

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 49590 A1**
- (51) Cl. internationale : **C08K 3/01; C08K 3/02; C08K 3/22**
- (43) Date de publication : **29.01.2021**
- 
- (21) N° Dépôt : **49590**
- (22) Date de Dépôt : **10.09.2018**
- (30) Données de Priorité : **20.09.2017 ES P201731136**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/ES2018/070591 10.09.2018**
- (71) Demandeur(s) : **LIDERKIT SL, Avenida de Linares ( Pol. Industrial Guadiel), Nº 17, 23210 GUARROMAN (JAÉN) (ES)**
- (72) Inventeur(s) : **DIAZ CABEZAS, Francisco De Borja ; PERAGÓN ORTEGA, Miguel**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**
- 
- (54) Titre : **NOUVEL ENDUIT GÉLIFIÉ ADDITIONNÉ DE PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE ET D'ALUMINE**
- (57) Abrégé : Le nouvel enduit gélifié additionné de particules de dioxyde de titane et d'alumine qui est décrit dans ce brevet trouve une application directe dans le domaine de la construction d'une partie extérieure de surfaces de matériaux de construction ou d'éléments urbains, dans le secteur du transport, étant donné que ce type de matériau possède des propriétés photocatalytiques pour pouvoir décomposer les NOx qui de nos jours sont présentes dans les grandes villes. En outre, ce nouveau matériau possède des propriétés d'auto-nettoyage, des propriétés biocides, et de désodorisation qui permettent des applications dans le secteur du transport maritime où il aide à surmonter la résistance induite par l'attachement de la vie maritime sur les coques des embarcations, et peut réduire les coûts de nettoyage de celles-ci.

**ABREGE**

Le nouvel enduit gélifié additionné de particules de dioxyde de titane et d'alumine qui est décrit dans ce brevet trouve une application directe dans le  
5 domaine de la construction d'une partie extérieure de surfaces de matériaux de construction ou d'éléments urbains, dans le secteur du transport, étant donné que ce type de matériau possède des propriétés photocatalytiques pour pouvoir décomposer les NOx qui de nos jours sont présentes dans les grandes villes. En  
10 outre, ce nouveau matériau possède des propriétés d'auto-nettoyage, des propriétés biocides, et de désodorisation qui permettent des applications dans le secteur du transport maritime où il aide à surmonter la résistance induite par l'attachement de la vie maritime sur les coques des embarcations, et peut réduire les coûts de nettoyage de celles-ci.

**NOUVEL ENDUIT GÉLIFIÉ ADDITIONNÉ DE PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE ET D'ALUMINE**

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

Cette invention entre dans le domaine des matériaux composites avancés, en particulier le domaine de la catalyse. Plus précisément, cette invention se réfère aux matériaux composites résultants, qui ont dans leur formulation des additifs photocatalytiques tels que TiO<sub>2</sub>, ainsi qu'à sa procédure de préparation. Le matériau composite obtenu a une application directe dans le domaine de la construction, du transport routier, ferroviaire, maritime ou aérien, ainsi que dans l'environnement en général, ce type de matériau est auto-nettoyant, biocide avec des propriétés désodorisantes y compris les propriétés de décontamination en présence d'air et de lumière ultraviolette.

**CONTEXTE DE L'INVENTION**

20 Pollution atmosphérique n. NO<sub>x</sub> et sa dégradation photochimique par des revêtements photocatalytiques.

La pollution atmosphérique provoque environ 370 000 décès prématurés dans toute l'UE et environ 16 000 en Espagne, selon les données de la Commission européenne. Compte tenu du fait que ces chiffres de décès sont au moins 4 fois supérieurs à ceux provoqués par les accidents de la circulation, ce problème prend une dimension suffisamment importante pour que son ampleur soit étudiée et analysée en détail. Selon l'Agence européenne pour l'environnement, le trafic est l'une des principales sources de pollution atmosphérique en Europe, suivi des centrales thermiques et industrielles. En Espagne, 34% des émissions d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) proviennent du trafic. Outre les NO<sub>x</sub>, les polluants atmosphériques ayant le plus grand impact sur la santé sont les particules (PM) émises par les véhicules à moteur et l'industrie, ainsi que le dioxyde de soufre provenant des carburants fossiles et des carburants diesel. La qualité de l'air dans les zones urbaines est fortement affectée par le trafic, qui est la principale source d'émissions atmosphériques de particules (y compris le moteur, l'usure des freins, les pneus et les particules de la chaussée, ainsi que certains métaux

liés à l'usure mécanique) et des gaz tels que NOx (terme générique encapsulant NO et NO2).

5 La matière particulaire et les NOx, ainsi que l'ozone et l'ammoniac, sont des paramètres essentiels pour être en conformité avec la législation sur la qualité de l'air dans les villes d'Espagne et d'Europe en général. De plus, les NOx contribuent à la pollution photochimique de l'air, donnant lieu à ce que l'on appelle le «smog photochimique». Ce terme fait référence à un mélange complexe de produits issus de l'interaction entre la lumière du soleil et deux  
10 des principaux composés de gaz d'échappement des véhicules à moteur, à savoir le monoxyde d'azote et les hydrocarbures. Leur interaction en présence de lumière solaire conduit à la formation d'un brouillard très oxydant, qui a provoqué dans le passé de graves épisodes de pollution dans les grandes villes. Dans les zones urbaines, environ 50% des émissions de NOx sont  
15 produites par la combustion des moteurs des véhicules, tandis que les autres sources d'émission sont les centrales électriques et d'autres sources industrielles (US EPA, 1998). Les niveaux élevés de NOx, en plus d'affecter les niveaux d'ozone (un polluant secondaire généré dans l'atmosphère par la réaction du NO2 et des précurseurs gazeux organiques) et la formation  
20 de pluies acides, peuvent nuire à la santé publique, en particulier en affectant le système respiratoire.

