

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/175764 A1

(43) Fecha de publicación internacional
27 de diciembre de 2012 (27.12.2012) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C11D 10/02 (2006.01) *C11D 3/02* (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01) *C11D 3/30* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/000164
- (22) Fecha de presentación internacional:
11 de junio de 2012 (11.06.2012)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201100741 24 de junio de 2011 (24.06.2011) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ [ES/ES]; C/ Ancha, 16, E-11001 Cádiz (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
MOSQUERA DÍAZ, María Jesús [ES/ES]; Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias, Campus Universitario de Puerto Real, E-11510 Puerto Real (Cádiz) (ES). **FARIA SOARES PINHO DA SILVA, Luis Miguel** [PT/ES]; Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias, Campus Universitario de Puerto Real, E-11510 Puerto Real (Cádiz) (ES).
- (74) Mandatario: **OTRI-UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**, Vicerrectorado de I+D+I, C/Benito Pérez Galdós, s/n, E-11002 Cádiz (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: SELF-CLEANING AND AGGREGATING PRODUCT FOR ROCKS AND OTHER CONSTRUCTION MATERIALS

(54) Título : PRODUCTO AUTO-LIMPIANTE Y CONSOLIDANTE PARA ROCAS Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

(57) Abstract: The present invention relates to a composite material consisting of titanium particles integrated in a silica gel, which has photocatalytic activity. Said novel material creates a self-cleaning effect on rock-type substrates and other porous construction materials. Specifically, said product is able to: (1) give the treated surface the ability to self-clean through simple exposure to sunlight; (2) improve the mechanical surface strength of said surface; and (3) form a cohesive coating that is able to adhere to the treated rock-type substrate.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un material composite constituido por partículas de titanio integradas en un gel de sílice, que posee actividad fotocatalítica. Este nuevo material origina un efecto auto-limpiante sobre sustratos pétreos y otros materiales de construcción de naturaleza porosa. En concreto, se trata de un producto capaz de: (1) dotar a la superficie tratada de capacidad auto-limpiante por simple exposición a la luz solar. (2) mejorar su resistencia mecánica superficial (3) formar un recubrimiento cohesionado capaz de adherirse al sustrato pétreo tratado.



WO 2012/175764 A1

PRODUCTO AUTO-LIMPIANTE Y CONSOLIDANTE PARA ROCAS Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

SECTOR DE LA TÉCNICA.

5 En la actualidad, la mayor parte de edificios en los núcleos urbanos exhiben un alto grado de suciedad originado por contaminación ambiental, residuos orgánicos de aves, pintadas, grafitis, etc. La limpieza de estos edificios y más concretamente, de sus zonas altas y de difícil acceso es complicada y requiere la contratación de personal y maquinaria especializada para este fin. Por tanto, la protección de los materiales de construcción mediante aplicación de productos con
10 capacidad auto-limpiante supone un gran avance para la conservación y mantenimiento de los edificios y resto de los elementos arquitectónicos.

El producto, objeto de esta patente, es capaz de dotar a las rocas y otros materiales de construcción de propiedades auto-limpiantes por su simple exposición a la luz solar. Además, es capaz de incrementar la resistencia mecánica del sustrato pétreo tratado. Finalmente,
15 mencionar que genera un recubrimiento hidrófobo sobre la roca que impide la penetración del agua líquida, principal vehículo de los agentes de deterioro.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA FECHA DE PRESENTACIÓN.

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



En contacto con agua, se generan radicales libres:



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

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

La aplicación de dióxido de titanio sobre los materiales de construcción se inicia a comienzos de los años 90. La versatilidad del titanio en cuanto a su actividad fotocatalítica combinada con

su posible aplicación como material estructural en los edificios ha generado su rápida aplicación sobre sustratos de diversa naturaleza, incluyendo vidrios, morteros de cemento, azulejos y materiales de PVC. (Chen J y Poon, CS Build. & Environ. 44, 1899, 2009).

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

10 No obstante, el fotocatalizador de TiO₂ más popular es, sin lugar a dudas, el producto comercial Aeroxide TiO₂ P25, comercializado por Evonik (Corma A et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 769, 2008). El producto P25 está constituido por partículas coloidales de dióxido de titanio con un diámetro de poro en torno a 21 nm y una superficie específica de 50 m²/g. Después de la aplicación de P25 sobre un sustrato se suele someter a calcinación para lograr la sinterización
15 de las partículas y en consecuencia, la formación de enlaces covalentes que originan un recubrimiento estable desde el punto de vista térmico y mecánico.

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

En los últimos años, Nuestro grupo de investigación ha diseñado una estrategia para evitar fracturas en los geles de silicio que ha sido objeto de una patente (Nº P200501887/2) y de una reciente publicación (Mosquera MJ, de los Santos Valdez-Castro, L, Montes, A, Langmuir, 24,
35 2772, 2008). Esta síntesis se basa en la adición de un surfactante que actúa como plantilla de los poros del material, creando un nanomaterial con tamaño de poro uniforme. Esta ruta permite obtener geles monolíticos debido a dos razones:

(1) el surfactante aumenta el radio de poro del gel, reduciendo la presión capilar responsable de la fractura del material.

(2) La reducción de la tensión superficial originada por el surfactante también reduce el valor de la presión capilar.

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

De acuerdo con los antecedentes expuestos, el objetivo de nuestro trabajo, que ha originado la presente patente de invención, se centró en el desarrollo de un nanomaterial compuesto silicio-
15 titanio con actividad fotocatalítica, capaz de adherirse al sustrato pétreo y formar un recubrimiento libre de fracturas, ejerciendo además, un efecto auto-limpiante y consolidante sobre la roca tratada.

Partiendo de nuestros conocimientos previos, la síntesis se realizó en presencia de n-octilamina para evitar la formación de fracturas en el recubrimiento.

20 La adhesión al sustrato se consiguió mediante la integración de partículas coloidales de dióxido de titanio en una red de sílice. De acuerdo con la literatura y nuestro propio conocimiento, para lograr la adherencia y estabilidad del recubrimiento de partículas de titanio resulta imprescindible realizar un proceso de sinterización por calcinación. En nuestro caso, el calentamiento a altas temperaturas debe ser evitado porque muchas rocas son inestables a
25 dichas temperaturas y además no puede realizarse cuando el producto tiene que ser aplicado in situ en los propios edificios.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION.

La presente invención se refiere a un material composite constituido por partículas de titanio
30 integradas en un gel de sílice, que posee actividad fotocatalítica. Este nuevo material origina un efecto auto-limpiante, consolidante sobre sustratos pétreos y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.

En concreto, se trata de un producto capaz de: (1) dotar a la superficie tratada de capacidad auto-limpiante por simple exposición a la luz solar. (2) mejorar la resistencia mecánica

superficial de la roca tratada y (3) formar un recubrimiento cohesionado capaz de adherirse al sustrato pétreo tratado.

El producto que se puede aplicar sobre el sustrato pétreo por pulverización, brocha, rodillo, inmersión, ascenso capilar u otro método es capaz de polimerizar espontáneamente en su
5 superficie y sus poros, formando un gel compuesto silicio-titanio con capacidad auto-limpiante.

La solución coloidal de partida contiene un oligómero de silicio, partículas coloidales de titanio y una amina primaria en una proporción, respecto al precursor del silicio, superior a su concentración micelar crítica (cmc).

Esta síntesis presenta varios aspectos innovadores respecto a nuestras patentes anteriores. En
10 primer lugar, se desarrolla un material compuesto silicio-titanio a partir de un precursor polimérico de silicio y partículas de titanio coloidal. En segundo lugar, la concentración de la amina se ha aumentado diez veces con respecto a la concentración propuesta en patentes anteriores. Dos razones han originado este aumento:

(1) La inestabilidad de las partículas de titanio en la solución de partida obliga a acelerar el
15 proceso de gelificación, incrementando la cantidad de n-octilamina, que actúa como catalizador en la transición sol-gel.

(2) En trabajos anteriores, el surfactante se añadía a una concentración muy inferior (por debajo de su cmc) porque se producía una rápida evaporación del etanol presente en el sol, incrementándose, de forma significativa, la concentración del surfactante. En este
20 caso, la evaporación de la solución coloidal es mínima porque no se han añadido disolventes, requiriéndose, por tanto, una concentración superior de n-octilamina para lograr una reducción de la presión capilar hasta un valor que evite la formación de fracturas.

En tercer lugar, es importante resaltar que el material objeto de esta patente no contiene
25 ningún disolventes orgánico volátil (VOCs). Por tanto, se evita la contaminación ambiental que produce la evaporación de estos compuestos durante la fase de aplicación en el edificio pétreo.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGURA 1.- Esquema de las síntesis realizadas en el laboratorio.

