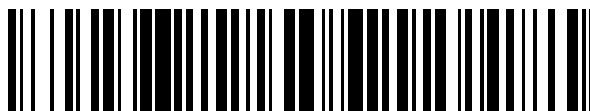


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 876**

51 Int. Cl.:

B32B 18/00 (2006.01)

C04B 26/06 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2008 PCT/US2008/074876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2009 WO09029854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08799003 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2188125**

54 Título: **Revestimiento fotocatalítico**

30 Prioridad:

31.08.2007 US 848972

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

24.03.2020

73 Titular/es:

**TRONOX LLC (100.0%)
3301 NW 150th St
Oklahoma City, OK 73134, US**

72 Inventor/es:

**MALTBY, JULIE, ELIZABETH y
BYGOTT, CLAIRE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 749 876 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).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento fotocatalítico

5 CAMPO DE LA INVENCION

10 [0001] La presente invención está relacionada con las composiciones que proporcionan un revestimiento o recubrimiento fotocatalítico a una superficie. Más específicamente, la presente invención está relacionada con las pinturas autolimpiables y descontaminantes que contienen partículas de dióxido de titanio que no necesitan activarse previamente para conseguir una actividad fotocatalítica inicial elevada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 [0002] Las propiedades fotocatalíticas del material semiconductor de dióxido de titanio se deben al ascenso o subida de los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción bajo la influencia de la radiación ultravioleta (UV) o cercana al ultravioleta. Los pares reactivos electrón-hueco que se crean migran o se desplazan hasta la superficie de las partículas de dióxido de titanio, donde los huecos oxidan agua adsorbida para producir radicales hidroxilos reactivos y los electrones reducen oxígeno adsorbido para producir radicales superóxido, de manera que ambos pueden degradar NO_x y compuestos orgánicos volátiles (o VOCs) presentes en el aire. Debido a estas propiedades, se ha utilizado dióxido de titanio fotocatalítico en revestimientos y similares para eliminar las sustancias contaminantes provenientes del aire. Estos revestimientos también pueden tener la ventaja de ser autolimpiables, ya que la suciedad (grasa, moho, algas, etc.) también se oxida en la superficie.

25 [0003] A pesar de los beneficios de los revestimientos fotocatalíticos de dióxido de titanio existentes, aún queda margen de mejora en este campo. Más particularmente, se ha observado que la actividad inicial de los revestimientos fotocatalíticos de dióxido de titanio convencionales es escasa a menos que el revestimiento se haya 'preactivado', por ejemplo lavándolo con agua. Sin querer vernos limitados por ninguna teoría, se cree que el paso de activación es necesario para eliminar de la superficie del catalizador los compuestos o constituyentes orgánicos que están presentes en la composición del revestimiento o, tal vez, para proporcionar una superficie hidratada en las partículas de dióxido de titanio a partir de las cuales se forman compuestos radicales reactivos. No obstante, este paso adicional hace que la aplicación de un revestimiento fotocatalítico de dióxido de titanio sea poco práctica, ya que requiere mucho tiempo y conlleva costes adicionales para el proceso de aplicación. Sería deseable proporcionar un revestimiento fotocatalítico de dióxido de titanio, especialmente en forma de pintura, que no requiera una preactivación (por ejemplo, un paso de lavado o una exposición a otros elementos) para alcanzar unos niveles altos de actividad inicial.

40 [0004] También ha sido difícil proporcionar revestimientos que tengan unos niveles altos de fotocatalizador, ya que el catalizador tiende a oxidarse y a descomponer el aglutinante polimérico del revestimiento. Este problema se agrava cuando el revestimiento se ve expuesto a una radiación UV intensa proveniente directamente de la luz solar, como en el caso de una pintura exterior. A menudo, estos revestimientos se preparan con aglutinantes inorgánicos o con polímeros orgánicos que son resistentes a la oxidación fotocatalítica con concentraciones de catalizador relativamente bajas. Sin embargo, en condiciones de luz escasa, las propiedades descontaminantes del revestimiento son inferiores a los niveles óptimos. Sería deseable proporcionar un revestimiento que se use en entornos de poca luz (por ejemplo, en interiores), que contenga niveles altos de fotocatalizador para una descontaminación óptima y que sea resistente a la degradación, pero que también proporcione una alta actividad catalítica en condiciones de iluminación interior.

50 [0005] Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de revestimientos, particularmente composiciones de pinturas, que contienen fotocatalizadores de dióxido de titanio que son capaces de eliminar los productos o sustancias contaminantes del aire, de manera que estos fotocatalizadores tengan una actividad inicial alta sin una activación previa. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar revestimientos duraderos que tienen altos niveles de dióxido de titanio fotocatalítico, de manera que estos revestimientos tienen una actividad descontaminante en entornos con poca luz y, particularmente, en presencia de luz visible.

55 [0006] US 2007/0167551 A1 desvela una composición de revestimientos que forma una capa inorgánica en la superficie de un sustrato, y que contiene al menos una cantidad eficaz de partículas de dióxido de titanio fotocatalítico, un agente opacante, partículas de un aglutinante inorgánico, un aglutinante orgánico y un solvente, de manera que el mencionado aglutinante orgánico y las mencionadas partículas de dióxido de titanio fotocatalítico están presentes en un ratio o proporción de peso 'dióxido de titanio fotocatalítico'/'aglutinante orgánico' de entre 0,1 y 6.

60 [0007] WO 2005/118726 A1 desvela una composición para revestir paredes, fachadas o similares. La composición comprende al menos un aglutinante que tiene una absorbancia (función Kubelka-Munk $F(R_s)$) de menos de 0,8, especialmente de menos de 0,5, al menos en una longitud de onda de absorción de entre 380 y 500 nm, particularmente entre 400 y 450 nm, y al menos una sustancia fotocatalíticamente activa que tiene una absorbancia

(función Kubelka-Munk $F(R_s)$) superior a 0,005, sobre todo superior a 0,01 y, más preferiblemente, de 0,2 o más en la mencionada longitud de onda de absorción.

[0008] La explicación anterior se ha ofrecido únicamente para proporcionar una mejor comprensión de la naturaleza de los problemas que existen en este campo y no debe interpretarse de ningún modo como un reconocimiento de la técnica anterior, del mismo modo que la mención de cualquier referencia en el presente documento tampoco debe interpretarse como un reconocimiento de que dicha referencia constituya "la técnica anterior" para la presente solicitud.

10 RESUMEN DE LA INVENCION

[0009] La invención queda definida y delimitada en las reivindicaciones. En consonancia con los objetivos anteriores y con otros objetivos, se ha descubierto -de manera sorprendente- que los revestimientos que contienen dióxido de titanio con un tamaño de cristalitas en un rango o intervalo de entre alrededor de 1 nm (nanómetro) y alrededor de 150 nm, más particularmente de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 30 nm y, preferiblemente, de entre alrededor de 5 y alrededor de 10 nm, no requieren una preactivación (por ejemplo, un lavado con agua) para alcanzar un nivel inicial alto de actividad fotocatalítica en presencia de luz. Los revestimientos de la invención presentan una considerable actividad fotocatalítica en presencia de luz visible que los hace ideales para usarse como revestimientos descontaminantes en entornos con poca luz, incluyendo los interiores.

[0010] En un aspecto de la invención, se proporciona una pintura descontaminante y autolimpiable tal y como se define en la reivindicación 1. También se desvelan composiciones para revestimientos descontaminantes y autolimpiables en forma de pinturas a base de agua, que incluyen (i) entre alrededor de un 5% y alrededor de un 40% en volumen de dióxido de titanio fotocatalítico, preferiblemente en forma de anatasa básicamente pura, de manera que el dióxido de titanio fotocatalítico se caracteriza por tener cristalitas con un tamaño medio de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 30 nm y por tener actividad fotocatalítica en presencia de luz visible; (ii) uno o más pigmentos adicionales, de manera que la concentración de volumen de pigmento total (o PVC, por sus siglas en inglés) de la pintura, incluyendo el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico, es de al menos un 65%; y (iii) un aglutinante de copolímero acrílico de estireno; de manera que la pintura es capaz de reducir considerablemente los compuestos de NO_x sin que sea necesaria una activación previa con agua.

