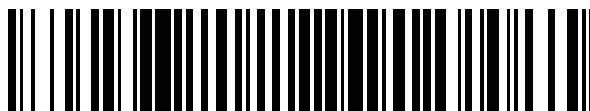


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 231**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/88 (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2016 PCT/DK2016/050054**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16134728**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2016 E 16708352 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3262012**

54 Título: **Un producto de hormigón fotocatalítico y un procedimiento para producir un producto de hormigón fotocatalítico**

30 Prioridad:

27.02.2015 DK 201570114

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2021

73 Titular/es:

**PHOTOCAT A/S (100.0%)
 Langebjerg 4
 4000 Roskilde, DK**

72 Inventor/es:

**JENSEN, HENRIK;
 REENBERG, THEIS;
 ØSTERGAARD, SIMON LAUSTEN y
 REENBERG, THEIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 802 231 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

Un producto de hormigón fotocatalítico y un procedimiento para producir un producto de hormigón fotocatalítico

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un producto de hormigón fotocatalítico y a un procedimiento para producir un producto de hormigón fotocatalítico.

Antecedentes de la invención

La contaminación del aire en áreas abiertas con tráfico motorizado, como en aparcamientos, se considera un problema importante. Por ejemplo, la concentración de NO_x en tales áreas a menudo se encuentra muy alta tanto como valores promedio anuales como valores pico que pueden dar lugar a, p. ej., enfermedades respiratorias en humanos o animales que permanezcan durante periodos prolongados en tales áreas o en periodos con valores máximos altos.

Los compuestos fotocatalíticos, como el TiO₂, se pueden usar para producir materiales de construcción inteligentes y activos que pueden reducir, p. ej., el alto nivel de contaminantes que representa una amenaza para la salud humana o animal en las grandes ciudades y en áreas con alta contaminación del aire. Una estrategia es aplicar compuestos fotocatalíticos en un paso de posproducción a las superficies del edificio que sean irradiadas por la luz solar durante el día. Por ejemplo, los revestimientos de carreteras, aparcamientos y pavimentos son superficies que están expuestas a la luz solar durante varias horas durante el día. Tal etapa de posproducción puede incluir la limpieza de las superficies y luego rociar el revestimiento con una dispersión que contiene partículas fotocatalíticas.

Otra estrategia es mezclar polvo de dióxido de titanio fotocatalítico con cemento y otros materiales aglutinantes para producir revestimientos fotocatalíticos para pavimentos. Un inconveniente de estos materiales es la gran cantidad de polvo de dióxido de titanio utilizado, ya que el polvo de dióxido de titanio debe mezclarse en gran cantidad para lograr una actividad aceptable hacia la reducción de contaminantes y solo el polvo de dióxido de titanio disponible en la superficie del revestimiento está disponible para reacciones fotocatalíticas. Además, las grandes cantidades de polvo de titanio pueden afectar al color del material final, así como a las propiedades del material.

Productos de hormigón para revestimientos, p. ej., para pavimentos, carreteras, aparcamientos, etc. se pueden producir en un procedimiento altamente automatizado donde se rellena hormigón aún no fraguado en un molde y posteriormente se compacta, después de lo cual el molde se libera del producto de hormigón aún no fraguado. Otra forma de producir tales revestimientos es fundir los revestimientos *in situ*, es decir, aplicar el hormigón aún no fraguado en el lugar donde se vaya a formar el revestimiento. Debido al contenido relativamente bajo de agua en el hormigón aún no fraguado y la compactación, el producto de hormigón es relativamente estable y se deja para fraguar en una instalación de fraguado grande donde no se imparta ningún impacto mecánico sobre el hormigón aún no fraguado. Para no afectar negativamente a la producción automatizada de tales productos de hormigón, sería ventajoso que los materiales fotocatalíticos pudieran aplicarse al producto de hormigón aún no fraguado antes de dejar el producto para su fraguado.

Como el material fotocatalítico que se aplicará al producto de hormigón debe incorporarse ventajosamente en el producto en una sección más externa, tal como una sección que se extienda desde la superficie que forma la superficie visible durante el uso del producto y cierta distancia en el producto para tener en cuenta el desgaste del producto (si el material fotocatalítico se aplica como recubrimiento, se desgastaría), podría considerarse algún mecanismo para transportar el material fotocatalítico al producto de hormigón a través de una superficie.

Se ha encontrado en relación con la presente invención que, mediante la aplicación, p. ej., al rociar una dispersión de agua y TiO₂ sobre la superficie de un producto de hormigón aún no fraguado, se producirá el efecto del material fotocatalítico que se transporta al producto de hormigón, pero tiene la desventaja importante de producir lechada de cemento.

Se observa que la lechada de cemento es una capa sólida blanca/gris, a menudo relativamente delgada, que aparece en la parte superior del producto de hormigón y que actúa como un recubrimiento sólido. La lechada de cemento es el resultado de una capa delgada y débil compuesta de agua, cemento y partículas finas. La lechada de cemento puede ocurrir debido a, por ejemplo, a) agua aplicada durante el acabado o fraguado b) una mezcla demasiado húmeda o c) falta de curado adecuado, especialmente debido al secado rápido de la superficie. La lechada de cemento ocurre durante el tiempo de fraguado del hormigón. El tiempo que tardan el cemento y el agua en reaccionar para crear un hormigón endurecido generalmente se define como el tiempo de fraguado. Durante el tiempo de fraguado, las partículas de cemento y agregados están parcialmente suspendidas en el agua. El cemento y los agregados son más pesados que el agua y tienden a sedimentarse en la fase acuosa. A medida que el cemento y los agregados se mueven hacia abajo, los agregados más pequeños se mueven hacia arriba y se muestran en la superficie como una capa débil, la llamada lechada de cemento. Se ha descubierto que la lechada de cemento es muy indeseable, tanto desde un punto de vista estético ya que puede cubrir el aspecto previsto de la superficie como desde un punto de vista técnico, ya que puede debilitar el hormigón y, lo que es más importante, puede evitar los efectos fotocatalíticos generales y/o a largo plazo del TiO₂.

