas sometiéndolas durante 12 horas a la fuente de radiación. Pasado ese tiempo se depositó sobre la superficie una cantidad conocida y controlada de cada plaguicida a evaluar. Se sometieron a condiciones de fotocatálisis durante 8 horas de irradiación. Pasado ese tiempo las muestras se introdujeron cada una en un tubo Falcon de 50 mL y se sometieron a extracción con 10 mL de acetonitrilo grado PAR (Pesticide Analysis Residue) como disolvente con agitación durante 5 minutos. Las muestras se centrifugaron durante 5 minutos a 4000 r.p.m. Tras la sedimentación, se traspasan 0,400 µL del extracto a un vial al que se le añadieron 0,600 µL de acetato de etilo.

El conjunto de todos los viales, así como la recta de calibrado preparada en las mismas condiciones se analizan en un equipo de cromatografía de gases (GC Agilent 7890B) equipado con un inyector automático (Agilent 7693A) acoplado a un espectrómetro de masas con analizador de triple cuadrupolo (QqQ) MS/MS-Q EI 7000 operando en modo EI (ionización electrónica). Se observa que la cantidad de plaguicida disminuye en cada caso, con los resultados que se muestran en la *Tabla 7*:

Tabla 7. Resultados eliminación pesticidas en ejemplo 8

Pesticida	Concentración inicial (ppb)	Concentración final (ppb)	Reducción%
1,2,3,6-tetrahidroftalamida	137,3	90,3	34,2
2-Fenilfenol	122,8	9,2	92,5
4,4'-Diclorobenzofenona	89,1	8,6	90,3
Acephate	68,4	43,2	36,8
Aclonifen	76,6	27,7	63,8
Acrinathrin	71,3	0,0	100,0
Alachlor	94,5	16,0	83,1
Antraquinona	88,0	0,4	99,5
Atrazina	91,0	27,7	69,6
Azinfos-etil	80,0	15,7	80,3
Benalaxil	84,8	41,5	51,1
Benfluralin	86,7	2,4	97,3
Bifenthrin	102,2	16,8	83,6
Boscalid	96,5	19,0	80,3
Bromopropilato	102,8	41,8	59,3
Bupirimate	88,2	3,1	96,5
Buprofezin (Z)	97,7	12,6	87,1
Captan	55,0	5,4	90,2
Chinomethionate	115,3	0,0	100,0
Chlorfenvinphos	86,4	0,0	100,0
Chlorothalonil	66,1	1,6	97,6
Chlorpyrifos	95,2	1,5	98,5
Chlorpyrifos-metil	79,7	2,1	97,4
Chlorthal-dimetil	89,7	23,2	74,2
Ciflufenamida	101,9	47,1	53,8
Coumaphos	71,9	1,0	98,6
Cyfluthrin	85,1	4,1	95,2
Cypermethrin	91,3	0,0	100,0
Cyproconazol	101,2	48,5	52,1
DDT-o,p'	77,7	15,2	80,4
Deltamethrin	66,7	0,0	100,0
Diazinon	100,7	27,7	72,5
Dichlobenil	93,4	12,7	86,4
Dichlofluanid	82,7	11,7	85,9
Dichlorvos	57,1	12,6	77,9
Dicloran	85,1	0,0	100,0
Dicofol	89,3	7,7	91,4

