



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 140**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002169 .8**

96 Fecha de presentación : **09.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1681370**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.07.2006**

54

Título: **Procedimiento para la preparación de partículas de TIO_2 fotocatalíticamente activas y de sustratos con una capa de TIO_2 fotocatalítica.**

30

Prioridad: **09.07.2002 DE 102 30 928**
05.08.2002 DE 102 35 803

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2010

73

Titular/es: **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE
MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GmbH**
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE

72

Inventor/es: **Akarsu, Murat;**
Arpac, Ertugrul y
Schmidt, Helmut

74

Agente: **Botella Reyna, Antonio**

ES 2 338 140 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 fotocatalíticamente activas y de sustratos con una capa de TiO_2 fotocatalítica.

La invención se refiere a partículas de TiO_2 fotocatalíticamente activas, a sustratos con una capa fotocatalítica que contiene TiO_2 , a un procedimiento para su preparación y a su uso.

Las propiedades fotocatalíticas de las partículas de TiO_2 se conocen desde hace tiempo en la bibliografía y se han estudiado intensamente. El efecto fotocatalítico se basa en una propiedad semiconductor del TiO_2 , según la cual se genera, mediante un fotón, un par electrón-hueco que presenta un tiempo de recombinación relativamente largo. Por la difusión de huecos y electrones hacia la superficie se inician procesos que ejercen un efecto fuertemente oxidativo directa o indirectamente a través del agua y con la formación siguiente de peróxido de hidrógeno. En este caso, el potencial de oxidación, superior a 3 eV, es tan elevado que prácticamente todas las sustancias orgánicas que entran en contacto con tales partículas de TiO_2 se oxidan. Este proceso, sin embargo, sólo transcurre si la luz incidente contiene una proporción notable de luz UV. Puesto que la proporción de luz UV en la luz visible es relativamente pequeña, el efecto fotocatalítico está limitado por los fotones incidentes. La eficacia disminuye aún más por la recombinación de los electrones con los huecos.

Asimismo se ha observado que en los sustratos o las capas superficiales que son oxidables, como, por ejemplo, los sustratos o las capas formados por polímeros orgánicos, es difícil evitar la oxidación por la capa fotocatalítica aplicada sobre ellos y, por lo tanto, el daño del sustrato o de la capa. También en el caso de los sustratos o capas superficiales de vidrio la aplicación directa de la capa fotocatalítica conlleva el inconveniente de que los iones sodio presentes en el vidrio pueden difundir hacia la capa fotocatalítica, lo que daña el vidrio y/o perturba el proceso fotocatalítico.

El objetivo de la presente invención consistía, pues, en lograr una mayor actividad fotocatalítica y/o en proporcionar una protección para sustratos o capas superficiales sensibles a la capa fotocatalítica.

Según una primera forma de realización de la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de un sustrato con una capa fotocatalítica, que comprende los siguientes pasos:

- a) Preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica respecto a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio,
- b) tratamiento de la mezcla resultante a una temperatura de al menos 60°C , generándose una dispersión o un precipitado de partículas de TiO_2 impurificadas,
- c) dado el caso sustitución de disolventes por eliminación del disolvente bajo la formación de partículas de TiO_2 en polvo y adición de otro disolvente bajo la formación de una dispersión de partículas de TiO_2 ,
- d) aplicación de la dispersión sobre el sustrato y
- e) tratamiento térmico de la dispersión aplicada bajo la formación de una capa fotocatalítica.

Según la invención se proporciona así un procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 que, además de los pasos a) y b) antes mencionados, comprende el paso c) de eliminación del disolvente bajo la formación de partículas de TiO_2 en polvo.

Según las formas de realización preferidas, en el caso de los procedimientos para la preparación de las partículas de TiO_2 o para la preparación del sustrato con una capa fotocatalítica se añade adicionalmente en el paso a) al menos un impurificante y/o se lleva a cabo en el paso b) un tratamiento hidrotermal o un calentamiento a reflujo.

El sustrato que se ha de proveer de la capa fotocatalítica puede ser de cualquier material adecuado para este fin. Ejemplos de materiales adecuados son metales o aleaciones metálicas, vidrio, cerámica, incluidas la cerámica oxidada y la vitrocerámica, o plásticos. Naturalmente también se pueden usar sustratos que presentan una capa superficial formada por los materiales antes mencionados. En el caso de la capa superficial se puede tratar, por ejemplo, de una metalización, un esmaltado, una capa de vidrio o de cerámica o un barnizado.

Ejemplos de metales o aleaciones metálicas son acero, incluido el acero noble, cromo, cobre, titanio, estaño, cinc, latón y aluminio. Ejemplos de vidrio son vidrio de sosa y cal, vidrio al borosilicato, cristal y sílice amorfa. Puede tratarse, por ejemplo, de vidrio plano, vidrio hueco tal como vidrio para recipientes, o de vidrio para aparatos de laboratorio. En el caso de la cerámica se trata, por ejemplo, de una cerámica basada en los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o MgO o en los óxidos mixtos correspondientes. Ejemplos del plástico, que, como el metal, puede estar presente en forma de hoja, son polietileno, por ejemplo HDPE o LDPE, polipropileno, poliisobutileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polivinilbutiral, politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, poliacrilatos, polimetacrilatos tales como poli(metacrilato de metilo), poliamida, poli(tereftalato de etileno), policarbonato, celu-

ES 2 338 140 T3

losa regenerada, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa (TAC), acetatobutirato de celulosa o hidrocloreto de caucho. Una superficie barnizada puede componerse de pinturas de fondo o barnices habituales.

5 Según la primera forma de realización de acuerdo con la invención, para la preparación de una capa fotocatalítica sobre el sustrato se prepara una dispersión que contiene partículas de TiO_2 conforme al procedimiento de sol-gel descrito más adelante. Las partículas de TiO_2 también pueden sedimentar en forma de un precipitado. Por eliminación del disolvente se obtiene un polvo.

10 Según el procedimiento de la primera forma de realización de acuerdo con la invención se prepara primero, según el paso a), una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica respecto a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio, pudiendo comprender la mezcla también, dado el caso, al menos un compuesto metálico como impurificante.

15 En el caso del compuesto de titanio hidrolizable se trata en particular de un compuesto de fórmula TiX_4 , en la que los grupos hidrolizables X, que son diferentes o, preferentemente, iguales, son, por ejemplo, hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br o I, en especial Cl y Br), alcoxi (preferentemente alcoxi C_{1-6} , en especial alcoxi C_{1-4} , como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, butoxi, i-butoxi, sec.-butoxi y terc.-butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi C_{6-10} como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferentemente aciloxi C_{1-6} como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi) o alquil-carbonilo (preferentemente alquil- C_{2-7} -carbonilo como, por ejemplo, acetilo). Un ejemplo de un halogenuro es TiCl_4 .
20 Los restos hidrolizables X preferidos son grupos alcoxi, en especial alcoxi C_{1-4} . Los titanatos concretos usados con preferencia son $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Ti}(\text{n- o i-OC}_3\text{H}_7)_4$.

25 La mezcla también contiene agua en una cantidad subestequiométrica respecto a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio, es decir, que por 1 mol de grupos hidrolizables en el compuesto de titanio está presente menos de un mol de agua. Expresado de otra forma, en el caso de un compuesto de titanio hidrolizable con 4 grupos hidrolizables respecto a 1 mol del compuesto de titanio se añaden menos de 4 moles de agua. Preferentemente se usan no más de 0,7 moles, con mayor preferencia no más de 0,6 moles y en especial no más de 0,5 moles o 0,4 moles, y no menos de 0,35 moles, con mayor preferencia no menos de 0,30 moles, por 1 mol de grupos hidrolizables presentes en el compuesto de titanio.

30 En las formas de realización preferidas para la preparación de partículas impurificadas se puede usar como compuesto metálico para la impurificación cualquier compuesto metálico adecuado, por ejemplo un óxido, una sal o un compuesto de coordinación, por ejemplo halogenuros, nitratos, sulfatos, carboxilatos (por ejemplo acetatos) o acetilacetatos. Convenientemente, el compuesto debe ser soluble en el disolvente usado para la mezcla. Como metal es adecuado cualquier metal, en especial un metal seleccionado de los grupos 5 a 14 del sistema periódico de los elementos y de los lantanoides y actínidos. En la presente memoria, los grupos se denominan según el nuevo sistema de la IUPAC, como se expone en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición. El metal puede existir en el compuesto en cualquier estado de oxidación adecuado.

40 Según el nuevo sistema de la IUPAC, los grupos 1, 2 y 13 a 18 equivalen a los 8 grupos principales (IA a VIIIA según el CAS), los grupos 3 a 7 a los subgrupos 3 a 7 (IIIB a VIIB según el CAS), los grupos 8 a 10 al subgrupo 8 (VIII según el CAS) y los grupos 11 y 12 a los subgrupos 1 y 2 (grupo de Cu y Zn, IB y IIB según el CAS).