Tout en reconnaissant la diversité des sources d'émissions, le trafic routier est l'une des principales sources qui affectent le niveau d'exposition de la  
25 population urbaine à la pollution atmosphérique. Cela est dû au fait que l'émission est produite à proximité immédiate de la population et de manière dispersée dans les grandes villes. Bien que les véhicules à moteur sont conformes aux réglementations environnementales de plus en plus exigeantes, leur croissance est continue et permanente et leur utilisation est  
30 progressivement systématique, ainsi que la prolifération croissante des véhicules diesel dans la population de véhicules, conduit à une situation de plus en plus complexe.

La possibilité de pouvoir protéger les surfaces des bâtiments ou des véhicules  
35 grâce à des revêtements capables de dégrader ce type de composés organiques présents dans l'air avec lequel ils sont en contact, contribuant à la décontamination environnementale et à l'auto-nettoyage de ces surfaces, est très intéressante. Ainsi, des revêtements à base de nanoparticules qui présentent des

propriétés physico-chimiques différentes des matériaux déjà existants sont en cours l'étude, afin d'offrir des solutions aux problèmes précités.

5 Problèmes dans le secteur maritime en raison de la fixation de la vie marine. Revêtements photocatalytiques sur les surfaces des navires: une solution à faible coût.

10 Dans le secteur du transport maritime, environ 36 milliards d'euros par an sont dépensés en peinture antiadhésive et en carburant supplémentaires pour vaincre la résistance induite par la fixation de la vie marine aux coques des navires (entre 30 et 45% de plus), ce qui aggrave le problème croissant compte tenu du réchauffement climatique. En conséquence, ce secteur recherche des solutions techniques capables de diminuer ces effets sur les navires.

15 Avec l'utilisation de ces nouveaux types de matériaux sur les surfaces des navires, il a été prouvé qu'ils empêchent la croissance de bactéries, d'algues et de champignons sur certaines surfaces, car ces matériaux ont un effet biocide en partie grâce à l'apparition de radicaux hydroxyles. Ainsi, l'utilisation de ce type de matériaux dans la fabrication de nouveaux navires est une possibilité réelle de  
20 réduire les coûts de maintenance et de carburant.

Composants de la photocatalyse hétérogène

25 Dioxyde de Titanium (anatase, la brookite et rutile), la phase anatase est la structure de dioxyde de titane avec la plus grande activité photocatalytique, malgré le fait d'être une phase métastable. Depuis que Fujishima et Honda (Fujishima, A.; Honda, K., Nature 1972, 37, 238) ont découvert dans les années 70 la dissociation photocatalytique de l'eau sur des électrodes en dioxyde de titane (Hashimoto K. et al. J.Appl. Phys. 2005, 44 (12) 8269), le  
30 développement d'une grande quantité de recherches basées sur ce semi-conducteur photocatalytique a commencé.

- Matériel d'appui. La nécessité d'utiliser des photocatalyseurs supportés est apparue comme une conséquence du coût élevé des procédés de filtration visant  
35 à récupérer le photo-catalyseur. Néanmoins, il existe également des limites à prendre en compte lors de l'utilisation de systèmes pris en charge. Les difficultés d'utilisation des supports sont liées à la fois au contact réduit entre le polluant et le matériau photoactif et à la difficulté de réaliser une irradiation totale des particules semi-conductrices. Jusqu'à présent, une grande variété de matériaux a

été testée en photocatalyse comme support de photocatalyseur. La majorité d'entre elles est basée sur l'utilisation de SiO<sub>2</sub> dans le verre et la silice fondue ou le quartz. Actuellement, parmi les matériaux offrant un grand potentiel comme support, on trouve des matériaux microporeux comme le charbon actif, des matériaux mésoporeux comme la silice ou l'alumine et des composés organométalliques, entre autres. Les matériaux à haute transparence dans la région UV, comme c'est le cas des polymères, sont très intéressants car ils facilitent l'irradiation des particules semi-conductrices. Ces matériaux font actuellement l'objet de nombreuses études pour servir de support à des photocatalyseurs de nature différente, malgré leurs difficultés dues à des propriétés telles qu'une sensibilité thermique élevée et une faible résistance à la photodégradation. Il est important de souligner que, en plus du rayonnement ultraviolet, la présence d'oxygène et d'eau est également nécessaire (en tant que source d'anions hydroxyles et de protons) pour que le processus photocatalytique ait lieu.

Par conséquent, il est nécessaire que les matériaux photocatalytiques soient dans un milieu répondant à ces trois exigences pour son activité correcte.

#### 20 Contexte des méthodes utilisées pour obtenir des revêtements photocatalytiques.

L'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir des revêtements photocatalytiques sur différents substrats au moyen de la méthodologie sol-gel est la synthèse sur site du revêtement TiO<sub>2</sub>. Cette méthode sol-gel consiste en l'hydrolyse et la condensation des précurseurs organométalliques (isopropoxyde de titane, tétrachlorure de titane, etc.) suivies du dépôt par dip-coating, spin-coating, etc. du revêtement obtenu sur le substrat à recouvert. Avec cette méthodologie de synthèse, la nature des revêtements initialement obtenus est généralement amorphe (un mélange de plusieurs structures ou phases) et nécessite une phase de calcination ultérieure à environ 500-600 C pendant plusieurs heures, pour que le revêtement d'oxyde de titane ait une phase d'anatase majeure, qui est la structure cristalline la plus photoactive de TiO<sub>2</sub>. Cette voie présente l'inconvénient que les revêtements subissent des traitements thermiques à haute température, et les matériaux de revêtement doivent résister à ces conditions.

