

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 088**

21 Número de solicitud: 201731136

51 Int. Cl.:

C08K 3/01 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.09.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.03.2019

71 Solicitantes:

LIDERKIT S.L. (100.0%)

**AVENIDA DE LINARES (Pol. Ind. Guadiel), N° 17
23210 GUARROMAN (JAÉN) ES**

72 Inventor/es:

**DÍA CABEZAS, Francisco De Borja y
PERAGÓN ORTEGA, Miguel**

74 Agente/Representante:

AGUILAR CATALÁN, Blanca

54 Título: **NUEVO GEL-COAT ADITIVADO CON PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y ALÚMINA**

57 Resumen:

El nuevo gel-coat aditivado con partículas de dióxido de titanio y alúmina que se describe en esta patente encuentra aplicación directa en el campo de la construcción parte exterior de superficies de materiales de construcción o elementos urbanos, en el sector del transporte, dado que este tipo de material posee propiedades fotocatalíticas para poder descomponer los NQx que actualmente hay en las grandes ciudades. Además, este nuevo material posee propiedades de autolimpieza, propiedades biocidas, y de desodorización que permiten a aplicaciones en el sector del transporte marítimo donde ayudaría a superar la resistencia inducida por el apego de la vida marítima a los cascos de las embarcaciones, y puede abaratarlos costes de limpieza de los mismos.

ES 2 705 088 A1

DESCRIPCIÓN

Nuevo gel-coat aditivado con partículas de dióxido de titanio y alúmina

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se encuadra dentro del campo de los materiales compuestos avanzados y en particular en el campo de la catálisis. Especialmente, esta invención se refiere tanto al material compuesto resultante que posee en su formulación aditivos fotocatalíticos tales como el TiO_2 , así como el procedimiento de preparación del mismo. El material compuesto obtenido encuentra aplicación directa en el campo de la

10 construcción, el transporte por carretera, vía férrea, aérea o marítima, así como en el medio ambiente en general, dado que este tipo de material posee propiedades de autolimpieza, propiedades biocidas, de desodorización, y descontaminación en presencia de aire y luz ultravioleta.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La contaminación atmosférica. Los NO_x y su degradación fotoquímica mediante recubrimientos fotocatalíticos.

La contaminación atmosférica provoca unas 370.000 muertes prematuras en toda la UE y en torno a 16.000 en España, según datos de la Comisión Europea. Teniendo en cuenta que como mínimo multiplica por 4 las causadas por los accidentes de circulación,

20 este problema adquiere una dimensión suficientemente importante para que su alcance sea estudiado y analizado con detalle. El tráfico es, según la Agencia Europea del Medio Ambiente, una de las mayores fuentes de contaminación atmosférica en Europa, seguido de las centrales térmicas y de las plantas industriales. En España, el 34% de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) provienen del tráfico. Además del NO_x , los

25 contaminantes atmosféricos con mayor impacto sobre la salud son las partículas en suspensión (PM) que emiten los automóviles y la industria, junto al dióxido de azufre de

los combustibles fósiles y el diésel. La calidad del aire en zonas urbanas se ve gravemente afectada por el tráfico que es la principal fuente de emisiones atmosféricas de material particulado (incluyendo las partículas de los motores, del desgaste de frenos, ruedas y firme de rodadura, así como determinados metales relacionados con el

5 desgaste mecánico) y gases como los NOx (término genérico que incluye NO y NO₂). Las partículas en suspensión y NOx, junto al ozono y amoníaco, son los parámetros críticos en el cumplimiento de la legislación de la calidad del aire en ciudades de España y de Europa en general. Por otro lado, los NOx contribuyen a la contaminación fotoquímica del aire, dando lugar al llamado “smog fotoquímico”. Este término hace

10 referencia a una mezcla compleja de productos que se forman a partir de la interacción de la luz solar con dos de los compuestos principales de los gases de escape de los automóviles, monóxido de nitrógeno e hidrocarburos. Su interacción en presencia de la luz solar da lugar a la formación de nieblas altamente oxidantes que han provocado episodios de contaminación muy graves en el pasado en grandes ciudades. En zonas

15 urbanas, aproximadamente el 50% de las emisiones de NOx se produce por combustión en los motores de los vehículos, siendo otras fuentes de emisión las centrales eléctricas y otras fuentes industriales (U.S. EPA, 1998). Los niveles elevados de NOx además de influir en los niveles de ozono (contaminante secundario que se genera en la atmósfera por reacción de NO₂ y precursores gaseosos orgánicos), y en la formación de lluvia

20 ácida, pueden perjudicar la salud pública afectando especialmente el sistema respiratorio.

Aun reconociendo la diversidad de fuentes de emisión, el tráfico rodado de vehículos es una de las principales fuentes que afectan a los niveles de exposición de la población urbana a los contaminantes atmosféricos. Ello se debe a que la emisión se produce a

25 gran proximidad de la población y de forma muy dispersa en las grandes urbes. Aunque los automóviles cada vez cumplen legislaciones medioambientales más exigentes, el crecimiento continuado de su número, además del uso permanente y progresivamente

indiscriminado, y la proliferación creciente de los vehículos diésel en el conjunto del parque móvil, generan una situación de una progresiva complejidad.