45 Ejemplos de metales adecuados para el compuesto metálico son W, Mo, Cr, Zn, Cu, Ag, Au, Sn, In, Fe, Co, Ni, Mn, Ru, V, Nb, Ir, Rh, Os, Pd y Pt. Preferentemente se usan compuestos metálicos de W(VI), Mo(VI), Cr(III), Zn(II), Cu(II), Au(III), Sn(IV), In(III), Fe(III), Co(II), V(V) y Pt(IV). Se obtienen resultados especialmente buenos con W(VI), Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Sn(IV), In(III) y Fe(III). Ejemplos concretos de compuestos metálicos preferidos son WO_3 , MoO_3 , FeCl_3 , acetato de plata, cloruro de cinc, cloruro de cobre(II), óxido de indio(III) y acetato de estaño(IV).

50 La relación cuantitativa entre el compuesto metálico y el compuesto de titanio depende también del metal usado y de su estado de oxidación. En general se usan, por ejemplo, unas relaciones cuantitativas tales que la relación molar entre el metal del compuesto metálico y el titanio del compuesto de titanio (Me/Ti) sea de 0,0005:1 a 0,2:1, preferentemente de 0,001:1 a 0,1:1, con especial preferencia de 0,005:1 a 0,1:1.

55 En lugar de la impurificación con metal también se puede realizar una impurificación con elementos metaloides o no metálicos, por ejemplo con carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, boro, arsénico, antimonio, selenio, telurio, cloro, bromo y/o yodo. Con este fin se usan como impurificantes los elementos como tales o compuestos adecuados de los elementos.

60 Las partículas de TiO_2 impurificadas se caracterizan en especial porque presentan, si se eligen adecuadamente el elemento impurificante y la conducción del proceso, una actividad fotocatalítica también en caso de excitación con luz visible de una longitud de onda $> 380 \text{ nm}$ ("fotocatalizadores de luz visible o de luz diurna").

65 Como disolvente se usa un disolvente orgánico en el que preferentemente es soluble el compuesto de titanio hidrolizable. Asimismo, el disolvente es preferentemente miscible con agua. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son, entre otros, alcoholes, cetonas, éteres, amidas y sus mezclas. Preferentemente se usan alcoholes, preferentemente alcoholes alifáticos inferiores (alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_6$), tales como etanol, 1-propanol, i-propanol, sec.-butanol, terc.-butanol,

ES 2 338 140 T3

alcohol isobutílico, n-butanol y los isómeros del pentanol, en especial 1-pentanol, prefiriéndose especialmente 1-propanol y 1-pentanol.

5 La mezcla contiene preferentemente un catalizador para la hidrólisis y condensación en condiciones de sol-gel, en particular un catalizador de condensación ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido fórmico.

10 La mezcla resultante se trata después a una temperatura de al menos 60°C bajo la formación de una dispersión o de un precipitado de partículas de TiO₂ impurificadas o no impurificadas. Este tratamiento térmico preferentemente se lleva a cabo de forma hidrotermal o por calentamiento a reflujo. Convenientemente se usa para el tratamiento térmico, especialmente para el calentamiento a reflujo, una dilución relativamente alta.

15 El tratamiento térmico se efectúa preferentemente durante un periodo de tiempo de 0,5 a 30 h, preferentemente de 4 a 24 h, dependiendo la duración de la temperatura y de la presión aplicada dado el caso. Por ejemplo, medianamente un tratamiento hidrotermal a 200°C y presión autógena se obtiene anatasa en forma de nanopartículas y con un rendimiento de aproximadamente 35% del teórico tras un tiempo de reacción de 1 h.

20 El calentamiento a reflujo se lleva a cabo habitualmente durante un periodo de tiempo de al menos 3 h. Como disolvente se usan preferentemente alcoholes con al menos 4, preferentemente al menos 5, átomos de C, por ejemplo n-pentanol, hexanol, heptanol u octanol. No obstante, también se pueden usar otros disolventes polares, por ejemplo tales como n-butil-, amil-, hexil- o heptilmercaptano.

25 Por un tratamiento hidrotermal se entiende en general un tratamiento térmico de una solución o suspensión acuosa a sobrepresión, por ejemplo a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente y una presión superior a 1 bar. En la presente invención también se entiende por tratamiento hidrotermal un tratamiento térmico a sobrepresión en un disolvente predominantemente orgánico que sólo contiene poca agua, si es que la contiene.

30 En el tratamiento hidrotermal, la mezcla se somete a un tratamiento térmico en un recipiente cerrado o en un autoclave cerrado. El tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 75°C a 300°C, preferentemente superior a 200°C, con especial preferencia de 225 a 275°C, por ejemplo a aproximadamente 250°C. Por el calentamiento, especialmente a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente, se genera en el recipiente o autoclave cerrado una presión (presión autógena). La presión obtenida puede ascender, por ejemplo, a más de 1 bar, en especial a entre 50 y 500 bar o más, preferentemente a entre 100 y 300 bar, por ejemplo a 200 bar. En general, el tratamiento hidrotermal dura al menos 0,5 h, preferentemente hasta 7 u 8 horas.

35 El tratamiento térmico según el paso b) se realiza hasta que se hayan formado las partículas de TiO₂ impurificadas o no impurificadas deseadas. La dispersión o el precipitado se puede usar para el revestimiento del sustrato directamente o tras la sustitución del disolvente. Para obtener partículas de TiO₂ en polvo se elimina el disolvente.

40 Las partículas de TiO₂ impurificadas o no impurificadas obtenidas en la dispersión, el precipitado o el polvo son predominantemente cristalinas y están presentes en forma de anatasa. La proporción cristalina de las partículas de TiO₂ impurificadas obtenidas supone preferentemente más del 90%, preferentemente más del 95% y en especial más del 97%, es decir, la proporción amorfa es en especial inferior al 3%, por ejemplo del 2%. El tamaño medio de partícula (media en volumen hallada por radiografía) asciende preferentemente a no más de 20 nm, con mayor preferencia a no más de 10 nm. En una forma de realización especialmente preferida se obtienen partículas con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 a 10 nm. Frente a los materiales de TiO₂ conocidos, las partículas de TiO₂ preparadas de acuerdo con la invención se caracterizan porque se pueden dispersar sin aglomerarse. Con la impurificación de las partículas de TiO₂ se obtiene una distribución especialmente homogénea de los metales impurificantes.

50 La dispersión obtenida se puede usar como tal para el revestimiento del sustrato. Convenientemente se efectúa antes una sustitución del disolvente. Se prefiere que a partir de la dispersión obtenida en el paso b) se separen las partículas del disolvente. Para ello se pueden usar todos los procedimientos conocidos para el experto. El centrifugado resulta especialmente adecuado. A continuación, las partículas de TiO₂ separadas se secan (por ejemplo a 40°C y 10 mbar). En esta forma, las partículas también se pueden almacenar perfectamente.

55 Para la aplicación sobre el sustrato las partículas de TiO₂ se vuelven a dispersar en un disolvente. Para ello son adecuados, por ejemplo, los disolventes antes expuestos o agua. Preferentemente se usa como disolvente una mezcla de agua/ alcohol, con especial preferencia sólo agua.

60 En una forma de realización preferida se añade a la dispersión obtenida después del paso b) o c) un material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz. En este caso puede tratarse en particular de soles inorgánicos o de materiales híbridos o nanocompuestos inorgánicos modificados orgánicamente. Ejemplos de ellos son óxidos, hidrolizados y (poli)condensados, dado el caso modificados orgánicamente, de al menos un elemento M formador de vidrio o cerámica, en especial de un elemento M de los grupos 3 a 5 y/o 12 a 15 del sistema periódico de los elementos, preferentemente de Si, Al, B, Ge, Pb, Sn, Ti, Zr, V y Zn, en particular de Si y Al, con especial preferencia de Si, o mezclas de ellos. En el óxido, hidrolizado o (poli)condensado también pueden estar contenidos proporcionalmente elementos de los grupos 1 y 2 del sistema periódico (por ejemplo Na, K, Ca y Mg) y de los grupos 5 a 10 del sistema periódico (por ejemplo Mn, Cr, Fe y Ni) o lantánidos. Un material híbrido inorgánico modificado

ES 2 338 140 T3

orgánicamente preferido lo constituyen los poliorganosiloxanos. Para ello se usan con especial preferencia hidrolizados de elementos formadores de vidrio o de cerámica, en especial de silicio.

5 El material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz se añade preferentemente en una cantidad tal, que la relación molar entre el titanio del compuesto de titanio y el elemento M formador de vidrio o de cerámica ascienda a entre 100:0,01 y 0,01:100, preferentemente a entre 300:1 y 1:300. Se obtienen muy buenos resultados con una relación molar de Ti/M de aproximadamente 10:3 a 1:30. Esta adición mejora la adherencia. Si se usa un material formador de la matriz inorgánico modificado orgánicamente, todos o sólo una parte de los elementos M formadores de vidrio o de cerámica contenidos pueden presentar uno o varios grupos orgánicos como grupos no hidrolizables.

