

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 086**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2014** E 14380020 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017** EP 2966130

54 Título: **Tratamiento superficial de pavimentos asfálticos con un compuesto fotocatalítico para la eliminación de contaminantes atmosféricos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.03.2018**

73 Titular/es:

**SACYR CONSTRUCCIÓN, S.A. (20.0%)**  
**Paseo de la Castellana, 83-85**  
**28046 Madrid, ES;**  
**FCC CONSTRUCCIÓN S.A. (20.0%);**  
**REPSOL, S.A. (20.0%);**  
**ASFALTOS Y CONSTRUCCIONES ELSAN S.A.**  
**(20.0%) y**  
**FUNDACIÓN CARTIF (20.0%)**

72 Inventor/es:

**FERMOSO DOMINGUEZ, JOSÉ;**  
**GOMEZ RINCON, MARTA;**  
**ANTOLIN GIRALDO, GREGORIO;**  
**CARRERA PAEZ, VIRGINIA;**  
**PÉREZ LEPE, ANTONIO;**  
**BARCELO MARTINEZ, FRANCISCO JOSÉ;**  
**COSTA HERNANDEZ, ANDRÉS;**  
**LOMA LOZANO, JAVIER;**  
**CORTÉS DE LA FUENTE, CHRISTIAN;**  
**DIAZ MARTIN, PATRICIA y**  
**RAMIREZ RODRIGUEZ, ANTONIO ANGEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 661 086 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCION**

Tratamiento superficial de pavimentos asfálticos con un compuesto fotocatalítico para la eliminación de contaminantes atmosféricos.

Sector tecnológico

- 5 La presente invención pertenece al campo técnico de las tecnologías de eliminación de contaminación atmosférica y más específicamente a un tratamiento superficial aplicable a pavimentos bituminosos utilizados como capa de rodadura empleando un compuesto fotocatalítico.

Estado de la técnica

- 10 La contaminación atmosférica en las grandes urbes es un problema global que está siendo abordado desde múltiples frentes: mejoras en los vehículos, promoción del transporte público, restricciones al uso de vehículos particulares en los centros urbanos, combustibles menos contaminantes etc. Además, en la última década se ha producido un gran desarrollo de tecnologías capaces de eliminar algunos de los compuestos químicos más peligrosos que dan lugar a la contaminación atmosférica. Entre estas tecnologías destaca el uso de materiales con capacidad fotocatalítica, que permiten la eliminación de óxidos de nitrógeno, ozono y de compuestos orgánicos volátiles.

15 Existen en el mercado un gran número de materiales fotocatalíticos capaces de activarse por medio de radiación ultravioleta (UV), visibles o ambas. Fabricantes como Millenium, Degussa y Cronos, han desarrollado fotocatalizadores con características específicas que permiten obtener buenas tasas de descontaminación, especialmente en lo relativo a óxidos de nitrógeno.

- 20 Para que un fotocatalizador tenga actividad es requisito imprescindible que haya contacto físico entre la superficie del fotocatalizador y la sustancia contaminante que se pretende eliminar. Este contacto junto con la energía proporcionada por la radiación (normalmente radiación ultravioleta y/o visible) permite que se lleven a cabo el conjunto de reacciones químicas que generan este proceso de descontaminación. Por lo tanto, el soporte sobre el que se aplica el fotocatalizador tiene una importancia crucial para el correcto funcionamiento del proceso de descontaminación.

- 25 Desde un punto de vista de efectividad, el pavimento asfáltico reúne una serie de ventajas destacadas: es la superficie más cercana al origen de la contaminación (en el caso de los vehículos diésel, los mayores generadores de NOx, la salida de los tubos de escape está orientada hacia el pavimento) y las carreteras ocupan grandes superficies, por lo que moderadas capacidades de descontaminación pueden suponer un gran impacto debido al efecto multiplicador de la superficie.

- 30 El uso de compuestos inorgánicos (especialmente óxidos de metales como el titanio) para descontaminar óxidos de nitrógeno por medio de su aplicación en pavimentos tiene uno de sus primeros referentes en la patente de Mitsubishi EP0919667, en la que se aplica una lechada de base cementosa a un pavimento. Patentes similares a esta son las EP1020564 y EP1752429.

- 35 El principal inconveniente de esta tecnología es que obliga a construir la base del pavimento de forma específica para poder aplicar la lechada y que ésta quede anclada en el pavimento soporte. Además, la aplicación exige el corte del tráfico durante largos periodos de tiempo y la superficie resultante no permite alcanzar grandes prestaciones de resistencia al deslizamiento (con los serios inconvenientes que puede causar en términos de seguridad vial) ni puede tener propiedades sonorreductoras, especialmente valoradas en estos momentos.

- 40 Otros procedimientos posteriores, como el detallado en la patente WO2005/083013 detallan formulaciones específicas para recubrir substratos y aportarles propiedades de autolimpieza y de descontaminación. En esta patente se busca como objetivo recubrir adecuadamente el substrato para maximizar la superficie de exposición al aire y conseguir una larga duración del tratamiento.

- 45 El documento EP 2014726 A1 describe un compuesto fotocatalítico para la eliminación de contaminantes atmosféricos aplicable a superficies bituminosas, que comprende al menos un fotocatalizador dispersado en una fase de dispersión orgánica. El compuesto fotocatalítico de acuerdo con esa invención comprende uno o más compuestos fotocatalíticos en una cantidad comprendida preferiblemente entre 8 y 10 % en peso, con respecto al peso total del compuesto y una fase de dispersión orgánica en una concentración comprendida preferiblemente entre 88 y 92 % en peso, con respecto al peso total del compuesto. La fase de dispersión orgánica comprende una o más resinas orgánicas poliméricas y/u oligopoliméricas en una cantidad comprendida preferiblemente entre 60 y 80 % en peso, con respecto al peso total de la fase de dispersión orgánica y otros componentes, tales como agua, diluyentes, agentes emulsionantes y/o estabilizadores, presentes en una concentración total igual al complemento de 100, con respecto al peso total de la fase de dispersión orgánica

