



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 117**

51 Int. Cl.:

C23C 18/42 (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: **03762677 .7**

96 Fecha de presentación : **09.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1525338**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

54 Título: **Sustrato con capa fotocatalítica de TiO₂.**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2010

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 2 333 117 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

Sustrato con capa fotocatalítica de TiO_2 .

5 La invención se refiere a sustratos con una capa fotocatalítica que contiene TiO_2 que presentan una actividad fotocatalítica mejorada y a procedimientos para su fabricación.

10 Las propiedades fotocatalíticas de partículas de TiO_2 son conocidas desde hace mucho tiempo en la bibliografía y se han investigado intensamente. El efecto fotocatalítico se basa en la propiedad semiconductora del TiO_2 en la que mediante un cuanto de luz se forma un par de hueco-electrón que presenta un tiempo de recombinación relativamente largo. Mediante la difusión de huecos y electrones en la superficie, se ponen en marcha procesos que desarrollan directa o indirectamente un fuerte efecto oxidante mediante agua con la formación posterior de peróxido de hidrógeno. A este respecto, el potencial de oxidación es tan alto, con más de 3 eV, que prácticamente todas las sustancias orgánicas que entran en contacto con dichas partículas de TiO_2 se oxidan. Este proceso transcurre sin embargo sólo cuando
15 está presente una proporción apreciable de luz UV en la luz irradiada. Ya que la proporción de luz UV en la luz visible es relativamente pequeña, el efecto fotocatalítico está limitado por los cuantos de luz incidentes. Mediante la recombinación de los electrones con los huecos, se reduce además la eficacia.

20 Además, se ha mostrado que es difícil evitar la oxidación sobre sustratos o capas superficiales que son autooxidables como, por ejemplo, en sustratos o capas de polímeros orgánicos, por una capa fotocatalítica aplicada a los mismos y por tanto el daño al sustrato o la capa. También en sustratos o capas superficiales de vidrio, una aplicación directa de la capa fotocatalítica tiene la desventaja de que los iones de sodio encontrados en el vidrio pueden difundirse en la capa fotocatalítica, con lo que se daña el vidrio y/o se perturba el proceso fotocatalítico.

25 El objetivo de la presente invención consistía por tanto en conseguir una actividad fotocatalítica elevada y/o proporcionar protección para sustratos o capas superficiales que son sensibles frente a la capa fotocatalítica.

30 Según una forma de realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un sustrato con una capa fotocatalítica que comprende TiO_2 activo fotocatalítico y un material de matriz, en el que el TiO_2 está presente en un gradiente de concentración tal que se concentra en la superficie de la capa fotocatalítica, que comprende las siguientes etapas:

- a) fabricación de una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica, referida a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio;
- b) tratamiento de la mezcla resultante a una temperatura de al menos 60°C con formación de una dispersión o un precipitado de partículas de TiO_2 dopado,
- c) retirada dado el caso del disolvente con formación de un polvo de partículas de TiO_2 e intercambio de disolvente dado el caso mediante la adición de otro disolvente,
- d) mezclado de las partículas que contienen TiO_2 con un agente modificador de superficie para producir una modificación de superficie de las partículas de TiO_2 ,
- e) adición de un material formador de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente,
- f) aplicación de la dispersión sobre el sustrato,
- g) endurecimiento de la dispersión aplicada con formación de una capa fotocatalítica y
- h) degradación fotocatalítica de al menos los grupos orgánicos de las partículas de TiO_2 de superficie modificada concentradas en la superficie de la capa catalítica.

55 En formas de realización preferidas, se añade adicionalmente en el procedimiento para la fabricación de partículas de TiO_2 , o para la fabricación de sustrato con capa fotocatalítica, en la etapa a) al menos un agente dopante y/o se realiza en la capa b) un tratamiento hidrotérmico o calentamiento a reflujo.

60 El sustrato, que está dotado de la capa fotocatalítica, puede ser de cualquier material adecuado con este fin. Son ejemplos de materiales adecuados metales o aleaciones metálicas, vidrio, cerámica incluyendo cerámica de óxido, cerámica de vidrio o plástico. Por supuesto, son también utilizables sustratos que presentan una capa superficial de los materiales citados anteriormente. En la capa superficial, puede tratarse, por ejemplo, de una metalización, un esmaltado, una capa de vidrio o cerámica o un lacado.

65 Son ejemplos de metales o aleaciones metálicas acero incluyendo acero inoxidable, cromo, cobre, titanio, estaño, cinc, latón y aluminio. Son ejemplos de vidrios vidrio de cal sodada, vidrio de borosilicato, cristal de plomo y vidrio de sílice. Puede tratarse, por ejemplo, de vidrio plano, vidrio hueco como vidrio de envases o vidrio de aparatos de laboratorio. En la cerámica, se trata, por ejemplo, de una cerámica basada en los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o MgO .

o los correspondientes óxidos mixtos. Son ejemplos de plástico, que pueden presentarse en láminas como el metal, polietilenos, por ejemplo, HDPE o LDPE, polipropileno, poliisobutileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli (cloruro de vinilideno), polivinilbutiral, politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, poliacrilatos, polimetacrilatos como poli(metacrilato de metilo), poliamida, polietilentereftalato, policarbonato, celulosa regenerada, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa (TAC), acetato-butirato de celulosa o clorhidrato de caucho. Una superficie lacada puede estar formada por capas de imprimación o lacas habituales.

Para la fabricación de una capa fotocatalítica sobre el sustrato, se fabrica una dispersión que contiene partículas de TiO_2 según la primera forma de realización según la invención correspondiente al procedimiento de sol-gel ilustrado a continuación. Las partículas de TiO_2 pueden precipitar también con formación de un precipitado. Mediante la separación del disolvente, se obtiene un polvo.

Según el procedimiento de la primera forma de realización según la invención, se fabrica en primer lugar según la etapa a) una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica, referida a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio, en el que la mezcla puede comprender también dado el caso al menos un compuesto metálico como agente dopante.

En el compuesto de titanio hidrolizable, se trata particularmente de un compuesto de fórmula TiX_4 en la que los grupos hidrolizables X, que son distintos entre sí o preferiblemente iguales, por ejemplo, hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br o I, particularmente Cl y Br), alcoxi (preferiblemente alcoxi C_{1-6} , particularmente alcoxi C_{1-4} como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi, ariloxi (preferiblemente aril C_{6-10} -oxi como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferiblemente acil C_{1-6} -oxi como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi) o alquilcarbonilo (preferiblemente alquil C_{2-7} -carbonilo como, por ejemplo, acetilo). Es un ejemplo de halogenuro el TiCl_4 . Son restos hidrolizables X preferidos grupos alcoxi, particularmente alcoxi C_{1-4} . Son titanatos concretos y preferiblemente utilizados $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Ti}(\text{n- o iso-OC}_3\text{H}_7)_4$.

La mezcla contiene también agua en una cantidad subestequiométrica, referida a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio, es decir, referida a 1 mol de grupos hidrolizables en el compuesto de titanio, está presente menos de 1 mol de agua. Expresado de otro modo, se añaden a un compuesto de titanio hidrolizable con 4 grupos hidrolizables, referido a 1 mol de compuesto de titanio, menos de 4 mol de agua. Preferiblemente se usan no más de 0,7 mol, más preferiblemente no más de 0,6 mol y particularmente no más de 0,6 mol y particularmente no más de 0,5 mol ó 0,4 mol y no menos de 0,35 mol, más preferiblemente no menos de 0,30 mol de agua, referido a 1 ml de grupos hidrolizables en el compuesto de titanio.

En la forma de realización preferida para la fabricación de partículas dopadas puede utilizarse como compuesto metálico para el dopaje de cada compuesto metálico adecuado, por ejemplo, un óxido, una sal o un compuesto complejo, por ejemplo, halogenuros, nitratos, sulfatos, carboxilatos (por ejemplo, acetatos) o acetilacetatos. El compuesto debería ser ventajosamente soluble en el disolvente usado para la mezcla. Es adecuado como metal cualquier metal, particularmente un metal seleccionado de los grupos 5 a 14 del sistema periódico de los elementos y de los lantánidos y actínidos. Los grupos se indican aquí correspondientemente al nuevo sistema IUPAC, como se reproduce en "Römp. Chemie Lexikon", 9ª edición. El metal puede encontrarse en el compuesto en cualquier estado de oxidación adecuado.

