

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 140**

21 Número de solicitud: 201600631

51 Int. Cl.:

A01N 59/20 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

29.07.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.01.2018

Fecha de concesión:

25.05.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

01.06.2018

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)

C/ Ancha, 16

11001 Cádiz (Cádiz) ES

72 Inventor/es:

ZARZUELA SÁNCHEZ, Rafael;

MOSQUERA DÍAZ, María Jesús;

GIL MONTERO , María Luisa Almoraima;

CANTORAL FERNÁNDEZ, Jesús Manuel;

GARRIDO CRESPO, Carlos y

CARBU ESPINOSA DE LOS MONTEROS , María

54 Título: **Producto Biocida y consolidante para materiales de construcción.**

57 Resumen:

Producto biocida y consolidante para materiales de construcción.

La presente invención se refiere a un material composite constituido por nanopartículas de óxido de cobre integradas en un gel de sílice, que posee actividad biocida. Este nuevo material origina un efecto consolidante, biocida e hidrofugante sobre materiales de construcción de naturaleza porosa.

En concreto, se trata de un producto capaz de: (1) dotar a la superficie tratada de capacidad biocida e hidrofugante, (2) mejorar su resistencia mecánica superficial, (3) formar un recubrimiento cohesionado capaz de adherirse al sustrato tratado.

ES 2 652 140 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

PRODUCTO BIOCIDA Y CONSOLIDANTE PARA MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

SECTOR DE LA TÉCNICA.

5 La conservación de los materiales de construcción que conforman tanto edificios modernos como del patrimonio cultural supone un desafío a nivel global e implica importantes esfuerzos en el desarrollo de materiales innovadores. Los materiales de construcción, presentes en gran parte de los monumentos y edificios contemporáneos, se encuentran con frecuencia en localizaciones expuestas a
10 multitud de procesos que causan su deterioro.

Los factores biológicos pueden llegar a jugar un papel muy importante en los materiales expuestos al exterior (Dornieden T.H. et al., Int Biodeterior Biodegradation, 46, 261, 2000; Ortega-Calvo J.J. et al., Sci Total Environ., 167, 329, 2000), en especial los daños asociados a la acción de microorganismos como son,
15 bacterias, hongos y algas. Los mecanismos de ataque biológico son variados y actúan generalmente en sinergia con factores físicos y químicos, causando daños estructurales y estéticos en los materiales de construcción. Por ello, es interesante el desarrollo de estrategias de protección efectivas contra los diferentes agentes de degradación.

20 El producto objeto de esta patente, es capaz de dotar a los materiales de construcción de naturaleza porosa, de propiedades biocidas y de incrementar su resistencia mecánica. Además, es capaz de generar un recubrimiento hidrófobo sobre el material que impide la penetración del agua líquida, de forma que la bioreceptividad del mismo disminuye y se otorga mayor resistencia a la degradación
25 por agentes químicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA.

Algunas nanopartículas metálicas (ej. Ag, Cu) se utilizan en diferentes campos por su actividad biocida. La biotoxicidad de estos sistemas está en general asociada a

la liberación de iones en el medio y su reactividad (C. Loket al., *J. Biol. Inorg. Chem.*, 12, 527, 2007; J. Liu, R.H., *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2169, 2010). La liberación de estos iones ocurre de forma muy localizada, por lo que presentan efectos biocidas a concentraciones por debajo de ppm (Y.L. Wang et al., *Carbon*, 36, 1567, 1998). En el caso concreto de la actividad biocida de los iones Cu^+ y Cu^{2+} , se han descrito varios mecanismos posibles: la formación de especies radicales reactivas (J.Y. Kimet al., *WaterRes.*, 42, 356, 2008), la interacción con grupos tiol de diversas biomoléculas (L. Macomber et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 8344, 2009) y el desplazamiento de iones de hierro o zinc de diferentes proteínas o grupos conteniendo átomos de S (Y.-N. Chang et al., *Materials*, 5, 2850, 2012).

Debido a su actividad biocida, existen diversos trabajos de aplicación de nanopartículas de Ag o Cu metálico (Y.Z. Wan et al., *Carbon*, 39, 1607, 2001; S. Zhang et al., *Carbon*, 42, 3209, 2004; L. Perelshtein et al., *Surf. Coat. Technol.*, 204, 54, 2009; Y.S. Yoshida et al., *Biochim. Biophys. Acta*, 1210, 81, 1993). Actualmente, las nanopartículas metálicas se utilizan en diferentes productos comerciales, como pueden ser gasas para tratamiento de heridas, plantillas antiolor o desodorantes.

Una limitación del uso de nanopartículas metálicas sobre materiales de construcción es su baja interacción con el sustrato, lo que lleva a una baja durabilidad si no se utiliza algún agente de acoplamiento (F. Bellissima et al., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 21, 13278, 2014). Una solución a este problema, como se propone en esta patente, consiste en incorporar las partículas en una matriz. Con ello se consiguen dos efectos: (1) el componente activo está anclado al sustrato, otorgando durabilidad al recubrimiento. (2) la liberación de las especies activas ocurre a una velocidad controlada, lo que disminuye pérdidas del material biocida por procesos de lixiviado. Este tipo de partículas se han integrado con éxito en diversas matrices como polímeros plásticos (N. Cioffi et al., *N. Chem. Mater.*, 17, 5255, 2005) e hidrogeles (S. Cometa et al., *J. Bioact. Compat. Polym.*, 28, 508, 2013).

El óxido de cobre (CuO), al igual que el Cu metálico, posee propiedades biocidas. Debido a ello, se ha utilizado como el componente activo en pinturas para la protección de los cascos de embarcaciones frente al crecimiento de organismos. Al igual que ocurre con la forma reducida (Cu^0), el CuO presenta un incremento de la

actividad biocida cuando se encuentra en forma de nanopartículas (O. Bondarenko et al., *Environ. Pollut.*, 169, 81, 2012). A pesar de presentar menor reactividad, las nanopartículas de CuO poseen una serie de ventajas frente a la forma metálica:

5 (1) Su coste es menor, ya que su producción es más sencilla y no requiere atmósfera inerte ni procesos de almacenamiento especiales.

(2) Presentan una alta estabilidad. Las nanopartículas de Cu y Ag son especialmente sensibles frente a la oxidación, oxidándose parcialmente con el oxígeno atmosférico. Por otra parte, las nanopartículas metálicas son en general fotosensibles, lo que acelera su oxidación (K. Awazu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1676, 2008).

(3) Son más inertes, de forma que se pueden incorporar en diferentes matrices sin sufrir alteraciones como redisolución total o parcial de las partículas.

Existen trabajos en los que se han utilizado nanopartículas de CuO sobre diferentes materiales como agente biocida: como fibras textiles (S. Anita et al., *Text. Res. J.*, 81, 1081, 2011), plásticos (K. Delgado et al., *Lett. Appl. Microbiol.*, 53, 50, 2011) o pinturas (F. Perreault et al., *Nanotoxicology*, 8, 374, 2014). Sin embargo, no está descrito su uso sobre materiales de construcción, como proponemos en la patente que se presenta.

