(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 334 542**

(21) Número de solicitud: 200802175

(51) Int. Cl.:
C23C 18/12 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación: **22.07.2008**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2010**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **11.03.2010**

(71) Solicitante/s: **Universidad Carlos III de Madrid**
Parque Científico de Leganés Tecnológico
Avda. del Mar Mediterráneo, 22
28911 Leganés, Madrid, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

(72) Inventor/es: **Sánchez Majado, Sagrario;**
Jiménez Morales, Antonia;
Torralba Castelló, José Manuel y
Galván Sierra, Juan Carlos

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

(54) Título: **Recubrimiento sol-gel con nanopartículas de titania para la protección de un sustrato y procedimiento para su obtención.**

(57) Resumen:
Recubrimiento sol-gel con nanopartículas de titania para la protección de un sustrato y procedimiento para su obtención.
La invención define un recubrimiento sol-gel aplicado a un sustrato constituido por una red polisiloxánica obtenida a partir de un compuesto organosilano que comprende nanopartículas de titania embebidas en la red y obtenidas *in-situ* a partir de un alcóxido de titanio, en el que la relación molar titanio: silicio está comprendida en el intervalo de 1:3 a 1:5. Este recubrimiento sol-gel presenta un menor espesor, actúa como eficaz barrera de protección del sustrato contra la luz ultravioleta y la corrosión y presenta, además, mejores propiedades mecánicas. Asimismo, la invención define un procedimiento para la preparación de dicho recubrimiento.

ES 2 334 542 A1

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento sol-gel con nanopartículas de titania para la protección de un sustrato y procedimiento para su obtención.

Campo de la invención

La invención se refiere al campo de los recubrimientos sol-gel sobre sustratos que se desean proteger frente a la degradación debida a la radiación ultravioleta así como frente a la corrosión ocasionada por diversos factores medioambientales. En particular, la invención se refiere a un recubrimiento sol-gel que comprende nanopartículas cerámicas de titania integradas en una red polimérica derivada de un compuesto organosilano con una relación molar titanio:silicio determinada.

Antecedentes de la invención

Como es bien conocido en el estado de la técnica, para la protección de diversos materiales se han empleado recubrimientos cerámicos, particularmente de alúmina (Al_2O_3) y titania (TiO_2), debido a que son más resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste que las aleaciones metálicas. La corrosión de aleaciones metálicas se produce por el contacto con un medio acuoso electrolítico, por lo que la aplicación de un recubrimiento cerámico sobre el metal base actúa como una barrera física que impide el contacto entre el material metálico y el medio agresivo de exposición. Además, los recubrimientos de titania poseen una ventaja adicional en términos de protección frente a la corrosión ya que ofrecen protección catódica al metal base en condiciones de iluminación.

Dichos recubrimientos cerámicos pueden obtenerse mediante la técnica de sol-gel. Así, Giannelis *et al*. describen en la patente US 5,219,611, 1993, un recubrimiento de titania (TiO_2) poroso obtenido a temperaturas de 400-900ºC que presenta una densidad teórica en torno al 80% y elevados índices de refracción, por lo que es útil en aplicaciones ópticas. Igualmente, Atik *et al*. (Atik *et al*., "Sol-gel thin films for corrosion protection", *Ceramics International* 21 (1995) 403-406) describen recubrimientos cerámicos obtenidos a 800ºC de composición ZrO_2, $70SiO_2$-$30TiO_2$ y $75SiO_2$-$25Al_2O_3$, que prolongan la vida en servicio de un acero en medios ácidos y en soluciones salinas. Asimismo, en la patente GB 2425976 de Wang *et al*., 2006, se describe un recubrimiento sol-gel de un óxido metálico sobre el que deposita una capa de óxidos del tipo Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, BeO, SrO, BaO, CoO, NiO, ZnO, PbO, CaO, MgO, CeO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Y_2O_3, Sc_2O_3, HfO_2 y La_2O_3 que se somete a un tratamiento térmico final a una temperatura de 200 a 1000ºC y que tiene aplicación como protección frente a corrosión y desgaste. Por otro lado, Shen *et al*. describen una capa cerámica de TiO_2 obtenida a 450ºC sobre aceros inoxidables para protección ambiental (Shen *et al*., "Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films* 489 (2005) 130-136); así como un recubrimiento cerámico puramente inorgánico integrado totalmente por nanopartículas de TiO_2 que es sometido posteriormente a un tratamiento hidrotérmico a 450ºC para eliminar las grietas causadas durante el proceso de producción de la película protectora (Shen *et al*., "Study of the hydrophobic nano-TiO_2 coating and its properties for corrosion protection of metals", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5083-5089). Por otro lado, Lamaka *et al*. (Lamaka *et al*., "Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability", *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 127-135) y Shchukin *et al*. (WO 2007/104457) destacan la ventaja de incorporar compuestos inhibidores de la corrosión, tales como benzotriazol o nitrato de cerio, a recubrimientos cerámicos sol-gel que facilitan su progresiva liberación aumentado su eficacia inhibidora con el tiempo de exposición al medio agresivo.

Sin embargo, la acción protectora de los recubrimientos cerámicos está limitada por las grietas que presentan dichos recubrimientos como consecuencia de las altas temperaturas empleadas en su proceso de obtención. El agua y los iones agresivos presentes en el medio de exposición atraviesan fácilmente el recubrimiento cerámico a través de dichas grietas llegando a la superficie del metal y formando productos de corrosión. Todo ello provoca la pérdida de adherencia recubrimiento/metal ocasionando el fallo del recubrimiento protector por deslaminación.