La posibilidad de poder proteger las superficies de los edificios o de los vehículos mediante recubrimientos que puedan ser capaces de degradar este tipo de compuestos orgánicos existentes en aire con las que entran en contacto contribuyendo a la descontaminación ambiental y a la auto limpieza de estas superficies, es de gran interés y se vienen investigando la búsqueda de recubrimientos basados en nanopartículas que aporten propiedades físico-químicas diferentes a los materiales ya existentes permitiendo aportar diferentes soluciones a estos problemas ya mencionados.

10 Problemas en el sector naviero por apego de la vida marítima. Recubrimientos fotocatalíticos en superficie de embarcaciones una solución con bajo coste.

En el sector del transporte marítimo se emplean cada año unos 36 mil millones de euros cada año en el uso de pinturas antiadherentes y costes de combustible añadidos para superar la resistencia inducida por el apego de la vida marítima a los cascos de las embarcaciones (entre un 30 y un 45% más), siendo este problema un problema creciente con el calentamiento global del planeta. Es por ello que en este sector se buscan soluciones técnicas que consigan disminuir estos efectos en las embarcaciones.

Con el uso de este tipo de nuevos materiales en las superficies de estas embarcaciones se ha comprobado que evitan la proliferación de bacterias, algas y hongos sobre determinadas superficies, ya que estos materiales poseen efecto biocida gracias en parte a la generación de radicales hidroxilos, siendo por tanto la aplicación de este tipo de materiales para la fabricación de nuevas embarcaciones una posibilidad real de una reducción de costes de mantenimiento y combustible.

Elementos de la fotocatalisis heterogénea

El principio físico-químico para todas estas aplicaciones antes citadas es el mismo: reacciones fotoquímicas heterogéneas catalizadas en la superficie en presencia de radiación ultravioleta. Para poder describir mucho mejor este tipo de reacciones es necesario tener que describir más a fondo sus diferentes elementos que la componen:

- 5 - Compuestos Oxidados. Son las moléculas diana que en la reacción química se van a degradar y descomponer. Por ejemplo, a principio de los años 80 se realizaron los primeros ensayos en catálisis heterogénea en aire para eliminación del tolueno y posteriormente se investigó con un gran número y variedad de compuestos destinados para la purificación de los compuestos orgánicos de las aguas residuales. La oxidación
10 de compuestos orgánicos clorados despertó especial atención debido a su elevada toxicidad y resistencia a la degradación empleándose actualmente en la descomposición de óxidos de nitrógeno como contaminante atmosférico.
- 15 - Fotocatalizadores. En la fotocatalisis heterogénea resulta fundamental la elección del fotocatalizador, que debe tener un adecuado potencial redox. Debe cumplir además que el rango de fotoactivación se encuentre dentro del intervalo de longitud de onda correspondiente a la radiación del UV-visible (200-800 nm.), con el fin de poder aprovechar como fuente de radiación la luz solar con un considerable ahorro de energía. El fotocatalizador debe presentar además una elevada superficie específica para favorecer la adsorción. El TiO_2 es el semiconductor más empleado, debido a que es
20 química y biológicamente inerte, no es tóxico, es abundante, económico, además de sus buenas características fotocatalíticas, que son debidas a que posee electrones de valencia en su banda de conducción que son capaces de ser excitados con una energía de radiación que está en el rango de energía de la luz ultravioleta ($\lambda=200-400$ nm), y además puede ser contenido en medios ricos tanto amniones hidroxilo como protones
25 (Balasubramanian G. et al. "Synthesis of Inorganic Materials" Wiley- VCH, Weinheim, (2005). La cristalinidad de este semiconductor se torna fundamental para poder poseer una buena actividad fotocatalítica; así de las tres formas cristalinas más comunes del

dióxido de titanio (anatasa, brookita y rutilo), la fase anatasa es la estructura del dióxido de titanio que presenta mayor actividad fotocatalítica, pese a ser una fase metaestable. Desde que Fujishima y Honda (Fujishima, A.; Honda, K., Nature 1972, 37, 238) descubrieran en la década de los setenta la disociación fotocatalítica del agua sobre electrodos de dióxido de titanio (Hashimoto K. et al. J. Appl. Phys. 2005, 44 (12) 8269) se inició el desarrollo de un gran número de investigaciones basadas en este semiconductor fotocatalítico.

- Materiales de soporte. La necesidad del empleo de fotocatalizadores soportados surgió como consecuencia del elevado coste de los procesos de filtración para recuperar el fotocatalizador. Sin embargo, también existen limitaciones a tener en cuenta en el empleo de sistemas soportados. Las dificultades en el uso de soportes están relacionadas con el reducido contacto entre el contaminante y el material fotoactivo, y con la dificultad en conseguir la total irradiación de las partículas de semiconductor. Hasta el momento, se han ensayado en fotocatálisis una gran variedad de materiales como soporte para el fotocatalizador, la mayor parte de ellos se basan en el empleo de SiO₂, tanto en vidrios como en sílice fundida o cuarzo. En la actualidad, entre los materiales que ofrecen grandes posibilidades como soporte se encuentran los materiales microporosos como el carbón activo, mesoporosos como sílice o alúmina y compuestos organometálicos entre otros. Los materiales con alta transparencia en la región UV, como es el caso de los polímeros, resultan muy interesantes ya que facilitan la irradiación de las partículas del semiconductor. Estos materiales están siendo objeto en la actualidad de numerosos estudios para ser empleados como soporte de fotocatalizadores de distinta naturaleza, a pesar de las dificultades que también presentan debido a propiedades como la elevada sensibilidad térmica y baja resistencia a la fotodegradación. Cabe destacar que además de la radiación ultravioleta también es necesaria la presencia de oxígeno y de agua (como fuente de amniones hidroxilo y de protones) para que tenga lugar el proceso fotocatalítico. Por tanto, es necesario que los

materiales fotocatalíticos estén en un medio con estos tres requerimientos para su correcta actividad.