15 Los materiales inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente formadores de la matriz se pueden preparar según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante pirolisis a la llama, el procedimiento de plasma, el procedimiento de condensación en fase gaseosa, las técnicas coloidales, el procedimiento de precipitación, el procedimiento de sol-gel, los procesos de nucleación y crecimiento controlados, el procedimiento MOCVD y el procedimiento de (micro)emulsión. Si en el procedimiento se obtienen partículas exentas de disolvente, éstas se dispersan adecuadamente en un disolvente.

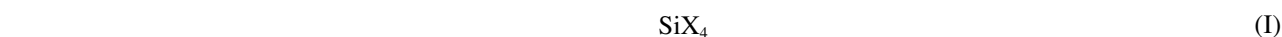
20 Los soles inorgánicos y, en especial, los materiales híbridos modificados orgánicamente se obtienen preferentemente según el procedimiento de sol-gel. En el procedimiento de sol-gel, que también se puede usar para la preparación de las partículas por separado, normalmente se hidrolizan compuestos hidrolizables con agua, dado el caso bajo catálisis ácida o básica, y, dado el caso, se condensan al menos parcialmente. Las reacciones de hidrólisis y/o de condensación conducen a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, oxo y/o puentes oxo, que sirven de precursores. Se pueden usar cantidades estequiométricas de agua, pero también cantidades menores o mayores. El sol generado se puede ajustar a la viscosidad deseada para la composición de revestimiento mediante parámetros adecuados, por ejemplo el grado de condensación, el disolvente o el pH. El procedimiento de sol-gel se describe con más detalle en, por ejemplo, C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sydney (1990).

30 En el procedimiento de sol-gel preferido se obtienen los óxidos, hidrolizados o (poli)condensados por hidrólisis y/o condensación de compuestos hidrolizables de los elementos formadores de vidrio o de cerámica antes mencionados, que para la preparación del material híbrido inorgánico modificado orgánicamente llevan, dado el caso, adicionalmente sustituyentes orgánicos no hidrolizables.

35 Los soles inorgánicos se forman según el procedimiento de sol-gel especialmente a partir de compuestos hidrolizables de fórmula general MX_n , en la que M es el elemento formador de vidrio o de cerámica antes definido, X es como se define en la fórmula (I) siguiente, pudiendo estar sustituidos dos grupos X por un grupo oxo, y n equivale a la valencia del elemento y asciende normalmente a 3 ó 4. Preferentemente se trata de compuestos de Si hidrolizables, especialmente con la fórmula (I) siguiente.

40 Ejemplos de compuestos hidrolizables de elementos M distintos de Si que se pueden usar son $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-n-C_3H_7)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$, $Al(O-n-C_4H_9)_3$, $Al(O-sec-C_4H_9)_3$, $AlCl_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(OC_2H_4OC_4H_9)_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(2-ethylhexoxi)_4$, $ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(O-n-C_3H_7)_4$, $Zr(O-i-C_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $ZrOCl_2$, $Zr(2-ethylhexoxi)_4$, así como los compuestos de Zr que presentan restos complejantes, como, por ejemplo, restos β -dicetona y (met)acrilato, metilato sódico, acetato potásico, ácido bórico, BCl_3 , $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, $SnCl_4$, $Sn(OCH_3)_4$, $Sn(OC_2H_5)_4$, $VOCl_3$ y $VO(OCH_3)_3$.

45 Las realizaciones siguientes para el silicio preferido también son válidas de forma análoga para los demás elementos M. Con especial preferencia, el sol o el material híbrido inorgánico modificado orgánicamente se obtiene a partir de uno o varios silanos hidrolizables y condensables, de los cuales, dado el caso, al menos un silano presenta un resto orgánico no hidrolizable. Con especial preferencia se usan uno o varios silanos con las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):



en la que los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo,



en la que R es igual o diferente y representa un resto no hidrolizable que, dado el caso, presenta un grupo funcional, X posee el significado anterior y a tiene el valor 1, 2 ó 3, preferentemente 1 ó 2.

65 En las fórmulas anteriores, los grupos X hidrolizables son, por ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferentemente alcoxi C_{1-6} , como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi C_{6-10} , como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferentemente aciloxi C_{1-6} , como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente alquil- C_{2-7} -carbonilo, como, por ejemplo, acetilo), amino, monoal-

ES 2 338 140 T3

quilamino o dialquilamino con, preferentemente, 1 a 12, en especial 1 a 6, átomos de carbono en el o los grupo(s) alquilo.

5 El resto R no hidrolizable es, por ejemplo, alquilo (preferentemente alquilo C₁₋₆, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo y t-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo), alquenilo (preferentemente alquenilo C₂₋₆, como, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (preferentemente alquinilo C₂₋₆, como, por ejemplo, acetilenilo y propargilo) y arilo (preferentemente arilo C₆₋₁₀, como, por ejemplo, fenilo y naftilo).

10 Los restos R y X mencionados pueden presentar, dado el caso, como grupos funcionales uno o varios sustituyentes habituales, como, por ejemplo, halógeno, grupos éter, ácido fosfórico, ácido sulfónico, ciano, amido, mercapto, tioéter o alcoxi.

15 El resto R puede contener un grupo funcional por medio del cual es posible efectuar una reticulación. Ejemplos concretos de los grupos funcionales del resto R son grupos epoxi, hidroxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino, carboxi, alilo, vinilo, acrílico, acriloxi, metacrilo, metacriloxi, ciano, aldehído y alquilcarbonilo. Estos grupos preferentemente están unidos al átomo de silicio a través de grupos puente alquilenos, alquenileno o arileno, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o de azufre o por grupos -NH. Los grupos puente mencionados derivan, por ejemplo, de los restos alquilo, alquenilo o arilo antes mencionados. Los grupos puente de los restos R contienen preferentemente entre 1 y 18, en especial entre 1 y 8 átomos de carbono.

20 Los silanos hidrolizables de fórmula general (I) especialmente preferidos son los tetraalcoxisilanos, tales como tetrametoxisilano y, en especial, tetraetoxisilano (TEOS). Se prefieren especialmente los soles inorgánicos obtenidos por catálisis ácida, por ejemplo los hidrolizados de TEOS. Los organosilanos de fórmula general (II) especialmente preferidos son el metiltrietoxisilano (MTEOS) y los hidrolizados de MTEOS, epoxisilanos tales como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), metacriloxipropil-trimetoxisilano y acriloxipropiltrimetoxisilano, pudiéndose usar ventajosamente los hidrolizados de GPTS.

30 Si se prepara un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente, se pueden usar exclusivamente silanos de fórmula (II) o una mezcla de los silanos de las fórmulas (I) y (II). En los soles inorgánicos basados en silicio se usan exclusivamente silanos de fórmula (I), añadiéndose, dado el caso, proporcionalmente compuestos hidrolizables de la fórmula anterior MX_n.

35 Si el sol inorgánico se compone de partículas de óxido discretas dispersas en el disolvente, se puede aumentar la dureza de la capa. En el caso de estas partículas se trata, en particular, de partículas inorgánicas nanoscópicas. El tamaño de partícula (media en volumen hallada por radiografía) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo ≤ 200 nm, en especial ≤ 100 nm, preferentemente ≤ 20 nm, por ejemplo entre 1 nm y 20 nm.

40 De acuerdo con la invención se pueden usar como partículas nanoscópicas, por ejemplo, soles inorgánicos de SiO₂, ZrO₂, GeO₂, CeO₂, ZnO, Ta₂O₅, SnO₂ y Al₂O₃ (en todas las modificaciones, en especial en forma de boemita AlO(OH)), preferentemente soles de SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, GeO₂, así como mezclas de los mismos. Parte de estos soles también se puede adquirir en el mercado, por ejemplo soles de sílice, tales como los Levasile® de Bayer AG.

45 Como material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz también se puede usar una combinación de este tipo de partículas nanoscópicas con soles inorgánicos o materiales híbridos modificados orgánicamente presentes en forma de hidrolizados o (poli)condensados, que en la presente memoria se denominan nanocompuestos.

50 Dado el caso también pueden estar contenidos todo tipo de monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos como materiales orgánicos formadores de la matriz que sirven de flexibilizantes, pudiéndose tratar de aglutinantes orgánicos habituales. Éstos se pueden usar para mejorar la capacidad de revestimiento. En general se degradan fotocatalíticamente una vez acabada la capa. Los oligómeros y polímeros pueden presentar grupos funcionales por medio de los cuales es posible realizar una reticulación. Esta posibilidad de reticulación también existe, dado el caso, en los materiales inorgánicos modificados orgánicamente formadores de la matriz antes descritos. También son posibles las mezclas de materiales formadores de la matriz inorgánicos, inorgánicos modificados orgánicamente y/u orgánicos.

