



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 601**

51 Int. Cl.:
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
C01B 37/00 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
F28D 20/00 (2006.01)
F28F 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754648 .1**
96 Fecha de presentación : **01.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1965907**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Combinación de capas y su producción.**

30 Prioridad: **10.08.2005 DE 10 2005 038 044**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2011

73 Titular/es: **SORTECH AG.**
Weinbergweg 23
06120 Halle, DE

72 Inventor/es: **Wolf, Markus y**
Jäschke, Stefan

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 601 T3

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

DESCRIPCIÓN

Combinación de capas y su producción

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una combinación de capas, que comprende una capa de soporte metálica y una capa de silicato así como al uso de tales combinaciones de capas en la técnica de bombas de calor.

10 Los silicatos son las sales del ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ y sus productos de condensación. Se caracterizan no solamente porque forman la clase con la mayor diversidad de especies de los minerales, sino también porque técnicamente son de gran importancia. Además de vidrio, porcelana, esmalte, artículos de arcilla, el cemento y el vidrio soluble son productos compuestos de silicatos técnicamente importantes.

15 Los silicatos, con respecto a su construcción estructural, se pueden dividir en a) silicatos con aniones discretos, tales como los nesosilicatos (silicatos de tipo insular, ortosilicatos con el anión $[\text{SiO}_4]^{4-}$), sorosilicatos (silicatos de grupo, en este caso los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ están enlazados formando un grupo finito), ciclosilicatos (silicatos de anillo, en este caso los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ están dispuestos formando anillos), b) inosilicatos (silicatos de cadena y silicatos de banda, en este caso los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ están agrupados formando cadenas, es decir, formaciones ilimitadas de modo unidimensional que se tienen que considerar polímeros del anión $[\text{SiO}_3]^{2-}$), c) filosilicatos (silicatos de hoja y silicatos de capa, en este caso los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ están encadenados entre sí respectivamente en un plano; por tanto, forman redes de capas y se pueden considerar polímeros del anión $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$) y d) tectosilicatos (silicatos de armazón, en este caso el encadenamiento de los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ prosigue en las tres direcciones del espacio, de tal manera que se forman redes tridimensionales). A los tectosilicatos pertenecen particularmente las zeolitas y los feldespatos, que se tienen que incluir en los minerales de silicato técnicamente más importantes.

20 Las zeolitas son minerales de silicato y particularmente silicatos de aluminio con una estructura químicamente compleja, que está caracterizada por la configuración de redes de tetraedros porosas. De acuerdo con la definición general de la IZA (Asociación Internacional de Zeolitas (International Zeolithe Association)) se entiende por zeolitas los minerales que presentan redes de tetraedros con una densidad de red de más de 19 átomos de tetraedro por 1000 \AA^3 . Las zeolitas presentan una estructura con cavidades internas, adoptando estas cavidades dimensiones moleculares. A esto se debe la propiedad de las zeolitas de poder alojar átomos extraños o moléculas extrañas en su estructura microporosa, por ejemplo, las zeolitas pueden acumular grandes cantidades de agua y volver a liberar las mismas durante el calentamiento. Por tanto, los materiales de zeolita en contacto con un intercambiador de calor son particularmente adecuados para la construcción de un acumulador de calor latente. Para esto se usan de acuerdo con el estado de la técnica cargas de materiales de zeolita o zeolitas que están introducidas en sólidos de poro abierto, por ejemplo, esponjas de metal, que están en contacto térmico con un intercambiador de calor. Para esto último se hace referencia, por ejemplo, al documento DE 101 59 652 C2. Se obtiene un procedimiento de preparación para zeolitas que usa líquidos iónicos como moldes del artículo especializado "Yonic liquids and entectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogus" NATURE, bd, 430.28.08.2004, páginas 1012-1016.

35 Para aplicaciones en las que se suministra calor a las zeolitas o en las que se tiene que retirar calor del material de zeolita, las cargas sueltas de zeolita no son adecuadas debido a que un contacto térmico suficiente con las estructuras de intercambiador de calor limitantes se puede establecer solamente de manera insuficiente. Además, particularmente para acumuladores de calor latente se tiene que suministrar el medio de trabajo denominado habitualmente sorptivo a la zeolita como material sorbente de modo eficaz. Esto presupone estructuras de canal macroscópicas en el material sorbente. Por este motivo, para tales fines de aplicación se comprime la zeolita sintetizada como polvo hasta dar mayores unidades en forma de pellas con ayuda de un aglutinante. Sin embargo, es desventajoso que debido a la mayoría de los aglutinantes se influye en las propiedades relevantes para la aplicación de las zeolitas y la mayoría de las veces se modifican desventajosamente. Además, mediante el uso de pellas todavía no se puede garantizar un contacto térmico suficiente con los intercambiadores de calor limitantes. Por este motivo se proponen sistemas de intercambiadores de calor sobre los que se aplica una capa de zeolita. Para los procedimientos de revestimiento conocidos de sustratos con zeolitas es típica una etapa de síntesis precedente en la que en primer lugar se prepara el material de zeolita. Este material de zeolita se puede tratar posteriormente de manera mecánica, por ejemplo, mediante etapas de trituración o molienda de tal forma que se produce una zeolita en forma de polvo. A continuación se mezcla el material de zeolita presintetizado de este modo con un aglutinante y se aplica sobre el sustrato de soporte.