Antecedentes de métodos de obtención de recubrimientos fotocatalíticos.

Uno de los métodos más extendidos para la obtención de recubrimientos fotocatalíticos sobre diferentes sustratos mediante la metodología sol-gel, es la síntesis “*in situ*” del recubrimiento de TiO₂. Este método sol-gel consiste en la hidrólisis y condensación del precursor organometálico (isopropóxido de titanio, tetracloruro de titanio, etc.) seguido de la deposición mediante dip-coating, spin-coating, etc... del recubrimiento obtenido sobre el sustrato a recubrir. Con esta metodología sintética, la naturaleza de los recubrimientos obtenidos inicialmente suele ser amorfa (mezcla de varias estructuras o fases), y se requiere de una etapa posterior de calcinación a unos 500-600 C durante varias horas para poder conseguir que el recubrimiento de óxido de titanio tenga una fase anatasa mayoritaria, que es la estructura cristalina más fotoactiva del TiO₂. Esta ruta presenta la desventaja de que los recubrimientos son sometidos a tratamientos térmicos a elevadas temperaturas y los materiales que recubre deben poder soportar estas condiciones.

Así, a finales de los años 80, (Takahashi, Y.; Matsuoka, Y. J. Mater. Sci. 1988, 23, 2259) se desarrollaron una de las primeras síntesis de recubrimientos de TiO₂, que además se basaba en esta metodología “*in situ*”. Para ello, empleó la dietanolamina (DEA) para controlar la etapa de hidrólisis del precursor de titanio (isopropóxido de titanio) bajo la adición de agua. La presencia de etanolaminas en la disolución da lugar a quelatos estabilizantes, que reaccionan con los alcóxidos metálicos a través de la reacción de intercambio del alcohol. Se han utilizado otros agentes quelantes estabilizantes como ácidos inorgánicos y orgánicos, aunque estos agentes pueden causar corrosión ácida sobre sustratos metálicos, además de la acetilacetona que proporciona soles estables a pH casi neutros para dar lugar a recubrimientos sobre cualquier sustrato. Todos estos

métodos de síntesis "*in situ*" necesitaban de tratamientos térmicos muy altos para obtener la fase anatasa y conseguir tener una buena adherencia al sustrato.

Se han desarrollado otros métodos sintéticos para obtener recubrimientos fotocatalíticos con dióxido de titanio, en los que las nanopartículas de TiO₂ son sintetizadas en primer
5 lugar, y posteriormente son depositadas sobre el sustrato, de tal manera que se evitan los tratamientos térmicos, obtuvieron recubrimientos con nanopartículas de TiO₂ (fase anatasa) sintetizadas a partir de la hidrólisis en medio acuoso del tetrakis (isopropóxido) de titanio, (Peiró, A. M. et al. Appl. Catal. B-Environ. 2001, 30, 359-373).

Una metodología muy común de obtención de recubrimientos empleando
10 nanopartículas sintetizadas previamente es la deposición capa a capa. Así se han desarrollado recubrimientos fotocatalíticos sobre sustratos de PET, basados en el ensamblaje de diferentes capas a partir de nanopartículas en suspensión cargadas opuestamente. Mediante esta metodología se pueden obtener recubrimientos sobre sustratos sensibles a elevadas temperaturas como los metales, textiles, PET, etc.; ya
15 que no se precisan de tratamientos térmicos a elevadas temperaturas posteriores a la deposición para inducir la cristalinidad del TiO₂ (Sánchez, B. et al. Appl. Catal. B-Environ. 2006, 66, 295). Sin embargo, cabe destacar que la interacción electrostática entre las capas en ocasiones no es suficiente (para dar lugar a una buena adherencia. De tal manera que, teniendo en cuenta todas las desventajas que presentaban los
20 métodos sintéticos anteriormente descritos, en los últimos años se han desarrollado nuevas vías basadas en la síntesis sol-gel de híbridos inorgánicos-orgánicos para la obtención de recubrimientos fotocatalíticos.

Se ha propuesto recientemente en una patente (WO 2010/122182) un método para obtener recubrimientos fotocatalíticos híbridos mediante la vía sol-gel en condiciones
25 suaves de síntesis a partir de un porcentaje particular de nanopartículas de TiO₂ comerciales cristalinas en fase anatasa empleando un catalizador de tipo poliéteramina.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que empleando un catalizador completamente diferente consistente en nanopartículas de un óxido inorgánico tal como el óxido de silicio o el óxido de titanio previamente funcionalizados con determinados grupos funcionales, se pueden obtener recubrimientos fotocatalíticos alternativos sobre
5 sustratos diversos, metálicos u otros, también en condiciones suaves de síntesis.

