

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 658**

21 Número de solicitud: 201500772

51 Int. Cl.:

**C09D 5/38** (2006.01)

**C09D 1/02** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C01B 33/16** (2006.01)

**C04B 41/50** (2006.01)

**E04G 23/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**28.10.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**28.04.2017**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)**

**C/ Ancha, 16**

**11001 Cádiz ES**

72 Inventor/es:

**LUNA AGUILERA, Manuel Jesús;**

**MOSQUERA DÍAZ, María Jesús y**

**GIL MONTERO, María Luisa Almoraima**

54 Título: **Producto auto-limpiante, descontaminante y consolidante para materiales de construcción**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material composite constituido por nanopartículas de dióxido de titanio y de oro integradas en un gel de sílice, que posee actividad fotocatalítica. Este nuevo material origina un efecto auto-limpiante y descontaminante sobre materiales de construcción de naturaleza porosa.

En concreto, se trata de un producto capaz de: (1) dotar a la superficie tratada de capacidad auto-limpiante y descontaminante por simple exposición a la luz solar. (2) mejorar su resistencia mecánica superficial (3) formar un recubrimiento cohesionado capaz de adherirse al sustrato.

ES 2 610 658 A1

## DESCRIPCIÓN

Producto auto-limpiante, descontaminante y consolidante para materiales de construcción.

5

### Sector de la técnica

La contaminación ambiental ha crecido de forma alarmante en los últimos años. Este incremento de la polución ha repercutido, de forma significativa, en el estado de conservación de los edificios, tanto históricos como contemporáneos, y en general de todos los materiales de construcción, que constituyen nuestras ciudades, convirtiéndose su conservación en un importante desafío para la sociedad actual. En la actualidad, la mayor parte de edificios en los núcleos urbanos exhiben un alto grado de suciedad originado por contaminación ambiental, residuos orgánicos de aves, pintadas, grafitis, etc. Por tanto, la protección de los materiales de construcción mediante aplicación de productos con capacidad autolimpiante y descontaminante supone un gran avance para la conservación y mantenimiento de los edificios y resto de los elementos arquitectónicos.

El producto, objeto de esta patente, es capaz de dotar a los materiales de construcción de naturaleza porosa de propiedades auto-limpiantes y descontaminantes por su simple exposición a la luz solar. Además, es capaz de incrementar la resistencia mecánica del sustrato tratado.

### Estado de la técnica anterior a la fecha de presentación

25

En 1972, Honda y Fujishima descubrieron el efecto como fotocatalizador del dióxido de titanio (Fujishima, A y Honda, K Nature, 238, 37, 1972). Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones, su absorción promueve un salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco de acuerdo con la siguiente ecuación:

30



En contacto con agua y el oxígeno, se generan radicales libres:

35



Los radicales libres formados son capaces de oxidar la materia orgánica, originando agua y dióxido de carbono como residuos de la reacción.

Como consecuencia de su eficacia como fotocatalizador y su reducido coste, el dióxido de titanio ha sido utilizado con múltiples aplicaciones, que incluyen la purificación del aire y del agua, como bactericida y como agente autolimpiante.

45

La aplicación de dióxido de titanio sobre los materiales de construcción se inicia a comienzos de los años 90. La versatilidad del  $\text{TiO}_2$  en cuanto a su actividad fotocatalítica, combinada con su posible aplicación como material estructural en los edificios, ha generado su rápida aplicación sobre sustratos de diversa naturaleza, incluyendo vidrios, morteros de cemento, azulejos y materiales de PVC. (Chen J y Poon, CS Build. & Environ. 44, 1899, 2009).

50

El dióxido de titanio se puede obtener a partir de alcóxidos de titanio mediante un simple proceso sol-gel que finaliza con la sinterización del recubrimiento de titanio sobre el sustrato por un proceso de calcinación. Esta última etapa de calentamiento a elevadas temperaturas (superior a 450°C) promueve el crecimiento de cristales de rutilo y anatasa que poseen actividad fotocatalítica. Además, favorece la adhesión del gel al sustrato (Houmard M *et al*/ Surf. Sci. 602, 3364, 2008).

No obstante, el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> más popular es, sin lugar a dudas, el producto comercial Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25, comercializado por Evonik (Corma A *et al*. Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 769, 2008). El producto P25 está constituido por partículas coloidales de dióxido de titanio con un diámetro de poro en torno a 21 nm y una superficie específica de 50 m<sup>2</sup>/g. Después de la aplicación de P25 sobre un sustrato se suele someter a calcinación para lograr la sinterización de las partículas y en consecuencia, la formación de enlaces covalentes que originan un recubrimiento estable desde el punto de vista térmico y mecánico.

En lo que concierne a la aplicación de dióxido de titanio sobre materiales de construcción de naturaleza pétreo, existen pocos trabajos en la literatura en los que no se han alcanzado resultados excesivamente satisfactorios. En concreto, Polious I *et al*. (J. Environ. Sci. Health. 34, 1455, 1999) han utilizado partículas P25 disueltas en agua para evitar procesos de sulfatación en mármoles y lograr un efecto antibacteriano sobre estos materiales pétreos. El gran inconveniente de este procedimiento es la formación de un recubrimiento completamente fracturado con escasa adherencia al sustrato. Por otra parte, Rachel A *et al*. (Catalysis Com. 3, 165, 2002) han aplicado P25 sobre lavas volcánicas de elevada porosidad como tratamiento de purificación de aguas. Como informaron estos autores, la escasa adherencia del titanio a las rocas produjo una significativa reducción de su efectividad con el tiempo. Finalmente, Romero-Sánchez MD *et al* (Book of Abstracts 5<sup>th</sup> Eur. Conference on Solar Chem. & Photo.: Environ. Apply. (SPEA 5) Palermo, Italy, 2008) han presentado resultados preliminares sobre la eficacia auto-limpiante de las partículas de titanio coloidal sobre dos tipos de roca. No obstante, en este trabajo no se ofrecieron datos sobre forma de aplicación del producto, su adherencia a la roca y efectos negativos del tratamiento, como formación de fracturas, cambio de color de la roca...