Por lo tanto, un procedimiento eficiente para producir productos de hormigón fotocatalítico podría ser ventajoso.

En particular, podría ser ventajoso un procedimiento para producir productos de hormigón fotocatalítico que emplee una baja cantidad de materiales catalíticos y logre una alta actividad en la degradación de contaminantes, como NO_x, SO₂ u otro Compuesto Orgánico Volátil (COV).

5 El documento WO 2014/168576 A1 se refiere a un procedimiento para aplicar una composición degradante de NO_x sobre un elemento de hormigón, que comprende proporcionar un elemento de hormigón y aplicar una composición que comprende partículas fotocatalíticas de dióxido de titanio dispersas en una fase continua en la superficie de dicho elemento de hormigón.

10 El documento WO 2010/110726 A1 describe un procedimiento para producir suspensiones coloidales estables de partículas coloidales de tamaño nanométrico con pérdida limitada de cristalinidad.

Objeto de la invención

Puede verse como un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para producir productos de hormigón fotocatalítico que tengan una alta actividad hacia la degradación de los contaminantes del aire y el agua y la reducción del crecimiento de algas.

15 Puede verse como otro objeto de la invención proporcionar un producto de hormigón fotocatalítico, tal como un revestimiento, que tenga una alta actividad hacia la degradación de contaminantes del aire y/o el agua y/o del crecimiento de algas.

Es un objeto de la presente invención superar total o parcialmente las desventajas e inconvenientes anteriores de la técnica anterior.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar una alternativa a la técnica anterior.

En particular, también puede verse como un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento más eficiente y de bajo coste de producción de productos de hormigón fotocatalítico para revestimientos.

Resumen de la invención

25 Por lo tanto, el objeto descrito anteriormente y varios otros objetos están destinados a obtenerse en un primer aspecto de la invención al proporcionar un procedimiento para producir un producto de hormigón fotocatalítico, siendo dicho producto de hormigón fotocatalítico al contener partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas en una sección que incluye una primera superficie, según la reivindicación 1.

30 Al aplicar la dispersión a la superficie del producto de hormigón aún no fraguado, la dispersión penetrará en el hormigón aún no fraguado y, por lo tanto, al menos una parte de las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico serán transportadas al producto de hormigón, mientras que algunas partículas estarán disponibles en la superficie del producto de hormigón. Como se presenta aquí, solo una sección del producto de hormigón que se extienda desde la primera superficie y dentro del producto de hormigón tendrá partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas después de aplicar la dispersión.

35 En el presente contexto, se usan varios términos de una manera que es ordinaria para una persona experta. Algunos de estos términos se detallan a continuación.

«Hormigón» se usa para designar un material compuesto que comprende o está compuesto principalmente de agua, agregado y cemento.

40 «Fraguado» se usa con referencia al procedimiento del hormigón desde que es líquido hasta que forma un sólido. Cuando el hormigón es sólido se conoce como «fraguado». Se observa que la solidificación no ocurre instantáneamente, sin embargo, dentro del alcance de esta aplicación se considera que el hormigón es líquido mientras todavía es moldeable sin inducir grietas u otros daños en una macroescala (la escala del producto de hormigón).

«Aún no fraguado» se usa para indicar hormigón que aún no se ha solidificado, por lo que el hormigón aún puede moldearse en una forma no destructiva.

45 «Forma estable» se usa para indicar un hormigón aún no fraguado que puede moldearse en la forma deseada y que, si solo está influenciado por la gravedad, mantendrá la forma provista.

50 «Partícula de tamaño nanométrico» se utiliza para indicar que la dimensión de la partícula en cuestión está en el intervalo comprendido entre 1×10^{-9} y 100×10^{-9} metros, como entre 1×10^{-9} y 1000×10^{-9} metros. La dimensión puede determinarse como el tamaño promedio de partícula en las dispersiones (medido por volumen) o como el promedio geométrico del tamaño de las partículas, o en base a un diámetro equivalente determinado como la raíz cúbica de masa/densidad^{4/3}/π (Pi).

«Revestimiento» se usa para indicar un elemento estructural de una carretera, camino de pavimento, aparcamiento, etc., que se aplica para proporcionar la superficie del mismo. «Cubierta» se utiliza para indicar un elemento utilizado para proporcionar cobertura.

5 El producto de hormigón fotocatalítico puede ser un elemento de pavimento de hormigón fotocatalítico o un elemento de construcción de hormigón fotocatalítico. Ejemplos no limitativos de un producto de hormigón fotocatalítico pueden ser una carretera de hormigón fotocatalítico o una acera de hormigón fotocatalítico, una fachada de hormigón fotocatalítico o tejados de hormigón fotocatalítico, y pueden ser suelos de hormigón fotocatalítico (interiores o exteriores), techos de hormigón fotocatalítico y/o paredes de hormigón fotocatalítico (interiores y/o exteriores). Puede ser un puente de hormigón fotocatalítico. Puede ser un muro de barrera de ruido colocado, por ejemplo, junto a una autopista.

10 «Partícula discreta» se usa para indicar que la partícula no está incluida en una capa de matriz continua que comprende otros materiales. Por lo tanto, las nanopartículas discretas pueden ser partículas que estén separadas entre sí. Las nanopartículas discretas también pueden ser nanopartículas conectadas entre sí de manera que formen una red porosa de nanopartículas que no estén incluidas dentro de una capa de matriz. Una capa de matriz puede ser una capa que comprenda aglutinantes u otros materiales.

Otros aspectos y realizaciones del primer aspecto se presentan en las reivindicaciones adjuntas.

20 La dispersión comprende un humectante seleccionado de entre glicol, como glicerol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, hexasol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, isopren glicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éteres de polietilenglicol de metilo, éteres y/o aminas de polipropilenglicol de metilo, tales como etanolamina, propanolaminas, trietanolaminas, polioxietilenaminas, polioxipropilaminas, monoaminas de polioxietileno, monoaminas de polioxipropileno.