[0011] Otro aspecto de la invención proporciona un sustrato al que se le ha aplicado un sistema de revestimientos como el que se define en la reivindicación 12. También se desvelan sustratos en los que se ha depositado una capa de composiciones de revestimientos descontaminantes y autolimpiables de acuerdo con la invención y que, opcionalmente, también comprenden una segunda mano dispuesta sobre la mencionada capa de pintura que contiene un segundo dióxido de titanio fotocatalítico que tiene cristalitas con un tamaño de entre 5 nm y 30 nm, de manera que la segunda mano o capa se forma aplicando un sol sobre la capa de pintura.

[0012] En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para formar un revestimiento descontaminante y autolimpiable sobre un sustrato, tal y como se define en la reivindicación 4. También se desvela un método para eliminar NO_x u otros contaminantes provenientes del aire, que incluye aplicar a una superficie -como una pared, un suelo, un techo o similares- una capa de revestimiento descontaminante de acuerdo con la invención, con o sin una activación previa mediante un lavado con un solvente acuoso, y preferiblemente sin un paso de lavado, de manera que el mencionado revestimiento es capaz de eliminar en gran medida los contaminantes del aire en presencia de luz UV y/o luz visible, preferiblemente en presencia de luz visible, y de manera que opcionalmente se aplica sobre la mencionada capa de pintura una segunda mano o capa de sol que contiene dióxido de titanio fotocatalítico.

[0013] Estos y otros aspectos de la presente invención podrán comprenderse mejor tomando como referencia la siguiente descripción detallada y las figuras adjuntas.

50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0014]

55 La Figura 1 (Figure 1) compara la actividad de NO_x de dos revestimientos de dióxido de titanio fotocatalítico que no se han preactivado bajo diversas condiciones de iluminación, de manera que 'Comp. 1' es un revestimiento que contiene polvo de dióxido de titanio fotocatalítico que tiene cristalitas con un tamaño medio de alrededor de 5-10 nm y 'Comp. 2' es un revestimiento que contiene polvo de dióxido de titanio fotocatalítico que tiene cristalitas con un tamaño medio de alrededor de 15-25 nm.

60 La Figura 2 compara la actividad de NO_x de diversos sistemas de revestimiento que comprenden una pintura fotocatalítica acrílica de estireno de acuerdo con la invención, de manera que diversas capas secundarias o adicionales de sol de dióxido de titanio fotocatalítico (B-G) están dispuestas sobre la misma.

65 DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 [0015] Se pretende que todos los términos que se utilizan en el presente documento tengan su significado habitual a menos que se indique lo contrario. En el presente documento, todas las referencias al 'porcentaje (%) en peso' se refieren al porcentaje en peso de la formulación total de pintura, incluyendo el solvente, y no a la pintura seca, a menos que se especifique lo contrario. Las referencias al 'porcentaje (%) en volumen' o la 'concentración de volumen de pigmento' se refieren al porcentaje (%) de volumen del revestimiento o la pintura seca, a menos que se especifique lo contrario. El término 'NO_x' hace referencia a los compuestos NO (también denominado 'óxido de nitrógeno (II)', 'óxido nítrico' o 'monóxido de nitrógeno') y NO₂ (también denominado 'dióxido de nitrógeno' u 'óxido de nitrógeno (IV)'), tanto colectiva como individualmente.

10 [0016] En el sentido más amplio de la divulgación, las composiciones de revestimiento descontaminantes y autolimpiables contienen partículas de dióxido de titanio fotocatalítico, un aglutinante orgánico y, opcionalmente, uno o más pigmentos adicionales, como carbonato de calcio. Los revestimientos pueden tener forma de pintura (interior o exterior), particularmente pinturas con una base de agua, e, idealmente, tienen una concentración de volumen de pigmento (o PVC, por sus siglas en inglés) total elevada (por ejemplo, mayor que un 60%).

15 [0017] Los revestimientos o pinturas son capaces de reducir considerablemente los compuestos NO_x sin que sea necesaria una activación previa con agua. Debe entenderse que, si bien los revestimientos de la invención son capaces de reducir considerablemente los contaminantes sin que sea necesaria una activación previa con agua, también entra dentro del alcance de la invención el hecho de activar los revestimientos mediante un tratamiento con agua después de una aplicación para aumentar aún más la actividad fotocatalítica.

20 [0018] Cuando se afirma que una pintura tiene una actividad fotocatalítica 'inicial' considerable, sin que haya habido una activación previa con agua, quiere decirse que la pintura tiene una actividad mensurable considerable contra los compuestos NO_x inmediatamente después de que un revestimiento de la pintura formado sobre un sustrato se haya secado y/o curado completamente hasta el nivel permitido habitualmente antes de que dicha pintura se ponga en servicio (es decir, no es pegajosa y no se transfiere fácilmente cuando se toca, etc.).

25 [0019] Cuando se haga referencia a la 'eliminación' de los contaminantes -provenientes- del aire, debe entenderse que esto incluye la eliminación total o parcial de los contaminantes del aire. Que la eliminación sea 'considerable', o no, puede determinarse mediante los métodos que se proporcionan en los ejemplos, de manera que una eliminación 'sustancial' o 'considerable' hace referencia a una reducción de la concentración total de una cantidad fija de un contaminante determinado de al menos alrededor de un 2,5%, preferiblemente al menos alrededor de un 5% y, más preferiblemente, al menos alrededor de un 7,5%.

30 [0020] Las pinturas descontaminantes y autolimpiables de la invención contienen partículas de dióxido de titanio fotocatalítico (TiO₂) que son capaces de formar pares electrón-hueco en presencia de radiación electromagnética, particularmente, ultravioleta (UV), cercana al UV y/o luz visible. Preferiblemente, el dióxido de titanio fotocatalítico es capaz de una fotoactividad considerable en presencia de luz visible. Con este propósito, se ha descubierto -de forma sorprendente- que un control cuidadoso sobre la forma cristalina y el tamaño de las partículas del dióxido de titanio proporciona fotocatalizadores que son capaces de eliminar los contaminantes en entornos con poca luz UV, particularmente en entornos interiores, y que tienen una actividad inicial considerable incluso sin una activación mediante el lavado con un solvente (por ejemplo, agua).

35 [0021] Preferiblemente, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico que se usan en las composiciones de la pintura de la presente divulgación tienen predominantemente una forma cristalina de anatasa debido a su mayor fotoactividad en comparación con la forma de rutilo. 'Predominantemente' significa que el nivel de anatasa en las partículas de dióxido de titanio de la pintura es mayor que el 50% en masa, si bien se prefiere que el nivel de anatasa sea mayor que alrededor de un 80% y, más preferiblemente, mayor que alrededor de un 90%. En la invención, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico de la pintura tienen, básicamente, una forma de anatasa pura, lo cual significa que el contenido de la forma cristalina de rutilo es menor que un 5%, más particularmente, menor que alrededor de un 2,5% y, más preferiblemente, menor que alrededor de un 1% en masa. En algunas realizaciones, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico carecen de forma de rutilo, lo cual significa que la forma de cristal de rutilo no puede detectarse mediante cristalografía. En otras palabras, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico pueden contener un 100% de forma de anatasa. El grado de cristalización y la naturaleza de la fase cristalina se miden mediante difracción de rayos X.