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

Son ejemplos de metales adecuados para el compuesto metálico W, Mo, Cr, Zn, Cu, Ag, Au, Sn, In, Fe, Co, Ni, Mn, Ru, V, Nb, Ir, Rh, Os, Pd y Pt. Se usan preferiblemente los 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 consiguen muy buenos resultados particularmente con W (VI), Mo (VI), Zn (II), Cu (II), Sn (IV), In (III) y Fe (III). Son ejemplos concretos de compuestos metálicos preferidos WO_3 , MoO_3 , FeCl_3 , acetato de plata, cloruro de cinc, cloruro de cobre (I), óxido de indio (III) y acetato de estaño (IV).

La relación en peso entre el compuesto metálico y el compuesto de titanio depende también del metal utilizado y de su estado de oxidación. En general, se utilizan aquellas relaciones en peso que dan como resultado una relación molar de metal del compuesto metálico a titanio del compuesto de titanio (Me/Ti) de 0,0005:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,001:1 a 0,1:1 y más preferiblemente de 0,005:1 a 0,1:1.

En lugar del dopaje metálico, puede llevarse a cabo también un dopaje con elementos semimetálicos o no metálicos, por ejemplo, con carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, boro, arsénico, antimonio, selenio, telurio, cloruro, bromo y/o yodo. Con este fin, se utilizan los elementos como tales o compuestos elementales adecuados como agentes de dopaje.

Las partículas de TiO_2 dopadas se caracterizan particularmente porque con una selección adecuada del elemento de dopaje y del procesamiento presentan actividad fotocatalítica también con una excitación con luz visible de una longitud de onda >380 nm ("fotocatalizadores de luz visible").

Se usa como disolvente un disolvente orgánico en el que el compuesto de titanio hidrolizable sea preferiblemente soluble. El disolvente es mezclable además preferiblemente con agua. Son ejemplos de disolventes orgánicos adecuados, entre otros, alcoholes, cetonas, éteres, amidas y sus mezclas. Se usan preferiblemente alcoholes, preferiblemente alcoholes alifáticos inferiores (alcoholes C₁-C₆) como etanol, 1-propanol, isopropanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, alcohol isobutílico, n-butanol y los isómeros de pentanol, particularmente 1-pentanol, prefiriéndose especialmente 1-propanol y 1-pentanol.

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

La mezcla resultante se trata entonces a una temperatura de al menos 60°C con formación de una dispersión o un precipitado de partículas de TiO₂ dopadas o no dopadas. Este tratamiento térmico se realiza preferiblemente de forma hidrotérmica o mediante calentamiento a reflujo. Ventajosamente, se emplea en el tratamiento térmico una dilución relativamente alta, particularmente en el calentamiento a reflujo.

El tratamiento térmico se realiza preferiblemente durante un periodo de 0,5 a 30 h, preferiblemente de 4 a 24 h, en el que la duración depende de la temperatura y de la presión aplicada dada el caso. Por ejemplo, se obtiene anatasa mediante tratamiento hidrotérmico a 200°C y presión autógena después de un tiempo de reacción de 1 h en forma nanoparticulada con un rendimiento de aprox. 35% d.t.

El calentamiento a reflujo se realiza habitualmente durante un periodo de al menos 3 h. Se usan preferiblemente como disolvente alcoholes con al menos 4, preferiblemente al menos 5 átomos de C, por ejemplo, n-pentanol, hexanol, heptanol u octanol. Pero pueden emplearse también otros disolventes polares, por ejemplo, tioles como n-butil-, amil-, hexil- o heptilmercaptano.

Por tratamiento hidrotérmico, se entiende en general un tratamiento térmico de una disolución o suspensión acuosa a sobrepresión, por ejemplo, a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente y una presión superior a 100 kPa. En la presente invención, un tratamiento térmico en un disolvente predominantemente orgánico que contiene muy poca agua a sobrepresión se entiende también como tratamiento hidrotérmico.

En el tratamiento hidrotérmico, se trata térmicamente la mezcla en un recipiente cerrado o un autoclave cerrado. El tratamiento se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 75°C a 300°C, preferiblemente superior a 200°C, más preferiblemente de 225 a 275°C, por ejemplo, aproximadamente a 250°C. Mediante el calentamiento, particularmente por encima del 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 100 kPa, particularmente 5.000 a 500.000 kPa o más, preferiblemente a 10.000 a 30.000 kPa, por ejemplo 20.000 kPa. Generalmente, el tratamiento hidrotérmico se realiza al menos en 0,5 h y preferiblemente hasta 7 u 8 h.

El tratamiento térmico según la etapa b) se lleva a cabo hasta que se forman las partículas de TiO₂ dopadas o no dopadas deseadas. La dispersión o el precipitado pueden usarse directamente o después de intercambio de disolvente para el recubrimiento del sustrato. Para obtener partículas de TiO₂ en forma de polvo, se retira el disolvente.

Las partículas de TiO₂ dopadas o no dopadas obtenidas de la dispersión, del precipitado o del polvo se presentan predominantemente cristalinas en forma de anatasa. Preferiblemente, la proporción cristalina de las partículas de TiO₂ dopadas obtenidas constituye más de un 90%, preferiblemente más de un 95% y particularmente más de un 97%, es decir, la proporción amorfa se encuentra particularmente por debajo del 3%, por ejemplo al 2%. El tamaño medio de partícula (media volumétrica reseñada por rayos X) asciende preferiblemente a no más de 20 nm, más preferiblemente 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. Las partículas de TiO₂ fabricadas según la invención se caracterizan frente a los materiales de TiO₂ conocidos porque son dispersables y exentas de aglomerados. En el dopaje de las partículas de TiO₂, se obtiene una distribución especialmente homogénea de los metales de dopaje.

La dispersión obtenida puede usarse como tal para el recubrimiento del sustrato. Ventajosamente, se realiza antes un intercambio de disolvente. A este respecto, en la dispersión obtenida en la etapa b), se prefiere separar las partículas del disolvente. Para ello, pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el experto. Es especialmente adecuada una centrifugación. Las partículas de TiO₂ separadas se secan entonces (por ejemplo a 40°C y 1 kPa). En esta forma, pueden almacenarse también bien las partículas.

Para la aplicación sobre el sustrato, se dispersan las partículas de TiO₂ de nuevo en un disolvente. Para ello, son adecuados, por ejemplo, los disolventes anteriormente indicados o agua. Preferiblemente, se usa una mezcla de agua/alcohol y con especial preferencia agua sola.

En una forma de realización preferida, se añade a la dispersión obtenida después de la etapa b) o c) un material formador de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente. En este momento, puede tratarse particularmente de soles inorgánicos o materiales híbridos inorgánicos modificados orgánicamente o nanomateriales compuestos. Son ejemplos de ellos, dado el caso, óxidos modificados orgánicamente, hidrolizados y (poli)condensados de al menos un elemento M formador de vidrio o cerámica, particularmente un elemento M de los grupos 3 a 5 y/o 12 a 15 del sistema periódico de los elementos, preferiblemente de Si, Al, B, Ge, Pb, Sn, Ti, Zr, V y Zn, particularmente aquellos

de Si y Al, lo más preferiblemente Si o mezclas de los mismos. Pueden estar presentes también 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 en óxido, hidrolizado o (poli)condensado. Son un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente preferido los poliorganosiloxanos. Se prefieren usar especialmente para ello hidrolizados de elementos formadores de vidrio o cerámica, particularmente de silicio.

El material formador de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente se añade preferiblemente en una cantidad tal que la relación molar de titanio del compuesto de titanio a elemento M formador de vidrio o cerámica ascienda de 100:0,01 a 0,01:100, preferiblemente de 300:1 a 1:300. Se obtienen muy buenos resultados a una relación molar de Ti/M de aproximadamente 10:3 a 1:30. Mediante esta adición, se consigue una mejora de la adherencia. En caso de usar un material formador de matriz inorgánico modificado orgánicamente, todos o sólo una parte de los elementos M formadores de vidrio o cerámica obtenidos pueden presentar uno o varios grupos orgánicos como grupos no hidrolizables.