5 Este documento centra su atención en la formulación del compuesto aplicado, sin prestar atención a las características del pavimento a tratar. No hay consideraciones relativas a la eficacia del tratamiento de acuerdo con las características superficiales del pavimento. Las partículas fotocatalíticas (muchas de las cuales tienen características nanomicroscópicas) se introducen en una matriz de una resina orgánica. El resultado final es que de la superficie teórica ocupada por las partículas fotocatalíticas, solo una pequeña parte queda expuesta al contacto con la radiación y gases contaminantes. Desde un punto de vista económico y ambiental, el tratamiento descrito en el documento EP 2014726 A1 requiere el uso de una gran cantidad de materiales (no solo la cantidad del fotocatalizador que es muy grande, sino también la relación de peso resina/fotocatalizador) para llenar los huecos de aire superficiales del pavimento, mientras que la actividad fotocatalítica se centra solo en la capa superficial.

10 El tratamiento descrito limita enormemente la manera en la que actúa el compuesto fotocatalítico cuando se aplica el cual, al secarse, ofrece como superficie expuesta a contaminantes una parte mínima de la superficie real del fotocatalizador.

15 La forma en que EP 2014726 A1 resuelve el problema causado por la acción abrasiva es aplicando una capa gruesa de material que contenga fotocatalizador, de manera que a pesar de que se eliminen partículas de fotocatalizador aparecen en superficie nuevas partículas del mismo. El inconveniente de este proceso es que se utiliza una gran cantidad de fotocatalizador mientras que el producto realmente activo es únicamente el que está expuesto al aire.

20 Cuando los productos fotocatalíticos se utilizan en superficies verticales, por ejemplo, para paredes, fachadas, etc, la abrasión no es un elemento que tenga una relevancia alta. Sin embargo, en superficies horizontales dicha abrasión sí que pasa a ser una cuestión extremadamente importante, ya que dicha abrasión eliminaría las partículas de fotocatalizador y desaparecería la capacidad descontaminante. En el caso de los pavimentos asfálticos el proceso de abrasión es realmente relevante, por lo que minimizar sus efectos adversos es un objetivo crucial.

El resultado es por tanto que cuando este tratamiento fotocatalítico se emplea en pavimentos expuestos a una acción abrasiva, este tratamiento pierde eficacia poco después de su aplicación.

#### Breve descripción de los dibujos

25 Para una comprensión más completa de la presente invención, se hace referencia a la siguiente descripción tomada en combinación con los dibujos que se acompañan, en los que:

- La figura 1 muestra dos modelos de macrotextura positiva y negativa
- La figura 2 muestra un esquema que representa la disposición preferente del compuesto fotocatalítico en el pavimento asfáltico.
- 30 - La figura 3 muestra un esquema del equipo de ensayo utilizado para verificar la capacidad descontaminante de NOx

#### Descripción de la invención

Como ya se ha comentado, cuando un tratamiento fotocatalítico de pavimentos se expone a una acción abrasiva, tal tratamiento pierde su eficacia poco después de su aplicación

35 Un objeto de la presente invención es optimizar la actividad fotocatalítica de un compuesto dado, en donde el equilibrio óptimo se consigue maximizando la superficie expuesta y reduciendo la posibilidad de abrasión o de acción mecánica en el fotocatalizador que causa su eliminación de la superficie.

40 La solución descrita en esta invención proporciona dicho equilibrio: por un lado, el pavimento asfáltico tiene una textura que permite colocar partículas fotocatalíticas en su interior. Por otro lado, para hacer que el fotocatalizador se adhiera a la superficie de huecos de aire, el tratamiento descrito proporciona una determinada calidad adhesiva que impide que la acción del agua o del viento elimine las partículas fotocatalíticas. Además, puesto que es una suspensión acuosa, facilita la aplicación uniforme del fotocatalizador sobre la superficie, un punto particularmente importante debido a la tendencia de las partículas fotocatalíticas a aglomerarse.

45 De los diferentes tipos de pavimento que existen, el pavimento asfáltico es el que más se utiliza normalmente debido a las mejores características de comodidad y seguridad que ofrece a conductores y peatones.

Un pavimento asfáltico es, en esencia, una mezcla de áridos seleccionados (alrededor del 95%) junto con un ligante que los aglutina: el betún. Dependiendo de la granulometría de los áridos y los porcentajes de betún (además de la adición de aditivos como fibras, filler de adición, etc.) se pueden controlar las características superficiales de los pavimentos asfálticos.

La mezcla de áridos y betún genera un material en el que hay un contenido de huecos de aire que suele variar entre el 4% y el 25%. Por medio del porcentaje de huecos se busca aportar propiedades específicas a las mezclas asfálticas. Así, un contenido bajo de huecos aporta impermeabilidad y mayor resistencia mecánica, mientras que los contenidos crecientes de huecos se asocian a facilidad de drenaje y absorción de ruido.

5 El diseño de las mezclas asfálticas viene condicionado por su posición dentro de la capa de pavimento. Así a las mezclas que están en las capas de base o intermedias se les encarga de proporcionar capacidades estructurales, fundamentalmente rigidez y resistencia a la fatiga. En el caso de las capas de rodadura, que son las que están en contacto con los neumáticos de los vehículos, su principal función es proporcionar seguridad: distancia de frenadas cortas, eliminación de salpicaduras de agua que impiden la visión durante la conducción, evitar el hidropneumático, etc.  
10 Así, si la conducción se efectuase siempre en condiciones de pavimento seco, la superficie ideal sería aquella en la que se maximice la superficie de contacto con el neumático. En la práctica, cuando llueve el agua actúa como un lubricante que se interpone entre el neumático y el asfalto, disminuyendo la fricción y aumentando, por tanto, la distancia de frenada. Por esta razón, cuanto mayores son las probabilidades de lluvia, los pavimentos se diseñan de forma que las capas de rodadura dispongan de huecos que permitan eliminar gran parte del agua y mejorando, de esta forma, las condiciones de seguridad en la conducción.  
15

