

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 155 941**

⑤① Int. Cl.⁷: C03C 17/00

C03C 8/20

C03C 17/34

C09D 1/00

C09D 17/00

C04B 41/50

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **96931129.9**

⑧⑥ Fecha de presentación : **13.09.1996**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 850 203**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.1998**

⑤④ Título: **Sustrato con revestimiento fotocatalítico a base de dióxido de titanio y dispersiones orgánicas a base de dióxido de titanio.**

③⑩ Prioridad: **15.09.1995 FR 95.10936**
15.09.1995 FR 95.10838

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.06.2001

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.06.2001

⑦③ Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex, FR
SAINT-GOBAIN VITRAGE

⑦② Inventor/es: **Chopin, Thierry;**
Dupuis, Dominique;
Lehaut, Corinne;
Chartier, Pascal y
Talpaert, Xavier

⑦④ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Sustrato con revestimiento fotocatalítico a base de dióxido de titanio y dispersiones orgánicas a base de dióxido de titanio.

5 La presente invención se refiere a sustratos provistos de un revestimiento con propiedad fotocatalítica a base de dióxido de titanio, estando incorporado dicho dióxido de titanio en parte en forma de partículas. También se refiere a un procedimiento de preparación de estos sustratos y de nuevas dispersiones orgánicas a base de partículas de dióxido de titanio monodispersas utilizables en este procedimiento.

10 Es conocida la funcionalización de materiales que tienen diversas aplicaciones, como materiales para vehículos o para la construcción (vidrios, metales, productos cerámicos, materiales para fachadas, de cubrición, de tejados tales como tejas,...) confiriéndoles propiedades tales que mejoren sus propiedades anti-UV, antisuciedad, bactericida, anti-reflectantes, antiestáticas, antimicroorganismos,...

15 Esto es especialmente cierto en el caso de los acristalamientos, como los cristales de parabrisas para los medios de transporte, que se intentan funcionalizar depositando en su superficie capas delgadas destinadas a conferirles una propiedad especial según la aplicación que se pretenda.

20 Así, existen capas con función óptica, como las capas denominadas anti-reflectantes compuestas de un apilamiento de capas alternativamente de alto y bajo índices de refracción. Para una función antiestática, o calefactora del tipo antiescarcha, se pueden prever también capas delgadas eléctricamente conductoras, por ejemplo a base de un metal o un óxido metálico dopado. Para una función térmica, de baja emisividad o antisolar por ejemplo, se puede recurrir a capas delgadas de metal del tipo plata o a base de nitruro u óxido metálico. Para obtener un efecto "antilluvia", pueden preverse capas de carácter
25 hidrófobo, por ejemplo a base de un organosilano fluorado,...

Hoy día, otra propiedad que se busca es conseguir la continuidad en el tiempo de las propiedades de apariencia y de superficie, que especialmente permiten espaciar las limpiezas y/o mejorar la visibilidad, consiguiéndose eliminar las suciedades a medida que se van depositando progresivamente en la superficie
30 del sustrato, especialmente la suciedad de origen orgánico como las huellas de los dedos o productos orgánicos volátiles presentes en la atmósfera, o incluso las suciedades de tipo vaho.

Una solución a estos problemas de suciedad consiste, por ejemplo, en depositar sobre los sustratos un revestimiento que asegure una degradación de estas suciedades por fotocatalisis. Bajo el efecto de
35 una radiación de longitud de onda adecuada, los compuestos del revestimiento inician reacciones entre radicales que provocan la oxidación de los productos orgánicos.

Esta degradación puede ser inducida por cualquier compuesto que genere radicales bajo la acción de la luz (efecto fotocatalítico). Puede tratarse en especial del dióxido de titanio que ya se emplea para el
40 tratamiento de sustratos arquitecturales y sobre todo los sustratos de vidrio.

Así, es conocido que se utilizan soluciones de compuestos de titanio o dispersiones coloidales de dióxido de titanio para crear propiedades fotocatalíticas sobre los sustratos (véase por ejemplo el documento EP-A-581210). Sin embargo, se ha constatado que las características específicas de dichas soluciones de
45 compuestos de titanio o dispersiones coloidales de dióxido de titanio utilizadas para tratar el sustrato influyen sobre la calidad del revestimiento fotocatalítico. Según estas características específicas, la calidad de la adherencia del revestimiento sobre el sustrato también puede ser muy variable. Por último, sucede, en el caso en el que el sustrato es vidrio, que el revestimiento induce una falta de transparencia y una nebulosidad sobre el vidrio.
50

Un objeto de la presente invención es por lo tanto proponer nuevos sustratos que posean un revestimiento a base de dióxido de titanio que presenten buenas propiedades fotocatalíticas, siendo dichos revestimientos duraderos, transparentes y que puedan prepararse industrialmente.

55 Con este objeto, la invención se refiere a un sustrato provisto sobre al menos una parte de una de sus caras de un revestimiento con propiedad fotocatalítica a base de dióxido de titanio parcialmente cristalizado e incorporado a dicho revestimiento en parte bajo forma de partículas mayoritariamente cristalizadas en la forma anatasa.

60 La invención se refiere también a procedimientos de obtención de este sustrato que consiste en depositar el revestimiento por pirólisis en fase líquida o por una técnica denominada sol-gel a partir de una suspensión que comprende al menos un compuesto organometálico y una dispersión de partículas de

ES 2 155 941 T3

dióxido de titanio, presentando dichas partículas las características de las partículas incorporadas en el revestimiento final.

Por último, la invención se refiere a una dispersión orgánica que contenga:

- partículas de dióxido de titanio de tamaño comprendido entre 5 y 70 nm, monodispersas y mayoritariamente en la forma cristalina anatasa.
- y al menos un disolvente orgánico, que preferiblemente tiene un calor latente de vaporización inferior al del agua. Esta dispersión se utiliza para la preparación del sustrato según la invención.

Otras ventajas de la invención quedarán de manifiesto más claramente con la lectura de la descripción, los ejemplos y las figuras siguientes:

· figura 1: corte transversal de un sustrato provisto del revestimiento según la invención,

· figura 2: esquema de una técnica de deposición sol-gel, denominada “por inmersión” o por “dip-coating” del revestimiento,

· figura 3: esquema de una técnica de deposición denominada “cell-coating”,

· figura 4: esquema de una técnica de deposición denominada “spray-coating”,

· figura 5: esquema de una técnica de deposición por revestimiento laminar.

La invención se refiere por tanto en primer lugar a un sustrato provisto sobre al menos una parte de una de sus caras de un revestimiento con propiedad fotocatalítica a base de dióxido de titanio al menos parcialmente cristalizado e incorporado a dicho revestimiento en parte bajo la forma de partículas mayoritariamente cristalizadas bajo la forma anatasa.

Globalmente, el dióxido de titanio del revestimiento, en forma de partículas o no, está parcialmente cristalizado en la forma cristalina anatasa, rutilo o bajo forma de una mezcla de anatasa y rutilo con una proporción de cristalización preferentemente de al menos un 25 %, especialmente de alrededor de 30 a 80 %. La proporción de cristalización representa la cantidad en peso de TiO_2 cristalizado referida a la cantidad en peso total de TiO_2 en el revestimiento.

Para las partículas de dióxido de titanio del revestimiento, la naturaleza de la fase cristalina es, preferiblemente, mayoritariamente la forma cristalina anatasa. “Mayoritariamente” significa que la proporción de anatasa de las partículas de dióxido de titanio del revestimiento es superior al 50 % en masa. Preferiblemente, las partículas del revestimiento presentan una proporción de anatasa superior al 80 %.

La proporción de cristalización y la naturaleza de la fase cristalina se miden por difracción de rayos X.

Las partículas de dióxido de titanio cristalizado incorporadas al revestimiento presentan un tamaño medio comprendido entre 5 y 80 nm, preferiblemente comprendido entre 5 y 70 nm, todavía más preferiblemente comprendido entre 10 y 50 nm. Los diámetros se miden por microscopía electrónica de transmisión (MET).

Las partículas de dióxido de titanio se incorporan preferiblemente al revestimiento por medio de un aglutinante.

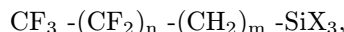
Según una primera variante, el aglutinante que incorpora las partículas al revestimiento puede ser mineral. Especialmente puede presentarse en forma de un óxido (o mezcla de óxidos) amorfo o parcialmente cristalizado, por ejemplo como óxido de silicio, de titanio, de estaño, de circonio o de aluminio. Puede limitarse a su papel de matriz frente a las partículas de dióxido de titanio, lo que constituye el caso del óxido de silicio. Pero, también puede participar en el efecto fotocatalítico de las partículas al presentar él mismo un cierto efecto fotocatalítico, incluso débil comparado con el de las partículas, lo que constituye el caso del dióxido de titanio amorfo o parcialmente cristalizado.

Según una segunda variante, el aglutinante puede ser también al menos en parte orgánico, especialmente en forma de una matriz polimérica. Puede tratarse de un polímero que puede presentar propiedades complementarias a las de las partículas de dióxido de titanio, y especialmente propiedades hidrófobas y/o oleóforas.

ES 2 155 941 T3

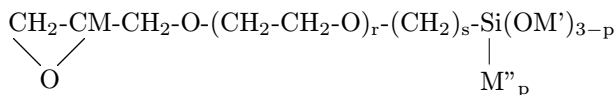
Como ejemplo de tales matrices, se puede hacer referencia a la solicitud de patente EP-A-675087, que describe una matriz calificada de híbrido y obtenida a partir de una solución que consta de un alcoxisilano epoxidado, un silano no epoxidado hidrolizable, sílice coloidal, un catalizador y al menos un alquilsilano fluorado hidrolizable. El alquilsilano fluorado tiene como fórmula general:

5



con n de 0 a 12, m de 2 a 5, X es una función hidrolizable. El alquilsilano epoxidado tiene de fórmula:

10

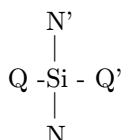


15

en la que p vale 0 ó 1, r vale 0, 1 ó 2, s es un número entero entre 1 y 6, M es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, M' y M'' son radicales alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono.

El silano no epoxidado tiene de fórmula general:

20



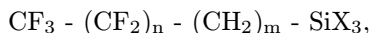
25

en la que N y N' son grupos orgánicos unidos al átomo de silicio por una unión Si-C y no incluyen ningún grupo susceptible de reaccionar con los silanos hidrolizados presentes en la composición, y donde Q y Q' son funciones hidrolizables.

30

Se puede elegir también superponer al revestimiento según la invención una capa oleófila y/o hidrófoba injertada, por ejemplo a base del organosilano fluorado descrito en las patentes US-A-5 368892 y US-A-5389427, así como a base del perflúoroalquilsilano descrito en la solicitud de patente EP-A-692463, especialmente de fórmula:

35



con n de 0 a 12, m de 2 a 5, X es una función hidrolizable.

40

Gracias a las partículas de dióxido de titanio incorporadas al revestimiento, este último puede presentar un índice de refracción comprendido entre 1,40 y 2,35, preferiblemente comprendido entre 1,6 y 2,3. Esto es debido al hecho de que las partículas de dióxido de titanio son porosas y presentan así un índice de refracción más pequeño que el del dióxido de titanio macizo. Por tanto el revestimiento obtenido presenta un índice de refracción pequeño comparado con los índices de refracción de los revestimientos a base de dióxido de titanio macizo.