Las estrategias de conservación de los materiales de construcción, actualmente
20 utilizadas, se centran en el uso de productos hidrofugantes, basados en alquilsiloxanos, y de biocidas, frecuentemente aplicados por separado. No obstante, la aplicación por separado de estos productos puede causar interferencias indeseadas, disminuyendo su eficacia (Moreau C. et al., *J Cult. Herit.*, 9, 394, 2008). Además, los tratamientos biocidas sobre materiales de construcción más populares,
25 como las sales de amonio cuaternario y compuestos fenólicos como el cloruro de benzalconio (Stupar et al., *South African J. Bot.*, 93, 118, 2014), no son de naturaleza preventiva, sino que se aplican una vez el material está colonizado. Ante esta situación, es de especial interés el desarrollo de productos, como el que se propone en esta patente, que puedan combinar en una aplicación los diferentes
30 efectos: hidrofugante y biocida. Adicionalmente, un paso a dar para la mejora de los tratamientos de conservación consiste en el desarrollo de productos que no

solamente actúen como protección ante agentes biológicos, sino como consolidantes y modificadores de la porosidad y rugosidad superficial.

Aparte de los tratamientos previamente mencionados, existen trabajos sobre el efecto biocida de productos fotoactivos basados en TiO_2 (C. Kapridaki et al., Prog. Org. Coatings., 76, 400, 2013; Aflori et al., Mater. Sci. Eng. B., 178, 1339, 2013). Si bien este tipo de tratamientos presenta actividad, ésta es totalmente dependiente de las condiciones de iluminación, lo que puede limitar su rango de aplicación.

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

- (1) El surfactante aumenta el radio de poro del gel, reduciendo la presión capilar responsable de la fractura del material.
- (2) La reducción de la tensión superficial originada por el surfactante también reduce el valor de la presión capilar.

Posteriormente, nuestro equipo investigador ha modificado este proceso de síntesis con objeto de obtener otros productos con nuevas aplicaciones. En concreto, hemos diseñado un producto consolidante/hidrofugante por adición de un polidimetilsiloxano (PDMS) al precursor polimérico de silicio (TEOS) en presencia de n-octilamina. Este producto ha sido también objeto de una patente de invención (Nº P200702976). Además, hemos desarrollado un producto específicamente diseñado para rocas carbonatadas, capaz de incrementar la resistencia mecánica de la roca, hidrofugar y aumentar su resistencia al manchado (Nº solicitud de patente P201100339). Finalmente se ha eliminado el disolvente orgánico del proceso de síntesis (Illescas J.F., Mosquera M.J., App. Mat. Interf., 4, 4259, 2012).

De acuerdo con los antecedentes expuestos, el objetivo de nuestro trabajo, que ha originado la presente patente de invención, se centró en el desarrollo de un nanomaterial compuesto CuO-SiO_2 que combinen propiedades consolidantes y

biocidas. Además poseen la capacidad de adherirse al sustrato y formar un recubrimiento libre de fracturas, mejorando la efectividad y durabilidad.

Partiendo de nuestros conocimientos previos, la síntesis se realizó en presencia de n-octilamina para evitar la formación de fracturas en el recubrimiento. Las nanopartículas de CuO se integraron añadiéndolas en estado sólido en el proceso de síntesis. Con este proceso se puede modificar la cantidad de CuO en el producto sin introducir agua u otro reactivo en el proceso, que modificaría las propiedades finales.

Para conseguir un material con efecto biocida y que conserve las propiedades estructurales/texturales de la matriz, es indispensable optimizar el contenido de nanopartículas de CuO. Es importante que las partículas se encuentren bien dispersas y repartidas de forma homogénea dentro del material. Además la formulación debe promover tiempos de gelificación cortos para evitar la precipitación de CuO. Por esta razón, fue necesario desarrollar un exhaustivo trabajo de investigación para obtener el material con las propiedades deseadas. En este estudio se concluyó que productos con concentraciones elevadas de CuO presentaban menor efecto biocida debido a la aglomeración y la precipitación de CuO.

20 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN.**

La presente invención se refiere a un material composite, constituido por nanopartículas de óxido de cobre (II) integradas en un gel de sílice, que posee actividad biocida. Este nuevo material origina un efecto biocida, consolidante y reduce la absorción de agua sobre materiales de construcción de naturaleza porosa.

Este nuevo material consigue eliminar los inconvenientes que presentan los biocidas comerciales (comentados en los antecedentes de esta memoria).

En concreto, se trata de un producto capaz de: (1) dotar a la superficie tratada de resistencia frente al crecimiento de microorganismos. (2) mejorar la resistencia

mecánica superficial del material y (3) formar un recubrimiento cohesionado capaz de adherirse al sustrato tratado.

El producto que se puede aplicar sobre el sustrato por pulverización, brocha, rodillo, inmersión, ascenso capilar u otro método es capaz de polimerizar espontáneamente en su superficie y sus poros, formando un gel compuesto SiO₂-CuO con capacidad biocida y consolidante.

El producto se sintetiza mediante un proceso sol-gel. En una etapa inicial, se sintetiza un sol de partida, asistiendo el proceso con ultrasonidos. Dicho sol, una vez aplicado sobre el sustrato, gelifica espontáneamente en condiciones ambientales, sin necesidad de tratamientos de curado adicionales.

El sol de partida contiene un oligómero de silicio, nanopartículas de CuO, agua y una amina primaria en una proporción, respecto al agua, superior a su concentración micelar crítica (cmc).

Durante la síntesis, se añade una pequeña cantidad de agua al sol de partida. Dos razones han originado la adición de agua:

(1) El agua actúa acelerando la reacción de hidrólisis del precursor de sílice. De esta forma el sol obtenido presenta un ligero aumento de viscosidad, pero también se acelera su gelificación y se aumenta la estabilidad coloidal de las nanopartículas de óxido de cobre que contiene. Asimismo, la transición sol-gel se completa sin que ocurra precipitación o agregación de las nanopartículas obteniéndose geles uniformes.

(2) El agua también afecta a la estructura del material final logrando mediante su adición obtener materiales mesoporosos con poros de mayor tamaño, mayor volumen poroso y mayor área superficial. Porque se forman micelas inversas en el sol.

En tercer lugar, es importante resaltar que el material objeto de esta patente no contiene ningún disolvente orgánico volátil (VOCs). De esta forma, se evitan los problemas de contaminación por la evaporación de estos compuestos durante la fase de aplicación.