Los recubrimientos sol-gel poliméricos obtenidos mediante la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos constituyen otra de las alternativas para la protección frente a la corrosión de aleaciones metálicas ya que estos recubrimientos presentan una elevada adherencia al substrato metálico mediante la formación de enlaces covalentes metal-recubrimiento. Así, Twite *et al*. (Twite *et al*., "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 91-100) describen el uso de recubrimientos poliméricos sol-gel como barreras físicas de protección contra la corrosión metálica, entre otras alternativas al uso de cromatos, que se pueden aplicar como capa intermedia para promover la adherencia entre el sustrato metálico y el resto de pinturas orgánicas de aplicación superior que pueden integrar el sistema de protección. Por su parte, Metroke *et al*. (Metroke *et al*., "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials - a review", *Progress in Organic Coatings 41* (2001) 233-238) describen recubrimientos delgados poliméricos obtenidos por el método sol-gel a partir de alcóxidos metálicos (silanos principalmente) que constituyen una alternativa medio-ambientalmente aceptable para el tratamiento de superficies metálicas frente a la corrosión, y que presentan una elevada adherencia y permiten la fácil incorporación a la red polimérica de compuestos inhibidores que se liberan desde la red hasta el sustrato metálico para su protección. Asimismo, Wang *et al*. (GB 2425975, 2006) describen un recubrimiento sol-gel organo-inorgánico sobre un sustrato metálico que comprende una primera capa que comprende, a su vez, un agente de curado (trietilamina, dietilentriamina y/o tetraetilen-pentamina) a la que se le pueden adicionar nanopartículas de compuestos tal como Al_2O_3; y una segunda capa que comprende un híbrido ormosil (tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y/o 3-glicidoxipropil-metoxisi-

lano). Dicho recubrimiento constituye una barrera densa y de elevado espesor gracias al cual actúa como protección frente a la corrosión de aleaciones de aluminio, aceros al carbono, aceros inoxidables y aceros galvanizados.

Los recubrimientos poliméricos sol-gel, sin embargo, suelen presentar un cierto grado de porosidad ya que no alcanzan una densificación total en la red polimérica que los constituye, por lo que la protección frente a la corrosión que confieren es limitada.

Como alternativa, se han propuesto materiales intermedios entre los recubrimientos cerámicos y los poliméricos constituidos por nanopartículas cerámicas integradas en una red polimérica mediante el método de obtención sol-gel.

Así, Chung *et al*. (US 6,579,472, 2003) propone un recubrimiento polimérico de tipo silano que incluye nanopartículas de circonia (ZrO_2), en el que se incluye un compuesto con una funcionalidad borato, fosfato o zinc para mejorar las propiedades anticorrosión del mismo. Análogamente, Zheludkevich *et al*. (Zheludkevich *et al*., "Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors", *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 836-840) describen un recubrimiento polimérico de tipo silano que incluye nanopartículas de ZrO_2 dopadas previamente con un inhibidor de la corrosión (nitrato de cerio) que mejora la resistencia frente a la corrosión de los materiales metálicos sobre los que se aplica. Igualmente, Chen *et al*. (Chen *et al*., "Microstructure and properties of polyester-based polyurethane/titania hybrid films prepared by sol-gel process", *Polymer* 47 (2006) 1640-1648) incorporan partículas de TiO_2 en una red de poliuretano, observando un aumento de la resistencia frente a abrasión, dureza, estabilidad térmica y absorción UV. Estos recubrimientos, sin embargo, presentan la desventaja del uso de compuestos altamente contaminantes como son los derivados de urea. Asimismo, Liaw *et al*. (Liaw *et al*., "Preparation and characterization of poly(imide siloxane) (PIS)/titania (TiO2) hybrid nanocomposites by sol-gel processes", *European Polymer Journal* 43 (2007) 2265-2278) obtienen por precipitación partículas de titania embebidas en una matriz polimérica de poli(imida siloxano), si bien indican que un aumento del contenido de estas partículas supone un aumento de la rigidez y, por tanto, de la fragilidad del material, es decir, un empeoramiento de las propiedades mecánicas del material, así como una disminución de la estabilidad térmica del mismo. Por otra parte, Le Blanc *et al*. (WO 2007/003828) proponen un recubrimiento sol-gel polimérico de tipo silano con nanopartículas de un compuesto organométalico que presenta un elevado espesor, de hasta 20 micrómetros, gracias al empleo de un catalizador (un ácido, una base, un glicol o etoxietanol) durante la preparación del mismo; confiriendo este espesor unas excelentes propiedades anticorrosión al recubrimiento. Asimismo, Poznyak *et al*. (Poznyak *et al*., "Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024", *Progress in Organic Coatings* 62(2) (2008) 226-235) describen recubrimientos sol-gel poliméricos que contienen partículas de ZrO_2 y TiO_2 sobre aleaciones de aluminio con espesores del orden de 1-2 micrómetros que les confieren unas buenas propiedades anticorrosión. En dicho estudio, sin embargo, no se ha estudiado la influencia del contenido en nanopartículas sobre las propiedades anticorrosivas del recubrimiento.

Continúa existiendo en el estado de la técnica, por tanto, la necesidad de recubrimientos sol-gel alternativos que comprendan nanopartículas cerámicas de titania integradas en una red polimérica que superen los inconvenientes del estado de la técnica.

Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que la inclusión de una proporción óptima de nanopartículas cerámicas de titania en recubrimientos poliméricos organo-inorgánicos sol-gel de tipo silano permite obtener recubrimientos con un espesor del orden de 1-2 μm que consisten en una red polisiloxánica continua, densa y sin grietas, en la que están embebidas las nanopartículas de titania que ejercen un efecto bloqueo aumentando la densificación del recubrimiento y combinando las excelentes propiedades de las nanopartículas cerámicas (durabilidad) con la flexibilidad y adaptabilidad al sustrato de la red polimérica. Dichos recubrimientos, además, protegen eficazmente al sustrato sobre el que se depositan de la degradación debida la exposición a la luz ultravioleta y de la corrosión medioambiental causada por el agua y otros agentes corrosivos presentes, por ejemplo, en ambientes marinos y aeronáuticos, sin necesidad de usar compuestos anticorrosión adicionales. Los recubrimientos así obtenidos presentan, al mismo tiempo, unas mejores propiedades mecánicas tal como una menor fragilidad o una dureza mayor y más homogénea, por ejemplo.

Por tanto, el recubrimiento sol-gel de la presente invención, que incluye un contenido óptimo de nanopartículas de titania del orden de un mol de titanio por 4 moles de silicio, presenta un menor espesor, actúa como eficaz barrera de protección del sustrato frente a la acción de la radiación ultravioleta y frente a su corrosión y presenta, además, mejores propiedades mecánicas. El recubrimiento sol-gel de la invención, por otra parte, se obtiene por un método versátil, sencillo y a baja temperatura (en torno a 100ºC).