30 **FIGURA 2.-** Perfiles de difracción de Rayos X de los xerogeles objeto de estudio.

FIGURA 3.- Espectros FTIR de los xerogeles objeto de estudio.

FIGURA 4.- Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los xerogeles objeto de estudio.

FIGURA 5.- Distribución de diámetro de poros, según modelo BJH, para los geles evaluados.

FIGURA 6.- Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de las películas objeto de estudio.

FIGURA 7.- Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de la superficie pétreo antes y después de los tratamientos.

FIGURA 8.- Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de la superficie pétreo después del test de adhesión. La parte izquierda de cada superficie corresponde a la parte no ensayada y la parte derecha a la superficie donde se realizó el test. Los espectros EDX son incluidos en el lateral de cada una de las superficies evaluadas.

FIGURA 9.- Valores medios de resistencia a la perforación de la roca sin tratar y después de la aplicación de los productos seleccionados, en función de la profundidad de penetración.

FIGURA 10.- Evolución de la variación de color de las manchas de azul de metileno sobre superficies pétreas tratadas en función del tiempo de exposición a la luz ultravioleta.

15 **MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION.**

La síntesis del producto, objeto de la presente invención, incluye las siguientes etapas: En primer lugar, el oligómero de silicio se mezcla con la amina primaria, añadiéndose a continuación las partículas coloidales de dióxido de titanio. Todo el proceso de mezcla se realiza mediante agitación ultrasónica, manteniéndose dicha agitación durante diez minutos. El oligómero de silicio puede ser TES40 WN (Wacker) y la amina utilizada en la síntesis, n-octilamina. Respecto a las concentraciones requeridas de cada componente en la solución coloidal de partida, mencionar que si el precursor polimérico es TES 40 WN de Wacker y la amina primaria n-octilamina, la concentración de surfactante en la solución coloidal inicial debe ser 0.22 M o superior, siendo la concentración micelar crítica de dicho surfactante en torno a 0.0065 M. Para concentraciones inferiores de n-octilamina, se produce la agregación de P25 antes que la transición sol-gel ocurra.

En el caso del dióxido de titanio, si las partículas son Aeroxide P25 de Evonik, su proporción en la solución coloidal debe ser igual o inferior al 2% p/v. Para concentraciones superiores se produce un incremento significativo de viscosidad que impide la penetración de la solución en la estructura porosa de la roca.

La siguiente etapa del proceso, es la impregnación del material a tratar con el sol preparado. El producto puede penetrar en el sustrato por impregnación de la superficie mediante pulverización o bien, por aplicación mediante un cepillo o brocha. En el caso de objetos de tamaño reducido, por inmersión en un tanque que contenga el sol, o bien por ascenso capilar mediante el contacto superficial del producto y la cara inferior del objeto. Tras la impregnación,

se produce la polimerización por condensación del oligómero de silicio, originándose un composite silicio-titanio.

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle, las ventajas del producto objeto de patente frente a otros materiales, se describen resultados obtenidos en un nuestro laboratorio de investigación. En concreto, en el ejemplo 1 se describe el procedimiento de síntesis y se realiza la caracterización de los materiales sintetizados, en los que se varió la proporción de partículas coloidales de titanio respecto a la solución entre 0 y 2% p/v.

En el ejemplo 2, los mismos materiales son aplicados sobre una roca caliza, realizándose una evaluación de su capacidad de adherencia al sustrato y su eficacia como consolidante, auto-limpiante e hidrofugante.

Con objeto de establecer comparaciones con otros productos, se sintetizó otra serie de geles compuestos silicio/titanio, utilizando ácido fosfórico como catalizador. Además, se prepararon dispersiones en agua de las partículas de titanio. En ambos casos, se utilizaron las mismas proporciones de titanio (0, 0.5, 1 y 2% p/v)

15 **EJEMPLO 1**

Se mezcló TES40 WN (en adelante "TES40"), fabricado por Wacker y constituido por oligómeros de silicio con la amina primaria, n-octilamina. La proporción de octilamina respecto a TES40 fue 0.37% (v/v). A continuación, se añadieron las partículas de dióxido de titanio coloidal Aeroxide TiO₂ P25, comercializadas por Evonik (en adelante "P25"). Su diámetro medio de partícula es 21 nm y su superficie específica es 50±15 m²/g. La proporción de P25 respecto a TES40 se varió de acuerdo con las siguientes proporciones: 0, 0.5, 1 y 2% (p/v). Los cuatro soles preparados fueron sometidos a agitación por ultrasonidos (potencia 125 W/cm³) durante 10 minutos. Estos productos fueron denominados UCATiO seguido por un número que indica la proporción de titanio en el sol.

25 Con objeto de establecer comparaciones con otros materiales con propiedades auto-limpiantes, se prepararon otras dos series de soles en las que se varió la concentración de titanio en la misma proporción que en la serie UCATiO.

En concreto, en la primera serie se prepararon dispersiones de P25 en agua, variando la proporción de titanio entre 0 y 2% (p/v). La mezcla se realizó por simple agitación manual.

30 Por último, se sintetizó otra serie de soles que contienen TES40 y ácido fosfórico como catalizador en una relación del catalizador respecto a la solución coloidal de 0,18% (v/v). La proporción de P25 se varió en la misma proporción que en síntesis anteriores y la mezcla fue sometida a agitación por ultrasonidos. Estos productos se denominaron UCATiP.

En La Figura 1 se incluye un esquema resumiendo las síntesis realizadas en nuestro laboratorio.

Con objeto de comprobar si la viscosidad de los soles sintetizados es adecuada para su aplicación sobre rocas, se realizó su medida utilizando un viscosímetro rotacional de Brookfield (modelo DV-II+ con adaptador UL/Y). La temperatura del experimento fue 25°C. Además, se midió la viscosidad de las diferentes dispersiones de P25 en etanol. En la Tabla 1 se presentan los valores de viscosidad obtenidos.

Según la literatura (Fujishima A et al J. Photochem. Photobiol. C: Photchem. Rev. 1, 1, 2000), las dispersiones de partículas de titanio coloidales en agua presentan un comportamiento pseudo-plástico. Sin embargo, las tres dispersiones de P25 preparadas en nuestro laboratorio muestran una conducta newtoniana, como consecuencia de su baja concentración en titanio (entre 0 y 2% p/v). No obstante, es importante mencionar que las tres dispersiones de P25 evaluadas experimentaron agregación y posterior floculación de las partículas coloidales después de 1 o 2 horas, confirmando la inestabilidad de las dispersiones de partículas P25.

Tabla 1

Sample	Viscosity (mPa·s)	S _{total} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	Pore size (nm)
P25-0.5	2.70			
P25-1	2.73	59	0.39	28.0
P25-2	2.75			
UCATiP-0	5.25	267	0.22	3.8
UCATiP-0.5	5.32	220	0.23	3.8
UCATiP-1	5.45	259	0.23	3.8
UCATiP-2	5.50	249	0.18	3.8
UCATiO-0	5.30	231	0.39	6.3
UCATiO-0.5	5.54	255	0.31	7.6
UCATiO-1	5.68	180	0.69	13.4
UCATiO-2	5.82	220	0.59	13.0

Respecto a los soles UCATiO y UCATiP, ambas series mostraron una conducta newtoniana en el rango evaluado. Por tanto, los valores de viscosidad fueron, en todos los casos, calculados como pendiente de la curva esfuerzo cortante frente al gradiente de velocidad. En las dispersiones P25 se observó un ligero incremento en el valor de viscosidad según aumenta la concentración de partículas P25. En las dos series de soles silicio-titanio, se produjo un incremento lineal de viscosidad al aumentar la proporción de partículas en el sol. No obstante, los valores de viscosidad, incluso para concentraciones de 2%p/v, no superaron los valores obtenidos para típicos consolidantes comerciales (2-6 mPa.s). Este hecho sugiere que todos los soles sintetizados en este estudio penetran, de forma similar a los productos comerciales, en la estructura porosa de las rocas tratadas. A este respecto mencionar que no se evaluaron soles con mayor proporción titanio/silicio, observándose un aumento significativo de la viscosidad de la solución que impide su penetración en la estructura porosa de la roca. Como ejemplo, mencionar que la viscosidad de una solución con 3%p/v de P25 presenta una viscosidad de 11 mPa·s y la viscosidad de una solución con 4%p/v de las mismas partículas asciende a 14 mPa·s.