50 Sin embargo, en tal forma de proceder es desventajoso que, particularmente en el caso de estructuras de intercambiador de calor tridimensionales complejas, es difícil la aplicación de capas de zeolita uniformemente gruesas sobre toda la superficie del intercambiador de calor. Además, un procedimiento de revestimiento post-sintético de este tipo presenta múltiples etapas de producción. Además, la mayoría de los aglutinantes modifican las propiedades de las zeolitas, ya que para las moléculas a unir no existe un acceso libre a la estructura interna microporosa de las partículas de zeolita.

En la bibliografía se han realizado múltiples propuestas para la síntesis directa de silicatos sobre sustratos. En este caso se tienen que mencionar de forma prioritaria la síntesis de acuerdo con un procedimiento de sol-gel o la síntesis hidrotermal. A este respecto, por una síntesis hidrotermal se tiene que entender generalmente la síntesis de minerales y compuestos químicos mediante cristalización de soluciones acuosas altamente calentadas - soluciones hidrotermales con una temperatura de más de 100 °C y una presión de más de 100 kPa (1 bar). La síntesis hidrotermal se realiza la mayoría de las veces en recipientes a presión, ya que las temperaturas aplicadas se encuentran bastante por encima del punto de ebullición del agua, la mayoría de las veces incluso por encima de su temperatura crítica $T_K = 374$ °C. En el estado supercrítico, el agua disuelve algunas sustancias normalmente insolubles en agua. La capacidad de disolución aumentada se produce a este respecto con la mayor probabilidad debido a la compresión que con menor separación lleva a cabo una interacción reforzada con la sustancia disuelta. Con la síntesis hidrotermal existe por tanto básicamente la posibilidad de preparar coloides inorgánicos mesoscópicos, cristales o polvos en sistemas acuosos. Esta síntesis conduce a escala industrial por norma a partículas con un diámetro de partícula de algunos pocos μm de diámetro. Además de estos procedimientos conocidos ya desde hace algún tiempo, desde hace poco tiempo también se ha dado a conocer un procedimiento de revestimiento por rotación para la producción de capas de silicato. De este modo se describe con el documento WO 02/032 589 A1 la producción de capas porosas, las propias capas porosas y el uso de estas capas en la microelectrónica. Las capas pueden estar compuestas de partículas porosas periódicas de una zeolita, presentando las partículas un diámetro de partícula en el intervalo nanométrico y las propias capas, un espesor de 30 a 1000 nm. Las capas descritas se aplican a este respecto sobre una superficie de silicio.

Un problema principal durante la síntesis hidrotermal directa de silicatos consiste en la germinación, que determina la morfología y distribución de tamaño de las partículas que se producen. La formación de los gérmenes y en general de cualquier cristal o partícula representa a este respecto desde un punto de vista termodinámico una formación de fases y está sometida por tanto también a sus normas de producción. Ya que las partículas se forman a partir de múltiples partículas, debido a la disminución de la entropía es muy improbable que tenga lugar una formación espontánea de partículas. Por tanto, una precipitación o formación de partículas, polvo o cristales requiere siempre una fase de inducción en la que se forman gérmenes cristalinos primarios. Si en la fase de inducción tiene lugar una germinación lenta, esto tiene como consecuencia que por norma se forman partículas con una distribución de tamaño relativamente amplia y una superficie de partícula energéticamente minimizada. Si por el contrario se realiza una germinación rápida, esto conduce a un crecimiento homogéneo, partículas relativamente pequeñas y una distribución de tamaño estrecha.

Para la deposición de capas de silicato densas sobre un sustrato metálico en una síntesis hidrotermal, los procedimientos de la germinación en solución y/o sobre el sustrato, del transporte de los gérmenes sobre la superficie y su crecimiento lateral lo más homogéneo posible sobre la superficie del sustrato son condiciones necesarias.

Un objetivo de la presente invención consiste por tanto en proporcionar un procedimiento con el que se posibilite un revestimiento uniforme y homogéneo de un soporte metálico con silicatos, que se realiza de modo directo.

Estos objetivos se logran mediante un procedimiento para la producción de una combinación de capas que comprende un sustrato de soporte metálico y una capa de silicato con las etapas de procedimiento a) facilitación del sustrato de soporte metálico, b) preparación de cristales de silicato y/o partículas de silicato mediante síntesis solvotermal en al menos un líquido iónico y c) revestimiento de al menos una superficie del sustrato de soporte metálico con los cristales de silicato y/o las partículas de silicato preparados en b), llevándose a cabo las etapas del procedimiento b) y c) simultáneamente.