45

La ventaja óptica asociada a la obtención de bajos índices es muy importante en el caso de los sustratos a base de vidrio: una capa de elevado índice de dióxido de titanio macizo conduce a aumentar la reflexión luminosa del vidrio portador, y por tanto a disminuir su transmisión luminosa. Ahora bien, para ciertas aplicaciones, especialmente en el campo de los acristalamientos con que se equipa a los vehículos, es indispensable tener elevados niveles de transmisión luminosa (para un parabrisas, es necesaria una transmisión luminosa mínima de 75%).

50

Para amplificar el efecto fotocatalítico de las partículas de dióxido de titanio del revestimiento según la invención, dichas partículas pueden incluir catalizadores y aditivos que permitan filtrar mejor los U.V., o desplazar la banda de absorción hacia el visible, o también metales que permitan aditivar el dióxido de titanio especialmente a fin de aumentar el número de portadores electrónicos. Diversas variantes permiten amplificar este efecto.

55

Según una primera variante, al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio del revestimiento pueden incluir en su red cristalina iones metálicos elegidos entre hierro, cobre, rutenio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel y vanadio. La relación de la masa de estos iones referida a la masa de las partículas de dióxido de titanio, en general, está comprendida entre 0,01 y 10%.

60

Según una segunda variante, al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio pueden estar recubiertas al menos en parte por una capa de óxidos o de sales metálicas, eligiéndose el metal entre hierro,

ES 2 155 941 T3

cobre, rutenio, cerio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel, vanadio, wolframio, estaño, circonio, cadmio y cinc. La relación de la masa de estos metales referida a la masa de las partículas de dióxido de titanio está comprendida, generalmente, entre 0,01 y 20 %.

5 Según una tercera variante, al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio pueden estar recubiertas al menos en parte de una capa de metal elegido entre platino, plata o rodio. La relación de la masa de estos metales referida a la masa de las partículas de dióxido de titanio puede estar comprendida entre 0,01 y 5 %.

10 Según una cuarta variante, el revestimiento según la invención incluye, además de las partículas de dióxido de titanio, partículas aditivas a base de compuestos metálicos elegidos entre cadmio, estaño, wolframio, cinc, cerio o circonio. Estas partículas son de tamaño coloidal, en general, comprendido entre 5 y 100 nm. La relación de la masa de estas partículas referida a la masa de las partículas de dióxido de titanio está comprendida generalmente entre 0,01 y 20 %.

15 Estas partículas aditivas pueden estar compuestas de óxidos o de sulfuros metálicos, tales como CeO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 o CdSe_xS_y con x e y comprendidos entre 0 y 1, y $x+y=1$.

20 El espesor del revestimiento del sustrato según la invención es variable. En general está comprendido entre 5 nm y 1 micrómetro, preferiblemente entre 5 nm y 100 nm, todavía más preferiblemente entre 5 y 80 nm, incluso entre 10 y 80 nm; por ejemplo, puede estar comprendido entre 20 y 50 nm. De hecho el espesor puede depender de diferentes parámetros. Puede depender de la aplicación pretendida del sustrato, o también del tamaño de las partículas de dióxido de titanio en el revestimiento. El revestimiento puede elegirse también de una superficie más o menos lisa: una cierta rugosidad puede, efectivamente,
25 ser ventajosa, si permite desarrollar una mayor superficie fotocatalítica activa. Sin embargo, si es muy pronunciada puede ser una desventaja porque puede favorecer la incrustación de suciedad. En el caso en el que el revestimiento es a base de partículas de dióxido de titanio incorporadas en un aglutinante, se puede elegir el modo de deposición y el espesor del revestimiento de forma tal que las partículas o los cristallitos de que están constituidas “emerjan” en la superficie de este aglutinante.

30 El sustrato según la invención puede ser de diversas naturalezas: puede utilizarse cualquier tipo de material de construcción (metales, hormigones,...) así como sustratos de base vidrio, cerámica o vitrocerámica.

35 Entre el sustrato y el revestimiento según la invención, se puede depositar una o varias otras capas delgadas con funciones diferentes o complementarias de la del revestimiento a base de dióxido de titanio. Puede tratarse, especialmente, de capas con función antiestática, térmica, óptica, o de capas barrera a la migración de ciertos elementos provenientes del sustrato, por ejemplo que sean barrera a los elementos alcalinos y muy especialmente a los iones de sodio cuando el sustrato es de vidrio. Puede preverse un apilamiento de capas “anti-reflectantes”, alternando capas delgadas de índices alto y bajo, siendo la última
40 capa del apilamiento el revestimiento de la invención. En este caso, es preferible que el revestimiento sea de índice de refracción relativamente bajo 10, que es el caso cuando está constituido por una matriz mineral del tipo óxido de silicio en la que se sumergen las partículas de dióxido de titanio, o de un óxido mixto de titanio y de silicio.

45 La capa con función antiestática y/o térmica (calentable proveyéndola de acometidas de corriente, de baja emisividad, antisolar,...) puede elegirse especialmente a base de un material conductor de tipo metal, como plata, o de tipo óxido metálico dopado como óxido de indio dopado con estaño ITO, óxido de estaño dopado con un halógeno del tipo flúor $\text{SnO}_2:\text{F}$, u óxido de cinc dopado con indio $\text{ZnO}:\text{In}$, con flúor $\text{ZnO}:\text{F}$, con aluminio $\text{ZnO}:\text{Al}$ o con estaño $\text{ZnO}:\text{Sn}$.

Tal capa puede obtenerse por pirólisis de polvo a partir de difluoruro de dibutil-estaño DBTF, o por pirólisis en fase líquida o vapor, como se describe en la solicitud de patente EP-A-648196. En fase vapor, se puede especialmente utilizar una mezcla de monobutil-cloruro de estaño y de un precursor fluorado
55 asociado eventualmente a un oxidante “suave” del tipo H_2O .

La capa con función antiestática tiene preferiblemente un valor de resistencia por sección cuadrada de 20 a 1000 ohmios/sección cuadrada. Se puede prever incorporar acometidas de corriente para polarizarla (tensiones de alimentación comprendidas por ejemplo entre 5 y 100 V). Esta polarización controlada
60 permite luchar contra la deposición de polvos de tamaño del orden del milímetro susceptibles de depositarse sobre el revestimiento, especialmente polvo seco que se adhiere por efecto electrostático: invirtiendo bruscamente la polarización de la capa, se “expulsan” estos polvos.

La capa delgada con función óptica puede elegirse con el fin de disminuir la reflexión luminosa y/o hacer más neutro el color por reflexión del sustrato. En este caso presenta, preferiblemente, un índice de refracción intermedio entre el del revestimiento y el del sustrato y un espesor óptico apropiado y puede estar constituida por un óxido o por una mezcla de óxidos del tipo Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , ó por oxicarbonuro u oxinitruro de silicio.

Para obtener una atenuación máxima del color por reflexión, es preferible que esta capa delgada presente un índice de refracción cercano a la raíz cuadrada del producto de los cuadrados de los índices de refracción de los dos materiales que la constituyen, es decir el sustrato y su revestimiento. Paralelamente, es ventajoso elegir su espesor óptico (es decir, el producto de su espesor geométrico por su índice de refracción) cercano a $\lambda/4$, siendo λ aproximadamente la longitud de onda media en el visible, especialmente alrededor de 500 a 550 nm.

Preferiblemente, el revestimiento a base de dióxido de titanio constituye la última capa de un apilamiento de capas anti-reflectantes.

La capa delgada con función barrera para los elementos alcalinos puede elegirse a base de óxido, nitruro, oxinitruro u oxicarbonuro de silicio, óxido de aluminio que contiene flúor $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$, o también nitruro de aluminio. Se ha comprobado su eficacia cuando el sustrato es de vidrio, puesto que la migración de iones de sodio al revestimiento a base de dióxido de titanio puede, en ciertas condiciones, alterar las propiedades fotocatalíticas.

Todas estas delgadas capas opcionales pueden, de manera conocida, ser depositadas por medio de técnicas a vacío del tipo pulverización catódica o por medio de otras técnicas del tipo descomposición térmica tales como pirólisis en fase sólida, líquida o gaseosa. Cada una de la capas premencionadas puede reunir varias funciones, pero también se las puede superponer. Dicha capa puede obtenerse por CVD (“Chemical Vapor Deposition”) a partir de una mezcla de SiH_4 y de etileno en dilución en nitrógeno, como se describe en la solicitud de patente EP-A-518755.

De forma totalmente sorprendente, el sustrato según la invención presenta de hecho no solo una propiedad sino dos, en cuanto se expone a una radiación adecuada tal como la luz visible y/o la radiación ultravioleta: por la presencia de dióxido de titanio fotocatalítico, se favorece la desaparición progresiva de las suciedades de origen orgánico, provocando su degradación por medio de un proceso de oxidación por radicales.

El sustrato según la invención puede presentar también una superficie exterior de carácter hidrófilo y/o oleófilo pronunciado, especialmente en el caso en el que el aglutinante es mineral, lo que reúne dos ventajas nada despreciables. Primeramente, el carácter hidrófilo permite una perfecta humectación del revestimiento por el agua; en vez de una deposición de gotitas en forma de vaho que entorpece la visibilidad, se observa realmente, una delgada película continua de agua totalmente transparente que se forma en la superficie del sustrato. Este efecto anti-empañamiento puede controlarse por medio de la medida de un ángulo de contacto con el agua inferior a 5° después de exposición a la luz.

Conjuntamente al carácter hidrófilo, el sustrato según la invención puede presentar también un carácter oleófilo que permite la humectación de las suciedades orgánicas, que como en el caso del agua, tienen tendencia entonces a depositarse sobre el sustrato en forma de una película continua menos visible que las “manchas” muy localizadas. Se obtiene así un efecto “antisuciedad orgánica” que opera en dos tiempos: en cuanto se deposita sobre el sustrato, la suciedad ya es poco visible puesto que se extiende; y, a continuación, progresivamente, desaparece por degradación por radicales cebada por fotocátalisis.

La invención se refiere especialmente a los acristalamientos “antisuciedad” y/o “anti-empañamiento”, tanto si son monolíticos, múltiples del tipo doble acristalamiento o en hojas, planos o abombados, que incluyen los sustratos descritos precedentemente.

Estos acristalamientos encuentran aplicaciones en la construcción, por ejemplo para la preparación de dobles acristalamientos (se puede disponer el revestimiento en el lado exterior y/o lado interior, es decir en la cara 1 y/o en la cara 4). Esto es especialmente muy interesante para los acristalamientos poco accesibles para su limpieza y/o que tienen necesidad de ser limpiados muy frecuentemente, como los acristalamientos de techo, los de aeropuertos,... Puede también tratarse de cristales para vehículos en donde mantener la visibilidad es un criterio esencial para la seguridad. Así, este revestimiento puede depositarse sobre los parabrisas, ventanillas laterales o traseras de coches, especialmente sobre la cara de

los cristales del interior del habitáculo. Este revestimiento puede entonces evitar el empañamiento, y/o suprimir la suciedad del tipo de huellas de dedos, nicotina o materiales orgánicos del tipo plastificante volátil emitidas por el plástico que tapiza el interior del habitáculo, especialmente el del salpicadero (emisión conocida a veces por el término inglés “*fogging*”).