55 Ejemplos de materiales orgánicos formadores de la matriz que se pueden usar son polímeros y/u oligómeros que presentan grupos polares, tales como grupos hidroxilo, amino primarios, secundarios o terciarios, carboxilo o carboxilato. Ejemplos típicos son poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poliacrilamida, polivinilpiridina, polialilamina, poli(ácido acrílico), poli(acetato de vinilo), poli(ácido metilmetacrílico), almidón, goma arábiga, otros alcoholes poliméricos como, por ejemplo, copolímeros de polietileno-poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, polipropilenglicol y poli(4-vinilfenol), y/o monómeros u oligómeros derivados de ellos. Como poli(alcohol vinílico) se puede usar, por ejemplo, el Mowiol® 18-88 comercial de la empresa Hoechst.

65 El grado de dilución de la dispersión que se ha de aplicar según el paso d) depende, entre otras cosas, del grosor de capa deseado. En general, la dispersión presenta un contenido en sólidos inferior al 50% en peso, en especial inferior al 20% en peso y preferentemente inferior al 10% en peso, por ejemplo del 2,5% en peso.

ES 2 338 140 T3

Para la aplicación se usan los procedimientos habituales, por ejemplo inmersión, laminación, rasquetado, riego, estirado, proyección, centrifugado o extensión. La dispersión aplicada se seca, dado el caso, y se somete a un tratamiento térmico, por ejemplo para el endurecimiento o la compactación. El tratamiento térmico usado para ello depende naturalmente del sustrato. En el caso de sustratos de plástico o de superficies de plástico, que generalmente presentan una capa de barrera (véase más adelante), no se pueden usar, por su naturaleza, temperaturas muy altas. Así, por ejemplo, los sustratos de policarbonato (PC) se someten a un tratamiento térmico a aproximadamente 130°C durante 1 h. En general, el tratamiento térmico se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 100 a 200°C y, si no está presente ningún plástico, de hasta 500°C o mayor. El tratamiento térmico dura, por ejemplo, entre 15 min y 2 h. En general se obtienen grosores de capa de 50 nm a 30 μm , preferentemente de 100 nm a 1 μm , por ejemplo de 50 a 700 nm.

El sol inorgánico o el material híbrido inorgánico modificado orgánicamente no sólo sirve de material formador de la matriz para la capa fotocatalítica, sino que también mejora la adherencia de la capa. El TiO_2 puede estar presente en la capa como componente formador de la matriz y/o en forma de partículas.

La capa fotocatalítica se activa dado el caso y preferentemente por irradiación con luz visible y/o UV, por ejemplo con una lámpara de mercurio de alta presión de 700 W durante 1 a 5 min o una lámpara de xenón de 750 W durante 1 a 10 min. Las lámparas de mercurio de alta presión presentan una proporción relativamente alta de luz UV, y el espectro de las lámparas de xenón equivale aproximadamente a la luz solar. Preferentemente se irradia con luz UV o una alta proporción de luz UV. Se obtienen capas fotocatalíticas extraordinariamente activas cuya eficiencia se puede incrementar hasta aproximadamente 10 veces respecto al estado de la técnica.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la aplicación directa no es posible, o sólo con dificultades, en el caso de los sustratos que se componen de un material sensible o que presentan una capa superficial (por ejemplo un barnizado o un esmalte) de un material sensible de este tipo. Se puede disponer una capa de barrera entre el sustrato (dado el caso con revestimiento superficial) y la capa fotocatalítica. Para ello se puede usar una capa inorgánica de un material inorgánico formador de la matriz, para lo cual se pueden usar los soles inorgánicos antes descritos.

Asimismo se ha constatado que es posible obtener una capa fotocatalítica con una capa de barrera “incorporada” si se genera un gradiente de concentración de TiO_2 en la capa fotocatalítica. Esta capa de barrera no sólo se puede usar ventajosamente para las capas fotocatalíticas preparadas de acuerdo con la invención, sino también en las capas fotocatalíticas habituales.

Por consiguiente, se puede proporcionar un sustrato con una capa fotocatalítica que comprende TiO_2 fotocatalíticamente activo y un material de matriz, en la que el TiO_2 está contenido en un gradiente de concentración tal que la concentración de TiO_2 esté enriquecida en la superficie de la capa fotocatalítica, formándose preferentemente una capa de barrera puramente inorgánica entre el TiO_2 fotocatalíticamente activo y el sustrato.

Estas capas fotocatalíticas, con un gradiente de concentración de TiO_2 tal que la concentración de TiO_2 es máxima en la superficie de la capa fotocatalítica, se pueden preparar, en particular, mediante un procedimiento en el que las partículas de TiO_2 modificadas en la superficie generan por sí mismas un gradiente de concentración en un material formador de la matriz.

Se pueden usar partículas de TiO_2 impurificadas o no impurificadas. La impurificación se puede realizar con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, pudiéndose usar los impurificantes metálicos o no metálicos conocidos en la técnica, por ejemplo los metales y no metales citados anteriormente para la primera forma de realización de acuerdo con la invención. Mediante la impurificación se alcanzan sorprendentemente un aumento de la actividad y, con frecuencia, una actividad fotocatalítica en el intervalo de la luz visible (fotocatalizadores de luz visible).

Preferentemente se usan las partículas de TiO_2 obtenidas según el procedimiento de sol-gel. Para ello se pueden usar los compuestos de titanio hidrolizables antes mencionados. Se usan partículas preparadas conforme a los pasos a) y b) de la primera forma de realización de la invención, pudiéndose usar partículas de TiO_2 impurificadas o no impurificadas.

Generalmente se prepara una dispersión de las partículas de TiO_2 en un disolvente. Para ello es adecuado, por ejemplo, tolueno. También se puede usar una suspensión de partículas de TiO_2 en un disolvente o partículas de TiO_2 en polvo sin disolvente. Para ello se añade un agente de modificación superficial que presenta al menos un grupo hidrófobo o hidrófilo, prefiriéndose los grupos hidrófobos.

Como agente de modificación superficial son adecuados los compuestos (preferentemente de bajo peso molecular u oligoméricos, dado el caso también poliméricos) que, por una parte, llevan uno o varios grupos que pueden reaccionar, o al menos interactuar, con grupos reactivos presentes en la superficie de las partículas de TiO_2 (como, por ejemplo, grupos OH) y, por otra, presentan al menos un grupo hidrófobo o hidrófilo.

La modificación superficial de las partículas de TiO_2 se puede llevar a cabo, por ejemplo, mezclando las partículas con compuestos adecuados descritos a continuación, dado el caso en un disolvente y en presencia de un catalizador. A menudo basta con agitar el agente de modificación superficial y las partículas a temperatura ambiente durante un

ES 2 338 140 T3

periodo de tiempo determinado, por ejemplo durante 1 a 3 h. Con frecuencia también resulta ventajoso el tratamiento en un baño de ultrasonidos.

Los agentes de modificación superficial pueden formar, por ejemplo, enlaces tanto covalentes (incluidos los coordinados en forma de complejos) como iónicos (salinos) con la superficie de las partículas de TiO_2 , mientras que entre las interacciones puras son de mencionar a modo de ejemplo las interacciones dipolo-dipolo, los puentes de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals. Se prefiere la formación de enlaces covalentes.

De acuerdo con la invención también se prefiere que los agentes de modificación superficial presenten un peso molecular relativamente bajo. El peso molecular puede ser, por ejemplo, inferior a 1.500, en especial inferior a 1.000 y preferentemente inferior a 700. Naturalmente esto no excluye los compuestos con un peso molecular claramente mayor (por ejemplo hasta 2.000 y más).

Como agentes de modificación superficial con grupos que pueden reaccionar o interactuar con los grupos superficiales de las partículas de TiO_2 son adecuados, por ejemplo, silanos hidrolizables, ácidos carboxílicos, halogenuros de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, oximas, compuestos β -dicarboxílicos tales como β -dicetonas, alcoholes, poliéteres y poliéteres funcionalizados (por ejemplo ácido trioxadecanoico), aminas, halogenuros de alquilo y sus derivados.

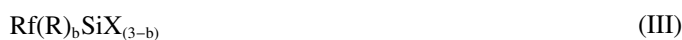
El concepto de hidrofilia/hidrofobia es perfectamente conocido para el experto como concepto básico de la química. Las sustancias o grupos hidrófobos repelen el agua, mientras que las sustancias o grupos hidrófilos atraen el agua. El carácter hidrófilo se puede crear en la sustancia mediante, por ejemplo, funciones hidroxilo, oxo, carboxilato, sulfato, sulfonato o cadenas de poliéter. Como grupos hidrófobos son adecuados, por ejemplo, los grupos hidrocarbonados alifáticos de cadena larga con, por ejemplo, 3 a 30 o más átomos de carbono, en especial grupos alquilo, grupos aromáticos o grupos que presentan al menos un átomo de flúor, tratándose preferentemente de grupos hidrocarbonados, en especial de restos alquilo, con 3 a 20 o más átomos de carbono y 1 a 30 átomos de flúor.