25 Sin estar obligados por la teoría, los inventores han descubierto que el humectante limita la evaporación del disolvente, preferentemente agua, de la superficie y, por lo tanto, aumenta el tiempo de fraguado del hormigón y, por lo tanto, mejora las propiedades tales como la resistencia de la superficie del hormigón. El tiempo de fraguado puede incrementarse en más del 10, 20, 25, 50, 100 % en comparación con el producto sin humectante.

El humectante puede estar presente en la dispersión en el intervalo comprendido entre el 1 y el 99 % en peso, tal como 1-70 % en peso, preferentemente 25-60 % en peso, más preferentemente en el intervalo comprendido entre el 35 y el 50 % en peso.

30 El humectante puede estar presente después del fraguado del hormigón (5 mm superiores) en el producto de hormigón fotocatalítico en el intervalo comprendido entre el 0,75 % en peso y el 7,5 % en peso, preferentemente en el intervalo comprendido entre el 0,38 % en peso y el 3,8 % en peso o en el intervalo comprendido entre el 1,5 % en volumen y el 15 % en volumen, preferentemente en el intervalo comprendido entre el 0,15 % en volumen y el 7,5 % en volumen.

35 La dispersión que comprende humectante y/o estabilizador electrostático y/o agente de estabilización estérica limita la movilidad del cemento y las partículas de agregado en la capa más externa que involucra la dispersión, lo que mejora las propiedades del hormigón, como la resistencia y la apariencia visual.

Preferentemente, el humectante tiene una viscosidad mayor que 1 Cst, preferentemente mayor que 5 Cst, tal como mayor que 10, o incluso mayor que 14 Cst

Preferentemente, la dispersión tiene una viscosidad mayor que 1 Cst, preferentemente mayor que 5 Cst tal como mayor que 10, o incluso mayor que 14 Cst.

40 La dispersión puede comprender o comprender además compuestos que contienen sílice en un intervalo comprendido entre hasta un 15 % en peso, por ejemplo, 10 % en peso o 5 % en peso o 2,5 % en peso o 1,0 % en peso, tal como la composición comprende además un compuesto de sílice, preferentemente un silicato alcalino, tal como silicato de sodio, silicato de litio y/o silicato de potasio. Los silicatos alcalinos, también conocidos como vidrio de agua, mejoran las propiedades superficiales de un elemento de hormigón. O tal como el compuesto de sílice puede comprender

45 sílice, silanos y/o siloxanos para obtener propiedades mejoradas del hormigón fotocatalítico mencionado anteriormente.

La dispersión puede comprender o comprender además un agente estabilizador del pH, tal como alcalino; por ejemplo aminas y/o amoniaco. La dispersión puede comprender o comprender además un agente estabilizador electrostático, tal como compuestos alcalinos; por ejemplo aminas y/o amoniaco.

50 La dispersión puede comprender además uno o más agentes de estabilización estérica con grupo afín de pigmento tal como un aditivo humectante y/o dispersante para sistemas acuosos y disolventes y/o un aditivo desfloculante, tal como un compuesto de copolímeros con grupos afines a pigmentos.

La dispersión aplicada tal como la pulverizada es preferentemente una dispersión estable, es decir, las nanopartículas permanecen en disolución sin precipitar.

Como las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, se distribuyen en la primera capa, algunas de esas partículas se distribuirán en la primera superficie, lo que proporciona un efecto fotocatalítico en la primera superficie (cuando se exponen a la luz). Por lo tanto, se puede lograr una alta actividad hacia la degradación de NO_x y/o la reducción de algas mediante el uso de un producto de hormigón fotocatalítico según la invención.

Por ejemplo, un producto de hormigón fotocatalítico que comprende una baja cantidad de dióxido de titanio por m², como menos de 10 gr por m², por ejemplo, 3-5 gr por m², en la primera capa, proporciona una degradación de NO_x superior al 5 %, por ejemplo, de hasta un 15 %. Se observó que la distribución de tales partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico se considera distribuida uniformemente en la primera capa. Se observa que la cantidad por m² puede determinarse como la cantidad aplicada por m² o la masa total real de partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico en el producto de hormigón dividida entre el área de superficie del producto de hormigón. Además, el área superficial se define típicamente como el área definida por las extremidades geométricas del producto de hormigón, p. ej., en el caso de un producto de hormigón de forma rectangular, el área se define típicamente como la longitud multiplicada por el ancho. Por lo tanto, en la determinación del área superficial, la porosidad del producto de hormigón no se tiene en cuenta.

Por lo tanto, el producto de hormigón fotocatalítico de la invención puede tener una actividad hacia la degradación de NO_x superior al 2,5 %, tal como 5,0 % o 7,5 %, 10 % o 15 % (ISO 22197-1). El producto de hormigón fotocatalítico puede tener una alta actividad hacia la reducción de algas después de varios años.

Según la presente invención, la impresión visual del producto sigue siendo esencialmente la misma que habría tenido sin partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico. En una realización, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico pueden tener un tamaño principal inferior a 100 nm. El tamaño principal de partícula, también llamado tamaño cristalino, se define como el tamaño de partícula de las partículas en la dispersión, por lo tanto, cuando las partículas no están aglomeradas. El tamaño principal de partícula puede estar en el área de 30 nm ± 10 nm.

En algunas realizaciones, las partículas de dióxido de titanio fotocatalítico pueden tener un tamaño principal en el intervalo comprendido entre 5 y 250 nm, preferentemente entre 5 y 100 nm, más preferentemente entre 5 y 50 nm, siendo lo más preferente entre 5 y 30 nm.

En algunas otras realizaciones, las partículas de dióxido de titanio pueden tener un tamaño de aglomerado de inferior a 300 nm, inferior a 200 nm, inferior a 100 nm, tal como inferior a 80 nm, preferentemente un tamaño de agregado inferior a 60 nm, tal como inferior a 40 nm e incluso más preferentemente un agregado inferior a 30 nm, tal como inferior a 20 nm.

En algunas otras realizaciones, las nanopartículas de dióxido de titanio fotocatalítico están en fase anatasa. Por ejemplo, al menos el 80 % de las nanopartículas fotocatalíticas de dióxido de titanio depositadas y comprendidas en el producto de hormigón fotocatalítico están en la fase cristalina de anatasa. En algunas realizaciones, las nanopartículas fotocatalíticas de dióxido de titanio depositadas y comprendidas en el producto de hormigón están 100 % en fase anatasa.