5

Varias otras aplicaciones son posibles, especialmente para los vidrios de acuarios, invernaderos, amueblamiento interior, mobiliario urbano, o espejos, pantallas de televisión, acristalamientos de absorción variable controlados eléctricamente.

10

Otra aplicación interesante del revestimiento según la invención consiste en asociarlo a un acristalamiento de absorción variable controlado eléctricamente del tipo acristalamiento electrocrómico, acristalamiento de cristales líquidos eventualmente con colorantes dicróicos, acristalamiento con sistema de partículas suspendidas, acristalamiento violáceo,... Todos estos acristalamientos, al estar constituidos en general por una serie de sustratos transparentes entre los que se disponen los elementos “activos”, se puede disponer ventajosamente el revestimiento sobre la cara exterior de al menos uno de estos sustratos.

15

20

Especialmente en el caso de un acristalamiento electrocrómico, cuando este último está en estado coloreado, su absorción conduce a un cierto calentamiento de la superficie, lo que, de hecho, es susceptible de acelerar la descomposición fotocatalítica de las sustancias carbonadas que se depositan sobre el revestimiento a base de dióxido de titanio. Para más detalles sobre la estructura de un acristalamiento electrocrómico, hay que referirse ventajosamente a la solicitud de patente EP-A-575207 que describe un doble acristalamiento en hojas electrocrómico, en el que el revestimiento a base de dióxido de titanio puede, preferiblemente, disponerse en la cara 1.

25

La invención tiene también por objeto diferentes procedimientos de preparación de los sustratos descritos precedentemente.

30

Según un primer modo, el procedimiento de obtención del sustrato consiste en depositar el revestimiento, por pirólisis en fase líquida, a partir de una dispersión que incluye al menos un compuesto organometálico y partículas de dióxido de titanio, presentando dichas partículas las características de partículas incorporadas al revestimiento final precedentemente descrito.

35

La técnica de deposición por pirólisis es interesante ya que permite la deposición del revestimiento de forma continua, directamente sobre la cinta de vidrio “*float*”, en el caso en que se utiliza un sustrato de vidrio.

40

Según un segundo modo, el procedimiento de obtención del sustrato consiste en depositar el revestimiento por medio de una técnica de sol-gel, con un modo de deposición del tipo por inmersión (o “*dip-coating*”), “*cell-coating*”, revestimiento laminar o “*spray-coating*”, a partir de una dispersión que incluye al menos un compuesto organometálico y partículas de dióxido de titanio, presentando dichas partículas las características de las partículas incorporadas al revestimiento final descrito precedentemente.

45

El principio de la técnica denominada sol-gel, que utiliza un modo de deposición por “inmersión”, se representa en la figura 2: se trata de sumergir el sustrato (1) en la dispersión líquida (4) que contiene el (los) componente(s) adecuado(s) del revestimiento (3), después en extraer el sustrato (1) a velocidad controlada con ayuda de un medio motor (5). La elección de la velocidad de extracción permite ajustar el espesor de solución que permanece en la superficie de las dos caras del sustrato y, efectivamente, el espesor del revestimiento depositado después del tratamiento térmico de este último. Este tratamiento pretende a la vez evaporar el disolvente, descomponer el o los compuesto(s) organometálico(s) en óxido(s) y asegurar el comportamiento mecánico del revestimiento.

50

55

La técnica de “*cell-coating*” se representa en la figura 3. Se trata de formar una cavidad estrecha delimitada por dos caras sensiblemente paralelas (6) y (7), y dos juntas (8) y (9), estando constituida al menos una de estas caras (6), (7) por la cara del sustrato (1) a tratar. Se llena la cavidad con la dispersión que comprende el (los) compuesto(s) organometálico(s) y las partículas, y se retira la solución de forma controlada para formar un menisco de humectación con ayuda de una bomba (10) peristáltica por ejemplo, dejando una película de la solución sobre la cara del sustrato (1) a medida que se retira la solución. A continuación la cavidad (5) se mantiene al menos el tiempo necesario para un secado y para el endurecimiento por tratamiento térmico de la película sobre el sustrato. La ventaja de esta técnica sobre la del “*dip-coating*” consiste especialmente en que se puede tratar solamente una de las dos caras del sustrato (1), y no sistemáticamente las dos, a menos que se recurra a un sistema de protección con una máscara.

60

ES 2 155 941 T3

La técnica de “*spray-coating*” se detalla en la figura 4. Consiste en pulverizar la dispersión (4) que incluye el (los) compuesto(s) organometálico(s) y las partículas en forma de una nube contra el sustrato (1) que permanece estático.

5

La técnica de revestimiento laminar se ilustra en la figura 5. Consiste en hacer pasar el sustrato (1) mantenido a vacío por succión contra un soporte (11) de acero inoxidable-Teflón encima de un depósito (12) que contiene la dispersión que incluye el (los) compuesto(s) organometálico(s) y las partículas, solución en la que se sumerge parcialmente un cilindro (14) hendido. Se desplaza a continuación el conjunto del recipiente (12) y el cilindro (4) sobre toda la longitud del sustrato (1), de forma que la máscara (13) evita una evaporación demasiado rápida del disolvente de la solución (4). Para más detalles sobre esta técnica, puede verse lo que describe la solicitud de patente WO 94/01598.

Según este segundo modo, el (los) compuesto(s) organometálico(s) se descompone térmicamente después del revestimiento del sustrato con la solución sobre una o dos de estas caras.

15

Los dos modos descritos precedentemente se valen de una dispersión a base de un (unos) compuesto(s) organometálico(s) y de partículas de dióxido de titanio ya formadas y cristalizadas.

Los compuestos organometálicos son compuestos cuyo átomo metálico M puede elegirse entre titanio, silicio, estaño, circonio, aluminio...

20

Puede tratarse de compuestos organometálicos de fórmula general $M(OR)_4$ en la que M representa el metal elegido entre, por ejemplo, titanio, silicio, estaño, circonio o aluminio, y R un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, alquenilo o alquinilo, un radical acetilacetato o uno de sus derivados (metilacetatoacetato, etilacetatoacetato, acetilacetato de titanio...), un radical amino o uno de sus derivados (trietanolamina de titanio, dietanolamina de titanio,...), un glicolato (tetraoctilenglicolato de titanio),...

25

Se prefieren los compuestos del tipo titanatos o silicatos.

30

El compuesto organometálico tetraisopropoxititanio es especialmente adecuado como compuesto organometálico. Los compuestos organometálicos de titanio preferidos son del tipo quelato de titanio y/o alcoholato de titanio, pueden ser del tipo de los descritos en las solicitudes de patentes FR-A-2310977 y EP-A-465309. Así, los compuestos organometálicos de titanio pueden elegirse entre los compuestos de fórmula $R_nTi(OR')_p$ con:

35

- p comprendido entre 1 y 4,

40

- $n = 4-p$,

- R radical alquilo C_1 a C_{18} ,

- R' radical alquilo C_1-C_4 del tipo metilo, etilo o isobutilo.

45

Los compuestos organometálicos de silicio preferidos pueden elegirse entre los compuestos de fórmula $R_nSi(OR')_p$ con:

50

- p comprendido entre 1 y 4,

- $n = 4-p$,

- R radical alquilo C_1 a C_{18} ,

55

- R' radical alquilo C_1-C_4 del tipo metilo, etilo o isobutilo.

Los compuestos preferidos son tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS) y $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$.

60

Por supuesto es posible emplear mezclas de estos compuestos.

ES 2 155 941 T3

Las partículas presentan las características dichas con anterioridad en cuanto a tamaño, proporción de cristalinidad y eventualmente dopado por compuestos metálicos.

La dispersión incluye en general de 5 a 90 % en peso de compuestos organometálicos expresados como óxidos metálicos (MO_x) referido al peso de TiO_2 aportado por las partículas y compuestos organometálicos expresados en óxidos metálicos (MO_x), preferiblemente de 15 a 80 %, y todavía más preferiblemente de 20 a 75 %.

Después de la deposición y del tratamiento térmico, el revestimiento puede contener, a la vez, dióxido de titanio procedente de la descomposición de los compuestos organometálicos, si son a base de titanio, y partículas de dióxido de titanio de la dispersión, representando el primero, de alguna forma, el papel de aglutinante mineral en relación con el segundo.

Las partículas son altamente reactivas desde el punto de vista fotocatalítico y pueden además favorecer la cristalización del dióxido de titanio formado por descomposición térmica a partir de los compuestos organometálicos a base de titanio, representando probablemente el papel de gérmenes de cristalización. En el revestimiento final, se tiene así dióxido de titanio de dos orígenes diferentes.

Es preferible utilizar partículas de dióxido de titanio monodispersas para obtener revestimientos transparentes. Se entiende por monodispersas partículas que presentan un índice de dispersión de como máximo 0,5, preferiblemente de como máximo 0,3, estando dado el índice de dispersión por la fórmula siguiente:

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

en la que:

- \varnothing_{84} es el diámetro de las partículas para el cual el 84 % de las partículas tienen un diámetro inferior a \varnothing_{84} ,
- \varnothing_{16} es el diámetro de las partículas para el cual el 16 % de las partículas tienen un diámetro inferior a \varnothing_{16} ,
- \varnothing_{50} es el diámetro medio de las partículas.

Por otro lado, puede ser interesante depositar el revestimiento, cualquiera que sea la técnica de deposición considerada, no en una sola vez, sino por lo menos en dos etapas sucesivas, lo que parece favorecer la cristalización del dióxido de titanio sobre todo el espesor del revestimiento cuando se le elige relativamente grueso.

Asimismo, puede ser ventajoso someter al revestimiento, después de haberlo depositado, al menos a un tratamiento térmico de tipo recocido.

Este tratamiento térmico de tipo recocido es especialmente indispensable si el revestimiento ha sido depositado por medio de una técnica del tipo sol-gel o revestimiento laminar, según el segundo modo precedentemente descrito, para descomponer el (los) compuesto(s) organometálico(s) en dióxido, una vez efectuado el revestimiento del sustrato.

En cambio, este tratamiento térmico de tipo recocido no es indispensable en el caso en que se deposita el revestimiento por medio de una técnica de pirólisis, según el primer modo precedentemente descrito, en el que el compuesto organometálico se descompone a partir del momento en que se encuentra en contacto con el sustrato. Sin embargo, tanto para el primero como para el segundo modo, un tratamiento térmico posterior a la deposición, una vez que se ha formado el dióxido de titanio, mejora la proporción de cristalización y la adherencia. La temperatura de tratamiento elegida puede permitir, además, controlar mejor la proporción de cristalización y la naturaleza cristalina.

Este recocido consiste, en general, en introducir el sustrato en un horno a una temperatura de aproximadamente 500 a 550°C durante un lapso de tiempo que puede ir desde 1 minuto a 3 horas.

Para los dos modos, puede ser útil una capa barrera para los elementos alcalinos entre el sustrato y el revestimiento, muy especialmente si el revestimiento debe ser sometido a un tratamiento térmico relativamente largo y/o a alta temperatura, puesto que la migración de los elementos alcalinos procedentes del

vidrio bajo el efecto del calor en el revestimiento, en cantidad demasiado grande, puede ser nefasta para la actividad fotocatalítica. También es el caso si el revestimiento se elige que sea demasiado delgado, especialmente cuando presenta un espesor de menos de 20 nm.

