



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 211 163**

51 Int. Cl.:
C01G 23/053 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **99946067 .8**
96 Fecha de presentación : **30.08.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1045815**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2000**

54 Título: **Procedimiento para depositar capas de óxido de titanio por medio de polvos solubles.**

30 Prioridad: **01.10.1998 DE 198 45 291**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.07.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **14.09.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **14.09.2009**

73 Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
Hansastraße 27c
80686 München, DE

72 Inventor/es: **Löbmann, Peer;**
Jahn, Rainer y
Merklein, Stephan

74 Agente: **Ungria López, Javier**

ES 2 211 163 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para depositar capas de óxido de titanio por medio de polvos solubles.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la precipitación de capas de óxido de titanio sobre sustratos cualesquiera. La invención se refiere en particular a un procedimiento Sol-Gel, en el que primeramente se prepara un polvo soluble que se puede volver a disolver en numerosos disolventes y mezclas de disolventes. La solución de revestimiento se puede emplear entre otras cosas para la fabricación de pantallas electrocrómicas, capas de reflexión óptica, capas fotocatalíticas y fotoánodos.

10 El empleo del TiO_2 para estos fines se describe, por ejemplo, en las siguientes publicaciones:

15 T. Ohzuko, T. Hirai, *Electrochemica Acta*, 27 (1982), 1263; H. Pulker, *Thin film Science and Technology*, Elsevier, Ámsterdam (1984), Tomo 6; y J. Livage, en *Better Ceramics Through Chemistry*, MRS, Pittsburgh, PA (1988), 717.

20 Otra de las aplicaciones que puede tener en el futuro este material es la depuración fotocatalítica de aguas residuales (véase K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, J. Mat. Sci., 30 (1995), 837 y K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, J. Mat. Sci., 29 (1994), 59-11). Frente a los métodos de precipitación físicos o físico-químicos tales como pulverización iónica, evaporación, *chemical vapor deposition* y *metal-organic decomposition*, la preparación por vía química húmeda mediante el proceso Sol-Gel ofrece multitud de ventajas: no se necesitan costosos aparatos de revestimiento con técnica de vacío, se pueden revestir con facilidad grandes superficies y también queda fácilmente accesible a las soluciones de revestimiento la cara interior de sustratos cilíndricos. Las temperaturas de proceso necesarias son bajas en comparación con los procedimientos oxicerámicos clásicos, lo que permite el revestimiento de metales y sustratos de vidrio. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, Boston, 1990).

30 La patente EP-A-0 314 166 se refiere a un procedimiento para la preparación de polvos cerámicos monodispersos mediante la combinación de compuestos metálicos hidrolizables con agua en presencia de un formador de complejos. Por ejemplo, se combina un alcoholato de titanio con agua y un formador de complejos tal como por ejemplo acetilacetona.

35 Lömann P. *et al*: "Lead zirconate-titanate films prepared from soluble powders", 9th International Workshop on Glasses and Ceramics Hybrids and Nanocomposites from Gels. Sol-Gel 97', Scheffeld, RU, 31 de agosto - 5 de septiembre de 1997, Tomo 13, núm. 1-3, págs. 827-831, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, Kluwer Academic Publishers, Holanda, ISSN: 0928-0707 describe el revestimiento de sustratos con películas de circonato-titanato de plomo.

40 Las soluciones de revestimiento empleadas en el revestimiento Sol-Gel se preparan por lo general a partir de alcoholatos metálicos y de metales de transición. Dado que estas combinaciones no son estables a la hidrólisis, su capacidad de almacenamiento es limitada en condiciones normales. También la modificación química de los alcóxidos mediante formadores de complejos no conduce siempre a una estabilización de las soluciones que sea satisfactoria para las aplicaciones industriales.