Como agentes de modificación superficial se usan preferentemente silanos hidrolizables con al menos un grupo hidrófobo o hidrófilo no hidrolizable, prefiriéndose especialmente los que llevan un grupo hidrófobo. Con especial preferencia se trata de silanos hidrolizables que presentan al menos un grupo no hidrolizable que contiene al menos un átomo de flúor (fluorosilanos) o un grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga, por ejemplo con 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo, o un grupo aromático.

Los agentes de modificación superficial con grupos hidrófobos que se pueden usar además de los silanos hidrolizables pueden presentar, por ejemplo, la fórmula $\text{R}^\circ\text{-Y}$, en la que Y es $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COZ}$, $-\text{Z}$ (con Z = halogenuro como F, Cl, Br o I), $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{CB}$ (en la que B es cualquier resto de un ácido carboxílico o R° o un grupo funcional de los otros compuestos antes descritos (que, dado el caso, comprende un grupo adicional, tal como B) y R° es un grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga, preferentemente un grupo alquilo, por ejemplo con 3 a 30 átomos de C, o un grupo aromático, tal como fenilo o naftilo, dado el caso sustituido, o un grupo hidrocarbonado, preferentemente un grupo alquilo, con al menos un átomo de flúor. En el caso de un éster de ácido carboxílico, el grupo hidrófobo lo puede formar, por ejemplo, el resto del ácido carboxílico y/o el resto del alcohol.

Los silanos hidrolizables preferidos con un grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga como grupo hidrófobo presentan, en especial, la fórmula (II) ($\text{R}_a\text{SiX}_{(4-a)}$) antes descrita, en la que a y X son como se han definido anteriormente, siendo a preferentemente 1, y R es un grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga con, por ejemplo, 3 a 30 átomos de C. En el caso del grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga se trata preferentemente de un grupo alquilo. Dado el caso también se pueden usar silanos de fórmula (II) en la que R es un grupo aromático dado el caso sustituido.

De acuerdo con la invención se pueden usar con especial preferencia compuestos de silano hidrolizables con al menos un resto no hidrolizable como grupo hidrófobo, que presentan la fórmula general



en la que X y R son como se han definido en la fórmula (I) o (II), Rf es un grupo no hidrolizable que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono que, preferentemente, están separados del Si por al menos dos átomos, preferentemente por un grupo etileno, propileno, etilenoxi o propilenoxi, y b es 0, 1 ó 2, preferentemente 0 ó 1. R es en especial un resto sin grupo funcional, preferentemente un grupo alquilo, en especial alquilo C_{1-4} tal como metilo o etilo. Los grupos Rf contienen preferentemente 3 a 25, en especial 3 a 21, átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos (incluidos los cicloalifáticos). Rf es preferentemente un grupo alquilo fluorado con 3 a 20 átomos de C que, dado el caso, está interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno.

Ejemplos de Rf son $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2$.

No se tienen en cuenta los átomos de flúor que, dado el caso, están unidos a átomos de carbono aromáticos (por ejemplo C_6F_4). En el caso del grupo Rf con contenido en flúor también se puede tratar de un ligando de quelado.

ES 2 338 140 T3

También es posible que se encuentren uno o varios átomos de flúor en un átomo de carbono del que parte un enlace doble o triple. Ejemplos de los fluorosilanos que se pueden usar son $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$ (con $\text{Z} = \text{OCH}_3$, OC_2H_5 o Cl); $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ y $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$. Preferentemente se usa 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil-trietoxisilano (FTS).

Ejemplos de silanos hidrolizables con un grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga son hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS), dodeciltrietoxisilano y propiltrimetoxisilano. Otros ejemplos de agentes de modificación superficial con grupos hidrófobos son ácido heptadecafluorononanoico, ácido esteárico, cloruro del ácido heptafluorobutírico, cloruro del ácido hexanoico, éter metílico del ácido hexanoico, éster metílico del ácido perfluoroheptanoico, anhídrido del ácido perfluorooctanoico, anhídrido del ácido hexanoico, 2-heptanonoxima, 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetilhexano-2,4-dion-2-oxima, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona, 1H,1H-pentadecafluorooctanol, octanol, cloruro de hexilo y cloruro de nonafluorobutilo.

Como agente de modificación superficial con grupos hidrófilos también son adecuados, además de las clases de compuestos antes mencionadas, ácidos carboxílicos insaturados, ácidos β -carbonilcarboxílicos, alcoholes u aminas etilénicamente insaturados con enlaces dobles polimerizables, aminoácidos, epóxidos y diepóxidos.

Ejemplos concretos de compuestos orgánicos para la modificación superficial con grupos hidrófilos son diepóxidos, tales como 3,4-epoxi-ciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilo), éter diglicidílico de ciclohexanodimetanol, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter diglicidílico de propilenglicol, éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol F, ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, y β -dicetonas, tales como acetato de acetilo.

Otros compuestos especialmente preferidos para la modificación superficial con grupos hidrófilos son silanos hidrolizables con al menos (y preferentemente) un resto no hidrolizable con un grupo hidroxilo, carboxilato o epoxi y/o glicidilo, tratándose en especial de los silanos de fórmula (II). Son ejemplos los glicidiloxialquiltrialcoxisilanos, como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxi-silano y 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano.

Ejemplos adicionales de los agentes de modificación superficial son difosfatos, polifosfatos, poli (alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y copolímeros de éter metilvinílico-anhídrido del ácido maleico.

Para la modificación superficial se usan, por ejemplo, 10 ml de disolvente por 1 g de TiO_2 en polvo. La dispersión obtenida con el agente de modificación superficial simplemente se agita, por ejemplo durante 2 h, lográndose así la modificación superficial de las partículas. La relación entre TiO_2 y el agente de modificación superficial añadido asciende, en moles, preferentemente a entre 1:0,005 y 1:0,1 y en especial a entre 1:0,01 y 1:0,02, aplicándose ésta especialmente al agente de modificación superficial con al menos un átomo de flúor.

A continuación se realiza preferentemente una sustitución del disolvente por otro disolvente orgánico, tal como metiletilcetona, acetona, cloroformo o éter de petróleo.

A continuación se puede añadir un material inorgánico o modificado orgánicamente formador de la matriz. Para ello se puede añadir, por ejemplo, un sol inorgánico o un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente, como se ha descrito anteriormente. También pueden estar contenidas las partículas nanoscópicas antes mencionadas.

El agente de modificación superficial sirve para generar el gradiente de concentración en la matriz compuesta por el material formador de la matriz. En el caso de una matriz hidrófila se usan agentes de modificación superficial con un grupo hidrófobo, y en el caso de una matriz hidrófoba se usan agentes de modificación superficial con un grupo hidrófilo. De este modo se obtiene una diferencia de potencial que conduce a la separación de la mezcla, de manera que las partículas de TiO_2 modificadas en la superficie se enriquecen en la superficie. Puesto que los materiales formadores de la matriz y el disolvente que se usan generalmente son hidrófilos, la superficie se modifica preferentemente con grupos hidrófobos.

La aplicación de la dispersión obtenida sobre el sustrato y el tratamiento térmico se llevan a cabo de manera habitual, por ejemplo como se ha descrito anteriormente. Por el carácter hidrófobo de los grupos hidrófobos sobre la superficie de las partículas de TiO_2 se produce una separación de la dispersión así obtenida, enriqueciéndose las partículas de TiO_2 con modificación superficial, una vez aplicadas sobre el sustrato, en la superficie de la capa fotocatalítica. Así, durante el endurecimiento de la capa aplicada se forma un gradiente de concentración de las partículas de TiO_2 con modificación superficial en el otro material inorgánico o modificado orgánicamente formador de la matriz y/o en la matriz formada a partir de éste. En la zona inferior de la capa se encuentra predominantemente el material inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz y/o la matriz formada a partir de éste.

Debido a la actividad fotocatalítica de la capa la exposición a luz destruye al menos los grupos orgánicos hidrófobos, lo que se reconoce claramente por la considerable reducción del ángulo de contacto después de la irradiación. Debido al gradiente de concentración se encuentra en la superficie límite con el sustrato sobre todo la matriz compuesta por los materiales inorgánicos o modificados orgánicamente formadores de la matriz usados y que allí prácticamente no contiene TiO_2 . Si se ha usado un material inorgánico modificado orgánicamente formador de la matriz, se produce

ES 2 338 140 T3

en aquella zona de la capa fotocatalítica en la que las zonas enriquecidas con TiO_2 lindan con las zonas esencialmente exentas de TiO_2 la oxidación fotocatalítica de los componentes orgánicos descrita anteriormente para la capa de barrera “aislada”, de manera que también allí se forma una capa de barrera inorgánica. De este modo se forma una capa de barrera “incorporada” de material inorgánico que puede proteger el sustrato que se encuentra debajo.