Los materiales formadores de matriz inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente pueden fabricarse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante pirólisis térmica, procedimiento de plasma, procedimiento de condensación en fase gaseosa, técnicas coloidales, procedimiento de precipitación, procedimiento de sol-gel, nucleaciones controladas y procesos de crecimiento, procedimiento MOCVD y procedimiento de (micro)emulsión. En caso de obtenerse partículas exentas de disolvente del procedimiento, se dispersan éstas adecuadamente en un disolvente.

Preferiblemente, se obtienen los soles inorgánicos y particularmente los materiales híbridos modificados orgánicamente según el procedimiento de sol-gel. En el procedimiento de sol-gel, que puede usarse también para una fabricación separada de las partículas, se hidrolizan compuestos hidrolizables normalmente con agua, dado el caso con catálisis ácida o básica, y dado el caso se condensan al menos parcialmente. Las reacciones de hidrólisis y/o condensación conducen a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, oxo y/o puentes oxo que sirven como precursores. Pueden usarse cantidades estequiométricas de agua, o también cantidades bajas o altas. El sol que se forma puede ajustarse mediante parámetros adecuados, por ejemplo, grado de condensación, disolvente o valor de pH, a la viscosidad deseada para la composición de recubrimiento. Se describen detalles adicionales del procedimiento de sol-gel, por ejemplo, en 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).

Según el procedimiento de sol-gel preferido, se obtienen óxidos, hidrolizados o policondensados mediante hidrólisis y/o condensación a partir de compuestos hidrolizables de los elementos formadores de vidrio o cerámica anteriormente citados, que portan dado el caso adicionalmente sustituyentes orgánicos no hidrolizables para la fabricación del material híbrido inorgánico modificado orgánicamente.

Los soles inorgánicos se forman a este respecto según el procedimiento de sol-gel particularmente a partir de compuestos hidrolizables de fórmulas generales MX_n , en la que M es el elemento formador de vidrio o cerámica anteriormente definido y X se define como en la fórmula (I) siguiente, en la que dos grupos X pueden estar sustituidos con un grupo oxo, y n corresponde a la valencia del elemento y es en su mayor parte 3 ó 4. Preferiblemente, se trata de compuestos de Si hidrolizables, particularmente de la fórmula (I) siguiente.

Son ejemplos de compuestos hidrolizables de elementos M utilizables, que son distintos de Si, $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-n-C_3H_7)_3$, $Al(O-iso-C_3H_7)_3$, $Al(O-n-C_4H_9)_3$, $Al(O-sec-C_4H_9)_3$, $AlCl_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(OC_2H_4OC_4H_9)_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-iso-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(2-ethylhexoxi)_4$, $ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(O-n-C_3H_7)_4$, $Zr(O-iso-C_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $ZrOCl_2$, $Zr(2-ethylhexoxi)_4$, así como compuestos de Zr, que presentan restos complejantes como por ejemplo, restos β -dicetona y (met)acrilo, metilato de sodio, acetato de potasio, 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 $VO(OCH_3)_3$.

Las realizaciones siguientes preferidas para silicio se aplican también análogamente para los otros elementos M. Se prefiere especialmente obtener el sol o material híbrido inorgánico modificado orgánicamente a partir de uno o varios silanos hidrolizables y condensables, presentando dado el caso un silano al menos un resto orgánico no hidrolizable. Se usan con especial preferencia uno o varios silanos con las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):



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



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

En las fórmulas anteriores, los grupos X hidrolizables son preferiblemente hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferiblemente alcoxi C_{1-6} como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y butoxi), ariloxi (preferiblemente aril C_{6-10} -oxi como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferiblemente acil C_{1-6} -oxi como, por ejemplo,

ES 2 333 117 T3

acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferiblemente alquil C_{2-7} -carbonilo como, por ejemplo, acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino preferiblemente de 1 a 12, particularmente 1 a 6 átomos de carbono en el o los grupos alquilo.

5 El resto R no hidrolizable es por ejemplo alquilo (preferiblemente alquilo C_{1-6} como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo), alquenilo (preferiblemente alquenilo C_{2-6} como, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (preferiblemente alquinilo C_{2-6} como, por ejemplo, acetilenilo y propargilo) y arilo (preferiblemente arilo C_{6-10} como, por ejemplo, fenilo y naftilo).

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

15 El resto R puede contener un grupo funcional mediante el que es posible una reticulación. Son ejemplos concretos de grupos funcionales del resto R grupos epóxido, hidroxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino, carboxilo, alilo, vinilo, acrílo, acriloxi, metacrilo, metacriloxi, ciano, aldehído y alquilcarbonilo. Estos grupos están unidos al átomo de silicio preferiblemente por puentes alquilenos, alquenilenos o arilenos que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre o grupos NH. Los grupos puente citados derivan, por ejemplo, de los restos alquilo, alquenilo o arilo anteriormente citados. Los grupos puente de los restos R contienen preferiblemente 1 a 18, particularmente 1 a 8, átomos de carbono.

20 Son silanos hidrolizables de fórmula general (I) especialmente preferibles los tetraalcóxidos como tetrametoxisilano y particularmente tetraetoxisilano (TEOS). Se prefieren especialmente soles inorgánicos obtenidos mediante catálisis ácida, por ejemplo, hidrolizados de TEOS. Son organosilanos especialmente preferidos de fórmula general (II) metiltrietoxisilano (MTEOS) e hidrolizados de MTEOS, epoxisilanos como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), metacriloxipropiltrimetoxisilano y acriloxipropiltrimetoxisilano, en los que los hidrolizados de GPTS pueden utilizarse con ventaja.

30 En caso de fabricar un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente, pueden utilizarse exclusivamente silanos de fórmula (II) o una mezcla de silanos de fórmula (I) y (II). En los soles inorgánicos basados en silicio, se usan exclusivamente silanos de fórmula (I), a los que se añaden dado el caso proporcionalmente compuestos hidrolizables de la fórmula MX_n anterior.

35 En caso de que el sol inorgánico esté compuesto por partículas de óxido discretas dispersadas en disolvente, puede mejorarse la dureza de la capa. En estas partículas, se trata particularmente de partículas inorgánicas a escala nanométrica. El tamaño de partícula (media volumétrica reseñada por rayos X) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de ≤ 200 nm, particularmente ≤ 100 nm, preferiblemente ≤ 50 nm, por ejemplo, 1 nm a 20 nm.

40 Según la invención, pueden usarse, por ejemplo, soles inorgánicos de SiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , CeO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , SnO_2 y Al_2O_3 (en todas las modificaciones, particularmente como boemita $AlO(OH)$), preferiblemente soles de SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , GeO_2 , así como mezclas de los mismos en forma de partículas a escala nanométrica. Dichos soles son obtenibles comercialmente también en parte, por ejemplo, soles de sílice como Levasile® de Bayer AG.

45 Puede usarse también como material formador de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente una combinación de dichas partículas a escala nanométrica con soles inorgánicos presentes como hidrolizados o policondensados o materiales híbridos modificados orgánicamente, lo que se designa aquí como nanomateriales compuestos.

50 Dado el caso, pueden estar contenidos también monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos de cualquier tipo como materiales formadores de matriz, que sirven como flexibilizadores, en los que puede tratarse de aglutinantes orgánicos habituales. Estos pueden usarse para mejorar la capacidad de recubrimiento. Generalmente, se degradan fotocatalíticamente después de acabada la capa. Los oligómeros y polímeros pueden presentar grupos funcionales mediante los que es posible una reticulación. Esta posibilidad de reticulación es también posible dado el caso en los materiales formadores de matriz inorgánicos modificados orgánicamente ilustrados anteriormente. También son posibles mezclas de materiales formadores de matriz inorgánicos, inorgánicos modificados orgánicamente y/u orgánicos.

55 Son ejemplos de materiales formadores de matriz orgánicos utilizables polímeros y/u oligómeros que presentan grupos polares como grupos hidroxilo, amino primario, secundario o terciario, carboxilo o carboxilato. Son ejemplos típicos poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poliacrilamida, polivinilpiridina, polialilamina, poli(ácido acrílico), poli(acetato de vinilo), poli(ácido metilmetacrílico), almidones, goma arábica, otros alcoholes poliméricos como, por ejemplo, copolímeros de polietileno-poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, polipropilenglicol y poli-(4-vinilfenol) o monómeros u oligómeros derivados de los mismos. Como poli(alcohol vinílico) puede usarse, por ejemplo, Mowiol® 18-88 de la compañía Hoechst obtenible comercialmente.

