

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 31636 B1** (51) Cl. internationale : **B32B 18/00**

(43) Date de publication :
02.08.2010

(21) N° Dépôt :
32654

(22) Date de Dépôt :
25.02.2010

(30) Données de Priorité :
31.08.2007 US 11/848,972

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/US2008/074876 29.08.2008

(71) Demandeur(s) :
MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, INC., 20 WIGHT AVENUE, SUITE 100 HUNT VALLEY MD 21030 (US)

(72) Inventeur(s) :
MALTBY, Julie, Elizabeth ; BYGOTT, Claire

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE**

(57) Abrégé : L'INVENTION DÉCRIT DES COMPOSITIONS DE REVÊTEMENT DE DÉPOLLUTION, AUTONETTOYANTES QUI COMPRENNENT UN LIANT ORGANIQUE POSSÉDANT, DISPERSÉES DANS CELUI-CI, DES PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUES SENSIBLEMENT SOUS UNE FORME ANATASE QUI ONT UNE TAILLE DE CRISTALLITE MOYENNE COMPRISE ENTRE ENVIRON 1 NM ET ENVIRON 150 NM ET QUI, DE PRÉFÉRENCE, ONT UNE ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE EN PRÉSENCE DE LUMIÈRE VISIBLE. DE MANIÈRE AVANTAGEUSE, LES REVÊTEMENTS DE L'INVENTION NE NÉCESSITENT PAS DE PRÉ-ACTIVATION POUR OBTENIR UNE HAUTE ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE INITIALE VIS-À-VIS DE POLLUANTS DANS L'AIR, TELS QUE DES COMPOSÉS DE NOX.

ABREGE

L'invention décrit des compositions de revêtement de dépollution, autonettoyantes qui comprennent un liant organique possédant, dispersées dans celui-ci, des particules de dioxyde de titane photocatalytiques sensiblement sous une forme anatase qui ont une taille de cristallite moyenne comprise entre environ 1 nm et environ 150 nm et qui, de préférence, ont une activité photocatalytique en présence de lumière visible. De manière avantageuse, les revêtements de l'invention ne nécessitent pas de pré-activation pour obtenir une haute activité photocatalytique initiale vis-à-vis de polluants dans l'air, tels que des composés de NOx.

(VINGT QUATRE PAGES)

**MILLENNIUM INORGANIC
CHEMICALS, INC.**
P. P. SABA & CO., Casablanca

REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

3'2654

DOMAINE DE L'INVENTION

5 [0001] La présente invention concerne des compositions utilisées pour couvrir une surface d'un revêtement photocatalytique. En particulier, l'invention concerne des peintures dépolluantes autonettoyantes comprenant des particules de dioxyde de titane qui ne nécessitent pas d'activation préalable pour obtenir une activité photocatalytique initiale élevée.

CONTEXTE DE L'INVENTION

10 [0002] Les propriétés photocatalytiques du matériau semi-conducteur, le dioxyde de titane, sont dues à la promotion d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction sous l'influence du rayonnement ultraviolet (UV) et du rayonnement ultraviolet proche. Les paires électron-trou réactives créées migrent alors à la surface des particules de dioxyde de titane où les trous oxydent l'eau adsorbée pour produire des radicaux hydroxyles réactifs et les électrons réduisent
15 l'oxygène adsorbé pour produire des radicaux superoxydes, les radicaux étant tous en mesure de dégrader NO_x et les composés organiques volatils (VOCs) dans l'air. En raison de ces propriétés, le dioxyde de titane photocatalytique est employé dans les revêtements et semblables afin d'éliminer les polluants de l'air. De tels revêtements présentent aussi l'avantage d'être autonettoyants étant donné que les salissures (la graisse, le mildiou, la moisissure, les algues, etc.) sont également oxydées à la surface.

25 [0003] En dépit des avantages des présents revêtements en dioxyde de titane photocatalytique, il y a lieu d'introduire des améliorations dans le domaine. En particulier, on constate que l'activité initiale des revêtements conventionnels en dioxyde de titane photocatalytique est faible à moins que le revêtement ne soit pré-activé, comme en lavant à l'eau. Bien que ne souhaitant pas nous limiter à une théorie particulière, on pense que l'étape d'activation est nécessaire pour éliminer de la surface du catalyseur les constituants organiques présents dans la composition de revêtement ou bien pour conférer une surface hydratée aux particules de dioxyde
30 de titane à partir desquelles sont formées des espèces de radicaux réactifs. Toutefois, vu cette étape additionnelle, l'application d'un revêtement en dioxyde de titane photocatalytique est assez incommode car elle prend beaucoup de temps et impose des coûts additionnels au procédé d'application. Il serait souhaitable de produire un revêtement en dioxyde de titane photocatalytique, spécifiquement en
35 forme de peinture, qui ne nécessite pas de pré-activation (par exemple, une étape de lavage ou une exposition aux éléments) pour réaliser des niveaux élevés d'activité initiale.

40 [0004] La production de revêtements renfermant des taux élevés de photocatalyseur est également difficile car le catalyseur tend à oxyder et à décomposer le liant polymérique du revêtement. Ce problème est accentué lorsque

le revêtement est exposé à un rayonnement UV intense en provenance de la lumière directe du soleil, comme c'est le cas avec une peinture extérieure. De tels revêtements sont souvent formulés avec des liants inorganiques ou avec des polymères organiques qui sont résistants à l'oxydation photocatalytique à des concentrations relativement basses de catalyseur. Toutefois, dans des conditions de faible luminosité, les propriétés dépolluantes du revêtement sont moins qu'optimales. Il serait souhaitable de produire un revêtement à utiliser dans des environnements de faible luminosité (comme les endroits confinés), qui renferme des taux élevés de photocatalyseur en vue d'une dépollution optimale et qui est résistant à la dégradation, tout en étant capable d'exercer une activité catalytique élevée dans les conditions d'éclairage interne.

[0005] De là, un objectif de la présente invention concerne des compositions de revêtement, en particulier des compositions de peinture, qui contiennent des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane capables d'éliminer les polluants de l'air, lesquels photocatalyseurs possèdent une activité initiale élevée sans activation préalable. Un autre objectif de l'invention concerne des revêtements durables renfermant des taux élevés de dioxyde de titane photocatalytique et exerçant une activité de dépollution dans un environnement de faible luminosité, en particulier en présence de lumière visible.

[0006] La discussion précédente est exposée uniquement pour assurer une meilleure compréhension de la nature des problèmes affrontés dans le domaine et ne doit nullement être considérée comme une admission d'appartenance à l'art antérieur, tout comme la citation de toute référence dans la présente n'est pas une admission qu'une telle référence appartient à l'art antérieur à la présente demande.