Por otra parte, el TiO<sub>2</sub> tiene un importante inconveniente para aplicación en materiales de construcción en los que ejercerá su efecto fotocatalítico en presencia de la luz solar y es que su absorción está limitada a la luz ultravioleta, que solo forma parte en un 3-5% de la radiación solar que recibimos. La luz visible, por su parte, corresponde al 45% del espectro solar por lo que su aprovechamiento la fotocatalisis del TiO<sub>2</sub> es un interesante desafío. En la actualidad, existen varios métodos para incrementar el rango de absorción del TiO<sub>2</sub> al visible, usando metales nobles (H. M. Sung-Suh *et al*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 163, 37, 2004), cationes metálicos (N. Murakami *et al*, Appl. Catal. B: Environ., 97, 115-119, 2010), no metales (S. Sato, R. Nakamura y S. Abe, Appl. Catal. A: Gen., 284, 131, 2005) o compuestos orgánicos (Y. Cho *et al*, Environ. Sci. Technol., 35, 966, 2001)

Entre estos métodos para incrementar la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> es habitual el empleo de metales nobles, en forma de nanopartículas, (K. Awazu *et al*, J. Am. Chem. Soc., 130, 1676, 2008) por su intensa absorción visible debida al fenómeno de resonancia del plasmón superficial localizada (RSPL) (S. Link y M. A El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 103, 8410, 1999). Debido al fenómeno de RSPL, las nanopartículas inyectan electrones en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> y retiran electrones de su banda de valencia generando huecos (E. Kowalska *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 2344, 2010). Como consecuencia, el TiO<sub>2</sub> adquiere una configuración electrónica equivalente a la producida

por la luz ultravioleta, pero en este caso dicha configuración es originada por la luz visible.

5 La plata es el metal más empleado en este proceso debido a su bajo coste, pero el oro a pesar de su mayor precio presenta varias ventajas que justifican su uso frente a ella:

(1) El máximo de absorción del plasmón de resonancia de las nanopartículas de plata se encuentra en torno a 400 nm, cercano a la luz ultravioleta. En cambio para el oro se encuentra en el rango de los 500-600 nm, donde el espectro solar es más intenso. (S. Link y M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B. 103, 8410, 1999)

15 (2) Las nanopartículas de plata son altamente reactivas y pueden ser oxidadas en condiciones ambientales e incluso esta oxidación es espontánea cuando están en contacto con el dióxido de titanio (K. Awazu *et al*, J. Am. Chem. Soc., 130, 1676, 2008), mientras que las nanopartículas de oro se consideran inertes (A. Desireddy *et al*, Nature, 501, 399, 2013).

20 (3) Las nanopartículas de oro tienen por si mismas propiedades catalíticas (M. Haruta, Chem. Rec., 3, 75, 2003) y por consiguiente esto puede mejorar mediante otros mecanismos la actividad descontaminante de los productos.

Además, el precio del oro no resulta un factor determinante si se utiliza en concentraciones bajas en los recubrimientos desarrollados.

25 En la bibliografía pueden encontrarse gran cantidad de trabajos sobre el incremento de la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> gracias al uso de las nanopartículas de oro, pero es difícil hallar referencias sobre las síntesis de materiales compuestos por una matriz de sílice que contiene las nanopartículas de oro y de dióxido de titanio. Además, en general, los productos de este tipo están diseñados para aplicaciones muy diferentes de la aplicación in situ en materiales de construcción. En cuanto al tema que nos concierne, que es la aplicación de estos fotocatalizadores sobre materiales de construcción para dotarles de actividad fotocatalítica y conferirles capacidad autolimpiante y descontaminante, encontramos muy pocas referencias. En el trabajo de L. Bergamonti *et al* (Enviren. Sci. Pollut. Res., 21, 13264, 2014) se desarrollaron diferentes productos de dióxido de titanio, 30 conteniendo uno de ellos nanopartículas de oro, para su aplicación en rocas de construcción. Estos productos presentan el inconveniente de ser dispersiones de partículas en agua y tras su aplicación y secado las partículas no quedan adheridas al sustrato. En el trabajo citado, el producto con nanopartículas de oro presenta un ligero incremento de su fotoactividad con respecto a los productos sólo con TiO<sub>2</sub>. No obstante, este producto Au-TiO<sub>2</sub> no muestra una mejora en la capacidad autolimpiante de las superficies pétreas respecto a la que presentan los productos sin nanopartículas de oro. En otro trabajo, A. Kafizas *et al* (J. Photochem. Photobiol. A, 204, 183, 2009) desarrollaron varios productos autolimpiantes basados en soles de dióxido de titanio, y algunos conteniendo oro, para su aplicación sobre vidrio. En este caso, los 45 recubrimientos tienen buena adherencia al sustrato porque se someten a una calcinación a 500°C. Además, en contra de lo que cabría esperar, bajo radiación visible la actividad de los productos que contiene oro es menor que la del producto formado sólo por dióxido de titanio.

50 En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha diseñado una estrategia para evitar fracturas en los geles de silicio que ha sido objeto de una patente (Nº P200501887/2) y de una reciente publicación (Mosquera MJ, de los Santos Valdez-Castro, L, Montes, A, Langmuir, 24, 2772, 2008). Esta síntesis se basa en la adición de un surfactante que actúa como plantilla de los poros del material, creando un

nanomaterial con tamaño de poro uniforme. Esta ruta permite obtener geles monolíticos debido a dos razones:

- (1) el surfactante aumenta el radio de poro del gel, reduciendo la presión capilar responsable de la fractura del material.
- (2) La reducción de la tensión superficial originada por el surfactante también reduce el valor de la presión capilar.

Posteriormente, nuestro equipo investigador ha modificado este proceso de síntesis con objeto de obtener otros productos con nuevas aplicaciones. En concreto, hemos diseñado un producto consolidante/hidrofugante por adición de un polidimetilsiloxano (PDMS) al precursor polimérico de silicio (TEOS) en presencia de n-octilamina. Este producto ha sido también objeto de una patente de invención (Nº P200702976). Además, hemos desarrollado un producto específicamente diseñado para rocas carbonatadas, capaz de incrementar la resistencia mecánica de la roca, hidrofugar y aumentar su resistencia al manchado (Nº solicitud de patente P201100339).

Finalmente nuestro grupo ha desarrollado productos que dotan de capacidad autolimpiante a los materiales de construcción tratados. El responsable de esta acción es el dióxido de titanio que se añade en forma de nanopartículas a un precursor de sílice (TES40) en presencia de n-octilamina. Estos productos han sido objeto de una patente de invención (Nº P201106741) y de varias publicaciones (Pinho, L. y Mosquera, M., J. Phys. Chem. C, 115, 22851, 2011; Pinho, L *et al.*, Appl. Surf. Sci., 275, 389, 2013; Pinho, L. y Mosquera, M., Appl. Catal. B: Environ., 134-135, 205, 2013).