Par conséquent, à la fin des années quatre-vingt (Takahashi, Y.; Matsuoka, YJ Mater. Sci. 1988, 23, 2259), l'une des premières synthèses de revêtements TiO<sub>2</sub> a été développée, en s'appuyant également sur cette méthodologie sur

site. Dans cette optique, la diéthanolamine (DEA) a été utilisée pour contrôler la phase d'hydrolyse du précurseur de titane (titane isopropoxide) lorsque de l'eau est ajoutée. La présence d'éthanolamine dans la solution donne naissance à des chélates stabilisants, qui réagissent avec les alcoolates métalliques par la réaction d'échange d'alcool. D'autres agents chélatants stabilisants ont été utilisés, comme dans les acides organiques et inorganiques, bien que ces agents puissent provoquer une corrosion acide sur les substrats métalliques. L'acétylacétone, qui fournit des semelles stables avec un pH presque neutre, a également été utilisée pour produire des revêtements sur n'importe quel substrat. Toutes ces méthodes de synthèse sur site ont nécessité des traitements thermiques très élevés pour obtenir la phase anatase et obtenir une bonne adhérence au substrat.

D'autres méthodes de synthèse ont été développées afin d'obtenir des revêtements photocatalytiques au dioxyde de titane, dans lesquels des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont initialement synthétisées puis placées sur le substrat, évitant ainsi les traitements thermiques et obtenant des revêtements de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (phase anatase), synthétisés par hydrolyse en milieu aqueux de titane tétrakis (isopropoxide), (Peiró, AM et al. Appl. Catal. B-Environ. 2001, 30, 359-373).

Une méthode très courante pour obtenir des revêtements en utilisant des nanoparticules préalablement synthétisées est le dépôt couche par couche. C'est ainsi que des revêtements photocatalytiques ont été développés sur des substrats en PET, à partir de l'assemblage de différentes couches à partir de nanoparticules en suspension à charge opposée. Avec cette méthodologie, des revêtements sur des substrats sensibles aux hautes températures, comme les métaux, les textiles, le PET... peuvent être obtenus, car les traitements thermiques à haute température ne sont plus nécessaires après le dépôt pour induire la cristallinité du TiO<sub>2</sub> (Sánchez, B. et al. Appl. Catal. B-Environ. 2006, 66, 295). Cependant, il convient de souligner que l'interaction électrostatique entre les couches peut parfois ne pas être suffisante (pour créer une adhérence appropriée). De manière à ce que, compte tenu de tous les inconvénients des méthodes de synthèse décrites précédemment, ces dernières années, de nouvelles techniques basées sur la synthèse sol-gel d'hybrides inorganiques-organiques aient été développées afin d'obtenir des revêtements photocatalytiques.

Le brevet WO 2010/122182 a récemment proposé une méthode pour obtenir des revêtements photocatalytiques hybrides par la méthode sol-gel dans des conditions de synthèse douce, à partir d'un pourcentage spécifique de nanoparticules cristallines commerciales de TiO<sub>2</sub> en phase anatase en utilisant un catalyseur de type polyétheramine.

De manière surprenante, on a maintenant découvert qu'en utilisant un catalyseur complètement différent constitué de nanoparticules d'oxyde inorganique, telles que l'oxyde de silicium ou l'oxyde de titane précédemment fonctionnalisés avec certains groupes fonctionnels, des revêtements photocatalytiques alternatifs peuvent être obtenus sur divers substrats, métalliques ou d'autres types, également dans des conditions de synthèse douce.

Dans le domaine des utilisations possibles de ce type de matériaux, un large éventail d'applications pratiques, toutes ciblant l'utilisation de ces revêtements à des fins anticorrosion ou environnementales, est en cours de découverte. Le brevet WO 1998/32473 spécifiait déjà l'utilisation de ce type de revêtements comme filtres d'absorption possibles des volatiles environnementaux grâce à l'utilisation d'additifs. Plus récemment, le brevet US 1996/5571359 spécifie des méthodes de préparation d'encre et de pigments photodurcissables à base de dioxyde de titane, et le brevet US 2006/7144840 B2 mentionne des procédures et des revêtements à base de cristaux de TiO<sub>2</sub>, leurs propriétés physico-chimiques et leur domaine d'application. Toujours dans le brevet EP 2001/1069950 B1, une composition photocatalytique différente est proposée, obtenue en ajoutant des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> du commerce à une dispersion aqueuse de dioxyde de silicium colloïdal commercial pour son utilisation possible comme peinture ou revêtement de filtre. Dans le brevet US 2007/0166467 A1, son application sur des revêtements TiO<sub>2</sub> à base de silane résistant à la corrosion dans les matériaux de construction a été proposée. Enfin, il convient de souligner le brevet ES 228 5868 T3 en se référant à l'utilisation possible de peintures photodurcissables pour le verre grâce à l'utilisation de ce type de revêtements.

En résumé, comme le montre l'état de la technique de ce brevet, en ce qui concerne la catalyse hétérogène et, plus spécifiquement, les revêtements photocatalytiques, l'industrie et la société ont de plus en plus besoin d'obtenir de nouveaux matériaux alternatifs aux matériaux déjà existants, qui améliorent



les propriétés photocatalytiques actuelles et sont économiquement compétitifs et respectueux de l'environnement.

5 En outre, dans leur processus de préparation, ils auront une bonne adhérence aux substrats, sans traitements thermiques à haute température (ce qui réduit considérablement la quantité de substrats), afin d'obtenir une plus grande universalité dans leur application aux substrats dans différents processus industriels et processus de revêtement.