La novedad que presenta el procedimiento objeto de esta invención frente a otras síntesis de biocidas ya conocidas, se basa en el desarrollo de un método que permite la inclusión de las partículas de CuO dentro de la matriz de sílice que actúa como consolidante. Como es obvio, las modificaciones desarrolladas en el proceso de síntesis son claves para su aplicación como consolidante-biocida.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- FIGURA 1.-** Comparación de los tamaños de partícula de los soles sintetizados, obtenidos mediante espectros de dispersión de luz dinámica (DLS), para cantidades crecientes de CuO respecto al precursor de sílice. Cu000, sin nanopartículas (negro). Cu050, 0,05 %p/V (rojo), Cu150, 0.150 %p/V (azul) y Cu150, 0.350 %p/V (verde).
- FIGURA 2.-** Comparación entre las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y su correspondiente distribución de poros para un mismo material al variar la proporción de agua durante su síntesis.
- FIGURA 3.-** Representación esquemática del proceso de síntesis.
- FIGURA 4.-** Comparación entre las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y su correspondiente distribución de poros de los materiales sintetizados para cantidades crecientes de CuO respecto al precursor de sílice. Cu000, sin nanopartículas (negro). Cu050, 0,05 %p/V (rojo), Cu150, 0.150 %p/V (azul) y Cu150, 0.350 %p/V (verde).
- FIGURA 5.-** Imágenes HRTEM de los compuestos sintetizados para cantidades crecientes de CuO respecto al precursor de sílice. (A) Cu000, sin nanopartículas. (B) Cu050, 0,05 %p/V, (C) Cu150, 0.150 %p/V y (D) Cu150, 0.350 %p/V.
- FIGURA 6.-** Resultados obtenidos al representar la resistencia a la perforación frente a la profundidad, para la muestra sin tratar (fucsia) y las muestras tratadas con los productos Cu000, sin nanopartículas

(negro). Cu050, 0,05 %p/V (rojo), Cu150, 0.150 %p/V (azul) y Cu150, 0.350 %p/V (verde).

5 **FIGURA 7.-** Imágenes de las placas que contienen los compuestos sintetizados en contacto con los cultivos. A la derecha se muestran los de la bacteria *E. coli* y a la izquierda los correspondientes a la levadura *S. cerevisiae* para cantidades crecientes de CuO, Cu000, sin nanopartículas Cu050, 0,05 %p/V, Cu150, 0.150 %p/V y Cu150, 0.350 %p/V, tras 5 y 7 días de incubación.

10 **FIGURA 8.-** Resultados obtenidos en el recuento bacteriano para la bacteria *E. coli* (derecha) y levadura *S. cerevisiae* (izquierda), al representar el número de unidades formadoras de colonia (UFC) por mililitro, y el porcentaje de inhibición para las muestras tratadas con cantidades crecientes de CuO, Cu000, sin nanopartículas Cu050, 0,05 %p/V, Cu150, 0.150 %p/V y Cu150, 0.350 %p/V.

15

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION.

La síntesis del producto, objeto de la presente invención, incluye las siguientes etapas:

20 En primer lugar, el precursor de sílice se mezcla con el polvo de nanopartículas de CuO y se dispersan en un baño de ultrasonidos. El tiempo óptimo depende del equipo utilizado, el volumen de síntesis y la proporción de CuO. Se puede monitorizar el proceso de dispersión de CuO con técnicas como la dispersión de luz dinámica. En la Figura1 se muestra un ejemplo de un estudio en el que se determinó un tiempo óptimo de 15 minutos.

25 A la mezcla de precursor de sílice, agua y nanopartículas de CuO se le añade la amina primaria y la mezcla se mantiene bajo agitación ultrasónica con una sonda de alta potencia durante 10 minutos. El oligómero de silicio puede ser TES40 WN (Wacker) y la amina utilizada en la síntesis, n-octilamina. Respecto a las concentraciones requeridas de cada componente en el sol de partida, hay que

mencionar que si el precursor polimérico es TES 40 WN de Wacker y la amina primaria n-octilamina, la concentración de surfactante en el sol inicial debe ser 0.22 M o superior, siendo la concentración micelar crítica de dicho surfactante en torno a 0.0065 M. Para concentraciones inferiores de n-octilamina, se produce la
5 agregación y/o precipitación de las nanopartículas antes que la transición sol-gel ocurra.

En el caso del óxido de cobre, pueden emplearse nanopulvos comerciales, disponibles en varias casas comerciales (ej. CuO nanopowder part. Size <50 nm, Sigma-Aldrich) o nanopartículas preparadas en el laboratorio. Su proporción en el
10 sol debe encontrarse entre el 0,05 y el 0,35% p/v, ya que para concentraciones superiores se producen un aumento significativo de la aglomeración y precipitación de las partículas de CuO y además los geles que se forman se vuelven frágiles. La formación de grandes aglomerados a altas cargas de CuO lleva, a su vez, a notables cambios de color en los materiales tratados con el producto.

15 El contenido de agua en el sol debe ser entre el 0 y el 1,67%, estando el óptimo de la mejora de sus características en torno al 0,83% (Figura 2), mayor cantidad de agua produce una gelificación excesivamente rápida que impide la aplicación de los productos a materiales porosos.

La siguiente etapa del proceso, es la impregnación del material a tratar con el sol
20 preparado. El producto puede penetrar en el sustrato por impregnación de la superficie mediante pulverización o bien, por aplicación mediante un rodillo o brocha. En el caso de objetos de tamaño reducido, por inmersión en un tanque que contenga el sol, o bien por ascenso capilar mediante el contacto superficial del producto con la cara inferior del objeto. Tras la impregnación, se produce la
25 polimerización por condensación del oligómero de silicio, originándose un composite CuO-SiO₂. Un esquema del proceso de síntesis se muestra en la Figura 3.

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle, las ventajas de los
30 productos que incorporan nanopartículas de CuO, se describen resultados obtenidos en un nuestro laboratorio de investigación. En concreto, en el ejemplo 1 se describe el procedimiento de síntesis y se realiza la caracterización de los

materiales sintetizados, en los que se varió la proporción de nanopartículas de CuO respecto al precursor de sílice entre 0,05 y 0,35 %p/V.

En el ejemplo 2, los mismos materiales son aplicados sobre una roca porosa calcárea con una proporción minoritaria de minerales de silicio, realizándose una
5 evaluación de su capacidad de adherencia al sustrato y su eficacia como consolidante y biocida.

EJEMPLO 1

Se mezclaron un nanopolvo de partículas de óxido de cobre (CuO nanopowder part. Size <50 nm, Sigma-Aldrich) con TES40 WN (en adelante "TES40"), fabricado por
10 Wacker y constituido por oligómeros de sílice, variando las proporciones de CuO entre el 0,05% y el 0,35%. A continuación se sometió la mezcla a insonación en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos (se determinó como el tiempo óptimo por medidas de DLS tal como se muestra en la Figura 1).

Inmediatamente después, se añadió el agua y la amina primaria, n-octilamina, las
15 proporciones de agua y octilamina respecto a TES40 fueron 0,83% y 0,36% (v/v) respectivamente. Adicionalmente se preparó un sol sin nanopartículas de CuO con fines comparativos. Los cinco soles preparados fueron sometidos a agitación por ultrasonidos (potencia 2 W/mL) durante 10 minutos.

Las proporciones de los diferentes componentes (expresados en %w/v con
20 respecto al oligomero de silicio) fueron 0.28% para n-8 y H₂O respectivamente. Además se añadieron cantidades crecientes de CuO (0.00%, 0.05%, 0.15% and 0.35%). La nomenclatura empleada indica la proporción de CuO presente en los productos. De menor a mayor contenido de CuO Cu000, Cu050, Cu150 and Cu350.

Con objeto de comprobar si la viscosidad de los soles sintetizados es adecuada
25 para su aplicación sobre materiales de construcción, se realizó su medida utilizando un viscosímetro rotacional. La temperatura del experimento fue 25°C. En la Tabla 1 se presentan los valores de viscosidad obtenidos.