5 Es utilizable cualquier tipo de dispersión de dióxido de titanio cuyas partículas presenten las características requeridas por el sustrato, especialmente en cuanto a tamaño y cristalinidad, tanto si la fase líquida es acuosa como si es orgánica. Sin embargo es preferible una fase orgánica.

Por último, la invención se refiere a una dispersión orgánica que incluye:

- 10 - partículas de dióxido de titanio de tamaño comprendido entre 5 y 70 nm, monodispersas y mayoritariamente en la forma cristalina anatasa,
 - y al menos un disolvente orgánico, que presente preferiblemente un calor latente de vaporización inferior al del agua.

15 La noción de monodispersidad es la misma que la que se definió anteriormente.

Las partículas de dióxido de titanio presentan las mismas características de tamaño y de cristalinidad que las partículas del revestimiento del sustrato según la invención descritas más arriba.

20 Así, las partículas de dióxido de titanio de la dispersión presentan un tamaño comprendido entre 5 y 80 nm en general, preferiblemente comprendido entre 5 y 70 nm, todavía más preferiblemente comprendido entre 10 y 50 nm. El tamaño se mide por MET.

25 Además, la naturaleza de la fase cristalina de estas partículas de dióxido de titanio se prefiere que mayoritariamente sea la forma cristalina anatasa. "Mayoritariamente" significa que la proporción de anatasa de las partículas de dióxido de titanio de la dispersión según la invención sea superior al 50 % en masa. Preferiblemente, las partículas de las dispersiones utilizadas presentan una proporción de anatasa superior al 80 %

30 Para la fase líquida, preferiblemente, el disolvente orgánico presenta un calor latente de vaporización inferior al del agua. Se entiende por calor latente de vaporización el número de calorías necesarias para vaporizar 1 g de líquido a la temperatura de ebullición de dicho líquido. El calor latente de vaporización del agua a su temperatura de ebullición es 540 cal/g (Handbook of Chemistry and Physics, 75^a ed.).
 35 Tal disolvente orgánico puede elegirse entre alcoholes (etanol, isopropanol,...) y en particular glicoles (etilenglicol), ésteres tales como acetato de etilo,...

La proporción de dióxido de titanio de la dispersión según la invención puede estar comprendida entre 1 g/l y 300 g/l.

40 Estas dispersiones orgánicas pueden incluir, según el tipo de procedimiento utilizado para prepararla, un contenido en agua de como mucho 10 % en peso, preferiblemente como mucho 5 % e incluso más preferiblemente como mucho 1 %.

45 Las partículas monodispersas de la dispersión son, en general, consecuencia de un procedimiento de preparación denominado en solución o por vía húmeda (termólisis, termohidrólisis o precipitación de una sal de titanio) como contraposición a los procedimientos de oxidación o de pirólisis a alta temperatura de una sal de titanio. Puede tratarse por ejemplo de partículas de dióxido de titanio obtenidas por el procedimiento descrito en la solicitud de patente EP-A-0335773.

50 Puede tratarse, especialmente, del procedimiento de preparación que consiste en hidrolizar al menos un compuesto de titanio A en presencia de al menos un compuesto B elegido entre:

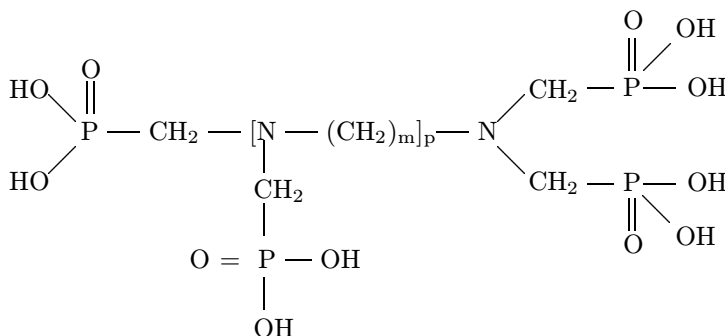
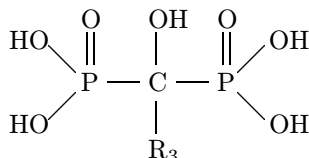
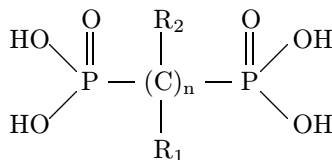
(i) los ácidos que presentan:

- 55 - o bien un grupo carboxilo y al menos dos grupos hidroxilos y/o aminas,
 - o bien al menos dos grupos carboxilos y al menos un grupo hidroxilo y/o amina,

60

ES 2 155 941 T3

(ii) los ácidos fosfóricos orgánicos con las fórmulas siguientes:



en las

que n y m son números enteros comprendidos entre 1 y 6, p es un número entero comprendido entre 0 y 5, R₁, R₂, R₃ idénticos o diferentes representan un grupo hidroxilo, amino, aralquilo, arilo, alquilo o hidrógeno,

(iii) los compuestos capaces de liberar iones sulfato en medio ácido,

(iv) las sales de los ácidos descritos anteriormente,

y en presencia de gérmenes de dióxido de titanio anatasa que presentan un tamaño de como máximo 5 nm y en una relación ponderal expresada en TiO₂ presente en los gérmenes/titanio presente antes de la introducción de los gérmenes en el medio de la hidrólisis, expresado en TiO₂ comprendido entre 0,01 % y 3 %.

Este procedimiento de preparación de las partículas comprende por tanto varias etapas y, en primer lugar, una etapa de preparación de la solución de partida que incluye un compuesto de titanio A, un compuesto B tal como se ha definido anteriormente y gérmenes de dióxido de titanio.

Esta solución de partida, destinada a ser hidrolizada, es de preferencia totalmente acuosa; eventualmente se puede añadir otro disolvente, por ejemplo un alcohol, siempre que el compuesto de titanio A y el compuesto B utilizados sean en ese caso sustancialmente solubles en esta mezcla.

En lo que se refiere al compuesto de titanio A, se utiliza en general un compuesto elegido entre halogenuros, oxihalogenuros, alcóxidos de titanio, sulfatos y más especialmente sulfatos sintéticos.

Se entiende por sulfatos sintéticos las soluciones de sulfatos de titanio obtenidas por intercambio de iones a partir de soluciones de cloruro de titanio muy puras o por reacción del ácido sulfúrico con un alcóxido de titanio.

Preferiblemente, se opera con compuestos de titanio del tipo halogenuro u oxihalogenuro de titanio. Los halogenuros u oxihalogenuros de titanio más especialmente utilizados en la presente invención son fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros (respectivamente oxifluoruros, oxiclорuros, oxibromuros y oxiyoduros) de titanio.

Según un modo especialmente preferido, el compuesto de titanio es el oxiclорuro de titanio $TiOCl_2$.

La cantidad de compuesto de titanio A presente en la solución a hidrolizar no es crítica.

5 La solución inicial contiene además al menos un compuesto B tal como se definió precedentemente. A título de ejemplos no limitativos de compuestos B que entran en el ámbito de la presente invención, se pueden citar especialmente:

- 10 - ácidos hidroxipolycarboxílicos, y más especialmente ácidos hidroxidi- o hidroxitri-carboxílicos tales como, ácido cítrico, ácido maleico y ácido tartárico.
- ácidos (polihidroxi)monocarboxílicos, como por ejemplo ácido glucoheptónico y ácido glucónico.
- ácidos poli(hidroxicarboxílicos), como por ejemplo ácido tartárico.
- 15 - monoácidos dicarboxílicos y sus amidas correspondientes, como por ejemplo ácido aspártico, asparaguina y ácido glutámico.
- aminoácidos monocarboxílicos, hidrolizados o no, como por ejemplo lisina, serina y treonina.
- 20 - aminotrifosfonato de metileno, etilendiaminotetrafosfonato de metileno, trietilentetraaminohexafosfonato de metileno, tetraetilenpentaaminoheptafosfonato de metileno, pentaetilenhexaaminooctofosfonato de metileno.
- difosfonato de metileno; de 1,1'-etileno; de 1,2-etileno; de 1,1'-propileno; de 1,3-propileno; de 1,6-hexametileno; 2,4-dihidroxipentametileno-2,4-difosfonato; 2,5-dihidroxihexametileno-2,5-difosfonato; 2,3-dihidroxibutileno-2,3-difosfonato; 1-hidroxibencil-1,1'-difosfonato; 1-aminoetilen-1,1'-difosfonato; hidroximetilen-difosfonato; 1-hidroxietilen-1,1'-difosfonato; 1-hidroxipropilen-1,1'-difosfonato; 1-hidroxibutilen-1,1'-difosfonato; y 1-hidroxihexametileno-1,1'-difosfonato.

30 Como ya se ha indicado, también es posible utilizar como compuesto B todas las sales de los ácidos antes dichos. En particular, estas sales son o sales alcalinas y más particularmente sales de sodio o sales de amonio.

Estos compuestos pueden elegirse también entre ácido sulfúrico y sulfatos de amonio, de potasio,...

35 Preferiblemente, los compuestos B tales como se definieron más arriba son compuestos hidrocarbonados de tipo alifático. En este caso, la longitud de la cadena hidrocarbonada principal preferiblemente no excede de 15 átomos de carbono, y más preferiblemente de 10 átomos de carbono.

40 La cantidad del compuesto B no es crítica. De forma general, la concentración molar del compuesto B referida a la del compuesto de titanio A está comprendida entre 0,2 y 10 % y preferiblemente entre 1 y 5 %.

Por último la solución de partida incluye gérmenes de dióxido de titanio utilizados de una manera específica.

45 Así, los gérmenes de dióxido de titanio utilizados en la presente invención deben presentar en primer lugar un tamaño inferior a 8 nm, medido por difracción de rayos X. Preferiblemente, se utilizan gérmenes de dióxido de titanio que presenten un tamaño comprendido entre 3 y 5 nm.

50 En segundo lugar, la relación ponderal del dióxido de titanio presente en los gérmenes sobre el titanio presente en el medio de hidrólisis antes de la introducción de los gérmenes -es decir, aportado por el compuesto de titanio A- y expresado en TiO_2 está comprendida entre 0,01 y 3 %. Esta relación puede estar preferiblemente comprendida entre 0,05 y 1,5 %. La reunión de estas dos condiciones sobre los gérmenes (tamaño y relación ponderal) asociada al procedimiento tal como se describió precedentemente permite controlar de manera precisa el tamaño final de las partículas de dióxido de titanio asociando el tamaño de partículas a una cierta proporción de gérmenes. Se puede así obtener partículas cuyo tamaño varíe entre 5 y 100 nm.

60 Se utilizan gérmenes de dióxido de titanio en la forma anatasa para inducir la precipitación de dióxido de titanio bajo la forma anatasa. Generalmente, debido a su pequeño tamaño, estos gérmenes se presentan más bien bajo la forma de anatasa mal cristalizada. Los gérmenes se presentan habitualmente en forma de suspensión acuosa constituida por dióxido de titanio. Generalmente pueden obtenerse de manera conocida por un procedimiento de neutralización de una sal de titanio con una base.