5 También en este caso se pueden usar en principio todos los sustratos antes mencionados. De forma especialmente ventajosa, la capa fotocatalítica con la capa de barrera incorporada se aplica sobre un sustrato de vidrio o de plástico o sobre una capa superficial del sustrato formada por este material.

10 Asimismo se ha observado que una capa híbrida especial formada por un material inorgánico modificado orgánicamente proporciona una excelente capa de barrera. Esta capa de barrera no sólo se puede usar ventajosamente para las capas fotocatalíticas preparadas de acuerdo con la invención, sino también en las capas fotocatalíticas habituales.

15 Según una forma de realización se proporciona, por lo tanto, un sustrato con una capa fotocatalítica con contenido en TiO_2 , que se caracteriza porque entre el sustrato y la capa fotocatalítica está prevista una capa híbrida de un material inorgánico modificado orgánicamente. Durante la activación inicial por exposición a luz se genera, debido a la oxidación de los componentes orgánicos, un gradiente del contenido de carbono en la superficie de la capa de barrera. El material en gradiente así obtenido presenta en la superficie una capa inorgánica fotocatalíticamente activa que contiene TiO_2 , seguida de una capa de barrera inorgánica que, a más profundidad de la capa, pasa al material híbrido inorgánico-orgánico. Por la difusión de las partículas de TiO_2 a la superficie de la capa de barrera durante la preparación de la capa se forma igualmente un gradiente en la concentración de TiO_2 .

20 Esta capa de barrera por una parte ofrece la ventaja de que queda garantizada una protección segura de los materiales sensibles frente a la capa fotocatalítica y, por otra, la capa de barrera se puede aplicar de manera sencilla por tratamiento químico húmedo y sin problemas en el grosor de capa deseado sin que se formen grietas. Debido a los componentes orgánicos se alcanza una cierta flexibilidad durante el revestimiento, obteniéndose sorprendentemente, pese a los componentes orgánicos usados, un efecto de barrera seguro.

25 Como sustrato se pueden usar en principio todos los sustratos antes mencionados. De forma especialmente ventajosa, la capa de barrera se aplica sobre un sustrato de vidrio o de plástico o sobre una capa superficial del sustrato formada por este material.

30 La capa de barrera es una capa híbrida formada por un material inorgánico modificado orgánicamente cuyos componentes orgánicos se han descompuesto fotocatalíticamente, al menos en la superficie límite con la capa fotocatalítica de TiO_2 , bajo la formación de una capa protectora puramente inorgánica.

35 Para la preparación de esta capa híbrida se usa el material híbrido inorgánico modificado orgánicamente antes descrito como composición de revestimiento. Salvo que se indique lo contrario, son válidas todas las explicaciones dadas anteriormente en relación con este material, aunque el material híbrido no se añade a la dispersión con contenido en TiO_2 sino que se aplica como tal sobre el sustrato.

40 Preferentemente se usa un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente en el que no más de 10% en moles, preferentemente no más de 5% en moles y en especial no más de 3% en moles, y preferentemente al menos 0,1% en moles, con mayor preferencia al menos 0,5% en moles y en especial al menos 1% moles, por ejemplo de 0,1 a 10% en moles, preferentemente de 1 a 3% en moles, de los elementos M formadores de vidrio o de cerámica contenidos presenta uno o más grupos orgánicos, es decir, que preferentemente no más de 10% en moles y en especial no más de 3% en moles, por ejemplo de 0,1 a 10% en moles, preferentemente de 1 a 3% en moles, de los elementos M formadores de vidrio o de cerámica contenidos presentan uno o varios grupos orgánicos. Preferentemente, al menos una parte o todos los grupos orgánicos presentan un grupo funcional por medio del cual es posible realizar una reticulación. El material híbrido se prepara preferentemente según el procedimiento de sol-gel. Como disolvente se consideran los que se han mencionado anteriormente. Con especial preferencia se trata de un hidrolizado o condensado de silanos de fórmula (I) y de fórmula (II). Dado el caso se puede sustituir al menos una parte de los silanos de fórmula (I) por otros compuestos hidrolizables de un elemento M formador de vidrio o de cerámica.

45 Para la preparación del material híbrido se añade preferentemente una cantidad estequiométrica de agua a los compuestos hidrolizables. La composición de revestimiento obtenida se usa, por ejemplo, en forma de un sol/gel del 1 al 70% en peso (respecto al contenido en sólidos) en un alcohol. Una combinación de compuestos hidrolizables usada con especial preferencia es TEOS o MTEOS y GPTS.

50 El material híbrido inorgánico modificado orgánicamente puede comprender preferentemente las partículas nanoscópicas antes mencionadas, bajo la formación de un nanocompuesto. Preferentemente no se añaden polímeros orgánicos al material híbrido inorgánico modificado orgánicamente, es decir, que la composición de revestimiento preferentemente carece de polímeros orgánicos.

55 La aplicación del material híbrido se lleva a cabo de manera habitual, por ejemplo según los procedimientos antes descritos. La capa aplicada se seca, dado el caso, y se endurece, pudiéndose efectuar el endurecimiento por calor o irradiación. Dado el caso, el tratamiento térmico se puede realizar junto con la capa fotocatalítica. Respecto a la temperatura y la duración, son válidas las condiciones antes mencionadas para la capa fotocatalítica. El grosor de capa

ES 2 338 140 T3

obtenido asciende, por ejemplo, a entre 50 nm y 1 μ m, preferentemente a entre 100 nm y 1 μ m, por ejemplo a entre 100 y 700 nm.

5 Sobre la capa híbrida se aplica la composición con contenido en TiO_2 que contiene partículas de TiO_2 con modificación superficial. En este caso se usan las partículas de TiO_2 con modificación superficial descritas anteriormente para la segunda forma de realización de la invención. Se pueden usar agentes de modificación superficial con grupos hidrófobos o hidrófilos.

10 En general, las partículas de TiO_2 fotocatalíticamente activas están distribuidas en una matriz, aunque el TiO_2 también puede formar parte de la matriz. La capa también puede componerse únicamente de TiO_2 . La matriz puede estar compuesta en general por materiales de matriz inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente. Por consiguiente, la composición también puede contener materiales inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente formadores de la matriz como los que se han descrito anteriormente. También pueden estar contenidas las partículas nanoscópicas antes mencionadas. No obstante, la composición también puede contener únicamente partículas de TiO_2 ,
15 de manera que se forma una capa fotocatalítica compuesta únicamente por TiO_2 .

Se ha descubierto que la capa del material híbrido pasa, al menos en la superficie límite con la capa fotocatalítica, a un sistema puramente inorgánico por la oxidación fotocatalítica de la proporción orgánica. En este caso se produce, por la capa fotocatalíticamente activa superpuesta, una oxidación fotocatalítica de los componentes orgánicos de la
20 capa híbrida situada debajo. Este proceso con frecuencia está limitado a unos pocos nanómetros de la parte superior de esta capa, pues la difusión de huecos y electrones es de muy poco alcance. Mediante la reacción de la parte superior de la capa híbrida para dar una capa inorgánica se detiene el proceso de destrucción y se obtiene una capa de barrera eficaz que impide la difusión de iones sodio desde los sustratos de vidrio hacia la capa fotocatalítica y protege los sustratos de plástico sensibles contra el daño causado por la capa fotocatalítica. Además se descomponen fotocatalíticamente
25 los grupos orgánicos del TiO_2 con modificación superficial.

En todas las formas de realización descritas el efecto fotocatalítico se puede incrementar adicionalmente usando, debajo de la capa fotocatalítica, una base electroconductora y/o añadiendo a la capa fotocatalítica partículas electro-
30 conductoras especiales.

En el caso de los óxidos metálicos impurificados usados como partículas electroconductoras se puede tratar, por ejemplo, de óxido de estaño impurificado, tal como ITO (óxido de estaño impurificado con indio), ATO (óxido de estaño impurificado con antimonio) y FTO (óxido de estaño impurificado con flúor), y/o de óxido de cinc impurificado con aluminio. También se puede usar un polímero electroconductor, como BAYTRON de Bayer AG. Como semiconductor
35 se considera, por ejemplo, germanio o silicio, dado el caso impurificado. Las partículas electroconductoras se pueden añadir a la dispersión para la capa fotocatalítica en forma de, por ejemplo, polvo o dispersión en un disolvente.

Preferentemente se usan partículas conductoras lo más transparentes posible. De este modo se evita la alta absorción de luz, como la que es provocada, por ejemplo, por partículas metálicas conductoras, y se obtienen capas
40 fotocatalíticas aún más activas.

De forma alternativa o simultánea también puede estar prevista una base electroconductora como capa debajo de la capa fotocatalíticamente activa. En el caso de la base electroconductora se puede tratar de un metal, un semiconductor, un polímero electroconductor o un óxido metálico impurificado. Los ejemplos del óxido metálico impurificado, del
45 semiconductor o del polímero electroconductor son los mismos que los se han mencionado anteriormente como ejemplos de las partículas electroconductoras. Ejemplos del metal, en cuyo caso también puede tratarse de una aleación metálica, son acero, incluido el acero noble, cromo, cobre, titanio, estaño, cinc, latón y aluminio.