10 Le principe physico-chimique pour toutes les utilisations précitées est le même: réactions photochimiques hétérogènes catalysées en surface en présence de rayonnement ultraviolet. Afin de mieux décrire ce type de réactions, il est nécessaire de décrire plus en détail ses différentes composantes:

15 - Composés oxydés. Ce sont les molécules cibles dégradées et décomposées pendant la réaction chimique. Par exemple, au début des années 80, les premiers tests de catalyse hétérogène à l'air pour l'élimination du toluène ont été effectués. Par la suite, des recherches ont été menées avec un grand nombre et une grande variété de composites destinés à la purification des résidus  
20 organiques dans les eaux résiduelles. L'oxydation des sites de composés organiques chlorés a suscité un intérêt en raison de leur toxicité élevée et de leur résistance à la dégradation., et ils sont actuellement utilisés dans la décomposition des oxydes d'azote en tant que polluant atmosphérique.

25 - Photocatalyseurs. En photocatalyse hétérogène, le choix de la photocatalyse est crucial car elle doit avoir un potentiel redox approprié. Il doit également avoir une plage de photoactivation dans l'intervalle de longueur d'onde correspondant au rayonnement UV visible (200-800 nm), afin de pouvoir utiliser la lumière solaire comme source de rayonnement, économisant ainsi considérablement  
30 l'énergie. Le photocatalyseur doit également avoir une surface spécifique élevée, afin de faciliter l'absorption. Le TiO<sub>2</sub> est le semi-conducteur le plus utilisé, car il est chimiquement et biologiquement inerte, non toxique, abondant et économique. Il a également de bonnes propriétés photocatalytiques, comme il a des électrons de valence dans sa bande de conduction capable d'être excité par  
35 une énergie de rayonnement dans la gamme d'énergie de la lumière ultraviolette ( $\lambda = 200$  à  $400$  nm). De plus, il peut être contenu dans des environnements riches, à la fois anions hydroxyles et protons (Balasubramanian G. et al. "Synthesis of Inorganic Materials" Wiley-VCH, Weinheim, (2005). La cristallinité de ce semi-conducteur devient essentielle pour avoir une bonne

activité photocatalytique. Ainsi, parmi les trois formes cristallines les plus courantes.

### RÉFÉRENCES UTILISÉES

5

Les références utilisées dans la rédaction de ce brevet sont les suivantes:

### BREVETS:

- 10 • **WO 2010/122182** publié le 29.02.2012 «Méthode d'obtention de revêtements photocatalytiques sur substrats métalliques» (par Miguel Yolanda, Rufina; Villaluenga Aranz, Irune; Porro Gutiérrez, Antonio), faisant référence à une méthode pour obtenir des revêtements
- 15 photocatalytiques hybrides par la méthode sol-gel dans des conditions de synthèse douce, à partir d'un pourcentage spécifique de nanoparticules cristallines de TiO<sub>2</sub> commercial dans les phases d'anatase au moyen d'un catalyseur de type polyétheramine.
- 20 • **EP 1 069 950 B1** publié le 12.12.2001 "Composition photocatalytique" (Pascale Escaffre, Pierre Girard, Joseph Dussaud, Léonie Bouvier), se référant à la proposition d'une composition photocatalytique en ajoutant des nanoparticules commerciales de TiO<sub>2</sub> à une dispersion commerciale de dioxyde de silicium colloïdal aqueux pour son utilisation possible comme peinture ou revêtement filtrant.
- 25 • **US 2007/0166467 A1** publié le 19.07.2007 «**Silanes** dispersibles dans l'eau en tant que revêtements anticorrosion et apprêts de peinture pour le prétraitement des métaux» (par Ji Cui), faisant référence aux applications possibles de revêtements à base de silane résistant à la corrosion.
- 30 • **WO 1998/32473** publié le 16.01.1998 "Réduction des émissions de composés volatils par des additifs" (par Wolfgang Beilfuss, Ralf Graddtke et Herbert Mangold.), De référant à des méthodes possibles d'absorption de volatils par l'utilisation d'additifs.
- 35 • **US 2006/7144840 B2** publié le 05.12.2006 «Matériau TiO<sub>2</sub> et ses méthodes de revêtement» (par King Lun Yeung et Nan Yao), se référant à l'état de la technique sur les procédures et les revêtements à base de cristaux de TiO<sub>2</sub> et de leurs propriétés physico-chimiques.

- **US 1996/5571359** publié le 16.11.2007 «Compositions pigmentées à Radiation durcissable» (par Melvin E. Kamen, et Bhupendra Patel), faisant référence aux méthodes existantes d'encre et pigments photodurcissables.  
5
- **ES 2285868 T3** publié le 16.11.2007 «Composition de peinture durcissable aux UV et procédé pour son application sur des substrats en verre» (par Rodrigo Cavazos Gutiérrez), en se référant à l'état de l'art sur l'utilisation de la peinture photodurcissable pour le verre (bouteilles, étiquettes, etc).  
10
- **ES 2401799 B1** publié le 24.04.2014 «Processus de préparation d'un additif comprenant des particules de TiO<sub>2</sub> dispersées et supportées» (par Antonio Álvarez Berenguer, Aurora María Casado Barrasa, Antonio Esteban Cubillo, Javier Grávalos Moreno, Antonio José Sánchez Rojo, Julio Santarén Romé et José Vera Agulló), en se référant à l'état de la technique des procédés de préparation d'additifs qui comprend des particules de TiO<sub>2</sub> dispersées sur un support de phyllosilicate pseudo-laminaires pour l'utilisation d'additifs d'activité photocatalytique pour la purification et la désinfection de l'eau et des courants de gaz pollués dans les matériaux de construction en présence d'air et de lumière ultraviolette.  
15  
20