45 La invención tiene por lo tanto como objetivo facilitar un procedimiento para la precipitación de capas de óxido de titanio que no tenga los inconvenientes antes citados. La invención tiene además como objetivo facilitar un procedimiento para la precipitación de TiO_2 , que permita la precipitación con un espesor de capa superior a 150 nm, dentro de una fase de revestimiento. Al mismo tiempo, el procedimiento debe permitir el revestimiento en gran superficie de sustratos de diversa composición (distintos cristales, sustratos cerámicos, acero) y de geometría variable (superficies planas, tubos).

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de capas de óxido de titanio que comprende las siguientes etapas:

- 55 (i) preparación de un polvo soluble que contenga titanio, mediante:
- (a) combinación de un alcoholato de titanio de la fórmula general Ti(OR)_4 , en la cual los restos R son iguales o diferentes y representan restos alquilo o alquilenilo de cadena lineal, ramificada o cíclica, con 1 a 10 átomos de carbono, que tengan eventualmente una o varias funciones carbonilo y/o éster y/o carboxilo, con uno o varios compuestos polares que tengan propiedades quelatizantes, susceptibles de formar complejo,
 - (b) calentar la solución,
 - 65 (c) mezclar la solución con agua, eventualmente en presencia de un catalizador,
 - (d) concentrar la solución hasta obtener un polvo,

- (ii) disolver el polvo formando un Sol,
- (iii) revestimiento de un sustrato con el Sol,
- (iv) maleabilizar el sustrato revestido.

De acuerdo con una forma de realización preferida de este procedimiento se emplean alcoholatos de titanio de la fórmula general $Ti(OR)_4$, en la que R corresponde a un resto alquilo de cadena lineal o ramificada, con 2 a 6 átomos de carbono. Igualmente se prefiere que uno o varios restos OR de la fórmula anterior se deriven de oxoésteres, β -dicetonas, ácidos carbónicos, ácidos cetocarbónicos o cetoalcoholes. Se prefiere especialmente que el resto OR se derive de acetilacetona. Ejemplos de alcoholatos de titanio adecuados son $Ti(OEt)_4$, $Ti(Oi-Pr)_4$, $Ti(On-Pr)_4$ y $Ti(AcAc)_2(Oi-Pr)_2$.

En lugar de sintetizar directamente una solución de revestimiento se prepara, de acuerdo con la invención, en primer lugar un polvo soluble que contenga titanio. Para ello se combina un alcoholato de titanio con un compuesto polar quelatinizante y susceptible de formar complejo. Estos compuestos son, por ejemplo, dicetona, β -cetoéster, acetilacetona, glicol éter, dioles, alcoholes polivalentes, aminoalcoholes, glicerina, hidroxidioles, aminotioles, ditioles, diaminas o mezclas de éstos.

Se prefiere especialmente el empleo de dicetonas, en particular de 1,3 dicetonas, tal como acetilacetona.

El compuesto polar quelatinizante y susceptible de formar complejo se emplea en el procedimiento objeto de la invención en una cantidad de 0,5 a 20 mol, preferentemente de 0,5 a 3 mol/mol de alcoholato de titanio.

Después de combinar el alcoholato de titanio con el compuesto polar quelatinizante y susceptible de formar complejo se calienta la solución obtenida a una temperatura en el rango entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del disolvente, preferentemente de 80 a 100°C, a lo largo de un período de hasta 24 horas, preferentemente a lo largo de un período de 0,5 a 2 horas.

A continuación se mezcla la solución con una cantidad de 0,5 a 20, preferentemente de 1 a 3 mol H_2O por mol de alcoholato de titanio, eventualmente en presencia de un catalizador (H_3O^+ , OH^-) o con ácidos o álcalis orgánicos o inorgánicos diluidos tales como HNO_3 , HCl , $NaOH$ ó NH_3 , o con soluciones diluidas de sales metálicas tales como $NaBF_4$, y se concentra la mezcla preferentemente sometida a presión reducida. Se obtiene así un sólido en forma de polvo que presenta un contenido de óxido de titanio del 30 al 55% en peso.