La base puede estar presente como capa sobre el sustrato o puede ser el sustrato mismo. Para la aplicación de una
50 capa electroconductora como base sobre un sustrato se pueden usar los procedimientos usuales para el experto, por ejemplo procedimientos químicos húmedos, procedimientos de deposición (bombardeo iónico) o una metalización. En general basta con aplicar capas finas.

En todas las formas de realización descritas los sustratos con las capas fotocatalíticas se pueden cocer para obtener
55 capas puramente inorgánicas. Además se pueden incorporar en todas las capas partículas con un diámetro mayor, por ejemplo del orden de μ m.

Los sustratos de acuerdo con la invención con las capas fotocatalíticas se pueden usar, por ejemplo, como superficies
60 autolimpiadoras (dado el caso con la ayuda de una irradiación con luz) o para la purificación del aire.

Los sustratos con capa fotocatalítica preparados de acuerdo con la invención son adecuados para las más diversas aplicaciones, para fines antimicrobianos y/o para la autolimpieza, por ejemplo para máquinas, pinturas, barnices, muebles, fachadas, tejados, productos textiles, vehículos, instalaciones de señalización, hojas, paredes de protección y separación, la técnica de transporte, automóviles, aeronaves y ferrocarriles, ventanas, puertas, invernaderos, muros,
65 baldosas, suelos, tiendas de campaña, toldos, instalaciones exteriores, vallas, piedras naturales, hormigón, revoques, empedrados, losas, monumentos, maderas, planchas, recubrimientos, marcos de ventana, productos textiles, cubiertas, hormigón, todo tipo de superficies de plástico, acristalamientos de plástico, cascos, visores, carcasas, instalaciones exteriores, todo tipo de aparatos, por ejemplo aparatos médicos, aparatos domésticos, señales de tráfico, construcciones

ES 2 338 140 T3

de acero y fachadas de acero. Las capas también son adecuadas como capas antivaho, por ejemplo sobre cristales, espejos, revestimientos o separaciones. Asimismo se pueden recubrir partículas magnéticas, por ejemplo superparamagnéticas.

- 5 Un campo de aplicación especial lo constituye la esterilización y/o protección de todo tipo de instrumentos, en particular de aparatos médicos, incluidos los veterinarios y odontológicos, y de aparatos del sector sanitario, contra la contaminación con, por ejemplo, sustancias infecciosas, tales como priones (por ejemplo para combatir la encefalopatía espongiforme bovina). Otros campos de aplicación importantes los constituyen la tecnología de los alimentos y la industria lechera.

10

Ejemplos

Se usan las siguientes abreviaturas:

15

TEOS: Tetraetoxisilano

FTS: (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctil)trietoxisilano

20

GPTS: (3-Glicidiloxipropil)trimetoxisilano

HDTMS: Hexadeciltrimetoxisilano.

25 Ejemplo 1

Preparación hidrotermal de TiO₂ (anatasa)

30 Se añaden 9,6 g (0,034 moles) de isopropilato de titanio (Ti(OⁱPr)₄) a 14,5 g de n-propanol, y tras agitar durante 5 min a temperatura ambiente se añaden 0,67 g (0,0068 moles) de HCl al 37%. Al cabo de 20 min se añaden bajo intensa agitación 0,712 g (0,063 moles) de agua.

La mezcla se diluye a continuación con 41,9 g de n-propanol, después de lo cual se trata durante 7 h a 250°C y una presión de 200 bar. La anatasa generada se recoge por centrifugación y se seca a 50°C y 10 mbar.

35

Ejemplo 2

Preparación hidrotermal de TiO₂ impurificado (anatasa, impurificante Sn(CH₃CO₂)₄)

40

Se añaden 9,6 g (0,034 moles) de isopropilato de titanio (Ti(OⁱPr)₄) a 14,5 g de n-propanol, y tras agitar durante 5 min a temperatura ambiente se añaden 0,67 g (0,0068 moles) de HCl al 37%. Al cabo de 20 min se añaden bajo intensa agitación 0,712 g (0,063 moles) de agua.

45 La mezcla se diluye a continuación con 41,9 g de n-propanol, después de lo cual se añaden a la mezcla 0,635 g (0,0018 moles) de Sn(CH₃CO₂)₄ y se trata durante 7 h a 250°C y una presión de 200 bar. La anatasa generada se recoge por centrifugación y se seca a 50°C y 10 mbar.

50 Ejemplo 3

Preparación hidrotermal de TiO₂ impurificado (anatasa, impurificante WO₃)

55 Se añaden 9,6 g (0,034 moles) de isopropilato de titanio (Ti(OⁱPr)₄) a 14,5 g de n-propanol, y tras agitar durante 5 min a temperatura ambiente se añaden 0,67 g (0,0068 moles) de HCl al 37%. Al cabo de 20 min se añaden bajo intensa agitación 0,712 g (0,063 moles) de agua.

La mezcla se diluye a continuación con 41,9 g de n-propanol, después de lo cual se añaden a la mezcla 0,039 g (0,00017 moles) de WO₃ y se trata durante 7 h a 250°C y una presión de 200 bar. La anatasa generada se recoge por centrifugación y se seca a 50°C y 10 mbar.

60

Ejemplo 4

65 *Modificación superficial de TiO₂ (anatasa) en polvo con FTS*

Se mezclan respectivamente 1,0 g de los TiO₂ en polvo preparados según los ejemplos 1 a 3 con 8,67 g de tolueno y después se añaden 0,077 g de FTS. Tras agitar durante 2 horas se separa el tolueno en un rotavapor.

ES 2 338 140 T3

Ejemplo 5

Modificación superficial de TiO₂ (anatasa) en polvo con HDTMS

- 5 Se mezclan respectivamente 1,0 g de los TiO₂ en polvo preparados según los ejemplos 1 a 3 con 8,67 g de tolueno y después se añaden 0,312 g de HDTMS. Tras agitar durante 2 horas se separa el tolueno en un rotavapor.

Ejemplo 6

10

Preparación de una capa fotocatalítica con TiO₂ sin impurificar

Para la preparación de un hidrolizado de GPTS se añaden 5,4 g (0,3 moles) de agua a 23,6 g (0,1 mol) de GPTS. A continuación, la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente.

15

Se dispersan 0,05 g del TiO₂ en polvo sin impurificar y modificado con FTS, preparado según el ejemplo 4, en 1,56 g de MEC (metiletilcetona) y después se añaden 0,44 g de formamida. La dispersión obtenida se mezcla bajo agitación con 4,14 g del hidrolizado de GPTS preparado.

20

La composición de revestimiento obtenida se aplica mediante un dispositivo de revestimiento por centrifugado (spin coater) a 1.000 rpm sobre planchas de policarbonato (planchas de PC) de 10 cm x 10 cm. A continuación, las planchas se endurecen durante 1 h a 128°C. Los grosores de capa ascienden a entre 2 y 3 μm. El ángulo de contacto de las capas obtenidas respecto a agua asciende a 101°.

25

Las planchas de PC revestidas se irradian durante 4 min con una lámpara de xenón (750 W). Tras la irradiación, el ángulo de contacto de las planchas de PC respecto a agua ya sólo ascendía a 10°.

30

Para determinar la actividad fotocatalítica de las planchas de PC obtenidas se determina el cambio observado a lo largo del tiempo en la absorción de luz a 553 nm de una solución de rodamina B. Para ello se ponen en contacto 20 ml de una solución acuosa de rodamina B (concentración 6 ppm) con la plancha de PC, que se irradia con una lámpara de xenón (750 W). La absorción de la solución de rodamina B a 553 nm se mide a intervalos para seguir la degradación de la rodamina B. Al cabo de aproximadamente una hora se ha degradado la totalidad de la rodamina B.

Ejemplo 7

Preparación de una capa fotocatalítica con TiO₂ impurificado con Sn

- 40 Se dispersan 0,05 g del TiO₂ en polvo impurificado con Sn y modificado con HDTMS, preparado según el ejemplo 5, en 1,56 g de éter de petróleo y después se añaden 0,44 g de formamida. La dispersión obtenida se mezcla bajo agitación con 4,14 g del hidrolizado de GPTS preparado en el ejemplo 6.

45

La composición de revestimiento obtenida se aplica mediante un dispositivo de revestimiento por centrifugado (spin coater) a 1.000 rpm sobre planchas de policarbonato (planchas de PC) de 10 cm x 10 cm. A continuación, las planchas se endurecen durante 1 h a 128°C. Los grosores de capa ascienden a entre 2 y 3 μm. El ángulo de contacto de las capas obtenidas respecto a agua asciende a 92°.

50

Las planchas de PC revestidas se irradian durante 4 min con una lámpara de xenón (750 W). Tras la irradiación, el ángulo de contacto de las planchas de PC respecto a agua era inferior a 10°.