A continuación, todos los soles preparados en el laboratorio se depositaron como una película, mediante una pipeta pasteur, sobre placas Petri de plástico. La gelificación, que ocurrió en un tiempo aproximado de 24 horas, originó, en todos los casos, geles homogéneos. La formación de geles compuestos silicio-titanio homogéneos confirma que las partículas de dióxido de titanio se mantienen estables en la solución de TES40 durante el tiempo que dura el proceso de transición sol-gel. Nosotros explicamos esta estabilidad como una consecuencia de un fenómeno de repulsión electrostática entre las partículas coloidales. La adición de un catalizador ácido (ácido fosfórico) en la serie UCATiP o de un catalizador básico (n-octilamina) en la serie UCATiO origina un cambio en el pH de los soles hacia valores alejados del punto isoelectrónico de las partículas P25 (6.5 en agua). Por esta razón, se producen repulsiones electrostáticas entre partículas que evitan su floculación. En un trabajo previo, Kosmulski M et al. (J. Phys. Chem. C, 113, 12807, 2009) estabilizaron partículas P25 en diferentes disolventes orgánicos por adición de un ácido (ácido fosfórico) o de una base (triethylamina).

Los geles se secaron en condiciones de laboratorio (20°C y 60% de humedad), realizándose su caracterización mediante los ensayos descritos en los párrafos siguientes.

La presencia de dióxido de titanio cristalino en los xerogeles, responsable de la actividad fotocatalítica, se determinó mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Bruker D8 advance. Los perfiles de difracción obtenidos (Figura 2) muestran la presencia de silicio amorfo sin estructura ordenada y de titanio cristalino en forma anatasa (Bickey R et al., J. Solid State Chem., 92, 178, 1991). Como cabría esperar, la intensidad de los picos de anatasa se incrementa, para las dos series de geles evaluadas, al aumentar el porcentaje de partículas de titanio.

Para identificar los enlaces presentes en los geles, se realizaron ensayos de Espectroscopía de Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), mediante un equipo Vertex 70 de Bruker en modo reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros se muestran en la Figura 3. Con objeto de evaluar la presencia de octilamina residual en los geles UCATiO, se obtuvieron FTIR espectros a dos intervalos de tiempo diferente después de la síntesis: 1 mes (t1) y 8 meses (t2). Todos los espectros obtenidos presentan las bandas características de los geles de silicio. En concreto, se identifican los enlaces Si-O-Si, localizados a 800 y 1080 cm^{-1} y la banda típica de Si-OH (960 cm^{-1}). Además, se identifica una banda ancha (3400 cm^{-1}) que corresponde a la interacción, por puentes de hidrógeno, entre grupos silanoles y agua molecular. Finalmente, aparece un pico a 1300 cm^{-1} que puede ser asociado a la vibración de CH₂ (Fidalgo A & Ilharco L M, J. non-Cryst. Solids, 347, 128, 2004). La presencia de grupos CH₂ en las dos series de geles evaluadas, se explica por la presencia de grupos etoxi, procedentes del oligómero de silicio sin hidrolizar. La mayor intensidad de este pico en los geles de octilamina podría explicarse por la presencia de CH₂ de la octilamina en esta serie de geles. Finalmente, mencionar que la intensidad de las bandas Si-O-Si, significativamente mayor en los geles de

octilamina, pone de manifiesto un mayor grado de gelificación en estos materiales que en los que contienen ácido fosfórico. Las imágenes de Microscopía de Barrido comentadas en un párrafo posterior constatan esta hipótesis

- Por otra parte, mencionar que en los espectros de UCATiO, obtenidos un mes después de la síntesis, se aprecian tres picos asociados a la presencia de octilamina. En concreto, 1400 cm^{-1} correspondiente al enlace C-N, 2800 y 1440 cm^{-1} asociados a la vibración del enlace C-H (Mosquera MJ et al. Langmuir, 26, 6737, 2008). Después de 8 meses, estos picos desaparecen, prácticamente, en todos los espectros obtenidos. Este hecho constata que la n-octilamina se ha eliminado por simple exposición de los geles a las condiciones de laboratorio.
- Respecto a los enlaces Si-O-Ti que podrían aparecer en los materiales como consecuencia de un proceso de co-condensación entre el gel de sílice y las partículas de dióxido de titanio, mencionar que dicho pico, que debería situarse a 930 cm^{-1} , no puede ser visible en el espectro por un posible solapamiento con la banda correspondientes al enlace Si-OH, localizada a la misma longitud de onda (Tellez L et al. J. Mater. Sci. 38, 1773, 2003).
- Las propiedades texturales de los geles se evaluaron mediante fisorción de nitrógeno, utilizando un aparato Autosorb IQ de Quantacrome Instruments. En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción-desorción y en la Figura 5, las distribuciones de diámetro de poro obtenidas, utilizando el modelo BJH. Los datos de superficie específica, volumen poroso y diámetro de poro se muestran en la Tabla 1. Con objeto de establecer una discusión sobre el efecto de las partículas de P25 en las propiedades texturales de los geles, se realizó el ensayo de fisorción de nitrógeno sobre el producto comercial P25, obteniéndose una isoterma tipo IV con histéresis H1, típica de un material formado por agregación de partículas coloidales (diámetro de poro de 28 nm).

- La adición de partículas P25 a los geles de silicio produce una reducción significativa de su diámetro de poro respecto al que posee P25, como consecuencia de la integración de las partículas en el gel sílice. En el caso de los geles UCATiP, el volumen poroso disminuye mientras los geles UCATiO aumentan su volumen poroso como consecuencia de la acción de la n-octilamina, como se comenta en el párrafo siguiente.

- Respecto a la estructura porosa de estos materiales, mencionar que los geles que contienen ácido fosfórico (UCATiP) presentan isotermas tipo I, correspondiente a materiales microporosos, con una ligera histéresis, característica de una isoterma tipo IV (material mesoporoso). Según se aprecia en la Figura 5, estos materiales muestran una distribución de poros localizada en el límite entre zona micro- y mesoporosa. Todos los geles UCATiO muestran isotermas tipo IV, típicas de materiales porosos según la clasificación IUPAC, exhibiendo una histéresis tipo H1, caracterizada por ramas de adsorción y de desorción prácticamente verticales y paralelas entre sí. En general, este tipo de histéresis es asociada a

materiales formados por partículas esféricas, con una distribución de poro uniforme y elevada conectividad entre poros (Kruk, M & Jaroniec M, Chem. Mater., 13, 3169, 2001).

Respecto al volumen poroso, mencionar que es inferior, en toda la serie UCATiP, a los volúmenes obtenidos para los geles de octilamina, confirmando el papel desempeñado por este
5 surfactante en la formación de la red porosa del gel. Además, la octilamina origina un incremento de tamaño de poro respecto a los geles que no contienen este surfactante.

La inclusión de P25 en los geles UCATiP no produjo diferencias significativas, respecto al gel sin partículas, en su volumen y distribución de poros mientras en los geles UCATiO, se aprecia un incremento en su volumen poroso y su diámetro de poro, según se aumenta la proporción
10 de dióxido de titanio coloidal en los geles correspondientes a esta serie, no observándose diferencias entre los dos geles con proporciones superiores de P25 (1 y 2%) de titanio coloidal. Estos resultados nos permiten constatar que la n-octilamina genera poros con un diámetro en torno a 6 nm, que se duplica (13 nm) cuando las partículas P25, que poseen un diámetro de 21 nm, se integran en la estructura del gel. La forma de la histéresis de las isotermas, tipo H1,
15 para toda la serie, pone de manifiesto la formación de un gel de sílice ramificado y formado por una red de partículas en el que se integran, de forma homogénea, las partículas de dióxido de titanio.

La Figura 6 muestra imágenes de Microscopía electrónica de Barrido de las películas de los geles objeto de estudio, obtenidas mediante un Microscopio Quanta 200 de JEOL. A la
20 magnificación evaluada, se aprecian significativas diferencias en la morfología de las dos series de geles sintetizados. En concreto, los geles de octilamina forman una película continua y homogénea mientras los geles de ácido fosfórico forman una especie de agregado particular en el que se aprecia una clara discontinuidad en los geles sintetizados. Los espectros de FTIR (Figura 3), que muestran una mayor intensidad de los picos Si-O-Si en los geles de octilamina y
25 por tanto un mayor grado de gelificación, confirman esta hipótesis.