Centrándonos en las mezclas bituminosas utilizadas como capa de rodadura, el contenido en huecos totales de las mezclas tiene su reflejo a nivel de textura superficial en la denominada macrotextura. La macrotextura es una medida de la superficie exterior de una mezcla bituminosa dada. De forma sucinta podemos decir que sería la suma de la superficie horizontal más el de las paredes de los intersticios que están en contacto con el exterior.  
20 Dependiendo de la técnica constructiva empleada ésta puede clasificarse en dos tipos: positiva o negativa, dependiendo de cómo se sitúa el plano de rodadura de los neumáticos respecto al conjunto de los áridos que componen la mezcla. Para explicar visualmente esta diferencia, en la Figura 1 se muestra un esquema de un pavimento con macrotextura negativa (el SMA Stone Mastic Asphalt) y uno con macrotextura positiva (el de HRA Hot Rolled Asphalt).

25 Para cuantificar la macrotextura existen ensayos normalizados como el UNE EN 13036-1 que permiten clasificar las superficies de los pavimentos asfálticos. En general, la macrotextura está relacionada con la capacidad del pavimento para drenar agua a nivel superficial, lo que tiene una gran influencia en la resistencia al deslizamiento de los neumáticos de los vehículos en condiciones de pavimento mojado.

30 La superficie de los huecos que genera la macrotextura son zonas a las que no llega la acción abrasiva de los neumáticos de los vehículos. En este sentido, la mayoría de los pavimentos asfálticos tienen niveles de macrotextura lo bastante alto como para ser capaces de albergar en los mismos partículas minerales de pequeño tamaño, como es el caso de los fotocatalizadores descritos en esta invención.

35 Las mezclas asfálticas se suelen clasificar en función de tres criterios, o combinación de ellos: el tamaño máximo de los áridos, el contenido de huecos y la estructura granular de los áridos. De esta forma se habla de mezclas densas y semidensas (con bajo contenido de huecos), mezclas discontinuas (generalmente con contenido intermedio de huecos aunque también se pueden diseñar con un bajo contenido de los mismos) y de mezclas drenantes (con altos contenidos de huecos). Existen normas internacionales que regulan la nomenclatura y características de las mezclas asfálticas.

40 Para identificar a las mezclas asfálticas, nos referiremos principalmente a las normas EN, que son las de mayor difusión a nivel internacional. Así, la norma EN 13108-1 regula las mezclas denominadas hormigón asfáltico (Asphalt Concrete) y que se denominan con las siglas AC seguidas de números que indican el tamaño máximo, en mm, de los áridos utilizados en su fabricación.

45 Las mezclas discontinuas (gap graded) de pequeño tamaño nominal de árido, denominadas BBTM (tipo A o B) en la norma EN 13108-2 son una de las más utilizadas en capas de rodadura por sus buenas prestaciones de seguridad. Otros tipo de mezclas normalizadas son las mezclas drenantes (porous asphalt) reguladas por la norma EN 13108-8, las mezclas SMA (Stone Mastic Asphalt) reguladas por la norma EN 13108-5 etc.

50 Considerando la macrotextura como una medida de la superficie expuesta al aire, para los diversos tipos de mezclas asfálticas se les exige en la normativa española, y de manera similar en otros países, un nivel mínimo de macrotextura en función de su tipología. En el caso de mezclas AC la macrotextura mínima exigida por el Ministerio de Fomento es de 0,7 mm, mientras que para las mezclas BBTM tipo A es de 1,1 mm y de 1,5 mm para las BBTM tipo B y las mezclas drenantes.

55 Partiendo de un valor de macrotextura de 1mm, perfectamente admisible para una mezcla destinada a un entorno urbano, podemos estimar que la cantidad promedio de líquido que puede albergar en su seno, sin que produzca el flujo del mismo a lo largo de la superficie y en el supuesto de que la superficie esté completamente plana, estaría en el orden de 500 ml por m<sup>2</sup> de superficie. Este valor es importante para entender los niveles de dotación aplicados del tratamiento fotocatalítico.

Una macrotextura de 1 mm supone que el volumen disponible de huecos por debajo de las crestas de los áridos es de al menos 1000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. El volumen real es mayor porque la estimación de volumen se realiza con arena de tamaño normalizado o con esferas de vidrio, por lo que el volumen estimado no incluye los huecos de aire que quedan entre las partícula de arena.

- 5 Puesto que el volumen estimado se realiza hasta las crestas de los áridos, la altura media de los áridos que componen la superficie vista del pavimento podría estimarse en la mitad. Por lo tanto, si rellenamos con un líquido hasta la altura máxima (crestas) éste comenzará a fluir por los valles que se generan en los áridos de altura inferior. Por lo tanto, una estimación razonable del volumen que se podría ocupar potencialmente sería la mitad del volumen que estima el método de determinación de la macrotextura.
- 10 La figura 2 muestra un esquema que representa el diseño preferido del compuesto fotocatalítico en el pavimento asfáltico de acuerdo con la presente invención. La línea negra (1) muestra la superficie cubierta por el compuesto fotocatalítico no alcanzada por la acción abrasiva de neumáticos de vehículo. La superficie de contacto de los neumáticos de vehículo se muestra con el número (2). El número (3) representa los áridos de la mezcla y el número (4) el betún.
- 15 En el estado de la técnica mencionado más arriba, al emplear una matriz con base cementicia para dispersar el fotocatalizador, éste se encuentra repartido por toda la masa del tratamiento aplicado, por lo que la abrasión tiene un impacto mínimo ya que las partículas de fotocatalizador que son eliminadas por la abrasión de los neumáticos son inmediatamente "reemplazadas" por partículas que quedan expuestas a la superficie.

20 Es esencial recordar que los procedimientos fotocatalíticos de los que se habla, exigen que haya contacto físico entre el fotocatalizador y el contaminante (gases de óxidos de nitrógeno o compuestos orgánicos volátiles) y la radiación solar (visible y/o ultravioleta).