#### **PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES:**

- «Photolyse électrochimique de l'eau à une électrode semi-conductrice» Fujishima, A.; Honda, K., Nature 1972, 37, 238. En se référant à la découverte de la dissociation photocatalytique de l'eau sur les électrodes de dioxyde de titane  
25
- «Photocatalyse TiO<sub>2</sub>: aperçu historique et perspectives d'avenir» Hashimoto K., Irie, H; Fujishima, A., Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 44 (12) 8269. Quand on se réfère au développement d'une grande quantité de recherches basées sur ce semi-conducteur photocatalytique.  
30
- "Revêtements de dioxyde de titane sur acier inoxydable En cyclopedia of Nanoscience and Nanotechnonology" Balasubramanian G.; Dionysiou DD; Suidan MT En se référant aux principes de base des réactions photochimiques qui se produisent à la surface des photocatalyseurs en présence de rayonnement ultraviolet.  
35

- 5 • " Synthèse des matériaux inorganiques" Wiley-VCH, Weinheim, (2005) Marcel Dekker; Schubert U., Husing N. En se référant aux méthodes existantes de synthèse sur site du revêtement de TiO<sub>2</sub> par des méthodes photocatalytiques.
- 10 • «Enduction par immersion de films de TiO<sub>2</sub> en utilisant un sol dérivé du système Ti (O<sub>i</sub>-Pr) 4-diéthanolamine-H<sub>2</sub>O-i-PrOH» Takahashi, Y.; Matsuoka, YJ Mater. Sci. 1988, 23, 2259. En référence aux développements des premières synthèses de revêtements TiO<sub>2</sub> qui utilisaient la diéthanolamine (DEA) pour contrôler la phase d'hydrolyse du précurseur de titane (isopropoxyde de titane) lors de l'ajout d'eau.
- 15 • «Dépôt à basse température de couches minces de TiO<sub>2</sub> à activité photocatalytique à partir de solutions aqueuses collatérales d'anatase» AM Peiró, J. Peral, C. Domingo, X. Doménech et JA Ayllón. Chemistry of Materials, 2001, 13, 2567-2573. En se référant à une méthode alternative dans laquelle les couches de TiO<sub>2</sub> sont initialement synthétisées puis placées sur le substrat.
- 20 • «Préparation de revêtements TiO<sub>2</sub> sur des monolithes en PET pour l'élimination photocatalytique du trichloroéthylène en phase gazeuse» Sánchez, B.; Coronado, JM; Caudal, R.; Pórtela, R.; Tejedor, I.; Anderson, MA; Tompkins, D.; Lee, T. Appl. Catal. B-Environ. 2006, 66, 295) Appl. Catal. B, 2006, 66 (3-4): 295. Lorsque l'on se réfère à l'obtention de revêtements TiO<sub>2</sub> en utilisant des nanoparticules préalablement synthétisées par un dépôt couche par
- 25 couche.
- 30

### **DESCRIPTION DE L'INVENTION**

35 La procédure de l'invention est une procédure de préparation d'un enduit gélifié avec une base de résine synthétique durcissable additionnée de dioxyde de titane et de particules d'alumine. Ce nouveau matériau, développé au contact des composites organiques volatiles qui forment la pollution de l'environnement dans les grandes villes, permet de désactiver photocatalytiquement les NO<sub>x</sub> en présence de lumière ultraviolette. La

méthode de préparation du matériau a des conditions de préparation beaucoup plus douces concernant le durcissement, les conditions de température et les solvants nécessaires, que les méthodes de préparation standard de ce type d'enduit gélifié.

5

Les domaines d'application des revêtements avec ce nouveau type de matériaux à base sont nombreux, allant de nouveaux types de revêtements dans les matériaux de construction, les objets urbains et les carrosseries de véhicules de transport qui permettent de désactiver photocatalytiquement les NOx dans les grandes villes, au développement de revêtements pour navires des surfaces qui permettent d'éviter la fixation de la vie marine aux coques en raison de leurs effets biocides.

Les étapes nécessaires pour développer des pièces à travers ce nouveau type de matériau sont les suivantes:

15

#### Préparation du moule

Les moules doivent être placés dans un environnement approprié (propre, sans particules volatiles dans l'air), avec une température et une humidité adaptées au travail, et en vérifiant que la température de l'enduit gélifié initial est comprise entre 18-25°C avant son utilisation.

20

#### Préparation de l'enduit gélifié

25

L'enduit gélifié doit être homogénéisé et, lorsqu'il est utilisé, seule la quantité estimée précédemment sera utilisée pour chaque moule. En cas de préparation de moisissures avec différents lots d'enduit gélifié, ils doivent être correctement homogénéisés avant leur utilisation, afin d'éviter des différences dans leurs propriétés physico-chimiques. Pour les enduits gélifiés de durcissement accéléré, avant son utilisation, une solution de catalyseur à 50% sera ajoutée, afin d'atteindre entre 1,5 et 3,5% du catalyseur du poids final du mélange. Pour les enduits gélifiés de durcissement non accéléré, avant son utilisation, une solution à 2% sera ajoutée, de sorte qu'après l'avoir ajoutée à l'enduit gélifié, une proportion de 0,5-1,5% soit atteinte. Par la suite, le catalyseur sera ajouté dans les mêmes conditions que dans le cas précité. Il convient de rappeler qu'une agitation excessive peut laisser de l'air dans la composition et provoquer une stratification avec des micropores dans le film de l'enduit gélifié durci.

30

35

Ainsi, l'homogénéisation doit être minutieusement réalisée afin d'éviter l'apparition de bulles.