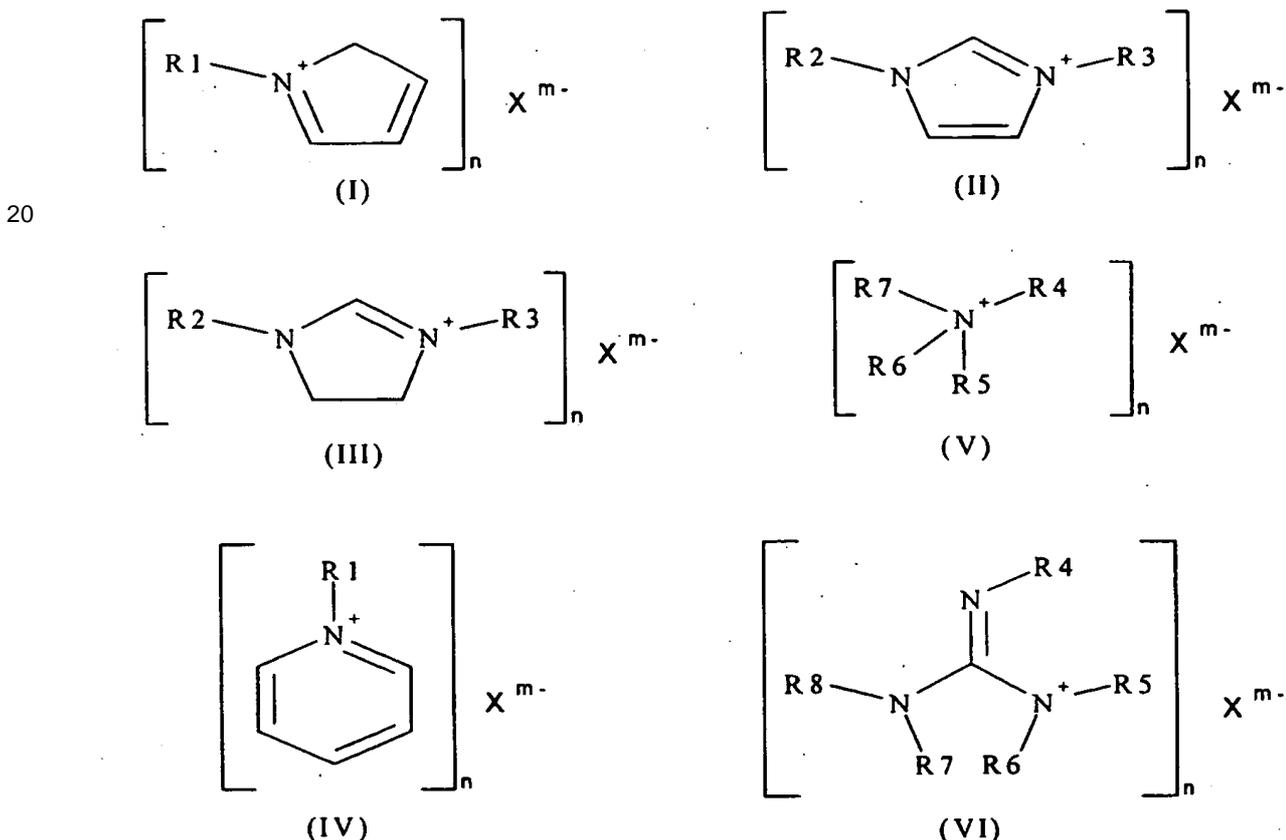
A este respecto, en este punto y en lo sucesivo se tiene que entender por una síntesis solvotermal una síntesis análoga a una síntesis hidrotermal en un solvente diferente del agua, adaptándose la temperatura y las presiones al respectivo solvente. Por una capa se tiene que entender en el contexto del presente documento una capa de sustancia continua que cubre toda la superficie a excepción de posibles lugares defectuosos. Además, por un líquido iónico se tiene que entender una sal que es líquida a temperatura ambiente y está formada por un catión inorgánico complejo o un catión orgánico que contiene nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo u otro homólogo como heteroátomo y aniones inorgánicos u orgánicos. Tanto el catión como el anión pueden formarse mediante una derivatización adecuada de tal forma que sean exigentes en cuanto al espacio y se amplía el intervalo de existencia del líquido. Estos líquidos iónicos se caracterizan, a pesar de que se trata de sales, por puntos de fusión muy bajos. Por lo demás, los líquidos iónicos presentan intervalos de líquido térmicos amplios, muestran una alta estabilidad térmica y son estables a hidrólisis. Debido a sus propiedades físico-químicas como sales fundidas, es decir, debido a que los cationes y aniones sin envueltas de solvato pueden moverse libremente entre sí, los líquidos iónicos en el intervalo de estabilidad térmica por norma no tienen presión de vapor propia. Actualmente no se ha aclarado fuera de toda duda si en casos excepcionales pares iónicos o incluso iones individuales por excitación térmica pueden evaporarse desde el líquido a la fase gas. Un resumen del tipo y las propiedades de los líquidos iónicos se da en P. Wasserscheid, T. Welton "Ionic Liquids in Synthesis" Wiley VCH 2003.