Sobre los posibles usos de este tipo de materiales, se está descubriendo multitud de aplicaciones prácticas todas orientadas al uso de estos recubrimientos con fines anticorrosión o bien con fines medioambientales. Ya en la patente WO 1998/32473 se detallaba el uso de este tipo de revestimientos como posibles filtros de absorción de
10 volátiles del medio mediante el uso de aditivos. Más recientemente la patentes US 1996/5571359 detallan métodos para la preparación de tintas y pigmentos fotocurables basados en dióxido de titanio, así como la patente US 2006/7144840 B2 menciona procedimientos y revestimientos basados en cristales TiO_2 sus propiedades físico-químicas y campo de aplicaciones. También en la patente EP 2001/1069950 B1 se
15 proponía una composición fotocatalítica diferente obtenida mediante la adición de nanopartículas de TiO_2 comerciales a una dispersión coloidal acuosa de dióxido de silicio comercial para su posible uso como pintura o como recubrimiento de filtros. En la patente US 2007/0166467 A1 se proponía su aplicación en revestimientos de TiO_2 con base de silanos frente a corrosión en materiales de construcción. Por último, cabe
20 destacar la patente ES 2285868 T3 para referirnos al posible uso de pinturas fotocurables para vidrio mediante el uso de este tipo de recubrimientos.

En resumen, como se puede comprobar por tanto en el estado del arte de esta patente la catálisis heterogénea y más especialmente en los recubrimientos fotocatalíticos existe una creciente necesidad real por parte de la industria y de la sociedad de obtener nuevos
25 materiales alternativos a los ya existentes que mejoren las propiedades fotocatalíticas actuales, sean competitivos económicamente, respetuosos con el medio ambiente, y

que a su vez en su proceso de preparación además de posean buenas adhesiones a los sustratos sin tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (que hace que el número de sustratos se vea reducido significativamente), para poder obtener una mayor universalidad en su aplicación a sustratos en diferentes procesos industriales y de procesos de recubrimiento.

REFERENCIAS UTILIZADAS

Las referencias de las que se han hecho uso en la redacción de la presente patente son las siguientes:

5 **PATENTES:**

• **WO 2010/122182** con fecha de publicación 29.02.2012 "Method for obtaining photocatalytic coatings on metal substrates" (de Miguel Yolanda, Rufina; Villaluenga Arranz, Irune; Porro Gutiérrez, Antonio) respecto a un método para obtener recubrimientos fotocatalíticos híbridos mediante la vía sol-gel en condiciones suaves de síntesis a partir de un porcentaje particular de nanopartículas de TiO₂ comerciales cristalinas en fase anatasa empleando un catalizador de tipo polieteramina.

• **EP 1 069 950 B1** con fecha de publicación 12.12.2001 "Photocatalytic composition" (Pascale Escaffre, Pierre girard, Joseph Dussaud, Léonie Bouvier), respecto a se proponía una composición fotocatalítica obtenida mediante la adición de nanopartículas de TiO₂ comerciales a una dispersión coloidal acuosa de dióxido de silicio comercial para su posible uso como pintura o como recubrimiento de filtros.

• **US 2007/0166467 A1** con fecha de publicación 19.07.2007 "Water dispersible silanes as corrosion-protection coatings and paint primers for metal pre-treatment" (de Ji Cui) respecto a posibles aplicaciones de revestimientos con base de silanos frente a corrosión

• **WO 1998/32473** con fecha de publicación 16.01.1998 "Reduction of emissions of volatile compounds by additives" (de Wolfgang Beilfuss, Ralf Graddtke, y Herbert Mangold.) respecto a posibles métodos de absorción de volátiles mediante el uso de aditivos.

• **US 2007/0166467 A1** con fecha de publicación 19.07.2007 "Water dispersible silanes as corrosion-protection coatings and paint primers for metal pre-treatment" (de Ji Cui) respecto a posibles aplicaciones de revestimientos con base de silanos frente a corrosión

- **US 2006/7144840 B2** con fecha de publicación 05.12.2006 “TiO₂ material and the coating methods thereof” (de King Lun Yeung y Nan Yao) respecto a estado de la técnica de procedimientos y revestimientos basados en cristales TiO₂ y sus propiedades físico-químicas.
- 5 • **US 1996/5571359** con fecha de publicación 16.11.2007 “Radiation curable pigmented compositions” (de Melvin E. Kamen, y Bhupendra Patel) respecto a métodos existentes para tintas y pigmentos fotocurables.
- **ES 2285868 T3** con fecha de publicación 16.11.2007 “Composición de pintura curable par radiación ultravioleta y proceso para su aplicación en substratos de vidrio” (de
10 Rodrigo Cavazos Gutiérrez) para referirnos al estado del arte en el uso de pinturas fotocurables para vidrio (botellas, etiquetas, etc...)
- **ES 2401799 B1** con fecha de publicación 24.04.2014 “Procedimiento para la preparación de un aditivo que comprende partículas de TiO₂ soportadas y dispersas”
(de Antonio Álvarez Berenguer, Aurora María Casado Barrasa, Antonio Esteban Cubillo,
15 Javier Grávalos Moreno, Antonio José Sánchez Rojo, Julio Santarén Romé y José Vera Agulló) para referirnos al estado del arte en procesos de preparación de aditivos que comprende partículas de TiO₂ dispersas sobre un soporte de filosilicatos pseudolaminares para uso aditivos con actividad fotocatalítica para purificación y desinfección de aguas, corrientes gaseosas contaminadas en materiales de
20 construcción en presencia de aire y luz ultravioleta.