Esta resistencia a la abrasión que presentan los tratamientos con base cementicia tiene, entre otras, como contrapartidas negativas: el pavimento pierde gran parte de su macrotextura, por lo que tanto la seguridad vial como sus propiedades sonorreductoras se resienten.

- 25 Según se detalla a continuación, se han realizado dos tipos de ensayos para verificar la capacidad descontaminante, en función del tipo de pavimento y en función de la formulación de la mezcla a aplicar sobre el asfalto:

30 Para verificar las propiedades descontaminantes de los materiales o sistemas empleados se ha utilizado un equipo de ensayo basado en la norma ISO 22197-1. "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -- Part 1: Removal of nitric oxide*" En la Figura 3 se muestra un esquema de la instalación.

**a) Influencia del tipo de pavimento sobre la capacidad descontaminante**

35 En varios ensayos iniciales se comprobó que era posible simplemente pulverizar suspensiones acuosas de fotocatalizadores (TiO<sub>2</sub>) sobre un pavimento. Sin embargo, cuando se sometieron a ensayos de abrasión, las probetas tratadas de este modo mostraron signos visuales de pérdida de partículas fotocatalíticas (el color blanco de TiO<sub>2</sub> verifica fácilmente este efecto).

La abrasión causada por los neumáticos elimina las partículas fotocatalíticas y la capacidad descontaminante se pierde. En el caso de los pavimentos el proceso de abrasión es muy relevante, siendo por tanto un objetivo esencial minimizar este efecto negativo.

40 La tabla 1 muestra el resultado de una batería de ensayos que demuestra la importancia de la superficie dedicada a albergar fotocatalizador. Se han ensayado diversas muestras de pavimento asfáltico. Como modelos de referencia se han usado una mezcla densa (AC16-D), una semidensa (AC16-S) y una mezcla discontinua BBTM-8B, materiales ampliamente utilizados en las carreteras. Como ya se ha citado anteriormente, la diferencia principal entre ellas a nivel superficial es la macrotextura. La mezcla BBTM-8B es la de mayor macrotextura, es decir, tiene mayor superficie donde albergar el fotocatalizador porque tiene un contenido de huecos sustancialmente mayor.

- 45 Tabla 1: Resultados obtenidos al ensayar las diversas probetas una vez pulverizadas con el producto objeto de la patente.

Mezcla	Macrotextura (mm)	Eliminación de NOx (%)
BBTM-8B	1,5	14.3%
AC16-D	0,65	10.7%
AC16-S	0,70	10.1%

Es evidente que la mezcla BBTM-8B es mucho más eficiente desde el punto de vista de descontaminación que las mezclas tipo AC16. Entre la mezcla D y S no se han encontrado diferencias relevantes, lo que es lógico ya que sus niveles de macrotextura son muy similares.

- 5 Otro aspecto importante relativo a la tipología de la mezcla asfáltica que alberga el fotocatalizador es la acción abrasiva del tráfico. Parece lógico pensar que la acción de los neumáticos eliminará todas las partículas de fotocatalizador que estén en su zona de acción, mientras que las partículas que queden libres de esta acción abrasiva podrán seguir ejerciendo la acción descontaminante.

- 10 Para verificar esta teoría el primer grupo de ensayos que se realizó fueron unos ensayos sobre probetas colocadas en la zona de paso de camiones de una planta asfáltica, donde la suciedad de los neumáticos es muy alta y, por tanto, la acción abrasiva.

Los resultados de capacidad descontaminante de las probetas mostraron que, a pesar de las condiciones extremas del ensayo, dichas probetas aún conservan alrededor de un 8% de actividad (probetas realizadas sobre mezcla AC16-D)

- 15 Pruebas a mayor escala fueron realizadas en un pavimento de un polígono industrial. La mezcla utilizada en esta aplicación fue una BBTM-8B. Los niveles de descontaminación de NOX encontrados tras 4 meses de aplicación fueron de un 13,7% (muy similares a los valores de partida) indican que tanto el sistema de aplicación como la formulación empleada funcionan adecuadamente. Hay que comentar que la zona presentaba un nivel de tráfico medio y fundamentalmente de turismos y motos.

- 20 La presente invención proporciona así una combinación óptima de una solución fotocatalítica y un tipo de pavimento para garantizar la durabilidad del tratamiento reduciendo el efecto abrasivo de neumáticos. Los pavimentos asfálticos están normalmente diseñados para mantener ciertos niveles de macrotextura, por tanto, para el propósito de la presente invención, puede determinarse que una macrotextura óptima mantiene el material fotocatalítico en los huecos de aire no sometidos a la acción de neumáticos.

- 25 Desde un punto de vista físico, el tratamiento propuesto en la presente invención entraría en la categoría de "coating", en este caso de la superficie del pavimento. Por ello, es indiferente que la macrotextura sea positiva o negativa, ya que el resultado final es que las oquedades que proporciona la macrotextura son recubiertas por una fina lámina de resina y fotocatalizador, una vez que el agua se ha evaporado.

- 30 Ahora bien, desde un punto de vista práctico es más útil la aplicación sobre macrotexturas negativas. La primera razón es que en pavimentos urbanos, las mezclas bituminosas de macrotextura negativa tienen mayor resistencia a los esfuerzos tangenciales. Además las texturas positivas generan más ruido de rodadura por lo que no son muy aconsejables en ambientes urbanos. Además, a la hora de considerar las dotaciones de tratamiento hay una gran diferencia entre aplicar un recubrimiento (coating) sobre una textura positiva o negativa tal y como se expone a continuación.

- 35 Considerando por tanto a modo ejemplificativo una macrotextura negativa, la dotación del coating sobre la superficie asfáltica es una función de la macrotextura.

- 40 Desde un punto de vista teórico, una macrotextura de 1mm permitiría que se pudiese colocar 1000 ml de dispersión fotocatalítica sobre el pavimento. En la práctica esto no es así porque el método de ensayo para determinar la macrotextura utiliza arena como elemento para medir los huecos libres entre los "valles y crestas" de la superficie asfáltica.