En algunas realizaciones adicionales, las nanopartículas de dióxido de titanio pueden estar en fase anatasa dopada con otros elementos químicos. Por ejemplo, pueden estar dopados con carbono. La anatasa dopada tiene la ventaja de aumentar el espectro de luz que se puede usar para las reacciones fotocatalíticas. Por ejemplo, al dopar con carbono la anatasa, la luz en la región visible se puede utilizar para desencadenar una reacción fotocatalítica en el dióxido de titanio y, por lo tanto, en el producto que comprende el dióxido de titanio dopado. El uso de anatasa dopada y en particular anatasa dopada con carbono también puede tener la ventaja de reducir eficientemente el crecimiento de algas, ya que el crecimiento de algas a menudo ocurre en lugares con luz limitada/difusa, es decir, un lugar donde el componente UV de la luz es bastante limitado. Mediante el uso de TiO₂ dopado, la actividad fotocatalítica según ISO 22197-1 puede incrementarse en un 10 %, 20 %, 25 %, 30 %, 40 %, 50 % o incluso 100 % en condiciones de luz solar.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un producto de hormigón fotocatalítico según la reivindicación 12.

Otros aspectos y realizaciones del segundo aspecto se presentan en las reivindicaciones adjuntas.

El primer y otros aspectos y realizaciones de la presente invención pueden combinarse con cualquiera de los otros aspectos y realizaciones. Estos y otros aspectos de la invención serán evidentes y se aclararán con referencia a las realizaciones descritas a continuación.

Breve descripción de las figuras

El procedimiento de producción de producto de hormigón y el producto de hormigón según la invención se describirán ahora con más detalle con respecto a las figuras adjuntas. Las figuras muestran una forma de implementar la presente invención y no deben interpretarse como limitantes de otras posibles realizaciones que caigan dentro del alcance del conjunto de reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La figura 1 muestra un dibujo esquemático de una realización preferida de un procedimiento de producción para producir un producto de hormigón fotocatalítico,

5 la figura 2 muestra un dibujo esquemático de una realización preferida adicional de un procedimiento de producción para producir el producto de hormigón fotocatalítico,

la figura 3 muestra un dibujo esquemático de distintos moldes utilizados para dar forma al producto de hormigón fotocatalítico, y

10 la figura 4 muestra un dibujo tridimensional esquemático de un producto de hormigón fotocatalítico según una realización preferida de la invención; el producto se proporciona preferentemente mediante un procedimiento según la presente invención.

15 Se hace referencia a la figura 1 que ilustra esquemáticamente un procedimiento para producir producto de hormigón fotocatalítico 1. El producto de hormigón 1 es fotocatalítico al contener partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas en una sección 3 del producto, sección que incluye una primera superficie 2 del producto. La primera superficie 2 forma una superficie exterior cuando el producto de hormigón fotocatalítico 1 se usa como revestimiento. Como se muestra en la figura 1, el procedimiento comprende la etapa de aplicar una dispersión que contiene partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, tales como nanopartículas de dióxido de titanio, y un disolvente que incluye un humectante sobre dicha primera superficie 2 del producto de hormigón aún no fraguado.

20 Como el hormigón aún no está fraguado, el hormigón sigue siendo poroso y la dispersión penetrará en el hormigón y formará la primera sección 3, donde se depositarán las partículas de tamaño nanométrico. El grosor de la capa 3 puede controlarse mediante la cantidad de dispersión aplicada y el tiempo restante antes de que el hormigón fragüe.

25 Como se presenta aquí, el hormigón antes de la aplicación de la dispersión que contiene las partículas de tamaño nanométrico aún no se ha fraguado. En este sentido, el hormigón puede moldearse en una forma dada y el hormigón aún no fraguado es estable. Esta capacidad de moldeo, mientras se mantiene estable, se proporciona al seleccionar el contenido de agua en el hormigón suficientemente bajo mientras sigue siendo suficientemente alto como para asegurar un ajuste del producto. Al hacer un producto de hormigón, la relación agua/cemento es un parámetro crucial, ya que afecta al tiempo de fraguado y también a la porosidad y la permeabilidad, por consiguiente, la relación agua/cemento influye en la resistencia del hormigón y otros procedimientos químicos y físicos perjudiciales. La relación normal aceptada entre agua y cemento está en el intervalo comprendido entre 0,3 y 0,7 agua/cemento para obtener el rendimiento óptimo del hormigón, tal como, entre otros, forma estable y resistencia.

30 Como también se presenta en la presente invención, se incluye un humectante en la dispersión para evitar la lechada de cemento. Un humectante preferido se selecciona de entre el grupo que consiste en glicol, tal como glicerol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, hexanol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, isopren glicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éteres de polietilenglicol de metilo, éteres y/o aminas de polipropilenglicol de metilo, tales como etanolamina, propanolaminas, trietanolamina, polioxietilenaminas, polioxipropilenaminas, monoaminas de polioxietileno, monoaminas de polioxipropileno.

35 La dispersión puede comprender o comprender además un agente estabilizador electrostático, tal como compuestos alcalinos; por ejemplo aminas y/o amoniaco.

40 La dispersión puede comprender además uno o más agentes de estabilización estérica con grupo afín de pigmento tal como un aditivo humectante y/o dispersante para sistemas acuosos y disolventes y/o un aditivo desfloculante, tal como un compuesto de copolímeros con grupos afines a pigmentos.

45 La dispersión se aplica a la primera superficie 2 en una cantidad inferior a 200 ml/m², tal como 150 ml/m², por ejemplo, inferior a 100 ml/m². En términos de cantidad de partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, la dispersión se aplica a dicha primera superficie en una cantidad inferior a 10 g de dióxido de titanio fotocatalítico de tamaño nanométrico/m², inferior a 5 g/m², inferior a 2,5 g/m².