EJEMPLO 2

Los productos sintetizados y caracterizados en el ejemplo 1 se aplicaron sobre una roca caliza de elevada pureza (98.5% de carbonato cálcico) con objeto de evaluar la eficacia consolidante y auto-limpiante de los materiales objeto de estudio. Los productos fueron aplicados por pulverización hasta alcanzar la saturación sobre probetas de la roca con dimensiones 5X5X2 cm. Los valores de consumo y materia seca obtenidos se reúnen en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Sin tratar	P25-0.5	P25-1	P25-2
Consumo (%w/w)	-----	2.09±0.44	2.30±0.59	2.55±0.54
Residuo (%w/w)	-----	0.04±0.02	0.05±0.03	0.05±0.02
Muestra	UCATiP-0	UCATiP-0.5	UCATiP-1	UCATiP-2
Consumo (%w/w)	1.31±0.29	1.43±0.39	1.28±0.24	1.15±0.36
Residuo (%w/w)	0.89±0.17	1.13±0.31	1.07±0.20	0.93±0.30
Muestra	UCATiO-0	UCATiO-0.5	UCATiO-1	UCATiO-2
Consumo (%w/w)	1.43±0.09	2.48±0.32	1.58±0.19	1.70±0.29
Residuo (%w/w)	1.05±0.06	1.78±0.23	1.15±0.14	1.31±0.23

El porcentaje de materia seca de las dispersiones de P25 en agua es significativamente inferior al que poseen los soles sintetizados en nuestro laboratorio. Este comportamiento se asocia a la sedimentación de las partículas P25 sobre la superficie pétreo mientras los soles penetran en la estructura porosa de la roca, gelificando en sus poros, e incrementando por tanto, el porcentaje final de materia seca. Desde un punto de vista comparativo entre geles, el residuo de los geles UCATiO fue ligeramente superior que el obtenido para los geles UCATiP.

La Figura 7 muestra fotografías, obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Microscopio Quanta 200 de JEOL), de las superficie pétreo antes y después de la aplicación de los productos. Las dispersiones P25 y los geles con ácido fosfórico forman películas completamente fracturadas sobre las rocas pétreas mientras los geles con octilamina originan películas homogéneas y libres de fracturas que se integran en la estructura porosa de la roca.

Este hecho confirma que la octilamina es capaz de disminuir la presión capilar del gel durante su etapa de secado hasta un valor suficientemente bajo para evitar la formación de fracturas. Esta reducción de la presión capilar se debe a dos razones: (1) disminución de la tensión superficial del sol. (2) Aumento del radio de poro del gel, como se demuestra en los resultados
5 obtenidos por fisiorción de nitrógeno. El papel desempeñado por la n-octilamina para evitar la formación de fracturas, se discute con más detalle en publicaciones anteriores de nuestro grupo (Mosquera, M J et al. Langmuir 2008, 24, 2772; Mosquera, MJ et al. Langmuir 2010, 26, 6737).

El grado de adhesión de los productos sobre el sustrato pétreo se determinó mediante un test
10 de adherencia, utilizando una cinta Scotch Magic (3M), según metodología previamente descrita por otros autores (Ling L et al. Langmuir, 25, 3260, 2009; Ding, Z et al. Langmuir, 25, 9648, 2009). Las superficies pétreas tratadas fueron sometidas en una mitad de su superficie al test de adherencia mientras la otra mitad se mantuvo sin cambios. Dicho test consistió,
15 simplemente, en la colocación de la cinta sobre la superficie pétrea para, a continuación, ser extraída de forma manual, ejerciendo en todos los casos una presión similar. Los cambios en la superficie de la roca, se evaluaron por visualización al Microscopio Electrónico de Barrido (Quanta 200 de JEOL), operando en modo de bajo vacío. Además, se registraron los
20 correspondientes espectros de rayos X (EDX) en las zonas visualizadas. Las imágenes obtenidas y sus correspondientes espectros EDX se muestran en la Figura 8. Como Rao K et al. (Appl. Catal. B Environ. 49, 248, 2004), las películas de partículas P25, prácticamente, desaparecen después del test de adhesión. Los datos de EDX confirman esta hipótesis ya que
no se observan los picos correspondientes al titanio, después del test de adhesión, en los espectros de P25-0.5 y P25-1. En el caso de la película P25-2, la intensidad del pico se reduce significativamente después del test.

25 La adherencia de los geles de UCATiP es superior a las partículas P25. No obstante, los resultados de EDX muestran una significativa reducción del porcentaje de titanio después del test. Respecto a la proporción de calcio (procedente del sustrato pétreo) se observa un significativo incremento después del test debido a la desaparición de la película superficial de gel que no contiene calcio. En el caso de las dispersiones de P25 la proporción de calcio no
30 aumenta después del test de adhesión porque las partículas de titanio no forman un recubrimiento homogéneo sobre la superficie y por tanto, el carbonato cálcico presenta en la roca puede ser, perfectamente, identificado antes del test de adhesión.

En las superficies tratadas con geles UCATiO, la proporción de titanio, prácticamente, no es modificada por el test de adherencia. Además, en las imágenes de microscopía electrónica no
35 se observan cambios significativos de la morfología superficial después del test de adherencia mientras los cambios experimentados por las superficies tratadas con P25 y geles UCATiP después de dicho test resultan evidentes. Por tanto, estos resultados nos permiten concluir que

los geles sintetizados en presencia de octilamina presentan una adherencia al sustrato pétreo que no existe en los otros productos evaluados.

La eficacia consolidante de los productos sobre el sustrato pétreo se evaluó utilizando un microtaladro, capaz de determinar la resistencia de la roca en función de la profundidad de perforación, denominado "drilling resistance measurement system (DRMS)", suministrado por Synth Technology. En este estudio, se emplearon brocas de 4.8 mm de diámetro con una velocidad de rotación de 200 rpm y velocidad de penetración de 10 mm/min. Los perfiles de perforación obtenidos se muestran en la Figura 9. Las dispersiones de P25 y los geles de ácido fosfórico no produjeron ningún incremento en la resistencia mecánica de la roca. En el caso de los geles de octilamina, se aprecia un incremento significativo de dicha resistencia hasta 4 mm de penetración. Estos datos ponen de manifiesto que los geles UCATiO gelifican en la estructura porosa de la roca, incrementando su resistencia mecánica. Desde un punto de vista comparativo entre los geles con octilamina, mencionar que la adición de partículas de dióxido de titanio, en diferentes proporciones al sol, no modifica el efecto consolidante del producto, excepto en los geles con mayor proporción de titanio que se aprecia una ligera reducción de la resistencia mecánica de la roca. Por tanto, se puede concluir que es el gel de silicio, en el que se integran las partículas de titanio, responsable del efecto consolidante del producto. En el caso de los geles que contienen ácido fosfórico, la formación de un gel discontinuo constituido por agregados evita, con toda probabilidad, que posea efecto consolidante.

La eficacia auto-limpiante de los productos fue evaluado mediante un test diseñado y aplicado, previamente por Tatsuma T et al. (J. Phys. Chem. B 103, 8033, 1999) y por Fretwell R & Douglas P (J. Photochem Photobiol. A: Chem 143, 229, 2001). Para ello, 1 ml una de disolución de azul de metileno en etanol (10 mM) fue depositado sobre las superficies pétreas mediante una pipeta pasteur. Las manchas se dejaron secar, en condiciones de laboratorio, hasta peso constante. A continuación, las probetas fueron irradiadas con luz ultravioleta a 365 nm en una cámara Vilber Lourmat CN1.5.CL que contiene dos tubos de 15 Watios de potencia cada uno. La distancia entre muestras y tubos fue de aproximadamente 20 cm. Las variaciones de color experimentadas por las superficies pétreas fueron registradas, a diferentes tiempos, hasta que el cambio de color se mantuvo constante. Los cambios de color se determinaron utilizando un espectrofotómetro de reflexión para sólidos de Hunterlab con las siguientes condiciones: iluminante C, observador 10° y estándar CIEL*a*b*. La variación de color fue cuantificada mediante el parámetro diferencia de color total (ΔE^*), utilizando el color de la superficie tratada como referencia (Berns R.S., 2000 Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology. Wiley and Sons, Wiley-Interscience Eds. New York, USA). La Figura 10 muestra la evolución del parámetro ΔE^* frente al tiempo de exposición a la luz ultravioleta para las superficies pétreas tratadas con los productos objeto de estudio.

Las superficies tratadas con partículas P25 muestran una cinética de degradación de las manchas de azul de metileno significativamente más rápidas que las obtenidas en los geles silicio/titanio. La reducción de color de la mancha se produce en las primeras 120 horas de exposición a la luz ultravioleta, presentando una cinética similar para las diferentes concentraciones de partículas evaluadas. En el caso de las dos series de geles objeto de estudio, la cinética de degradación es más lenta, alcanzándose la estabilidad después de 620 horas de exposición a la radiación ultravioleta. Esta reducción de la cinética fotocatalítica se asocia a la menor proporción de titanio en estos recubrimientos que en las películas constituidas sólo por P25. Además, la inclusión de dichas partículas en una red de silicio podría, también, reducir dicha actividad. Desde un punto de vista comparativo entre geles, mencionar que la serie UCATiO presenta una velocidad de degradación superior a la que poseen los geles UCATiP. Los valores más altos de superficie específica y diámetro de poro que presentan los geles UCATiO respecto a los valores obtenidos para la serie UCATiP (ver datos de fisisorción de nitrógeno) podrían ser responsables de su mayor eficacia como fotocatalizadores.