Como el perfil medio de valles y crestas permite la existencia de "sumideros", al aplicar 1000 ml de dispersión ésta escurriría. Más aún, este efecto se acentúa debido a que las superficies de las calzadas se construyen con una cierta pendiente para favorecer la escorrentía del agua.

- 45 La experiencia práctica ha demostrado que una dotación de en el rango 200-500 ml/m<sup>2</sup>, es adecuada para los fines de esta invención. Se consideran de manera preferida valores próximos a 250 ml/m<sup>2</sup>. También se ha probado a nivel experimental que la aplicación sucesiva de varios tratamientos mejora substancialmente los rendimientos de descontaminación. Así por ejemplo de cara a una mejor homogeneización del producto y para aumentar la velocidad de secado se puede aplicar en dos aplicaciones de 125 250 ml/m<sup>2</sup>. El segundo tratamiento puede ser aplicado cuando la primera aplicación está seca. Se ha verificado que en verano, con buen tiempo, la segunda capa puede aplicarse a los 15 min. Dotaciones superiores a 250 ml/m<sup>2</sup> generarían escurrimiento y conducirán a pequeños aumentos en los rendimientos de eliminación pero aumentando el coste y el tiempo necesario para la aplicación.
- 50

Otra consideración importante es la influencia que tiene la macrotextura en la durabilidad del tratamiento fotocatalítico. A mayor macrotextura, mayor cantidad de "coating" queda fuera de la acción abrasiva de los neumáticos.

5 Las últimas tendencias en pavimentos urbanos se dirigen hacia el uso de mezclas de pequeño tamaño nominal de árido y un relativamente alto contenido de huecos (y por lo tanto de macrotextura) ya que optimizan la generación/absorción de ruido y son muy eficientes para generar fricción en las frenadas de los vehículos. Este tipo de pavimentos son especialmente indicados para este tipo de tratamiento fotocatalítico ya que minimizan la acción abrasiva de los neumáticos sobre las partículas de fotocatalizador.

10 Por tanto, lo importante es que la superficie de la calzada debe tener una textura que permita colocar el compuesto fotocatalítico en su interior, siendo la macrotextura positiva o negativa. Valores de la macrotextura entre 0,5 mm y 2,5 mm, preferiblemente entre 1,0 mm y 1,7 mm, se consideran los más adecuados y corresponderían a mezclas con un tamaño pequeño de árido aunque con una relación suficiente de huecos de aire.

15 Por tanto, podemos concluir que el método, el objeto de esta invención, prevé la aplicación del compuesto fotocatalítico en una cantidad y en un modo que son adecuados para que al secar, se forme una capa que comprenda el fotocatalizador y la resina sobre y/o en la superficie de la calzada, en donde la capa se adhiera a y cubre al menos en parte la superficie, aunque no llena de manera sustancialmente completa los huecos de aire de la superficie. El compuesto fotocatalítico se aplica a la superficie bituminosa en una sola aplicación o en varias aplicaciones sucesivas.

**b) Influencia de la formulación sobre la capacidad descontaminante**

20 El objeto de la presente invención, no está limitado al uso de ningún tipo de fotocatalizador en concreto. En el Estado de la Técnica actual son conocidos numerosos tipos de fotocatalizadores (Ej: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>O, BiO), pudiendo de siendo válidos todos ellos a los efectos de la presente invención. El objeto de la presente invención es constatar cuáles son las propiedades fundamentales que controlan la efectividad de los diferentes tipos de fotocatalizadores para el tipo concreto de aplicación que se pretendía desarrollar, es decir sobre pavimentos  
25 asfálticos.

Otro objetivo de la presente invención es buscar algún tipo de material que se pudiese añadir a la suspensión y que permitiese adherir de forma permanente las partículas de fotocatalizador a la superficie de mezcla asfáltica

30 Las partículas fotocatalíticas se pueden adherir al pavimento asfáltico añadiendo a la dispersión acuosa pequeñas cantidades de resinas orgánicas convencionales en forma de emulsión o suspensión (acrílicas, vinílicas, de SBS, de polisiloxano, etc.).

En los experimentos realizados, un compuesto fotocatalítico para la eliminación de contaminantes atmosféricos aplicable a superficies bituminosas se preparó según un método que comprende las siguientes fases operativas:

35 a) preparar una dispersión acuosa de un resina orgánica, seleccionada del grupo que consiste en resinas acrílicas, estireno-acrílicas, metacrílicas, de polisiloxano, vinílicas, de EVA, de estireno-butadieno-estireno y cualquier combinación de las mismas, preferiblemente la resina orgánica es una resina acrílica, estireno-acrílica o vinílica

b) dispersar en la dispersión acuosa obtenida en la fase anterior al menos un fotocatalizador seleccionado del grupo que consiste en TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopado tal como TiO<sub>2</sub> dopado por InNbO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>O, BiO y cualquier combinación de los mismos.

40 c) mezclar hasta obtener una mezcla homogénea

45 Uno de los principales problemas técnicos que presenta la preparación de estas mezclas radica en la dispersión del fotocatalizador en la fase líquida. Puesto que la densidad del fotocatalizador (en forma de polvo o granulado) es mayor que la de la fase líquida, aquel tiende a sedimentar. Esta es la razón por la que en soluciones como las propuestas en el documento EP 2014726 A1 obligan a la fabricación in situ de las mezclas. Este problema se agrava cuanto mayor es la cantidad de fotocatalizador.

Los ensayos realizados en el marco de la presente invención han permitido establecer que el uso como materia prima de fotocatalizadores en suspensión, en lugar de producto en polvo o granulado, reduce muy sustancialmente el problema de sedimentación del producto final.

En la presente invención se han considerado las siguientes posibilidades de presentación del fotocatalizador:

50

Presentación: Polvo  
Tamaño de partícula entre 5 y 30 nm.

Presentación: Suspensión ácida

- 5                   Tamaño de partícula entre 5 y 30 nm.  
Aditivo modificador de pH: ácido nítrico.