Objeto de la invención

La presente invención, por tanto, tiene por objeto proporcionar un recubrimiento sol-gel aplicado a un sustrato constituido por una red polisiloxánica obtenida a partir de un compuesto organosilano que comprende nanopartículas de titania embebidas en la red y obtenidas *in-situ* a partir de un alcóxido de titanio, en el que la relación molar titanio:silicio está comprendida en el intervalo de 1:3 a 1:5.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de dicho recubrimiento sol-gel.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra el porcentaje en volumen de agua absorbida por el recubrimiento sol-gel de la invención (1:4) frente a dos recubrimientos sol-gel comparativos (con distinta relación molar Ti:Si) en función del tiempo de inmersión de las muestras recubiertas en solución acuosa agresiva de NaCl.

La figura 2 muestra los ángulos de contacto de una gota de agua sobre la superficie del recubrimiento sol-gel de la invención (1:4) y de dos recubrimientos sol-gel comparativos en función del tiempo de inmersión en la disolución agresiva de NaCl.

La figura 3 muestra el aspecto superficial de las aleaciones recubiertas con el recubrimiento sol-gel de la invención (1:4) y dos recubrimientos sol-gel comparativos después de 14 días de inmersión en NaCl.

La figura 4 muestra los espectros de absorción UV-Vis de muestras de vidrio recubiertas con el recubrimiento sol-gel de la invención (1:4) y dos recubrimientos sol-gel comparativos.

La figura 5 muestra la dureza y la profundidad de indentación sobre aleaciones de aluminio recubiertas con el recubrimiento sol-gel de la invención (1:4) y dos recubrimientos comparativos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un recubrimiento sol-gel aplicado a un sustrato constituido por una red polisiloxánica obtenida a partir de un compuesto organosilano que comprende nanopartículas de titania embebidas en la red y obtenidas *in-situ* a partir de un alcóxido de titanio, en el que la relación molar titanio:silicio está comprendida en el intervalo de 1:3 a 1:5, en adelante "recubrimiento sol-gel de la invención".

En una realización preferida del recubrimiento sol-gel de la invención, la relación molar titanio:silicio es de 1:4.

Esta proporción óptima de nanopartículas de titania (dióxido de titanio) aumenta las propiedades protectoras del recubrimiento basadas en el establecimiento de una barrera física entre el medio agresivo y el sustrato sobre el que se deposita. Efectivamente, la eficacia de una película sol-gel en la protección de un sustrato frente a la corrosión está directamente relacionada con el grado de densificación alcanzado en el recubrimiento después del proceso de curado o condensación sobre dicho sustrato. La incorporación de las nanopartículas de titania promueve esta densificación del recubrimiento mediante un efecto de "rellenado o bloqueo de huecos" aumentando, así, las propiedades barrera anticorrosivas del mismo.

La proporción molar entre el titanio y el silicio del recubrimiento sol-gel de la invención produce una densificación óptima del mismo sin llegar a afectar negativamente a sus propiedades mecánicas.

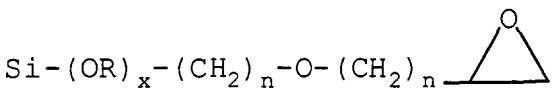
Las nanopartículas de titania embebidas en la red polisiloxánica del recubrimiento sol-gel de la invención presentan una distribución uniforme de tamaños que varía entre 100-500 nanómetros, no presentando ninguna de ellas un tamaño superior a 1 μm.

La inclusión de nanopartículas de titania en el recubrimiento sol-gel de la invención es especialmente ventajosa ya que, tal y como se ha indicado, estas son capaces de absorber radiación de tipo UV, consiguiendo proteger al substrato de la degradación que pueda experimentar por la exposición a la luz ultravioleta. Esta propiedad es de especial interés para el caso de los materiales que se utilizan en exteriores y que, por tanto, están sometidos a la acción de la luz solar. Por otro lado, la transmisión de la radiación visible del recubrimiento sol-gel de la invención es del 100% debido a la transparencia del mismo.

En el contexto de la invención el término "red polisiloxánica obtenida a partir de un compuesto organosilano" se refiere a una red o matriz polimérica derivada de la hidrólisis y condensación de un compuesto organosilano.

En una realización particular del recubrimiento de la invención, el compuesto organosilano es un epoxi-silano, un vinil-silano, un alquilamino-silano, un metacriloxi-silano, un tiol-silano, o una mezcla de los mismos.

En el contexto de la invención, el término "epoxi-silano" se refiere a un compuesto de fórmula:



en la que R = alquilo C_1-C_4; x = 1-3 y n = 1-4.

El término “vinil-silano” se refiere a un compuesto de fórmula:

$$Si\text{-}(OR)_x\text{-}(CH_2)_{n-1}\text{-}CH{=}CH_2,$$

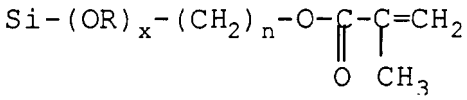
en la que R, x y n tienen los significados previamente mencionados.

El término “alquilamino-silano” se refiere a un compuesto de fórmula:

$$Si\text{-}(OR)_x\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH_2$$

en la que R, x y n tienen los significados previamente mencionados.

El término “metacriloxi-silano” se refiere a un compuesto de fórmula:



en la que R, x y n tienen los significados previamente mencionados.

Finalmente, el término “tiol-silano” se refiere a un compuesto de fórmula:

$$Si\text{-}(OR)_x\text{-}(CH_2)_n\text{-}SH$$

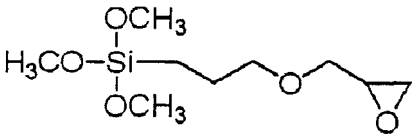
en la que R, x y n tienen los significados previamente mencionados.

Los epoxi-silanos debido a la presencia del grupo epoxi facilitan la posterior adherencia del recubrimiento sol-gel de la invención a capas de pintura orgánica de aplicación superficial, por reacción con los grupos amino típicamente empleados en la formulación de dichas pinturas. Asimismo, los vinil-silanos, debido al reducido volumen de este monómero, favorecen la densificación del recubrimiento final ya que su elevada movilidad le permite migrar aumentando la densificación en la estructura polimérica. Además, el doble enlace presente en el monómero posee naturaleza hidrofóbica por lo que potencia la repelencia a la entrada de agua y de agentes corrosivos a través del recubrimiento, constituyendo, igualmente, un sitio activo de reacción para la adhesión de capas de pintura superiores. En el caso de los tiol-silanos, los grupos tiol pueden reaccionar con los grupos vinilo que puedan estar presentes en la formulación de algunas pinturas orgánicas, para formar un enlace tioéter. En los alquilamino-silanos el grupo amino puede reaccionar con grupos epoxi presentes en pinturas, barnices y/o resinas. Por último, los metacriloxi-silanos poseen dobles enlaces y además un grupo funcional carbonilo que posibilita la unión con grupos funcionales de pinturas orgánicas.