65 El grado de dilución de la dispersión a aplicar según la etapa d) depende, entre otros, del grosor de capa deseado. En general, la dispersión tiene un contenido de sólidos de menos de 50% en peso, particularmente menor de 20% en peso, y preferiblemente menos de 10% en peso, por ejemplo, de 2,5% en peso.

Para la aplicación, se usan procedimientos habituales, por ejemplo, inmersión, por rodillos, por rasquetas, inundación, embutición, pulverización, centrifugación o extensión. La dispersión aplicada se seca dado el caso y se trata térmicamente, por ejemplo, para endurecimiento o espesamiento. El tratamiento térmico usado para ello depende naturalmente del sustrato. En los sustratos de plástico o superficies de plástico, que presentan generalmente una capa de barrera (véase a continuación), no pueden usarse naturalmente temperaturas muy altas. Así, se tratan térmicamente sustratos de policarbonato (PC), por ejemplo, a aproximadamente 130°C durante 1 h. En general, se realiza el tratamiento térmico, por ejemplo, a una temperatura de 100 a 200°C y, en caso de que esté presente plástico, hasta 500°C o más. El tratamiento térmico se realiza, por ejemplo, durante 15 min a 2 h. En general, se obtienen grosores de capa de 50 nm a 30 μm , preferiblemente de 100 nm a 1 μm , por ejemplo de 50 a 700 nm.

El sol inorgánico o el material híbrido inorgánico modificado orgánicamente sirven no sólo como material formador de matriz para la capa fotocatalítica, sino también para una adhesión de capa mejorada. El TiO_2 puede presentarse en la capa como componente formador de matriz y/o como partículas.

La capa fotocatalítica se activa dado el caso y preferiblemente mediante irradiación con luz visible y/o UV, por ejemplo, con una lámpara de alta presión de mercurio de 700 W durante 1 a 5 min o una lámpara de xenón de 750 W durante 1 a 10 min. Las lámparas de alta presión de mercurio tienen una proporción relativamente alta de luz UV, el espectro de las lámparas de xenón corresponde aproximadamente a la luz solar. Se prefiere irradiar con luz UV o una proporción alta de UV. Se obtienen capas fotocatalíticas excepcionalmente activas en las que la eficacia puede elevarse respecto al estado de la técnica aproximadamente hasta 10 veces.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en sustratos que están compuestos por un material sensible o presentan una capa superficial (por ejemplo, un lacado o un esmalte) de uno de dichos materiales sensibles, no es posible una aplicación directa o sólo imperfectamente. Puede disponerse una capa de barrera entre el sustrato (dado el caso con recubrimiento superficial) y la capa fotocatalítica. Para ello, puede utilizarse una capa inorgánica de un material formador de matriz inorgánico para lo que pueden usarse los soles inorgánicos anteriormente descritos.

Se comprobó además según la invención que es posible obtener una capa fotocatalítica con capa de barrera “incorporada” formando un gradiente de concentración de TiO_2 en la capa fotocatalítica. Esta capa de barrera puede utilizarse no sólo para las capas fotocatalíticas fabricadas según la invención sino también con ventaja en las capas fotocatalíticas habituales.

En consecuencia, se proporciona según la forma de realización de la invención un sustrato con una capa fotocatalítica que comprende TiO_2 activo fotocatalítico y un material de matriz, en el que el TiO_2 está presente en un gradiente de concentración tal que el TiO_2 se concentra en la superficie de la capa fotocatalítica, formándose preferiblemente entre el TiO_2 activo fotocatalítico y el sustrato una capa de barrera inorgánica pura.

Estas capas fotocatalíticas con un gradiente de concentración de TiO_2 tal que la concentración de TiO_2 en la superficie de la capa fotocatalítica sea máxima, pueden fabricarse particularmente mediante un procedimiento en el que las partículas de TiO_2 de superficie modificada en un material formador de matriz forman por sí mismas un gradiente de concentración.

A este respecto, pueden usarse las partículas de TiO_2 habituales conocidas según el estado de la técnica para modificación de superficie que, por ejemplo, son obtenibles comercialmente. Las partículas de TiO_2 son obtenibles, por ejemplo, como P25 (d_{50} = 30-40 nm) en la compañía Degussa.

En una segunda forma de realización de la invención, pueden usarse partículas de TiO_2 dopadas o no dopadas. El dopaje puede llevarse a cabo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica, en los que pueden utilizarse agentes dopantes metálicos o no metálicos conocidos en la técnica, por ejemplo, los metales y no metales citados anteriormente para la primera forma de realización según la invención. Mediante el dopaje, se consiguen sorprendentemente una elevación de la actividad así como a menudo una actividad fotocatalítica en el intervalo de luz visible (“fotocatalizadores de luz visible”).

Se usan preferiblemente las partículas de TiO_2 obtenidas según el procedimiento de sol-gel. Para ello, pueden utilizarse los compuestos de titanio hidrolizables citados anteriormente. En una forma de realización preferida, se usan partículas que se han fabricado correspondientemente a las etapas a) y b), pudiendo utilizarse partículas de TiO_2 dopadas o no dopadas.

A partir de las partículas de TiO_2 , se fabrica generalmente una dispersión en un disolvente. Para ello, es adecuado, por ejemplo, tolueno. Puede usarse también una suspensión de partículas de TiO_2 en un disolvente o un polvo de partículas de TiO_2 sin disolvente. Para ello, se añade un agente modificador de la superficie que presenta al menos un grupo hidrófobo o hidrófilo, prefiriéndose grupos hidrófobos.

Como agentes modificadores de la superficie son adecuados compuestos (preferiblemente de bajo peso molecular u oligoméricos, dado el caso también poliméricos) que por un lado disponen de uno o varios grupos que reaccionan con los grupos reactivos presentes en la superficie de las partículas de TiO_2 (como, por ejemplo, grupos OH) o al menos interaccionan, y por otro lado presentan al menos un grupo hidrófobo o hidrófilo.

Puede realizarse una modificación de superficie de las partículas de TiO_2 , por ejemplo, mediante mezclado de las partículas con compuestos adecuados ilustrados a continuación, dado el caso en un disolvente y en presencia de un catalizador. Frecuentemente, basta con la agitación del agente modificador de superficie con las partículas a temperatura ambiente durante cierto intervalo, por ejemplo 1 a 3 h. Ventajosamente, se efectúa a menudo también un tratamiento en baño de ultrasonidos.

Los agentes modificadores de superficie pueden formar, por ejemplo, tanto enlaces covalentes (incluyendo coordinativos en forma de complejos) como iónicos (salinos) con la superficie de las partículas de TiO_2 , mientras que entre las interacciones puras han de citarse, por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo, enlaces de puente de hidrógeno e interacciones de van der Waals. Se prefiere la formación de enlaces covalentes.

Se prefiere también según la invención que el agente modificador de superficie presente un peso molecular relativamente bajo. Por ejemplo, el peso molecular puede ascender a menos de 1.500, particularmente menos de 1.000 y preferiblemente menos de 700. Esto no excluye por supuesto un peso molecular claramente mayor de los compuestos (por ejemplo, hasta 2.000 y más).

Como agentes modificadores de la superficie con grupos que reaccionan o interaccionan con los grupos superficiales de las partículas de TiO_2 son adecuados, por ejemplo, silanos, ácidos carboxílicos, halogenuros de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, oximas, compuestos de β -dicarbonilo como β -dicetonas, alcoholes, poliéteres y poliéteres funcionales (por ejemplo, ácido trioxadecanoico), aminas, halogenuros de alquilo hidrolizables y sus derivados.