Respecto a la reducción final de color de la mancha, mencionar que los geles UCATiO presentan valores similares a los obtenidos con las partículas P25, siendo significativamente superiores a los alcanzados por los geles UCATiP. Estos resultados ponen de manifiesto que los productos con octilamina muestran una eficacia autolimpiante superior a la que presentan los geles sintetizados en presencia de ácido fosfórico. Los datos obtenidos nos permiten concluir que los geles compuestos silicio/titanio obtenidos poseen una cinética de degradación del azul de metileno más lenta que la obtenida para rocas tratadas con partículas de óxido de titanio. No obstante, la variación de color final de la mancha de azul de metileno es similar en las superficies pétreas tratadas con P25 que en las que contienen geles UCATiO.

Finalmente, mencionar que existe una ligera reducción de la mancha de azul de metileno en muestras sin tratar como consecuencia de la propia degradación que experimenta este colorante a radiaciones en el rango de radiación 350-520 nm (Mrowetz M et al. J. Phys. Chem. B 45, 17269, 2004). En el caso de los geles de silicio sin partículas de titanio, en los que se aprecia una reducción de la mancha ligeramente superior a la observada en las muestras sin tratar, mencionar que esta desaparición de la mancha puede ser originada por un efecto combinado de un posible efecto hidrofugante del tratamiento (evaluado en el siguiente párrafo de la memoria) que evita la extensión y absorción de la disolución del colorante por parte de la superficie pétreas. la degradación del colorante azul del metileno y el efecto hidrofugante de los geles

Con objeto de comprobar el comportamiento de las rocas tratadas frente al agua, se realizaron medidas del ángulo de contacto estático utilizando un equipo de videomedición modelo OCA 15plus, suministrado por Datsphysic Instruments. Los resultados obtenidos se muestran en la

5 Tabla 3. Teniendo en cuenta que las partículas de dióxido de titanio muestran un carácter hidrófilo y el agua es el principal vehículo de los agentes de deterioro de las rocas (sales solubles, biodeterioro..), la formación de una posible película hidrófila sobre la superficie pétreo, que favorezca la penetración de agua líquida en la estructura porosa de la roca, no es deseable.

Tabla 3

Muestra	Sin tratar	P25-0.5	P25-1	P25-2
Ángulo Contacto (°)	60±9	70±12	65±16	23±4
Absorción Capilar (%w/w)	2.72±0.08	----	----	----
ΔE*	----	0.66 ±0.21	1.57 ±0.85	1.59 ±0.83
Muestra	UCATiP-0	UCATiP-0.5	UCATiP-1	UCATiP-2
Ángulo Contacto (°)	93±2	92±6	98±2	96±5
Absorción Capilar (%w/w)	0.08±0.01	0.08±0.01	0.07±0.01	0.09±0.01
ΔE*	3.66± 0.49	2.68 ±0.31	2.27 ±0.31	1.72 ±0.25
Muestra	UCATiO-0	UCATiO-0.5	UCATiO-1	UCATiO-2
Ángulo Contacto (°)	121±1	118±6	101±6	100±3
Absorción Capilar (%w/w)	0.10±0.00	0.09±0.0	0.11±0.00	0.10±0.02
ΔE*	5.92±1.24	5.34±0.32	4.40±0.19	3.51 ±0.40

10 Como cabría esperar, la superficie pétreo es hidrófila. Las partículas P25 producen, también, superficies hidrófilas con valores de ángulos estáticos similares a la muestra sin tratar, excepto la película con mayor proporción de P25 que presenta una significativa reducción del ángulo de contacto (en 30°). Esta reducción permite suponer que sólo la dispersión con mayor proporción de partículas origina una película continua sobre la superficie pétreo. Además, estos datos ponen de manifiesto el conocido carácter hidrófilo de las películas de P25.

15 En el caso de los geles UCATiP y UCATiO, los valores de ángulos de contacto estático obtenidos muestran un comportamiento hidrófobo, siendo superiores los valores obtenidos para los geles de octilamina. Como demostrado previamente, los geles UCATiO forman películas homogéneas, continuas y libres de fracturas sobre la superficie pétreo mientras los geles de ácido fosfórico muestran cierta discontinuidad y fracturas que, obviamente, reducen la hidrofobicidad de la película. Desde un punto de vista comparativo entre los geles con
 20 octilamina, mencionar que el incremento gradual de partículas P25 produce una reducción progresiva en el valor de ángulo de contacto obtenido.

Estos resultados ponen de manifiesto que la adición de partículas de óxido de titanio a un precursor de silicio produce un gel compuesto silicio-titanio que dota a la roca de carácter hidrofugante, impidiendo la penetración de agua líquida en la estructura porosa de la roca. A
 25 este respecto, mencionar que la rugosidad de la roca caliza evaluada contribuye a incrementar los valores de los ángulos de contacto de las superficies pétreas tratadas (Illescas, JF & Mosquera MJ J. Phys Chem C, aceptado 2011).

Con objeto de corroborar este comportamiento hidrófobo, se determinó el porcentaje de absorción de agua por capilaridad, según procedimiento estandarizado (UNE-EN 1925; *Natural Stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity*. AENOR, 1999). Los valores máximos de agua absorbida se muestran en la Tabla 3. En el caso de las superficies pétreas tratadas con P25 no fue posible realizar este ensayo de absorción porque el agua arrastra las partículas P25. Los resultados obtenidos (próximos a cero) confirman que las superficies tratadas con los geles evitan la penetración de agua líquida en el interior de los poros de la roca.

Finalmente, se evaluaron los posibles cambios cromáticos inducidos por los por los tratamientos mediante medida del parámetro ΔE^* , de acuerdo con el procedimiento comentado previamente. Como se aprecia en la Tabla 3, los valores de ΔE^* obtenidos para las películas P25 y las formulaciones UCATiP fueron inferiores o iguales a 3, y por tanto no perceptibles al ojo humano. En el caso de los geles UCATiO, los valores fueron ligeramente superiores, reduciéndose, de forma progresiva, según se incrementa la proporción de óxido de titanio en la mezcla, hasta alcanzar un valor en torno a 3 para el gel que contiene la máxima proporción de partículas. La explicación para este cambio de color se asocia al alto contenido de octilamina en la solución que amarillea ligeramente la roca caliza evaluada, que posee, antes del tratamiento, un color blanco intenso. El aumento de titanio en el gel origina un efecto blanqueante sobre la superficie pétreo que reduce la diferencia cromática observada.

20

MANERA QUE LA INVENCION ES SUSCEPTIBLE DE APLICACION INDUSTRIAL

El producto de la presente invención presenta aplicación industrial como tratamiento de protección de rocas y en general, para protección de cualquier material de construcción de naturaleza porosa. En concreto, el nuevo producto es capaz de incrementar la resistencia mecánica de la roca y formar un recubrimiento cohesionado que se adhiere al sustrato pétreo. Dicho recubrimiento posee actividad fotocatalítica y en consecuencia, presenta efecto auto-limpiante en presencia de luz. Además, este producto es capaz de crea una superficie hidrófoba sobre la roca que impide la penetración de agua líquida en su estructura porosa.

25

REIVINDICACIONES.

1. Producto auto-limpiante, consolidante e hidrofugante para el tratamiento de rocas u otros materiales de construcción de naturaleza porosa que comprende:
 - Un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado.
- 5 • Partículas de dióxido de titanio coloidal.
 - Un tensioactivo no iónico en una concentración superior a su concentración micelar crítica.
2. Producto según reivindicación 1 donde el tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferentemente n-octilamina.
- 10 3. Producto según reivindicaciones 1 y 2, donde la concentración de n-octilamina en la solución coloidal de partida debe ser 0.22 M o superior.
4. Producto según reivindicación 1, donde la concentración de partículas coloidales de dióxido de titanio en el sol, para un diámetro de partícula comprendido entre 20-25 nm, debe ser igual o inferior al 2% p/v.
- 15 5. Procedimiento para la obtención del producto según reivindicaciones 1 a 4 que consiste en mezclar un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado, con n-octilamina y partículas coloidales de dióxido de titanio, sometiendo la mezcla a agitación de ultrasonidos.
6. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para protección de cualquier material de construcción de naturaleza porosa.
- 20 7. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para la protección de rocas.
8. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para incrementar la resistencia mecánica de rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa y formar un recubrimiento cohesionado que se adhiere al sustrato pétreo.
- 25 9. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para proporcionar un efecto auto-limpiante en presencia de luz a rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.
10. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para crea una superficie hidrófoba sobre rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa, que impide la penetración de agua líquida en su estructura.
- 30 11. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para la consolidación, auto-limpieza e hidrofugación de rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.