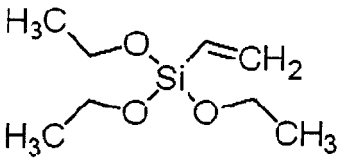
En una realización preferida del recubrimiento de la invención, el compuesto organosilano es glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxi-silano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, o una mezcla de los mismos.

En una realización aún más preferida del recubrimiento de la invención, el compuesto organosilano es glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, o una mezcla de los mismos.

El glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS o GLYMO) tiene la siguiente fórmula:



Asimismo, el viniltrietoxisilano (VTES) tiene la siguiente fórmula:



En una realización aún más preferida, el compuesto organosilano es una mezcla de GPTMS y VTES.

El recubrimiento sol-gel de la invención se aplica a un sustrato que puede ser metálico o no metálico. Así en una realización particular del recubrimiento sol-gel de la invención, el sustrato se selecciona entre un sustrato de vidrio y un sustrato metálico.

En general, el recubrimiento sol-gel de la invención se puede aplicar sobre la superficie de cualquier metal o aleación metálica que tenga la capacidad de pasivarse, es decir, de presentar de forma natural y espontánea, por contacto con el medio de exposición, una capa pasiva de óxido del metal base en su superficie, tal como, por ejemplo, aceros, o aleaciones de aluminio o titanio. Igualmente, se puede aplicar sobre soportes de vidrio ya que, en este caso, se dispone de una elevada población de grupos hidroxilo superficiales que reaccionarían con los grupos hidroxilo de la solución sol-gel dando lugar a una interfase continua y muy adherente. Así, el recubrimiento sol-gel de la invención aplicado sobre un sustrato de vidrio se plantea como una opción interesante para la protección frente a la degradación medioambiental de vidrieras artístico-históricas, ya que el recubrimiento es transparente y no modificaría su estética, ejerciendo un efecto de protección frente a agentes externos tales como la humedad y los cloruros presentes en zonas costeras, por ejemplo, así como frente a la acción de la radiación solar (rayos UV).

En una realización preferida, el sustrato es un sustrato metálico, ya sea un metal o una aleación metálica. En una realización aún más preferida, el sustrato es una aleación de aluminio. Dicha aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio porosa obtenida por la vía pulvimetalúrgica de prensado y sinterización de polvo metálico de la aleación de partida; o bien una aleación de aluminio obtenida por otros métodos de fabricación como son la forja o la extrusión.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para preparar el recubrimiento sol-gel previamente descrito, denominado en adelante “procedimiento de la invención”, que comprende las etapas de:

(a) preparar una disolución del compuesto organosilano hidrolizado;

(b) preparar una disolución de nanopartículas de titania en suspensión;

(c) mezclar las disoluciones preparadas en las etapas (a) y (b);

(d) aplicar sobre el sustrato la mezcla obtenida en (c); y

(e) someter a tratamiento térmico el sustrato recubierto con la mezcla obtenida en (c).

En la etapa (a), el compuesto organosilano seleccionado se disuelve en un disolvente del estado de la técnica conveniente, tal como, por ejemplo, isopropanol, etanol o metanol. A continuación, a esta disolución se le añade una cantidad estequiométrica de agua a un pH ácido adecuado del orden de 1 (obtenido mediante la adición de un ácido adecuado tal como, por ejemplo, ácido nítrico), y se agita la mezcla resultante durante un tiempo suficiente para que se produzca la completa hidrólisis de los grupos alcóxidos del compuesto organosilano de partida. Dicho tiempo de agitación será del orden de 90 minutos, no superando las 2 horas ya que se observa segregación de fases por precipitación (condensación) parcial del compuesto organosilano. De este modo se obtiene, una disolución del compuesto organosilano hidrolizado, designada como SOL 1.

Paralelamente, en la etapa (b), se parte de un precursor de las nanopartículas de titania adecuado que puede ser un alcóxido de titanio seleccionado por el experto, tal como, por ejemplo, isopropóxido de titanio (TIP), propóxido de titanio (IV), butóxido de titanio (IV), terc-butóxido de titanio (IV), epóxido de titanio (IV), metóxido de titanio (IV). Dicho precursor se disuelve en un disolvente del estado de la técnica conveniente, tal como, por ejemplo, isopropanol, etanol y metanol. Para ello, al disolvente se le añade un compuesto acomplejante adecuado del estado de la técnica tal como, por ejemplo, éster acetoacético, y a dicha mezcla se añade después, gota a gota, el compuesto precursor de las nanopartículas de titania. Igualmente, se puede emplear un alcóxido de titanio ya acomplejado tal como el diisopropóxido de titanio bis(acetilacetonato) (TYZOR®). El compuesto acomplejante es necesario para reducir la rápida velocidad de hidrólisis y condensación del precursor, que daría lugar a la formación de aglomerados de óxido de titanio indeseables ya que ejercerían un efecto negativo sobre las propiedades del recubrimiento final. De este modo, por tanto, se consigue la estabilización del precursor mediante agitación magnética en recipiente cerrado a fin

de evitar la reacción del mismo con la humedad del ambiente, y durante un tiempo adecuado del orden de 20 minutos. Posteriormente, se adiciona la cantidad de agua a un pH = 1 que es estequiométricamente necesaria para hidrolizar los grupos alcóxido del precursor y se procede a agitación magnética durante un tiempo adecuado de 30 minutos. Un tiempo de agitación superior a 30 minutos provoca la condensación del compuesto dando lugar a un gel que no se puede utilizar posteriormente ya que las cadenas del compuesto han reaccionado unas con otras imposibilitando su siguiente mezclado con la disolución del compuesto organosilano hidrolizado (SOL 1). Las etapas de estabilización e hidrólisis del precursor de las nanopartículas de titania son las etapas críticas del proceso de síntesis del recubrimiento, por lo que se debe seguir el protocolo previamente descrito para conseguir la obtención de un sol estable sin la formación de aglomerados de óxido de titanio. Se obtiene, así, una disolución de nanopartículas de titania en suspensión, designada como SOL 2.