Presentación: Suspensión neutra.

- 10                   Tamaño de partícula entre 5 y 30 nm.  
Aditivos estabilizadores: acetatos y fosfatos orgánicos.

Se realizaron experiencias con diversas combinaciones de porcentajes de resina y de fotocatalizador. Las principales conclusiones obtenidas fueron:

- 15 - La cantidad de resina adhesiva tiene que mantenerse lo más baja posible ya que si aumenta su cantidad, incluso aunque aumente la adherencia, también cubrirá las partículas fotocatalíticas, eliminando así la capacidad fotocatalítica al no permitir su contacto con gases contaminantes. Por tanto, el uso de grandes cantidades de resina es negativo.
- El uso de fotocatalizadores en suspensión (ácida y neutra) permite obtener resultados de descontaminación altos incluso con concentraciones de fotocatalizador inferiores al 1%.
- 20 - Al utilizar fotocatalizadores en polvo que posteriormente se dispersan en una mezcla de agua y resina, con bajos contenidos de fotocatalizador (por debajo de 0,3%) los resultados son muy deficientes. Al incrementar sustancialmente el contenido de fotocatalizador (hasta un 5%) los resultados son buenos. Sin embargo, cuando el contenido de fotocatalizador es superior a un 1,6%, estas dispersiones son muy inestables al almacenamiento, por lo que requieren o agitación constante o fabricarlas in situ.
- 25 En este sentido, para caracterizar la estabilidad de las formulaciones se han realizado diferentes ensayos de sedimentabilidad. Los ensayos se realizaron empleando probetas de sedimentación graduadas y analizando el volumen de producto sedimentado tras un periodo de reposo de 1 hora. Se reproducen en la tabla siguiente los valores medios de los resultados obtenidos en los ensayos.
- 30 Formulaciones con un volumen sedimentado por encima de 4 ml presentan muchos problemas de manejo y resulta complicada su homogeneización después de periodos cortos de tiempo de almacenamiento. Esto obliga a los aplicadores a disponer de equipamiento específico y costoso para la re-dispersión de las formulaciones antes de su aplicación. Formulaciones con valores por debajo de 4 permiten una homogeneización adecuada con medios convencionales de aplicación sin tener que contar con equipamiento específico.

Catalizador	pH	TiO <sub>2</sub>		
(%)	Resina			
(%)	Volumen sedimentado (ml)			
Polvo	Neutro	0,8	1.0%	3
Polvo	Neutro	1,6	2.5%	4
Polvo	Neutro	3,2	5.0%	6
Suspensión	Neutro	0,8	1.0%	1
Suspensión	Neutro	1,6	2.5%	2
Suspensión	Neutro	3,2	5.0%	3
Suspensión	Ácido	0,8	1.0%	2



5 Como se puede ver en la tabla anterior un aumento de la concentración de resina y catalizador provoca que la dispersión se vuelva más inestable, dificultando su manejo. Esto lleva a concluir que concentraciones superiores a 2 % de TiO<sub>2</sub> y/o de resina del 5 % vuelven la suspensión más inestable requiriendo equipamiento más específico para su aplicación sin presentar mejores rendimientos fotocatalíticos.

- Al aumentar la relación resina/fotocatalizador se produce el efecto de “enmascaramiento” al secuestrar la resina parte de los centros activos del fotocatalizador.

- Estabilidad al almacenamiento mediante el uso de fotocatalizador es en suspensiones ácidas o neutras.

10 Las suspensiones que tienen pH neutro es porque no se adiciona ningún compuesto que modifique sustancialmente el pH del agua (medio en el que se dispersan los distintos componentes). Tanto la resina como el catalizador cuando se dispersan en agua mantienen prácticamente la neutralidad en la suspensión. Cuando se emplea el catalizador en polvo, la dispersión de TiO<sub>2</sub> en agua destilada tiene un pH entre 6 y 7 en función de la concentración. La resina tiene un pH en agua destilada entre 7 y 8. La suspensión resultante con ambos componentes tiene pHs entre 6 y 8 en función de la concentración de ambos componentes y del agua empleada. Emplear el catalizador en polvo provoca que no se pueda dispersar perfectamente el catalizador haciendo que la formulación sea inestable al almacenamiento. La aplicación de esta formulación requiere de una re-suspensión y agitación enérgica durante su aplicación para asegurar homogeneidad.

20 La suspensión de catalizador con pH neutro tiene un pH de 8,5 que al adicionar la resina disminuye ligeramente quedando la suspensión resultante con un pH entre 7 y 8 en función de las cantidades de ambos componentes. Esta formulación es perfectamente estable al almacenamiento y una ligera agitación es suficiente antes de su uso para asegurar homogeneidad en la aplicación.

25 La suspensión ácida de catalizador contiene ácido nítrico para bajar el pH de la misma hasta un pH aproximado de 1. Esto provoca que la formulación completa con la resina tenga un pH entre 1 y 3. Este pH hace que la resina no sea estable al almacenamiento y para su aplicación se requiere de una re-suspensión y agitación enérgica durante su aplicación para asegurar homogeneidad.

Así, obtuvimos resultados experimentales tales como los siguientes:

<b>TiO<sub>2</sub> (%peso)</b>	<b>Resina (%peso)</b>	<b>Eliminación NOx (%)</b>
<b>0.8%</b>	<b>1.0%</b>	<b>14.3</b>
<b>1.6%</b>	<b>2.5%</b>	<b>10.2</b>
<b>3.2%</b>	<b>5.0%</b>	<b>8.2</b>

30 Por lo tanto es absolutamente necesario un equilibrio entre la cantidad de resina y la necesidad de adherencia. Así, una de las formulaciones más ampliamente utilizada, y en la que se basan todos los ejemplos anteriores, es el uso de una formulación que contiene un 0,8% de peso de fotocatalizador de TiO<sub>2</sub>, un 1,0% en peso de resina estireno-acrílica y un 98,2% de agua.