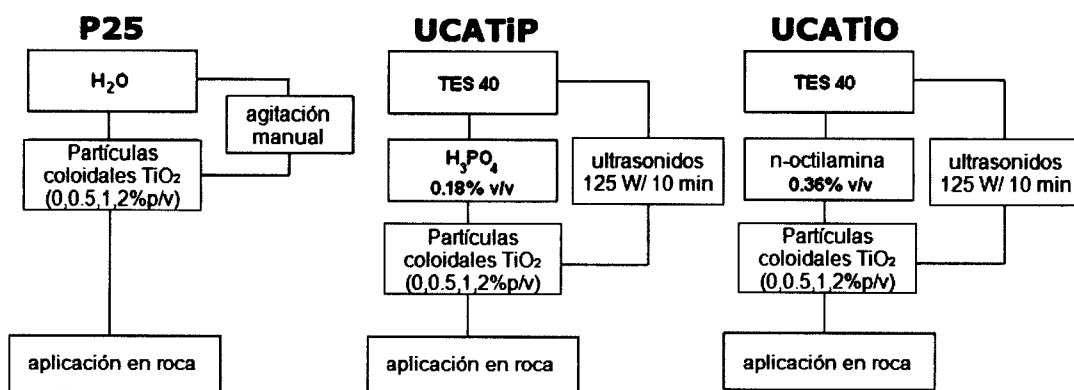


FIGURA 1

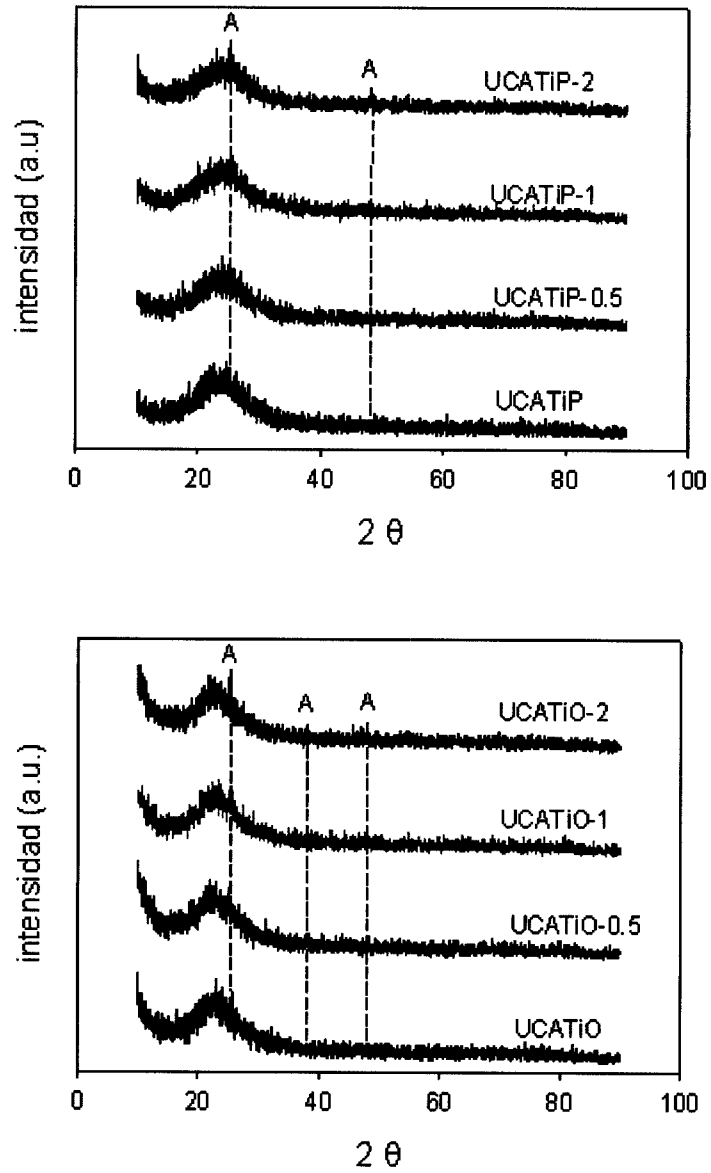


FIGURA 2

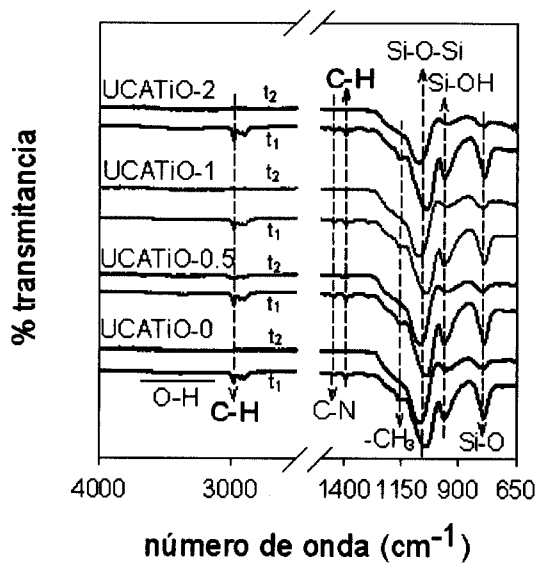
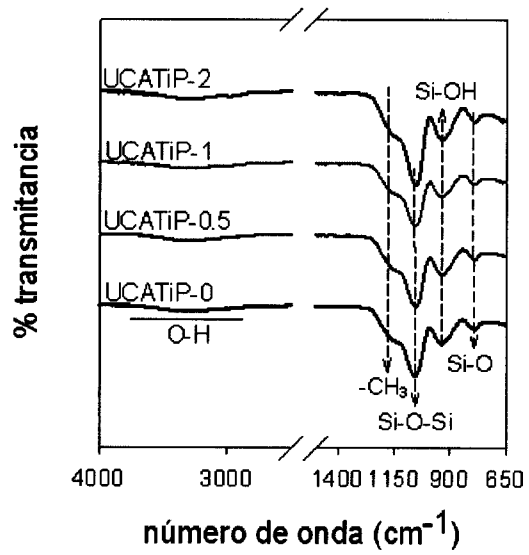


FIGURA 3

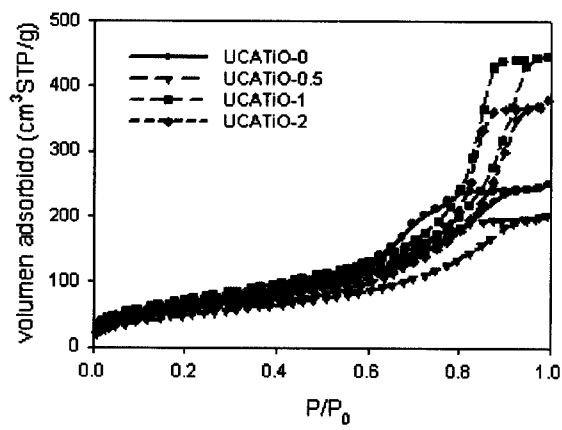
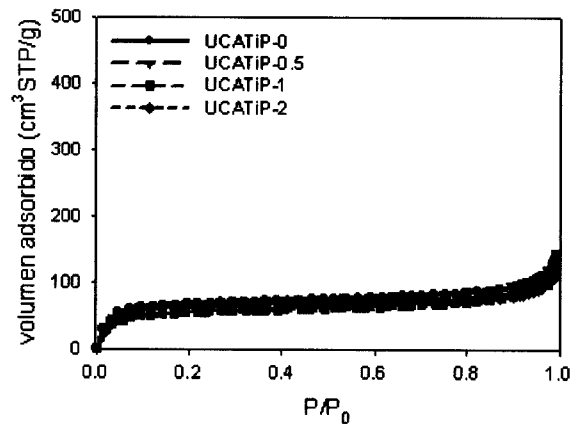
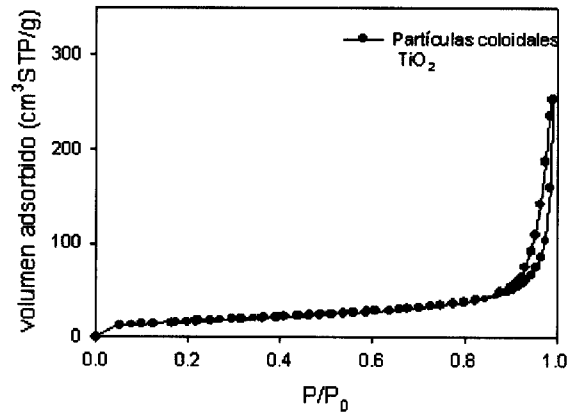