Dieldrin	90,8	4,4	95,2
Dietiltoluamida	92,3	43,7	52,6
Diflufenican	73,0	16,5	77,4
Difenilamina	117,8	0,0	100,0
Endosulfan I	94,8	69,4	26,9
Endosulfan II	96,3	32,6	66,1
Endrin	86,0	15,9	81,5
Ethion	99,6	34,4	65,4
Ethoprophos	93,1	41,4	55,6
Etoxiquin	335,3	0,0	100,0
Etofenprox	97,9	12,6	87,2
Etoxazol	97,3	8,5	91,3
Etridiazol	79,8	8,4	89,5
Famoxadona	89,6	12,4	86,2
Fenazaquin	98,9	0,0	100,0
Fenitrothion	87,7	9,9	88,7
Fenpropathrin	99,3	2,3	97,7
Fenthion	1114,7	0,0	100,0
Fenvalerate+Esfenvalerate	90,0	0,0	100,0
Fluazifop-butil	89,0	2,6	97,1
Flucythrinate	97,0	0,0	100,0
Fludioxonil	86,8	0,0	100,0
Fluquinconazole	83,5	36,3	56,5
Flusilazole	92,7	63,8	31,2
Folpet	49,7	18,7	62,4
Fonofos	151,1	18,1	88,1
Heptachlor	82,9	32,3	61,0
Heptenophos	74,4	11,9	84,0
Indoxacarb	75,1	15,0	80,1
Iprodione	64,7	9,5	85,3
Isofenfos-metil	161,4	27,4	83,0
Kresoxim-metil	102,5	0,0	100,0
Lambda-cyhalothrin	87,1	0,9	99,0
Lindane	94,0	85,1	9,5
Malaoxon	38,8	25,4	34,5
Malathion	80,4	36,6	54,5
Metalaxyl	89,8	27,7	69,2
Metazachlor	90,3	14,6	83,8
Methidathion	67,1	4,2	93,7
Metrafenona	90,9	0,0	100,0
Myclobutanil	94,2	52,5	44,3
Nuarimol	96,2	0,0	100,0
Ofurace	81,6	12,0	85,3
Oxadiazon	97,8	2,5	97,4
Oxadixil	92,3	25,2	72,7
Oxyfluorfen	81,9	0,0	100,0
Parathion	80,3	8,8	89,0
Parathion-metil	67,2	5,3	92,1
Penconazole	95,2	13,4	85,9
Permethrin	98,8	29,2	70,5

Phenthoate	84,4	50,2	40,5
Phosalone	79,0	2,5	96,9
Phosmet	61,6	6,0	90,2
Piperonil butóxido	99,8	0,0	100,0
Pirimiphos-etil	110,4	0,0	100,0
Pirimiphos-metil	108,0	5,2	95,2
Procymidone	88,9	19,8	77,7
Profenofos	75,6	20,2	73,3
Prometryn	100,7	3,5	96,6
Propargite	90,2	16,5	81,7
Propiconazole	93,4	22,6	75,8
Propyzamide	94,8	39,1	58,7
Pyrazophos	84,2	0,0	100,0
Pyridaben	98,1	0,0	100,0
Pyridaphenthion	82,1	3,6	95,6
Pyrifenox	89,2	12,3	86,2
Pyriproxyfen	95,1	8,2	91,4
Quinalphos	92,1	0,0	100,0
Quinoxyfen	87,6	0,0	100,0
Quizalofop-etil	92,8	0,0	100,0
Simazine	93,3	16,3	82,5
Spirodiclofen	83,9	5,7	93,2
Spiromesifen	79,5	13,4	83,1
Sulfotep	92,7	52,3	43,6
Tau-fluvalinato	74,1	0,0	100,0
Tebufenpyrad	91,9	17,0	81,5
Tefluthrin	100,9	44,9	55,5
Terbuthylazine	101,3	25,8	74,5
Tetradifon	99,4	0,0	100,0
Triadimefon	99,3	5,8	94,2
Triadimenol	97,5	31,4	67,8
Triazophos	82,0	39,7	51,6
Trifluralin	91,6	1,8	98,0
Vinclozolin	100,5	24,9	75,2
Zoxamide	57,0	3,7	93,6

Ejemplo 22. Degradación NO_x en fase gas sobre pieza del ejemplo 8.

El ensayo se llevó a cabo con la pieza obtenida en el ejemplo 8, siguiendo la normativa ISO 22197-1. Los resultados queden reflejados en la *Tabla 8*, donde se muestra una eliminación efectiva de NO_x.

Tabla 8. Eliminación de NO_x en ejemplo 8	
Muestra	Unidades: µmol

	NO suministrado	NO eliminado	NO_2 no reaccionado	NO_2 generado	NO_x eliminado
Ejemplo 8	36,24	0,22	36,02	0,04	0,17

Ejemplo 23: Degradación de azul de metileno en disolución acuosa sobre pieza del ejemplo 13.