RESUME DE L'INVENTION

[0007] En conformité avec les objectifs précédents ainsi que d'autres, on a découvert avec étonnement que les revêtements comprenant du dioxyde de titane ayant une taille de cristallite comprise dans la marge d'environ 1 nm (nanomètre) à environ 150 nm, fort particulièrement d'environ 5 nm à environ 30 nm et de préférence d'environ 5 à environ 10 nm, ne nécessitent pas de pré-activation (par exemple, en lavant à l'eau) pour réaliser un niveau initial élevé d'activité photocatalytique en présence de lumière. Les revêtements de l'invention affichent une activité photocatalytique importante en présence de lumière visible, et sont idéaux pour l'emploi comme revêtements de dépollution dans des environnements de faible luminosité, y compris les endroits confinés.

[0008] Dans un aspect de l'invention, les compositions de revêtement de dépollution autonettoyantes sont en forme de peintures à base d'eau qui comprennent (i) d'environ 5% à environ 40% en volume de dioxyde de titane photocatalytique, de préférence en forme d'anatase essentiellement pure, le dioxyde de titane photocatalytique se caractérisant par une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 30 nm et exerçant une activité

photocatalytique en présence de lumière visible ; (ii) un ou plusieurs pigments additionnels, de sorte que la concentration pigmentaire volumique ("PVC") totale de la peinture, y compris le dioxyde de titane photocatalytique, soit au moins environ 65% ; et (iii) un liant à base de copolymère styrène acrylique ; la peinture étant capable de réduire sensiblement les composés NO_x en l'absence d'activation préalable avec de l'eau.

[0009] Un autre aspect de l'invention concerne des substrats sur lesquels est déposée une couche de composition de revêtement de dépollution autonettoyante conformément à l'invention et facultativement comprenant aussi une surcouche déposée au-dessus de la couche de peinture et renfermant un second dioxyde de titane photocatalytique présentant des tailles de cristallite dans la marge de 5 nm à 30 nm, la surcouche étant formée en appliquant un sol au-dessus de la couche de peinture.

[0010] Un autre aspect de l'invention concerne un procédé d'élimination du NO_x ou d'autres polluants de l'air, qui consiste à appliquer sur une surface, comme un mur, un plancher, un plafond ou analogues, une couche de revêtement de dépollution conformément à l'invention, avec ou sans activation préalable moyennant un lavage avec un solvant aqueux, et de préférence sans étape de lavage, ledit revêtement étant capable d'éliminer sensiblement les polluants de l'air en présence de rayonnement UV et/ou de lumière visible, de préférence en présence de lumière visible, et facultativement à appliquer une surcouche de sol comprenant du dioxyde de titane photocatalytique au-dessus de la couche de peinture.

[0011] Ces aspects de la présente invention ainsi que d'autres seront mieux assimilés en se référant à la description détaillée suivante et aux figures annexées.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0012] La figure 1 compare les activités NO_x de deux revêtements en dioxyde de titane photocatalytique qui n'ont pas été pré-activés dans diverses conditions d'éclairage, où "Comp. 1" est un revêtement comprenant une poudre de dioxyde de titane photocatalytique affichant une taille moyenne de cristallite d'environ 5-10 nm et "Comp. 2" est un revêtement comprenant une poudre de dioxyde de titane photocatalytique affichant une taille moyenne de cristallite d'environ 15-25 nm.

[0013] La figure 2 compare les activités NO_x de divers systèmes de revêtement comprenant une peinture photocatalytique à base de styrène acrylique conformément à l'invention sur laquelle sont déposées diverses surcouches (B-G) en sol de dioxyde de titane photocatalytique.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0014] Tous les termes utilisés dans la présente portent leur signification habituelle sauf indication contraire. Toutes les références au "% en poids" dans la présente signifient le % pondéral de la formulation totale de peinture, y compris le solvant, au lieu de la peinture sèche, sauf indication contraire. Une référence au "%

en volume" ou à la "concentration pigmentaire volumique" désigne le % volumique de la peinture ou du revêtement sec, sauf indication contraire. Le terme "NO_x" désigne les espèces NO (oxyde d'azote) et NO₂ (dioxyde d'azote), soit collectivement ou individuellement.

5 [0015] D'après la portée générale de l'invention, les compositions de revêtement de dépollution autonettoyantes contiennent des particules de dioxyde de titane photocatalytique, un liant organique et, facultativement, un ou plusieurs pigments additionnels, comme le carbonate de calcium. Les revêtements peuvent être en forme de peintures (d'intérieur ou d'extérieur), en particulier de peintures à
10 base d'eau, et auront idéalement une concentration pigmentaire volumique ("PVC") totale élevée (par exemple, supérieure à 60%).

[0016] Les revêtements ou les peintures sont capables de réduire sensiblement les composés NO_x en l'absence d'activation préalable avec de l'eau. Il faudrait savoir que, bien que les revêtements de l'invention soient capables de
15 réduire sensiblement les polluants en l'absence d'activation préalable avec de l'eau, néanmoins l'invention implique également l'activation des revêtements moyennant un traitement avec de l'eau après application dans le but de favoriser l'activité photocatalytique.

[0017] Lorsqu'on dit qu'une peinture exerce une activité photocatalytique "initiale" importante, en l'absence d'activation préalable avec de l'eau, ceci signifie
20 que la peinture exerce une activité mesurable importante contre les composés NO_x immédiatement après qu'un revêtement de la peinture formé sur un substrat sèche complètement et/ou durcisse au point habituellement permis avant de mettre une telle peinture en service (elle n'est pas visqueuse et il n'y a pas de transfert de la
25 peinture au toucher, etc.).

[0018] Lorsqu'on parle d'éliminer les polluants de l'air, ceci signifie une élimination complète ou partielle des polluants de l'air. On peut déterminer "l'importance" de l'élimination par des procédés donnés dans les exemples, où une élimination "importante" désigne la réduction de la concentration totale d'une
30 quantité fixe de polluant donné d'au moins environ 2.5%, de préférence d'au moins environ 5% et fort préférentiellement d'au moins environ 7.5%.

[0019] Les peintures de dépollution autonettoyantes de l'invention comprennent des particules de dioxyde de titane (TiO₂) photocatalytique qui sont capables de former des paires électron-trou en présence d'un rayonnement
35 électromagnétique, en particulier un rayonnement ultraviolet (UV), un rayonnement ultraviolet proche et/ou une lumière visible. De préférence, le dioxyde de titane photocatalytique est capable d'une photoactivité importante en présence de lumière visible. A cette fin, on a découvert avec étonnement qu'un contrôle méticuleux de la forme cristalline et de la taille particulière du dioxyde de titane produit des
40 photocatalyseurs qui sont capables d'éliminer les polluants dans des environnements de faible lumière UV, en particulier dans des environnements confinés, et qui exercent une activité initiale importante, même en l'absence

d'activation en lavant avec un solvant (comme l'eau).