De acuerdo con los antecedentes expuestos, el objetivo de nuestro trabajo, que ha originado la presente patente de invención, se centró en el desarrollo de un nanomaterial compuesto Au-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica mejorada gracias a la acción de las nanopartículas de oro. Partiendo de nuestros conocimientos previos, la síntesis se realizó en presencia de n-octilamina para evitar la formación de fracturas en el recubrimiento. La integración de Au y TiO<sub>2</sub> en una matriz de sílice dota al material de capacidad de adherirse a cualquier material de construcción, sin necesidad de calcinación, y formar un recubrimiento que ejerce un efecto auto-limpiante, descontaminante y consolidante sobre el sustrato tratado. En nuestro caso, el calentamiento a altas temperaturas debe ser evitado porque muchas rocas son inestables a dichas temperaturas y además no puede realizarse cuando el producto tiene que ser aplicado in situ en los propios edificios.

Finalmente, es importante resaltar que la simple adición de nanopartículas de Au a TiO<sub>2</sub> no da origen a un material fotocatalítico con actividad mejorada, como ya se ha demostrado en trabajos previos descritos en párrafos precedentes de esta sección, porque múltiples factores afectan a la fotoactividad final del sistema Au-TiO<sub>2</sub> (A. Primo, A. Corma y H. García, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 886, 2011).

Para lograr incrementar la fotoactividad fue necesario desarrollar una síntesis que lograse un material con los siguientes requisitos estructurales y texturales:

- (1) Homogénea dispersión de las nanopartículas de Au en la matriz de SiO<sub>2</sub>
- (2) Existencia de interacción TiO<sub>2</sub>-Au.

(3) Suficiente superficie específica y volumen poroso en la matriz de  $\text{SiO}_2$  para lograr interacción entre las especies fotoactivas  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  y el agente que es necesario degradar (colorante y/o contaminante).

5 Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se han obtenido diversos materiales en los que la adición de nanopartículas de Au a la matriz  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  reducía la fotoactividad. En la Figura 1 se describe un ejemplo en el que la fotoactividad del material es inversamente proporcional a su contenido en Au. En este caso, la caída en la fotoactividad es debida a que el aumento en la cantidad de oro produce un descenso en el volumen poroso del material y provoca una mala dispersión del dióxido de titanio en la matriz  $\text{SiO}_2$ .

### Explicación de la invención

15 La presente invención se refiere a un material composite con actividad fotocatalítica, constituido por nanopartículas de oro y dióxido de titanio que son integradas en un gel de sílice. Este nuevo material origina un efecto auto-limpiante, descontaminante y consolidante sobre sustratos pétreos y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.

20 En concreto, se trata de un producto capaz de: (1) dotar a la superficie tratada de capacidad auto-limpiante y descontaminante frente a  $\text{NO}_x$  y otros agentes nocivos por simple exposición a la luz solar; (2) mejorar la resistencia mecánica superficial de la superficie tratada y (3) formar un recubrimiento cohesionado capaz de adherirse al sustrato.

25 El producto, que se puede aplicar sobre el material de construcción por pulverización, brocha, rodillo, inmersión, ascenso capilar u otro método, es capaz de polimerizar espontáneamente en su superficie y en el interior de sus poros, formando un gel compuesto  $\text{Au-TiO}_2\text{-SiO}_2$  con capacidad auto-limpiante, descontaminante y consolidante.

30 El sol de partida contiene un oligómero de silicio, partículas coloidales de dióxido de titanio, nanopartículas de oro, agua y un tensioactivo no iónico en una proporción, respecto al precursor del silicio, superior a su concentración micelar crítica (cmc).

35 Esta síntesis presenta varios aspectos innovadores respecto a nuestras patentes anteriores. En primer lugar, se introducen nanopartículas de oro con el fin de potenciar el efecto fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ . En segundo lugar, se añade una pequeña cantidad de agua durante la síntesis del sol. Dos razones han originado la adición de agua:

40 (1) El agua actúa acelerando la reacción de hidrólisis del precursor de sílice. De esta forma el sol obtenido presenta un ligero aumento de viscosidad pero también se acelera su gelificación y se aumenta la estabilidad coloidal de las nanopartículas de dióxido de titanio y oro que contiene. De esta forma se la transición sol-gel se completa sin que ocurra precipitación o agregación de las nanopartículas obteniéndose geles uniformes.

45 (2) El agua también afecta a la estructura del material final logrando mediante su adición obtener materiales mesoporosos con poros de mayor tamaño, mayor volumen poroso y mayor área superficial.

50 Finalmente, es importante resaltar que el material objeto de esta patente no contiene ningún disolventes orgánico volátil (VOCs). Por tanto, se evita la contaminación ambiental

que produce la evaporación de estos compuestos durante la fase de aplicación en los materiales de construcción o en los edificios.

### Descripción de las figuras

5

FIGURA 1.- Comparación de productos autolimpiantes en los que su actividad disminuye al aumentar la concentración de Au. a) Curvas de degradación de azul de metileno sobre rocas tratadas con los productos. b) Distribución de tamaño de poros de los geles. c) Imagen HAADF-STEM del gel con 0,12% de oro y mapa EDX correspondiente para el silicio (rojo) y el titanio (azul). d) Imagen HAADF-STEM del gel con 0,25% de oro y mapa EDX correspondiente para el silicio (rojo) y el titanio (verde).

10

FIGURA 2.- Comparación entre las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y su correspondiente distribución de poros para un mismo material al variar la proporción de agua durante su síntesis.

15

FIGURA 3.- Imagen de microscopia electrónica de transmisión y distribución de tamaños de las nanopartículas de oro usadas en la síntesis.

20

FIGURA 4.- Espectros de reflectancia difusa de los xerogeles preparados.

FIGURA 5.- Evolución del máximo de absorción relativo del azul de metileno en las muestras manchadas durante el ensayo de autolimpieza, evolución general y detalle de los primeros 60 minutos.

25

### Modo de realización de la invención

La síntesis del producto, objeto de la presente invención, incluye las siguientes etapas:

30

En primer lugar, el proceso de síntesis sufre ligeras variaciones en función del modo en el que se introduzcan las nanopartículas de oro en el sol de partida:

35

(1) El dióxido de titanio se mezcla con el oligómero de sílice y las nanopartículas de oro previamente sintetizadas se añaden dispersas en el volumen de agua que se empleara en la síntesis.