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS:

- “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode” Fujishima, A.; Honda, K., Nature 1972, 37, 238. Para referirnos al descubrimiento de la disociación
25 fotocatalítica del agua sobre electrodos de dióxido de titanio
- “TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects” Hashimoto K., Irie, H; Fujishima, A., Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 44 (12) 8269. Para referirnos al desarrollo

de un gran número de investigaciones basadas en este semiconductor fotocatalítico

- "Titanium Dioxide coatings on stainless steel Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" Balasubramanian G.; Dionysiou D.D.; Suidan M.T. Para referirnos a los principios básicos de las reacciones fotoquímicas que tienen lugar en la superficie de los fotocatalizadores en presencia de radiación ultravioleta.

- "Synthesis of Inorganic Materials" Wiley- VCH, Weinheim, (2005) Marcel Dekker; Schubert U., Husing N. Para referirnos a los métodos existentes de síntesis "*in situ*" del recubrimiento de TiO₂ por métodos fotocatalíticos.

- "Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH system" Takahashi, Y.; Matsuoka, Y. J. Mater. Sci. 1988, 23, 2259. Para poder referirnos los desarrollos de las primeras síntesis de recubrimientos de TiO₂ que empleaban la dietanolamina (DEA) para controlar la etapa de hidrólisis del precursor de titanio (isopropóxido de titanio) bajo la adición de agua.

- "Low-Temperature deposition of TiO₂ thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions" A.M. Peiró, J. Peral, C. Domingo, X. Doménech and J.A. Ayllón. Chemistry of Materials, 2001, 13, 2567-2573. Para referirnos a un método alternativo donde las capas de TiO₂ son sintetizadas en primer lugar, y posteriormente son depositadas sobre el sustrato.

- "Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase" Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Caudal, R.; Pórtela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M. A.; Tompkins, D.; Lee, T. Appl. Catal. B-Environ. 2006, 66, 295) Appl. Catal. B, 2006, 66(3-4): 295. Para referirnos a la obtención de recubrimientos de TiO₂ empleando nanopartículas sintetizadas previamente por deposición capa a capa.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

- El procedimiento de la invención es un procedimiento de preparación de un “gel-coat” con base de una resina curable sintética que está aditivada con partículas de dióxido de titanio y alúmina. Este nuevo material desarrollado en contacto con los compuestos orgánicos volátiles que constituyen la contaminación ambiental de las grandes urbes permite desactivar fotocatalíticamente los NOx en presencia de luz ultravioleta. El método de preparación de material además posee unas condiciones de preparación mucho más suaves respecto al curado, a las condiciones de temperatura y disolventes necesarios, que los métodos estándar de preparación de este tipo de gel-coat.
- 10 Los campos de aplicación de recubrimientos con estos nuevos tipos de materiales basados son múltiples, desde nuevos tipos de recubrimientos en materiales de construcción, elementos urbanos, a las carrocerías de vehículos de transporte que permitan desactivar fotocatalíticamente los NOx de las grandes ciudades, hasta el desarrollo de recubrimientos de superficie de embarcaciones que permitan evitar el
- 15 apego de la vida marina a sus cascos debido a sus efectos biocidas.

Los pasos necesarios para poder desarrollar piezas mediante este nuevo tipo de material son las siguientes:

Preparación de moldes.

- Se deben ubicar los moldes en un ambiente adecuado (limpio, sin partículas volátiles en el ambiente) con temperatura y humedad aptas para el trabajo y verificando que la temperatura del gel-coat inicial esté entre 18-25°C antes de usarse.

Preparación del Gel-coat

Se debe homogeneizar el gel-coat, y al usarse se debe usar tan solo la cantidad estimada previamente para cada molde. Si hubiera preparación de moldes con

diferentes lotes de gel-coat, deberá homogeneizarse adecuadamente todos antes de usarse, con el propósito de prevenir diferencias en las propiedades fisicoquímicas. Para los “gel-coats” de curado acelerado, antes de usarse se debe agregar en una disolución al 50% de catalizador, para acabar teniendo entre 1,5 a un 3,5 % del catalizador en el peso final de la mezcla. Para los “gel-coats” de curado no acelerado se debe agregar antes de usar un acelerador en una disolución al 2%, que al añadirse al gel-coat quede en una proporción del 0,5-1,5% y, posteriormente añadir el catalizador en las mismas condiciones que en el caso anterior. Se debe recordar que una agitación excesiva puede dejar aire en la composición y provocar un laminado con microporos en el film de gel-coat curado, por lo que la homogeneización se debe realizar meticulosamente para evitar la aparición de burbujas.

Aditivación del gel-coat con partículas de dióxido de titanio y alúmina.