5 Additivation de l'enduit gélifié avec du dioxyde de titane et des particules d'alumine

10 Dans l'enduit gélifié, une première d'additivation comprise entre 1 et 25% de TiO<sub>2</sub> (en phases métastables anatase et rutile) doit être produite dans le poids final du mélange, additionnée de poudre avec une granulométrie inférieure à 20 nanomètres de largeur de particule. Par la suite, il sera additionné d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  
15 poudre, également avec une granulométrie inférieure à 20 nanomètres de largeur de particules, en quantités comprises entre 5 et 25% du poids final du matériau. Une homogénéisation parfaite doit être obtenue par une agitation mécanique ne dépassant pas 500 tr / min pendant au moins 15 minutes.

Application de l'enduit gélifié avec des additifs.

20 L'enduit gélifié doit être normalement appliqué sur le moule prédéfini dans les étapes précédentes, dans des conditions de travail standard optimales pour son application (éviter des conditions d'humidité et de température excessives pour son application).

**DESCRIPTION BRÈVE DES DESSINS**

25 Figure 1.- Organigramme du processus avec les étapes minimales requises pour pouvoir fabriquer ce nouveau type de matériau additivé avec TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

30

### MODE DE RÉALISATION PRÉFÉRÉ DE L'INVENTION

Le nouveau matériau obtenu trouve une application directe dans le domaine de la construction, du transport routier, ferroviaire, aérien ou maritime, ainsi que  
5 dans l'environnement en général, car ce type de matériau possède plusieurs propriétés fondamentales: propriétés photocatalytiques pour décomposer les NOx, propriétés autonettoyantes, biocides et désodorisantes, qui nécessitent toutes la présence d'air et de lumière ultraviolette.

10 La présente invention illustre en outre les procédés de préparation et les domaines d'application à travers les exemples suivants sans avoir l'intention de limiter la portée de l'invention.

Exemple 1. Préparation de l'enduit gélifié dans des moules avec des résines à  
15 base de polyester qui ne nécessitent pas d'accélération pour être durcies. Voir figure 1.

Les moules doivent être placés dans un environnement approprié (propre, sans  
20 particules volatiles dans l'air), avec une température et une humidité adaptées au travail, et en vérifiant que la température de l'enduit gélifié initial est comprise entre 18-25°C avant son utilisation. La résine de base doit être homogénéisée et, lorsqu'elle est utilisée, seule la quantité estimée  
25 précédemment doit être utilisée pour chaque moule. En cas de lots de résine différents, tous doivent être correctement homogénéisés avant leur utilisation, afin d'éviter des différences de propriétés physico-chimiques. Une solution de catalyste sera ajoutée afin qu'elle atteigne 2% dans le mélange. Cet ajout sera effectué avec soin. Il faut tenir compte du fait qu'une agitation excessive peut laisser de l'air dans la composition et provoquer une stratification avec des micropores dans le film de l'enduit gélifié durci. Ainsi, l'homogénéisation doit  
30 être minutieusement réalisée afin d'éviter l'apparition de bulles. Ensuite, une additivation initiale de 2% de TiO<sub>2</sub> sera ajoutée à la résine de base dans le poids final du mélange, additionnée de poudre avec une granulométrie inférieure à 20 nanomètres de largeur de particules. Par la suite, il sera additionné d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en poudre, également de granulométrie inférieure à 20  
35 nanomètres de largeur de particules, à hauteur de 6% du poids final du matériau. Une parfaite homogénéisation doit être obtenue par une agitation mécanique ne dépassant pas 500 tr/min pendant au moins 15 minutes. Ensuite, la composition de l'enduit gélifié doit être appliquée sur le moule prédéfini dans les étapes précédentes de manière standard, dans des conditions de travail

standard optimales pour son application (éviter les conditions de travail excessives d'humidité et de température pour son application).

Exemple 2. Préparation de l'enduit gélifié dans des moules avec des résines à base de polyester qui nécessitent une accélération pour être durcies. Voir figure 1.

Les moules doivent être placés dans un environnement approprié (propre, sans particules volatiles dans l'air), avec une température et une humidité adaptées au travail, et en vérifiant que la température de l'enduit gélifié initial se situe entre 18-25°C avant son utilisation. La résine de base doit être homogénéisée et, lorsqu'elle est utilisée, seule la quantité estimée précédemment doit être utilisée pour chaque moule. En cas de lots de résines différents, tous doivent être correctement homogénéisés avant leur utilisation, afin d'éviter des différences de propriétés physico-chimiques. Pour les résines qui nécessitent l'utilisation d'accélérateurs, avant son utilisation, un accélérateur doit être ajouté à la résine pour atteindre une proportion de 0,5 à 1,5%. Par la suite, le catalyseur sera soigneusement ajouté. Il convient de rappeler qu'une agitation excessive peut laisser de l'air dans la composition et provoquer une stratification avec des micropores dans le film de l'enduit gélifié durci. Ainsi, l'homogénéisation doit être minutieusement réalisée afin d'éviter l'apparition de bulles. Ensuite, une additivation initiale de 1% de TiO<sub>2</sub> sera ajoutée à la résine de base dans le poids final du mélange, additionnée de poudre avec une granulométrie inférieure à 20 nanomètres de largeur de particules. Il sera ensuite additionné d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en poudre, également de granulométrie inférieure à 20 nanomètres de largeur de particule, à hauteur de 5% du poids final du matériau. Une homogénéisation parfaite doit être obtenue par une agitation mécanique ne dépassant pas 500 tr / min pendant au moins 15 minutes. Ensuite, la composition de l'enduit gélifié doit être appliquée sur le moule prédéfini dans les étapes précédentes de manière standard, dans des conditions de travail standard optimales pour son application (éviter les conditions de travail excessives d'humidité et de température pour son application).