ES 2 155 941 T3

La etapa siguiente consiste en llevar a cabo la hidrólisis de esta solución de partida por cualquier medio conocido por los expertos y en general por calentamiento. En este último caso, la hidrólisis puede llevarse a cabo preferiblemente a una temperatura superior o igual a 70°C. También se puede trabajar en una primera etapa a una temperatura inferior a la temperatura de ebullición del medio y después mantener el medio de hidrólisis gradualmente a la temperatura de ebullición.

Una vez llevada a cabo la hidrólisis, las partículas de dióxido de titanio obtenidas se recuperan por separación del sólido precipitado de las aguas madres antes de ser redispersadas en un medio líquido acuoso para obtener una dispersión de dióxido de titanio. Este medio líquido puede ser ácido o básico. Preferiblemente se trata de una solución ácida, por ejemplo de una solución acuosa de ácido nítrico o clorhídrico.

Para obtener a continuación una dispersión orgánica de estas partículas de dióxido de titanio, puede utilizarse cualquier procedimiento conocido que permita llevar a cabo la puesta en suspensión de partículas de dióxido de titanio en una fase orgánica a partir de una dispersión acuosa de dióxido de titanio.

La dispersión puede obtenerse así poniendo en contacto una dispersión acuosa de partículas de dióxido de titanio con el disolvente orgánico deseado y después calentando para eliminar el agua por destilación. Tal procedimiento no puede llevarse a cabo mas que en el caso en el que el disolvente orgánico elegido tenga una temperatura de ebullición superior a la del agua y sea soluble en agua. Es el caso por ejemplo del etilenglicol.

La dispersión también puede obtenerse por incorporación de una cadena hidrófoba a la superficie de las partículas de dióxido de titanio en suspensión en agua y posterior mezcla con un disolvente orgánico no miscible con el agua de manera que se hagan migrar las partículas de dióxido de titanio a la fase orgánica.

Se ha observado que las partículas de dióxido de titanio procedentes de un procedimiento de preparación denominado en solución o por vía húmeda y especialmente procedentes del procedimiento antes descrito con hidrólisis a una temperatura de aproximadamente 100°C presentan, por su porosidad, un índice de refracción más bajo que las partículas de dióxido de titanio procedentes de otros procedimientos. Como se ha indicado anteriormente, esta propiedad tiene un gran interés cuando estas partículas se utilizan para preparar un revestimiento sobre un sustrato, muy especialmente un sustrato a base de vidrio, ya que el revestimiento obtenido presenta igualmente un bajo índice de refracción como se ha indicado más arriba.

De manera ventajosa, la fase líquida de la dispersión según la invención incluye al menos un compuesto organometálico a base de un metal M elegido entre titanio, silicio, estaño, circonio o aluminio. Los compuestos preferidos corresponden a los compuestos organometálicos precedentemente descritos.

Cuando la fase líquida de la dispersión según la invención incluye también un compuesto organometálico, dicho compuesto se añade generalmente por mezcla de una solución del compuesto organometálico y de una dispersión en fase orgánica de las partículas de dióxido de titanio. Se puede, según la naturaleza del compuesto organometálico utilizado, añadir también durante esta mezcla aditivos tales como codisolventes, tensioactivos o agentes de estabilización. La mezcla también puede mejorarse por agitación de la dispersión por medio de ultrasonidos.

La solución del compuesto organometálico añadido a las dispersiones orgánicas a base de partículas de dióxido de titanio es en general una solución en fase orgánica, pudiendo elegirse la dicha fase orgánica entre: etanol, isopropanol, acetato de etilo,...

También es posible añadir los compuestos organometálicos a las dispersiones de dióxido de titanio en forma pura.

Estos compuestos organometálicos pueden estabilizarse ventajosamente por medio de productos tales como dietanolamina (DEA), derivados de acetilcetona, tales como acetoacetato de etilo, glicoles,...

La dispersión incluye en general de 5 a 90 % en peso de compuestos organometálicos expresados en óxidos metálicos (MO_x) referido al peso de TiO_2 aportado por las partículas y de compuestos organometálicos expresados en óxidos metálicos (MO_x), preferiblemente de 15 a 80 %, incluso de 20 a 75 %.

Como se indicó anteriormente, con el fin de exacerbar el efecto fotocatalítico del revestimiento a base

de dióxido de titanio, es posible añadir al dióxido de titanio como se indicó precedentemente, catalizadores, aditivos que permitan absorber mejor los U.V., o desplazar la banda de absorción hacia el visible, o también metales que permitan dopar el dióxido de titanio con el fin entre otros objetivos de aumentar el número de portadores electrónicos.

5

Según una primera variante, al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio de las dispersiones incluyen en su red cristalina iones metálicos elegidos entre hierro, cobre, rutenio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel y vanadio. La relación de la masa de estos iones metálicos referida a la masa de dióxido de titanio puede estar comprendida entre 0,01 y 10 %. Estas dispersiones pueden obtenerse por introducción de sales de los iones metálicos durante la preparación de las partículas de dióxido de titanio. Así, si las partículas de dióxido de titanio se obtienen por termohidrólisis de un compuesto de titanio como se describe en la solicitud de patente EP-A-0335773, es posible añadir en el medio de la termohidrólisis los iones metálicos para introducir los iones en la red cristalina de dióxido de titanio.

10

15

Según una segunda variante, al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio de las dispersiones están recubiertas al menos en parte de una capa de sales u óxidos metálicos, eligiéndose el metal entre hierro, cobre, rutenio, cerio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, níquel, vanadio, wolframio, estaño, circonio, cadmio y cinc. La relación de la masa de estos metales referida a la masa de dióxido de titanio puede estar comprendida entre 0,01 y 20 %. Estas dispersiones pueden obtenerse por precipitación de sales metálicas sobre las partículas de dióxido de titanio antes de ponerlas en el medio orgánico. Así, cuando las partículas de dióxido de titanio están todavía en medio acuoso al final de un procedimiento de preparación por vía húmeda, se introducen en la fase acuosa sales metálicas y se las hace precipitar de manera que se recubran al menos en parte las partículas de dióxido de titanio.

20

25

Según una tercera variante, al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio de las dispersiones se recubren al menos en parte por una capa de metal elegido entre platino, plata o rodio. La relación de la masa de estos metales referida a la masa de dióxido de titanio puede estar comprendida entre 0,01 y 5 %. Estas dispersiones pueden obtenerse por reducción de sales metálicas sobre las partículas de dióxido de titanio antes de su puesta en medio orgánico. Por ejemplo, cuando las partículas de dióxido de titanio están todavía en medio acuoso al final de un procedimiento de preparación por vía húmeda, se introducen en la fase acuosa sales metálicas y se las reduce de manera que recubran al menos en parte las partículas de dióxido de titanio.

30

35

Según una cuarta variante, las dispersiones incluyen, además de las partículas de dióxido de titanio, aditivos en forma de partículas a base de compuestos metálicos elegidos entre cerio, cadmio, estaño, wolframio, cinc o circonio. Estas partículas son de tamaño coloidal, comprendido en general entre 5 y 100 nm. Su proporción en la dispersión puede estar comprendida entre 0,1 y 20 % en peso. Como se indicó precedentemente, los compuestos metálicos pueden ser óxidos o sulfuros metálicos, tales como CeO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 o $CdSe_xS_y$ con x e y comprendido entre 0 y 1, y $x+y=1$. Estas últimas partículas pueden introducirse en las dispersiones por simple mezcla con una dispersión acuosa de partículas de dióxido de titanio procedente de vía húmeda seguida de una transferencia de todas las partículas de la fase acuosa a la fase orgánica.

40

45

Las dispersiones según la invención pueden presentar las características de las cuatro variantes separada o simultáneamente.

Por último, la invención se refiere a la utilización de una dispersión orgánica tal como se ha descrito más arriba en un procedimiento de preparación del sustrato según la invención.

50

Otros detalles y características ventajosas de la invención se deducen de la descripción que se hace a continuación en los ejemplos de realización no limitativos.

55

Como está representado de manera muy esquemática en la Figura 1, todos los ejemplos siguientes se refieren a la deposición de un revestimiento (3) denominado "antisuciedad" esencialmente a base de dióxido de titanio sobre un sustrato (1).

60

Ejemplos

Ejemplo 1

5 *Preparación de una dispersión orgánica de partículas de dióxido de titanio*

Se prepara una dispersión acuosa de partículas de dióxido de titanio según la información indicada en la solicitud de patente EP-A-0335773, en presencia de gérmenes.

10 *Hidrólisis*

Se añaden sucesivamente a 394,7 g de una solución de oxiclورو de titanio de 1,9 mol/kg:

- 15 - 42,02 g de ácido clorhídrico del 36 %,
- 4,73 g de ácido cítrico,
- 547,1 g de agua depurada,
- 20 - 11,36 g (0,2 % en peso referido al TiO_2) de gérmenes de anatasa que tengan un tamaño comprendido entre 5 y 6 nm.

La mezcla se lleva a ebullición y se la mantiene así durante 3 h.

25 *Recuperación de las partículas y puesta de nuevo en dispersión*

Seguidamente se filtra la solución y las partículas obtenidas se lavan con agua hasta eliminación completa de los cloruros. A continuación se redispersan a pH 1,5 (controlado por adición de HNO_3) con un extracto seco de 20 % en peso.

30 Se obtiene una dispersión acuosa que incluye partículas de diámetro 45 nm medido por MET. El análisis por difracción X indica que las partículas son de dióxido de titanio únicamente en forma de anatasa en 80 % en peso. Las partículas obtenidas son porosas

35 *Puesta en dispersión en un medio orgánico*

Se mezclan 100 partes en masa de esta dispersión con 100 partes de etilenglicol. Seguidamente la mezcla se calienta a 80°C para eliminar el agua por destilación llevada a cabo a presión reducida (100 milibares), y después a 120°C para eliminar el agua de hidratación.

40 Se obtiene una dispersión de partículas de dióxido de titanio en etilenglicol. El extracto seco es 20 % en peso. El tamaño de las partículas medido en etilenglicol por MET es 45 nm. El contenido en agua residual es 0,7 % en peso referido al dióxido de titanio.

45 Ejemplo 2

Preparación de una dispersión orgánica de partículas de dióxido de titanio dopado con niobio

50 Se repite el ejemplo 1 con la variante de que se añade NbCl_5 en el medio de la hidrólisis en una cantidad tal que la relación molar Nb/ TiO_2 sea 0,1 %.

Ejemplos 3 a 7

Deposición de las dispersiones de los ejemplos 1 y 2 por pirólisis

55 El sustrato (1) es de vidrio transparente sílico-sódico-cálcico de 6 mm de espesor y dimensiones de 50 cm de longitud y de anchura.

Entre el revestimiento (3) y el sustrato (1), se encuentra una delgada capa opcional (2).

60 Los ejemplos 3 a 7 siguientes se refieren a un revestimiento (3) depositado por medio de una técnica de pirólisis en fase líquida. Se puede proceder en continuo, utilizando un tubo de distribución adaptado y dispuesto transversalmente y encima de la cinta de vidrio "float", a la salida del recinto del baño "float"

ES 2 155 941 T3

propriadamente dicho. Aquí, se ha procedido de forma discontinua: el sustrato (1) ya cortado a las dimensiones indicadas se calienta primeramente en un horno a una temperatura de 400 a 650°C, antes de hacerlo pasar a una velocidad constante por delante de un tubo móvil que proyecta una solución apropiada.