Se deberá producir en el gel-coat una aditivación inicial de entre un 1-25% de TiO_2 (en sus fases metaestables anatasa y rutilo) en el peso final de la mezcla, aditivado en polvo con una granulometría inferior a 20 nanómetros de ancho de partícula. Posteriormente se aditivará con Al_2O_3 en polvo también con una granulometría inferior a 20 nanómetros, en unas cantidades un entre un 5-25% peso final del material. Se deberá producir una perfecta homogenización perfecta mediante agitación mecánica no superior a 500 rpm durante al menos 15 minutos.

20 Aplicación del gel-coat aditivado.

Se deberá aplicar el gel-coat de forma normal sobre el molde predefinido en los pasos previos, en condiciones óptimas estándar de trabajo para su aplicación (evitar condiciones de humedad y de temperatura de trabajo excesivas para su aplicación).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1.- Esquema de diagrama de flujo del proceso con los pasos mínimos necesarios para poder fabricar este nuevo tipo de material aditivado con TiO_2 y Al_2O_3

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

5 Modo de realización preferente de la invención.

El nuevo material obtenido encuentra aplicación directa en el campo de la construcción, en el transporte tanto por carretera, vía férrea, aérea o marítima, así como en el medio ambiente en general, dado que este tipo de material posee varias propiedades fundamentales: propiedades fotocatalíticas para poder descomponer los NO_x ,
10 propiedades de autolimpieza, propiedades biocidas, de desodorización, todas ellas siendo necesario la presencia de aire y luz ultravioleta.

La presente invención adicionalmente ilustra los métodos de preparación, los campos de aplicación mediante los siguientes ejemplos sin pretender limitar el alcance de la invención

15 Ejemplo 1. Preparación de "gel-coat" en moldes con resinas base de poliéster que no necesitan acelerador para su curado. Ver Figura 1.

Se deben ubicar los moldes en un ambiente adecuado (limpio, sin partículas volátiles en el ambiente) con temperatura y humedad aptas para el trabajo y verificando que la temperatura del gel-coat inicial esté entre $18\text{-}25^\circ\text{C}$ antes de usarse. Se debe
20 homogeneizar la resina base, y al usarse se debe usar tan solo la cantidad estimada previamente para cada molde. Si hubiera diferentes lotes de resina deberá homogeneizarse adecuadamente todos antes de usarse, con el propósito de prevenir diferencias en las propiedades fisicoquímicas. Añadir una disolución del catalizador para que quede al 2% en la mezcla realizando la adición cuidadosamente. Se debe recordar
25 que una agitación excesiva puede dejar aire en la composición y provocar un laminado

con microporos en el film de gel-coat curado, por lo que la homogeneización se debe realizar meticulosamente para evitar la aparición de burbujas. Tras ello se deberá añadir en la resina base una aditivación inicial de entre un 2% de TiO_2 en el peso final de la mezcla, aditivado en polvo con una granulometría inferior a 20 nanómetros de ancho de

5 partícula. Posteriormente se aditivará con Al_2O_3 en polvo también con una granulometría inferior a 20 nanómetros, en unas cantidades un entre un 6% peso final del material. Se deberá producir una perfecta homogenización perfecta mediante agitación mecánica no superior a 500 rpm durante al menos 15 minutos. Tras ello se deberá aplicar la composición del gel-coat de forma estándar sobre el molde predefinido en los pasos

10 previos, en condiciones óptimas estándar de trabajo para su aplicación (evitar condiciones de humedad y de temperatura de trabajo excesivas para su aplicación).

Ejemplo 2. Preparación de “gel-coat” en moldes con resinas con base de poliéster que necesitan acelerador para su curado. Ver Figura 1.

Se deben ubicar los moldes en un ambiente adecuado (limpio, sin partículas volátiles en el ambiente) con temperatura y humedad aptas para el trabajo y verificando que la

15 temperatura del gel-coat inicial esté entre 18-25°C antes de usarse. Se debe homogeneizar la resina base, y al usarse se debe usar tan solo la cantidad estimada previamente para cada molde. Si hubiera diferentes lotes de resina deberá homogeneizarse adecuadamente todos antes de usarse, con el propósito de prevenir

20 diferencias en las propiedades fisicoquímicas. Para las resinas que necesitan utilizar aceleradores se debe agregar antes de usar un acelerador que al añadirse a la resina quede en una proporción del 0,5-1,5% y, posteriormente añadir el catalizador cuidadosamente. Se debe recordar que una agitación excesiva puede dejar aire en la composición y provocar un laminado con microporos en el film de gel-coat curado, por

25 lo que la homogeneización se debe realizar meticulosamente para evitar la aparición de burbujas. Tras ello se deberá añadir en la resina base una aditivación inicial de entre un

1% de TiO_2 en el peso final de la mezcla, aditivado en polvo con una granulometría inferior a 20 nanómetros de ancho de partícula. Posteriormente se aditivará con Al_2O_3 en polvo también con una granulometría inferior a 20 nanómetros, en unas cantidades un entre un 5% peso final del material. Se deberá producir una perfecta homogenización perfecta mediante agitación mecánica no superior a 500 rpm durante al menos 15 minutos. Tras ello se deberá aplicar la composición del gel-coat de forma estándar sobre el molde predefinido en los pasos previos, en condiciones óptimas estándar de trabajo para su aplicación (evitar condiciones de humedad y de temperatura de trabajo excesivas para su aplicación).