[0020] Les particules de dioxyde de titane photocatalytique à utiliser dans les compositions de peinture sont préférablement et essentiellement en forme cristalline d'anatase vu sa photoactivité supérieure à celle de la forme rutile. "De façon
5 prédominante" signifie que le niveau d'anatase dans les particules de dioxyde de titane de la peinture est supérieur à 50% en masse, bien qu'il soit préférable que le niveau d'anatase soit supérieur à environ 80% et fort préférablement supérieur à environ 90%. Dans certains modes de réalisation, les particules de dioxyde de titane photocatalytique de la peinture seront en forme d'anatase essentiellement pure, ce
10 qui veut dire que la teneur de la forme cristalline rutile est inférieure à environ 5%, fort préférablement inférieure à environ 2.5% et toujours fort particulièrement inférieure à environ 1% en masse. Dans certains modes de réalisation, les particules de dioxyde de titane photocatalytique seront exemptes de forme rutile, ce qui équivaut à dire que la forme cristalline rutile n'est pas détectable par
15 cristallographie. En d'autres termes, les particules de dioxyde de titane photocatalytique peuvent être à 100% en forme d'anatase. Le degré de cristallisation et la nature de la phase cristalline sont mesurés par diffraction de rayons X.

[0021] Les particules de dioxyde de titane photocatalytique à utiliser dans les compositions de peinture auront typiquement une taille particulière moyenne qui
20 permet aux particules fondamentalement d'absorber la lumière, plutôt que de la diffuser. Comme la taille particulière devient très petite, la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction diminue. D'où, avec des tailles particulières assez petites, on constate que les particules de dioxyde de titane sont capables
25 d'absorber la lumière dans le spectre visible. Les particules de dioxyde de titane à inclure dans les peintures de l'invention auront typiquement une taille particulière comprise entre environ 1 nm et environ 150 nm. Plus typiquement, la taille particulière sera comprise entre environ 5 nm et environ 20 nm, 25 nm ou environ 30 nm. Dans un mode de réalisation préféré, la taille particulière du dioxyde de
30 titane dans la peinture variera entre environ 5 nm et environ 15 nm, et fort particulièrement entre environ 5 et environ 10 nm. Une référence dans la présente à la taille des particules de dioxyde de titane (ou des cristallites) signifie la taille particulière moyenne des particules des particules de dioxyde de titane. Lorsque la taille particulière est modifiée par le terme "environ", ceci signifie qu'elle englobe
35 des particules plus petites ou plus grandes que la valeur indiquée pour prendre en considération les erreurs expérimentales inhérentes aux mesures et à la variabilité entre différentes méthodologies de mesure de la taille particulière, comme ce sera évident aux personnes du métier. Les diamètres peuvent être mesurés, par exemple, par microscopie électronique en transmission (TEM) et également par XRD.

[0022] Alternativement, les particules peuvent être caractérisées par la surface. Typiquement, le photocatalyseur en poudre de dioxyde de titane aura une surface, comme mesurée par tout procédé adéquat, y compris BET 5 points, supérieure à environ 70 m²/g, plus typiquement supérieure à environ 100 m²/g, et

préférentiellement supérieure à environ 150 m²/g. Dans certains modes de réalisation, le photocatalyseur à base de dioxyde de titane aura une surface supérieure à environ 200 m²/g, supérieure à environ 250 m²/g ou même supérieure à environ 300 m²/g.

5 [0023] Les dioxydes de titane photocatalytiques disponibles auprès de Millennium Inorganic Chemicals sous les dénominations PCS300 et PC500 se sont avérés particulièrement utiles quand inclus dans les peintures conformes à l'invention. PCS300 est une poudre de dioxyde de titane à 100% anatase ayant une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 10 nm. PC500 est également une poudre de dioxyde de titane à 100% anatase, qui a une teneur en
10 TiO₂ comprise entre environ 82% et environ 86% en poids, et qui a une surface d'environ 250 à environ 300 m²/g, comme mesuré par BET 5-points, ce qui se traduit par une taille particulière moyenne d'environ 5 nm à environ 10 nm. Le produit désigné par PC105, également disponible auprès de Millennium Inorganic Chemicals, sera également utilisé dans certains modes de réalisation de l'invention.
15 Cette poudre photocatalytique comprend plus que 95% en poids de dioxyde de titane, le TiO₂ étant à 100% anatase, et a une taille moyenne de cristallite d'environ 15 nm à environ 25 nm et une surface comprise entre environ 80 et environ 100 m²/g.

20 [0024] Le dioxyde de titane photocatalytique constituera typiquement d'environ 2 à environ 40% en volume de la formulation de peinture. Plus typiquement, le dioxyde de titane photocatalytique constituera d'environ 5% à environ 20% en volume de la peinture et, préférentiellement d'environ 7.5% à environ 15% en volume. Dans un mode de réalisation représentatif, le dioxyde de titane photocatalytique constitue environ 10% en volume de la formulation de peinture.
25 Les quantités précédentes représentent le volume de photocatalyseur dans la formulation finale de peinture (y compris le solvant), plutôt que le pourcentage volumique dans le revêtement de peinture sec. Typiquement, le pourcentage pondéral de dioxyde de titane dans la formulation de peinture variera d'environ 1% en poids à environ 20% en poids, plus typiquement d'environ 5 à environ 10% en
30 poids et, de préférence, environ 7.5% en poids.

[0025] L'invention concerne des peintures comprenant deux ou plusieurs photocatalyseurs différents à base de dioxyde de titane, où au moins l'un, et de préférence chacun, des matériaux photocatalyseurs à base de dioxyde de titane satisfait les spécifications décrites ci-dessus. Ainsi, par exemple, l'invention
35 concerne l'emploi d'un matériau de dioxyde de titane photocatalytique bimodal, formé en combinant deux poudres ou sols de dioxyde de titane différents, où au moins l'un des deux et, de préférence, les deux ont une taille particulière et/ou une surface telle définie ci-dessus. Dans d'autres modes de réalisation, le photocatalyseur sera "essentiellement constitué" d'un matériau de dioxyde de titane
40 particulier décrit dans la présente, ce qui signifie que tout photocatalyseur additionnel ayant matériellement différentes activités est exclu, ou que des quantités de photocatalyseur additionnel qui influencent négativement les propriétés de durabilité, de dépollution ou d'autonettoyage de la peinture sont exclues.

[0026] Les peintures de l'invention comprennent un liant organique. D'après un aspect général de l'invention, il est prévu que tout liant polymérique peut être utilisé. Dans un mode de réalisation, le liant polymérique est un polymère dispersible dans l'eau, y compris mais sans s'y limiter, les liants au latex, comme le latex naturel, le latex néoprène, le latex nitrile, le latex acrylique, le latex vinyle acrylique, le latex styrène acrylique, le latex styrène-butadiène et semblables. Les polymères exemplaires de ces compositions incluent, mais sans s'y limiter, un polymère de méthacrylate de méthyle, de styrène, d'acide méthacrylique, d'acrylate de 2-hydroxyéthyle (CAS # 70677-00-8), un polymère d'acide acrylique, de méthacrylate de méthyle, de styrène, d'acrylate d'hydroxyéthyle, d'acrylate de butyle (CAS # 7732-38-6), un polymère d'acrylate de butyle, de méthacrylate de méthyle, d'acrylate d'hydroxyéthyle (CAS # 25951-38-6), un polymère d'acrylate de butyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle, de méthacrylate de méthyle, d'acide acrylique (CAS # 42398-14-1), un polymère de styrène, d'acrylate de butyle (CAS # 25767-47-9), un polymère C d'acrylate de butyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'acide méthacrylique (CAS # 31071-53-1), des polymères acryliques et des polymères carboxylés de styrène-butadiène, pour n'en citer que quelques uns. Des combinaisons de plusieurs liants organiques sont également prévues car elles sont utiles dans la pratique de l'invention.