De forma sorprendente se ha mostrado que mediante el uso de al menos un líquido iónico como solvente en la síntesis solvotermal de silicatos se ajusta una germinación 1000 veces más rápida en comparación con la síntesis hidrotermal conocida. Para esto, con el uso de un líquido iónico como solvente en la síntesis de cristales de silicatos

5 y/o partículas de silicato son posibles tiempos de síntesis claramente más cortos que se corresponden aproximadamente con la mitad del tiempo de síntesis en agua. Además, mediante el uso de al menos un líquido iónico como solvente no se necesita una construcción de aparatos compleja con respecto a la técnica de seguridad en comparación con la síntesis hidrotermal conocida. Mediante las menores presiones totales no se requiere una técnica de seguridad necesaria para altas presiones. Además se ha comprobado como efecto sorprendente que la síntesis de especies indeseadas, tal como es el caso en un entorno acuoso o con agua como solvente, se puede evitar sustancialmente. Una ventaja adicional del uso de los líquidos iónicos como solvente en la síntesis solvotermal de silicatos consiste en que mediante la selección de los aniones y de los cationes de los líquidos iónicos se consiguen propiedades de solución que se consiguen en la síntesis hidrotermal solamente mediante la combinación de agua como disolvente y moléculas neutras disueltas o electrolitos.

De acuerdo con un segundo procedimiento preferente se lleva a cabo la síntesis de los cristales de silicato y/o partículas de silicato en una mezcla de al menos dos líquidos iónicos diferentes.

15 El líquido iónico usado en un procedimiento de acuerdo con la invención o la mezcla de al menos dos líquidos iónicos comprende a este respecto preferentemente al menos una sal que presenta un anión X hidrófilo o hidrófobo, particularmente un anión X^{m-} mono-, bi- o trivalente hidrófilo o hidrófobo con $m = 1, 2$ ó 3 y como catión un catión de heterociclono que contiene nitrógeno parcialmente saturado o insaturado aromático de cinco o seis miembros, un catión de amonio o un catión de guanidinio. Particularmente, la sal puede ser una sal de pirrolio [fórmula (I)], sal de imidazolio [fórmula (II)], sal de imidazolidinio [fórmula (III)], sal de piridinio [fórmula (IV)], sal de amonio [fórmula (V)] o una sal de guanidinio [fórmula (VI)] con las siguientes estructuras:



25 en las que X^{m-} es un anión mono-, bi- o trivalente con $m = 1, 2$ ó 3 ,
 en las que n significa la cantidad de los cationes monovalentes en la sal y presenta el valor $n = 1, 2$ ó 3 y n se corresponde con la valencia del anión,
 en las que R1 puede ser un grupo alquilo, alqueno o arilo,
 en las que R2 y R3 pueden ser de forma igual o diferente hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o arilo, a condición de que R2 y R3 puedan poseer significados iguales o diferentes y al menos un resto R2 o R3 sea un grupo alquilo, alqueno o arilo,
 30 en las que R4, R5, R6, R7 y R8 pueden ser de forma igual o diferente hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o arilo a condición de que al menos un resto R4, R5, R6, R7 o R8 sea un grupo alquilo, alqueno o arilo y que

R4, R5, R6, R7 y R8 puedan poseer significados iguales o diferentes.

Particularmente, el líquido iónico o la mezcla de al menos dos líquidos iónicos comprende a este respecto preferentemente al menos una sal, que presenta un anión X hidrófilo o hidrófobo, particularmente un anión X^{m-} mono-, di o trivalente con m = 1, 2 ó 3 y como catión un catión de heterociclono que contiene nitrógeno, parcialmente saturado o insaturado, aromático, de cinco o seis miembros, un catión de amonio o un catión de guanidinio de acuerdo con una de las fórmulas I a VI

en las que n significa la cantidad de los cationes monovalentes en la sal y presenta el valor n = 1, 2 ó 3 y n se corresponde con la valencia del anión,

en las que R1 puede ser un grupo alquilo, alqueno o arilo,

en las que R2 y R3 pueden ser de forma igual o diferente hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o arilo, a condición de que R2 y R3 puedan poseer significados iguales o diferentes y al menos un resto R2 o R3 sea un grupo alquilo, alqueno o arilo,

en las que R4, R5, R6, R7 y R8 pueden ser de forma igual o diferente hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o arilo a condición de que al menos un resto R4, R5, R6, R7 o R8 sea un grupo alquilo, alqueno o arilo y que R4, R5, R6, R7 y R8 puedan poseer significados iguales o diferentes y en las que el grupo alquilo o grupo alqueno significa un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y además de forma particularmente preferente significa un resto metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-metiletilo, *n*-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, *n*-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 2-etilhexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, *n*-undecilo o *n*-dodecilo.

El líquido iónico o la mezcla de al menos dos líquidos iónicos usada además preferentemente en un procedimiento de acuerdo con la invención comprende a este respecto al menos una sal, que presenta un anión X^{m-} mono-, bi- o trivalente con m = 1, 2 ó 3 y como catión un catión de heterociclono que contiene nitrógeno, parcialmente saturado o insaturado, aromático, de cinco o seis miembros, un catión de amonio o un catión de guanidinio de acuerdo con una de las fórmulas I a VI,

en las que n significa la cantidad de los cationes monovalentes en la sal y presenta el valor n = 1, 2 ó 3 y n se corresponde con la valencia del anión,