40 [0022] Normalmente, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico que se usan en las composiciones de pintura tienen un tamaño promedio que permite que las partículas predominantemente absorban la luz en vez de dispersarla. A medida que el tamaño de las partículas se hace muy pequeño, disminuye la brecha de bandas (también denominada 'banda prohibida' o 'brecha energética') entre la banda de valencia y la banda de conducción. De este modo, si el tamaño de las partículas es lo suficientemente pequeño, se ha observado que las partículas de dióxido de titanio son capaces de absorber la luz en el espectro visible. Normalmente, las partículas de dióxido de titanio que se incluyen en las pinturas desveladas tienen un tamaño de entre alrededor de 1 nm y alrededor de 150 nm. Más habitualmente, el tamaño de las partículas es de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 20 nm, 25 nm, o alrededor de 30 nm. En un aspecto preferido, el tamaño de las partículas del dióxido de titanio de la pintura es de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 15 nm y, más particularmente, de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 10

nm. Debe entenderse que, en el presente documento, las referencias al tamaño de las partículas (o cristalitas) de dióxido de titanio se refieren al tamaño de partícula promedio del material particulado de dióxido de titanio. Cuando el tamaño de las partículas se modifica mediante el término 'alrededor de', debe entenderse que también abarca otros tamaños de partícula ligeramente más grandes o más pequeños que el valor indicado a fin de incluir o compensar los errores experimentales inherentes a las mediciones y la variabilidad entre las diferentes metodologías utilizadas para medir el tamaño de las partículas, como bien sabrá una persona versada en este campo. Por ejemplo, los diámetros pueden medirse mediante microscopia electrónica de transmisión (o TEM, por sus siglas en inglés) y también mediante cristalografía de rayos X (o XRD, por sus siglas en inglés).

[0023] De manera alternativa, las partículas pueden caracterizarse por su superficie o área superficial. Normalmente, un fotocatalizador de dióxido de titanio en polvo tiene un área superficial -medida mediante cualquier método adecuado, incluyendo el BET de 5 puntos o '5-point BET', en inglés- de más de alrededor de 70 m²/g; más habitualmente, de más de alrededor de 100 m²/g y, preferiblemente, de más de alrededor de 150 m²/g. En la invención, el fotocatalizador de dióxido de titanio tiene un área superficial de más de 250 m²/g, o incluso mayor que alrededor de 300 m²/g.

[0024] Se ha descubierto que los dióxidos de titanio fotocatalíticos disponibles de la mano de Millennium Inorganic Chemicals con el nombre de PCS300 y PC500 son particularmente adecuados para incluirse en las pinturas de acuerdo con la presente invención. PCS300 es un polvo de dióxido de titanio con un 100% de anatasa que tiene cristalitas con un tamaño promedio de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 10 nm. PCS500 también es un polvo de dióxido de titanio con un 100% de anatasa que tiene un contenido de TiO₂ de entre alrededor de un 82% y alrededor de un 86% en peso, y que tiene un área superficial de entre alrededor de 250 y alrededor de 300 m²/g - medida mediante BET de 5 puntos-, lo que se traduce en partículas con un tamaño promedio de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 10 nm. El producto denominado PC105, también de Millennium Inorganic Chemicals, también puede resultar útil para algunas realizaciones de la invención. Este polvo fotocatalítico contiene más de un 95% en peso de dióxido de titanio, de manera que el TiO₂ es un 100% anatasa, y tiene cristalitas con un tamaño promedio de entre alrededor de 15 nm y alrededor de 25 nm y un área superficial de entre alrededor de 80 y alrededor de 100 m²/g.

[0025] En la presente divulgación, normalmente el dióxido de titanio fotocatalítico contiene entre alrededor de un 2% y alrededor de un 40% en volumen de formulación de pintura. En la presente invención, el dióxido de titanio fotocatalítico contiene entre alrededor de un 5% y alrededor de un 40% en volumen de formulación de pintura. Más habitualmente, el dióxido de titanio fotocatalítico contiene entre alrededor de un 5% y alrededor de un 20% en volumen de pintura y, preferiblemente, entre alrededor de un 7,5% y alrededor de un 15% en volumen. En una realización representativa, el dióxido de titanio fotocatalítico contiene alrededor de un 10% en volumen de formulación de pintura. Las cantidades anteriores representan el volumen del fotocatalizador en la formulación de pintura final (es decir, incluyendo el solvente) en vez del porcentaje de volumen del revestimiento de pintura seco. Normalmente, el porcentaje en peso de dióxido de titanio en la formulación de pintura es de entre alrededor de un 1% en peso y alrededor de un 20% en peso; más habitualmente, de entre alrededor de un 5% en peso y alrededor de un 10% en peso; y, preferiblemente, de alrededor de un 7,5% en peso.

[0026] Entra dentro del alcance de la presente invención proporcionar pinturas que tengan dos o más fotocatalizadores de dióxido de titanio diferentes, de manera que al menos uno -y, preferiblemente, ambos- materiales fotocatalizadores de dióxido de titanio cumplen las especificaciones descritas anteriormente. Así, por ejemplo, la invención abarca el uso de un material de dióxido de titanio fotocatalítico bimodal que se forma combinando dos polvos o soles diferentes de dióxido de titanio, de manera que al menos uno -y, preferiblemente, ambos- tiene un tamaño de partículas y/o un área superficial tal y como se ha explicado previamente. En otras realizaciones, el fotocatalizador 'está compuesto básicamente de' un material particular de dióxido de titanio como el que se ha descrito en el presente documento, de manera que se excluye cualquier fotocatalizador adicional que tenga actividades materiales diferentes, y de manera que también se excluyen las cantidades de fotocatalizador adicional que tienen un impacto material sobre las propiedades de durabilidad, descontaminación o autolimpieza.

[0027] Las pinturas de la invención comprenden un aglutinante orgánico. En el aspecto más amplio de la divulgación, se contempla que pueda utilizarse cualquier aglutinante polimérico. En un aspecto de la divulgación, el aglutinante polimérico es un polímero dispersable en agua, incluyendo -pero sin limitarse a- los aglutinantes de látex, como el látex natural, el látex de neopreno, el látex de nitrilo, el látex acrílico, el látex de vinilo acrílico, el látex de estireno acrílico, el látex de estireno-butadieno, y similares. Los polímeros ejemplares para estas composiciones incluyen -pero no se limitan a- metil metacrilato, estireno, polímero de 2-hidroxietil acrilato de ácido metacrílico (CAS # 70677-00-8); ácido acrílico, metil metacrilato, estireno, hidroxietil acrilato, polímero de butil acrilato (CAS # 7732-38-6); butil acrilato (o acrilato de butilo), metil metacrilato, polímero de hidroxietil acrilato (CAS # 25951-38-6); butil acrilato, 2-etilhexil acrilato, metil metacrilato, polímero de ácido acrílico (CAS # 42398-14-1); estireno, polímero de butil acrilato (CAS # 25767-47-9); butil acrilato, 2-etilhexil acrilato, polímero de ácido metacrílico C (CAS # 31071-53-1); polímeros acrílicos y polímeros de estireno-butadieno carboxilados, por nombrar algunos. En la invención, la pintura comprende un aglutinante copolimérico acrílico de estireno. También se contempla que las combinaciones de más de un aglutinante orgánico sean útiles para la práctica de la presente invención.

5 [0028] Más particularmente, el aglutinante orgánico puede elegirse de entre copolímeros de estireno-butadieno y polímeros y copolímeros de ésteres de ácido acrílico y, en particular, copolímeros de ésteres de estireno acrílicos y polivinilacrilicos. En la presente invención, los copolímeros de estireno acrílico incluyen los copolímeros de ésteres de estireno acrílico de estos. Se ha descubierto que la emulsión acrílica de estireno que se vende con el nombre comercial de ACRONAL™ 290D (BASF) es particularmente útil como aglutinante orgánico en las pinturas de la invención.

10 [0029] En algunas realizaciones, el aglutinante orgánico de las pinturas inventivas 'está compuesto básicamente del' aglutinante acrílico de estireno preferido, lo cual significa que se excluye la presencia de aglutinantes orgánicos adicionales en cantidades que reducen materialmente la durabilidad del revestimiento de pintura sobre un sustrato, en comparación con otro revestimiento de pintura -idéntico, por lo demás- que sólo contiene un aglutinante acrílico de estireno como aglutinante orgánico.

15 [0030] En algunas realizaciones, las pinturas de la invención carecen básicamente de aglutinantes inorgánicos, lo cual significa que los niveles de aglutinante inorgánico no son suficientes para formar una película adherente continua sobre un sustrato en ausencia de un aglutinante orgánico. En la invención, las pinturas contienen menos de un 0,5% en peso de aglutinantes inorgánicos, preferiblemente menos de un 0,2% en peso y, más preferiblemente, menos de un 0,1% en peso. En algunas realizaciones, las pinturas de la invención carecen de aglutinantes inorgánicos. Los aglutinantes inorgánicos incluyen -sin ninguna limitación- los silicatos de metales alcalinos; por ejemplo, silicato de potasio, silicato de sodio y/o silicato de litio.