40

(2) El dióxido de titanio se mezcla con una dispersión de nanopartículas de oro previamente sintetizadas y el dispersante se evapora para obtener un polvo seco compuesto por nanopartículas de oro y de dióxido de titanio. Este polvo se mezcla con el oligómero de sílice y se añade el agua necesaria para la síntesis.

45

(3) El dióxido de titanio se mezcla con el oligómero de sílice y se añaden un precursor de oro y opcionalmente un agente reductor disueltos en el volumen de agua que se empleara en la síntesis. De esta forma las nanopartículas de oro se forman durante la síntesis del sol.

50

Independientemente del tipo de incorporación de las nanopartículas elegido, a la mezcla de precursor de sílice, agua, nanopartículas de oro y de dióxido de titanio se le añade el tensioactivo no iónico y la mezcla se mantiene bajo agitación ultrasónica durante 10 minutos. El oligómero de silicio puede ser TES40 WN (Wacker) y el tensioactivo no iónico utilizado en la síntesis, la amina primaria n-octilamina. Respecto a las concentraciones requeridas de cada componente en el sol de partida, mencionar que si el precursor polimérico es TES 40 WN de Wacker y el tensioactivo no iónico n-octilamina, la concentración de surfactante en el sol inicial debe ser 0.22 M o superior, siendo la

concentración micelar crítica de dicho surfactante en torno a 0.0065 M. Para concentraciones inferiores de n-octilamina, se produce la agregación y/o precipitación de las nanopartículas antes que la transición sol-gel ocurra.

5 En el caso del dióxido de titanio puede emplearse partículas comerciales como Aeroxide P25 o VP Aeroperl P25/20 de Evonik o nanopartículas preparadas en el laboratorio. Su proporción en el sol debe encontrarse entre el 1 y el 4% p/v respecto al precursor, ya que para concentraciones superiores se producen un incremento significativo de la viscosidad y opacidad de los soles. Lo cual impide la penetración del material en la estructura porosa  
10 de la roca, reduce su adherencia y modifican en gran medida el color del sustrato tratado.

Las nanopartículas de oro deben tener un tamaño entre los 3 y 20 nm para intensificar el fenómeno de resonancia del plasmón superficial. En caso de usar un precursor de oro, éste puede ser ácido tetracloroáurico o su sal potásica y como reductor citrato sódico.  
15 Sus concentraciones deben ser tal que la proporción Au/TiO<sub>2</sub> no supere el 1% p/p.

El contenido en agua en el sol debe ser entre el 0 y el 1,67% v/v respecto al precursor de sílice, situándose el porcentaje máximo de mejora de sus características en torno al 0,83% v/v (Figura 1), mayor cantidad de agua produce una gelificación excesivamente  
20 rápida que impide la aplicación de los productos.

La siguiente etapa del proceso, es la impregnación del material a tratar con el sol preparado. El producto puede penetrar en el sustrato por impregnación de la superficie mediante pulverización o bien, por aplicación mediante un rodillo o brocha. En el caso de  
25 objetos de tamaño reducido, por inmersión en un tanque que contenga el sol, o bien por ascenso capilar mediante el contacto superficial del producto con la cara inferior del objeto. Tras la impregnación, se produce la polimerización por condensación del oligómero de silicio, originándose un composite Au-TiO<sub>2</sub>.Si O<sub>2</sub>.

30 A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle, las ventajas de los productos que incorporan nanopartículas de oro, se describen resultados obtenidos en un nuestro laboratorio de investigación. En concreto, en el ejemplo 1 se describe el procedimiento de síntesis y se realiza la caracterización de los materiales sintetizados, en los que se varió la proporción de nanopartículas de oro respecto al dióxido de titanio entre 0 y 1% p/p.

35 En el ejemplo 2, los mismos materiales son aplicados sobre un material de construcción de naturaleza pétreo, realizándose una evaluación de su capacidad de adherencia al sustrato y su eficacia como consolidante y auto-limpiante.

#### 40 **Ejemplo 1**

Se mezclaron partículas de dióxido de titanio VP Aeroperl P25/20 de Evonik, con diámetro de partícula de 20 µm, y área superficial de 50±15 m<sup>2</sup>/g, con una dispersión acuosa de nanopartículas de oro esféricas con un tamaño medio de 7,45 nm (Figura 2). A  
45 continuación, se evapora el agua de la mezcla hasta obtener un polvo seco. El proceso se repite para obtener polvos de dióxido de titanio con contenidos en oro del 0, 0,25, 0,5 y 1% p/p. Los polvos se mezclan con TES40 WN (en adelante "TES40"), fabricado por Wacker y constituido por oligómeros de sílice. La proporción de TiO<sub>2</sub> respecto al precursor de silicio es 1% p/v. A continuación se añade el agua y el tensioactivo no  
50 iónico, n-octilamina, la proporción de agua y octilamina respecto a TES40 es 0,83% y 0,36% (v/v), respectivamente. Adicionalmente y a efectos comparativos, se preparó un sol sin nanopartículas de oro ni de dióxido de titanio. Los cinco soles preparados fueron sometidos a agitación por ultrasonidos (potencia 125 W) durante 10 minutos. Estos

productos fueron denominados ST &Au donde T indica la presencia de dióxido de titanio y & corresponde al % p/p de oro respecto al TiO<sub>2</sub> en el producto.

- 5 Con objeto de comprobar si la viscosidad de los soles sintetizados es adecuada para su aplicación sobre materiales de construcción porosos, se realizó su medida utilizando un viscosímetro rotacional de Brookfield (modelo DV-II+ con adaptador UL/Y). La temperatura del experimento fue 25°C. En la Tabla 1 se presentan los valores de viscosidad obtenidos.

Tabla 1

Producto	Viscosidad (mPa·s)	Band Gap (eV)
S0Au	5,10	-
ST0Au	6,30	3,27
ST0,25Au	5,20	3,12
ST0,5Au	5,00	2,93
ST1Au	4,70	2,90

10

Todos los soles presentan un comportamiento newtoniano en el rango evaluado. ST0Au presenta mayor viscosidad que S0Au, debido a la incorporación de las partículas de dióxido de titanio. En los soles con nanopartículas de oro se observó un descenso de la viscosidad directamente relacionado con su concentración. Este descenso de la viscosidad se asocia con la formación de residuos provenientes de la síntesis de las nanopartículas de oro. Los valores obtenidos se encuentran en el rango de los valores típicos para los consolidantes comerciales (2-6 mPa·s). Esto sugiere que los productos preparados en este estudio tienen una capacidad para penetrar en la estructura porosa de materiales de construcción similar a la que poseen los productos comerciales.