FIGURA 4

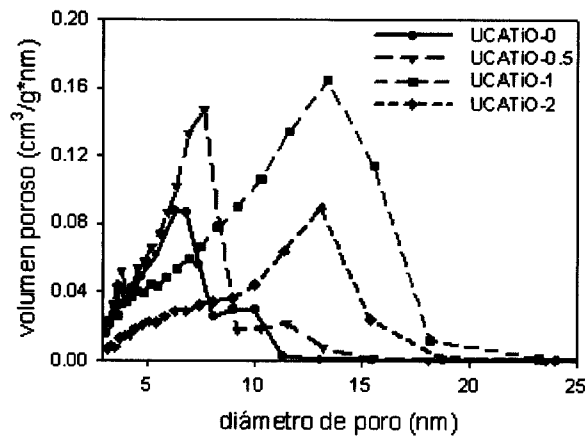
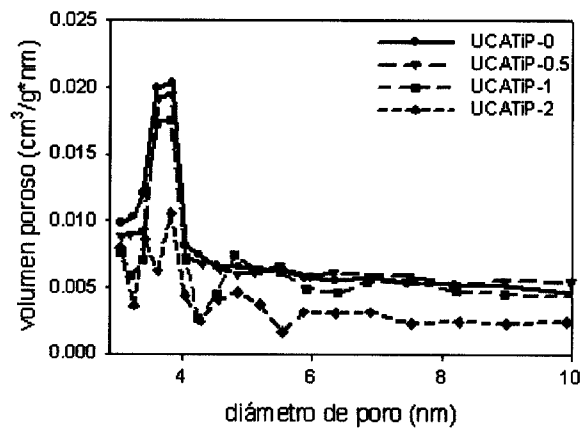