20 [0031] Asimismo, las pinturas de acuerdo con la invención pueden contener uno o más pigmentos. Se pretende que el término 'pigmentos' abarque -sin ningún tipo de limitación- los compuestos pigmentarios que se emplean como colorantes, incluyendo los pigmentos blancos, así como los ingredientes que habitualmente se conocen en este campo como 'agentes opacantes' y 'rellenos'. También se incluye cualquier compuesto particulado orgánico o inorgánico que sea capaz de proporcionar poder de ocultación al revestimiento, y, en particular, al menos un compuesto inorgánico como el dióxido de titanio no fotocatalítico. Estos pigmentos de dióxido de titanio que no son fotoactivos se desvelan en la Patente de EE. UU. n° 6,342,099 (Millennium Inorganic Chemicals Inc.). Más particularmente, las partículas de Tiona™ 595, disponible de la mano de Millennium Inorganic Chemicals Ltd., pueden ser el pigmento de dióxido de titanio. Los pigmentos también incluyen el carbonato de calcio, que normalmente se añade a la pintura como relleno. Un material de carbonato de calcio adecuado es el que se vende con el nombre comercial de Setacarb™ 850 OC (Omya).

25 [0032] Habitualmente, pero no necesariamente, las pinturas de acuerdo con la invención tienen una concentración de volumen de pigmento (o PVC, por sus siglas en inglés) de entre un 65% y alrededor de un 90%, más habitualmente de entre un 65% y alrededor de un 80% y, preferiblemente, de entre alrededor de un 70% y alrededor de un 75%. La expresión 'concentración de volumen de pigmento' hace referencia al porcentaje total en volumen de todos los pigmentos de la composición, de manera que el término 'pigmento' incluye todas las formas de dióxido de titanio, ya sea fotocatalítico (por ejemplo, PC500) o no fotocatalítico (por ejemplo, Tiona™ 595), así como cualquier otro componente que, generalmente, se considere un pigmento en este campo, incluyendo -sin ninguna limitación- el carbonato de calcio y otros rellenos particulados.

30 [0033] Si fuera necesario, pueden añadirse otros compuestos a la composición de la invención, pero, preferiblemente, esta adición no comprometerá las propiedades de vida útil, fotoactividad, durabilidad y anti-manchas del revestimiento resultante. Los ejemplos de estos compuestos adicionales incluyen los rellenos como el cuarzo, la calcita, la arcilla, el talco, la barita -o baritina- y/o el silicato de Na-Al, y similares; los pigmentos como TiO₂, el litopón y otros pigmentos inorgánicos; los dispersantes como los polifosfatos, los poliácridatos, los fosfonatos, el nafteno y los sulfonatos de lignina, por nombrar sólo algunos; los agentes humectantes, incluyendo los surfactantes aniónicos, catiónicos, anfotéricos y/o no iónicos; los antiespumantes como, por ejemplo, las emulsiones de silicio, los hidrocarburos y los alcoholes de cadena larga; los estabilizadores, incluyendo -por ejemplo- principalmente los compuestos catiónicos; los agentes coalescentes, incluyendo -sin ninguna limitación- los ésteres alcalinos estables, los glicoles y los hidrocarburos; los aditivos reológicos como los derivados de celulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa y/o hidroxietilcelulosa), la goma xantana, el poliuretano, el poliácridato, el almidón modificado, la bentona -o bentonita- y otros silicatos lamelares; los repelentes del agua como los alquil siliconatos, los siloxanos, las emulsiones de cera, las sales de Li de ácidos grasos; y los fungicidas o biocidas convencionales.

Ejemplo 1

35 [0034] La capacidad de los revestimientos de la invención para eliminar los contaminantes de NO_x, sus propiedades de autolimpieza y su durabilidad se investigaron preparando tres pinturas acrílicas de estireno con base de agua. Las muestras comparativas 'Comp. 1' y 'Comp. 2' contenían -cada una- un 10% en volumen de dióxido de titanio fotocatalítico, mientras que en la muestra de control no estaba presente ningún fotocatalizador. El dióxido de titanio fotocatalítico utilizado en la 'Comp. 1' fue PCS300, de Millennium Inorganic Chemicals. PCS300 es un polvo de dióxido de titanio fotocatalítico que tiene cristalitas con un tamaño medio de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 10 nm (nanómetros). El dióxido de titanio fotocatalítico utilizado en la 'Comp. 2' fue PC105, también de Millennium Inorganic Chemicals, que tiene cristalitas con un tamaño promedio de alrededor de 15-25 nm. La 'Comp. 2' es un

ejemplo de referencia. Tanto PCS300 como PC105 tienen un contenido de anatasa de alrededor del 100%. En la Tabla 1 se muestran las formulaciones de pintura completas.

Tabla 1

5

Ingrediente	Función	Comp. 1	Comp. 2 (referencia)	Control
Parte A		Peso (g)		
Agua	Solvente	159,94	159,94	152,41
Natrosol 250MR	Espesante	99,30	99,30	104,64
Foammaster NXA	Agente antiespumante	0,60	0,60	0,63
Antiprex A	Dispersante	3,30	3,30	3,48
Tiona T595	Pigmento de TiO ₂	70,58	70,58	74,37
PC105	Fotocatalizador de TiO ₂	--	47,06	--
PCS300	Fotocatalizador de TiO ₂	47,06	--	--
Setacarb 850 OG	Relleno (CaCO ₃)	145,28	145,28	186,55
Parte B				
Acronal 290D	Compuesto acrílico de estireno	69,86	69,86	73,62
Texanol	Coalescente	3,46	3,46	3,67
Acticide SPX	Bactericida	0,60	0,60	0,63
Total (peso)		600,00	600,00	600,00

10 **[0035]** Los componentes restantes de la Tabla 1 son los siguientes: el espesante es una solución de un 3% de hidroxietilcelulosa que se vende con el nombre de Natrosol™ 250 MR (Hercules). El agente antiespumante Foammaster™ NXA está registrado, y lo vende Henkel Corp. Setacarb™ 850 OG es un relleno de carbonato de calcio que está disponible de la mano de Omya. Antiprex™ A es un dispersante polimérico soluble en agua de Ciba Specialty Chemicals. Tiona™ T595 es un dióxido de titanio pigmentario de Millennium Inorganic Chemicals. Acronal™ 290D es un látex copolimérico acrílico de estireno que se usa como aglutinante orgánico y está disponible de la mano de BASF. Acronal™ 290D contiene un 50% en peso de sólidos en agua. Texanol™ es un solvente coalescente de alcohol de éster vendido por Eastman Kodak. Acticide SPX es un bactericida de Acti Chem Specialties Inc.

20 **[0036]** Los ingredientes de la Parte A y la Parte B se mezclaron por separado con un mezclado de alto cizallamiento. Después, la Parte A se añadió a la Parte B con un mezclado de alto cizallamiento para obtener las pinturas finales. Cada muestra de pintura se aplicó con una cobertura de 770 g/m² (basándose en el peso seco del revestimiento) sobre un sustrato, y los sustratos se sometieron a las pruebas que se detallan a continuación.