35 El sistema pavimento asfáltico / formulación fotocatalítica inventado permite alcanzar rendimientos de eliminación de óxidos de nitrógeno superiores al 14% siguiendo un procedimiento adaptado de la norma ISO 22197-1:2007. Después de tres meses de puesta en aplicación del sistema la actividad de pavimento se mantiene muy cerca del 14%.

Altos niveles de capacidad descontaminante mediante el uso de porcentajes mucho menores de fotocatalizador y resina.

40 El compuesto fotocatalítico, objeto de la presente invención, es en forma de una dispersión acuosa y comprende un fotocatalizador, una resina orgánica, agua y opcionalmente otros aditivos.

El fotocatalizador se selecciona del grupo que consiste en TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopado tal como TiO<sub>2</sub> dopado por InNbO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>O, BiO y cualquier combinación de los mismos, preferiblemente el fotocatalizador es TiO<sub>2</sub>, incluso más preferiblemente es TiO<sub>2</sub> en forma de anatasa.

45 La fase de dispersión orgánica en la que se dispersa el fotocatalizador comprende una resina orgánica polimérica y/o oligopolimérica seleccionada del grupo que consiste en resinas acrílicas, estireno-acrílicas, metacrílicas, de

polisiloxano, vinílicas, de EVA, de estireno-butadieno-estireno y cualquier combinación de las mismas, preferiblemente la resina orgánica es una resina acrílica, estireno-acrílica o vinílica

5 El fotocatalizador está presente en el compuesto fotocatalítico en una concentración comprendida entre un límite inferior de 0,3 %, más en concreto de 0,5 %, incluso más en concreto de 0,8 % en peso y un límite superior de menos de 5 %, preferiblemente de menos de 1,5 %, más preferiblemente de menos de 1 % en peso, con respecto al peso del compuesto fotocatalítico.

10 La resina orgánica está presente en el compuesto fotocatalítico en una concentración comprendida entre un límite inferior de 0,5 %, más en concreto de 1 % en peso y un límite superior de menos de 10 % en peso, preferiblemente de menos de 7,5 % en peso, más preferiblemente de menos de 5 % en peso, con respecto al peso del compuesto fotocatalítico

En síntesis, la invención comprende un tratamiento fotocatalítico especialmente diseñado para ser aplicado en pavimentos asfálticos.

15 La dispersión fotocatalítica tiene que formularse de manera que se evite que las partículas fotocatalíticas se aglomeren, debe ser muy fluida para cubrir de manera suficiente los huecos de aire del pavimento y para proporcionar suficiente adherencia entre las partículas fotocatalíticas y los áridos y el mástico bituminoso que comprende el pavimento asfáltico.

La reivindicación 1 describe la formulación específica del compuesto fotocatalítico mediante la cual se consiguen los citados objetivos.

20 La eficacia de las composiciones fotocatalíticas de acuerdo con la presente invención, aplicadas en pavimentos bituminosos para eliminar contaminantes atmosféricos, se demuestra mediante los resultados de diferentes ensayos experimentales realizados por el solicitante, demostrados anteriormente.

#### **El uso de una dispersión fotocatalítica aplicada sobre una superficie bituminosa**

La aplicación del compuesto fotocatalítico en la superficie de la calzada puede realizarse mediante la distribución del compuesto sobre la superficie de la calzada.

25 Varios métodos de aplicación del compuesto fotocatalítico en superficies bituminosas son conocidos en la técnica anterior y se basan en diferentes técnicas tales como: vaporización, pulverización, aplicación con rodillo, aplicación con brocha, aplicación con rasqueta de caucho y así sucesivamente. Todas estas técnicas se podrían aplicar en la presente invención, sin embargo la técnica que ha dado los mejores resultados en lo que se refiere a la homogeneidad de distribución del compuesto fotocatalítico ha demostrado ser la pulverización.

30 La aplicación del compuesto fotocatalítico puede realizarse sobre superficies bituminosas tanto calientes como frías.

La invención es aplicable tanto a pavimentos asfálticos nuevos como a pavimentos ya en servicio, siendo necesario en estos últimos una limpieza previa con agua a presión que elimine restos de suciedad que dificulten la adherencia de las partículas de fotocatalizador a los áridos y al mástico bituminoso.

35 La cantidad de compuesto fotocatalítico a dosificar depende de la macrotextura del pavimento. Se ha verificado que el óptimo de dosificación está alrededor de 250 ml/m<sup>2</sup> ya que valores superiores generan escurrimiento debido a que los pavimentos raramente son completamente planos. En teoría cantidades próximas a los 500 ml/m<sup>2</sup> serían potencialmente aplicables en pavimentos de macrotextura adecuada, en el supuesto de perfecta planaridad de la superficie.