#### **APPLICATION INDUSTRIELLE DE L'INVENTION.**

35

L'application de ce type de matériaux au niveau industriel se retrouve dans de nombreux secteurs industriels:



L'industrie des transports. L'un des défis les plus pertinents auxquels est confronté le vingt et unième siècle est l'industrie du transport est le développement de matériaux respectueux de l'environnement durable, mais aussi fonctionnels et abordables avec des coûts de fabrication. L'utilisation dans les grandes villes de carrosseries de véhicules ayant à l'extérieur ce nouveau type de matériau photocatalytique comme revêtement, en contact habituel avec la lumière visible et les gaz polluants atmosphériques (NOx), permet de produire une réaction chimique à la surface de la carrosserie du véhicule capable de décomposer ces composés organiques peu respectueux de l'environnement, contribuant indirectement à réduire, dans la mesure du possible, la pollution atmosphérique lors du passage du véhicule.

Industrie du transport maritime. Il a été prouvé que, sur les surfaces recouvertes d'un enduit gélifié extérieur avec ces nouveaux types de matériaux, la croissance des bactéries, des algues et des champignons est empêchée sur certaines surfaces, car ces matériaux ont un effet biocide en partie grâce à la génération de radicaux hydroxyles. Par conséquent, une application directe existe dans l'utilisation de ce nouveau type de matériaux photocatalytiques appliqués à la surface de nouveaux navires, ce qui permettra de réduire à la fois le temps et le coût du nettoyage des travaux sur les navires (en particulier sur la coque, en dessous et au-dessus de la ligne de flottaison) et les coûts de carburant en améliorant son coefficient d'incidence dans l'eau, ainsi qu'en permettant d'allonger la durée de vie des navires en évitant la corrosion sur les surfaces des navires.

Construction dans l'industrie. Dans la construction de bâtiments durables, les architectes prennent en compte parmi leurs paramètres, avec une fréquence croissante, la possibilité d'avoir un impact moindre sur l'environnement. Grâce à l'utilisation de surfaces extérieures du bâtiment réalisées à partir de ce nouveau matériau photocatalytique, l'environnement extérieur du bâtiment sera décontaminé par ce type de réactions photocatalytiques.

Le terme «moule» (voir **figure 1**) tel qu'utilisé ici est compris comme tout dispositif utilisé pour façonner un enduit gélifié avant le processus de durcissement.

Le terme "résine" tel qu'utilisé ici est compris comme n'importe quel polymère thermostable qui subit une réaction chimique de réticulation,

augmentant ainsi ses propriétés physiques de dureté lorsqu'il est mélangé avec un agent catalyseur.

5 Le terme "catalyseur" tel qu'il est utilisé ici est compris comme toute substance chimique qui parvient à augmenter la vitesse d'une réaction chimique, et dont la masse est modifiée au cours de la réaction précitée.

10 Le terme "granulométrie" tel qu'utilisé ici est compris comme tout classement subi par les matériaux, indiquant en unités de longueur la taille maximale qu'une particule agrégée du matériau mesuré peut avoir.

15 Le terme "accélérateur" tel qu'utilisé ici est compris comme toute substance chimique qui parvient à accélérer la vitesse d'une réaction chimique, et dont la masse est réduite lors de la réaction précitée.

20 Le terme «processus de durcissement» (voir **figure 1**) tel qu'utilisé ici est compris comme tout processus de polymérisation qui a eu lieu, provoquant une réaction chimique de réticulation des chaînes de l'enduit gélifié en raison de l'addition d'un agent catalyseur et / ou d'un accélérateur.

25 Le nouveau matériel et / ou les méthodes revendiquées ici peuvent être exécutés et exécutés sans expérimentation en raison de cette description. Il est évident qu'un homme du métier peut introduire des variations dans la séquence d'étapes du procédé décrit dans la section des réalisations particulières et sur la figure 1 de la présente, sans s'écarter du concept, de l'esprit et de la portée de l'invention. Toutes ces modifications similaires pour l'homme du métier sont considérées dans l'esprit, la portée et le concept de l'invention, tels que définis par les revendications jointes.

30

35

**REVENDICATIONS**

1.- Un nouvel enduit gélifié additionné de dioxyde de titane et de particules d'alumine, dans lequel:

5

- Entre 50 et 94% du poids total d'une résine polymérisée synthétique pouvant être choisie dans la famille des polyesters, la famille des vinyl esters, la famille des résines époxy, ou leurs combinaisons équivalentes.

10

- Un catalyseur chimique pour durcir cette résine.

- Entre 1 et 25% du poids total de dioxyde de titane ( $TiO_2$  dans ses phases métastable anatase et rutile) avec une granulométrie inférieure à 20 nanomètres.

15

- Entre 5 et 25% du poids total d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) en poudre, également avec une granulométrie inférieure à 20 nanomètres.

2.- Procédé de préparation de cet enduit gélifié selon la revendication 1 comprend, au moins, la combinaison d'au moins du dioxyde de titane avec au moins une résine polyester, et / ou une résine époxy, et un catalyseur chimique pour créer une composition de l'enduit gélifié.

20

3.- Une étape de la procédure de préparation d'une composition de cet enduit gélifié selon la revendication 1 comprend, au moins, une parfaite homogénéisation des éléments réunis.

25

4.- Une étape de la procédure de préparation d'une composition de cet enduit gélifié selon la revendication 1 comprend, au moins, un processus de durcissement de cette composition.

30

5.- Une procédure pour préparer une composition de l'enduit gélifié selon la revendication 4 comprend l'application de cette composition de l'enduit gélifié à un article, suivie d'un processus de durcissement.