Tabla 1

	Viscosidad (mPa·s)	Tiempo de Gelificación (horas)	Apariencia	Precipitación*
Cu000	4.87 ± 0.03	48	Monolitica	N/A
Cu050	4.59 ± 0.11	24	Monolitica	No
Cu150	4.66 ± 0.23	12	Monolitica	No
Cu350	4.63 ± 0.04	8	Monolitica	Moderado

*Se refiere a la presencia de precipitado en el xerogel

Todos los soles presentan un comportamiento newtoniano en el rango evaluado (regresión lineal $r^2 > 0.99$). Se observó que la adición de CuONPs disminuye ligeramente la viscosidad con respecto al producto que no las contiene (Cu000). Sin embargo, el incremento de la proporción de CuO en el rango estudiado no produce cambios significativos. Los bajos valores de viscosidad obtenidos sugieren que los productos tienen capacidad para penetrar en la estructura porosa de materiales de construcción similar a la de los productos comerciales y pueden ser aplicados sobre dichos materiales mediante técnicas comunes (brocha, spray, etc.) (Carrascosa et al., *Nanotechnology.*, 27, 095604, 2016; L. Pinho et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 178, 144, 2014).

A continuación, todos los soles preparados en el laboratorio se depositaron como una película, mediante una pipeta Pasteur, sobre placas de Petri de plástico. Todos los soles gelificaron espontáneamente en las condiciones del laboratorio (25°C y 50% de humedad). Los tiempos de gelificación, que se muestran en la Tabla 1, decrecen significativamente a medida que aumenta la proporción de CuO, tomando valores que varían desde 48 horas para el Cu000 a 8 horas para el Cu350. Además el xerogel obtenido del compuesto Cu000 tiene una consistencia gomosa, mientras que los xerogeles se hacen más rígidos al aumentar la cantidad de CuO, lo que es consistente con la obtención de un sólido más reticulado. Este efecto sugiere que el CuO tiene un activo papel catalítico en la transición sol-gel. La actividad del CuO en el proceso sol gel puede explicarse, teniendo en consideración su carácter básico (R. K. Das et al., *Ultrason. Sonochemistry.*, 26, 210, 2015). Por un lado, la

presencia de iones Cu^{2+} liberados por el óxido pueden acelerar el proceso de condensación ya que los iones cargados positivamente interactúan con los aniones $[\text{SiO}(\text{OH})_x]^-$ formados en el medio básico de reacción (H. Palza et al., Appl. Surf. Sci., 357, 86, 2015.; Y.H. Kim et al., J. Phys. Chem. B., 110, 24923, 2006).

5 Esto conduce a una neutralización de las fuerzas electrostáticas repulsivas y puede promover la formación de núcleos de SiO_2 por aglomeración (C.C. Huang et al., J. Non. Cryst. Solids., 381, 1, 2013) donde prospera la condensación. Por otro lado el proceso de gelificación fue suficientemente rápido para evitar la precipitación de CuO para Cu050 y Cu150, ya que tienen un aspecto homogéneo (indicando que las

10 CuONPs están distribuidas uniformemente en la estructura silíceo). En el caso del material con mayor proporción de CuO (Cu350) se aprecia precipitación de nanopartículas debido a la formación de aglomerados. Los datos presentados demuestran la idoneidad de los compuestos sintetizados para su aplicación sobre materiales de construcción. El tiempo de gelificación es lo suficientemente corto

15 incluso para aplicaciones *in situ*, y lo suficientemente largo para permitir la penetración del sol en la red de poros del material.

A continuación, se ha llevado a cabo un estudio mediante Fisisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), con objeto de determinar la influencia de la cantidad de CuO , sobre la estructura de los compuestos

20 sintetizados. En la Figura 4 se muestran las isotermas y la distribución de tamaño de poros obtenidos. Todas las isotermas corresponden al tipo IVa, característico de sólidos mesoporosos de acuerdo a la clasificación establecida por la I.U.P.A.C. (M. Thommes et al., Pure Appl. Chem. 87, 1051, 2015). El ciclo de histéresis corresponde al tipo H2a, cambiando gradualmente al tipo H1, a medida que

25 aumenta la cantidad de CuO . De acuerdo con estos resultados, se deduce que el incremento de la cantidad de CuO en el compuesto promueve la interconectividad entre los poros. Adicionalmente, en la distribución de tamaño de poros se observa una tendencia a la formación de poros más pequeños en los compuestos con mayores cantidades de CuO .

30 Las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (Figura 5), confirman estos resultados, mostrando:

1) La formación de materiales compuestos por una red de partículas nanométricas empaquetadas, donde el tamaño de las partículas tiende a disminuir (Tabla 2) a medida que aumenta la cantidad de CuO añadida. Esta ligera disminución de tamaño de las partículas puede explicar la disminución en el tamaño de poros, puesto que la formación de partículas más pequeñas conduce a poros más pequeños.

2) Una tendencia hacia la formación de nanopartículas esféricas de SiO₂, al incrementar el contenido de CuO. La formación de partículas de forma más regular, explica los cambios observados en los ciclos de histéresis. La conectividad entre los poros es mayor para las partículas más esféricas.

Tabla 2

	Area superficial (m²/g)	Volumen de poro (cc/g)	Tamaño partícula SiO₂ * (nm)
Cu000	217.733	0.578	20-30
Cu050	187.089	0.433	15-25
Cu150	268.353	0.579	15-20
Cu350	289.935	0.572	10-15

*Medidas en las imágenes de TEM

Los resultados previamente discutidos ponen de manifiesto que el CuO juega un papel predominante en el proceso sol gel. La liberación de iones Cu²⁺ puede promover la formación de centros de nucleación (Huang et al., J. Non. Cryst. Solids., 381, 1, 2013). Un crecimiento por semilla, explica la disminución progresiva del tamaño de las partículas de SiO₂ a medida que el contenido de CuO aumenta, ya que aumenta el número de núcleos presentes, lo que provoca el aumento de partículas de SiO₂ producidas, evitando su crecimiento.

20

EJEMPLO 2

- Los productos sintetizados y caracterizados en el ejemplo 1 se aplicaron sobre probetas de 5X5X2 cm de una roca caliza (calcita 45%, dolomita 37% y cuarzo 7%) con una porosidad del 19%, con objeto de evaluar la eficacia consolidante y biocida de los materiales objeto de estudio. Los productos fueron aplicados por pulverización hasta alcanzar la saturación y posteriormente se retiró el exceso superficial con aire. La diferencia de los valores de consumo y materia seca obtenidos para las diferentes formulaciones son despreciables, siendo respectivamente en promedio 0.52%p/p 0.33%p/p.
- 5
- 10 Para evaluar las propiedades hidrofóbicas, un factor importante en la protección de los materiales pétreos que pueden disminuir su bioreceptividad, se midieron los ángulos estáticos de contacto de gotas de agua (SCA) y la absorción de agua por capilaridad (WAC) de las muestras tratadas, obteniéndose el porcentaje de agua absorbida (TWU). Como se observa en la Tabla 3, todos los tratamientos muestran
- 15 un significativo incremento de las propiedades hidrofóbicas con respecto a la piedra sin tratar, aunque no se manifiestan diferencias notables entre ellos.