El concepto de hidrofiliidad/hidrofobicidad es muy bien conocido por el experto como concepto básico de la química. Las sustancias o grupos hidrófobos rechazan el agua, mientras que las sustancias o grupos hidrófilos atraen el agua. El carácter hidrófilo puede formarse, por ejemplo, mediante funciones hidroxilo, oxi, carboxilato, sulfato, sulfonato o cadenas de poliéter en la sustancia. Como grupos hidrófobos son adecuados, por ejemplo, grupos hidrocarburo alifáticos de cadena larga, por ejemplo, con 3 a 30 o más átomos de carbono, particularmente grupos alquilo, grupos aromáticos o grupos que presentan al menos un átomo de flúor, tratándose preferiblemente de grupos hidrocarburo, particularmente restos alquilo, de 3 a 20 o más átomos de carbono y 1 a 30 átomos de flúor.

Como agentes modificadores de superficie, se usan preferiblemente silanos hidrolizables con al menos un grupo hidrófobo o hidrófilo no hidrolizable, prefiriéndose especialmente aquellos con un grupo hidrófobo. A este respecto, se trata con especial preferencia de silanos hidrolizables que presentan al menos un grupo no hidrolizable que contiene al menos un átomo de flúor (fluorosilano) o un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, por ejemplo, de 3 a 30 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo o un grupo aromático.

Los agentes modificadores de superficie con grupos hidrófobos utilizables además de silanos hidrolizables pueden presentar, por ejemplo, la fórmula $\text{R}^a\text{-Y}$, 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^a es un grupo funcional de otros compuestos citados anteriormente (que comprende dado el caso un grupo adicional como B) y R^a es un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, preferiblemente un grupo alquilo, por ejemplo, de 3 a 30 átomos de C, o un grupo aromático como fenilo o naftilo sustituido dado el caso, o un grupo hidrocarburo, preferiblemente un grupo alquilo con al menos un átomo de flúor. En un éster de ácido carboxílico, puede formar el grupo hidrófobo, por ejemplo, el resto de ácido carboxílico y/o el resto de alcohol.

Los silanos hidrolizables preferidos con grupos hidrocarburo alifáticos de cadena larga como grupo hidrófobo presentan particularmente la fórmula (II) anteriormente ilustrada ($\text{R}_a\text{SiX}_{(4-a)}$), en la que a y X son como se definen anteriormente, en la que a es preferiblemente 1 y R es un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, por ejemplo, de 3 a 30 átomos de C. En el grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, se trata preferiblemente de un grupo alquilo. Dado el caso, pueden usarse también silanos de fórmula (II), en la que R es un grupo aromático sustituido dado el caso.

Según la invención, pueden utilizarse 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 se definen como 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 preferiblemente está separado del Si por al menos dos átomos, preferiblemente un grupo etileno, propileno, etilenoxi o propilenoxi, y b es 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1. R es particularmente un resto sin grupos funcionales, preferiblemente un grupo alquilo, particularmente alquilo C_{1-4} como metilo o etilo. Preferiblemente, los grupos Rf contienen 3 a 25 y particularmente 3 a 21 átomos de flúor que están unidos a átomos de carbono alifáticos (incluyendo cicloalifáticos). Rf es preferiblemente un grupo alquilo fluorado de 3 a 20 átomos de C que está interrumpido dado el caso con uno o varios átomos de oxígeno.

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

Los átomos de flúor que están unidos dado el caso a átomos de carbono aromáticos (por ejemplo, C_6F_4) no se consideran. En el grupo Rf que contiene flúor, puede tratarse también de un ligando de quelato. También es posible encontrar uno o varios átomos de flúor en un átomo de carbono del que parte un doble o triple enlace. Son ejemplos de fluorosilanos utilizables $CF_3CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$, $CF_3CH_2CH_2SiCl(CH_3)_2$, $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$, $C_2F_5CH_2CH_2SiZ_3$, $n-C_6F_{13}CH_2CH_2SiZ_3$, $n-C_8F_{17}CH_2CH_2SiZ_3$, $n-C_{10}F_{21}CH_2CH_2SiZ_3$ con ($Z = OCH_3$, OC_2H_5 o Cl), $iso-C_3F_7OCH_2CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$, $n-C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_2$, $n-C_6F_{13}CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$ y $n-C_6F_{13}CH_2CH_2SiCl(CH_3)_2$. Se prefiere utilizar 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-(tridecafluorooctil)-triethoxisilano (FTS).

Son ejemplos de silanos hidrolizables con grupos hidrocarburo alifáticos de cadena larga hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS), dodeciltriethoxisilano y propiltrimetoxisilano. Son otros ejemplos de agentes de modificación de superficie con grupos hidrófobos ácido heptadecafluoromonánico, ácido esteárico, cloruro del ácido heptafluorobutírico, cloruro del ácido hexanoico, éster 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, 1*H*,1*H*-pentadecafluorooctanol, octanol, cloruro de hexilo y cloruro de nonafluorobutilo.

Como agentes modificadores de superficie con grupos hidrófilos son adecuados, además de las clases de compuestos citadas anteriormente, ácidos carboxílicos insaturados, ácidos β -carbonilcarboxílicos; alcoholes y aminas, aminoácidos, epóxidos y diepóxidos con dobles enlaces polimerizables etilénicamente insaturados.

Son ejemplos concretos de compuestos orgánicos para la modificación de superficie con grupos hidrófilos los diepóxidos como 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilo), ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, 1,5-hexanodioldiglicidiléter, propilenglicoldiglicidiléter, bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter, ácidos carboxílicos insaturados como ácido acrílico y ácido metacrílico y β -dicetonas como acetonato de acetilo.

Son compuestos especialmente preferidos adicionales para la modificación de superficie con grupos hidrófilos los silanos hidrolizables con al menos (y preferiblemente) un resto no hidrolizable con un grupo hidroxilo, carboxilato o epóxido o glicidilo, en los que se trata particularmente de silanos de fórmula (II). Son ejemplos glicidiloxialquiltrialcoxisilanos como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano.

Son otros ejemplos de agentes modificadores de la superficie difosfatos, polifosfatos, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y copolímeros de metilviniléter-anhídrido del ácido maleico.

En la modificación de superficie, se usan para 1 g de polvo de TiO_2 , por ejemplo, 10 ml de disolvente. La dispersión obtenida con el agente de modificación de superficie se agita fácilmente, por ejemplo durante 2 h, con lo que se consigue la modificación de superficie de las partículas. La relación de TiO_2 a agente de modificación de superficie añadido asciende, referida a moles, preferiblemente a 1:0,005 a 1:0,1 y particularmente a 1:0,01 a 1:0,02, en la que esto se aplica particularmente al agente de modificación de superficie con al menos un átomo de flúor.

A continuación, se realiza preferiblemente un intercambio de disolvente por otro disolvente orgánico como metilcelcetona, acetona, cloroformo o éter de petróleo.

A continuación, se añade un material formador de matriz inorgánico o modificado orgánicamente. Para ello, puede añadirse, por ejemplo, un sol inorgánico o un material híbrido inorgánico modificado orgánicamente como se ha ilustrado anteriormente para la primera forma de realización de la invención. Pueden estar también presentes las partículas anteriormente citadas a escala nanométrica.

El agente modificador de superficie sirve para conseguir el gradiente de concentración en la matriz a partir del material formador de matriz. En una matriz hidrófila, se usan agentes modificadores de superficie con grupos hidrófobos y en una matriz hidrófoba se usan agentes modificadores de superficie con grupos hidrófilos. Así, se consigue una diferencia de potencial que conduce a una segregación de modo que las partículas de TiO_2 de superficie modificada se concentran en la superficie. Ya que los materiales formadores de matriz y el disolvente que se usan son generalmente hidrófilos, se modifica preferiblemente en superficie con grupos hidrófobos.

La aplicación de la dispersión obtenida sobre el sustrato y el tratamiento térmico se realizan de modo habitual, por ejemplo, como se describe anteriormente. Por el carácter hidrófobo de los grupos hidrófobos sobre la superficie de las partículas de TiO_2 , resulta una segregación en la dispersión así obtenida, en la que después de la aplicación sobre el sustrato, las partículas de TiO_2 de superficie modificada se concentran en la superficie de la capa fotocatalítica. En el endurecimiento de la capa aplicada, se forma por tanto un gradiente de concentración de las partículas de TiO_2 de superficie modificada en el material formador de matriz inorgánico o modificado orgánicamente o en la matriz formada a partir del mismo. En la zona inferior de la capa, se encuentra predominantemente el material formador de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente o la matriz formada a partir del mismo.