El polvo objeto de la invención tiene una posibilidad de almacenamiento ilimitada expuesto al aire. El polvo objeto de la invención se puede volver a disolver en numerosos disolventes o mezclas de disolventes, y por lo tanto se puede emplear para la preparación de una solución de revestimiento para la precipitación de capas de óxido de titanio, que también son objeto de la invención. Son disolventes adecuados los alcoholes, dioles, dioléteres, aminas, agua y mezclas de éstos. Mediante la elección del disolvente o mezclas de disolventes se pueden ajustar de forma controlada propiedades importantes de la solución de revestimiento tales como el contenido de materia sólida y la viscosidad, ajustándola al procedimiento de revestimiento y al sustrato.

Son alcoholes adecuados los alcoholes alifáticos, en particular metanol, etanol, isopropanol y butanol.

Son dioléteres adecuados, por ejemplo, metoxietanol, butoxietanol o isopropoxietanol.

Son dioles adecuados los de la fórmula general $HO(CH_2)_nOH$, en la que n corresponde a un número entero del 2 al 8, tales como por ejemplo etanodiol, propanodiol, butanodiol, etc. En el procedimiento objeto de la invención se pueden emplear también alcoholes de valencia superior, como polioles, como por ejemplo glicerina.

Son aminas adecuadas las mono, di o trialquilaminas cuyos grupos alquilo pueden estar sustituidos eventualmente por uno o varios grupos OH. Las aminas preferidas presentan la fórmula general $NR_xR'_{3-x}$, donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y pueden representar metilo, etilo, hidroxietilo e hidrógeno, y donde x es un número entero del 0 al 3.

Las soluciones de revestimiento objeto de la invención contienen preferentemente agua.

Muy especialmente se prefieren soluciones de revestimiento que como disolvente contengan una mezcla de propanodiol, trietanolamina y agua, obteniéndose los mejores resultados con soluciones de revestimiento que contengan los disolventes antes citados con una proporción en peso de 60:10:30, con un contenido de materia sólida del 15% de dióxido de titanio.

Para la preparación de la solución de revestimiento objeto de la invención se mezcla el disolvente o la mezcla de disolventes con el polvo que contiene el titanio. Para ello se dispone preferentemente primero el disolvente y se va añadiendo el polvo por porciones.

ES 2 211 163 T5

A continuación se calienta la mezcla a una temperatura entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de disolventes, preferentemente en el rango de 80 a 100°C, a lo largo de un período de tiempo de 10 a 60 minutos, de manera que se obtenga una solución coloidal (Sol).

Añadiendo alcoholatos de silicio a los soles de TiO_2 preparados de esta manera se puede elegir libremente el índice de refracción de las capas delgadas dentro del rango entre 1,5 y 2,4. La relación preferida de alcoholato de titanio con alcoholato de silicio es de 9:91. Los alcoholatos de silicio adecuados que se pueden añadir a la mezcla son alcoholatos de silicio de la fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$, donde los restos R son iguales o diferentes y representan restos de alquilo o alqueno de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica, con 1 a 10 átomos de carbono, que eventualmente llevan una o varias funciones carbonilo y/o éster y/o carboxilo.

Los alcoholatos de silicio preferidos son $\text{Si}(\text{OEt})_4$ y $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

Según la proporción de mezcla del polvo que contiene titanio y el disolvente o mezcla de disolventes, el contenido de óxido de titanio en el sol representa del 0,1 al 30%, preferentemente aproximadamente un 15% (porcentaje en masa).

Con los soles objeto de la invención se pueden humedecer muy bien multitud de tipos de sustrato. Mediante un revestimiento simple seguido de maleabilización a una temperatura de 550°C se pueden precipitar capas de TiO_2 con un espesor de hasta 0,8 μm , en función del procedimiento de revestimiento. El especialista conoce procedimientos de revestimiento adecuados que se describen, por ejemplo, en Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press (1990).