[0027] En particulier, le liant organique peut être choisi parmi les copolymères de styrène-butadiène, et les polymères et copolymères d'esters de l'acide acrylique et, en particulier, les copolymères d'esters polyvinylacryliques et styrène/acrylique. Dans la présente invention, le copolymère styrène acrylique inclut des copolymères d'esters styrène/acrylique. L'émulsion styrène acrylique vendue sous le nom commercial ACRONALTM 290D (BASF) s'est avérée particulièrement utile à titre de liant organique dans les peintures de l'invention.

[0028] Dans certains modes de réalisation, le liant organique dans les peintures de l'invention "sera essentiellement constitué d'un liant styrène acrylique préféré, en d'autres termes la présence de liants organiques additionnels en quantités qui réduisent matériellement la durabilité du revêtement de peinture sur un substrat, par comparaison à un revêtement de peinture identique comprenant uniquement un liant styrène acrylique à titre de liant organique, est exclue.

[0029] Dans certains modes de réalisation, les peintures de l'invention seront essentiellement exemptes de liants inorganiques, ce qui signifie que les taux de liant inorganique ne suffisent pas pour former un film adhérent continu sur un substrat, en l'absence de liant organique. Dans des modes de réalisation représentatifs, les peintures comprennent moins que 0.5% en poids, de préférence moins qu'environ 0.2% en poids et toujours fort préférablement moins qu'environ 0.1% en poids de liants inorganiques. Dans certains modes de réalisation, les peintures de l'invention sont exemptes de liants inorganiques. Les liants inorganiques incluent, mais sans s'y limiter, des silicates de métaux alcalins comme, par exemple, le silicate de potassium, le silicate de sodium et/ou le silicate de lithium.

[0030] Les peintures conformément à l'invention peuvent contenir un ou

plusieurs pigments. Le terme "pigments" inclut, toutefois sans s'y limiter, des composés pigmentaires employés comme colorants, y compris des pigments blancs, ainsi que des ingrédients très connus dans le domaine comme un "opacifiant" et des "matières de remplissage". Tout composé organique ou inorganique particulière
5 capable de conférer au revêtement un pouvoir masquant y est inclus, en particulier au moins un composé inorganique comme un dioxyde de titane non-photocatalytique. De tels pigments à base de dioxyde de titane qui ne sont pas photoactifs sont révélés dans le brevet américain No. 6,342,099 (Millennium Inorganic Chemicals Inc.), dont la divulgation est incorporée dans la présente par la
10 référence. En particulier, le pigment à base de dioxyde de titane peut être les particules de TionaTM 595 vendues par Millennium Inorganic Chemicals Ltd. Les pigments incluent également le carbonate de calcium, qui est typiquement ajouté à la peinture à titre de matière de remplissage. Un matériau adéquat à base de carbonate de calcium est celui vendu sous le nom commercial SetacarbTM 850 OC
15 (Omya).

[0031] Les peintures conformément à l'invention présentent typiquement, mais pas nécessairement, une concentration pigmentaire volumique (PVC) comprise entre environ 60% et environ 90%, plus typiquement entre environ 65% et environ 80% et de préférence entre environ 70% et environ 75%. L'expression
20 "concentration pigmentaire volumique" désigne le pourcentage total en volume de tous les pigments de la composition, où le terme "pigment" inclut toutes les formes de dioxyde de titane, photocatalytique (par exemple, PC500) ou non-photocatalytique (par exemple, TionaTM 595), ainsi que d'autres composants généralement considérés dans le domaine comme pigments, y compris mais sans s'y
25 limiter, le carbonate de calcium et d'autres matières de remplissage particulières.

[0032] Si nécessaire, divers autres composés peuvent être ajoutés à la composition de l'invention, mais de préférence un tel ajout ne doit pas compromettre la durée de vie, la photoactivité, la durabilité ni les propriétés de non-maculation du revêtement résultant. Les exemples de tels composés additionnels
30 comprennent des matières de remplissage comme le quartz, la calcite, l'argile, le talc, la barytine et/ou Na-Al-silicate, et semblables ; des pigments comme TiO₂, le lithopone et d'autres pigments inorganiques ; des dispersants comme les polyphosphates, les polyacrylates, les phosphonates, le naphène et les lignosulfonates, pour n'en citer que quelques uns ; des mouillants, y compris des
35 tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères et/ou non ioniques ; des agents anti-moussants comme, par exemple, des émulsions de silicone, des hydrocarbures et des alcools à longue chaîne ; des stabilisants, y compris par exemple des composés en majorité cationiques ; des agents de coalescence, y compris mais sans
40 s'y limiter, des esters stables en milieu alcalin, des glycols et des hydrocarbures ; des additifs rhéologiques comme les dérivés de cellulose (par exemple, la carboxyméthylcellulose et/ou l'hydroxyéthylcellulose), la gomme xanthique, le polyuréthane, le polyacrylate, l'amidon modifié, le bentone et d'autres silicates lamellaires ; les matières hydrophobes comme les alkylsiliconates, les siloxanes, les émulsions de cire, les sels Li d'acides gras ; et un fongicide ou biocide

conventionnel.

Exemple 1

[0033] La capacité des revêtements de l'invention à éliminer les polluants NO_x, leurs propriétés autonettoyantes et leur durabilité ont été étudiées en préparant trois peintures styrene acrylique à base d'eau. Des échantillons comparatifs, "Comp. 1" et "Comp. 2", sont constitués chacun de dioxyde de titane photocatalytique à 10% en volume, tandis que l'échantillon témoin ne renferme pas de photocatalyseur. Le dioxyde de titane photocatalytique utilisé dans Comp. 1 est PCS300 de Millennium Inorganic Chemicals. PCS300 est une poudre de dioxyde de titane photocatalytique ayant une taille moyenne de cristallite d'environ 5 à environ 10 nm (nanomètres). Le dioxyde de titane photocatalytique utilisé dans Comp. 2 est PC105, également de Millennium Inorganic Chemicals, qui a une taille moyenne de cristallite d'environ 15-25 nm. PCS300 et PC105 ont tous les deux une teneur d'anatase d'environ 100%. Les formulations de peinture complètes sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1