Tabla 3

	SCA (°)	WAC (kg·m ⁻² ·h ^{-1/2})	%TWU	
Sin tratar	*n/a	5.83 ± 0.85	5.69 0.05	±
Cu000	99.7 ± 5.4	0.11 ± 0.03	0.13 0.03	±
Cu050	100.1 ± 2.7	0.10 ± 0.04	0.14 0.02	±
Cu150	99.5 ± 2.0	0.11 ± 0.02	0.14 0.01	±
Cu350	104.1 ± 0.6	0.10 ± 0.03	0.13 0.02	±

* La roca sin tratar absorbe agua impidiendo la medida.

A continuación, usando un espectrofotómetro de reflexión para sólidos, con las siguientes condiciones: iluminante D65, observador 10° y estándar CIEL*a*b*, se determinaron las diferencias de color totales (ΔE^*) que experimentan las muestras tras la aplicación de los productos, las cuales son recogidas en la Tabla 4. Este parámetro es muy importante ya que cambios de color elevados son perceptibles por el ojo humano y limita la aplicación de los productos a campos exigentes como la conservación del patrimonio (M. Drdácý et al, Mater. Struct., 45, 505, 2012). En la Tabla 4 se observa como los tratamientos Cu000 y Cu350 presentan valores de diferencia de color por encima del valor límite de la percepción humana ($\Delta E^* > 5$). No obstante, Cu050 y Cu150 presentan valores inferiores.

Con objeto de evaluar el efecto consolidante de los productos sobre las piedras, se midió la resistencia a la perforación (Figura 6). Todos los tratamientos incrementan la resistencia mecánica entre 10 y 14 mm de profundidad.

Tabla 4

Producto	ΔE^*	Peeling test (mg/cm ²)	Dureza Vickers (Kgf/mm ²)
Cu000	5,86±0,45	0,5±0,3	47,5±6,1
Cu050	3,88±0,76	0,2±0,1	49,2±6,6
Cu150	2,49±0,78	0,4±0,1	59,0±3,7
Cu350	9,21±0,39	0,9±0,1	48,7±6,5

15

El grado de adhesión y cohesión de los productos sobre el sustrato pétreo se determinó mediante la medida de la dureza Vickers y mediante un test de adherencia, utilizando una cinta adhesiva, según metodología previamente descrita por otros autores (Ling L et al. Langmuir, 25, 3260, 2009; Ding, Z et al. Langmuir, 25, 9648, 2009). Las superficies pétreas tratadas y su contrapartida sin tratar, fueron sometidas al test de adherencia. Dicho test, denominado como "peeling test", consistió en la colocación de la cinta adhesiva sobre la superficie pétreo para, a continuación, ser extraída de forma manual, ejerciendo en todos los casos una presión similar. En la Tabla 4 se recoge el grado de dureza Vickers obtenida que en

todos los casos es mayor a la muestra sin tratar, siendo para las muestras Cu050 y Cu150 del orden de 20-24% superior a la muestra sin tratar.

Estos resultados y la concordancia entre ellos, confirman la integración del producto en el interior de la estructura de la piedra, y su efectividad como consolidante.

- 5 Por último, se evaluó la eficacia biocida de los productos frente a la bacteria *E. coli* y la levadura *S. cerevisiae*, tanto en los xerogeles como en las muestras tratadas

En la figura 7 se muestran las placas para diferentes tiempos (0-7 días) de contacto con los cultivos correspondientes. Como se puede observar, la turbidez del medio disminuye a medida que aumenta la cantidad de CuO en los compuestos
10 demostrando el efecto inhibitorio/biocida de las CuNPs incrustadas en la matriz silíceas.

Tras comprobar los efectos biocidas de los xerogeles sintetizados, se llevó a cabo un ensayo cuantitativo sobre las muestras tratadas, para evaluar la efectividad biocida. Los resultados obtenidos (Figura 8), son similares para ambos
15 microorganismos. Se puede ver como la adición de CuO incrementa su efectividad con respecto a la muestra que no contiene CuO. El tratamiento con Cu150 es el más efectivo, alcanzando una inhibición del 86,5% para *E. coli* y 77,6% para *S. cerevisiae*. Por otro lado las piedras tratadas con Cu350 muestran un notable descenso en la inhibición, con valores menores que los obtenidos con el producto
20 Cu050.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

El producto de la presente invención presenta aplicación industrial como tratamiento de protección de cualquier material de construcción de naturaleza porosa. En
25 concreto, el nuevo producto es capaz de incrementar la resistencia mecánica superficial del material y formar un recubrimiento cohesionado que se adhiere al sustrato pétreo. Dicho recubrimiento posee actividad biocida e hidrofugante

REIVINDICACIONES

1. Producto consolidante, biocida e hidrofugante para el tratamiento de materiales de construcción de naturaleza porosa que comprende:
 - Un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado.
- 5 • Partículas de óxido de cobre.
- Un tensioactivo no iónico en una concentración superior a su concentración micelar crítica.
2. Producto según reivindicación 1 donde el tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferentemente n-octilamina.
- 10 3. Producto según reivindicaciones 1 y 2, donde la concentración de n-octilamina en el sol de partida debe ser 0.22 M o superior.
4. Producto según reivindicación 1, donde la concentración de las nanopartículas de cobre debe ser tal que la proporción varíe entre el 0,05% y el 0,35% p/v.
- 15 5. Procedimiento para la obtención del producto según reivindicaciones 1 a 4 que consiste en mezclar un oligómero de silice o un alcoxisilano hidrolizado, con n-octilamina, partículas de óxido de cobre, sometiendo la mezcla a agitación de ultrasonidos.
6. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para protección de cualquier
20 material de construcción de naturaleza porosa.
7. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para incrementar la resistencia mecánica de materiales de construcción de naturaleza porosa y formar un recubrimiento cohesionado que se adhiere al sustrato pétreo.
8. Uso del producto según reivindicaciones 1 a 5 para proporcionar un efecto
25 biocida a materiales de construcción de naturaleza porosa.