En la etapa (c), la disolución del compuesto organosilano hidrolizado (SOL 1) y la disolución de nanopartículas de titania en suspensión (SOL 2), que se han preparado previamente, se mezclan en las proporciones en volumen adecuadas de modo que la relación molar Ti:Si sea la prevista para obtener un sol final (SOL 3). La mezcla de estas disoluciones SOL 1 y SOL 2 se realiza mediante agitación magnética durante un tiempo adecuado del orden de 30 minutos y, posteriormente, se deja en reposo durante algunas horas (entre 6-8 horas).

En la etapa (d) del procedimiento de la invención, la mezcla de disoluciones (SOL 3) se aplica sobre el sustrato deseado. Para ello, se puede emplear cualquier técnica de aplicación conocida por el experto, tal como inmersión, pulverización y centrifugado. En el caso de la técnica de inmersión, el sustrato se introduce en dicha mezcla de disoluciones a una velocidad constante de inmersión a fin de obtener un espesor homogéneo, empleando un dispositivo adecuado del estado de la técnica.

Finalmente, en la etapa (e) el sustrato así recubierto se somete a tratamiento térmico a fin de conseguir la densificación del recubrimiento y su condensación sobre el mismo.

Dicho tratamiento térmico se efectúa en un dispositivo adecuado, tal como una estufa, por ejemplo, a una temperatura y durante un tiempo adecuados para que se produzca el completo curado del recubrimiento.

Así, en una realización particular del procedimiento de la invención, el tratamiento térmico de la etapa (e) se efectúa a una temperatura de 100-140ºC durante un tiempo de 60-120 minutos. En una realización preferida, el tratamiento térmico de la etapa (e) se efectúa a una temperatura de 120ºC durante un tiempo de 60 minutos.

Tal y como se ha señalado previamente, el recubrimiento sol-gel de la invención es particularmente útil para proteger aleaciones de aluminio frente a la corrosión electroquímica provocada por la exposición del metal base a medios acuosos en presencia de cloruros tal como, por ejemplo, los representados por ambientes marinos y aeronáuticos. Por ello, los recubrimientos sol-gel de la invención pueden aplicarse sobre aleaciones de aluminio empleadas en el sector aeronáutico (componentes de avión) o sobre aleaciones de aluminio que, independientemente de su aplicación, vayan a estar expuestas a ambientes con presencia de cloruros (zonas costeras, aplicaciones marinas, etc.).

El siguiente ejemplo ilustra la invención y no debe ser considerado como limitativo del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Preparación de un recubrimiento sol-gel con una relación Ti:Si = 1:4 sobre una aleación de aluminio a partir de glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y viniltrietoxisilano (VTES) e isopropóxido de titanio (TIP)

Se disolvió una mezcla de 8 ml de GPTMS y 2 ml de VTES, comercializados por Sigma-Aldrich en 10 ml de isopropanol, y se añadieron después 2,46 ml de agua a pH = 1 con agitación magnética durante 90 min.

Por otro lado, se añadieron 3,26 ml de éster acetoacético comercializado por Sigma-Aldrich a 3,26 ml de isopropanol, y a dicha mezcla se añadieron después, gota a gota, 3,26 ml de TIP comercializado por Sigma-Aldrich. A continuación, se adicionaron 0,81 ml de agua a pH = 1 y se procedió a agitación magnética durante 30 min.

Ambas disoluciones se mezclaron con agitación magnética durante 30 min y, posteriormente, se dejó dicha mezcla en reposo durante unas 6-8 horas.

La mezcla así preparada se aplicó sobre una pieza de aluminio PM2124 mediante inmersión. Para ello se empleó un dispositivo ascensor que sumergía la pieza a una velocidad de bajada constante de aproximadamente 12 cm/minuto en un recipiente que contenía la mezcla. Trascurridos unos 30 segundos en dicha mezcla, la pieza era extraída a la misma velocidad.

Finalmente, la pieza recubierta se sometió a curado mediante calentamiento en estufa a 120ºC durante 1 h.

De este modo, se obtuvo un recubrimiento sol-gel de aproximadamente 1 μm de espesor que se caracterizó a continuación mediante técnicas electroquímicas, mecánicas y ópticas.

Asimismo, se prepararon dos recubrimientos sol-gel comparativos con una relación molar Ti:Si de 1:8 (bajo contenido de nanopartículas de titania) y 1:2 (alto contenido de nanopartículas de titania), respectivamente.

Para el recubrimiento comparativo 1:8, se añadieron 1,66 ml de éster acetoacético comercializado por Sigma-Aldrich a 1,66 ml de isopropanol, y a dicha mezcla se añadieron después, gota a gota, 1,66 ml de TIP comercializado por Sigma-Aldrich. A continuación, se adicionaron 0,40 ml de agua a pH = 1 y se procedió a agitación magnética durante 30 min. Dicha disolución se mezcló con una disolución de GPTMS y de VTES, preparada tal como se ha indicado previamente, con agitación durante 30 min y, posteriormente, se dejó en reposo durante unas 6-8 horas. La mezcla se aplicó sobre una pieza de aleación de aluminio PM2124 mediante inmersión y se sometió a calentamiento en estufa a 120ºC durante 1 h, tal y como se ha descrito.

Para el recubrimiento comparativo 1:4, se añadieron 6,66 ml de éster acetoacético comercializado por Sigma-Aldrich a 6,66 ml de isopropanol, y a dicha mezcla se añadieron después, gota a gota, 6,66 ml de TIP comercializado por Sigma-Aldrich. A continuación, se adicionaron 1,62 ml de agua a pH = 1 y se procedió a agitación magnética durante 30 min. Dicha disolución se mezcló con una disolución de GPTMS y de VTES, preparada tal como se ha indicado previamente, con agitación durante 30 min y, posteriormente, se dejó en reposo durante unas 6-8 horas. La mezcla se aplicó sobre una pieza de aleación de aluminio PM2124 mediante inmersión y se sometió a calentamiento en estufa a 120ºC durante 1 h, tal y como se ha descrito.

Igualmente, se preparó un recubrimiento sol-gel blanco sin nanopartículas de titania, para lo cual se disolvió una mezcla de 8 ml de GPTMS y 2 ml de VTES, comercializados por Sigma-Aldrich en 10 ml de isopropanol, y se añadieron después 2,46 ml de agua a pH = 1 con agitación magnética durante 90 min. Esta disolución se aplicó sobre una pieza de aleación de aluminio PM2124 mediante inmersión y se sometió a calentamiento en estufa a 120ºC durante 1 h, tal y como se ha descrito.