En la iluminación, se degradan mediante la actividad fotocatalítica de la capa al menos los grupos orgánicos hidrófobos, lo que lleva claramente a una reducción perjudicial del ángulo de contacto después de la irradiación. Mediante el gradiente de concentración, se encuentra en la interfase con sustrato predominantemente matriz de los materiales formadores de matriz inorgánicos o modificados orgánicamente utilizados, que no contiene esencialmente

allí TiO_2 . En caso de haber utilizado material formador de matriz inorgánico modificado orgánicamente, tiene lugar en la zona de la capa fotocatalítica, que limita con la zona de TiO_2 concentrado y la zona esencialmente exenta de TiO_2 , la oxidación fotocatalítica ilustrada anteriormente en la capa de barrera “aislada” de los componentes orgánicos, de modo que se forma allí también una capa de barrera inorgánica. Por tanto, se forma una capa de barrera “incorporada” según la invención de material inorgánico que puede proteger al sustrato que se encuentra debajo.

También aquí, pueden usarse en principio todos los sustratos anteriormente citados. Con especial ventaja, se aplica la capa fotocatalítica con capa de barrera incorporada sobre un sustrato de vidrio o plástico o una capa superficial del sustrato de este material.

Se ha comprobado que una capa híbrida especial de un material inorgánico modificado orgánicamente procura una capa de barrera notable. Esta capa de barrera no sólo puede utilizarse con ventaja para capas fotocatalíticas fabricadas según la invención, sino también en las capas fotocatalíticas habituales.

Según una segunda forma de realización según la invención, se proporciona por tanto un sustrato con una capa fotocatalítica que contiene TiO_2 , que se caracteriza porque entre el sustrato y la capa fotocatalítica se proporciona una capa híbrida de un material inorgánico modificado orgánicamente. A este respecto, se forma en la primera activación mediante iluminación debido a la oxidación de los componentes orgánicos un gradiente del contenido de hidrocarburo en la superficie de la capa de barrera. El material de gradiente así obtenido presenta en la superficie una capa inorgánica que contiene TiO_2 activo fotocatalítico seguida de una capa de barrera inorgánica que se convierte a una profundidad de capa creciente en el material híbrido inorgánico-orgánico. Mediante la difusión de la partícula de TiO_2 en la superficie de la capa de barrera en la fabricación de la capa, se forma igualmente un gradiente de concentración de TiO_2 .

Esta capa de barrera ofrece por un lado la ventaja de que garantiza una protección más segura de materiales sensibles frente a la capa fotocatalítica, por otro lado, la capa de barrera puede aplicarse de modo sencillo por química húmeda sin más exenta de grietas al grosor de capa deseado. Mediante los componentes orgánicos, se consigue una cierta flexibilidad en el recubrimiento, en el que asombrosamente a pesar de los componentes orgánicos utilizados, se consigue un efecto de barrera seguro.

Como sustrato, pueden usarse en principio todos los sustratos anteriormente citados. Con especial ventaja, se aplica la capa de barrera sobre un sustrato de vidrio o plástico o una capa superficial del sustrato de este material.

La capa de barrera es una capa híbrida de un material inorgánico modificado orgánicamente cuyos componentes orgánicos se degradan fotocatalíticamente al menos en la interfase de la capa de TiO_2 fotocatalítica, formando una capa protectora inorgánica.

Para la fabricación de esta capa híbrida, se usa el material híbrido inorgánico modificado orgánicamente anteriormente descrito como composición de recubrimiento. Se aplican todos los comentarios aplicados anteriormente para este material, a menos que se diga otra cosa, en el que el material híbrido no se añade sin embargo a la dispersión que contiene TiO_2 , sino que se aplica como tal sobre el sustrato.

Se usa preferiblemente uno de dichos materiales híbridos inorgánicos modificados orgánicamente en el que no más de un 10% en moles, preferiblemente no más de un 5% en moles, particularmente no más de un 3% en moles y preferiblemente al menos un 0,1% en moles, más preferiblemente al menos un 0,5% en moles y particularmente al menos un 1% en moles, por ejemplo, 0,1 a 10% en moles, preferiblemente 1 a 3% en moles, de los elementos M formadores de vidrio o cerámica contenidos presentan uno o varios grupos orgánicos, es decir, preferiblemente no más de un 10% en moles y particularmente no más de un 3% en moles, por ejemplo, de 0,1 a 10% en moles, preferiblemente de 1 a 3% en moles de los elementos M formadores de vidrio o cerámica contenidos presentan uno o varios grupos orgánicos. Preferiblemente, al menos una parte o todos los grupos orgánicos presentan un grupo funcional mediante el que es posible una reticulación. El material híbrido se fabrica preferiblemente según el procedimiento de sol-gel. Se tienen en consideración como disolventes los anteriormente citados. Se trata con especial preferencia de un hidrolizado o condensado de silanos de fórmula (I) y de fórmula (II). Dado el caso, puede sustituirse al menos una parte del silano de fórmula (I) por otros compuestos hidrolizables de un elemento M formador de vidrio o cerámica.

Preferiblemente, se añade para la fabricación del material híbrido una cantidad estequiométrica de agua a los compuestos hidrolizables. La composición de recubrimiento obtenida se utiliza, por ejemplo, en forma de sol/gel al 1 a 70% en peso (referido al contenido de sólido) en un alcohol. Es una combinación utilizada con especial preferencia en compuestos hidrolizables TEOS o MTEOS y GPTS.

El material híbrido inorgánico modificado orgánicamente puede comprender preferiblemente las partículas a escala nanométrica citadas anteriormente con formación de un nanomaterial compuesto. No se añaden preferiblemente al material híbrido inorgánico modificado orgánicamente ningún polímero orgánico, es decir, la composición de recubrimiento está preferiblemente exenta de polímeros orgánicos.

La aplicación del material híbrido se realiza de modo habitual, por ejemplo, según los procedimientos anteriormente descritos. Dado el caso, la capa aplicada se seca y endurece, pudiendo realizarse el endurecimiento mediante calentamiento o irradiación. Dado el caso, el tratamiento térmico puede realizarse junto con la capa fotocatalítica. Con respecto a la temperatura y la duración, se aplican las condiciones citadas anteriormente para la capa fotocatalítica. El

grosor de capa obtenido asciende, por ejemplo, a 50 nm a 1 μ m, preferiblemente de 100 nm a 1 μ m, por ejemplo, de 100 a 700 nm.

Se aplica sobre la capa híbrida una composición que contiene TiO_2 que contiene partículas de TiO_2 de superficie modificada. A este respecto, se utilizan partículas de TiO_2 de superficie modificada como se ha ilustrado anteriormente para la primera forma de realización de la invención. Pueden utilizarse agentes modificadores de superficie con grupos hidrófobos o hidrófilos.

En general, se distribuyen las partículas de TiO_2 activas fotocatalíticas en una matriz en la que el TiO_2 puede ser también parte de la matriz. La capa puede estar compuesta también sólo por TiO_2 . La matriz puede estar formada en general por materiales de matriz inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente. En consecuencia, la composición puede contener también materiales formadores de matriz inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente como se ha ilustrado anteriormente. Puede contener también las partículas a escala nanométrica citadas anteriormente. La composición puede contener sin embargo también sólo partículas de TiO_2 , de modo que se forme una capa fotocatalítica sólo de TiO_2 .

Se ha encontrado que la capa de material híbrido se convierte mediante oxidación fotocatalítica de la proporción orgánica en al menos la interfase con la capa fotocatalítica en un sistema inorgánico puro. En este momento, se realiza mediante la capa activa fotocatalítica superpuesta una oxidación fotocatalítica de los componentes orgánicos de la capa híbrida subyacente. Este proceso está limitado a menudo a unos pocos nanómetros del estrato superior de esta capa, ya que la difusión de huecos y electrones sólo dura muy poco tiempo. Mediante la reacción del estrato superior de la capa híbrida con una capa inorgánica, se detiene el proceso de degradación y se obtiene una capa de barrera eficaz que impide la difusión de los iones de sodio de los sustratos de vidrio a la capa fotocatalítica y protege a sustratos plásticos sensibles del daño por la capa fotocatalítica. Además, se degradan fotocatalíticamente los grupos orgánicos del TiO_2 de superficie modificada.