La pieza ensayada fue la descrita en el ejemplo 13, en un ensayo igual al ejemplo anterior según ISO 10678:2010. Los resultados quedan resumidos en la siguiente *Tabla 9:*

Tabla 9. Resultados degradación de azul de metileno por fotocatálisis en ejemplo 13								
t_m (min)	$A_{\lambda,irr}$	$A_{\lambda,dark}$	E, E_{av} (W m^{-2})	E_P, $E_{P,av}$ (mol m^{-2} h^{-1})	R_{irr} (mol m^{-2} h^{-1})	R_{dark} (mol m^{-2} h^{-1})	PMB (mol m^{-2} h^{-1})	ζ_{MB} (%)
0	0,747	0,723	10	0,11	-	-	-	-
180	0,746	0,720	10	0,11	2,83E-06	-4,71E-08	2,87E-06	0,0026

Se puede observar que la concentración de azul de metileno fruto de la actividad fotocatalítica ha disminuido un 0,11 %.

Ejemplo 24. Degradación NO_x en fase gas sobre pieza del ejemplo 14.

El ensayo se llevó a cabo con la pieza obtenida en el ejemplo 14, siguiendo la normativa ISO 22197-1. Los resultados queden reflejados en la *Tabla 10*, donde se muestra una eliminación efectiva de NO_x.

Tabla 10. Eliminación de NO_x en ejemplo 14					
Muestra	Unidades: µmol				
	NO suministrado	NO eliminado	NO_2 no reaccionado	NO_2 generado	NO_x eliminado

Ejemplo 6	37,3	0,22	37,08	0,10	0,12

Ejemplo 25. Determinación de actividad antibacteriana en pieza del ejemplo 8.

El ensayo se llevó a cabo con la pieza obtenida en el ejemplo 8, siguiendo la normativa ISO 22197-1. Los resultados queden reflejados en la *Tabla 11*, donde se muestra una eliminación efectiva de la bacteria *S. Aureus* de un 72,11% mayor.

Tabla 11. Efecto antibacteriano en ejemplo 8

S. Aureus	Células/ml	Pendiente Reducción	Incremento (%)
Bacterias Inoculadas	1,41E+05	0	-
Ensayo pieza sin tratamiento		17,8	-
Ensayo pieza ejemplo 8		30,64	72,11%

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un polímero fotocatalítico, caracterizado por que comprende:
   a) mezclar trihidróxido de aluminio y al menos una partícula fotocatalizadora en agua a un pH entre 5 y 7 en agitación;
   b) añadir un silano o un siloxano,
   c) agitar durante un tiempo mínimo de 100 min a temperatura entre 30 y 50 ºC,
   d) extraer la fase sólida formada y secar para obtener un aditivo fotocatalítico,
   e) añadir dicho aditivo fotocatalítico a una resina acrílica o poliéster y polimerizar para obtener el polímero fotocatalítico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho trihidróxido de aluminio se añade a una concentración de entre 10 y 65 % en peso respecto del peso final del aditivo fotocatalítico.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que dicha partícula fotocatalizadora está seleccionada entre el grupo compuesto por TiO_2 rutilo, ZnS, SnO_2, ZnO, ZnS, SnO_2, ZnO CdS, Fe_2O_3, Cu_2O, WO_3, SnO_2 y TiO_2 anatasa, o sus mezclas.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que dicha partícula fotocatalizadora está seleccionada entre el grupo compuesto por TiO_2 rutilo, ZnS, SnO_2, ZnO y TiO_2 anatasa.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que dicha partícula fotocatalizadora es TiO_2 rutilo y/o TiO_2 anatasa.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende la eliminación de partículas inferiores a 0,5 µm antes de añadir el silano o siloxano.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho siloxano es bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho silano es un silano alquílico, insaturado, aromático o aminosilano.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho silano alquílico es metiltrimetoxisilano.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho silano insaturado es gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano.

11. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho silano aromático es vinil-tris-(etoxi)silano.
12. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho aminosilano es gamma-aminopropiltrietoxisilano o N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.
13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicha extracción de la fase sólida de la etapa d) es por decantación.
14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende una etapa adicional de molienda de dicho aditivo fotocatalítico antes de la adición a la resina de la etapa e).
15. Aditivo fotocatalítico, caracterizado por que comprende al menos una partícula fotocatalítica, trihidróxido de aluminio y un silano o un siloxano.
16. Material polimérico acrílico, caracterizado por que comprende un aditivo fotocatalítico, en que dicho aditivo fotocatalítico contiene partículas fotocatalizadoras seleccionadas entre el grupo compuesto por TiO_2 rutilo, ZnS, SnO_2, ZnO, ZnS, SnO_2, ZnO CdS, Fe_2O_3, Cu_2O, WO_3, SnO_2 y TiO_2 anatasa, o sus mezclas.
17. Material polimérico acrílico según la reivindicación 16, caracterizado por que presenta los siguientes parámetros físicos:

Propiedades	Norma ensayo	
Densidad (g/cm^3)	ISO 1183	1,71-1,78
Módulo flexión (MPa)	ISO 178	8450-12000
Resistencia flexión (MPa)	ISO 178	60-75
Resistencia tracción (MPa)	ISO 178	35-61
Resistencia a la compresión (MPa)	ISO 178	90-115
Dureza Barcol	ISO 19712-2	62-65

Dureza Shore	ISO 19712-2	90-95
Dureza Rockwell	ISO 19712-2	86-93

18. Material polimérico de poliéster, caracterizado por que comprende un aditivo fotocatalítico, en que dicho aditivo fotocatalítico contiene partículas fotocatalizadoras seleccionadas entre el grupo compuesto por TiO_2 rutilo, ZnS, SnO_2, ZnO, ZnS, SnO_2, ZnO CdS, Fe_2O_3, Cu_2O, WO_3, SnO_2 y TiO_2 anatasa, o sus mezclas.

19. El material polimérico de poliéster según la reivindicación 18, caracterizado por que presenta los siguientes parámetros físicos:

Propiedades	Norma ensayo	
Densidad (g/cm^3)	ISO 1183	1,75-1,81
Módulo flexión (MPa)	ISO 178	8900-12500
Resistencia flexión (MPa)	ISO 178	58-68
Resistencia tracción (MPa)	ISO 178	51-69
Resistencia a la compresión (MPa)	ISO 178	99-119
Dureza Barcol	ISO 19712-2	64-67
Dureza Shore	ISO 19712-2	90-95
Dureza Rockwell	ISO 19712-2	95-100