FIGURA 5

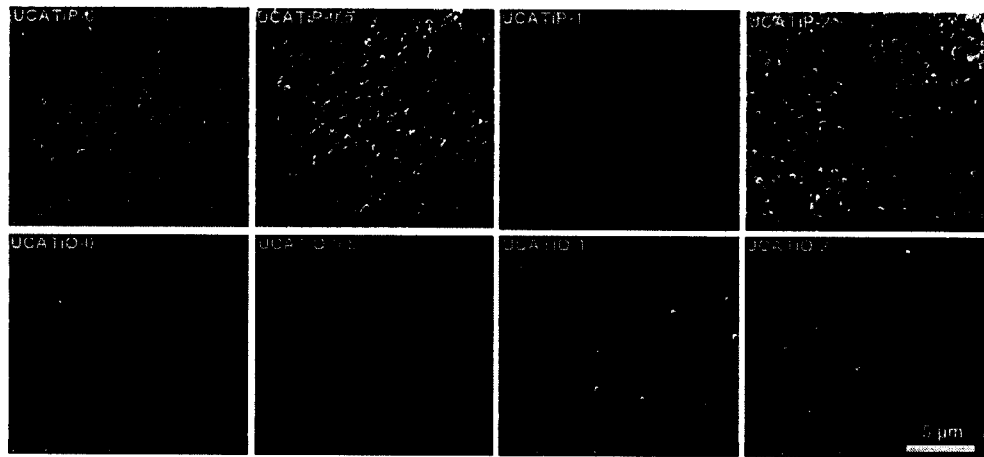


FIGURA 6

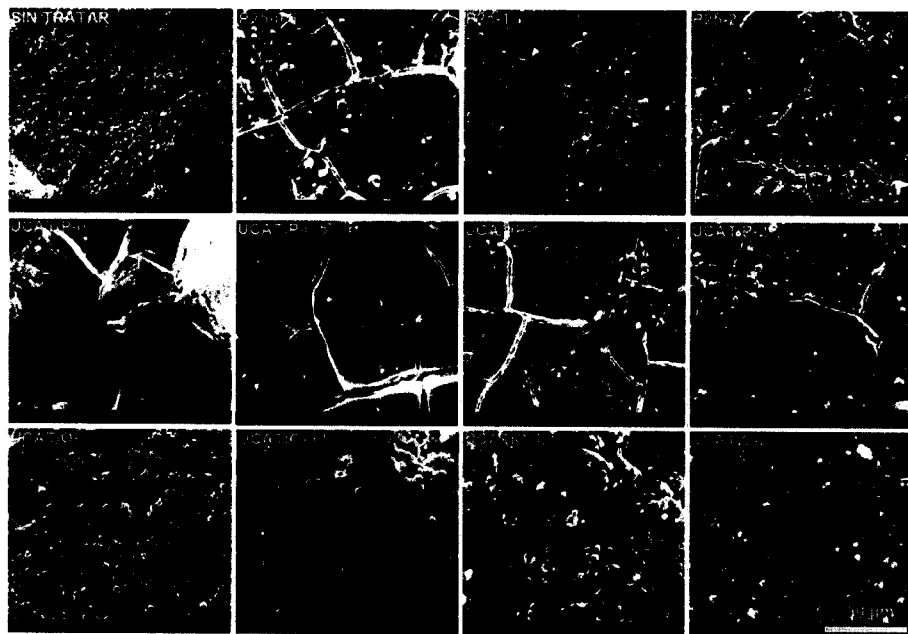


FIGURA 7

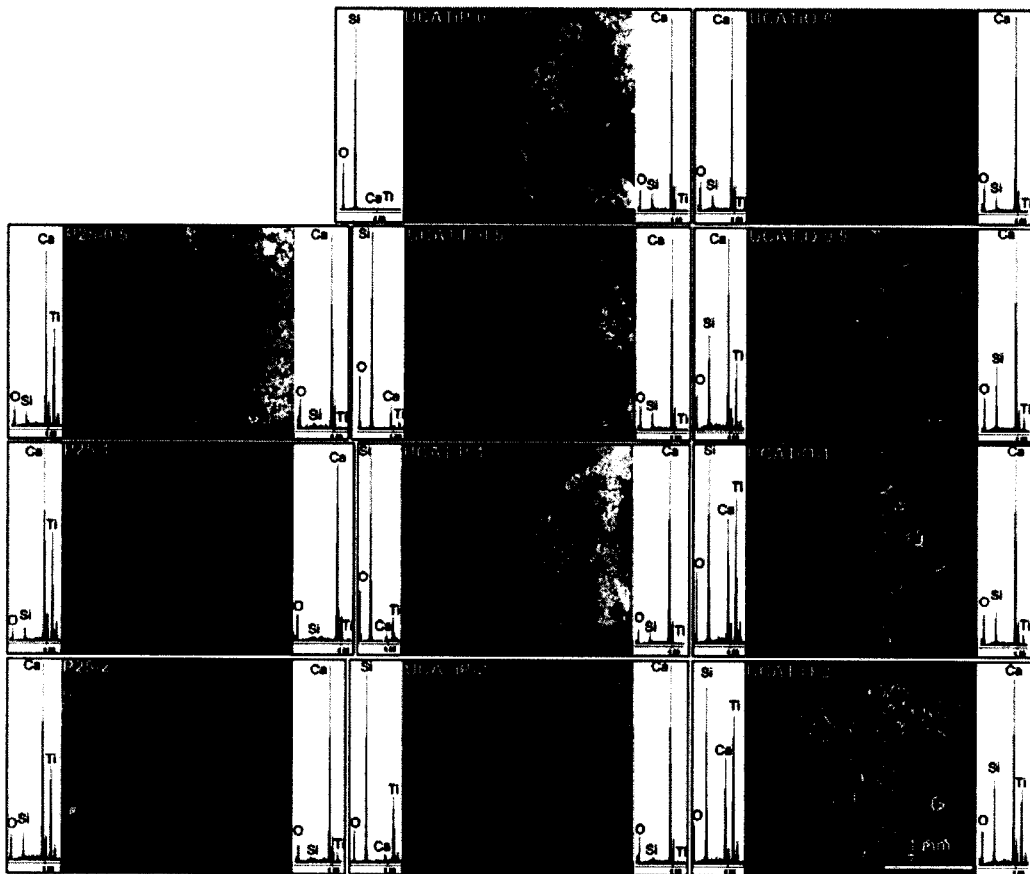


FIGURA 8

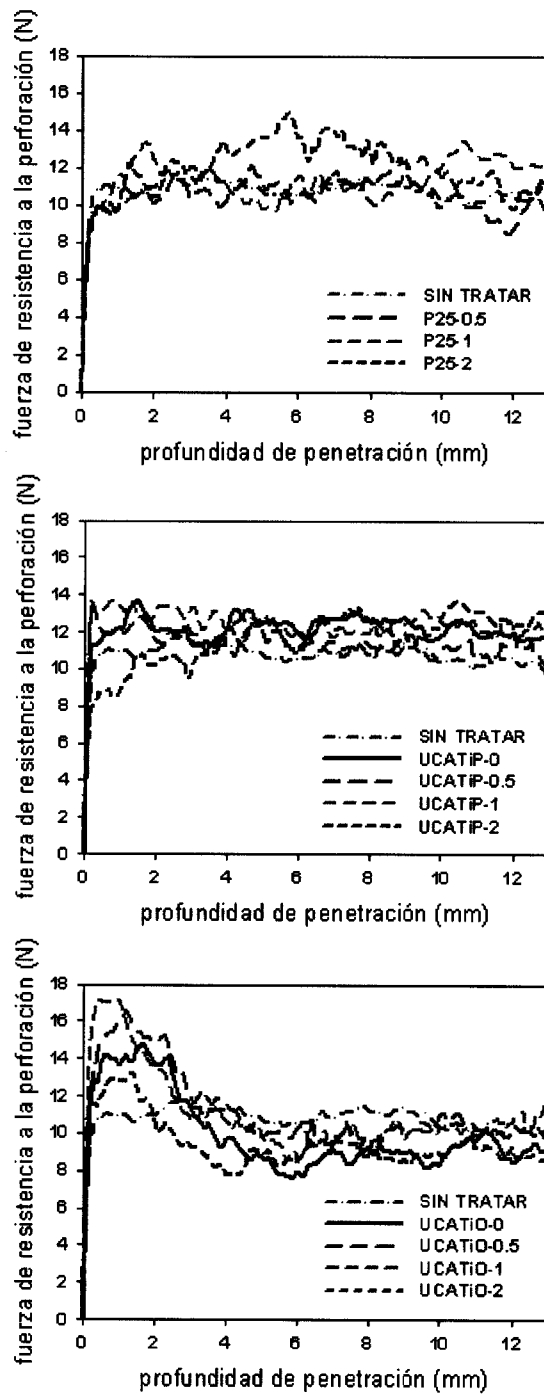


FIGURA 9

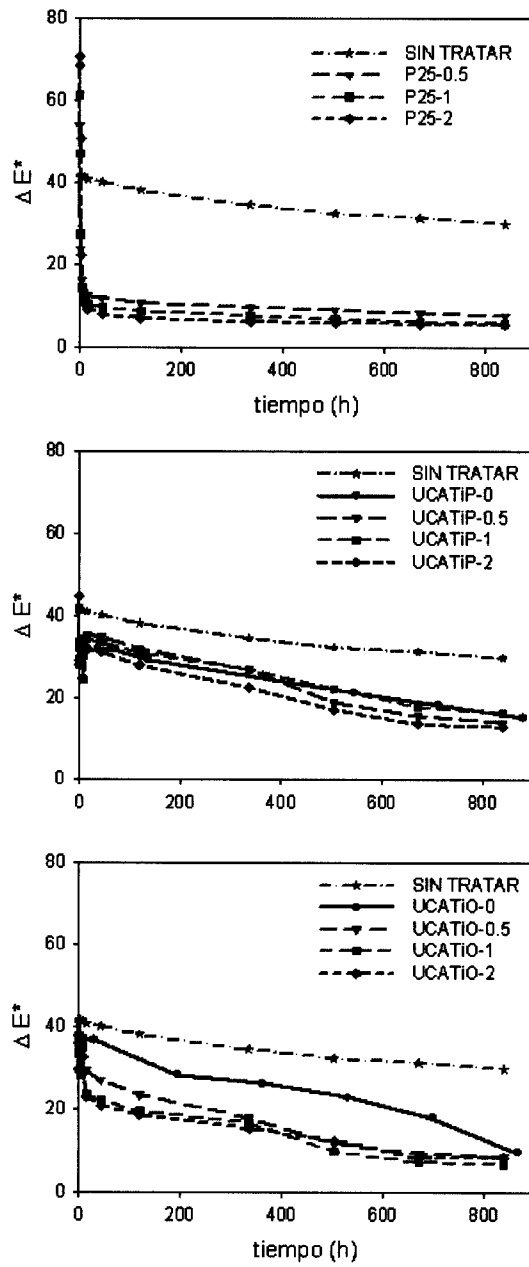


FIGURA 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/000164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2 319 962 T3 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18.05.2009, the whole document.	1
Y	ES 2 265 298 B1 (UNIVERSIDAD DE CÁDIZ) 16.12.2007, the whole document.	1-11
A	ES 2 167 628 T3 (WACKER-CHEMIE GMBH) 16.05.2002, the whole document.	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
13/08/2012

Date of mailing of the international search report
(30/08/2012)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
A. Amaro Roldan

Telephone No. 91 3498413

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2012/000164

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2319962 T3	18.05.2009	WO231062 A CA2423202 AU9651701 A JP2002121486 US2003059624 A US6649273 B EP1325087 AB EP20010977392 CN1501965A CN1322069C TW593601B JP205505636A JP403775B2 AT423821T	18.04.2002 18.04.2002 22.04.2002 23.04.2002 27.03.2003 18.11.2003 09.07.2003 03.10.2001 10.06.2004 20.06.2007 21.06.2004 24.02.2005 23.01.2008 15.03.2009
----- ES 2265298 AB	----- 01.02.2007	EP1921054A EP20060807842 US2008209847A US8097307B	14.05.2008 05.07.2006 04.09.2008 17.01.2012
----- ES 2167628 T	----- 16.05.2002	CA2195918AC PL318491A PL184432B DE19605674A JP9221374A EP0791566AB EP19970102294 HU9700445A HU216909B CZ9603580A CZ292607B KR100234897B AT210107T US6869643B	16.08.1997 18.08.1997 31.10.2002 21.08.1997 26.08.1997 27.08.1997 13.02.1997 28.11.1997 28.10.1999 17.12.1997 12.11.2003 15.12.1999 15.12.2001 22.03.2005
-----	-----	-----	-----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D10/02 (2006.01)

C11D1/825 (2006.01)

C11D3/02 (2006.01)

C11D3/30 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/000164

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C11D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI,

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ES 2 319 962 T3 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18.05.2009, Todo el documento.	1
Y	ES 2 265 298 B1 (UNIVERSIDAD DE CÁDIZ) 16.12.2007, Todo el documento.	1-11
A	ES 2 167 628 T3 (WACKER-CHEMIE GMBH) 16.05.2002, Todo el documento.	1

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
13/08/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
30-AGOSTO-2012 (30/08/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
A. Amaro Roldan
Nº de teléfono 91 3498413

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/000164

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2319962 T3	18.05.2009	WO231062 A	18.04.2002
		CA2423202	18.04.2002
		AU9651701 A	22.04.2002
		JP2002121486	23.04.2002
		US2003059624 A	27.03.2003
		US6649273 B	18.11.2003
		EP1325087 AB	09.07.2003
		EP20010977392	03.10.2001
		CN1501965A	10.06.2004
		CN1322069C	20.06.2007
		TW593601B	21.06.2004
		JP205505636A	24.02.2005
		JP403775B2	23.01.2008
		AT423821T	15.03.2009
-----	-----	-----	-----
ES 2265298 AB	01.02.2007	EP1921054A	14.05.2008
		EP20060807842	05.07.2006
		US2008209847A	04.09.2008
		US8097307B	17.01.2012
-----	-----	-----	-----
ES 2167628 T	16.05.2002	CA2195918AC	16.08.1997
		PL318491A	18.08.1997
		PL184432B	31.10.2002
		DE19605674A	21.08.1997
		JP9221374A	26.08.1997
		EP0791566AB	27.08.1997
		EP19970102294	13.02.1997
		HU9700445A	28.11.1997
		HU216909B	28.10.1999
		CZ9603580A	17.12.1997
		CZ292607B	12.11.2003
		KR100234897B	15.12.1999
		AT210107T	15.12.2001
		US6869643B	22.03.2005
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C11D10/02 (2006.01)

C11D1/825 (2006.01)

C11D3/02 (2006.01)

C11D3/30 (2006.01)