10 **Aplicación industrial de la invención.**

La aplicación de este tipo de materiales a nivel industrial se enmarca en múltiples sectores industriales:

Industria del transporte. Uno de los retos más importantes que enfrenta la industria del transporte en el siglo XXI es el desarrollo de materiales que sean sostenibles medioambientalmente pero que a su vez sean funcionales y tengan unos costes de fabricación asequibles. Con el uso de carrocerías en vehículos en grandes ciudades que tengan en su exterior este nuevo tipo de nuevo material fotocatalítico como recubrimiento al estar en contacto normalmente con luz visible y con los gases contaminantes de la atmósfera (NO_x), se permite realizar una reacción química en la superficie de la carrocería que consigue poder descomponer estos compuestos orgánicos tan perjudiciales para el medio ambiente, permitiendo indirectamente reducir en la medida de lo posible la contaminación atmosférica al paso del vehículo.

Industria del transporte marítimo. Se ha comprobado que en superficies recubiertas con un gel-coat exterior con este nuevo tipo de materiales se evitan la proliferación de bacterias, algas y hongos, ya que estos materiales poseen efecto biocida gracias en

parte a la generación de radicales hidroxilos. Es por tanto que existe una aplicación directa en el uso de este nuevo tipo de materiales fotocatalíticos aplicados sobre superficie de nuevas embarcaciones, que podrá permitir reducir el tiempo y coste de las labores de limpieza de las embarcaciones (sobre todo en el casco por debajo y encima
5 de línea de flotación), permitirá reducir costes de combustible al mejorar su coeficiente de incidencia en el agua, así como permitirá alargar el tiempo de vida de las embarcaciones al evitar la corrosión de las superficies de las embarcaciones.

Industria de la construcción. En la construcción de edificios sostenibles, los arquitectos tienen cada vez más en cuenta entre sus parámetros la posibilidad de tener el menor
10 impacto en el medio ambiente. Con el uso de superficies exteriores de los edificios de materiales elaboradas con este nuevo material fotocatalítico se permite poder descontaminar el ambiente exterior al edificio mediante este tipo de reacciones fotocatalíticas.

El término “molde” (véase **Figura 1**) se usa en este documento se entiende como
15 cualquier dispositivo que se utiliza para dar forma a una al gel-coat antes del proceso de curado.

El término “resina” que se usa en este documento se entiende como cualquier polímero termoestable que sufre una reacción química de entrecruzamiento aumentando sus propiedades físicas de dureza cuando se mezcla con un agente catalizador.

20 El término “catalizador” que se usa en este documento se entiende como cualquier sustancia química que logra aumentar la velocidad de una reacción química, y que su masa se modifica durante la reacción de la misma.

El término “granulometría” que se usa en este documento se entiende como la graduación que se lleva a cabo de los materiales, indicando en unidades de longitud el tamaño
25 máximo que puede tener una partícula agregada del material medido.

El término “acelerador” que se usa en este documento se entiende como cualquier

sustancia química que logra acelerar la velocidad de una reacción química y que su masa disminuye durante la reacción de la misma.

El término “proceso de curado” (véase **Figura 1**) que se usa en este documento se entiende como cualquier proceso de polimerización que se produzca, dando lugar a una
5 reacción química de entrelazamiento de las cadenas del gel-coat debido a la adición de un agente catalizador y/o un acelerante.

El nuevo material, y/o los métodos reivindicados en el presente documento pueden realizarse y ejecutarse sin experimentación debida a la luz de la presente descripción. Es evidente que expertos en la técnica pueden aplicar variaciones en la secuencia de
10 pasos del método descrito en el apartado de realizaciones particulares y en la Figura 1 de este documento, sin apartarse del concepto, espíritu y alcance de la invención. Todas estas modificaciones similares para expertos en la técnica se consideran dentro del espíritu, alcance y concepto de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