Ingrédient	Fonction	Comp. 1	Comp. 2	Témoin
Partie A		Poids (g)		
Eau	solvant	159.94	159.94	152.41
Natrosol 250MR	épaississant	99.30	99.30	104.64
Foammaster NXA	anti-moussant	0.60	0.60	0.63
Antiprex A	dispersant	3.30	3.30	3.48
Tiona T595	pigment TiO ₂	70.58	70.58	74.37
PC105	photocatalyseur TiO ₂	--	47.06	--
PCS300	photocatalyseur TiO ₂	47.06	--	--
Setacarb 850 OG	matière de remplissage (CaCO ₃)	145.28	145.28	186.55
Partie B				
Acronal 290D	styrène acrylique	69.86	69.86	73.62
Texanol	agent de coalescence	3.46	3.46	3.67
Acticide SPX	bactéricide	0.60	0.60	0.63
Total (poids)		600.00	600.00	600.00

[0034] Le reste des composants du tableau 1 est comme suit : l'épaississant est une solution à 3% d'hydroxyéthylcellulose vendue sous le nom Natrosol™ 250 MR (Hercules). L'agent anti-moussant Foammaster™ NXA est une marque déposée, vendue par Henkel Corp. Setacarb™ 850 OG est une matière de remplissage à base de carbonate de calcium obtenue auprès de Omya. Antiprex™ A est un dispersant polymère hydrosoluble de Ciba Specialty Chemicals. Tiona™ T595 est un dioxyde de titane pigmentaire de Millennium Inorganic Chemicals. Acronal™ 290D est un latex copolymère styrène acrylique utilisé en tant que liant organique disponible auprès de BASF. Acronal™ 290D est constitué de 50% en poids de matières solides dans l'eau. Texanol™ est un solvant coalescent à base d'ester-alcool vendu par Eastman Kodak. Acticide SPX est un bactéricide de Acti Chem Specialties Inc.

[0035] Les ingrédients de la partie A et de la partie B sont mélangés séparément sous un mélange à haut cisaillement. La partie A est ensuite ajoutée à la partie B sous un mélange à haut cisaillement pour former les peintures finies. Chaque échantillon de peinture est appliqué selon un rendement en surface de 770 g/m² (sur la base du poids sec du revêtement) sur un substrat et les substrats sont soumis aux tests suivants.

[0036] I-Détermination de l'élimination de NO_x par les revêtements

[0037] La méthodologie complète de détermination de l'élimination de NO_x est décrite dans le brevet américain Pub. 2007/0167551, dont la révélation est incorporée dans la présente par la référence. En bref, les échantillons sont placés dans une chambre d'échantillons hermétique et scellés. La chambre d'échantillons communique avec un mélangeur de gaz à trois voies (Brooks Instruments, Hollande) à travers lesquelles NO (l'oxyde nitrique), NO₂ (le dioxyde d'azote) et l'air comprimé contenant de la vapeur d'eau sont introduits dans la chambre à des taux prédéterminés. Les échantillons sont irradiés avec un rayonnement UV 8 W/m² dans la plage de 300 à 400 nm en provenance d'une lampe UV Model VL-6LM à longueurs d'ondes 365 et 312 nanomètres (BDH). Les valeurs initiales et les valeurs finales (après cinq minutes d'irradiation) de NO_x sont mesurées par un analyseur d'oxydes d'azote Model ML9841B (Monitor Europe) rattaché à la chambre d'échantillons. Le % de réduction de NO_x est mesuré comme $(\Delta \text{NO}_x / \text{NO}_x \text{ Initial}) \times 100$. Chaque échantillon est étudié sans pré-activation et avec pré-activation (après lavage à l'eau). Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

35

Tableau 2

Pas de pré-activation		Pré-activé	
Echantillon	% réduction de NO _x	Echantillon	% réduction de NO _x
Comp. 1	58.6	Comp. 1	68.3
Comp. 2	8.3	Comp. 1	55.2
Témoin	0	Témoin	0

[0038] Les résultats indiquent que la peinture comprenant la poudre de dioxyde de titane photocatalytique ayant une taille moyenne de cristallite d'environ 5 à environ 10 nm (Comp. 1) affiche une activité contre NO_x étonnamment élevée même en l'absence de l'étape de lavage conventionnelle servant à pré-activer les photocatalyseurs. Par comparaison, Comp. 2 qui renferme une poudre de dioxyde de titane ayant une taille moyenne de cristallite d'environ 15 nm à environ 25 nm affiche un degré bien inférieur de réduction de NO_x en l'absence d'étape de pré-activation. Comp. 1 et Comp. 2 affichent tous les deux d'excellentes propriétés d'élimination du NO_x après lavage pour pré-activer le catalyseur. Toutefois, Comp. 1 sans pré-activation est de manière inattendue supérieur à Comp. 2 même si l'échantillon Comp. 2 a été pré-activé.

[0039] II-Détermination de la photoactivité du revêtement avec le bleu de méthylène

[0040] La méthodologie employée pour déterminer la photoactivité envers le bleu de méthylène est semblable à celle décrite dans le brevet américain Pub. 2007/0167551, dont la révélation est incorporée dans la présente par la référence, et est modifiée comme décrit dans la présente. Les propriétés d'autonettoyage de chaque échantillon de peinture sont étudiées en fonction de l'aptitude de chacun à dégrader le colorant organique, le bleu de méthylène. Comme le colorant se dégrade en eau, dioxyde de carbone et en espèce contenant de l'azote, on observe une perte de couleur. La photoactivité est surveillée en mesurant L* (la brillance). Le protocole est comme suit :

[0041] Préparer un film de la peinture sur un substrat approprié tel un film Melinex, un panneau d'aluminium ou une plaque de verre. L'épaisseur du film doit être identique à celle utilisée dans l'application finale et généralement n'est pas inférieure à 25 microns à sec. Le film de peinture est laissé sécher au moins jusqu'au lendemain.

[0042] Préparer une solution de bleu de méthylène dans l'eau en dissolvant 0.3739g dans un litre d'eau pour produire une concentration de 1 mmol/L. Verser la solution de bleu de méthylène dans un récipient adéquat où le film de peinture sera immergé. Tremper les films de peinture dans la solution de bleu de méthylène pendant 30 à 60 minutes pour garantir l'absorption chimique du bleu de méthylène à la surface du TiO₂.

[0043] Enlever les films de peinture de la solution et éliminer l'excès avec un tissu absorbant. Sécher les films de peinture méticuleusement, puis mesurer la valeur de la brillance (L*) au moyen d'un colorimètre ou d'un spectrophotomètre.

[0044] Exposer les films de peinture à un rayonnement UV pendant une durée de 18 à 48 heures à une intensité de 30 à 60 W/m² (longueurs d'ondes 300-400 nm) comme dans un cabinet Suntest d'Atlas.

[0045] Mesurer de nouveau la valeur L*. La différence entre les mesures initiale et finale de L* est une mesure du pouvoir autonettoyant du revêtement. Plus la différence de la valeur L* est grande, meilleur est l'effet autonettoyant. Les

résultats de chaque peinture après 18 heures et 36 heures d'irradiation sont illustrés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Echantillon	ΔL^*	
	18 heures	36 heures
Comp. 1	15.3	18.2
Comp. 2	10.6	12.5
Témoin	0	0

5 [0046] Les résultats indiquent que la peinture comprenant la poudre de dioxyde de titane photocatalytique ayant une taille moyenne de cristallite d'environ 5 à environ 10 nm (Comp. 1) affiche une activité d'autonettoyage essentiellement supérieure à celle de l'échantillon de Comp. 2 après 18 heures et 36 heures d'irradiation.