50 Para permitir que la dispersión penetre en el producto de hormigón aún no fraguado, normalmente sin formar una capa líquida en la parte superior del producto debido al fraguado del hormigón, la dispersión se aplica a dicha primera superficie durante un periodo de tiempo inferior a 5 minutos, tal como inferior a 2 minutos, preferentemente inferior a 1 minuto, tal como inferior a 30 segundos. Preferentemente, la cantidad medida en ml de dispersión recibida en la primera superficie por unidad de tiempo es constante.

La dispersión se pulveriza como gotas 4 sobre dicha primera superficie 2 para aplicar la dispersión a dicha primera superficie 2. La dispersión se suministra a través de boquillas formadoras de gotas dispuestas sobre la superficie 2 del producto 1 para proporcionar las gotas.

Se hace referencia a la figura 2, que muestra una realización adicional de un procedimiento para producir un producto de hormigón fotocatalítico 1. Como se muestra en la figura 2, un molde 6 está dispuesto en un transportador 10 que

se mueve horizontalmente. El molde 6 avanza a una posición debajo de una máquina de llenado de hormigón 7, la cual llena hormigón aún no fraguado en el molde 6. Después de que la cantidad deseada de hormigón se llene en el molde 6, el molde se hace avanzar a una posición de compactación donde se compacta el hormigón aún no fraguado en el molde 6, preferentemente mediante la vibración y/o compresión del hormigón mientras está en el molde. Como se muestra en la figura 2, la compactación se lleva a cabo presionando un pistón 8 contra la superficie del hormigón aún no fraguado dispuesto en el molde 6, mientras que el pistón 8 realiza un movimiento alternativo horizontal. La compactación proporciona un producto de hormigón fotocatalítico con una dimensión externa específica, ya que la compactación asegura que el hormigón llene el molde y reduce el espesor. En consecuencia, el movimiento vertical del pistón 8 está limitado hacia abajo para no exceder el grosor del producto. En algunas realizaciones preferidas, la presentación y la compactación se integran en una sola operación y, por lo tanto, el producto de hormigón no se mueve entre el llenado y la compactación.

El producto de hormigón fotocatalítico también puede aplicarse en un moldeo *in situ* del producto de hormigón fotocatalítico. En tales realizaciones, el hormigón aún no fraguado se aplica a la posición donde se va a formar el revestimiento, típicamente se hace vibrar para compactarlo, y la dispersión que contiene las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico se pulveriza sobre la superficie del hormigón aún no fraguado.

La compactación se realiza preferentemente antes de 30 minutos, tal como antes de 20 minutos, preferentemente antes de 10 minutos, tal como antes de 5 minutos después de que el hormigón aún no fraguado 9 se llene en el molde 6 para asegurar que el hormigón no fragüe antes de la compactación y posterior aplicación de la dispersión, ya que la dispersión se aplica a la primera superficie 2 después de compactar el hormigón aún no fraguado 9 (esto se muestra en la figura 2 cuando el producto de hormigón avanza a una estación de aplicación donde se pulveriza la dispersión sobre la superficie 2). Sin embargo, la dispersión se puede aplicar a la primera superficie 2 antes de compactar el hormigón aún no fraguado 9. En realizaciones preferidas, la compactación se lleva a cabo en la práctica dentro de los 30 segundos después de que el hormigón aún no fraguado se introduzca en el molde.

Como el hormigón es estable antes del fraguado, el molde 6 puede retirarse del producto de hormigón antes de que este fragüe. Esto significa preferentemente antes de 30 minutos, tal como antes de 20 minutos, preferentemente antes de 10 minutos, tal como antes de 5 minutos después de ser llenado en el molde. Esto tiene, entre otras cosas, la ventaja de que el producto de hormigón no necesita ubicarse en un molde durante el fraguado, por lo que el producto hecho de hormigón aún no fraguado puede dejarse sin un molde para fraguar y el molde utilizarse para la producción de otros productos. Por lo tanto, el producto de hormigón se deja fraguar después de que la dispersión se haya aplicado a la primera superficie.

Las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico son preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio y son preferentemente partículas discretas. Las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, en algunas realizaciones, se unen químicamente al hormigón y en otras realizaciones se incrustan en el hormigón sin enlaces químicos.

La figura 3 muestra esquemáticamente tres formas distintas de moldes 6. Sin embargo, la invención no se limita a esas tres formas, sino que puede usarse cualquier otra forma de molde siempre que el hormigón pueda imitar la forma del molde. En la figura 3 también se muestra la línea A-A que muestra la sección transversal a lo largo de la cual se muestra el molde de la figura 2.

Se hace referencia a la figura 4, que muestra esquemáticamente una realización preferida de un producto de hormigón fotocatalítico 1. El producto de hormigón 1 es un producto de hormigón fraguado 1 con partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas en una primera sección 3 del producto de hormigón 1. Como se muestra, la primera sección 3 se extiende desde una primera superficie (2) y al menos 1 mm hacia adentro, tal como al menos 2 mm hacia adentro, preferentemente al menos 5 mm hacia adentro. En una realización preferida, la primera sección 3 comprende nanopartículas fotocatalíticas de dióxido de titanio.

Como se proporciona la apariencia de partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico en la primera capa 3 de manera que no se produzca un efecto de coloración y/o lechada de cemento como resultado de la aplicación de las partículas, el producto de hormigón puede recibir otros colores distintos al color del hormigón. Esto puede proporcionarse a partir del producto de hormigón que comprende un agente colorante incrustado al menos en la primera sección (3) del producto de hormigón. En una realización preferida, el agente colorante se mezcla en el hormigón antes de llenarse en un molde y en dicha realización el agente colorante está presente en todo el producto de hormigón.

La composición fotocatalítica que incluye partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, humectante, que incluye opcionalmente un estabilizador estérico y un disolvente, se proporciona de modo que no se produzca o no se produzca sustancialmente ningún efecto de coloración y/o lechada de cemento como resultado de la aplicación de las partículas y como la movilidad del cemento y agregados se limita, la distribución de, p. ej., el cemento, las partículas de agregado y el TiO₂ fotocatalítico de tamaño nanométrico se distribuyen de manera sustancialmente homogénea en la capa superior del hormigón.