15

20

A continuación, todos los soles preparados en el laboratorio se depositaron como una película, mediante una pipeta pasteur, sobre placas Petri de plástico. La gelificación, que ocurrió en un tiempo aproximado de 6 horas, originó, en todos los casos, geles homogéneos. Incoloro y transparente para S0Au, blanco y opaco para ST0Au y opacos con un tono rosa-purpura cuya intensidad aumentaba con la concentración de nanopartículas de oro para ST0,25Au, ST0,5Au y ST1Au. La presencia de coloración en estos geles pone de manifiesto su absorción en el rango visible, uno de los principales objetivos de este trabajo. La formación de geles compuestos Au-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> homogéneos confirma que las partículas de dióxido de titanio y de oro se mantienen estables en el sol de TES40 durante el tiempo que dura el proceso de transición sol-gel. Dicha estabilidad puede ser explicada como una consecuencia de un fenómeno de repulsión electrostática entre las partículas coloidales. La adición de la n-octilamina origina un cambio en el pH de los soles hacia valores alejados del punto isoeléctrico de las partículas de dióxido de titanio (6,5 en agua). Por esta razón, se producen repulsiones electrostáticas entre partículas que evitan su floculación. En un trabajo previo, Kosmulski M *et al.* (J. Phys. Chem. C, 113, 12807, 2009) estabilizaron partículas P25 en diferentes disolventes orgánicos por adición de un ácido (ácido fosfórico) o de una base (trietilamina).

25

30

35

Los geles se secaron en condiciones de laboratorio (25°C y 50% de humedad), realizándose su caracterización mediante los ensayos descritos en los párrafos siguientes.

5 Para conocer el efecto de las nanopartículas de oro en la absorción visible de los geles se realizó un estudio de espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 equipado con una esfera integradora ISR-2600. En la Figura 3 se muestran los espectros de reflexión obtenidos usando sulfato de bario como patrón. La adición de dióxido de titanio al material aumenta considerablemente su  
10 rango de absorción ultravioleta a partir de los 400 nm, lo cual es característico de la absorción del dióxido de titanio. Como esperado, la absorción en el rango visible de S0Au y ST0Au es prácticamente inexistente. Los geles con nanopartículas de oro presentan una considerable absorción visible que se ve incrementada con el aumento del contenido en Au y también, se observan cambios en su absorción ultravioleta que comienza a una  
15 mayor longitud de onda. A partir de estos espectros, realizando la conversión de Kubelka-Munk (S.P. Tandon y J.P. Gupta, Phys. Status Solidi B, 38, 363, 1970) y un gráfico de Tauc (J. Tauc, Mater. Res. Bull., 3, 37, 1968), es posible calcular los valores de Band Gap de los fotocatalizadores que se recogen en la Tabla 1. El Band Gap calculado para ST0Au es de 3,27 eV, muy próximo al valor para el dióxido de titanio en forma anatasa que se sitúa en 3,2 eV. Los materiales que contienen las nanopartículas de oro ven  
20 reducido su Band Gap progresivamente con el aumento del contenido en Au, hasta llegar 2,9 eV, lo que implica un cambio en la absorción de 379 nm a 427 nm. Esto parece el primer indicativo que demuestra el aumento del rango de absorción del dióxido de titanio gracias a las nanopartículas de oro.

25

## Ejemplo 2

Los productos sintetizados y caracterizados en el ejemplo 1 se aplicaron sobre probetas de 5X5X2 cm de una roca caliza de elevada pureza (cercana al 100%) con objeto de  
30 evaluar la eficacia consolidante y auto-limpiante de los materiales objeto de estudio. Los productos fueron aplicados por pulverización hasta alcanzar la saturación y posteriormente se retiró el exceso superficial con aire. Los valores de consumo y materia seca obtenidos se reúnen en la Tabla 2.

Tabla 2

Producto	Consumo (g)	Materia seca(g)	$\Delta E^*$	Peeling test (mg/cm <sup>2</sup> )
Sin tartar	-	-	-	0,235
S0Au	0,78±0,26	0,44±0,16	4,59±0,28	0,011
ST0Au	0,70±0,06	0,41±0,05	3,34±0,56	0,017
ST0,25Au	0,52±0,05	0,30±0,04	5,02±0,71	0,011
ST0,5Au	0,74±0,25	0,46±0,16	6,68±0,86	0,016
ST1Au	0,78±0,01	0,49±0,01	8,73±0,07	0,000

35

En los soles que contienen partículas de Au se aprecia un incremento en consumo y residuo que es proporcional al contenido en Au, como consecuencia de la reducción progresiva en la viscosidad del sol.

A continuación, utilizando un espectrofotómetro de reflexión para sólidos modelo ColorFlex de Hunterlab, con las siguientes condiciones: iluminante 065, observador 10° y estándar CIEL\*a\*b\*, se determinaron las diferencias de color totales ( $\Delta E^*$ ) que experimentan las muestras tras el tratamiento, las cuales son recogidas en la Tabla 1.

5 Este parámetro es muy importante ya que cambios de color elevados son perceptibles por el ojo humano y limita la aplicación de los productos a campos exigentes como la conservación del patrimonio (M. Drdácý *et al*, Mater. Struct., 45, 505, 2012). El tratamiento con partículas de dióxido de titanio produce un menor cambio de color que el que no posee partículas porque al tratarse de una roca blanca, TiO<sub>2</sub> no produce cambio

10 de color apreciable. Con la adición de las nanopartículas de oro los cambios de color son mayores y se incrementan al aumentar el contenido en Au de las formulaciones. El límite para la aplicación en los campos más restrictivos se encuentra en la proporción de oro de 0,25% en la que  $\Delta E$  se sitúa en torno a 5. Todos los cambios en las muestras son uniformes sin que aparezcan manchas que resten valor estético al material. Por lo que

15 incluso los productos de mayor contenido en oro pueden ser destinados a aplicaciones en las que el cambio de color no sea un factor limitante, incluso al dotar a la roca de un tono rosa-púrpura puede ser un efecto deseable.