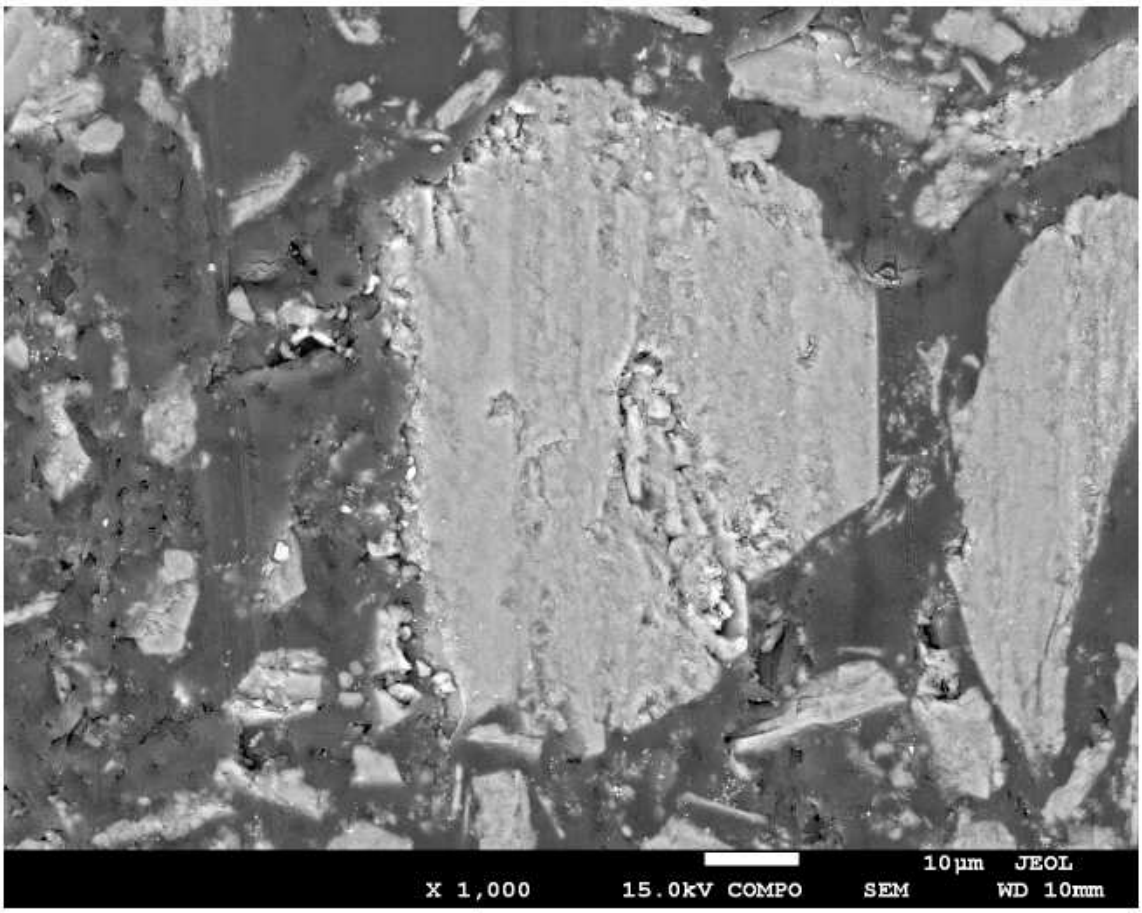

Figura 1

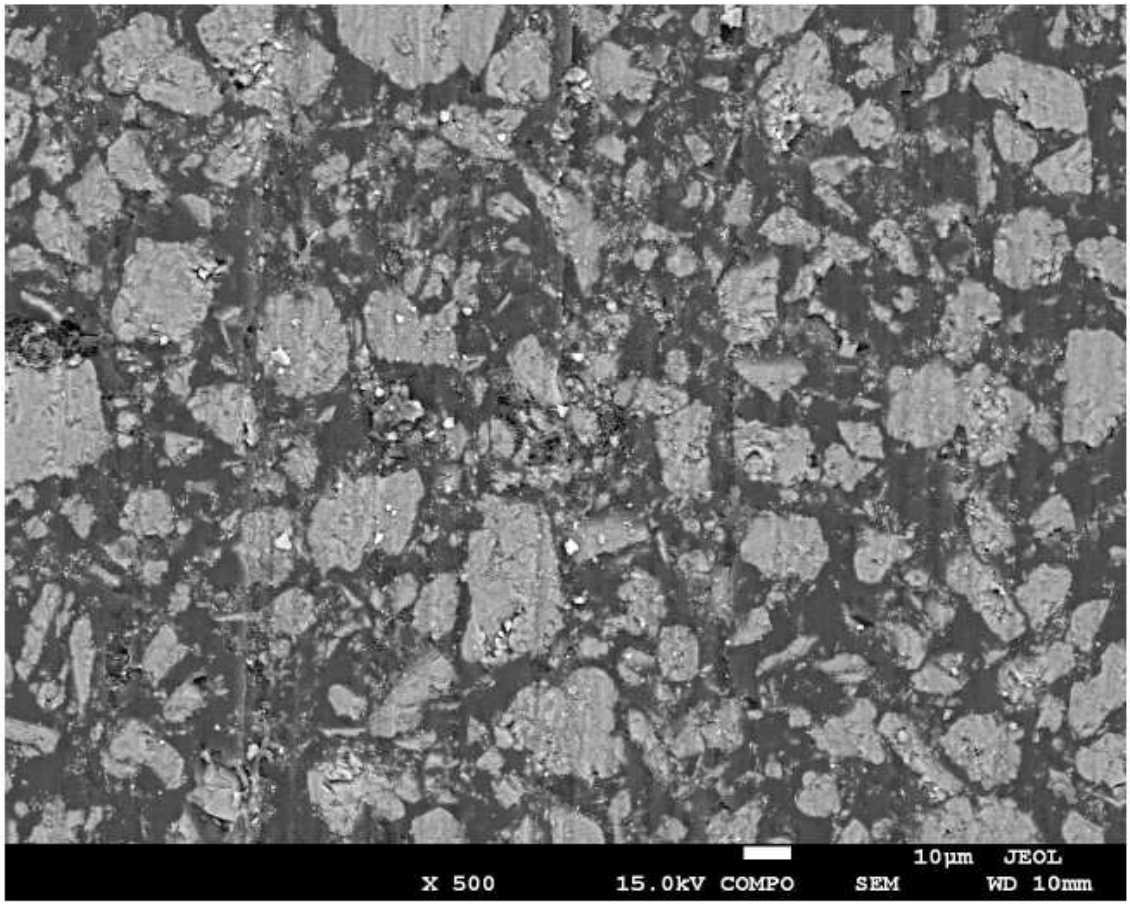

Figura 2

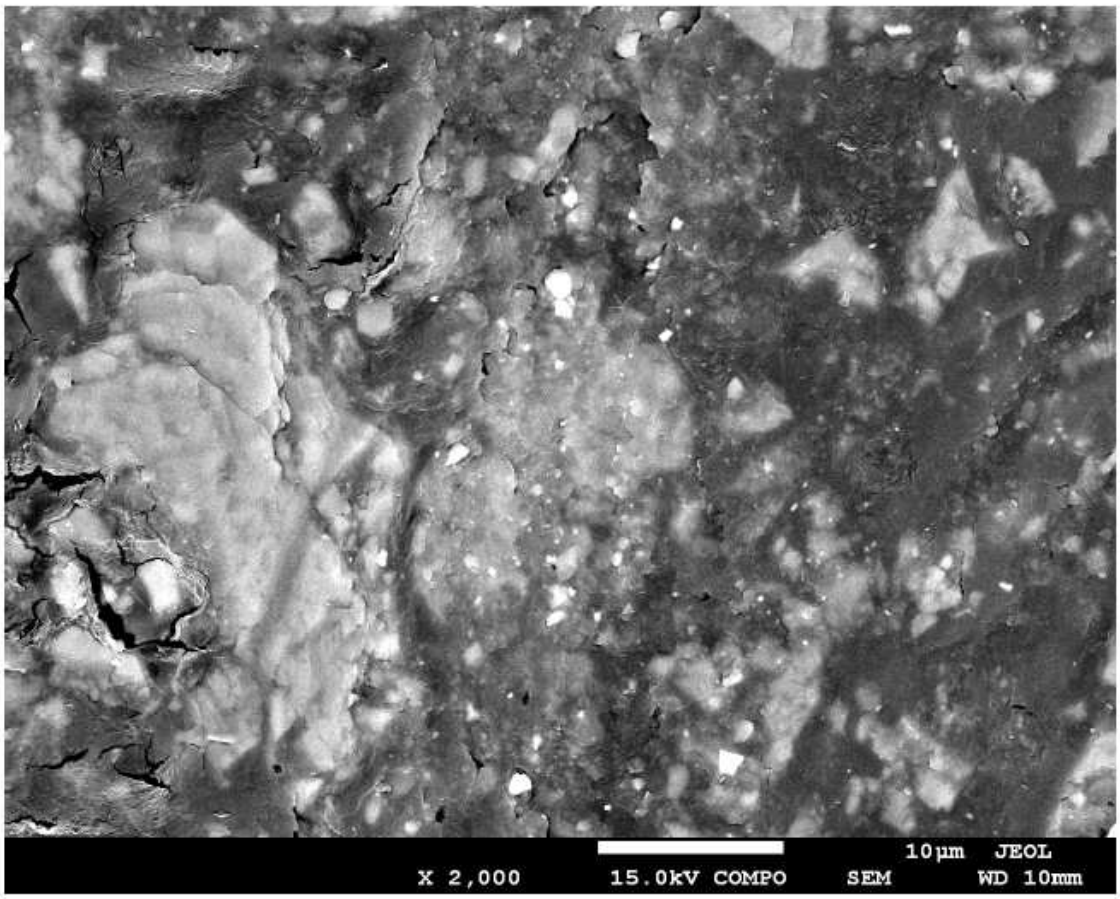

Figura 3

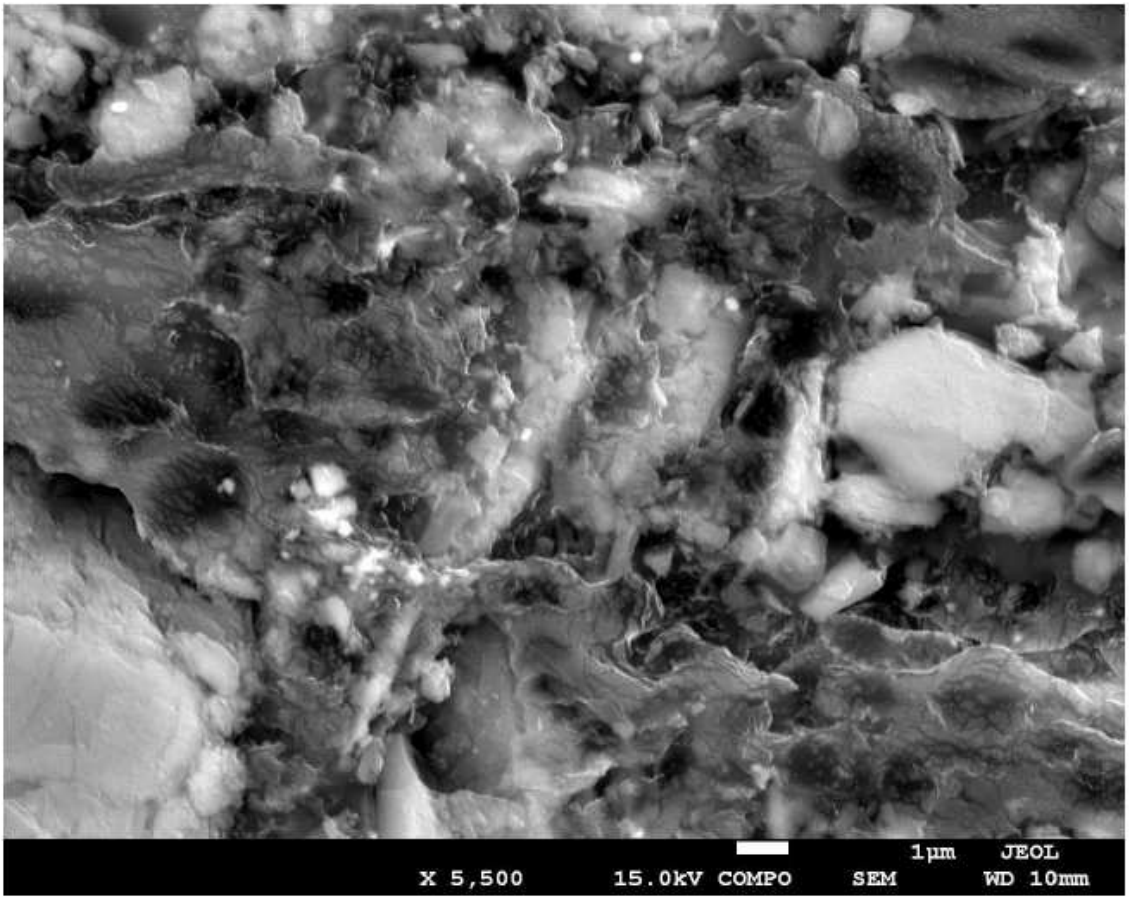

Figura 4.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201730056

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 19.01.2017

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
X	WO 2016101082 A1 (UNIV DE CONCEPCIÓN) 30/06/2016, líneas 30 - 40.	16-17
X	US 5227435 A (KANG CHUNG-GU et al.) 13/07/1993, columnas 5 - 6.	18-19
X	US 2013172468 A1 (KIM HYE-YOUNG et al.) 04/07/2013, Párrafo [0088].	15
Y	US 6017993 A (MAEDA MASASHI et al.) 25/01/2000, Resumen; ejemplo 1, columnas 3 - 5; ejemplo 1.	1-19
Y	US 2014296386 A1 (MAEDA YASUO et al.) 02/10/2014, Párrafo [0004]; párrafos [0027] - [0038].	1-19

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	**Examinador**	**Página**
17.03.2017	V. Balmaseda Valencia	1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K5/541 (2006.01)
C08K13/00 (2006.01)
B01J35/00 (2006.01)
B01J37/00 (2006.01)