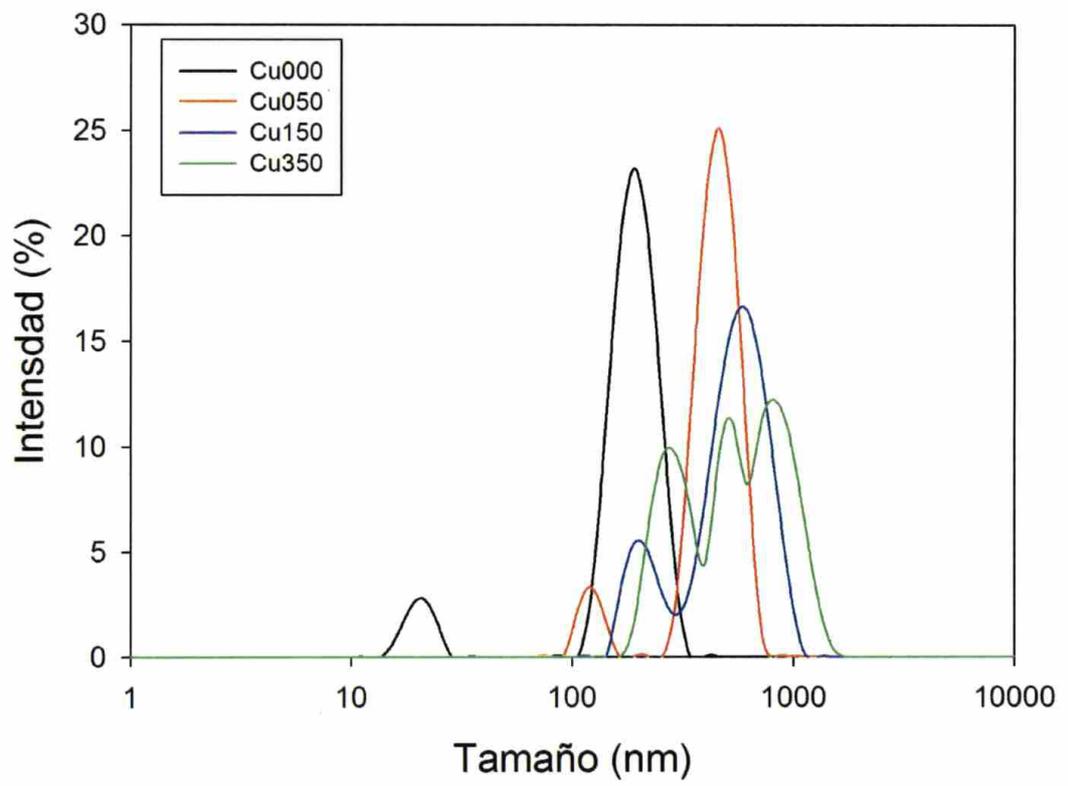


Figura 1

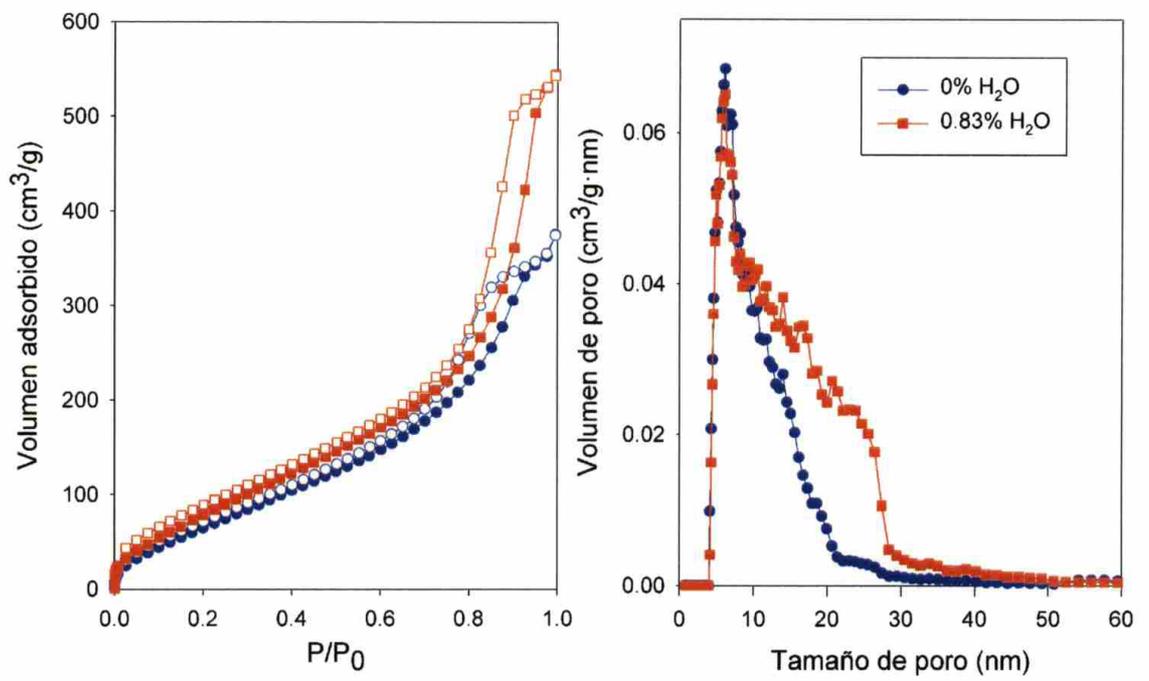


Figura 2

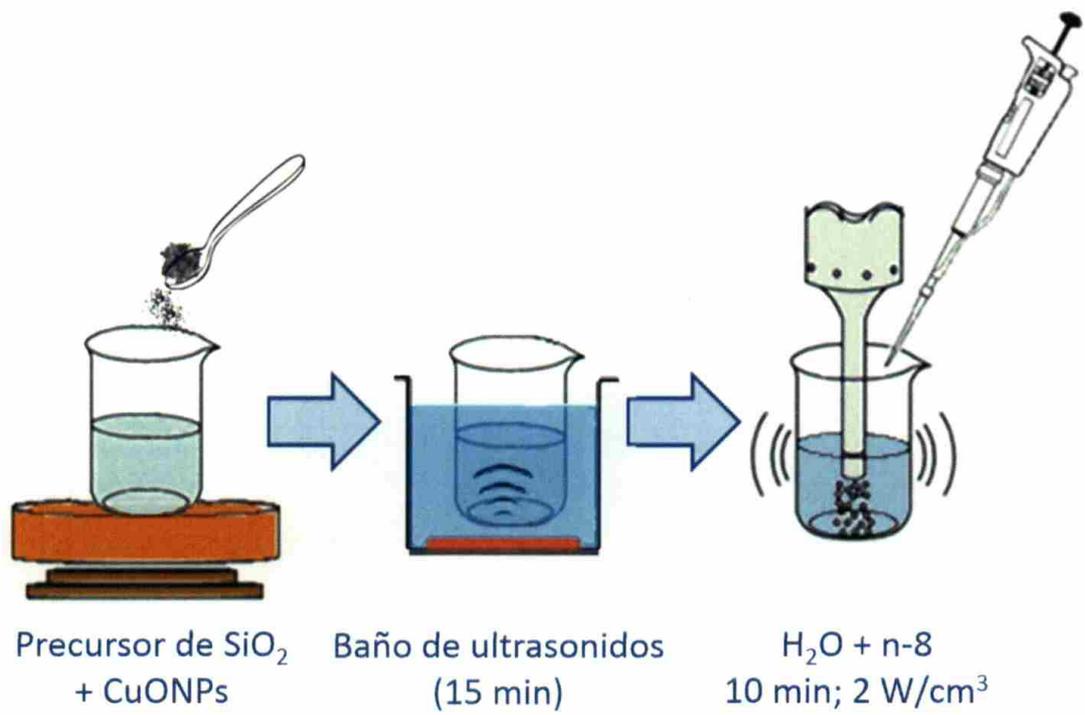


Figura 3

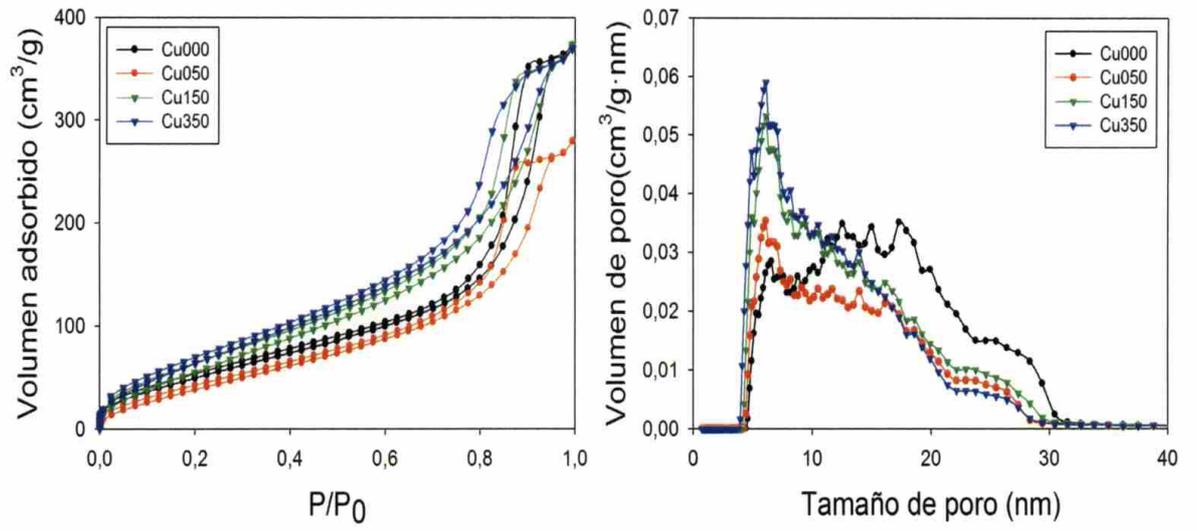


Figura 4

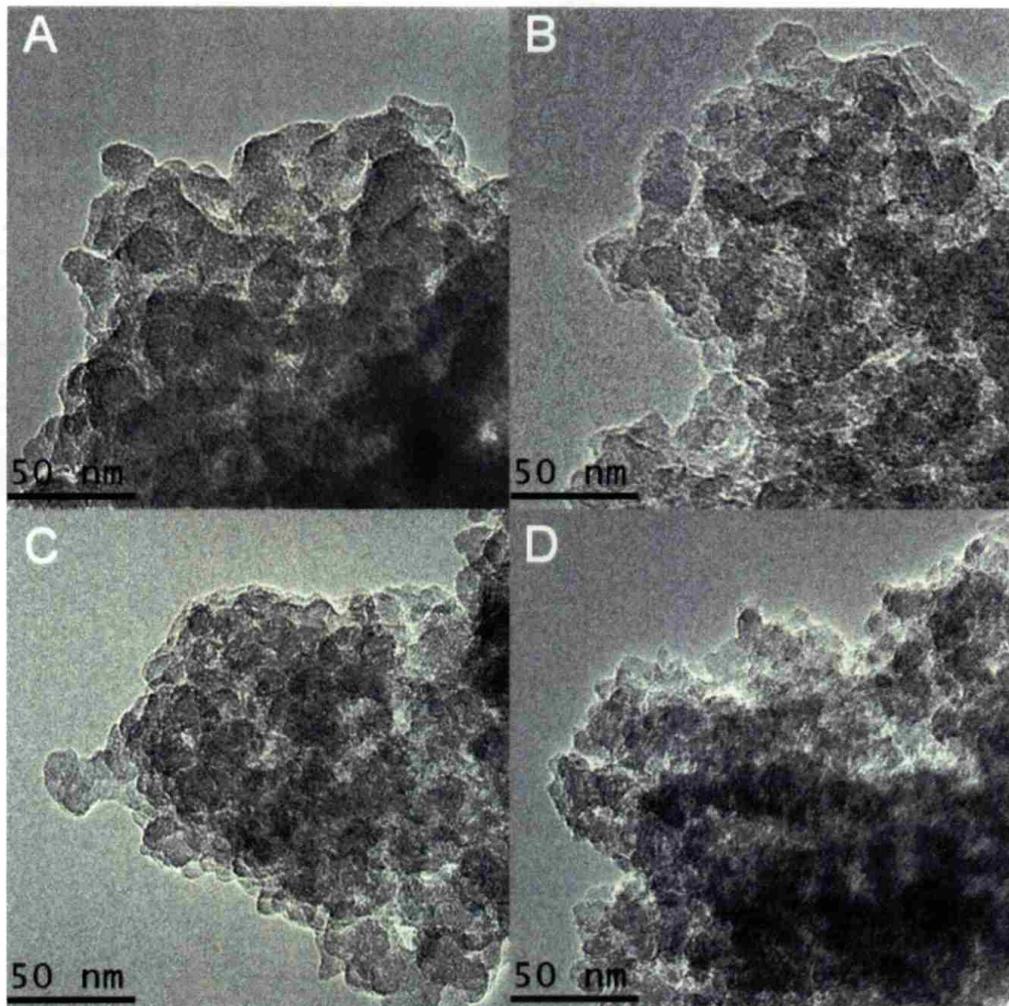


Figura 5

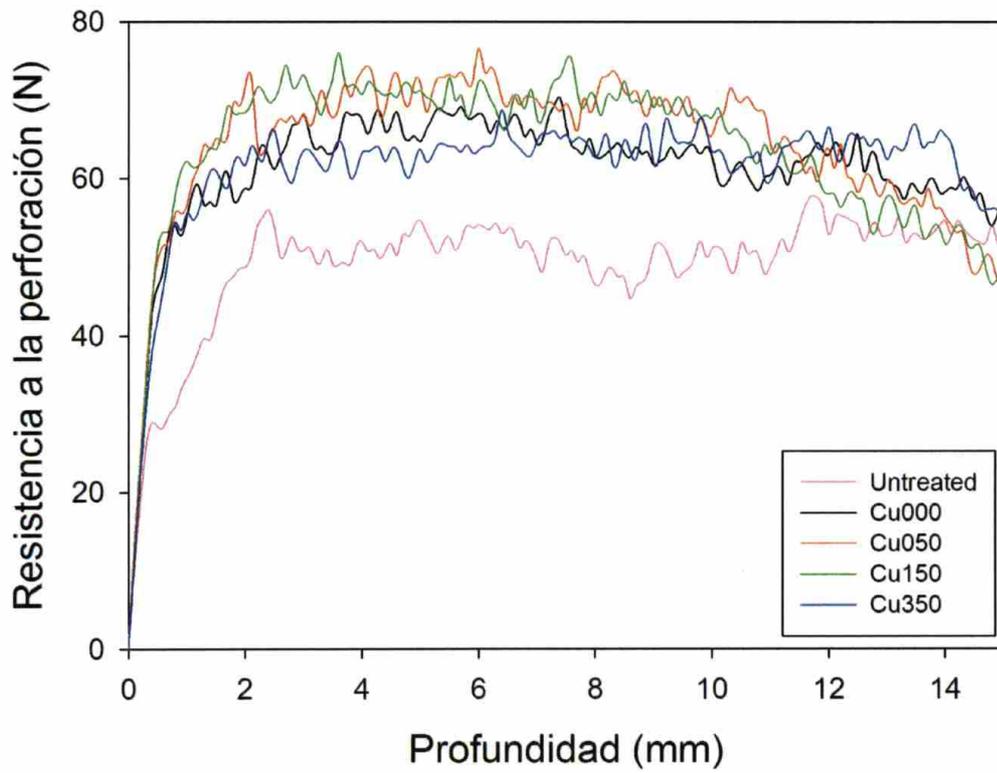


Figura 6

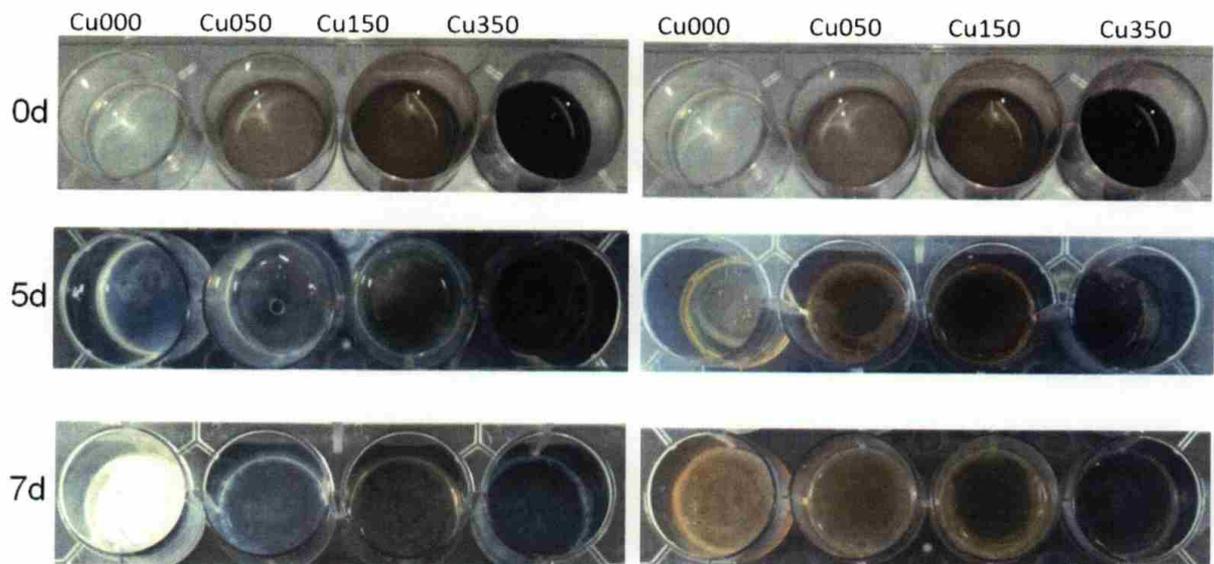


Figura 7

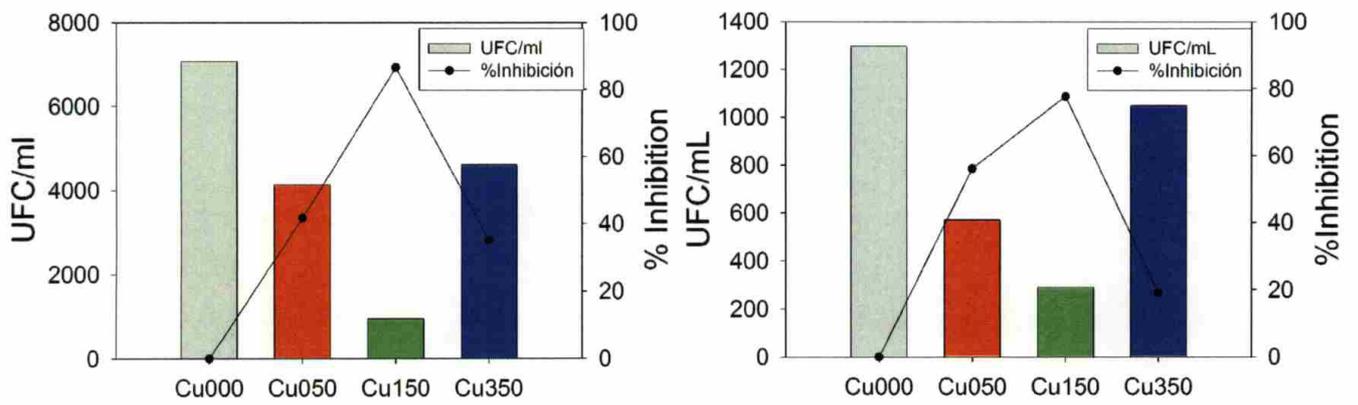


Figura 8



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201600631

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.07.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **A01N59/20** (2006.01)
C04B41/49 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	AKHAVAN O et al, Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts, Surface & coatings technology, 205, pag. 219-223 (2010)	1-8
A	EP 2367552 A1 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 28/09/2011,	1-8
A	ES 2423356 A1 (UNIVERSIDAD DE CADIZ) 19/09/2013,	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
06.03.2017

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

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

A01N, C04B