5 Ejemplo 3

En este ejemplo, no existe capa opcional (2). El revestimiento (3) se deposita con ayuda de una dispersión orgánica A que contiene:

- 10 - una formulación constituida por dos compuestos organometálicos de titanio y dos disolvente según las proporciones siguientes:
 - 20 % en peso de di-isopropoxi-di-acetilacetato de titanio,
 - 20 % en peso de tetraoctileno-glicolato de titanio,
 - 15 · 40 % en peso de acetato de etilo,
 - 20 % en peso de isopropanol
- la dispersión orgánica de partículas de dióxido de titanio según el ejemplo 1 diluida y que presenta las características siguientes:
 - 20 · contenido másico en partículas: 10 %
 - partículas de tamaño: 45 nm, medidas por MET,
 - tamaño de los cristallitos: 5 nm,
 - fase cristalina: anatasa superior al 80 %
 - 25 · fase líquida: etilenglicol.

La formulación y la dispersión orgánica están en proporciones relativas tales que el contenido en partículas de dióxido de titanio en la dispersión A está ajustado de manera que se obtenga un contenido de 25 % en peso de dióxido de titanio procedente de las partículas en el revestimiento una vez depositado (masa de TiO₂ procedente de las partículas/masa total de los óxidos en el revestimiento suponiendo que es total la descomposición de los compuestos organometálicos de la dispersión A en óxidos).

35 Tan pronto como el sustrato (1) ha llegado a la temperatura deseada en el horno, es decir alrededor de 500°C, pasa delante del tubo que proyecta a temperatura ambiente la mezcla indicada con ayuda de aire comprimido.

40 Se obtiene entonces una capa de dióxido de titanio de aproximadamente 90 nm de espesor, controlándose el espesor de la capa por la velocidad de paso del sustrato (1) por delante del tubo y/o la temperatura del dicho sustrato. La capa está parcialmente cristalizada bajo la forma de anatasa.

45 Este revestimiento contiene a la vez dióxido de titanio procedente de la descomposición de los compuestos organometálicos y partículas de dióxido de titanio de la dispersión, desempeñando el primero, de alguna manera, el papel de aglutinante mineral en relación con el segundo. La capa presenta un comportamiento mecánico excelente.

El índice de refracción es 2,3.

Ejemplo 4

50 Se repite el ejemplo 3, con la variante de que el sustrato (1) incluye una delgada de capa (2) de óxido de estaño dopado con flúor SnO₂:F con la intención de constituir una capa estática y/o de baja emisividad y/o que atenúe el color especialmente en reflexión.

55 Esta capa se obtiene por pirólisis de polvo a partir de difluoruro de dibutilestano DBTF. También se puede obtener de manera conocida por pirólisis en fase líquida o vapor, como por ejemplo se describe en la solicitud de patente EP-A-0648196. En fase vapor, se puede utilizar especialmente una mezcla de monobutil tricloruro de estaño y un precursor fluorado asociado eventualmente a un oxidante suave de tipo H₂O.

60 Esta delgada capa presenta un espesor de 73 nm, un índice de 1,9 y una resistencia por sección cuadrada de 50 ohmios/sección cuadrada.

ES 2 155 941 T3

Este sustrato, tratado de la misma forma que en el ejemplo 3 y montado en doble vidrio de manera que el revestimiento (3) esté en la cara 1 (con otro sustrato no revestido pero de la misma naturaleza y dimensiones que el sustrato (1)) por medio de una lámina de aire de 12 nm, presenta un valor de pureza de color en reflexión (en los dorados) de 3,6%, y de 1,1% en transmisión.

5

El sustrato del ejemplo 3, montado de la misma manera, presenta un valor de pureza de color en reflexión (en los dorados) de 26%, y de 6,8% en transmisión.

10

15

La subcapa de $\text{SnO}_2\text{:F}$ tiene una influencia favorable sobre la colorimetría del sustrato, haciendo mucho más “neutra” su coloración, tanto en transmisión como en reflexión, coloración provocada por la presencia del revestimiento (3) de dióxido de titanio, que presenta un índice de refracción relativamente elevado. Además, esta subcapa disminuye la difusión de los elementos alcalinos en la capa fotocatalítica de TiO_2 . La actividad fotocatalítica queda, por tanto, mejorada. A pesar de la presencia de una cantidad elevada de partículas en el revestimiento, la falta de transparencia es muy inferior a 1%. Se define la falta de transparencia por la relación entre la transmisión luminosa difractada y la transmisión luminosa total del sustrato a 560 nm.

Ejemplo 5

20

Se repite el ejemplo 3, con la diferencia de que el sustrato (1) incluye una delgada capa (2) a base de oxicarbono de silicio para constituir una barrera a la difusión de los elementos alcalinos y/o una capa que atenúa la reflexión luminosa.

25

Esta capa se obtiene por CVD a partir de una mezcla de SiH_4 y etileno en dilución en nitrógeno, como se describe en la solicitud de patente EP-A-0 518 755. Esta capa es especialmente eficaz para evitar la tendencia a la difusión de los cationes alcalinos (Na^+ , K^+) y de los alcalinotérreos (Ca^{2+}) procedentes del sustrato (1) hacia el revestimiento (3).

Esta delgada capa presenta un espesor de 50 nm, un índice de 1,75.

30

Al tener, como $\text{SnO}_2\text{:F}$, un índice de refracción intermedio entre el del sustrato de base (1) (1,52) y el del revestimiento (3) (2,3), dicha capa permite también atenuar la intensidad de la coloración del sustrato tanto en transmisión como en reflexión, y disminuir globalmente el valor de la reflexión luminosa R_L de dicho sustrato.

35

Además, la subcapa de base oxicarbono de silicio constituye una barrera eficaz a la difusión de los cationes alcalinos, y por tanto se mejora notablemente la actividad fotocatalítica del revestimiento.

Ejemplo 6

40

Se repite el ejemplo 3, con la diferencia de que el revestimiento (3) se deposita con ayuda de una dispersión B que se compone de:

- una formulación a base de tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OEt})_4$ diluido en etanol a razón de 0,1 mol por litro de etanol,

45

- la dispersión orgánica de partículas de dióxido de titanio del ejemplo 1.

50

La formulación y la dispersión orgánica están en proporciones relativas tales que el contenido en partículas de dióxido de titanio en la dispersión B se ajusta de manera que se obtenga un contenido de 80% en peso de dióxido de titanio en el revestimiento una vez depositado (masa de TiO_2 procedente de las partículas/masa de TiO_2 de las partículas + masa de SiO_2 obtenido por descomposición del $\text{Si}(\text{OEt})_4$ suponiendo que la descomposición sea total).

55

En cuanto el sustrato (1) ha adquirido la temperatura deseada en el horno, es decir alrededor de 200°C, este pasa por delante del tubo que proyecta a temperatura ambiente la dispersión B con ayuda de aire comprimido.

Se obtiene entonces una capa mixta de partículas de TiO_2 procedentes de la dispersión, unidas entre ellas y al sustrato por el SiO_2 procedente de la descomposición del compuesto organometálico. El revestimiento tiene un espesor de alrededor de 50 nm, y está cristalizado en 65% en la forma anatasa.

60

La capa presenta una actividad fotocatalítica elevada gracias a la gran superficie específica desarrollada por las partículas de TiO_2 ($>250\text{m}^2/\text{g}$). Además el aglutinante SiO_2 desempeña el papel de una barrera a los elementos alcalinos especialmente eficaz en la interfase sustrato/partícula.

ES 2 155 941 T3

Finalmente, el índice de refracción es muy inferior a una capa de TiO_2 macizo, gracias a la presencia de SiO_2 y a su elevada porosidad. Este índice es inferior a 1,6. El valor de la reflexión luminosa R_L del sustrato queda, por tanto, disminuido.

5 Ejemplo 7

Se repite el ejemplo 6, con la diferencia de que la dispersión B contiene partículas de dióxido de titanio dopado con niobio al 0,1 % según el ejemplo 2.

10 La capa presenta una actividad fotocatalítica todavía más elevada.

Ejemplo 8

15 *Deposición de la dispersión del ejemplo 1 por “dip coating”*

Este ejemplo utiliza la técnica denominada sol-gel que emplea un sistema de deposición por “inmersión” o “*dip coating*” cuyo principio puede verse en la figura 2: se trata de sumergir el sustrato (1) en la solución líquida (4) que contiene la dispersión, y después en extraer el sustrato (1) a velocidad controlada con ayuda de un medio motor (5), de manera que la elección de la velocidad de extracción permite ajustar el espesor de la dispersión depositada en la superficie de las dos caras del sustrato y, de hecho, el espesor de los revestimientos depositados, después del tratamiento térmico de este último para a la vez evaporar el disolvente y descomponer los precursores de los óxidos metálicos.

25 El revestimiento (3) se deposita con ayuda de una dispersión A o B, tal como se definió en los ejemplos 3, 6 ó 7. También se emplea una dispersión orgánica C que se compone de:

- 30 - una formulación a base de tetrabutoxido de titanio $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ estabilizado con dietanolamina DEA en una proporción molar 1:1, y diluido en etanol a razón de 2 moles de tetrabutoxido por litro de etanol,
- una dispersión de partículas de dióxido de titanio según el ejemplo 1 que presenta las características siguientes:
 - 35 · contenido másico en partículas: 10 %,
 - partículas de tamaño 45 nm, medidas con MET,
 - tamaño de los cristalitas: 5 nm,
 - fase cristalina: anatasa superior al 80 %
 - 40 · fase líquida: etilenglicol.

La formulación y la dispersión orgánica están en proporciones relativas tales que el contenido en partículas de dióxido de titanio en la dispersión C está ajustado de manera que se obtenga un contenido de 80 % en peso de dióxido de titanio procedente de las partículas en el revestimiento una vez depositado (masa de TiO_2 procedente de las partículas/masa total de los óxidos en el revestimiento suponiendo que la descomposición de los compuestos organometálicos de la dispersión C en óxidos es total).

Después de la inmersión de los sustratos (1) que incluyen las capas delgadas (2) a base de oxycarburo de silicio en las dispersiones A, B o C, los sustratos (1) se calientan 3 horas a 550°C con una progresiva subida de temperatura.

50 Se obtiene, en los tres casos, sobre cada una de las caras un revestimiento (3) de dióxido de titanio muy cristalizado la forma anatasa. Las proporciones de cristalización en anatasa son comparables a los ejemplos que utilizan una técnica de deposición por pirólisis, pero el tamaño de los cristalitas es superior gracias al tratamiento térmico prolongado. Como resultado aparece una mejor actividad fotocatalítica.

55 El revestimiento tiene un índice de refracción de como máximo 1,8.

60

ES 2 155 941 T3

Ejemplo 9

Deposición de la dispersión del ejemplo 1 por "cell coating"

5 Este ejemplo utiliza la técnica denominada "cell coating" cuyo principio puede verse en la Figura 3: se trata de formar una cavidad estrecha delimitada por dos caras sensiblemente paralelas (6), (7) y dos juntas (8), (9), estando constituida al menos una de estas caras (6), (7) por la cara del sustrato (1) a tratar. A continuación, se llena la cavidad con la dispersión (4) de forma controlada, de manera que se forme un menisco de humectación con ayuda de una bomba (10) por ejemplo peristáltica, dejando una
10 película de la dispersión (4) sobre la cara del sustrato (1) a medida que se retira la solución.