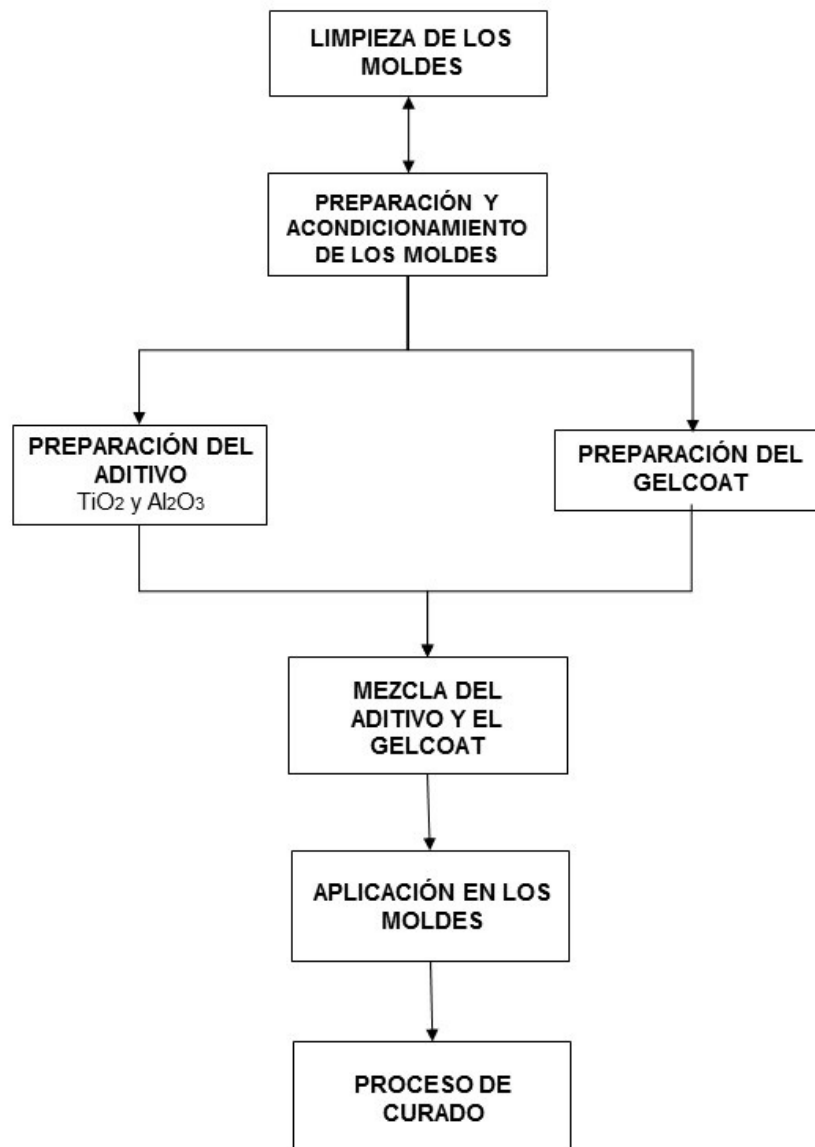
15

REIVINDICACIONES

1. Nuevo gel-coat aditivado con partículas de dióxido de titanio y alúmina está caracterizado por:
- Entre un 50% y un 94% del peso total de una resina curable sintética que puede ser seleccionada de la familia de los poliésteres, de la familia de los vinil ésteres, o de la familia de las resinas epoxi, o combinaciones equivalentes de las mismas.
 - Un catalizador químico para curar dicha resina
 - Entre un 1% a un 25% del peso total de dióxido de titanio (TiO_2 en sus fases metaestables anatasa y rutilo) con una granulometría inferior a 20 nanómetros.
 - Entre un 5% a un 25% del peso total de óxido de aluminio (Al_2O_3) en polvo también con una granulometría inferior a 20 nanómetros.
2. Un procedimiento para preparar este “gel-coat” según reivindicación 1 comprende al menos combinar al menos dióxido de titanio con al menos una resina de poliéster, y/o resina epoxi y un catalizador químico para formar una composición de “gel-coat”.
3. Un paso del procedimiento para preparar una composición de este “gel-coat” según reivindicación 1 comprende al menos una perfecta homogeneización de los elementos que se combinan.
4. Un paso del procedimiento para preparar una composición de este “gel-coat” según reivindicación 1 comprende un proceso de curado dicha composición.
5. Un procedimiento para preparar una composición de “gel-coat” según reivindicación 4 comprende aplicar dicha composición de “gel-coat” a un artículo, seguido de un proceso de curado.
6. Un procedimiento para preparar una composición de “gel-coat” según reivindicación 5 en el que el artículo en el que se aplica puede ser cualquier elemento exterior en

contacto con el aire y la luz, y en particular pero no limitado a, elementos de superficie de paneles de construcción, elementos de superficie de materiales urbanos (tales como bancos, vallas, cubiertas, tejados, etc...) elementos exteriores de carrocerías de vehículos de transporte, elementos exteriores de embarcaciones tanto por encima como
5 por debajo de la línea de flotación de la embarcación, elementos exteriores de molinos de viento, elementos constituyentes de piscinas, de bañeras, de duchas, de sanitarios, de tuberías, y tanques de almacenamiento de agua.

FIG. 1





- ②① N.º solicitud: 201731136
②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.09.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2012104020 A1 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTUAL PROPERTY LLC. et al.) 09/08/2012, página 1: párrafo 1, página 13: párrafo 4, páginas 14 y 15, ejemplo 1: formulación 2, ejemplos.	1-6
A	WEIWEI CONG, et al. Fabrication and Evaluation of the Nano-Ceramics Modified Epoxy Coatings. Key Engineering Materials, 2008, Vol. 368-372, páginas 1294-1296, resumen, experimental.	1-6
A	JP 2005125164 A (DAINIPPON TORYO KK) 19/05/2005, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 27/06/2018]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW200539, Número de acceso 2005-376469.	1-6
A	EP 2098359 A1 (LM GLASFIBER AS) 09/09/2009, párrafos [0017], [0018], [0029], [0032], [0033].	1-6
A	SEBASTIAN SCHOLZ, et al. Nanoparticles reinforced epoxy gelcoats for fiber-plastic composites under multiple loads. Progress in Organic Coatings, 2014, Vol. 77, páginas 1129-1136, apartado 2: materiales y ensayos, Tabla 1.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
03.07.2018

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K3/01 (2018.01)

C08K3/22 (2006.01)

C09D167/00 (2006.01)

C09D163/00 (2006.01)

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

C08K, C09D

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, Bases de datos de patentes de texto completo