I. Determinación de la eliminación de NO_x por parte de los revestimientos

25 **[0037]** La metodología completa para determinar la eliminación de NO_x se describe en la Publicación de Patente de EE. UU. 2007/0167551. En resumen, las muestras se colocaron en una cámara de muestras hermética y se sellaron. La cámara de muestras estaba comunicada con un mezclador de gases de tres canales (Brooks

Instruments, Holanda), y a través del mismo se introdujeron en una cámara -a niveles predeterminados- NO (monóxido de nitrógeno), NO₂ (dióxido de nitrógeno) y aire comprimido que contenía vapor de agua. Las muestras se irradiaron con una radiación UV de 8 W/m² -que estaba en un rango o intervalo de entre 300 y 400 nm- procedente de una lámpara UV modelo VL-6LM con unas longitudes de onda de 365 y 312 nanómetros. Los valores iniciales y los valores finales (tras cinco minutos de irradiación) de NO_x se midieron mediante un analizador de óxidos de nitrógeno modelo ML9841B (Monitor Europe) que estaba conectado a la cámara de muestras. El porcentaje (%) de reducción de NO_x se midió como $(\Delta \text{NO}_x / \text{NO}_x \text{ inicial}) \times 100$. Cada muestra se analizó sin una preactivación (o activación previa) y con una preactivación (después de un lavado con agua). Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Sin preactivación		Con preactivación	
Muestra	% de reducción de NO _x	Muestra	% de reducción de NO _x
Comp. 1	58,6	Comp. 1	68,3
Comp. 2 (referencia)	8,3	Comp. 2 (referencia)	55,2
Control	0	Control	0

[0038] Los resultados indican que la pintura que contiene el polvo de dióxido de titanio fotocatalítico con un tamaño de cristalito promedio de entre alrededor de 5 y alrededor de 10 nm ('Comp. 1') presenta una actividad de NO_x sorprendentemente alta incluso sin el habitual paso de lavado para preactivar los fotocatalizadores. En comparación, 'Comp. 2', que contiene un polvo de dióxido de titanio con un tamaño de cristalito promedio de entre alrededor de 15 nm y alrededor de 25 nm, presenta un grado o nivel mucho más bajo de reducción de NO_x en ausencia del paso de preactivación. Tanto 'Comp. 1' como 'Comp. 2' presentan unas propiedades de eliminación de NO_x excelentes después de un lavado para preactivar el catalizador. Sin embargo, de manera inesperada, 'Comp. 1' sin preactivación fue superior a 'Comp. 2' incluso en los casos en los que se había preactivado la muestra 'Comp. 2'.

II. Determinación de la fotoactividad del revestimiento respecto al azul de metileno

[0039] La metodología empleada para determinar la fotoactividad respecto o hacia el metileno azul es similar a la que se describe en la Publicación de Patente de EE. UU. 2007/0167551, y se modificó del modo en el que se describe en el presente documento. Las propiedades de autolimpieza de cada muestra de pintura se investigaron basándose en su capacidad para degradar el tinte o colorante orgánico 'azul de metileno'. A medida que el tinte se degrada en compuestos que contienen agua, dióxido de carbono y nitrógeno, se observa una pérdida de color. La fotoactividad se monitoriza midiendo L* (el brillo o luminosidad). El protocolo es el siguiente:

[0040] Se prepara una película de pintura en un sustrato adecuado como una película de Melinex, un panel de aluminio o una placa de vidrio. El grosor de la película debería ser similar al que se utiliza en la aplicación final y, generalmente, no tiene menos de 25 micras de grueso cuando está seca. Se deja secar la película de pintura al menos durante una noche.

[0041] Se prepara una solución de azul de metileno en agua disolviendo 0,3739 g en un litro de agua para obtener una concentración de 1 mmol/L. Se vierte la solución de azul de metileno en un plato adecuado en el que se pueda sumergir la película de pintura. Se empapan las películas de pintura en la solución de azul de metileno durante 30-60 minutos para asegurarse de que el azul de metileno es absorbido químicamente por la superficie del TiO₂.

[0042] Se retira la película de pintura de la solución y se eliminan los sobrantes con tejido absorbente. Se secan a conciencia las películas de pintura y, después, se mide el valor del brillo (L*) utilizando un colorímetro o un espectrofotómetro.

[0043] Las películas de pintura se exponen a luz UV durante un período de tiempo de entre 18 y 48 horas a una intensidad de entre 30 y 60 W/m² (longitudes de onda de 300-400 nm), por ejemplo en una cámara o armario de Atlas Suntest.

[0044] Se vuelve a medir el valor de L*. La diferencia entre las mediciones iniciales y finales de L* es una medida del poder de autolimpieza del revestimiento. Cuanto mayor sea la diferencia en los valores de L*, mayor será el efecto de autolimpieza. En la Tabla 3 de más abajo se muestran los resultados para cada pintura tras 18 horas y 36 horas de irradiación.

Tabla 3

Muestra	ΔL^*	
	18 horas	36 horas
Comp. 1	15,3	18,2
Comp. 2 (referencia)	10,6	12,5
Control	0	0

5 [0045] Los resultados indican que la pintura que contiene el polvo de dióxido de titanio fotocatalítico con un tamaño de cristalito promedio de entre alrededor de 5 nm y alrededor de 10 nm ('Comp. 1') presenta una actividad de autolimpieza considerablemente mayor que la muestra 'Comp. 2' después de 18 horas y 36 horas de irradiación.

III. Determinación de la durabilidad del revestimiento

10 [0046] La metodología completa para determinar la durabilidad de las pinturas se describe en la Publicación de Patente de EE. UU. 2007/0167551. La metodología incluye la meteorización o desgaste acelerado de películas de pintura con un grosor de 20-50 micras sobre un sustrato de acero inoxidable en un meteorómetro Ci65A (Atlas Electric Devices, Chicago, EE. UU.) bajo una fuente de xenón de 6,5 kW que emite 550 W/m² de UV a 340 nm. Las muestras se calentaron hasta alrededor de 63° C y se utilizó un rociador de agua durante 18 minutos cada 120 minutos, sin ningún ciclo de oscuridad. La durabilidad se mide como una función de la pérdida de peso de la muestra tras la exposición.

15 [0047] La Tabla 4 resume los resultados de las pruebas de durabilidad de 'Comp. 1' y 'Comp. 2' en diversos intervalos de tiempo de hasta 1551 horas.

20

Tabla 4

Horas	Comp. 1	Comp. 2 (referencia)
	Pérdida de peso (%)	
0	0,0	0,0
286	24,6	21,1
451	38,7	33,5
586	48,6	43,3
765	59,6	55,5
997	70,0	69,6
1181	76,7	80,1
1365	83,4	84,6
1551	88,9	90,7

25 [0048] Tal y como se muestra en la Tabla 4, la durabilidad de la pintura de 'Comp. 2' es prácticamente idéntica a la durabilidad de la -menos fotoactiva- pintura de 'Comp. 1' después de alrededor de 1000 horas de exposición. Este resultado fue una sorpresa, pues cabía esperar que, en estas condiciones, la pintura de 'Comp. 2' -más fotoactiva- se habría deteriorado considerablemente más rápido que la 'Comp. 1' -menos activa-. Cabe destacar que durante 765 horas el porcentaje (%) de pérdida de peso fue ligeramente mayor en el caso de la -más activa- pintura de

5 'Comp. 1', de manera que la diferencia máxima se observó después de aproximadamente 451 horas. Esto se debe, probablemente, al hecho de que 'Comp. 1' tiene una actividad inicial mucho mayor sin una activación previa en comparación con 'Comp. 2' (ver Tabla 2). Sin embargo, durante la meteorización, ambas pinturas se activan completamente debido a la presencia de agua, y se ve cómo el porcentaje (%) de pérdida de peso converge en intervalos más largos. Durante todo el período de tiempo de meteorización acelerada, 'Comp. 1' presentó una durabilidad excelente comparable a la de 'Comp. 2'.

IV. Determinación de la eliminación de NO_x con diferentes fuentes de luz

10 **[0049]** El procedimiento para determinar la eliminación de NO_x, que se ha descrito previamente en la parte I de este ejemplo, se empleó para determinar las respectivas capacidades de las muestras de pintura 'Comp. 1' y 'Comp. 2' para eliminar NO_x bajo diferentes fuentes de luz. Además de la UV, también se emplearon fuentes de luz de tubos fluorescentes de iluminación de baja intensidad, de luz del día (filtrada a través de vidrio) y una fuente de luz incandescente de Osram. En todos los casos, las pinturas se analizaron sin una activación previa. Los resultados se muestran a continuación (Tabla 5) y se ilustran en la Figura 1.