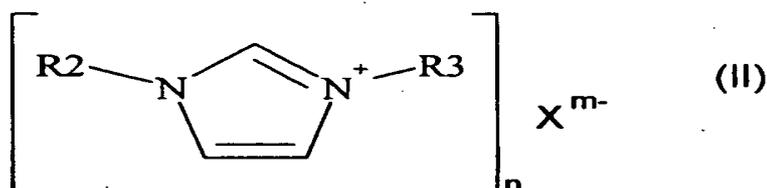
en las que R1 puede ser un grupo alquilo, alqueno o arilo,

en las que R2 y R3 pueden ser de modo igual o diferente hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o arilo, a condición de que R2 y R3 puedan poseer significados iguales o diferentes y al menos un resto R2 o R3 sea un grupo alquilo, alqueno o arilo,

en las que R4, R5, R6, R7 y R8 pueden ser de forma igual o diferente hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o arilo, a condición de que al menos un resto R4, R5, R6, R7 o R8 sea un grupo alquilo, alqueno o arilo y que R4, R5, R6, R7 y R8 puedan poseer significados iguales o diferentes y

en las que X^{m-} significa un anión del grupo tetrafluoroborato (BF₄⁻), borato de alquilo, particularmente borato de tetraalquilo (B(OR)₄⁻ con R = alquilo), muy particularmente borato de trietilhexilo (C₂H₆O)₃(C₆H₁₂O)B⁻), fosfato (PO₄³⁻), fosfato de halógeno particularmente hexafluorofosfato (PF₆⁻), fosfatos orgánicos, particularmente fosfatos de alquilo o fosfatos de arilo (RO-PO₃⁻ con R = alquilo o arilo), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄²⁻), sulfatos orgánicos, particularmente sulfatos de alquilo o sulfatos de arilo (ROSO₃⁻ con R = alquilo o arilo), sulfonatos orgánicos, particularmente sulfonatos de alquilo o sulfonatos de arilo (R-SO₃⁻ con R = alquilo o arilo), muy particularmente toluenosulfonilo (p-CH₃(C₆H₄)-SO₃⁻), carboxilato (R-COO⁻ con R = alquilo), metanida ([HCR⁸R⁹]⁻ y [CR⁸R⁹R¹⁰]⁻ con R⁸, R⁹, R¹⁰ = CN, NO o NO₂, pudiendo ser R⁸, R⁹, R¹⁰ iguales o diferentes), halógeno, particularmente fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻) o bromuro (Br⁻) o pseudohalogenuro particularmente azida (N₃⁻), cianuro (CN⁻), cianato (OCN⁻), fulminato (R₂CNO⁻ con R = alquilo o arilo) o tiocianato (SCN⁻) y en las que particularmente cada grupo alquilo R de los aniones X^{m-} o, en el caso de que se proporcionen dos grupos alquilo R, cada grupo alquilo R de los aniones X^{m-} de forma igual o diferente entre sí significan un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y de forma particularmente preferente además significa un resto metilo, etilo, *n*-propilo, 1-metiletilo, *n*-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, *n*-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 2-etilhexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-nonilo- *n*-decilo, *n*-undecilo o *n*-dodecilo.

Se prefiere además que el líquido iónico comprenda cationes de 1,3-dialquilmidazolío y un anión X hidrófilo o hidrófobo, particularmente aniones X^{m-} mono-, bi- o trivalentes con m = 1, 2 ó 3 de acuerdo con la fórmula II,



en la que n significa la cantidad de los cationes monovalentes en la sal y presenta el valor $n = 1, 2 \text{ ó } 3$ y n se corresponde con la valencia del anión,

en la que R_2 y R_3 independientemente entre sí significan un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y

5 en la que X^{m-} significa un anión del grupo tetrafluoroborato (BF_4^-), borato de alquilo ($B(OR)_4^-$ con $R =$ alquilo), fosfato (PO_4^{3-}), fosfato de halógeno (PY_6^- con $Y =$ halógeno), fosfato de alquilo o arilo ($RO-PO_3^-$ con $R =$ alquilo o arilo), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), sulfatos de alquilo o arilo ($RO-SO_3^-$ con $R =$ alquilo o arilo), sulfonatos de alquilo o arilo ($R-SO_3^-$ con $R =$ alquilo o arilo), carboxilato ($R-COO^-$ con $R =$ alquilo), metanida ($[HCR^8R^9]^-$ y $[CR^8R^9R^{10}]^-$ con $R^8, R^9, R^{10} =$ CN, NO o NO_2 , en la que R^8, R^9, R^{10} pueden ser iguales o diferentes), fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), azida (N_3^-), cianuro (CN^-), cianato (OCN^-), fulminato (R_2CNO^- con $R =$ alquilo o arilo) o tiocianato (SCN^-) y

10 en la que cada grupo alquilo R de los aniones X^{m-} o, en el caso de que se proporcionen dos grupos alquilo R , cada grupo alquilo R de los aniones X^{m-} de forma igual o diferente entre sí significan un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30.