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

B01J, C08K

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.03.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-14	**SI**
	Reivindicaciones	15-19	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-19	**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	WO 2016101082 A1 (UNIV DE CONCEPCIÓN)	30.06.2016
D02	US 5227435 A (KANG CHUNG-GU et al.)	13.07.1993
D03	US 2013172468 A1 (KIM HYE-YOUNG et al.)	04.07.2013
D04	US 6017993 A (MAEDA MASASHI et al.)	25.01.2000
D05	US 2014296386 A1 (MAEDA YASUO et al.)	02.10.2014

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 procedimiento de obtención de un polímero fotocatalítico, un aditivo fotocatalítico y el polímero fotocatalítico resultante.

NOVEDAD

Las características técnicas de las reivindicaciones 15-19 son conocidas de los documentos D01-D03

El documento D01 describe un material polimérico acrílico que comprende un aditivo fotocatalitico (ZnO). En particular, describe una composición de resinas acrílicas compuestas termocurables que incluyen nanoalambres de plata, cobre y óxido de zinc para amentar la vida útil del conformado final. Los nanoalambres refuerzan la matriz polimérica y aportan propiedades antimicrobianas, antifúngicas y fotocatalíticas. Lo nanolamabres de óxido de zinc presentan diámetros inferiores a 100nm y longitudes entre 1-30 micrómetros (página 3, líneas 30-40).

El documento D02 divulga un material polimérico de poliéster que comprende partículas fotocatalíticas de TiO2. Concretamente, describe una composición que comprende 40-60 % en peso de la resina poliéster y 20-30% de TiO2 (columnas 5-6).

El documento D03 describe un aditivo fotocatalítico que comprende partículas de dióxido de titanio recubiertas de hidróxido de aluminio y un agente de acoplamiento silano (párrafo [0088]).
Así por tanto, se considera que las reivindicaciones 15-19 carecen de novedad (Artículo 6 de la L.P).
Ninguno de los documentos D01-D06 divulga un procedimiento de obtención de un material polimérico fotocatalítico que comprenda todas las etapas que se recogen en las reivindicaciones 1-14.

En consecuencia se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-14 es nuevo conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P).

ACTIVIDAD INVENTIVA

Si bien se reconoce la novedad de las reivindicaciones 1-14 no se puede reconocer le novedad de las mismas dado que el documento D04, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento de obtención de un material polimérico termoplástico que contiene partículas de dióxido de titanio. Dicho procedimiento comprende la mezcla en agua de partículas de TiO2 con un tamañao 0,25 con de un micrómetros con alumina hidratada y se agitan a 700rpm, obteniéndose una capa de polvo fluidizado sobre la que se atomiza metilmetoxipolisiloxano. Finalmente, se seca a 150ºC y se mezcla con un polietileno de baja densidad (resumen; ejemplo 1, columnas 3 - 5; ejemplo 1).

La diferencia entre el procedimiento recogido en las reivindicaciones 1-6 y el documento D04 radica en la resina utilizada para obtener el polímero fotocatalítico. Sin embargo, la alternativa de utilizar una resina poliéster en la síntesis de un polímero fotocatalítico ya es conocida del documento D05.Dicho documento divulga el uso de una resina de poliéster en un procedimiento similar. En concreto, describe la preparación de un polímero fotocatalítico a partir de la mezcla de de hidróxido aluminio hidratado con un agente fotocatalítico, su adición a una resina poliéster y la polimerización de la mezcla reusltante párrafos [002]-[0038].

Sería por tanto obvio para un experto en la materia utilizar una resina poliéster como la recogida en el documento D05 en un procedimiento como el del documento D04 con una expectativa razonable de éxtio sin el ejercicio de actividad inventiva.
En consecuencia, se considera que le objeto de las reivindicaciones 1-6 no implican actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P).

Del mismo modo, el objeto de las reivindicaciones 7-14 tampoco implica actividad inventiva dado que tanto las agentes de acoplamiento empleados como la etapa de extracción por decantación o la etapa de molienda reivindicadas se consideran agentes comunes y etapas rutinarias dentro de la práctica habitual de los procedimientos de obtención de materiales poliméricos y, por tanto el empleo de los mismos no implicaría un ejercicio de actividad inventiva.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 7-14 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P)