10 [0047] III-Détermination de la durabilité du revêtement

[0048] La méthodologie complète de détermination de la durabilité des peintures est décrite dans le brevet américain Pub. 2007/0167551, dont la révélation est incorporée dans la présente par la référence. La méthodologie implique un vieillissement accéléré aux intempéries de films de peinture de 20 à 50 microns
 15 d'épaisseur sur un substrat en acier inoxydable dans un appareil de vieillissement accéléré Ci65A Weatherometer (Atlas Electric Devices, Chicago) sous une source de xénon de 6.5 kW émettant un UV 550 W/m² à 340 nm. Les échantillons sont chauffés jusqu'à environ 63°C et une pulvérisation d'eau est appliquée pendant 18 minutes chaque 120 minutes, sans cycle au noir. La durabilité est mesurée en
 20 fonction de la perte pondérale de l'échantillon après exposition.

[0049] Le tableau 4 résume les résultats du test de durabilité de Comp. 1 et Comp. 2 à divers intervalles de temps jusqu'à 1,551 heures.

	Comp. 1	Comp. 2
Heures	Perte pondérale %	
0	0.0	0.0
286	24.6	21.1
451	38.7	33.5
586	48.6	43.3
765	59.6	55.5
997	70.0	69.6
1181	76.7	80.1
1365	83.4	84.6
1551	88.9	90.7

25 [0050] Comme illustré dans le tableau 4, la durabilité de la peinture de Comp. 2 est sensiblement identique à la durabilité de la peinture de Comp. 1 moins photoactive après 1,000 heures d'exposition environ. Ce résultat était inattendu

5 puisqu'on prévoyait que la peinture à photoactivité supérieure de Comp. 2 se détériorerait essentiellement plus rapidement que Comp. 1 moins actif dans ces conditions. On constate, qu'après 765 heures, le % de perte pondérale est légèrement supérieur avec la peinture plus active de Comp. 1 ; la différence maximale étant observée après 451 heures environ. Ceci est probablement dû au fait que Comp. 1 présente une activité initiale supérieure sans pré-activation par comparaison à Comp. 2 (voir le tableau 2). Toutefois, durant le vieillissement aux intempéries, les deux peintures deviennent pleinement activées, en raison de la présence de l'eau, et le % de perte pondérale semble converger sur des intervalles plus longs. Durant la période entière du vieillissement accéléré aux intempéries, Comp. 1 affiche une excellente durabilité qui est comparable à Comp. 2.

[0051] III-Détermination de l'élimination de NO_x sous différentes sources de lumière

15 [0052] La procédure de détermination de l'élimination de NO_x, décrite ci-dessus dans la partie I de cet exemple, est employée pour déterminer les aptitudes respectives des échantillons de peinture Comp. 1 et Comp. 2 à éliminer NO_x sous différentes sources de lumière. En plus du rayonnement UV, la lumière de réglettes fluorescentes de faible intensité, la lumière du jour (filtrée à travers les vitres) et des sources de lumière incandescente Osram sont employées. A chaque fois, les peintures sont testées sans activation préalable. Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous et illustrés dans la figure 1.

Tableau 5

	Comp. 1	Comp. 2
Source de lumière	% réduction de NO _x	
UV	61.6	14.1
Réglette fluorescente	9.1	0.0
Lumière du jour	22.4	1.0
Incandescente	7.8	0.0

25 [0053] La lumière UV provient d'une lampe UV Model VL-6LM de longueurs d'ondes (BDH) de 365 et 312 nanomètres comme employé dans la partie I de cet exemple. La lumière fluorescente provient d'une réglette fluorescente d'intérieur conventionnelle. La lumière du jour est filtrée à travers les vitres pour fournir une intensité de 2.4 microW/cm². La lumière incandescente provient d'une lampe incandescente Osram.

30 [0054] Les résultats présentés dans le tableau 5 démontrent que la peinture de Comp. 1 affiche une activité importante d'élimination du NO_x, sans pré-activation, sous chacune des sources de lumière, tandis que la peinture de Comp. 2, en l'absence de pré-activation, n'a pas d'activité sous la lumière d'une réglette fluorescente ou sous une lumière incandescente et une activité non importante à la lumière du jour (2.4 microW/cm²). L'excellente performance de la peinture de Comp. 1 dans ces conditions d'éclairage UV ultra faible semble due à la capacité

d'absorption du photocatalyseur PCS300 dans le spectre visible. Sans vouloir nous limiter à une théorie particulière, on pense que la taille très petite de cristallite (par exemple, environ 5-10 nm) occasionne une réduction de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction, permettant ainsi aux particules de créer des paires électron-trou en présence de lumière visible.

Exemple 2

[0055] Bien que les peintures affichant des tailles de cristallite du photocatalyseur comprises entre environ 5 et environ 15 nm représentent un mode de réalisation préféré de l'invention, y compris la peinture désignée par Comp. 1 dans l'exemple 1 ayant une taille particulière de TiO_2 photocatalytique d'environ 5-10 nm, les avantages d'une PVC (concentration pigmentaire volumique) élevée réalisable moyennant l'emploi d'un liant styrène acrylique sont également observés, bien que de façon plus modeste, avec des tailles de cristallite du dioxyde de titane moins préférées (d'environ 15 à environ 5 nm). Par exemple, des peintures employant des taux élevés de photocatalyseur PC105 (taille de cristallite d'environ 15 nm à environ 25 nm) seront utiles dans les revêtements afin d'éliminer NO_x .

[0056] Cet exemple illustre l'efficacité de la peinture désignée par Comp. 2 dans l'exemple 1 à éliminer les polluants dans des conditions du "monde réel". Un coin d'un parc de stationnement est fermé en construisant deux murs qui créent un espace fermé de 917 m^3 avec une hauteur de plafond de 2.85 m. La surface du plafond de 322 m^2 est revêtue de la peinture de Comp. 2 de l'exemple 1 tandis que les murs (existants et artificiels) sont recouverts de nylon. La peinture photocatalytique n'est pas pré-activée en lavant à l'eau. Durant les expériences d'élimination du NO_x , l'enceinte est illuminée par vingt lampes UV fixées symétriquement à 20 cm du plafond pour fournir un éclairage énergétique UV total de 1 W/m^2 .

[0057] L'échappement d'un véhicule placé à l'extérieur de l'enceinte est relié par un tuyau à l'espace fermé de façon à ce que les gaz d'échappement soient libérés à 4.74 m à l'intérieur de l'enceinte. L'aération (entrée et sortie) est assurée dans l'enceinte à travers les murs artificiels afin de maximiser la concentration des polluants près du plafond et de créer un courant d'air et une vitesse de $566 \text{ m}^3/\text{h}$ et 14.3 m/h , respectivement. On estime le courant d'air et la vitesse des gaz d'échappement du véhicule à $50.6 \text{ m}^3/\text{h}$ et 2 m/s , respectivement, d'où une pression positive est maintenue dans l'espace fermé afin d'éviter l'entrée de l'air de l'extérieur de l'enceinte.