A continuación la cavidad se mantiene al menos el tiempo necesario para un secado. El endurecimiento de la película sobre el sustrato queda asegurado por medio de un tratamiento térmico como en los ejemplos precedentes.

15 El revestimiento (3) se deposita con la ayuda de las soluciones A, B o C, descritas en los ejemplos 3, 6 y 8.

20 Después de la inmersión del sustrato (1) que incluye las delgadas capas (2) a base de oxycarburo de silicio en las dispersiones A, B o C, se llevan a cabo los mismos tratamientos térmicos que en el ejemplo 8.

En los tres casos se obtiene un revestimiento (3) comparable a los revestimientos del ejemplo 8, aunque aquí ha sido tratada una sola cara de cada sustrato.

25 Ejemplo 10

Control de las propiedades de los sustratos obtenidos

Ensayo 1 de humectación

30 Consiste en depositar sobre el sustrato a evaluar una capa de un órganosilano y en irradiarla con rayos U.V.A. para degradarla por fotocatalisis. El órganosilano modifica las propiedades de humectación, y por tanto las medidas del ángulo de contacto con el agua del sustrato a lo largo de la irradiación indican el estado de degradación de la capa injertada. La velocidad de desaparición de esta capa está ligada a la
35 actividad fotocatalítica del sustrato.

El órganosilano incorporado es un triclorosilano: el octodeciltriclorosilano (OTS). Su incorporación se lleva a cabo por inmersión.

40 El aparato del ensayo está constituido por un carrusel que gira alrededor de 1 a 6 lámparas U.V.A. de baja presión. Las probetas a evaluar se colocan en el carrusel, con la cara a evaluar del lado de la radiación U.V.A. Según su posición y el número de lámpara encendidas, cada probeta recibe una radiación U.V.A. que varía desde $0,5 \text{ W/m}^2$ a 50 W/m^2 .

45 El tiempo entre cada medición del ángulo de contacto varía entre 20 min y 3 h, según la actividad fotocatalítica de la probeta considerada. Las medidas se efectúan con ayuda de un goniómetro.

Antes de la irradiación, los vidrios presentan un ángulo de aproximadamente 100° . Se considera que la capa está destruida tras la irradiación cuando el ángulo es inferior a 20° .

50 Cada probeta ensayada está caracterizada por la velocidad media de desaparición de la capa, dada en nanómetros por hora, es decir, el espesor de la capa de órganosilano depositada, dividido por la duración de irradiación que permite obtener una magnitud final inferior a 20° (tiempo de desaparición de la capa de órganosilano).

55 *Ensayo 2 del isobutano*

Consiste en controlar la degradación del gas isobutano puesto en contacto con un vidrio tratado según la invención.

60 Se introducen en un reactor el vidrio a ensayar y una cantidad de isobutano igual al 20% del volumen total del reactor.

ES 2 155 941 T3

El aparato del ensayo está constituido por un carrusel que gira alrededor de 1 a 6 lámparas U.V.A. de baja presión que presentan un máximo de emisión entre 300 y 400 nm. Los reactores que contienen los vidrios a evaluar se colocan en el carrusel, con la cara del vidrio a evaluar del lado de la radiación U.V.A. Según su posición y el número de lámparas encendidas, cada vidrio recibe una irradiación U.V.A. que puede llegar hasta 30 W/m².

La irradiación dura de 8 a 22 h.

Por medio de un cromatógrafo en fase gaseosa se mide a continuación el avance de la fotodescomposición del isobutano por seguimiento de la cantidad de O₂. Este avance se traduce con ayuda de la constante de velocidad de desaparición del O₂ en moles/h/cm².

Ensayo 3 del ácido palmítico

Consiste en depositar sobre el sustrato a evaluar una capa de ácido palmítico y en irradiarla con rayos U.V.A. con objeto de degradarla por fotocatalisis.

Se pulveriza sobre los vidrios a ensayar una solución clorofórmica de ácido palmítico al 8%. La cantidad de ácido palmítico depositada por 30 cm² de vidrio es 1,5 mg. A continuación los vidrios se introducen en un reactor estanco rodeado de 6 lámparas UV que presentan un máximo de emisión entre 300 y 400 nm. Los vidrios a ensayar así irradiados reciben una potencia de 10W/m². La irradiación dura como máximo 40 h.

A continuación los vidrios se retiran del reactor. Para valorar el ácido palmítico que permanece sobre los vidrios, estos últimos se lavan con una solución de ácido clorofórmico; la solución obtenida se valora por cromatografía en fase líquida para determinar el ácido palmítico que permanece.

Así se obtiene el tiempo necesario para la degradación total de 1,5 mg de ácido palmítico expresado en minutos.

La degradación del ácido palmítico puede también observarse visualmente por la disminución del empañamiento del vidrio inducido por la capa de ácido palmítico.

Ensayo 4 del anti-empañamiento

Consiste en observar las consecuencias de la fotocatalisis y de la estructura del revestimiento (proporción de grupos hidroxilo, porosidad, rugosidad) sobre la humectación. Si la superficie es fotorreactiva, las microcontaminaciones de compuestos de carbono que se depositan sobre el revestimiento se destruyen definitivamente, y la superficie es hidrófila y por tanto anti-empañamiento. También se puede llevar a cabo una evaluación cuantitativa calentando bruscamente el sustrato revestido que permanecía frío o sencillamente soplando sobre el sustrato, observando si aparece algún rastro de empañamiento y en caso afirmativo, en qué momento, y a continuación midiendo el tiempo necesario para la desaparición de dicho empañamiento

Ensayo 5 de los ángulos de contacto

Se trata de evaluar la hidrofilia y oleofilia de la superficie del revestimiento (3), comparándolas con las de la superficie de un vidrio sin tratar, midiendo los ángulos de contacto de una gota de agua y de una gota de DOP (ftalato de dioctilo) en sus superficies. La medida se determina después de haber dejado los sustratos una semana en la atmósfera ambiente bajo iluminación natural y en la oscuridad, y tras haberlos sometido durante 20 minutos a una radiación UVA.

ES 2 155 941 T3

Resultados de los ensayos fotocatalíticos

5	Sustrato	Ensayo de humectación a 1,8 W/m ² UVA (en nm/h)	Ensayo de isobutano 30 W/m ² UVA (en moles O ₂ /h/cm ²)	Ensayo de ácido palmítico 10 W/m ² UVA (en min)
	Ejemplo 3	0,1	10 ⁻⁸	>1000
10	Ejemplo 4	0,3	2.10 ⁻⁸	>1000
	Ejemplo 5	3	10 ⁻⁷	800
15	Ejemplo 6	4	10 ⁻⁷	730
	Ejemplo 7	6	10 ⁻⁷	620
20	Ejemplos 8 y 9	dispersión A	5	10 ⁻⁷
		dispersión B	10	2.10 ⁻⁷
25		dispersión C	20	2.10 ⁻⁷

Resultados del ensayo 4: en todos los sustratos de los ejemplos 3 a 9, no aparece ningún empañamiento.

Resultados del ensayo 5: en todos los sustratos de los ejemplos 3 a 9, el ángulo de contacto con agua
30 y con DOP es inferior a 5° después de 20 min de exposición a los UVA.

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Sustrato (1) provisto sobre al menos una parte de una de sus caras de un revestimiento (3) con propiedad fotocatalítica, a base de dióxido de titanio al menos parcialmente cristalizado e incorporado a dicho revestimiento en parte en forma de partículas mayoritariamente cristalizadas bajo la forma cristalina anatasa, estando incorporadas dichas partículas en el revestimiento (3) con ayuda de un aglutinante mineral, en forma de un óxido o de una mezcla de óxidos, amorfo o parcialmente cristalizado.
2. Sustrato (1) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamaño de las partículas está comprendido entre 5 y 80 nm.
3. Sustrato (1) según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el revestimiento (3) presenta un índice de refracción comprendido entre 1,40 y 2,35, preferiblemente comprendido entre 1,6 y 2,3.
4. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el óxido(s) del aglutinante mineral se eligen entre óxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de circonio y óxido de aluminio.
5. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio incluyen en su red cristalina iones metálicos elegidos entre hierro, cobre, rutenio, cerio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel y vanadio.
6. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio están recubiertas al menos en parte por una capa de óxidos o de sales metálicas, eligiéndose el metal entre hierro, cobre, rutenio, cerio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel, vanadio, wolframio, estaño, circonio, cadmio y cinc.
7. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio están recubiertas al menos en parte por una capa de metal elegido entre platino, plata o rodio.
8. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el revestimiento (3) incluye partículas aditivas a base de cadmio, estaño, wolframio, cinc, cerio o circonio.
9. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el espesor del revestimiento (3) está comprendido entre 5 nm y 1 micrómetro, preferiblemente entre 5 nm y 100 nm.
10. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es a base de vidrio, cerámica o vitrocerámica.
11. Sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque tiene dispuesta sobre el revestimiento (3) a base de dióxido de titanio al menos una delgada capa (2) con función antiestática, térmica, óptica, o que constituye una barrera para la migración de los elementos alcalinos que proceden del sustrato.
12. Sustrato (1) según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la delgada capa (2) con función antiestática, eventualmente con polarización controlada, y/o térmica, y/o óptica es a base de material conductor de tipo metal o de tipo óxido metálico dopado, tal como óxido de indio dopado con estaño ITO, óxido de estaño dopado con un halógeno de tipo flúor $\text{SnO}_2:\text{F}$, u óxido de cinc dopado con indio $\text{ZnO}:\text{In}$, con flúor $\text{ZnO}:\text{F}$, con aluminio $\text{ZnO}:\text{Al}$ o con estaño $\text{ZnO}:\text{Sn}$.
13. Sustrato (1) según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la delgada capa (2) con función óptica es a base de un óxido o de una mezcla de óxidos cuyo índice de refracción es intermedio entre el del revestimiento (3) y el del sustrato (1), especialmente elegido(s) entre los óxidos siguientes: Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , oxocarburo u oxinitruro de silicio.
14. Sustrato (1) según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la delgada capa (2) con función de barrera para los elementos alcalinos es a base de óxido, de nitruro, de oxinitruro o de oxocarburo de silicio, de óxido de aluminio que contenga flúor $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$, o de nitruro de aluminio.
15. Sustrato (1) según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el revestimiento (3) constituye la última capa de un apilamiento de capas anti-reflectantes.

ES 2 155 941 T3

16. Acristalamiento monolítico múltiple, de tipo doble acristalamiento o en hojas, que incluye el sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5 17. Utilización del sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de los acristalamientos “auto-limpiantes”, anti-empañamiento y/o antisuciedad, especialmente acristalamientos para la construcción de tipo doble acristalamiento, acristalamientos para vehículos de tipo parabrisas, ventanillas traseras o laterales de automóviles, trenes, aviones, o acristalamientos utilitarios como cristales para acuarios, escaparates, invernaderos, para mobiliario de interior, mobiliario urbano, o espejos, pantallas de televisión y acristalamientos de absorción variable controlados eléctricamente.