Sorprendentemente, cuando se emplea la solución de revestimiento objeto de la invención no se necesita ninguna fase de secado de la película húmeda antes de la maduración térmica. En el caso de espesores de capa superiores a 0,4 μm , las capas presentan una estructura de grietas reticular. Sorprendentemente estas capas presentan una buena adherencia incluso sobre vidrio de borosilicato.

Si a las soluciones de revestimiento se le añaden sustancias auxiliares tales como polietilenglicol, se pueden imprimir estructuras finas en las capas (véase N. Toghe y cols., J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988), 501).

Igualmente existe la posibilidad de incorporar dotaciones en las capas de óxido de titanio incorporando para ello los componentes correspondientes en el disolvente o mezcla de disolventes durante la preparación de la solución de revestimiento objeto de la invención. Estos componentes son, por ejemplo, compuestos solubles en la mezcla de disolventes, de elementos de transición y de transición interna tales como hierro, níquel, manganeso y neodimio.

Una ventaja esencial del procedimiento objeto de la invención y del polvo de titanio utilizado para ello y de la solución de revestimiento preparada con esto, radica en que el polvo presenta un elevado contenido de materia sólida con relación al TiO_2 , y tiene una capacidad de almacenamiento ilimitada expuesto al aire. El polvo se disuelve muy fácilmente sin dejar residuo en numerosos disolventes y mezclas de disolventes. Muchas de las propiedades del sol, que son esenciales para el procedimiento de revestimiento, se pueden ajustar de forma controlada mediante la elección del disolvente/mezcla de disolventes, sin tener que alterar la síntesis del polvo. Además, los espesores de capa que pueden conseguirse con un revestimiento simple son muy altos.

La invención se describe con mayor detalle mediante los ejemplos que siguen a continuación:

Ejemplo de aplicación 1

Síntesis del polvo

A 284 g de n-propilato de titanio se añaden gota a gota agitando 100 g de acetilacetona. La solución se calienta durante una hora a 80°C. Después de añadir 54 g de agua desionizada se concentra la preparación en el evaporador de rotación a presión reducida. Se obtiene una sustancia sólida de color amarillo-rojizo, en forma de polvo, con un contenido de óxido de titanio del 43% en masa.

Ejemplo de aplicación 2

Preparación del sol

A 356 g de una mezcla de disolventes a base de propanodiol, trietanolamina y agua, en una proporción de masas de 60:10:30 se añaden en porciones pequeñas 185 g del polvo. Después de calentar durante una hora a 50°C se obtiene un sol transparente. El contenido de óxido de titanio es del 15% en masa.

Ejemplo de aplicación 3

Preparación de la capa

El sol se carga en un tubo de borosilicato colocado verticalmente, cuyo orificio inferior se habrá cerrado mediante un tapón perforado. Extrayéndolo por bombeo se baja el nivel del líquido. El espesor de capa resultante se puede

ES 2 211 163 T5

ajustar mediante la velocidad de bombeo, obteniéndose para 16 mm/minuto unas capas cerámicas con un espesor de 0,6 μm . Directamente después del revestimiento se calienta el tubo en un horno con recirculación de aire durante 30 minutos a 550°C.

- 5 Después de la maduración térmica a 550°C el óxido de titanio está presente como anatasa, presentando las capas actividad fotocatalítica en los ensayos de desintegración con la sustancia modelo ácido dicloroacético.

- 10 Los soles de revestimiento también se pueden precipitar sobre la cara interior de substratos de forma tubular, cerrando el fondo con un tapón perforado, cargando el sol y dejando sobre el substrato una película húmeda perfectamente definida, mediante vaciado o extracción por bombeo. Sorprendentemente, en los revestimientos interiores de tubos se consiguen unos resultados mejores, con velocidades de extracción por bombeo superiores, que en el revestimiento de piezas plana.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento Sol-Gel para la preparación de capas de óxido de titanio, **caracterizado** por comprender las siguientes etapas:

- (i) preparación de un polvo soluble que contenga titanio, mediante:
 - (a) combinación de un alcoholato de titanio de la fórmula general $Ti(OR)_4$, en la cual los restos R son iguales o diferentes y representan restos alquilo o alqueno de cadena lineal, ramificada o cíclica, con 1 a 10 átomos de carbono, que tengan eventualmente una o varias funciones carbonilo y/o éster y/o carboxilo, con uno o varios compuestos polares que tengan propiedades quelatizantes, susceptibles de formar complejo,
 - (b) calentar la solución de 80 a 100°C.
 - (c) mezclar la solución con agua, eventualmente en presencia de un catalizador,
 - (d) concentrar la solución hasta obtener un polvo,
- (ii) disolver el polvo formando un Sol,
- (iii) revestimiento de un sustrato con el Sol,
- (iv) Maleabilizar el sustrato revestido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como compuesto polar con propiedades quelatinizantes, susceptible de formar complejo, se emplean dicetona, beta-cetoéster, acetilacetona, glicol éter, dioles, alcoholes polivalentes, aminoalcoholes, glicerina, hidroxidioles, aminotioles, ditioles, diaminas o mezclas de éstos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque como compuesto polar con propiedades quelatinizantes, susceptible de formar complejo se emplea acetilacetona y como alcoholato de titanio se emplea n-propilato de titanio.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el polvo que contiene el titanio se disuelve en un disolvente elegido de entre el grupo compuesto por alcohol, dioles, dioléteres, aminas y agua o mezclas de éstos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como disolvente se emplea una mezcla de propanodiol, trietanolamina y agua.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como sustrato se emplean sustratos de vidrio y/o de cerámica o de metal.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque como sustrato se emplea vidrio de borosilicato.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque como sustrato se emplea una pieza plana o un tubo.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque al sol se le añaden sustancias auxiliares, en particular polietilenglicol.

10. Polvo que contiene titanio para la precipitación de capas de óxido de titanio, que se obtiene por

- (a) combinación de un alcoholato de titanio con una dicetona,
- (b) calentamiento de la solución de 80 de 100°C.
- (c) mezcla de la solución con agua, eventualmente en presencia de un catalizador,
- (d) concentración de la solución hasta obtener un polvo.

11. Polvo que contiene titanio según la reivindicación 10, **caracterizado** porque tiene un contenido de titanio del 30 al 55% en peso.

12. Solución de revestimiento para la preparación de capas de óxido de titanio, que comprende una solución coloidal del polvo que contiene titanio, según la reivindicación 10 u 11, en un alcohol, un diol, una amina, agua o mezclas de éstos.

ES 2 211 163 T5

13. Solución de revestimiento según la reivindicación 12, **caracterizada** porque después de disolver el polvo que contiene titanio se le ha añadido alcoholato de silicio de la fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$, en la que los restos R son iguales o distintos, y representan restos alquilo o alquenilo de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica, con 1 a 10 átomos de carbono, que eventualmente presentan una o varias funciones carbonilo y/o éster y/o carboxilo.

14. Solución de revestimiento según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizada** porque contiene adicionalmente polímeros solubles, en particular polietilenglicol.

15. Solución de revestimiento según las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizada** porque contiene un 15% en peso de TiO_2 .

16. Solución de revestimiento según las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizada** porque la mezcla de disolventes comprende propanodiol, trietanolamina y agua.

17. Solución de revestimiento según la reivindicación 16, **caracterizada** porque la proporción en peso entre propanodiol, trietanolamina y agua es de 60:10:30.

18. Utilización del polvo que contiene titanio según la reivindicación 10 u 11 o de la solución de revestimiento según las reivindicaciones 12 a 17 para la fabricación de pantallas electrocrómicas, capas de reflexión óptica y fotoánodos.

19. Utilización del polvo que contiene titanio según la reivindicación 10 u 11 o de la solución de revestimiento según las reivindicaciones 12 a 17 para la preparación de capas microestructuradas.

20. Utilización del polvo que contiene titanio según las reivindicaciones 10 y 11 para la depuración fotocatalítica de aguas residuales.