15 Particularmente también puede preferirse que el líquido iónico o la mezcla de al menos dos líquidos iónicos comprenda cationes de 1,3-dialquilimidazolio (Fórmula II, en la que R_2, R_3 significan independientemente entre sí alquilo) y un anión X hidrófilo o hidrófobo, particularmente aniones X^{m-} mono-, bi- o trivalentes con $m = 1, 2 \text{ ó } 3$,

20 en la que alquilo significa independientemente entre sí un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y significa particularmente metilo, etilo, n -propilo, 1-metiletilo, n -butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n -pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n -hexilo, 2-etilhexilo, n -heptilo, n -octilo, n -nonilo, n -decilo, n -undecilo o n -dodecilo y

25 en la que X^{m-} significa particularmente un anión del grupo tetrafluoroborato (BF_4^-), borato de alquilo, particularmente borato de tetraalquilo ($B(OR)_4^-$ con $R =$ alquilo), muy particularmente borato de trietilhexilo ($C_2H_6O)_3(C_6H_{12}O)B^-$), fosfato (PO_4^{3-}), fosfato de halógeno, particularmente hexafluorofosfato (PF_6^-), fosfatos orgánicos, particularmente fosfatos de alquilo o fosfatos de arilo ($RO-PO_3^-$ con $R =$ alquilo o arilo), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), sulfatos orgánicos, particularmente sulfatos de alquilo o sulfatos de arilo ($ROSO_3^-$ con $R =$ alquilo o arilo), sulfonatos orgánicos, particularmente sulfonatos de alquilo o sulfonatos de arilo ($R-SO_3^-$ con $R =$ alquilo o arilo), muy particularmente toluenosulfonilo ($p-CH_3(C_6H_4)-SO_3^-$), carboxilato ($R-COO^-$ con $R =$ alquilo), metanida ($[HCR^8R^9]^-$ y $[CR^8R^9R^{10}]^-$ con $R^8, R^9, R^{10} =$ CN, NO o NO_2 , en la que R^8, R^9, R^{10} pueden ser iguales o diferentes), halógeno, particularmente fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-) o bromuro (Br^-) o pseudohalogenuro, particularmente azida (N_3^-), cianuro (CN^-), cianato (OCN^-), fulminato (R_2CNO^- con $R =$ alquilo o arilo) o tiocianato (SCN^-) y en la que particularmente cada grupo alquilo R de los aniones X^{m-} o, en el caso de se proporcionen dos grupos alquilo R , cada grupo alquilo R de los aniones X^{m-} significan de modo igual o diferente entre sí un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o

35 insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y además de forma particularmente preferente significa un resto metilo, etilo, n -propilo, 1-metiletilo, n -butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n -pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n -hexilo, 2-etilhexilo, n -heptilo, n -octilo, n -nonilo, n -decilo, n -undecilo o n -dodecilo.

40 De acuerdo con un procedimiento muy particularmente preferente, el líquido iónico o la mezcla de al menos dos líquidos iónicos comprende al menos un halogenuro de 1-alquil-3-metilimidazolio [Fórmula (II) en la que significan $R_3 =$ metilo y $R_2 =$ alquilo], en la que alquilo significa un hidrocarburo lineal o ramificado, saturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y particularmente metilo, etilo, n -propilo, 1-metiletilo, n -butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n -pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n -hexilo, 2-etilhexilo, n -heptilo, n -octilo, n -nonilo, n -decilo, n -undecilo o n -dodecilo y en la que halogenuro significa cloruro o bromuro.

45 Existen otras posibilidades de combinaciones de anión-cación que pueden ser adecuadas como líquido iónico. Particularmente pueden prepararse mediante combinación sistemática de sales de aniones y cationes líquidos iónicos como fases de disolvente solvotermiales con determinadas propiedades, tales como, por ejemplo, punto de fusión y estabilidad térmica. En una variante preferente de la invención, el propio líquido iónico representa un ácido de Brönsted o su sal y sirve por tanto como fuente de protones/ cationes o contiene un ácido de Brönsted o sus sales que sirven como fuente de protones/cationes.

50 Además también puede estar previsto que el líquido iónico o la mezcla de al menos dos líquidos iónicos comprenda adicionalmente iones promotores, seleccionándose los mismos entre el grupo fosfato (PO_4^-), fosfatos orgánicos ($RO-PO_3^-$), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), sulfatos orgánicos ($RO-SO_3^-$), carboxilato ($R-COO^-$), metanida ($[HCR^8R^9]^-$ o $[CR^8R^9R^{10}]^-$ con $R^8, R^9, R^{10} =$ CN, NO o NO_2 , en la que R^8, R^9, R^{10} pueden ser iguales o diferentes), fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), azida (N_3^-), cianuro (CN^-), cianato (OCN^-), fulminato (R_2CNO^-) o tiocianato (SCN^-). Particularmente los restos orgánicos R pueden ser un resto alquilo. Estos iones promotores pueden añadirse como aditivos a un líquido iónico en cualquier forma, es decir, de forma independiente de un contraión correspondiente.

60 En líquidos iónicos se pueden realizar síntesis inorgánicas y particularmente síntesis de silicatos en condiciones relativamente poco rigurosas, que conducen a la síntesis dirigida de silicatos con unidades estructurales definidas. Por un lado, la síntesis puede realizarse a temperaturas que se encuentran por debajo de un valor determinado,