El grado de adhesión de los productos sobre el sustrato pétreo se determinó mediante un

20 test de adherencia, según metodología previamente descrita por otros autores (Ling L *et al*. Langmuir, 25, 3260, 2009; Ding, Z *et al*. Langmuir, 25, 9648, 2009). Las superficies pétreas tratadas y las muestras sin tratar fueron sometidas al test de adherencia. Dicho test consistió en la colocación de la cinta adhesiva sobre la superficie pétreo para, a continuación, ser extraída de forma manual, ejerciendo en todos los casos una presión

25 similar. En la Tabla 1 se recoge la cantidad de material retirado por la cinta adhesiva para cada muestra. En todos los casos, la cantidad de material retirada es muy baja, siendo incluso nula para ST1Au, lo que indica una muy buena adhesión de los productos sobre el sustrato pétreo. Además, la cantidad de material retirado en las muestras tratadas es del orden de 20 veces inferior al de la muestra sin tratar, por lo tanto los productos logran

30 un efecto consolidante eficaz de la superficie de las rocas.

La eficacia auto-limpiante de los productos fue evaluado mediante un test adaptado a partir de la norma ISO 10678. Para ello, se depositan sobre las muestras 0,5 ml una de disolución de azul de metileno 1 mM. Las manchas se dejaron secar, en condiciones de

35 laboratorio y oscuridad, hasta peso constante. A continuación, las probetas fueron irradiadas con luz a 500W/m<sup>2</sup> en una cámara de degradación solar Solarbox 3000e RH de CO.FO.ME.GRA equipada con lámpara de xenón como fuente de luz. Durante el test las muestras fueron sometidas a una humedad del 60% y una temperatura de 50°C. A simple vista se observó que durante el tiempo de ensayo la mancha en la roca sin tratar

40 prácticamente no se ve alterada, en cambio todas las muestras tratadas muestran degradación del azul de metileno, observándose en todas las muestras tratadas una desaparición total del manchado después de 300 min. No obstante, existen significativas diferencias en la cinética de degradación entre los productos que contienen Au y los que no poseen este componente. En concreto, La degradación comienza a ser evidente en

45 las muestras tratadas con los productos que contiene nanopartículas de oro a los 15 minutos y tras 60 minutos las manchas han, prácticamente, desaparecido. En el caso de las muestras tratadas con productos sin Au (S0Au y ST0Au), las manchas permanecen después de 60 minutos de exposición en la cámara.

50 Para tener una medida cuantitativa de la degradación del azul de metileno se registraron los espectros visibles de reflexión de las muestras manchadas a lo largo del ensayo usando el espectrofotómetro para sólidos. A partir de estos espectros, se crearon las curvas de degradación del azul de metileno sobre cada muestra representando la absorción relativa del azul de metileno (cociente de la absorción en un tiempo

determinado entre la absorción inicial) en el máximo de absorción frente al tiempo (Figura 4). P. Kubelka y F. Munk desarrollaron una completa teoría sobre la reflexión difusa (P. Kubelka y F. Munk, Z. Tech. Phys., 12, 593, 1931; P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am., 38, 448, 1948) que postula que en el caso de tener una fina capa de sustancia absorbente sobre un sustrato poco o nada absorbente, como es nuestro caso, se puede determinar la absorción de la sustancia y esta sigue la ley de Lambert-Beer (M.P. Fuller y P.R. Griffiths, Anal. Chem., 50, 1906, 1978). Por tanto, con este método estamos midiendo indirectamente la concentración de azul de metileno, lo cual es más preciso que el método más empleado, el cambio de color de la mancha, ya que este depende de otros factores. De acuerdo a las curvas de degradación podemos establecer el siguiente orden de actividad para las muestras:

Sin tratar < S0Au < ST0Au < ST0,25Au < ST0,5Au < ST1Au

Respecto a los resultados obtenidos, en primer lugar mencionar que las superficies tratadas con S0Au (sin componentes fotoactivos) presentan una significativa degradación del colorante. Como explicación a este proceso indicar que en la superficie sin tratar y en la tratada con S0Au ocurre una fotodegradación natural del azul de metileno no catalizada y la diferencia de actividad se debe a que en la muestra sin tratar el azul de metileno penetra en la estructura de la roca sin interacción con la radiación UV/Vis que genera la degradación, mientras en la muestra tratada con S0Au, como consecuencia de la presencia de recubrimiento, el azul de metileno permanece en superficie y expuesto a la radiación. En el caso del producto con TiO<sub>2</sub> (ST0Au), como esperado, se observa un aumento de actividad respecto a S0Au. Por su parte, todos los productos que incluyen nanopartículas de oro experimentan un incremento notable de su actividad respecto a ST0Au, siendo sus actividades son proporcionales a su contenido en oro. Finalmente, mencionar que este caso, la matriz de sílice presenta una textura similar en todos los casos (superficie específica y volumen poroso) y por tanto, no existe influencia de parámetros texturales que puedan alterar la eficacia fotoactiva de los materiales.

### **Manera que la invención es susceptible de aplicación industrial**

El producto de la presente invención presenta aplicación industrial como tratamiento de protección de cualquier material de construcción de naturaleza porosa. En concreto, el nuevo producto es capaz de incrementar la resistencia mecánica superficial del sustrato y formar un recubrimiento cohesionado que se adhiere al sustrato. Dicho recubrimiento posee actividad fotocatalítica y en consecuencia, presenta efecto auto-limpiante y descontaminante en presencia de luz.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto auto-limpiante, descontaminante y consolidante para el tratamiento de materiales de construcción de naturaleza porosa que comprende:
- Un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado.
  - Partículas de dióxido de titanio coloidal.
- 10 • Nanopartículas de oro
- Un tensioactivo no iónico en una concentración superior a su concentración micelar crítica.
- 15 2. Producto según reivindicación 1 donde el tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferentemente n-octilamina.
3. Producto según reivindicaciones 1 y 2, donde la concentración de n-octilamina en el sol de partida debe ser 0.22 M o superior.
- 20 4. Producto según reivindicación 1, donde las partículas de dióxido de titanio deben tener tamaño nanométrico y su concentración en el sol, debe ser igual o inferior al 4% p/v.
- 25 5. Producto según reivindicación 1, donde las nanopartículas de oro (preparadas previamente o in situ durante la síntesis del producto) deben tener tamaño entre 3 y 20 nm y su concentración debe ser tal que la proporción % Au/TiO<sub>2</sub> no supere el 1% p/p.
- 30 6. Procedimiento para la obtención del producto según reivindicaciones 1 a 5 que consiste en mezclar un oligómero de sílice o un alcoxisilano hidrolizado, con n-octilamina, partículas coloidales de dióxido de titanio y nanopartículas de oro o un precursor de oro, sometiendo la mezcla a agitación de ultrasonidos.
- 35 7. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 6 para protección de cualquier material de construcción de naturaleza porosa.
8. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 6 para la protección de rocas.
- 40 9. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 6 para incrementar la resistencia mecánica de materiales de construcción de naturaleza porosa y formar un recubrimiento cohesionado que se adhiere al sustrato pétreo.
- 45 10. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 6 para proporcionar un efecto auto-limpiante en presencia de luz a materiales de construcción de naturaleza porosa.
11. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 6 para proporcionar un efecto descontaminante en presencia de luz a rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.
- 50 12. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 6 para la consolidación, auto-limpieza y descontaminación de rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.