Una vez obtenidos estos recubrimientos, se procedió también a su caracterización.

Cantidad de agua absorbida por los recubrimientos

Se determinó la cantidad de agua absorbida por los recubrimientos previamente preparados mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada a la pieza de aleación de aluminio PM2124 recubierta. A partir de los espectros de impedancia obtenidos, se determinaron valores del parámetro capacidad del recubrimiento, que son proporcionales al porcentaje en volumen del agua absorbida que causa la corrosión de la superficie metálica, en función del tiempo de inmersión de la pieza en una disolución acuosa agresiva de cloruro sódico con una concentración de 3,56% en peso de NaCl.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1, en la que se observa un menor porcentaje de entrada de agua en el recubrimiento de la invención, que tiene un contenido de nanopartículas de titania óptimo (recubrimiento 1:4), durante el periodo de inmersión.

Ángulos de contacto desarrollados por una gota de agua destilada sobre la superficie de los recubrimientos

Se determinaron mediante la técnica de medida de ángulos de contacto. En esta técnica las piezas recubiertas se sitúan sobre un soporte y sobre su superficie se deposita una gota de agua destilada por medio de una jeringuilla. El valor del ángulo de contacto se mide a través del objetivo de una cámara fotográfica por la imagen magnificada del sistema gota/recubrimiento como el ángulo entre la línea base de la gota de agua y la tangente trazada sobre la superficie de la gota de agua.

En la Figura 2 se muestra el valor de los ángulos de contacto desarrollados por una gota de agua destilada sobre la superficie de los distintos recubrimientos formulados. El recubrimiento 1:4 presenta valores más altos de ángulo de contacto en función del tiempo de exposición al medio agresivo, lo que de nuevo indica que ha presentado una mayor repelencia a la entrada de agua. Estos resultados se pueden asociar con la mayor densificación del recubrimiento de la invención.

Aspecto superficial de los recubrimientos

Se determinó mediante observación fotográfica del aspecto superficial de los recubrimientos.

Así, en las fotografías correspondientes a la Figura 3 se puede observar el aspecto superficial de las aleaciones recubiertas después de 14 días de inmersión en la solución agresiva 3,56% NaCl. Los recubrimientos blanco (sin nanopartículas de titania) y 1:8 (con el contenido más bajo en nanopartículas) ofrecieron una menor protección al substrato metálico, ya que el agua y los iones agresivos atravesaron fácilmente estos recubrimientos hasta alcanzar la superficie metálica provocando la formación de productos de corrosión fácilmente visibles en las fotografías de la Figura 3. Sin embargo, los recubrimientos con un mayor contenido en titania (1:4 y 1:2) ofrecieron una mejor barrera a la entrada de agua y agentes corrosivos protegiendo de este modo al metal de la corrosión y presentando una superficie casi intacta.

Transmisión de radiación UV-Visible de los recubrimientos

Se determinó la transmisión de radiación UV-Visible de los recubrimientos anteriores, si bien aplicados sobre piezas de vidrio, mediante la técnica de Espectroscopía UV-Visible registrando la proporción de radiación transmitida en el rango de longitudes de onda 200-700 nm.

Los espectros UV-Vis obtenidos se muestran en la Figura 4. La transmisión de la radiación visible de todos los recubrimientos es del 100%, debido a su transparencia. Sin embargo, se ha observado que las nanopartículas de titania presentes en el recubrimiento son capaces de absorber radiación de tipo UV, siendo dicha absorción mayor con el aumento en el contenido de nanopartículas. De este modo, se consigue proteger al sustrato metálico de la degradación que puede experimentar por la exposición a luz UV. El recubrimiento blanco, sin nanopartículas, transmite el 100% de la radiación UV lo que indica que no es capaz de proteger a la aleación de dicha radiación.

Dureza de los recubrimientos

Se determinó la dureza de los recubrimientos previamente preparados mediante la técnica de nanoindentación.

En la Figura 5 se representan los valores de dureza medidos y la profundidad de penetración alcanzada para cada recubrimiento en función de la fuerza aplicada (entre 1000 y 8000 μN) a un indentador que actúa sobre la superficie del recubrimiento. En este sentido los recubrimientos blanco, 1:8 y 1:4 desarrollaron valores de dureza independientes de la profundidad de penetración del indentador y de la carga aplicada, sin embargo el recubrimiento con el contenido en titania más elevado (1:2) presentó valores de dureza que disminuían al aumentar la carga aplicada. Esta dependencia de los valores de dureza observada para el recubrimiento 1:2 se puede atribuir a una estructura más heterogénea provocada por el alto contenido en nanopartículas de titania. El recubrimiento blanco, es el más blando de los formulados con un menor valor de dureza de 0,06 GPa y una profundidad de penetración que aumenta rápidamente con la fuerza aplicada desde aproximadamente 500 hasta 1500 nm. El valor de dureza aumenta y la profundidad de penetración disminuye con la carga aplicada a medida que aumenta el contenido en nanopartículas del recubrimiento, obteniéndose valores medios de dureza entono a 0,2 GPa para el recubrimiento 1:8 y 0,4 GPa para el 1:4, y con una variación de profundidad de penetración del indentador situada entre 300-700 nm y 200-500 nm para los recubrimientos 1:8 y 1:4, respectivamente.

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos se puede concluir que existe un contenido óptimo de nanopartículas de titania, que se corresponde con la designación 1:4, cuya incorporación a la red polimérica sol-gel aumenta su densificación evitando la entrada de agua y otros agentes corrosivos a la interfase metal/recubrimiento y protegiendo de este modo al metal base de la corrosión.

Además el recubrimiento 1:4 constituye una mejora en las propiedades mecánicas ya que presenta un mayor valor de dureza homogéneo.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento sol-gel aplicado a un sustrato constituido por una red polisiloxánica obtenida a partir de un compuesto organosilano que comprende nanopartículas de titania embebidas en la red y obtenidas *in-situ* a partir de un alcóxido de titanio **caracterizado** porque la relación molar titanio:silicio está comprendida en el intervalo de 1:3 a 1:5.

2. Recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación molar titanio:silicio es de 1:4.

3. Recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto organosilano es un epoxi-silano, un vinil-silano, un alquilamino-silano, un metacriloxi-silano, un tiol-silano, o una mezcla de los mismos.

4. Recubrimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el compuesto organosilano es glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxi-silano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, o una mezcla de los mismos.

5. Recubrimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el compuesto organosilano es glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, o una mezcla de los mismos.

6. Recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el sustrato se selecciona entre un sustrato de vidrio y un sustrato metálico.

7. Recubrimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el sustrato es un sustrato metálico.

8. Recubrimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el sustrato metálico es una aleación de aluminio.

9. Procedimiento para la preparación de un recubrimiento sol-gel sobre un sustrato según las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque comprende las etapas de:

(a) preparar una disolución del compuesto organosilano hidrolizado;

(b) preparar una disolución de nanopartículas de titania en suspensión;

(c) mezclar las disoluciones preparadas en las etapas (a) y (b);

(d) aplicar sobre el sustrato la mezcla obtenida en (c); y

(e) someter a tratamiento térmico el sustrato recubierto con la mezcla obtenida en (c).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el tratamiento térmico de la etapa (e) se efectúa a una temperatura de 100-140ºC durante un tiempo de 60-120 minutos.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el tratamiento térmico de la etapa (e) se efectúa a una temperatura de 120ºC durante un tiempo de 60 minutos.

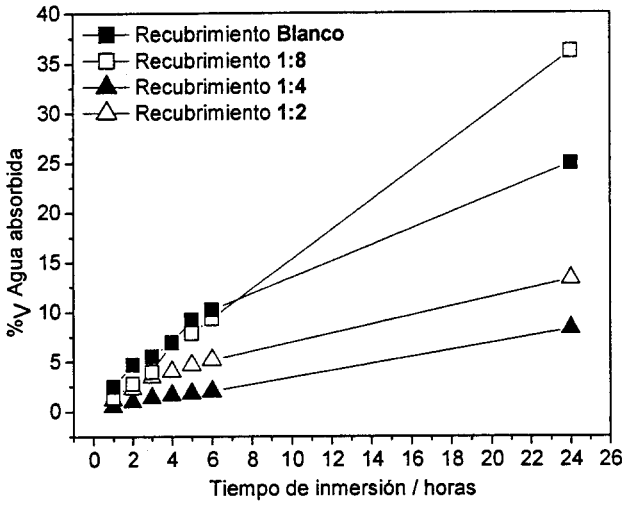

Recubrimiento Blanco
Recubrimiento 1:8
Recubrimiento 1:4
Recubrimiento 1:2
%v Agua absorbida
Tiempo de inmersión / horas

Fig. 1

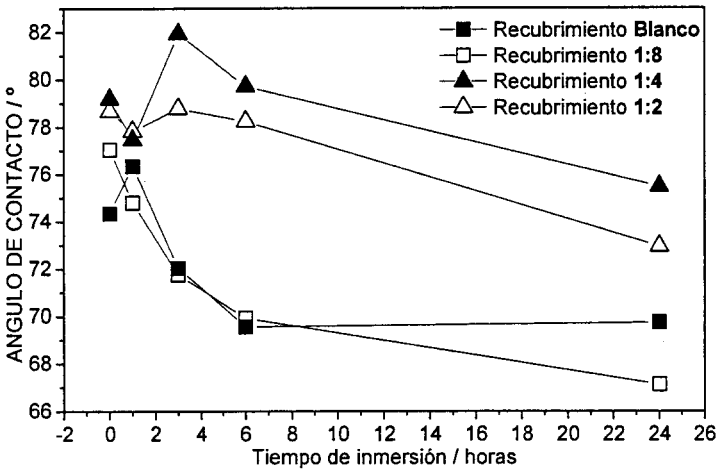

Recubrimiento Blanco
Recubrimiento 1:8
Recubrimiento 1:4
Recubrimiento 1:2
ANGULO DE CONTACTO / °
Tiempo de inmersión / horas

Fig. 2

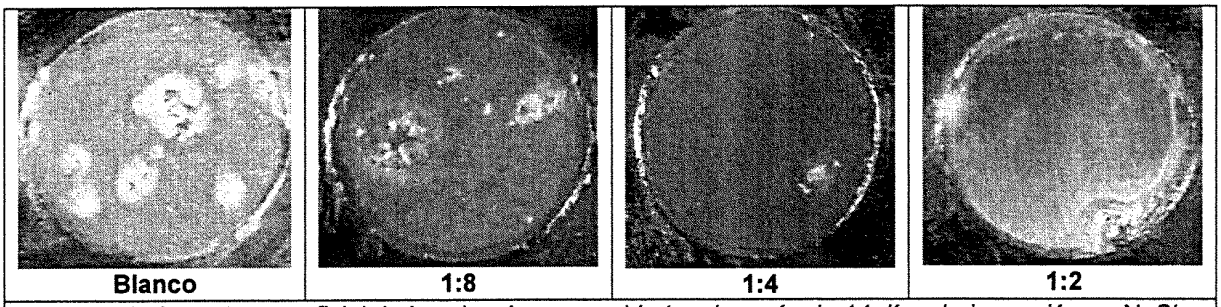


Figura 3. Aspecto superficial de las aleaciones recubiertas después de 14 días de inmersión en NaCl