particularmente, la síntesis puede realizarse a una temperatura por debajo de 250 °C, particularmente por debajo de 200 °C y de forma muy particularmente preferente entre 50 °C y 150 °C. Por otro lado, la síntesis puede realizarse en un entorno sin agua o que contiene agua de forma controlada. En un procedimiento particularmente preferido se realiza la síntesis en un entorno que contiene agua de forma controlada, ascendiendo la cantidad de agua como máximo al doble de la cantidad de proporciones estequiométricas de agua con respecto a la cantidad necesaria para la síntesis de los respectivos silicatos. En un medio de reacción de este tipo se anulan casi completamente las reacciones secundarias que se desarrollan debido al sistema en una síntesis hidrotermal, por lo que se proporciona una condición de reacción prácticamente óptima para una síntesis dirigida. De acuerdo con esto, en un procedimiento de acuerdo con la invención preferente se realiza la síntesis de los silicatos a como máximo 150 °C y particularmente de 50 °C a 150 °C y muy particularmente en un autoclave de 50 °C a 150 °C. Particularmente se realiza la síntesis de los silicatos en un autoclave de 50 °C a 150 °C y con una cantidad de agua como máximo el doble de la estequiométrica con respecto al silicato a sintetizar. En el caso del autoclave se trata de un recipiente cerrado que permanece cerrado durante todo el tiempo de reacción, de tal manera que se mantiene la presión total generada con la temperatura ajustada. De este modo se ajustan de forma muy sencilla las condiciones solvotermales. Mediante el uso de líquidos iónicos como solvente y la cantidad controlada de agua se pueden omitir los autoclaves de alta presión necesarios en la síntesis hidrotermal.

Además puede estar previsto que la síntesis solvotermal se realice en un sistema de autoclave con circulación forzada. Esta circulación forzada proporciona un flujo laminar sobre la superficie de sustrato de soporte metálico. De este modo, la superficie se abastece con una concentración particularmente uniforme de silicatos sintetizados o mediante la concentración uniforme ajustada con el flujo laminar de componentes disueltos se realiza un crecimiento muy uniforme de silicatos sobre la superficie de metal. Esto representa una diferencia sustancial con respecto a la síntesis clásica hidrotermal, en la que está garantizada solamente un transporte de sustancias mediante convección en el campo gravitacional, que está reforzado en todas partes mediante un dispositivo de agitación interno que a su vez no conduce a un flujo laminar sobre la superficie de sustrato. De acuerdo con la invención están disponibles procedimientos en los que se pueden llevar a cabo simultáneamente las etapas del procedimiento b) y c). En un procedimiento particularmente preferente se realiza la síntesis de los silicatos de acuerdo con la etapa del procedimiento b) y el revestimiento de acuerdo con la etapa del procedimiento c) en una autoclave de varias cámaras. A este respecto se tiene que entender por un autoclave de varias cámaras un recipiente a presión que está compuesto de al menos dos compartimentos, siendo cada compartimento isoterma con respecto a los demás compartimentos. En un primer compartimento se introduce a este respecto el sustrato de soporte metálico, mientras que en el al menos segundo compartimento se realiza una circulación forzada, por lo que se genera un flujo laminar en la superficie del sustrato de soporte metálico. De este modo puede llevarse a cabo una germinación rápida debido al líquido iónico en cada punto del líquido iónico y estos gérmenes pueden aplicarse en una concentración muy uniforme sobre la superficie metálica y/o puede realizarse una germinación muy homogénea sobre la superficie metálica. Esta germinación homogénea en el líquido iónico y/o sobre la superficie metálica del sustrato de soporte lleva a cabo un crecimiento de capas de silicato homogéneas sobre la superficie metálica.

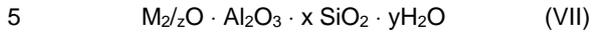
En la producción de las partículas, los cristales o las capas compuestas de los mismos o que se forman *in situ*, los líquidos iónicos pueden actuar además como agente estabilizante sobre la superficie de las partículas que se forman. Los componentes constituyentes aniónicos o catiónicos pueden asumir a este respecto el papel de estabilizadores que se añaden en los sistemas clásicos como aditivos moleculares. De esta forma puede estructurarse sistemas solvotermales que amplían considerablemente el espectro de propiedades y aplicaciones de sistemas basados en agua clásicos.

Con el procedimiento propuesto en el presente documento puede producirse una combinación de capas cuya capa de silicato es muy homogénea con respecto a su espesor de capa en cualquier punto de la combinación de capas y además es muy homogénea con respecto a las partículas individuales de las que está compuesta la capa de silicato. Debido a la germinación más rápida en comparación con la síntesis hidrotermal clásica se favorece la germinación en comparación con el crecimiento de partículas o de cristales. Por tanto se producen en el procedimiento propuesto partículas o cristales y capas que presentan una distribución de tamaño de partícula muy estrecha. Esta distribución de tamaño estrecha a su vez garantiza una capa de silicato en sí homogénea sobre el sustrato de soporte metálico. Se consigue a este respecto una capa de silicato unida si crecen gérmenes formados recientemente sobre gérmenes ya existentes sobre el sustrato de soporte metálico.

De acuerdo con esto, en un procedimiento preferente una capa de silicato particularmente homogénea puede presentar un espesor de capa de al menos 10 µm, particularmente de 10 µm y como máximo 200 µm y de forma muy particularmente preferente de al menos 50 µm y como máximo 150 µm. En un procedimiento preferido de manera adicional, la capa de silicato presenta partículas o cristales que presentan un diámetro de partícula de como máximo 200 nm, particularmente de 10 a 150 nm.