Aunque el procedimiento que se muestra en las figuras 1-3 describe una producción de productos de hormigón fotocatalítico fuera del lugar, es decir, los revestimientos no se moldean en el lugar donde se supone que forman un revestimiento, el procedimiento descrito en este documento también puede aplicarse para fundir productos de

hormigón fotocatalítico *in situ*.

Ejemplo 1

Se usaron bloques de pavimento de hormigón comercial de 50x50 cm², de Gammelrand Beton, para probar la composición fotocatalítica aplicada con boquillas de pulverización en los bloques de hormigón aún no fraguados. Se aplicaron 100-150 g/m² de dispersión fotocatalítica (PD, del inglés *photocatalytic dispersion*) en cada bloque de hormigón con un sistema de boquilla hidráulica. La dispersión fotocatalítica era una dispersión de TiO₂ a base de agua al 1,5 % en peso estabilizada a pH 10-11 con amoniaco que incluía 42 % de dietilenglicol como humectante y 5 % de Disperbyk 191. El tamaño medio de partícula en las dispersiones (medido por volumen con Nanotrak NPA 252) se midió a 22 nm. Los bloques de hormigón para pavimento se rociaron y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 72 horas. Después de 72 horas, se evaluó la apariencia visual de los bloques para pavimento fotocatalíticos comparándolos con bloques de hormigón para pavimento comerciales, bloques de hormigón comerciales rociados con 100-150 g/m² de agua, bloques de hormigón de pavimento comercial rociados con una dispersión de TiO₂ a base de agua al 1,5 % en peso similar a la PD pero sin humectante y sin Disperbyk 191.

Los productos se evaluaron con medición de color y prueba de abrasión. La prueba de abrasión se realizó frotando la superficie con un paño negro y evaluando si había un residuo blanco en el paño después de frotar. El color se midió con un SpectroEye de X-Rite. El color de la referencia y las muestras aplicadas por pulverización se registraron como valores Lab (L-a-b) y se usaron para calcular el cambio de color como:

$$\Delta L = \text{abs}(L_{(\text{Ref})} - L_{(\text{Muestra, x})})$$

$$\Delta E = \text{sqrt}((L_{(\text{Ref})} - L_{(\text{Muestra, x})})^2 + (a_{(\text{Ref})} - a_{(\text{Muestra, x})})^2 + (b_{(\text{Ref})} - b_{(\text{Muestra, x})})^2)$$

donde la escala L define la luz frente a la oscuridad e ΔE es la diferencia de color total.

Tabla 1: Evaluación de bloques de hormigón para pavimento

	Compuesto	Agua	Agua con partículas	Composición fotocatalítica
ΔL	0	20,0	21,7	0,48
ΔE	0	21,3	22,7	0,9
Abrasión	Sin residuo blanco	Con residuo blanco	Residuo blanco	Sin residuo blanco

La evaluación del color de las muestras analizadas en el Ejemplo 1 mostró que el producto fotocatalítico tenía el mismo color que la referencia, mientras que el producto rociado con solo agua y el producto rociado con una dispersión de TiO₂ a base de agua mostró un color claramente blanco en comparación con la referencia al comparar los valores de ΔL y la diferencia de color general, ΔE. Además, solo el agua y la muestra aplicada de TiO₂ a base de agua mostraron un residuo blanco cuando se analizó la abrasión. Tanto el color blanco como el residuo blanco de la prueba de abrasión son una indicación de la lechada de cemento depositada en la superficie del agua y de los productos aplicados con TiO₂ a base de agua, mientras que no hubo lechada de cemento en la referencia ni el producto fotocatalítico.

Ejemplo 2:

Se utilizaron piedras para pavimento grises comerciales de 50x50 cm² (Gammelrand Beton) para evaluar la actividad fotocatalítica de la composición fotocatalítica aplicada a la piedra para pavimento de hormigón aún no fraguado. La composición fotocatalítica se aplicó con boquillas de pulverización sobre los bloques de hormigón aún no fraguados. Se aplicaron 150 g/m² de dispersión fotocatalítica (PD) en cada bloque de hormigón con un sistema de boquilla hidráulica. La dispersión fotocatalítica era una dispersión de TiO₂ a base de agua al 1,6 % en peso estabilizada a pH 10-11 con amoniaco que incluía 42 % de dietilenglicol como humectante y 5 % de Disperbyk 191. El tamaño medio de partícula (de TiO₂) en las dispersiones (medido por volumen con Nanotrak NPA 252) se midió a 22 nm. La composición final tenía un pH de 8. Los bloques de hormigón para pavimento se rociaron y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 72 horas. Después de 72 horas, el bloque de hormigón se cortó en piezas de 5x10 cm² y se analizó según ISO 22197-1.

Procedimiento de evaluación ISO 22197-1: El rendimiento de degradación de NO_x de la muestra se evaluó según ISO 22197-1. La concentración inicial de NO fue de 1,0 ppm y el flujo de gas de NO sobre la muestra fue de 3 l/min. Las concentraciones de NO, NO₂ y NO_x se analizaron con un analizador Horiba APNA NO_x modelo 370. La celda de prueba se compró a un instituto acreditado. La intensidad de la luz fue de 1,0 mW/cm² UVA medida con un detector PMA 2110 UVA, y la humedad relativa se mantuvo constante al 45 % ÷ 5 %. Los tamaños de muestra en la prueba fueron 49x99 mm². Los resultados se muestran en la Tabla 2, tanto para la muestra directamente después de la

producción como para la misma muestra después de una meteorización acelerada de 138 h según EN1297:2004.

5 Procedimiento de evaluación EN 1297:2004. El procedimiento de meteorización de evaluación EN 1297:2004 consiste en un ciclo seco seguido de un ciclo de rociado húmedo. El ciclo de secado es de 300 min de 45 W/cm² ÷ 5 w/cm² UVA (340 nm) y una temperatura de la cámara de 60 °C (BST). El ciclo de pulverización húmeda es de 60 minutos de pulverización de agua desionizada (conductividad máxima de 500 µS/m) con un caudal de 10 ÷ 3 l/min/m² con una temperatura inicial del agua de 25 ÷ 5 °C. La prueba continúa repitiendo los pasos 4 y 5 durante un número predeterminado de horas.