Tabla 5

	Comp. 1	Comp. 2 (referencia)
Fuente de luz	Porcentaje (%) de reducción de NO _x	
UV	61,6	14,1
Tubo fluorescente	9,1	0,0
Luz del día	22,4	1,0
Incandescente	7,8	0,0

20 **[0050]** La luz UV procedía de una lámpara UV modelo VL-6LM con unas longitudes de onda de 365 y 312 nanómetros como la utilizada en la parte I de este ejemplo. La luz fluorescente era luz producida por un tubo fluorescente convencional de interiores. La luz del día se filtró a través de vidrio para obtener una intensidad de 2,4 microW/cm². La luz incandescente se proporcionó mediante una lámpara incandescente de Osram.

25 **[0051]** Los resultados que se muestran en la Tabla 5 demuestran que la pintura de 'Comp. 1' presenta una considerable actividad de eliminación de NO_x, sin preactivación y bajo todas las fuentes de iluminación, mientras que la pintura de 'Comp. 2', en ausencia de una preactivación, no tiene ninguna actividad bajo los tubos fluorescentes o la luz incandescente, y tiene una actividad escasa bajo la luz del día (2,4 microW/cm²). Se cree que el excelente rendimiento de la pintura de 'Comp. 1' en estas condiciones de luz UV ultrabaja se debe a la capacidad de absorción del fotocatalizador PCS300 en el espectro visible. Sin querer vernos limitados por una teoría en particular, se cree que el tamaño tan pequeño de los cristallitos (es decir, de aproximadamente 5-10 nm) provoca una disminución de la brecha de bandas entre la banda de valencia y la banda de conducción, posibilitando así que las partículas creen pares electrón-hueco en presencia de luz visible.

35 Ejemplo 2 (referencia)

40 **[0052]** Si bien las pinturas que tienen cristallitos fotocatalizadores con tamaños de entre 5 y 10 nm son conformes a la invención, incluyendo, por ejemplo, la pintura denominada 'Comp. 1' del ejemplo 1, que tiene partículas de TiO₂ fotocatalíticas con un tamaño de 5-10 nm, los beneficios de la elevada PVC (concentración de volumen de pigmento) que se puede obtener utilizando un aglutinante acrílico de estireno también se observan, aunque de forma más modesta, con otros tamaños de cristallitos de dióxido de titanio (por ejemplo, entre alrededor de 15 nm y alrededor de 50 nm). Por ejemplo, las pinturas que contienen altos niveles del fotocatalizador PC105 (cristallitos con un tamaño de entre alrededor de 15 nm y alrededor de 25 nm) también son útiles para utilizarse en revestimientos a fin de eliminar NO_x.

45 **[0053]** Este ejemplo ilustra la eficacia de la pintura denominada 'Comp. 2' en el ejemplo 1 a la hora de eliminar contaminantes en condiciones 'de la vida real'. Se selló un rincón de un 'parking' construyendo dos paredes para obtener una zona cerrada de 917 m³ con un techo cuya altura era de 2,85 m. La superficie del techo, de 322 m², se revistió con la pintura de 'Comp. 2' del ejemplo 1, mientras que las paredes (las ya existentes y las artificiales) se cubrieron con nailon. La pintura fotocatalítica no se preactivó lavándola con agua. Durante los experimentos de eliminación de NO_x, el recinto se iluminó con veinte lámparas UV fijadas simétricamente a 20 cm del techo para proporcionar una irradiancia UV total de 1 W/m².

[0054] El tubo de escape de un vehículo aparcado fuera del recinto se conectó -mediante un tubo- al espacio cerrado, de tal manera que los gases del tubo de escape se liberaban 4,74 m dentro del recinto. Se suministró ventilación (de entrada y salida) al espacio a través de las paredes artificiales a fin de maximizar la concentración de contaminantes cerca del techo y proporcionar un flujo o corriente de aire y una velocidad de 566 m³/h y 14,3 m/h, respectivamente. Se estimó que el flujo de aire y la velocidad del gas del tubo de escape del coche eran de 50,6 m³/h y 2 m/s, respectivamente, de manera que se mantuvo una presión positiva en el espacio cerrado a fin de evitar la entrada de aire proveniente del exterior del recinto.

[0055] Los gases de NO_x del tubo de escape del coche se midieron de forma continua usando un analizador de gases portátil. También se hicieron mediciones de NO_x de forma continua en los ventiladores de entrada y salida y en un tercer punto de muestreo cercano al techo y a unos 15 m del ventilador de salida.

[0056] Después de dejar que el gas del tubo de escape alcanzara un estado estable en el recinto (aproximadamente 3 horas), se encendieron las lámparas UV durante cuatro o cinco horas. La reducción de NO y NO₂ se midió como la diferencia entre la concentración del estado estable y la concentración final tras la irradiación. Se corrigieron los valores de la disminución de la concentración de NO y el aumento de la concentración de NO₂ en el tubo de escape del coche respecto al período de pruebas a fin de aislar la contribución de la pintura fotocatalítica a la reducción total de estos contaminantes. Los experimentos se repitieron durante tres días consecutivos. Al cuarto día, se realizaron mediciones de control en ausencia de irradiación UV. Los resultados se muestran en la Tabla 6 (porcentaje -%- de degradación fotocatalítica de NO) y en la Tabla 7 (porcentaje -%- de degradación fotocatalítica de NO₂).

Tabla 6

Día del experimento	Concentración inicial de NO en estado estable (ppb)	Tiempo de irradiación UV (h)	Concentración final de NO (ppb)	Porcentaje (%) total de NO eliminado	Porcentaje (%) de reducción de NO en la(s) emisión(es) del coche	Porcentaje (%) de degradación de NO debido al TiO ₂
1	1092	5	581	46,8	28	18,8
2	623	5	351	43,6	28	15,6
3	1286	4	898	30,2	23,5	6,7
4	1151	0	829	28 (5h)	28 (5h)	0
			880	23,5 (4h)	23,5 (4h)	

Tabla 7

Día del experimento	Concentración inicial de NO ₂ en estado estable (ppb)	Tiempo de irradiación UV (h)	Concentración final de NO ₂ (ppb)	Porcentaje (%) total de NO ₂ eliminado	Porcentaje (%) de aumento de NO ₂ en la(s) emisión(es) del coche	Porcentaje (%) de degradación de NO ₂ debido al TiO ₂
1	892	5	767	14	8,5	22,5
2	879	5	708	19,4	8,5	27,9
3	1110	4	1059	4,6	8,5	13,1
4	1031	0	1119	8,5	8,5	0

[0057] A la vista de los datos de las Tablas 6 y 7, resulta evidente que una pintura acrílica de estireno que contiene cristallitos de dióxido de titanio fotocatalítico con un tamaño promedio de alrededor de 15-25 nm en unos niveles de un 10% en volumen (alrededor de un 8% en peso) es eficaz para reducir los contaminantes de NO_x provenientes del aire incluso sin que se lleve a cabo una activación previa. Asimismo, este ejemplo pone de manifiesto la utilidad del revestimiento de pintura en aplicaciones como el interior de un 'parking', donde resulta conveniente eliminar los

contaminantes concentrados provenientes del aire.

Ejemplo 3

5 **[0058]** Se preparó una pintura acrílica de estireno básicamente como se describe en el ejemplo 1, con la salvedad de que el PCS300 se sustituyó por un polvo de dióxido de titanio fotocatalítico comparable -con un 100% de anatasita- disponible de la mano de Millennium Inorganic Chemicals con el nombre comercial de PC500. PC500 tiene un área superficial de alrededor de 300 m²/g, lo que se traduce en cristalitas con un tamaño promedio de entre
10 alrededor de 5 nm y alrededor de 10 nm. PC500 se incluyó en la pintura en unos niveles de un 8% en volumen y el aglutinante acrílico de estireno comprendía alrededor de un 50% en volumen. La capacidad de esta pintura para eliminar NO_x sin una activación previa se estudió como una función de la intensidad UV en un rango o intervalo de intensidades de entre 0,5 W/m² y 8 W/m², de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito previamente en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

15 Tabla 8

Intensidad UV (W/m ²)	Porcentaje (%) de reducción de NO _x
0,5	31,3
1	37,1
2	40,6
3	44,2
4	45,5
5	46,4
6	46,9
7	46,9
8	47,3

20 **[0059]** Estos resultados demuestran que, incluso con intensidades UV muy bajas, las pinturas de la invención proporcionan una alta eliminación de contaminantes incluso sin una preactivación. De hecho, la diferencia en la reducción de NO_x fue de solo un 16% (47,3% - 31,3%) con un aumento de la intensidad UV de más de un orden de magnitud.