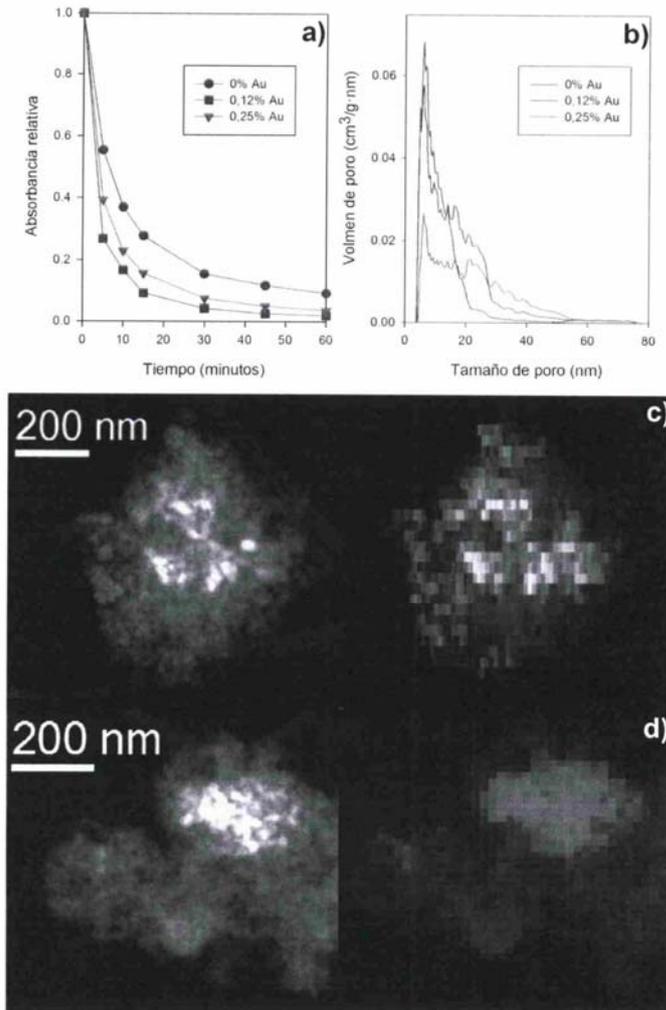


FIGURA 1

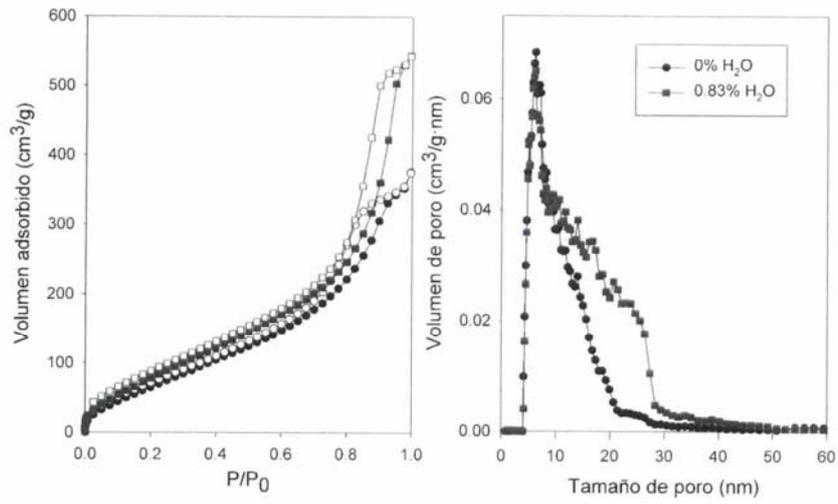


FIGURA 2

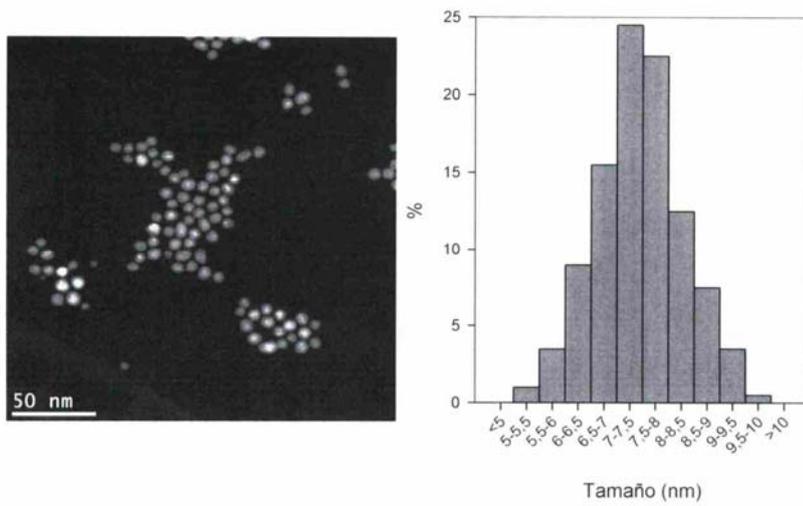


FIGURA 3

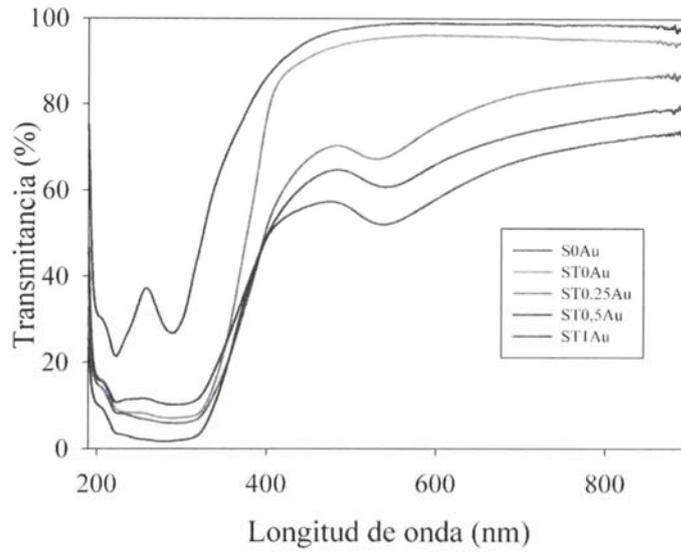


FIGURA 4

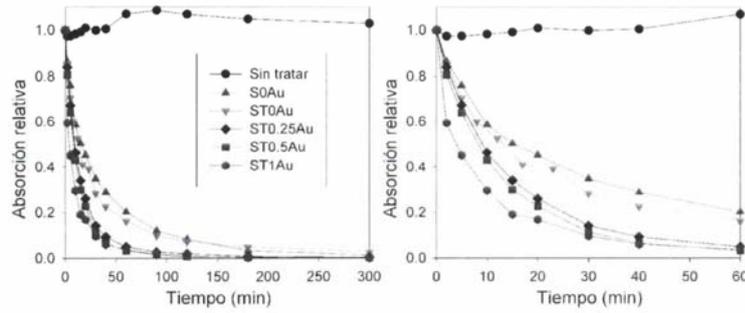


FIGURA 5



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201500772  
 ②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 28.10.2015  
 ③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	PINHO, L. et al. "Ag-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials". Applied catalysis B, 2015, Vol. 178, páginas 144-154. Ver resumen; apartado 2.1.	1-12
Y	BERGAMONTI, L. et al. "Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO <sub>2</sub> with application as photoactive coating on stones". Environmental science and pollution research international, 2014, Vol. 21, N. 23, páginas 13264-13277. Ver resumen; apartado experimental.	1-12
A	PAKDEL, E. et al. "Reprint of: photostability of wool fabrics coated with pure and modified TiO <sub>2</sub> colloids". Journal of Colloid and Interface Science, 2015, Vol. 447, páginas 191-201. Ver resumen, Apartado 3.1.	1-12
A	US 2005266981 A1 (NAKAJIMA MASAYUKI et al.) 01.12.2005, párrafos 1,18,19,28,62; ejemplos 1,6; tabla 1.	1-12
A	ES 2394933 A1 (UNIV CADIZ) 06.02.2013, reivindicaciones 1-11.	1-12

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:

<b>Fecha de realización del informe</b> 15.06.2016	<b>Examinador</b> N. Martín Laso	<b>Página</b> 1/4
---	-------------------------------------	----------------------

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C09D5/38** (2006.01)

**C09D1/02** (2006.01)

**C09D5/16** (2006.01)

**C01B33/16** (2006.01)

**C04B41/50** (2006.01)

**E04G23/02** (2006.01)

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

C01B, E04G, C09D, C04B

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

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, XPESP, BIOSIS, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.06.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-12	<b>NO</b>

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	PINHO, L. et al. "Ag-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials". Applied catalysis B, 2015, Vol. 178, páginas 144-154.	17-10-2014
D02	BERGAMONTI, L. et al. "Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO <sub>2</sub> with application as photoactive coating on stones". Environmental science and pollution research international, 2014, Vol. 21, N. 23, páginas 13264-13277.	21-09-2013