Tabla 2: SIN resultado de degradación después de ISO 22197-1.

	SIN actividad [%]
Directamente desde la producción	9,6 %
Después de 115 h de curado (EN1297:2004)	9,0 %

10 Los datos en la Tabla 2 muestran que la piedra de hormigón fotocatalítico tiene una alta actividad de NO_x. Además, la actividad después del envejecimiento es la misma que para la muestra antes del envejecimiento. Esto significa que las partículas fotocatalíticas no solo están presentes como una capa de recubrimiento, sino que se incorporan en la capa de hormigón y no se eliminan simplemente con agua.

15 Aunque la presente invención se ha descrito en relación con las realizaciones especificadas, no debe interpretarse como limitada de ninguna manera a los ejemplos presentados. El alcance de la presente invención se establece mediante el conjunto de reivindicaciones adjunto. En el contexto de las reivindicaciones, los términos «que comprende» o «comprende» no excluyen otros elementos o pasos posibles. Además, la mención de referencias como «un» o «una», etc. no debe interpretarse como excluyente de una pluralidad. El uso de signos de referencia en las reivindicaciones con respecto a los elementos indicados en las figuras tampoco debe interpretarse como limitante del alcance de la invención. Además, las características individuales mencionadas en distintas reivindicaciones, posiblemente pueden combinarse ventajosamente, y la mención de estas características en distintas reivindicaciones no excluye que una combinación de características no sea posible y ventajosa.

Lista de referencias utilizadas:

- 1 Producto de hormigón fotocatalítico
- 25 2 Primera superficie del producto de hormigón fotocatalítico
- 3 Sección de producto de hormigón fotocatalítico con partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas
- 4 Gotas de dispersión que contiene partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico
- 30 5 Dispositivo de pulverización que pulveriza la dispersión en forma de gota, dispersión atomizada o una cortina líquida.
- 6 Molde
- 7 Dispositivo de llenado de hormigón
- 8 Compactador
- 9 Hormigón aún no fraguado
- 35 10 Transportador

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir producto de hormigón fotocatalítico (1), siendo dicho producto de hormigón fotocatalítico al contener partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas en una sección (3) que incluye una primera superficie (2), el procedimiento comprende:
- 5 - proporcionar un producto de hormigón aún no fraguado (1) que tiene una primera superficie (2)
- aplicar una dispersión que contiene
- partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, como las nanopartículas de dióxido de titanio
- un disolvente que incluye un humectante seleccionado de entre el grupo de glicol, tal como glicerol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, hexasol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, isopren glicol y/o seleccionados de entre el grupo de poliéteres, tales como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polietilenglicol metil éteres, polipropilenglicol metil éteres y/o seleccionados de entre el grupo de aminas, tales como etanolamina, propanolaminas, trietanolamina, poliéter aminas tales como polioxietilenaminas, polioxipropilenaminas, monoaminas de polioxietileno, monoaminas de polioxipropileno
- 10
- 15 sobre dicha primera superficie (2) del producto de hormigón aún no fraguado.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la concentración del humectante en la dispersión está en el intervalo comprendido entre el 1 y el 99 % en peso, tal como en el intervalo comprendido entre el 1 y el 70 % en peso, preferentemente en el intervalo comprendido entre el 25 y el 70 % en peso, tal como en el intervalo comprendido entre el 25 y el 60 % en peso.
- 20
3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la dispersión comprende TiO₂ en el intervalo comprendido entre el 0,5 y el 10 % en peso, estabilizador electrostático en el intervalo comprendido entre 0 y 5, tal como en el intervalo comprendido entre el 0 y el 10 % en peso, estabilizador estérico en el intervalo comprendido entre el 0 y el 5 % en peso, tal como en el intervalo comprendido entre el 0 y el 10 % en peso, humectante en el intervalo comprendido entre el 1 y el 99 % en peso tal como entre el 5 y el 80 % en peso, preferentemente entre 20 y 80 % en peso, disolvente, tal como agua en el intervalo comprendido entre el 0 y el 80 %.
- 25
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha dispersión es una dispersión acuosa.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la dispersión se aplica a dicha primera superficie en una cantidad inferior a 200 ml/m², tal como 150 ml/m², por ejemplo inferior a 100 ml/m².
- 30
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la dispersión se aplica a dicha primera superficie (2) al pulverizar la dispersión como gotas sobre dicha primera superficie (2).
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el producto de hormigón se deja fraguar después de que la dispersión se haya aplicado a la primera superficie.
- 35
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5-7, donde dichas partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, en la primera capa (3) están en una cantidad de 10 g/m² o menos, tal como 5 g/m² o menos, preferentemente 3 g/m² o menos, más preferentemente 2 g/m² o menos, siendo lo más preferente 1 g/m² o menos.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, tienen un tamaño principal inferior a 50 nm, preferentemente inferior a 30 nm, más preferentemente inferior a 20 nm.
- 40
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, tienen un tamaño de aglomerado de inferior a 300 nm, inferior a 200 nm, inferior a 100 nm, tal como inferior a 80 nm, preferentemente un tamaño de agregado inferior a 60 nm, tal como inferior a 40 nm e incluso más preferentemente un agregado inferior a 30 nm, tal como inferior a 20 nm.
- 45
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación de peso entre agua y cemento está en el intervalo comprendido entre 0,3 y 0,7 agua/cemento.
12. Un producto de hormigón fotocatalítico que comprende:
- un producto de hormigón fraguado;
- 50

- partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico incrustadas en una primera sección (3) del producto de hormigón, dicha primera sección se extiende desde una primera superficie (2) y al menos 1 mm hacia adentro, tal como al menos 2 mm hacia adentro, preferentemente al menos 5 mm hacia adentro, y

5 - un humectante incrustado en una primera sección del producto de hormigón, dicha primera sección se extiende desde una primera superficie y al menos 1 mm hacia adentro, tal como al menos 2 mm hacia adentro, preferentemente al menos 5 mm hacia adentro, donde el humectante es uno o más de un glicol, tal como glicerol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, hexanol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, isopren glicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polietilenglicol éteres, polipropilenglicol metil éteres y/o aminas, tales como etanolamina, propanolaminas, trietanolamina, polioxietilenaminas, polioxipropilenaminas, polioxietilen monoaminas, polioxipropilen monoaminas.