25 **[0060]** La pintura de PC500 se revistió con capas adicionales con los diversos soles de TiO₂ fotocatalítico que se detallan en la Tabla 9 para investigar si era posible conseguir mejoras adicionales en cuanto a las propiedades de eliminación de NO_x.

30

35

40

Tabla 9

Muestra	Capa final de sol
A	Ninguna
B	S5300A
C	SP300N
D	S5300B (23,6% p/p de TiO ₂)
E	S5300B (10,0% p/p de TiO ₂)
F	S5300B (5,0% p/p de TiO ₂)
G	AW1610 (0,24% p/p de TiO ₂)

5 **[0061]** La muestra A representa una pintura acrílica de estireno que contiene el fotocatalizador PC500 sin ninguna capa final de sol. Las muestras B-G representan la pintura de la muestra A con la capa final de sol aplicada. S5300A es un sol de dióxido de titanio fotocatalítico que está disponible de la mano de Millennium Inorganic Chemicals. Es una dispersión coloidal acuosa de TiO₂ ultrafino (anatasa) peptizado con ácido a un pH de alrededor de 1.1 (\pm 0.4), que tiene un contenido de dióxido de titanio de alrededor de un 20% (\pm 2) en peso, una densidad de alrededor de 1,2 g/ml y un área superficial mayor que 250 m²/g determinada mediante BET de 5 puntos (con el producto seco).
10 S5300B, también disponible de la mano de Millennium Inorganic Chemicals, también es una dispersión coloidal acuosa de TiO₂ ultrafino (anatasa) peptizado con una base a un pH de alrededor de 11.4 (\pm 1), que tiene un contenido de dióxido de titanio de alrededor de un 17,5% (\pm 2,5) en peso, una densidad de alrededor de 1,1 g/ml y un área superficial mayor que 250 m²/g determinada mediante BET de 5 puntos (con el producto seco). Los diversos soles S5300B de la Tabla 9 se modificaron para que tuvieran el contenido indicado de dióxido de titanio en lo
15 referente al peso. AW1610 es un sol que contiene TiO₂ fotocatalítico que tiene un tamaño de cristalitas promedio de alrededor de 3,6 nm, un pH de 9.2, una densidad de alrededor de 1,00 g/ml y un contenido de TiO₂ de alrededor de un 0,25%. SP300N es una suspensión o 'slurry' de TiO₂ fotocatalítico (alrededor de un 17% en peso) que tiene un tamaño de cristalitas promedio de alrededor de 5-10 nm, un pH de 7.0 y una densidad de alrededor de 1,15 g/ml.

20 **[0062]** La capacidad de cada sistema de revestimiento (pintura + sol) para eliminar NO_x se investigó como una función de la intensidad de la luz UV entre 0,5 W/m² y 8 W/m². Los resultados se muestran en la Figura 2. Como puede observarse, el sistema de revestimiento D, que contiene la pintura PC500 con una capa final de S5300B (23,6% p/p de TiO₂), presentó -de forma inesperada- una eliminación de NO_x superior en todo el rango o intervalo de intensidades UV con solo una variación mínima del porcentaje (%) de reducción de NO_x en todo el rango.
25

30 **[0063]** Es posible realizar muchas variaciones y modificaciones de la presente invención sin apartarse del alcance de la misma, algo que resultará evidente para aquellas personas versadas en la materia. Las realizaciones específicas que se describen en el presente documento se ofrecen solo a modo de ejemplo, de manera que la invención solo se ve limitada por los términos de las reivindicaciones anexas.

35

40

45

REIVINDICACIONES

1. Una pintura descontaminante y autolimpiable que comprende:

- 5 (i) entre un 5% y un 40% en volumen de dióxido de titanio fotocatalítico en forma de anatasa básicamente pura, lo cual significa que el contenido de la forma cristalina de rutilo es menor que un 5% en masa del dióxido de titanio fotocatalítico, de manera que el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico **se caracteriza por** tener cristalitas con un tamaño promedio de entre 5 nm y 10 nm y por tener actividad fotocatalítica en presencia de luz visible, y tiene un área superficial mayor que 250 m²/g;
- 10 (ii) uno o más pigmentos adicionales, de manera que la concentración de volumen de pigmento total de la mencionada pintura, incluyendo el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico, es de al menos un 65%;
- (iii) un aglutinante copolimérico acrílico de estireno; y
- (iv) menos de un 0,5% en peso de aglutinantes inorgánicos;

15 de manera que la mencionada pintura es capaz de reducir la concentración de los compuestos de NO_x al menos en un 2,5% cuando se analiza usando la metodología del apartado [0037] de la descripción inmediatamente después de que se haya formado sobre un sustrato un revestimiento seco de la mencionada pintura, y sin que se lleve a cabo una activación previa con agua.

20 **2.** La pintura de acuerdo con la reivindicación 1, de manera que los mencionados -uno o más- pigmentos adicionales contienen carbonato de calcio y dióxido de titanio no fotocatalítico, y de manera que la concentración de volumen de pigmento total es de entre un 70% y un 75%.

25 **3.** La pintura de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende uno o más ingredientes seleccionados de un grupo que incluye solventes, espesantes, dispersantes, coalescentes, agentes antiespumantes, bactericidas y combinaciones de estos.

4. Un método para formar un revestimiento descontaminante y autolimpiable sobre un sustrato, que comprende:

30 (a) aplicar una composición de pintura al mencionado sustrato, de manera que la mencionada composición de pintura comprende:

- 35 (i) entre un 5% y un 40% en volumen de dióxido de titanio fotocatalítico en forma de anatasa básicamente pura, lo cual significa que el contenido de la forma cristalina de rutilo es menor que un 5% en masa del dióxido de titanio fotocatalítico, de manera que el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico **se caracteriza por** tener cristalitas con un tamaño promedio de entre 5 nm y 10 nm y por tener actividad fotocatalítica en presencia de luz visible, y tiene un área superficial mayor que 250 m²/g;
- 40 (ii) uno o más pigmentos adicionales, de manera que la concentración de volumen de pigmento total de la mencionada pintura, incluyendo el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico, es de al menos un 65%;
- (iii) un aglutinante copolimérico acrílico de estireno; y
- (iv) menos de un 0,5% en peso de aglutinantes inorgánicos; y

45 (b) de manera opcional, aplicar sobre la mencionada pintura una capa final que contiene un sol de dióxido de titanio que contiene partículas de dióxido de titanio fotocatalítico;

50 de manera que el mencionado revestimiento es capaz de reducir la concentración de los compuestos de NO_x al menos en un 2,5% cuando se analiza usando la metodología del apartado [0037] de la descripción sin que se lleve a cabo una activación previa con agua.

55 **5.** La pintura de acuerdo con la reivindicación 1 o el método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico contiene entre un 7% y un 15% en volumen de la mencionada pintura de la reivindicación 1 o la mencionada composición de pintura de la reivindicación 4.

6. La pintura de acuerdo con la reivindicación 1 o el método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico contiene un 10% en volumen de la mencionada pintura de la reivindicación 1 o la mencionada composición de pintura de la reivindicación 4.

60 **7.** La pintura de acuerdo con la reivindicación 1 o el método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que los mencionados pigmentos adicionales -uno o más- incluyen dióxido de titanio no fotocatalítico.

8. La pintura de acuerdo con la reivindicación 1 o el método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que los mencionados pigmentos adicionales -uno o más- incluyen carbonato de calcio.

65 **9.** El método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que los mencionados pigmentos adicionales -uno o más-

contienen carbonato de calcio y dióxido de titanio no fotocatalítico, y de manera que la concentración de volumen de pigmento total de la mencionada composición de pintura es de entre un 70% y un 75%.

5 **10.** La pintura de acuerdo con la reivindicación 1 o el método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que la mencionada pintura de la reivindicación 1 o la mencionada composición de pintura de la reivindicación 4 básicamente carecen de aglutinantes inorgánicos.