**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**

La solicitud se refiere a un producto auto-limpiante, descontaminante y consolidante para el tratamiento de materiales de construcción que comprende un oligómero de silicio o un alcoxilano hidrolizado, partículas de dióxido de titanio, nanopartículas de oro y un tensioactivo no iónico, a un método de preparación de dicho producto y a su uso para la protección de materiales de construcción de naturaleza porosa.

El documento D01 divulga un producto auto-limpiante y descontaminante para el tratamiento de materiales de construcción formado por sílice, una dispersión coloidal de partículas de dióxido de titanio, nanopartículas de plata y el surfactante iónico n-octilamina. Dicho producto se prepara a partir de una mezcla del etoxisilano TES40 junto a nanopartículas dióxido de titanio coloidal en presencia de n-octilamina bajo agitación con ultrasonidos, seguido de la adición de nitrato de plata. La proporción de n-octilamina respecto al alcoxilano es del 0,36% v/v. Las nanopartículas de nitrato de plata se añaden en proporción del 1, 5 o 10% respecto al peso total de la composición (resumen; apartado 2.1.).

La diferencia entre el objeto de la invención y el documento D01, considerado el más cercano en el estado de la técnica, radica en la incorporación en el producto de nanopartículas de oro en lugar de nanopartículas de plata junto al dióxido de titanio. Se reconoce por lo tanto novedad a la invención definida en las reivindicaciones 1-12 de la solicitud (Art. 6.1 LP 11/1986), pero no así actividad inventiva por las siguientes motivos:

El problema técnico planteado en la solicitud es la preparación de un producto auto-limpiante con una buena actividad fotocatalítica. Esto se consigue en la solicitud mediante la incorporación de nanopartículas metálicas de oro junto a las de dióxido de titanio para mejorar la fotoactividad de dicho óxido y así mejorar la capacidad auto-limpiante del producto.

Este problema y su correspondiente solución ya han sido divulgados en D02, donde se describen la incorporación de nanopartículas de oro como partículas metálicas junto a dióxido de titanio para mejorar las propiedades fotocatalíticas de dicho óxido y así mejorar las propiedades autolimpiantes de materiales pétreos que incorporan dichos compuestos (ver resumen; experimental).

Un experto en la materia a la vista de dicho documento podría sustituir las nanopartículas de plata de las composiciones autolimpiantes divulgadas en el documento D01 por nanopartículas de oro como recoge D02, para mejorar la fotoactividad de la composición con una razonable expectativa de éxito, dando como resultado el objeto técnico de las reivindicaciones 1-12 de la solicitud.

Por lo tanto se considera que el objeto de la invención recogido en dichas reivindicaciones 1-12 carece de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en los documentos D01 y D02 (Art. 8.1 LP 11/1986).