**REIVINDICACIONES**

1. Compuesto fotocatalítico para eliminar contaminantes atmosféricos,  
en el que el compuesto fotocatalítico es en forma de una dispersión acuosa y comprende
- 5 un fotocatalizador presente en el compuesto fotocatalítico en una concentración que está comprendida entre un límite inferior de 0,3 %, más en concreto de 0,5 %, incluso más en concreto de 0,8 % en peso y un límite superior de menos de 5 %, preferiblemente de menos de 1,5 %, más preferiblemente de menos de 1 % en peso, con respecto al peso del compuesto fotocatalítico,
- 10 una resina orgánica presente en el compuesto fotocatalítico en una concentración que está comprendida entre un límite inferior de 0,5 %, más en concreto de 1 % en peso y un límite superior de menos de 10 % en peso, preferiblemente de menos de 7,5 % en peso, más preferiblemente de menos de 5 % en peso, en relación al peso del compuesto fotocatalítico, del agua y opcionalmente de otros aditivos,
- y en el que
- 15 el fotocatalizador se selecciona del grupo que consiste en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopado tal como  $\text{TiO}_2$  dopado por  $\text{InNbO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BiO}$  y cualquier combinación de los mismos, preferiblemente el fotocatalizador es  $\text{TiO}_2$  y la resina orgánica se selecciona del grupo que consiste en resinas acrílicas, estireno-acrílicas, metacrílicas, de polisiloxano, vinílicas, de EVA, de estireno-butadieno-estireno y cualquier combinación de las mismas, preferiblemente la resina orgánica es una resina acrílica, estireno-acrílica o vinílica.
- 20 2. Compuesto fotocatalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador es  $\text{TiO}_2$  en forma de anatasa.
3. Compuesto fotocatalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de peso de la resina orgánica y el fotocatalizador es menor o igual a 3, preferiblemente menor o igual a 2,5, más preferiblemente menor o igual a 2.
- 25 4. Compuesto fotocatalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto fotocatalítico tiene un contenido de agua mayor de 80 % en peso, preferiblemente mayor de 90 % en peso, más preferiblemente mayor de 95 % en peso, con respecto al peso del compuesto fotocatalítico.
5. Compuesto fotocatalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto fotocatalítico comprende entre 0,8 % y 1,6 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y entre 1,0 % y 2,5 % en peso de resina orgánica, con respecto al peso del compuesto fotocatalítico.
- 30 6. Compuesto fotocatalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH del compuesto es ácido o neutro.
7. Método para preparar un compuesto fotocatalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:
- a) preparar una dispersión acuosa de una resina orgánica,
- 35 b) dispersar un fotocatalizador en la dispersión acuosa obtenida en la etapa a).
- c) mezclar hasta que se obtenga una mezcla homogénea.
8. Uso de un compuesto fotocatalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o preparado de acuerdo con la reivindicación 7 para aplicar en pavimentos bituminosos para eliminar contaminantes atmosféricos.
- 40 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto fotocatalítico se aplica en una cantidad y en un modo adecuados para que al secar, se forme una capa que comprenda el fotocatalizador y la resina sobre y/o en la superficie de la calzada, en el que la capa se adhiere a la superficie y al menos la cubre parcialmente, aunque no llena de manera sustancialmente completa los huecos de aire de la superficie.
- 45 10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que menos de  $500 \text{ ml/m}^2$ , preferiblemente menos de  $250 \text{ ml/m}^2$  del compuesto fotocatalítico se aplican a la superficie bituminosa en una sola aplicación o en varias aplicaciones sucesivas.

11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a10, en el que el compuesto fotocatalítico se aplica a la superficie bituminosa mediante pulverización.

5 12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a11, en el que la superficie de la calzada tiene una textura que permite la colocación del compuesto fotocatalítico en su interior, siendo la macrotextura positiva o negativa, con valores comprendidos entre 0,5 mm y 2,5 mm, preferiblemente entre 1,0 mm y 1,7 mm.



Figura 1: Modelos de macrotextura positiva y negativa

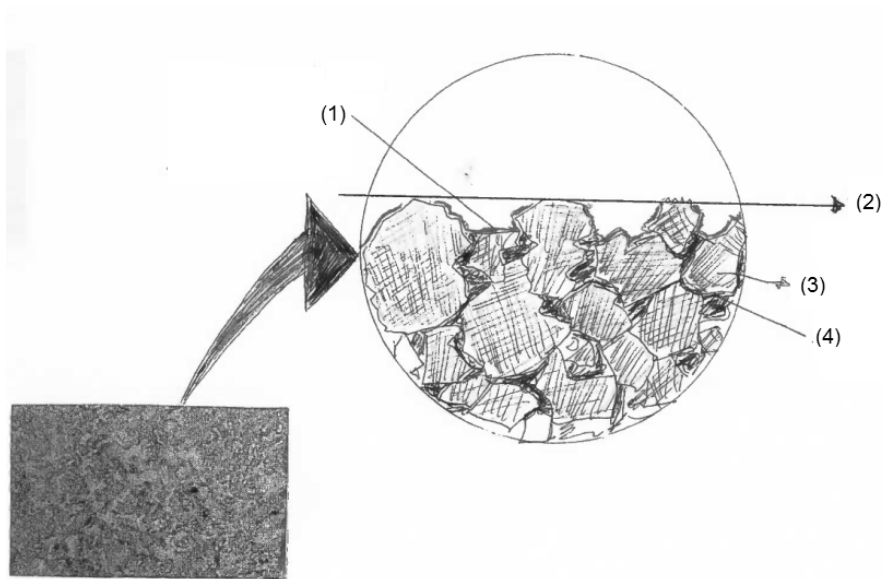
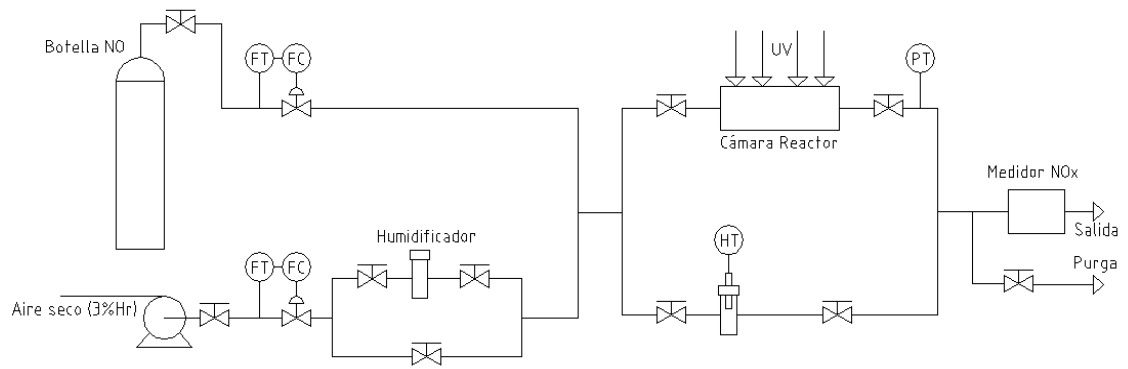


Figura 2: Esquema representativo de la disposición preferente del material fotocatalítico dentro del pavimento asfáltico



**Figura 3: Esquema del equipo de ensayo utilizado para verificar la capacidad descontaminante de NOx**