35

6.- Procédé de préparation d'une composition de l'enduit gélifié, selon la revendication 5, dans lequel l'élément sur lequel elle est appliquée peut être tout élément extérieur en contact avec l'air et la lumière, et notamment, mais sans s'y limiter, des éléments de surface dans les panneaux de construction, les

éléments de surface des matériaux urbains (tels que les bancs, les clôtures, les couvertures, les toits, etc.), les éléments externes des carrosseries des véhicules de transport, les éléments externes des navires au-dessus et en dessous de la ligne de flottaison du navire, les éléments externes des moulins à vent, les

5 éléments constitutifs des piscines, bains, douches, salles de bains, tuyaux et réservoirs de stockage d'eau.

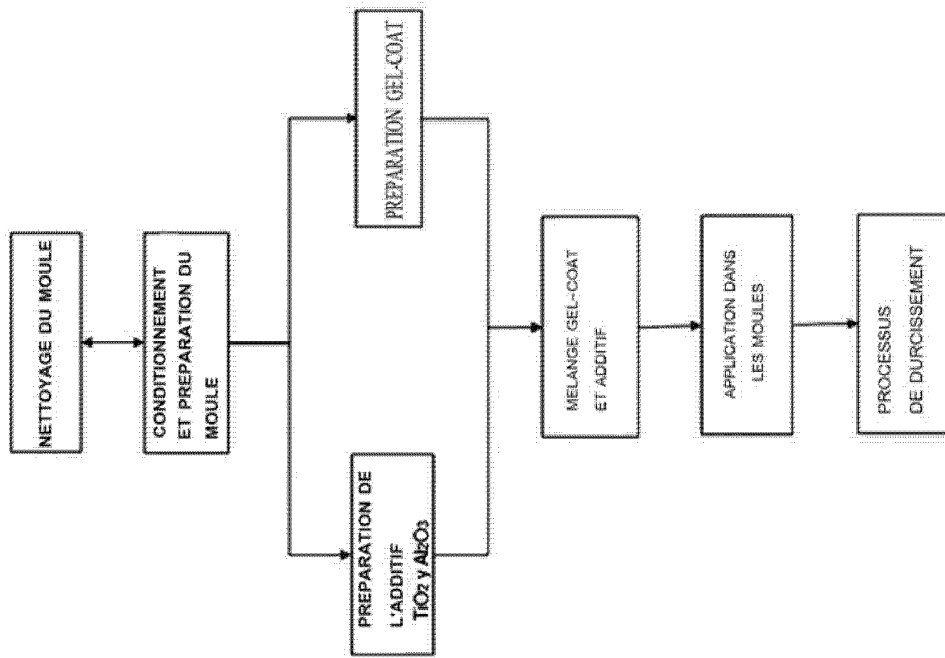


FIG. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée  
par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 49590	Date de dépôt : 10/09/2018
Déposant : LIDERKIT SL	Date d'entrée en phase nationale : 21/04/2020
	Date de priorité: 20/09/2017
Intitulé de l'invention : NOUVEL ENDUIT GÉLIFIÉ ADDITIONNÉ DE PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE ET D'ALUMINE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 31/12/2020
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
16 Pages
- Revendications  
6
- Planches de dessin  
1 Page

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C08K3/01, C09D167/00

CPC : C08K2003/2227, C08K2003/2241, C08K3/02, C08K3/22, C09D163/00, C09D167/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	<b>WO2012104020 A1 (ASHLAND LICENSING &amp; INTELLECTU et al.), 09/08/2012</b> page 1: paragraphe 1, page 13: paragraphe 4, pages 14 and 15, exemple 1: formulation 2, exemples.	1-6
A	<b>WEIWEI CONG, et al. Fabrication and Evaluation of the Nano-Ceramics Modified Epoxy Coatings. Key Engineering Materials, 2008, vol. 368-372</b> pages 1294-1296, abstract, experimental.	1-6
A	<b>JP 2005125164 A (DAINIPPON TORYO KK) 19/05/2005</b> (abstract) World Patent Index [on line]. Thompson Publications, Ltd.	1-6

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-6	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : WO2012104020 A1

**1. Nouveauté**

Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-6. Par conséquent, l'objet des revendications 1-6 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive**

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche, divulgue un enduit gélifié additionné de dioxyde de titane et de particules d'alumine pour application dans les éléments de surface des baignoires, douches et sanitaires en général (page 1: paragraphe 1). Ledit enduit gélifié est formé à partir d'une résine de la famille des polyesters, de préférence en pourcentages dans la gamme 20-70%, 30-60% ou 40-50% (page 13: paragraphe 4, exemple 1), 13,8% de dioxyde de titane, 13,8% d'oxyde d'aluminium nanométrique et 10% d'octanoate de cobalt et un agent pour accélérer la réaction de durcissement de la résine polyester (exemple 1, formulation 2). Le procédé de préparation de ladite résine comprend une étape d'homogénéisation de ses composants dans un mélangeur à grande vitesse. L'enduit gélifié est durci après application sur le substrat (exemples).

l'objet de la revendication 1 diffère de D1 par la taille des particules de dioxyde de titane.

Le document D1 décrit la possibilité d'utiliser des charges inorganiques nanométriques, dont le dioxyde de titane (pages 14, 15). En conséquence, à la lumière des informations contenues dans ledit document, et en l'absence d'effet technique lié à l'utilisation du titane particules de dioxyde inférieures à 20 nm, lesdites particules sont considérées comme une alternative que l'homme du métier choisirait sans l'exercice d'une activité inventive.



Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-6 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### **3. Application industrielle**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.