[0058] Les gaz d'échappement NO_x en provenance du véhicule sont mesurés sans interruption au moyen d'un analyseur de gaz portable. Des mesures NO_x sont également faites sans interruption à l'endroit du ventilateur d'entrée et de sortie et d'un troisième point d'échantillonnage près du plafond à environ 15 m du ventilateur de sortie.

[0059] Lorsque les gaz d'échappement atteignent un état stable dans l'enceinte (approximativement 3 heures), les lampes UV sont allumées pendant

quatre ou cinq heures. La réduction du NO et du NO₂ est mesurée comme la différence entre la concentration à l'état stable et la concentration finale après irradiation. Les valeurs sont corrigées quant à la réduction de la concentration du NO et à l'augmentation de la concentration de NO₂ dans l'échappement du véhicule
 5 durant la période du test dans le but d'isoler la contribution de la peinture photocatalytique à la réduction totale de ces polluants. Les expériences sont répétées pendant trois jours consécutifs. Au quatrième jour, des mesures de contrôle sont faites en l'absence de rayonnement UV. Les résultats sont illustrés dans le tableau 6 (% de dégradation photocatalytique du NO) et dans le tableau 7 (% de
 10 dégradation photocatalytique du NO₂).

Tableau 6.

Jour expérimental	Concentration initiale en NO à l'état stable (ppb)	Durée de l'irradiation UV (h)	Concentration finale de NO (ppb)	% NO total éliminé	% réduction de NO des émissions de la voiture	% dégradation de NO due à TiO ₂
1	1092	5	581	46.8	28	18.8
2	623	5	351	43.6	28	15.6
3	1286	4	898	30.2	23.5	6.7
4	1151	0	829	28 (5h)	28 (5h)	0
			880	23.5 (4h)	23.5 (4h)	

Tableau 7

Jour expérimental	Concentration initiale en NO ₂ à l'état stable (ppb)	Durée de l'irradiation UV (h)	Concentration finale de NO ₂ (ppb)	% NO ₂ total éliminé	% augmentation de NO des émissions de la voiture	% dégradation de NO due à TiO ₂
1	892	5	767	14	8.5	22.5
2	879	5	708	19.4	8.5	27.9
3	1110	4	1059	4.6	8.5	13.1
4	1031	0	1119	8.5	8.5	0

15 [0060] Il est évident d'après les données des tableaux 6 et 7 qu'une peinture à base de styrène acrylique constituée de cristallites de dioxyde de titane photocatalytique de taille moyenne d'environ 15-25 nm à un taux de 10% en volume (environ 8% en poids) est efficace dans la réduction des polluants NO_x de l'air, même en l'absence d'activation préalable. En plus, cet exemple met en relief l'utilité du revêtement de peinture de l'invention dans des applications comme

l'intérieur d'un parc de stationnement où il est souhaitable d'éliminer les polluants concentrés dans l'air.

Exemple 3

[0061] Une peinture à base de styrène acrylique est préparée essentiellement
5 comme décrit dans l'exemple 1 sauf que PCS300 est remplacé par une poudre de
dioxyde de titane photocatalytique anatase à 100% comparable disponible auprès de
Millennium Inorganic Chemicals sous la dénomination commerciale PC500. PC500
a une superficie d'environ 300 m²/g qui se traduit par une taille moyenne de
10 cristallite d'environ 5 à environ 10 nm. PC500 est inclus dans la peinture à un taux
de 8% en volume et le liant styrène acrylique constitue environ 50% en volume. La
capacité de cette peinture à éliminer NO_x sans activation préalable est étudiée en
fonction de l'intensité UV pour une gamme d'intensités allant de 0.5 W/m² à 8
W/m² d'après la procédure décrite ci-dessus dans l'exemple 1. Les résultats sont
présentés dans le tableau 8.

15

Tableau 8

Intensité UV (W/m ²)	% réduction de NO _x
0.5	31.3
1	37.1
2	40.6
3	44.2
4	45.5
5	46.4
6	46.9
7	46.9
8	47.3

[0062] Ces résultats prouvent que, même à des intensités très basses du
rayonnement UV, les peintures de l'invention garantissent une importante
20 élimination de polluants, même sans pré-activation. En effet, la différence de
réduction du NO_x est uniquement 16% (47.3% -31.3%) pour une augmentation de
plus d'un ordre de grandeur de l'intensité UV.

[0063] La peinture PC500 est recouverte d'une surcouche de divers sols de
TiO₂ photocatalytique énumérés dans le tableau 9 afin de constater si d'autres
améliorations des propriétés de-NO_x peuvent être atteintes.

Tableau 9.

Echantillon	Surcouche de sol
A	aucun
B	S5300A
C	SP300N
D	S5300B (23.6% w/w TiO ₂)
E	S5300B (10.0% w/w TiO ₂)
F	S5300B (5.0% w/w TiO ₂)
G	Aw1610 (0.24% w/w TiO ₂)

[0064] L'échantillon A représente une peinture à base de styrène acrylique contenant le photocatalyseur PC500 sans surcouche de sol. Les échantillons B-G
5 représentent la peinture de l'échantillon A sur laquelle est appliquée la surcouche de sol. S5300A est un sol de dioxyde de titane photocatalytique disponible auprès de Millennium Inorganic Chemicals. C'est une dispersion colloïdale aqueuse de TiO₂ ultrafin (anatase) peptisé avec de l'acide à un pH d'environ 1.1 (± 0.4), ayant une teneur en dioxyde de titane d'environ 20 (± 2) % en poids, une densité d'environ 1.2
10 g/ml et une superficie supérieure à 250 m²/g par BET 5-points (sur un produit sec). S5300B, également disponible auprès de Millennium Inorganic Chemicals, est aussi une dispersion colloïdale aqueuse de TiO₂ ultrafin (anatase) peptisé avec une base à un pH d'environ 11.4 (± 1), ayant une teneur en dioxyde de titane d'environ 17.5 (± 2.5) % en poids, une densité d'environ 1.1 g/ml et une superficie supérieure à 250
15 m²/g par BET 5-points (sur un produit sec). Les divers sols S5300B dans le tableau 9 sont modifiés pour obtenir la teneur en dioxyde de titane indiquée sur une base pondérale. AW1610 est un sol comprenant un TiO₂ photocatalytique ayant une taille moyenne de cristallite d'environ 3.6 nm, un pH de 9.2, une densité d'environ 1.00g/ml et une teneur en TiO₂ d'environ 0.25%. SP300N est une bouillie de TiO₂
20 photocatalytique (environ 17% en poids) ayant une taille moyenne de cristallite d'environ 5-10 nm, un pH de 7.0 et une densité d'environ 1.15 g/ml.