10 13. Un producto de hormigón fotocatalítico según la reivindicación 12, donde dichas partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, están en una cantidad de 10 g/m² o menos, tal como 5 g/m² o menos, preferentemente 3 g/m² o menos, más preferentemente 2 g/m² o menos, siendo lo más preferente 1 g/m² o menos en la primera capa (3).

15 14. Producto de hormigón fotocatalítico según la reivindicación 12 o 13, donde las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, tienen un tamaño principal inferior a 50 nm, preferentemente inferior a 30 nm, más preferentemente inferior a 20 nm.

20 15. Un producto de hormigón fotocatalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 12-14, donde las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico, preferentemente nanopartículas de dióxido de titanio, tienen un tamaño de aglomerado inferior a 300 nm, inferior a 200 nm, inferior a 100 nm, tal como inferior a 80 nm, preferentemente un tamaño de agregado inferior a 60 nm, tal como inferior a 40 nm e incluso más preferentemente un agregado inferior a 30 nm, tal como inferior a 20 nm.

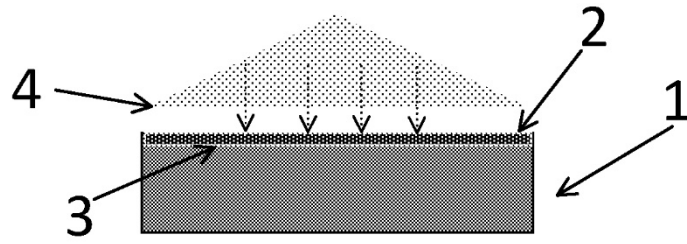


Fig. 1

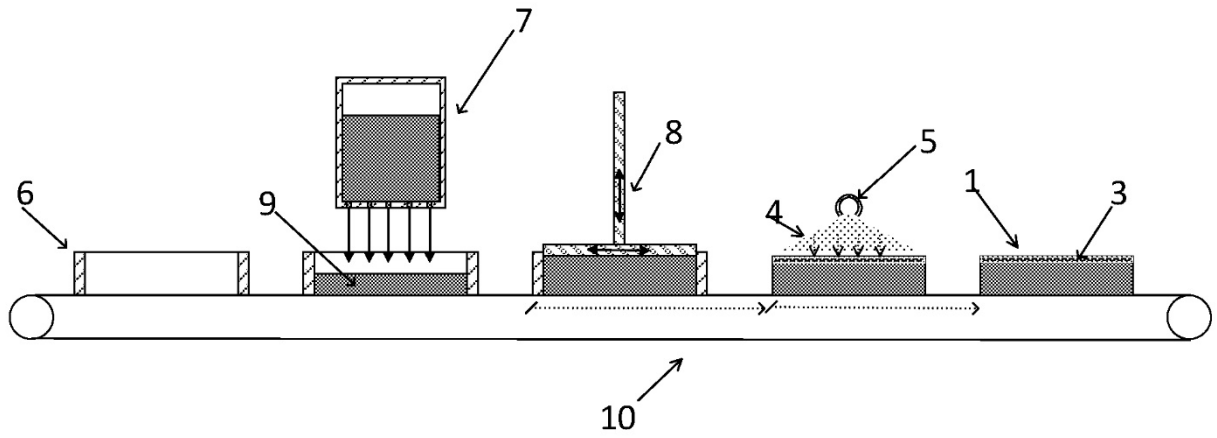


Fig. 2

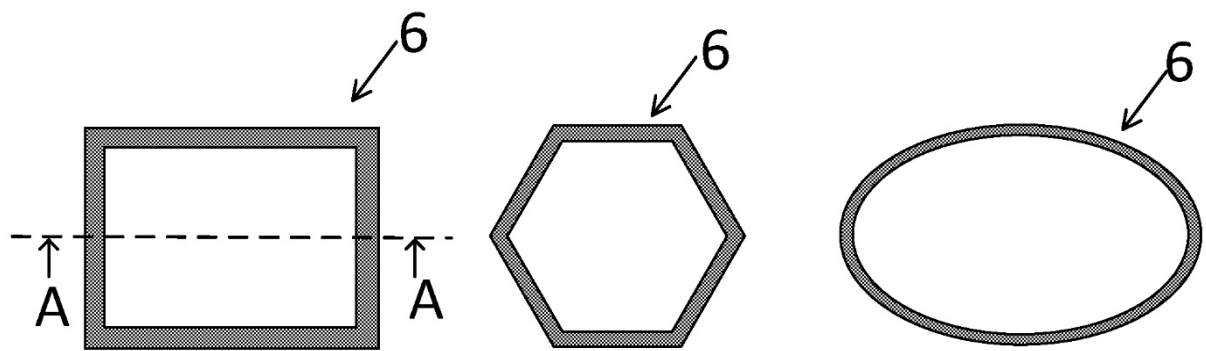


Fig. 3

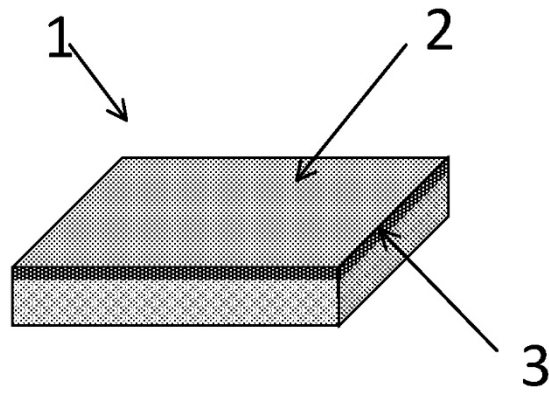


Fig. 4