18. Procedimiento de obtención del sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque se deposita el revestimiento (3), por pirólisis en fase líquida, a partir de una dispersión que incluye al menos un compuesto organometálico y partículas de dióxido de titanio, presentando 15 dichas partículas las características de las partículas incorporadas al revestimiento (3) final.

19. Procedimiento de obtención del sustrato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque se deposita el revestimiento (3), por una técnica de sol-gel, con un modo de deposición de tipo inmersión, “*cell coating*”, recubrimiento laminar o “*spray coating*”, a partir de una 20 dispersión que incluye al menos un compuesto organometálico y partículas de dióxido de titanio, cuyas partículas presentan las características de las partículas incorporadas al revestimiento (3) final.

20. Procedimiento según la reivindicación 18 o 19, **caracterizado** porque se utiliza una dispersión tal que la relación de la masa de los compuestos organometálicos expresados como óxidos metálicos (MO_x) referida al peso de TiO_2 aportado por las partículas y compuestos organometálicos expresados como 25 óxidos metálicos (MO_x) está comprendida entre 5 y 80%.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** porque los compuestos organometálicos son a base de titanio o de silicio.

30 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 21, **caracterizado** porque se deposita el revestimiento (3) en al menos dos etapas sucesivas.

23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 22, **caracterizado** porque se somete al 35 revestimiento (3), después de la deposición, al menos a un tratamiento térmico de tipo recocido.

24. Dispersión orgánica, **caracterizada** porque incluye:

- 40 - partículas de dióxido de titanio de tamaño comprendido entre 5 y 80 nm, monodispersas y mayoritariamente bajo la forma cristalina anatasa,
- al menos un compuesto organometálico,
- y al menos un disolvente orgánico, que preferiblemente presenta un calor latente de vaporización inferior al del agua.

45 25. Dispersión según la reivindicación 24, **caracterizada** porque el disolvente orgánico se elige entre alcoholes y en particular glicoles y ésteres, tales como acetato de etilo.

26. Dispersión según la reivindicación 24 o 25, **caracterizada** porque las partículas de dióxido de 50 titanio provienen de un procedimiento de preparación en solución.

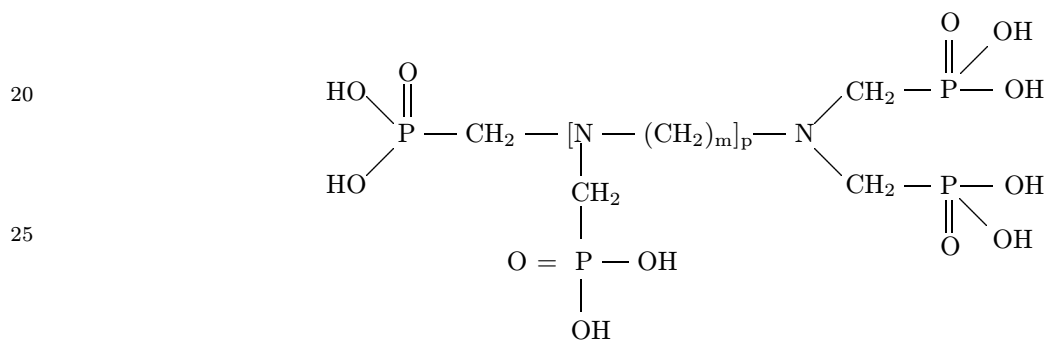
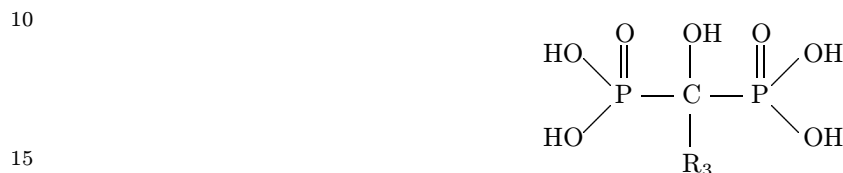
27. Dispersión según la reivindicación 26, **caracterizada** porque las partículas de dióxido de titanio provienen del procedimiento que consiste en hidrolizar al menos un compuesto de titanio A en presencia de al menos un compuesto B elegido entre:

55 (i) ácidos que tienen:

- sea un grupo carboxilo y al menos dos grupos hidroxilos y/o aminos,
- sea al menos dos grupos carboxilos y al menos un grupo hidroxilo y/o amino.

60

(ii) los ácidos fosfóricos orgánicos con las fórmulas siguientes:



en las que, n y m son números enteros comprendidos entre 1 y 6, p es un número entero comprendido entre 0 y 5, R₁, R₂, R₃ idénticos o diferentes representan un grupo hidroxilo, amino, aralquilo, arilo, alquilo o hidrógeno,

(iii) compuestos capaces de liberar iones sulfato en medio ácido, y

(iv) sales de los ácidos descritos más arriba,

y en presencia de gérmenes de dióxido de titanio de tipo anatasa que presentan un tamaño de como máximo 5 nm y en una relación ponderal expresada en TiO₂ presente en los gérmenes/titanio presente antes de la introducción de los gérmenes en el medio de la hidrólisis, expresado en TiO₂ comprendido entre 0,01% y 3%.

28. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 26 ó 27, **caracterizada** porque las partículas son porosas.

29. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, **caracterizada** porque incluye también al menos un compuesto organometálico a base de un metal elegido entre titanio, silicio, estaño, circonio o aluminio.

30. Dispersión según la reivindicación 29, **caracterizada** porque el compuesto organometálico es un compuesto de fórmula general M(OR)₄ en la que M representa el metal elegido entre titanio, silicio, estaño, circonio o aluminio, y R un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, alqueno, alquino, un radical acetilacetato o uno de sus derivados, un radical amino o uno de sus derivados o un glicolato.

31. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, **caracterizada** porque la proporción de los compuestos organometálicos es tal que la relación de la masa de estos compuestos expresados en óxidos metálicos (MO_x) referida al peso de TiO₂ aportado por las partículas y los compuestos organometálicos expresados en óxidos metálicos (MO_x) está comprendida entre 5 y 80%.

ES 2 155 941 T3

32. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, **caracterizada** porque incluye partículas de aditivos a base de compuestos metálicos elegidos entre cadmio, estaño, wolframio, cinc, cerio o circonio.

5 33. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 32, **caracterizada** porque al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio de la dispersión están dopadas en su red cristalina por iones metálicos elegidos entre hierro, cobre, rutenio, cerio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel y vanadio.

10 34. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 33, **caracterizada** porque al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio de la dispersión están recubiertas al menos en parte por una capa de óxidos o de sales metálicas, eligiéndose el metal entre hierro, cobre, rutenio, cerio, molibdeno, bismuto, tántalo, niobio, cobalto, níquel, vanadio, wolframio, estaño, circonio, cadmio y cinc.

15 35. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 34, **caracterizada** porque al menos una parte de las partículas de dióxido de titanio de la dispersión están recubiertas al menos en parte por un catalizador, especialmente por una capa de metal elegido entre platino, plata o rodio.

20 36. Utilización de una dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 35, en un procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 23.

25

30

35

40

45

50

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

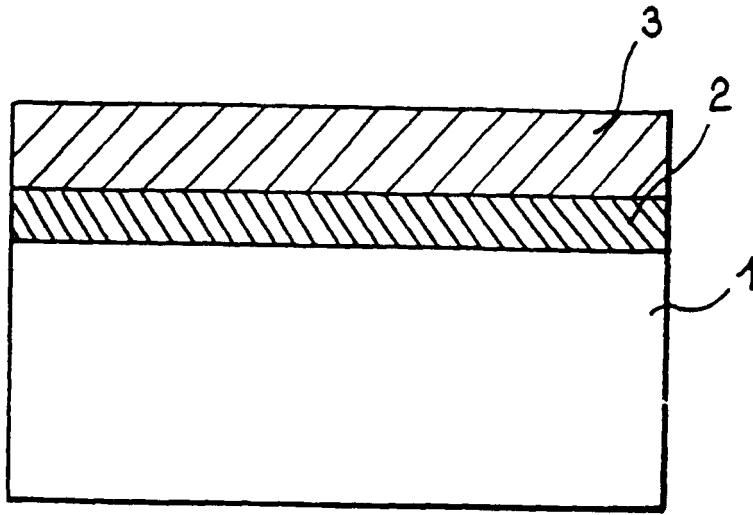


FIG. 1

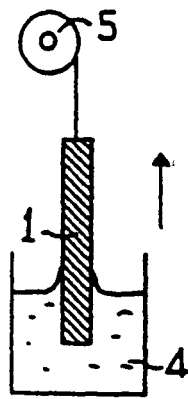


FIG. 2

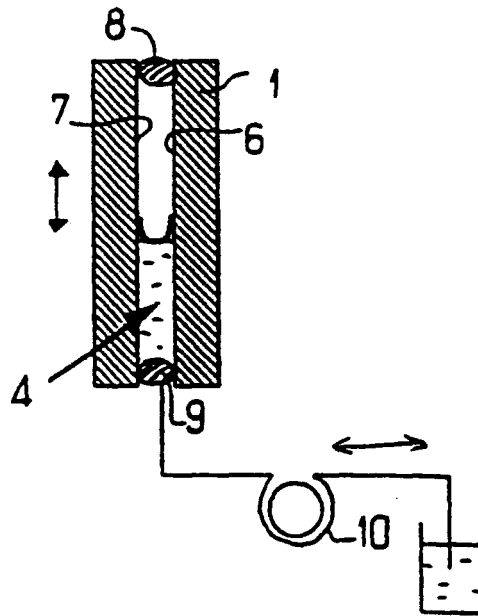


FIG. 3

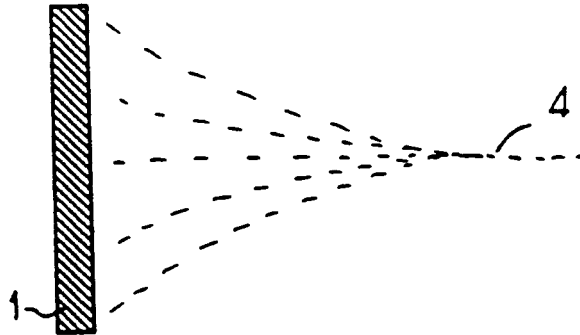


FIG. 4

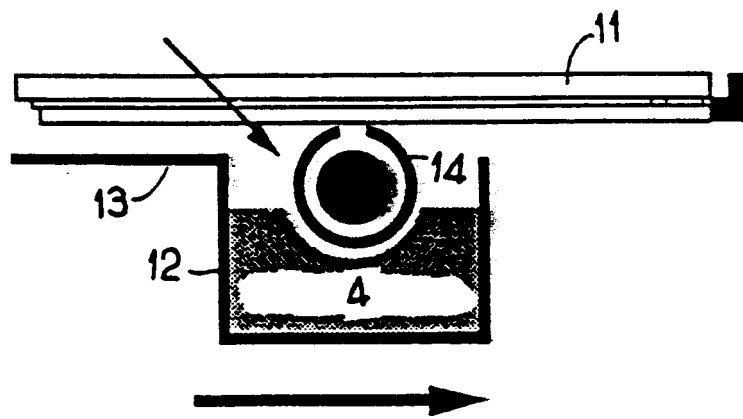


FIG. 5