[0065] La capacité de chaque système de revêtement (peinture + sol) à éliminer NO_x est examinée en fonction de l'intensité du rayonnement UV de 0.5
25 W/m² à 8 W/m². Les résultats sont illustrés dans la figure 2. Comme on peut le constater, le système de revêtement D contenant la peinture PC500 avec une surcouche de S5300B (23.6% w/w TiO₂) affiche de façon inattendue un de-NO_x supérieure, sur la gamme entière d'intensités UV avec une variation minimale uniquement du % de réduction du NO_x à travers la gamme.

[0066] Toutes les références aux demandes de brevets et aux publications citées dans la présente sont incorporées intégralement dans ce mémoire par la
30 référence à toute fin et de façon égale comme si l'incorporation de chaque publication individuelle ou brevet ou demande de brevet est spécifiquement et individuellement indiquée pour être faite intégralement par la référence à toute fin.

Plusieurs modifications et variations de cette invention peuvent être faites sans se départir de son esprit et de sa portée, comme ce sera apparent aux personnes du métier. Les modes de réalisation spécifiques décrits dans la présente sont donnés à titre d'exemple uniquement et l'invention doit uniquement être limitée par les provisions des revendications annexées, et par la portée des équivalents de telles revendications.

10

15

20

25

30

35

40

45



Revendications :

1. Une peinture de dépollution autonettoyante comprenant :
 - (i) d'environ 5% à environ 40% en volume de dioxyde de titane photocatalytique en forme d'anatase essentiellement pure, le dioxyde de titane photocatalytique se caractérisant par une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 30 nm et exerçant une activité photocatalytique en présence de lumière visible ;
 - (ii) un ou plusieurs pigments additionnels, de sorte que la concentration pigmentaire volumique totale de la peinture, y compris le dioxyde de titane photocatalytique, soit au moins environ 65% ; et
 - (iii) un liant à base de copolymère styrène acrylique ;ladite peinture étant capable de réduire sensiblement les composés NO_x immédiatement après la formation d'un revêtement sec de cette peinture sur un substrat, en l'absence d'activation préalable avec de l'eau.
2. La peinture conformément à la revendication 1, où le dioxyde de titane photocatalytique a une taille moyenne de cristallite d'environ 5 nm à environ 10 nm.
3. La peinture conformément à la revendication 1, où le dioxyde de titane photocatalytique constitue d'environ 7% à environ 15% en volume de cette peinture.
4. La peinture conformément à la revendication 1, où le dioxyde de titane photocatalytique constitue environ 10% en volume de cette peinture.
5. La peinture conformément à la revendication 1, où le pigment ou les pigments additionnels incluent le dioxyde de titane non-photocatalytique.
6. La peinture conformément à la revendication 1, où le pigment ou les pigments additionnels incluent le carbonate de calcium.
7. La peinture conformément à la revendication 1, où le pigment ou les pigments additionnels comprennent le dioxyde de titane non-photocatalytique et le carbonate de calcium, et où la concentration pigmentaire volumique totale est comprise entre environ 70 et environ 75%.
8. La peinture conformément à la revendication 1, où la peinture est essentiellement sans liants inorganiques.
9. La peinture conformément à la revendication 1, comprenant aussi un ou plusieurs ingrédients sélectionnés du groupe comprenant un solvant, des épaississants, des dispersants, des agents de coalescence, des anti-moussants, des bactéricides, et leurs combinaisons.
10. Un procédé de formation d'un revêtement de dépollution autonettoyant sur un substrat, qui consiste à :

- (a) appliquer une composition de peinture sur le substrat, la composition de peinture comprenant :
- (i) d'environ 5% à environ 40% en volume de dioxyde de titane photocatalytique, le dioxyde de titane photocatalytique se caractérisant par une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 30 nm et exerçant une activité photocatalytique en présence de lumière visible ;
 - (ii) un ou plusieurs pigments additionnels, de sorte que la concentration pigmentaire volumique totale de la peinture, y compris le dioxyde de titane photocatalytique, soit au moins environ 65% ; et
 - (iii) un liant à base de copolymère styrène acrylique ; et
- (b) facultativement, appliquer sur la peinture une surcouche constituée d'un sol de dioxyde de titane comprenant des particules de dioxyde de titane photocatalytique.
11. Le procédé conformément à la revendication 10, où la composition de peinture comprend le dioxyde de titane photocatalytique ayant une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 10 nm.
12. Le procédé conformément à la revendication 10, où le dioxyde de titane photocatalytique constitue d'environ 7% à environ 15% en volume de ladite composition de peinture.
13. Le procédé conformément à la revendication 10, où le dioxyde de titane photocatalytique constitue environ 10% en volume de la composition de peinture.
14. Le procédé conformément à la revendication 10, où le pigment ou les pigments additionnels incluent le dioxyde de titane non-photocatalytique.
15. Le procédé conformément à la revendication 10, où le pigment ou les pigments additionnels incluent le carbonate de calcium.
16. Le procédé conformément à la revendication 10, où le pigment ou les pigments additionnels comprennent le dioxyde de titane non-photocatalytique et le carbonate de calcium, et où la concentration pigmentaire volumique totale de la composition de revêtement est comprise entre environ 70% et environ 75%.
17. Le procédé conformément à la revendication 10, où la composition de peinture est essentiellement exempte de liants inorganiques.
18. Le procédé conformément à la revendication 10, où la composition de peinture comprend aussi un ou plusieurs ingrédients sélectionnés du groupe comprenant un solvant, des épaississants, des dispersants, des agents de coalescence, des anti-moussants, des bactéricides, et leurs combinaisons.
19. Un substrat auquel est appliqué un système de revêtement comprenant :
- (a) une couche de peinture de dépollution, la couche de peinture de dépollution étant formée en appliquant audit substrat une composition de

peinture comprenant :

5 (i) d'environ 5% à environ 40% en volume de dioxyde de titane photocatalytique en forme d'anatase essentiellement pure, le dioxyde de titane photocatalytique se caractérisant par une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 30 nm et exerçant une activité photocatalytique en présence de lumière visible ;

10 (ii) un ou plusieurs pigments additionnels, de sorte que la concentration pigmentaire volumique totale de cette peinture, y compris le dioxyde de titane photocatalytique, soit au moins environ 65% ; et

(iii) un liant à base de copolymère styrène acrylique ; et

15 (b) une surcouche déposée sur la couche de peinture de dépollution, la surcouche étant formée en appliquant sur cette couche de peinture un sol comprenant une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de titane ultrafin photocatalytique en forme cristalline d'anatase présentant une surface supérieure à 250 m²/g comme mesuré par BET 5-points.

20. Le substrat conformément à la revendication 19, où la composition de peinture comprend le dioxyde de titane photocatalytique ayant une taille moyenne de cristallite comprise entre environ 5 nm et environ 10 nm et où le dioxyde de titane photocatalytique constitue d'environ 7% à environ 15% en volume de la composition de peinture.

Nombre de lignes : 1100

25

30

35

40