55

La actividad fotocatalítica de las planchas de PC obtenidas se determina del mismo modo que en el ejemplo 6, determinando la absorción de luz a 553 nm de una solución de rodamina B. Al cabo de aproximadamente 35 min se ha degradado la totalidad de la rodamina B.

Ejemplo 8

Preparación de capas fotocatalíticas con hidrolizado de TEOS

- 60 Para la preparación de un hidrolizado de TEOS se añaden 9,06 g de agua a 12,36 g (0,0594 moles) de TEOS en 15,96 g de etanol. A continuación se añaden bajo agitación 0,2 g de HCl concentrado (37%). Tras agitar durante 1 h se añaden 0,28 g de GPTS y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado de TEOS con 2% en moles de GPTS.

65

A partir de los TiO₂ en polvo modificados con FTS, preparados en el ejemplo 4 (sin impurificar, impurificado con Sn e impurificado con W) se preparan, respectivamente, soluciones al 2,5 por ciento en peso en metiletilcetona y se mezclan con 0,2 g del hidrolizado de TEOS preparado que contiene 2% en moles de GPTS (relación molar Ti:Si = 10:5).

ES 2 338 140 T3

La composición de revestimiento obtenida se aplica mediante un dispositivo de revestimiento por centrifugado sobre planchas de policarbonato (planchas de PC) de 10 cm x 10 cm. A continuación, las planchas se endurecen durante 1 h a 128°C.

5 Ejemplo 9

Determinación de la actividad fotocatalítica de capas con TiO₂ impurificado

10 Para la determinación de la actividad fotocatalítica se analizan capas con TiO₂ impurificado. Para ello se usan TiO₂ en polvo impurificado con Sn (Sn(IV)), TiO₂ en polvo impurificado con W (W(VI)), TiO₂ en polvo impurificado con Fe (Fe(III)) y TiO₂ en polvo impurificado con In (In(III)) en diferentes relaciones entre Ti y metal impurificante.

15 Los TiO₂ en polvo impurificados con Sn y W se preparan conforme a los ejemplos 2 y 3 con Sn(CH₃CO₂)₄ y WO₃, variándose las cantidades usadas en función de la relación deseada entre Ti y metal impurificante (de 0,5 a 10% en moles de impurificante). De forma análoga se preparan los TiO₂ en polvo impurificados con FeCl₃ y In₂O₃. Como comparación se prepara también anatasa no modificada en las mismas condiciones.

20 A partir de los TiO₂ en polvo impurificados preparados se preparan, respectivamente, soluciones al 2,5 por ciento en peso en metiletilcetona y se mezclan con 0,2 g del hidrolizado de TEOS preparado en el ejemplo 8 que contiene 2% en moles de GPTS.

La composición de revestimiento obtenida se aplica mediante un dispositivo de revestimiento por centrifugado sobre planchas de policarbonato (planchas de PC). Las planchas se endurecen durante 1 h a 128°C.

25 La actividad fotocatalítica se determina de nuevo con una solución de rodamina B (6 ppm en H₂O). Las planchas revestidas se ponen en contacto, respectivamente, con 20 ml de la solución de rodamina B y después se irradian durante 10 min con luz UV. A continuación se mide la absorción de la solución de rodamina B a 553 nm. Como comparación se realizan también del mismo modo mediciones de rodamina B sin contacto con capas fotocatalíticas y en contacto con anatasa sin impurificar. Los resultados se exponen en la tabla siguiente. De ella se desprende que mediante la
30 impurificación se pueden alcanzar, en parte, velocidades de degradación claramente mayores.

TABLA

Absorción a 553 nm tras 10 min de irradiación UV

35

Cantidad (% en moles)	Impurificante			
	Fe (III)	W (VI)	Sn (IV)	In (III)
-*	1,46	1,42	1,08	1,07
0**	0,24	0,31	0,125	0,12
45 0,5	0,31	0,004	0,065	0,009
1,0	0,46	0,03	0,103	-0,043
5	0,27	0,284	-0,06	0,023
50 10	0,084	0,20	-0,08	0,084
* Medición sin capa fotocatalítica				
** Anatasa sin impurificar				

55

Ejemplo 10

Preparación de TiO₂ (anatasa) bajo reflujo

60

A 29,02 g de 1-pentanol se añaden 19,2 g (0,068 moles) de isopropilato de titanio (Ti(OⁱPr)₄), y tras agitar durante 5 min a temperatura ambiente se añaden 1,33 g (0,0136 moles) de HCl al 37%. Al cabo de 20 min se añaden rápidamente y bajo intensa agitación 1,42 g (0,079 moles) de agua y se sigue agitando durante 20 min a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se hierve a reflujo durante 16 h a 132°C. La anatasa generada se recoge por centrifugación y se seca a 50°C y 10 mbar.
65

ES 2 338 140 T3

Modificación superficial de TiO₂ (anatasa) en polvo preparado bajo reflujo con TODS

Se agita 1 g del TiO₂ en polvo antes obtenido con 4 g de agua y después se añaden 0,2 g de TODS (ácido trioxadecanoico). Tras un tratamiento de 10 min con ultrasonido se obtiene una solución transparente.

5

Dispersión de TiO₂ (anatasa) en polvo preparado bajo reflujo con tolueno

Se agita 1 g del TiO₂ en polvo antes obtenido con 1,5 g de tolueno. Tras un tratamiento de 1 min con ultrasonido se obtiene una solución transparente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de TiO_2 fotocatalíticamente activo, que comprende los pasos

- 5 a) preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica respecto a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio,
- 10 b) tratamiento de la mezcla resultante a una temperatura de al menos 60°C , generándose una dispersión o un precipitado de partículas de TiO_2 , y
- c) eliminación del disolvente bajo la formación de partículas de TiO_2 en polvo.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla del paso b) se somete a un tratamiento hidrotermal o a un calentamiento a reflujo.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** porque la mezcla del paso b) se trata bajo presión autógena.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en el paso a) se añaden no más de 0,7 moles de agua por 1 mol de grupos hidrolizables presentes en el compuesto de titanio.

25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en el paso a) se añade adicionalmente un impurificante.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque las partículas de TiO_2 se mezclan con un agente de modificación superficial para producir una modificación de la superficie de las partículas.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el agente de modificación superficial contiene al menos un grupo hidrófobo.

35 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, **caracterizado** porque el grupo hidrófobo presenta al menos un átomo de flúor y/o es un grupo hidrocarbonado alifático de cadena larga o un grupo aromático.

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque el agente de modificación superficial se selecciona entre compuestos de silano hidrolizables, ácidos carboxílicos, halogenuros de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, oximas, compuestos β -dicarbonílicos, alcoholes, aminas, halogenuros de alquilo y sus derivados.

10. TiO_2 catalíticamente activo y exento de aglomerados con un tamaño medio de partícula (media en volumen hallada por radiografía) ≤ 10 nm, que se puede obtener según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 5.

45 11. Procedimiento para la preparación de un sustrato con una capa fotocatalítica, que comprende los pasos

- 50 a) preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica respecto a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio,
- b) tratamiento de la mezcla resultante a una temperatura de al menos 60°C , generándose una dispersión o un precipitado de partículas de TiO_2 ,
- 55 c) dado el caso sustitución de disolventes por eliminación del disolvente bajo la formación de partículas de TiO_2 en polvo y adición de otro disolvente bajo la formación de una dispersión de partículas de TiO_2 ,
- d) aplicación de la dispersión sobre el sustrato y
- e) tratamiento térmico de la dispersión aplicada bajo la formación de una capa fotocatalítica.

60 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la mezcla del paso b) se somete a un tratamiento hidrotermal o a un calentamiento a reflujo.

65 13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque en el paso a) se añaden no más de 0,7 moles de agua por 1 mol de grupos hidrolizables presentes en el compuesto de titanio.

ES 2 338 140 T3

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque en el paso a) se añade adicionalmente un impurificante.

5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** porque las partículas de TiO_2 se mezclan con un agente de modificación superficial para producir una modificación de la superficie de las partículas.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 15, **caracterizado** porque a la dispersión obtenida en el paso b) o c) se añade un material inorgánico o modificado orgánicamente formador de la matriz.

10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizado** porque la capa obtenida se activa por irradiación.

15 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizado** porque entre la capa fotocatalítica y el sustrato se dispone una capa inorgánica.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizado** porque entre la capa fotocatalítica y el sustrato se prevé una capa híbrida de un material inorgánico modificado orgánicamente.

20 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 19, **caracterizado** porque debajo de la capa fotocatalítica se usa una base electroconductora.

21. Sustrato con una capa fotocatalítica que se puede obtener según el procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 20.

25 22. Uso de un sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 21 como sustrato autolimpiador o como sustrato que se limpia con la ayuda de irradiación.

23. Uso según la reivindicación 22 para la protección de objetos usados en el sector médico o higiénico.

30

35

40

45

50

55

60

65