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

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.03.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	AKHAVAN O et al, Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial material and photocatalysts, Surface & coatings technology, 205, pag. 219-223 (2010)	
D02	EP 2367552 A1 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.)	28.09.2011
D03	ES 2423356 A1 (UNIVERSIDAD DE CADIZ)	19.09.2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente solicitud es un producto formado a partir de un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado, partículas de óxido de cobre y un tensoactivo no iónico.

El documento D1 divulga unos recubrimientos en forma de película formados por sílice con nanopartículas de óxido de cobre embebidas. Dichos recubrimientos se obtienen haciendo reaccionar tetraetil ortosilicato, etanol, agua y nitrato de cobre (no se parte de partículas de óxido de cobre) en presencia de ácido nítrico como catalizador. El sol obtenido se deposita sobre un sustrato vítreo y se secan. Los recubrimientos obtenidos por este procedimiento tienen aplicación como materiales antibacterianos y como foto catalizadores.

El documento D2 divulga una nano formulación antibacteriana y anti fúngica a base de sílice. Dicho recubrimiento se obtiene haciendo reaccionar un tetraetoxisilano con agua etanol y una sal de cobre como por ejemplo sulfato de cobre y se describe su aplicación en el campo de la agricultura. En este caso tampoco se parte de partículas de óxido de cobre sino de sus sales.

Por último el documento D3, de los propios solicitantes, divulga un producto para consolidar e hidrofugar materiales de construcción que se sintetiza mezclando un oligómero de silicio y una disolución acuosa de un tensoactivo con una concentración superior a la concentración micelar crítica, sin adicionar disolventes orgánicos en el sol de partida. Sin embargo este producto carece de propiedades biocidas dado que no incorpora en su estructura ningún elemento biocida como por ejemplo partículas de óxido de cobre.

Por lo tanto, a la vista de estos documentos las reivindicaciones 1 a 8 de la presente solicitud son nuevas y tienen actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).