De forma correspondiente a los procedimientos clásicos de síntesis de silicatos y particularmente de zeolitas las sustancias de partida necesarias para la configuración de la estructura de silicato o estructura de zeolita se introducen en una solución o suspensión acuosa. Una suspensión acuosa de este tipo comprende un primer componente, que representa una fuente de cationes del primer o segundo grupo principal del sistema periódico y agua. Además está presente un segundo componente que sirve como fuente de al menos un elemento formador de red del tercer, cuarto o quinto grupo principal del sistema periódico. La cantidad de agua en la solución o suspensión

se selecciona a este respecto de tal forma que está presente una cantidad como máximo el doble de la estequiométrica correspondiente al silicato a sintetizar. De acuerdo con la invención existe además un líquido iónico en el que se lleva a cabo la síntesis solvotermal. Particularmente con el nuevo procedimiento presente puede realizarse una síntesis de silicatos de aluminio y particularmente de zeolitas de la fórmula general (VII)



en la que

- 10 M: significa un o más de un catión del grupo de los elementos alcalinos o alcalinotérreos, hidrógeno y/o amonio,
 z: significa la valencia del catión o la suma de las valencias de los cationes,
 x: significa de 1,8 a 12 y
 y: significa de 0 a 8.

15 Las demás condiciones de síntesis para la producción de capas de silicato o capas de zeolita permanentes sobre los sustratos de soporte metálicos pueden seleccionarse en el marco del criterio del experto en la materia de forma correspondiente a la síntesis de silicatos clásica. Como sustratos de soporte metálicos se deben seleccionar a este respecto particularmente un sustrato metálico de cobre, aluminio, hierro o aleaciones de los mismos o acero inoxidable.

20 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede producirse una combinación de capas particularmente para un intercambiador de calor. Estas combinaciones de capas se caracterizan particularmente por una transmisión de energía eficaz en un intercambiador de calor, comprendiendo el intercambiador de calor preferentemente un sustrato de soporte metálico y una capa de silicato que comprende a su vez partículas de silicato o cristales de silicato que presentan un tamaño de partícula de como máximo 200 nm, particularmente como máximo 150 nm y de forma muy particularmente preferente, un tamaño de partícula de 50 a 150 nm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una combinación de capas que comprende un sustrato de soporte metálico y una capa de silicato con las etapas del procedimiento de

5 a) facilitación del sustrato de soporte metálico,
 b) preparación de cristales de silicato y/o partículas de silicato mediante síntesis solvotermal y
 c) revestimiento de al menos una superficie del sustrato de soporte metálico con los cristales de silicato y/o las partículas de silicato preparados en b)

caracterizado porque

10 la síntesis solvotermal se realiza en al menos un líquido iónico y se llevan a cabo simultáneamente las etapas del procedimiento b) y c).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la síntesis se realiza en una mezcla de al menos dos líquidos iónicos diferentes.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el líquido iónico comprende cationes de 1,3-dialquilimidazolio y aniones X hidrófilos o hidrófobos, particularmente aniones X^{m-} mono-, bi- o trivalentes con m= 1, 2 ó 3, significando alquilo independientemente entre sí un resto alquilo lineal, ramificado, saturado y/o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30.

15

4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el líquido iónico comprende al menos un halogenuro de 1-alkil-3-metilimidazolio, significando alquilo un hidrocarburo lineal o ramificado y/o saturado o insaturado con una longitud de cadena de carbono de C-1 a C-30 y significando halogenuro cloruro o bromuro.

20

5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el líquido iónico comprende además iones promotores que son diferentes de los aniones de los líquidos iónicos y estos iones promotores se seleccionan entre el grupo fosfato (PO₄³⁻), fosfatos orgánicos (RO-PO₃⁻), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄²⁻), sulfatos orgánicos (RO-SO₃⁻), carboxilato (R-COO⁻), metanida ([HCR⁸R⁹] y [CR⁸R⁹R¹⁰]⁻ con R⁸, R⁹, R¹⁰ = CN, NO o NO₂, en la que R³, R⁹, R¹⁰ pueden ser iguales o diferentes), fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), azida (N₃⁻), cianuro (CN⁻), cianato (OCN⁻), fulminato (R₂CNO⁻) o tiocianato (SCN⁻).

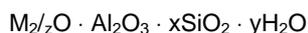
25

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la síntesis de los cristales de silicato y/o las partículas de silicato se realiza a como máximo 150 °C en un autoclave, particularmente en forma de una síntesis solvotermal en un autoclave con circulación forzada.

7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sustrato metálico está compuesto de cobre, aluminio, hierro o aleaciones de los mismos o acero especial.

30

8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la capa de silicato está compuesta de un silicato de aluminio preferentemente una zeolita de la fórmula general



35 en la que

M: significa un o más de un catión del grupo de los elementos alcalinos o alcalinotérreos, hidrógeno y/o amonio,

z: significa la valencia del catión o la suma de las valencias de los cationes,

x: significa de 1,8 a 12 y

y: significa de 0 a 8.

40

9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la capa de silicato comprende cristales de silicato y/o partículas de silicato que presentan un diámetro de partícula de como máximo 200 nm y particularmente de 10 a 150 nm.

10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la capa de silicato presenta un espesor de capa de al menos 10 μm, particularmente de al menos 10 μm y como máximo 200 μm y de forma muy particularmente preferente de al menos 50 μm y como máximo 150 μm.

45