10 **11.** El método de acuerdo con la reivindicación 4, de manera que la mencionada composición de pintura también comprende uno o más ingredientes seleccionados de un grupo que incluye solventes, espesantes, dispersantes, coalescentes, agentes antiespumantes, bactericidas y combinaciones de estos.

12. Un sustrato al que se le ha aplicado un sistema de revestimiento, que comprende:

15 (a) una capa de pintura descontaminante, de manera que la mencionada capa de pintura descontaminante se forma aplicando al mencionado sustrato una composición de pintura que comprende:

20 (i) entre un 5% y un 40% en volumen de dióxido de titanio fotocatalítico en forma de anatasa básicamente pura, lo cual significa que el contenido de la forma cristalina de rutilo es menor que un 5% en masa del dióxido de titanio fotocatalítico, de manera que el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico **se caracteriza por** tener cristalitas con un tamaño promedio de entre 5 nm y 10 nm y por tener actividad fotocatalítica en presencia de luz visible, y tiene un área superficial mayor que 250 m²/g;

25 (ii) uno o más pigmentos adicionales, de manera que la concentración de volumen de pigmento total de la mencionada pintura, incluyendo el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico, es de al menos un 65%;

(iii) un aglutinante copolimérico acrílico de estireno; y

(iv) menos de un 0,5% en peso de aglutinantes inorgánicos; y

30 (b) una capa final dispuesta sobre la mencionada capa descontaminante de pintura, de manera que la mencionada capa final se forma aplicando a la mencionada capa de pintura un sol que contiene una dispersión coloidal acuosa de dióxido de titanio fotocatalítico ultrafino en forma cristalina de anatasa que tiene un área superficial mayor que 250 m²/g determinada mediante la técnica 'BET de 5 puntos' (o '5-point BET', en inglés).

35 **13.** El sustrato de acuerdo con la reivindicación 12, de manera que el mencionado dióxido de titanio fotocatalítico contiene entre un 7% y un 15% en volumen de la mencionada composición de pintura.

40 **14.** La pintura, el método o el sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de manera que los mencionados aglutinantes inorgánicos incluyen silicatos de metales alcalinos como silicato de potasio, silicato de sodio y/o silicato de litio.

45

50

55

60

65

Porcentaje (%) de eliminación de NO_x en diferentes condiciones de escasa iluminación (sin activación previa del fotocatalizador)

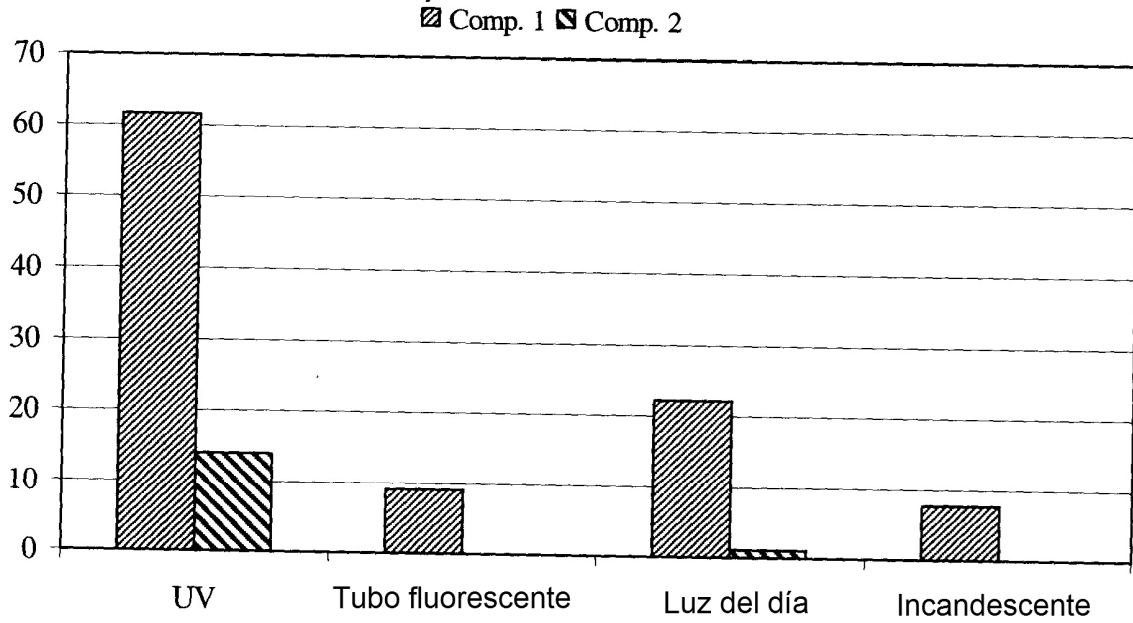


FIGURA 1

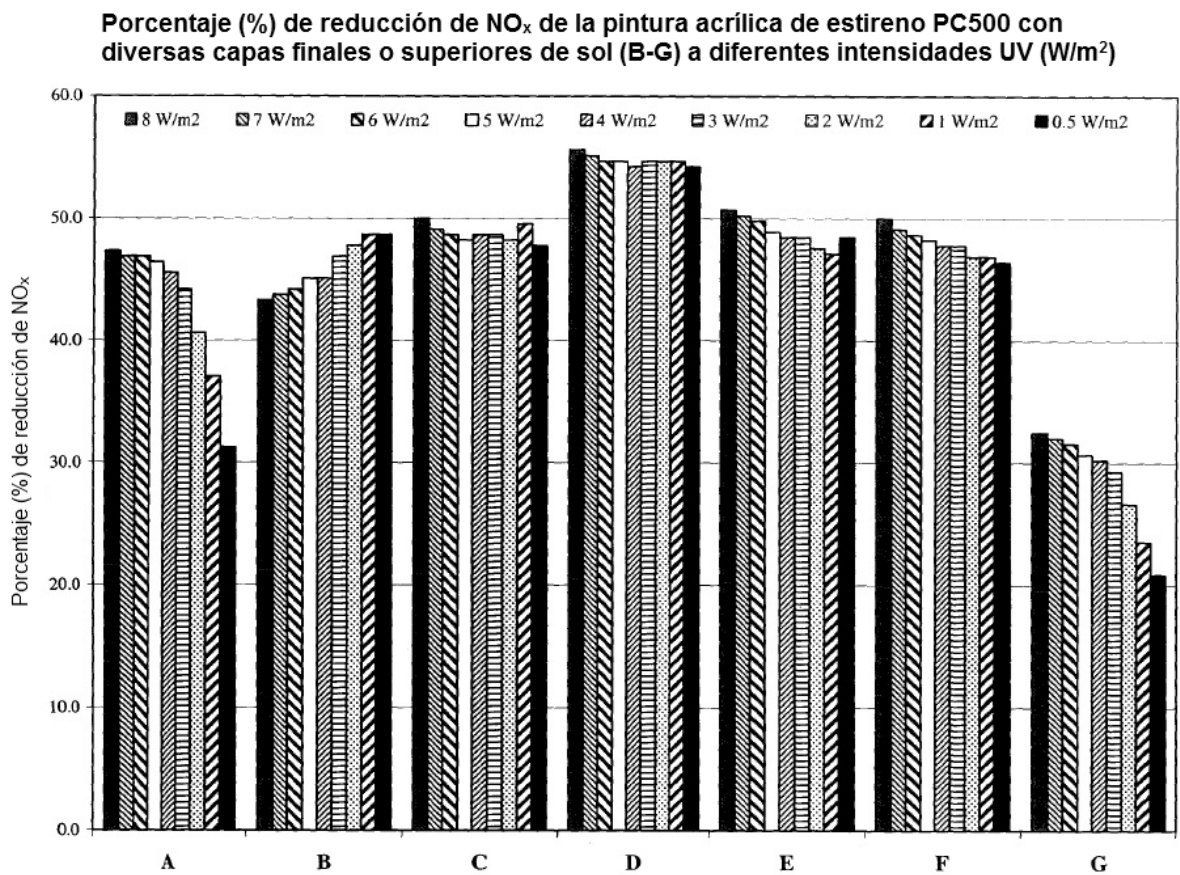


FIGURA 2