Fig. 3

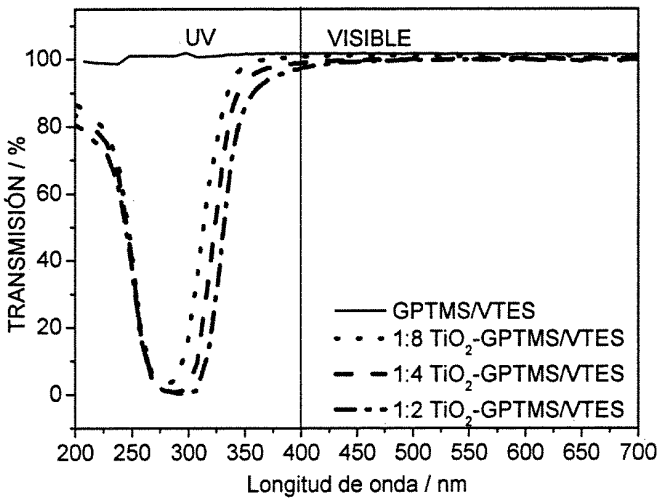


Fig. 4

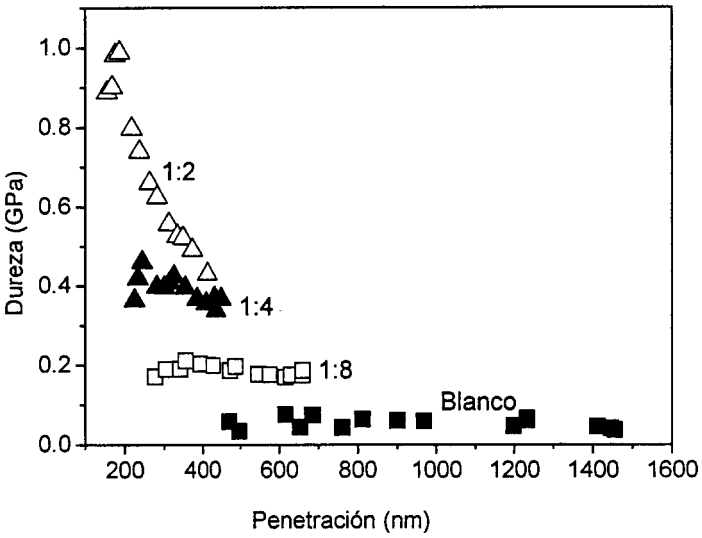

Dureza (GPa)
Penetración (nm)
1:2
1:4
1:8
Blanco
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600

Fig. 5

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 334 542

(21) Nº de solicitud: 200802175

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **22.07.2008**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1449582 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 25.08.2004, párrafos [0009-0011],[0020-0033]; ejemplo 1; reivindicaciones 4,5,10-13.	1,6,9-11
A	LAMAKA, S.V. "Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy". Electrochimica Acta. 12.02.2008 [online] Vol. 53, páginas 4773-4783; apartados 2.2.	1-11
A	VIVES, S.; MEUNIER, C. "Mixed SiO2-TiO2 (1:1) sol-gel films on mild steel substrates: Sol composition and thermal treatment effects". Surface & Coatings Technology. 12.09.2007 [online]. Vol. 202, páginas 2374-2378; apartado 2.	1-11
A	ROUT, T.K. "Performance of titania-silica composite coating on interstitial-free steel sheet". Scripta Materialia. 04.12.2007 [online]. Vol. 58, páginas 473-476; página 473.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
25.02.2010	V. Balmaseda Valencia	1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C 18/12 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)

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

C23C, C03C,C04B

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

INVENES, EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS,ISI-WEB

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200802175

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.02.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2-5,7,8	**SÍ**
	Reivindicaciones	1,6,9-11	**NO**
Actividad inventiva	Reivindicaciones	2-5,7,8	**SÍ**
(Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1,6,9-11	**NO**

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1449582 A1	25-08-2004
D02	Electrochimica Acta. Vol.53, páginas 4773-4783	12-02-2008
D03	Surface & Coatings Technology.Vol.202, páginas 2374-2378.	12-09-2007
D04	Scripta Materialia. Vol.58, páginas 473-476	04-12-2007

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

El objeto de la presente invención es un recubrimiento sol-gel, aplicado sobre un sustrato, que está constituido por una red polisiloxánica con nanopartículas de titania embebidas en ella, así como su procedimiento de obtención.

El documento D01 descubre un recubrimiento sol-gel, que se aplica sobre un sustrato de vidrio y que está constituido por una red polisiloxánica con nanopartículas de titania embebidas, estando comprendida la relación molar titanio:silicio en el intervalo 1:3 a 1:5. Dicho recubrimiento se obtiene a partir de la preparación de una disolución de un alcóxido de silicio hidrolizado (Si(OEt)4), la preparación de una disolución de nanopartículas de titanio, la mezcla de dichas disoluciones, la aplicación de la mezcla resultante sobre un sustrato de vidrio y finalmente el sometimiento del sustrato recubierto a una temperatura de 100ºC durante 60 min (párrafos [0009-0011]; párrafos [0020-0033]; ejemplo 1, reivindicaciones 4,5,10-13).

En el documento D02 se describe un nuevo recubrimiento sol-gel para proteger aleaciones de magnesio AZ31B contra la corrosión. La preparación de dicho recubrimiento comprende la hidrólisis del alcóxido GPTMS en 2-propanol mediante la adición de HN03 (pH=0.5, bajo agitación y a temperatura ambiente), la adición de un compuesto bifuncional orgánico (tTMSPh). Simultáneamente la preparación de una disolución de nanopartículas de titania mediante la hidrólisis de bis(acetilacetonato) diisopropóxido de titanio en presencia de acetonato (como agente complejante). A continuación, la mezcla de dichas disoluciones en una proporción 2:1, su aplicación sobre el sustrato de aluminio y finalmente un tratamiento térmico a 160ºC durante 1h (apartado 2.2).

En el documento D03 se estudian los efectos de la composición y el tratamiento térmico de recubrimientos sol-gel (mezcla SiO2-TiO2 en una proporción 1:1) sobre sustratos de acero dulce. Dichos recubrimientos se obtienen a partir de la mezcla de dos disoluciones hidrolizadas de tetraetoxisilano ([TEOS]) y tetraisopropóxido de titanio ([TTIP]) en etanol, manteniéndose la relación molar [TTIP]:[TEOS] igual a 1 (apartado 2).

El documento D04 describe la aplicación de un composite denso de titania-sílice sobre una lámina de aluminio. Dicho composite se obtiene mediante la adición controlada de GPTMS a una mezcla de isopropóxido de titanio y 2-metoxiglicol a una temperatura de 60ºC (página 473).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1,6 y 9-10 son conocidas de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva tal y como establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

Ninguno de los documentos D01-D04 describe un recubrimiento sol-gel para aleaciones de aluminio, tal y como se define en las reivindicaciones2-5, 7 y 8, esto es que esté constituido por una mezcla derivada de glicidoxipropiltrimetoxilano o viniltrietoxisilano y un alcóxido de titanio en la que la proporción Ti:Si sea 1:4, consiguiéndose, de este modo, el aumento en la densificación del recubrimiento resultante. Además, no sería obvia para un experto en la materia la obtención de dicho recubrimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de lar reivindicaciones 2-5,7 y 8 son nuevas e implican actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de L.P.).