En las tres formas de realización descritas, puede conseguirse una elevación adicional del efecto fotocatalítico si se usa una base conductora eléctrica bajo la capa fotocatalítica y/o se añaden a la capa fotocatalítica partículas conductoras eléctricas especiales.

En los óxidos metálicos dopados usados como partículas conductoras eléctricas, puede tratarse, por ejemplo, de óxido de estaño dopado como ITO (óxido de indio-estaño), ATO (óxido de estaño dopado con antimonio) y FTO (óxido de estaño dopado con flúor) y/u óxido de cinc dopado con aluminio. Puede usarse también un polímero conductor eléctrico, como BAYTRON de Bayer AG. Se tienen en consideración como semiconductor, por ejemplo, germanio o silicio dopados dado el caso. Las partículas conductoras eléctricas pueden añadirse, por ejemplo, en forma de polvo o en forma de una dispersión a un disolvente para dispersión para capa fotocatalítica.

Preferiblemente, se utilizan partículas conductoras lo más transparentes posibles. Así, se evita una alta absorción de luz como causan, por ejemplo, partículas metálicas conductoras, y resultan capas fotocatalíticas aún más eficaces.

Como alternativa o simultáneamente, puede procurarse también una base conductora eléctrica como capa bajo la capa activa fotocatalítica. En la base conductora eléctrica, puede tratarse de un metal, un semiconductor, un polímero conductor eléctrico o un óxido metálico dopado. Son ejemplos de óxido metálico dopado, semiconductor o polímero conductor eléctrico aquellos que se han citado anteriormente como ejemplos para las partículas conductoras eléctricas. Son ejemplos de metal, en el que puede tratarse también de una aleación metálica, acero incluyendo acero fino, cromo, cobre, titanio, estaño, cinc, latón y aluminio.

La base puede presentarse como capa sobre el sustrato o ser el sustrato mismo. Para la aplicación de una capa conductora eléctrica como base sobre un sustrato, pueden usarse procedimientos familiares para el experto, por ejemplo, procedimientos de química húmeda, procedimientos de separación (pulverización) o una metalización. En general, bastan capas finas.

En todas las formas de realización ilustradas, los sustratos pueden calcinarse con las capas fotocatalíticas para llegar a capas inorgánicas puras. Además, pueden incorporarse a todas las capas también partículas de gran diámetro, por ejemplo, en el intervalo de μ m.

Los sustratos según la invención con capas fotocatalíticas pueden utilizarse, por ejemplo, como superficies auto-limpiables (dado el caso apoyada con irradiación con luz) o de limpieza con aire.

Los sustratos fabricados según la invención con capa fotocatalítica son adecuados para distintas aplicaciones con fines antimicrobianos y/o para autolimpieza, por ejemplo, para máquinas, pinturas, lacas, muebles, fachadas, techos, textiles, vehículos, sistemas de señalización, láminas, paredes protectoras y separadoras, ingeniería del transporte, automóviles, vehículos aéreos y sobre raíles, ventanas, puertas, invernaderos, muros, baldosas, suelos, carpas, toldos, instalaciones al aire libre, vallas, piedra natural, hormigón, revoques, empedrados, losas de suelo, monumentos, maderas, placas, revestimientos, marcos de ventana, textiles, coberturas, hormigón, superficies plásticas de todo tipo, acristalamientos de plástico, cascos, viseras, carcasas, instalaciones al aire libre, dispositivos de cualquier tipo, por ejemplo, dispositivos médicos, electrodomésticos, señales de tráfico, construcciones de acero y fachadas de acero.

ES 2 333 117 T3

Las capas son adecuadas también como capas anticondensación, por ejemplo de vidrio, espejos, acristalamientos o particiones. Además, pueden recubrir partículas magnéticas, por ejemplo, superparamagnéticas.

Es un campo de aplicación especial la esterilización o la protección de instrumentos de cualquier tipo y particularmente de dispositivos médicos, incluyendo veterinarios y odontológicos, y dispositivos del campo sanitario, contra la contaminación, por ejemplo por sustancias infecciosas como priones (por ejemplo, para combatir BSE). Son otros campos de aplicación importantes la tecnología de alimentos y la industria lechera.

Ejemplos

Se usan las siguientes abreviaturas:

TEOS: tetraetoxisilano

FTS: (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)-triethoxisilano

GPTS: (3-glicidiloxipropil)trimethoxisilano

HDTMS: hexadeciltrimethoxisilano

Ejemplo 1

Fabricación hidrotérmica de TiO_2 (anatasa)

Se añaden 9,6 g (0,034 mol) de isopropilato de titanio ($\text{Ti}(\text{O-isopropyl})_4$) a 14,5 g de n-propanol y, después de 5 min de agitación a temperatura ambiente, se mezclan con 0,67 g (0,0068 mol) de HCl al 37%. Después de 20 min, se añaden 0,712 g (0,063 mol) de agua con agitación intensa.

Se diluye a continuación la mezcla con 41,9 g de n-propanol, tratándose después a 250°C y 20.000 kPa de presión durante 7 g. Se centrifuga la anatasa generada y se seca a 50°C a 1 kPa.

Ejemplo 2

Fabricación hidrotérmica de TiO_2 dopado (anatasa, agente de dopaje $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$)

Se añaden 9,6 g (0,034 mol) de isopropilato de titanio ($\text{Ti}(\text{O-isopropyl})_4$) a 14,5 g de n-propanol y se mezclan después de 5 min con agitación a temperatura ambiente con 0,67 g (0,0068 mol) de HCl al 37%. Después de 20 min, se añaden 0,712 g (0,063 mol) de agua con agitación intensa.

Se diluye a continuación la mezcla con 41,9 g de n-propanol, mezclándose después la mezcla con 0,635 g (0,0018 mol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ y tratándose a 250°C y 20.000 kPa de presión durante 7 h. Se centrifuga la anatasa generada y se seca a 50°C y 1 kPa.

Ejemplo 3

Fabricación hidrotérmica de TiO_2 dopado (anatasa, agente de dopaje WO_3)

Se añaden 9,6 g (0,034 mol) de isopropilato de titanio ($\text{Ti}(\text{O-isopropyl})_4$) a 14,5 g de n-propanol y se mezclan después de 5 min de agitación a temperatura ambiente con 0,67 g (0,0068 mol) de HCl al 37%. Después de 20 min, se añaden 0,712 g (0,063 mol) de agua con agitación intensa.

Se diluye a continuación la mezcla con 41,9 g de n-propanol, mezclándose después la mezcla con 0,039 g (0,00017 mmol) de WO_3 y tratándose a 250°C y 20.000 kPa de presión durante 7 h. Se centrifuga la anatasa generada y se seca a 50°C y 1 kPa.

Ejemplo 4

Modificación de superficie de polvo de TiO_2 (anatasa) con FTS

Se agita 1,0 g de los polvos de TiO_2 fabricados según los ejemplos 1 a 3 respectivamente con 8,67 g de tolueno y se mezclan después con 0,077 g de FTS. Después de 2 h de agitación, se separa el tolueno en un rotavapor.

ES 2 333 117 T3

Ejemplo 5

Modificación de superficie de polvo de TiO₂ (anatasa) con HDTMS

Se agita 1,0 g de los polvos de TiO₂ fabricados según los ejemplos 1 a 3 respectivamente con 8,67 g de tolueno y se mezclan después con 0,312 g de HDTMS. Después de 2 h de agitación, se separa el tolueno en un rotavapor.

Se fabrican los polvos de TiO₂ dopados con Sn y W correspondientemente a los ejemplos 2 y 3 con Sn(CH₃CO₂)₄ y WO₃, variando las cantidades de empleo correspondientemente a la relación deseada de Ti a agente de dopaje (0,5 a 10% en moles de agente de dopaje). De modo análogo, se fabrican polvos de TiO₂ dopados con FeCl₃ e In₂O₃. Para comparación, se fabrica respectivamente anatasa no modificada en las mismas condiciones.

Se fabrica a partir de los polvos de TiO₂ dopados fabricados respectivamente una disolución al 2,5% en peso en metiletilcetona y se mezcla con 0,2 g de hidrolizado de TEOS fabricado como en el ejemplo 8, que contiene 2% en moles de GPTS.

La composición de recubrimiento obtenida se aplica mediante un equipamiento de recubrimiento por centrifugación sobre placas de policarbonato (placas de PC). Se endurecen las placas a 128°C durante 1 h.

Se vuelve a determinar la actividad fotocatalítica con una disolución de rodamina B (6 ppm en H₂O). Se ponen en contacto las placas recubiertas respectivamente con 20 ml de disolución de rodamina B y se irradian después durante 10 min con luz UV. Después, se mide la absorción de la disolución de rodamina B a 553 nm. Para comparación, se llevan a cabo también del mismo modo medidas de rodamina B sin contacto con capas fotocatalíticas y en contacto con anatasa no dopada. Se indican los resultados en la siguiente tabla. Resulta evidente de ella que mediante el dopaje pueden conseguirse en parte velocidades de degradación claramente más rápidas.

TABLA

Absorción a 553 nm después de 10 min de irradiación UV

Cantidad (% en moles)	Agente de dopaje			
	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
0,5	0,31	0,04	0,065	0,009
1,0	0,46	0,03	0,103	-0,043
5	0,27	0,284	-0,06	0,023
10	0,084	0,20	-0,08	0,084
* Medida sin capa fotocatalítica				
** Anatasa no dopada				

Ejemplo 10

Fabricación de TiO₂ (anatasa) a reflujo

Se añaden 19,2 g (0,068 mol) de isopropilato de titanio (Ti(O-isoPr)₄) a 29,02 g de 1-pentanol y se agita durante 5 min a temperatura ambiente con 1,33 g (0,0136 mol) de HCl al 27%. Después de 20 min, se añaden rápidamente 1,42 g (0,079 mol) de agua con agitación intensa y se vuelve a agitar durante 20 min a temperatura ambiente. Se calienta a reflujo la mezcla a continuación a 132°C durante 16 h. Se centrifuga la anatasa generada y se seca a 50°C y 1 kPa.

Modificación de superficie de polvo de TiO₂ (anatasa) a reflujo con TODS

Se agita 1 g del polvo de TiO₂ obtenido anteriormente respectivamente con 4 g de agua y se mezcla después con 0,2 g de TODS (ácido trioxadecanoico). Después de 10 min de tratamiento con ultrasonidos, se obtiene una disolución transparente.

ES 2 333 117 T3

Dispersión de polvo de TiO_2 (anatasa) a reflujo con tolueno

Se agita 1 g del polvo de TiO_2 obtenido anteriormente respectivamente con 1,5 g de tolueno. Después de 1 min de tratamiento con ultrasonidos, se obtiene una disolución transparente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un sustrato con una capa fotocatalítica que comprende TiO_2 activo fotocatalítico y un material de matriz, en el que el TiO_2 está presente a un gradiente de concentración tal que está concentrado en la superficie de la capa fotocatalítica, comprendiendo las etapas:

- a) fabricación de una mezcla que comprende al menos un compuesto de titanio hidrolizable, un disolvente orgánico y agua en una cantidad subestequiométrica, referida a los grupos hidrolizables del compuesto de titanio;
- b) tratamiento de la mezcla resultante a una temperatura de al menos 60°C con formación de una dispersión o un precipitado de partículas de TiO_2 dopado,
- c) retirada dado el caso del disolvente con formación de un polvo de partículas de TiO_2 e intercambio de disolvente dado el caso mediante la adición de otro disolvente,
- d) mezclado de las partículas que contienen TiO_2 con un agente modificador de superficie para producir una modificación de superficie de las partículas de TiO_2 ,
- e) adición de un material formador de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente,
- f) aplicación de la dispersión sobre el sustrato,
- g) endurecimiento de la dispersión aplicada con formación de una capa fotocatalítica y
- h) degradación fotocatalítica de al menos los grupos orgánicos de las partículas de TiO_2 de superficie modificada concentradas en la superficie de la capa catalítica.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente modificador de superficie contiene al menos un grupo hidrófobo.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el grupo hidrófobo presenta al menos un átomo de flúor y/o un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga o es un grupo aromático.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el agente modificador de superficie se selecciona de compuestos de silano, ácidos carboxílicos, halogenuros de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, oximas, compuestos de β -dicarbonilo, alcoholes, aminas, halogenuros de alquilo hidrolizables y sus derivados.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la capa obtenida según la etapa g) se activa mediante irradiación.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se obtienen partículas de TiO_2 a escala nanométrica, preferiblemente con un tamaño medio de partícula ≤ 200 nm, particularmente ≤ 50 nm y con especial preferencia ≤ 10 nm.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el endurecimiento se realiza mediante tratamiento térmico y/o irradiación, presentando en el caso de irradiación el material formador de matriz inorgánico modificado orgánicamente grupos funcionales mediante los que es posible una reticulación.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque antes de la aplicación de la dispersión obtenida según la etapa f) se aplica un material formador de matriz inorgánico modificado orgánicamente sobre el sustrato formando una capa híbrida y, después de la formación de la capa fotocatalítica, se degradan fotocatalíticamente los componentes orgánicos de la capa híbrida al menos en la zona de interfase con la capa fotocatalítica con formación de una capa de barrera inorgánica pura.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el material formador de matriz inorgánico modificado orgánicamente es un nanomaterial compuesto con partículas inorgánicas a escala nanométrica, preferiblemente de ≤ 200 nm.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, **caracterizado** porque el material formador de matriz inorgánico modificada orgánicamente se forma a partir de un hidrolizado y/o policondensado inorgánico modificado orgánicamente que comprende al menos un compuesto hidrolizable que no comprende grupos orgánicos no hidrolizables, y al menos un compuesto hidrolizable que comprende al menos un grupo orgánico no hidrolizable, no conteniendo más de un 10% en moles de los compuestos hidrolizables al menos un grupo orgánico no hidrolizable.

ES 2 333 117 T3

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el agente modificador de superficie presenta un peso molecular de menos de 1.500.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el compuesto de titanio hidrolizable presenta la fórmula TiX_4 , en la que X es igual o distinto y es alcóxido.

13. Sustrato con una capa fotocatalítica que comprende TiO_2 activo fotocatalítico y un material de matriz, en el que el TiO_2 está presente a un gradiente de concentración tal que se concentra en la superficie de la capa fotocatalítica, obtenible según uno de los procedimientos 1 a 12.

14. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 13, **caracterizado** porque entre el TiO_2 activo fotocatalítico y el sustrato se forma una capa de barrera inorgánica pura.

15. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque la capa fotocatalítica comprende un material de matriz inorgánico o inorgánico modificado orgánicamente.

16. Sustrato con una capa fotocatalítica según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado** porque el TiO_2 está dopado.

17. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el TiO_2 está dopado con un elemento metálico, semimetálico o no metálico o un compuesto correspondiente.

18. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el TiO_2 es activo fotocatalítico también en el intervalo de luz visible a una longitud de onda > 380 nm.

19. Sustrato con una capa fotocatalítica según una de las reivindicaciones 13 a 19, **caracterizado** porque bajo la capa fotocatalítica se encuentra una base conductora eléctrica.

20. Sustrato con una capa fotocatalítica según una de las reivindicaciones 13 a 19, **caracterizado** porque bajo la capa fotocatalítica se procura una capa híbrida de un material orgánico modificado orgánicamente.

21. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 20, **caracterizado** porque presenta un gradiente de concentración de TiO_2 y/o grupos orgánicos.

22. Sustrato con una capa fotocatalítica según una de las reivindicaciones 13 a 21, **caracterizado** porque la capa fotocatalítica está microestructurada.

23. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 20, **caracterizado** porque los componentes orgánicos de la capa híbrida se degradan fotocatalíticamente al menos en la interfase con la capa fotocatalítica con formación de una capa de barrera inorgánica pura.

24. Sustrato con una capa fotocatalítica según la reivindicación 23, **caracterizado** porque la capa híbrida está compuesta al menos en la interfase con sustrato por un material inorgánico modificado orgánicamente.

25. Uso de un sustrato con una capa fotocatalítica según una de las reivindicaciones 13 a 24 como sustrato auto-limpiable o como sustrato limpiable con la ayuda de irradiación.

26. Uso según la reivindicación 25 para la protección de objetos empleados en el campo de la medicina o higiénico.