

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 642**

51 Int. Cl.:
C01G 23/053 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05813481 .8**
96 Fecha de presentación: **05.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1833763**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Proceso para preparar dispersiones de TiO₂ en forma de nanopartículas, y dispersiones que pueden obtenerse con el presente proceso y funcionalización de superficies mediante la aplicación de dispersiones de TiO₂**

30 Prioridad:
06.12.2004 IT FI20040025

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
**COLOROBIA ITALIA S.P.A. (100.0%)
VIA PIETRAMARINA, 53
50053 SOVIGLIANA VINCI (FIRENZE), IT**

72 Inventor/es:
**BALDI, GIOVANNI;
BITOSI, MARCO y
BARZANTI, ANDREA**

74 Agente/Representante:
RUO, Alessandro

ES 2 391 642 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

Proceso para preparar dispersiones de TiO_2 en forma de nanopartículas, y dispersiones que pueden obtenerse con el presente proceso y funcionalización de superficies mediante la aplicación de dispersiones de TiO_2

5

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere al campo de procesos para preparar unos compuestos en forma de partículas nanométricas, y concierne en particular a un proceso para preparar dispersiones de TiO_2 en forma de nanopartículas.

10

Estado de la técnica

[0002] El dióxido de titanio se usa como un pigmento blanco con una buena capacidad de recubrimiento, en particular en pinturas y en la producción de papel y de caucho sintético. Las aplicaciones más recientes del dióxido de titanio son las que aprovechan su actividad fotocatalítica, es decir su capacidad para generar, mediante la acción de la luz ultravioleta, unas especies de radicales capaces de catalizar la degradación oxidativa de sustancias nocivas o tóxicas tal como benceno, dioxano y otros contaminantes orgánicos, y también de sustancias desagradables e infecciosas tal como mohos y bacterias. Estas aplicaciones se extienden desde la lucha frente a contaminantes en el campo ambiental, hasta el campo de la limpieza y la esterilización.

15

20

[0003] Para dichas aplicaciones, el dióxido de titanio se usa como un recubrimiento sobre las superficies que van a tratarse, con el fin de maximizar el efecto fotocatalítico. La forma cristalina de dióxido de titanio, a saber, anatasa, se prefiere para este tipo de aplicación debido a que, además de ser químicamente estable y de estar fácilmente disponible, ésta tiene también una mayor actividad fotocatalítica que las otras dos formas cristalinas, rutilo y brookita.

25

[0004] Por otro lado, la superposición del espectro de absorción del dióxido de titanio con el espectro solar no es muy grande incluso en su forma de anatasa, lo que indica una baja eficiencia fotocatalítica. Por lo tanto, se han realizado varios intentos de modificar el TiO_2 , por ejemplo, dopando éste con otros metales o preparando el compuesto en cuestión en forma de nanopartículas; de esta forma, se aumentan en gran medida el área superficial y, por lo tanto, la eficiencia fotocatalítica.

30

[0005] Se conocen varios procesos para preparar anatasa TiO_2 , incluso en una forma nanoparticulada, pero en la medida en la que es consciente el solicitante de la presente invención, todos estos procesos conducen a la obtención de TiO_2 en polvo.

35

[0006] Un proceso para preparar una suspensión de nanopartículas en un alcohol de alto punto de ebullición es el proceso de polirol que se describe, por ejemplo, en C. Feldmann "Polyol mediated synthesis of nanoscale functional materials" que permite la obtención de unas suspensiones muy estables durante un largo tiempo pero, al contrario que el proceso que se reivindica en el presente documento, éste usa un ácido mineral como inhibidor de policondensación (véase también en conexión con esto el documento WO 99/62822). C. Feldmann, Adv. Funct. Mater. 2003, 13(2), 101–107 describe unas suspensiones de partículas nanométricas de TiO_2 en glicol en unas condiciones ácidas.

40

[0007] En el documento EP 770 579 se describe una sol de óxido de titanio modificada obtenida tratando una sol de óxido de titanio acuosa con un compuesto que tiene una actividad de transferencia de fase. Para poder usarse para preparar recubrimientos fotocatalíticos, este material en polvo ha de dispersarse en un disolvente adecuado y formularse posiblemente con aditivos para mejorar la adhesión del recubrimiento. Sin embargo, esto da lugar a que las partículas de dióxido de titanio se coagulen, lo que hace imposible mantener la actividad y la eficiencia fotocatalítica del material particulado. Además, con el tiempo las partículas de TiO_2 en estas dispersiones tienden a hundirse hasta el fondo de los recipientes en los que éstas están almacenadas, dando lugar a problemas de estabilidad durante el almacenamiento.

45

50

[0008] Por lo tanto, se aprecia la necesidad de proporcionar un proceso que posibilita que se preparen unas dispersiones nanoparticuladas estables de dióxido de titanio en la forma de anatasa.

55

Sumario de la invención

[0009] El solicitante de la presente invención ha ideado ahora un proceso mediante el cual se obtiene TiO_2 nanoparticulado en la forma de anatasa y ya dispersado en unos disolventes adecuados, pudiendo usarse éste directamente para preparar unos recubrimientos fotocatalíticos. Las dispersiones obtenidas con el proceso de la invención no han conducido a fenómenos de coagulación de partículas incluso después de un almacenamiento prolongado, lo que permite que se preparen unos recubrimientos que mantienen la actividad fotocatalítica del material particulado en virtud de la homogeneidad de dispersión.

60

65

[0010] La presente invención proporciona, por lo tanto, un proceso para preparar dispersiones nanoparticuladas de anatasa TiO_2 en una mezcla de agua y un disolvente complejante adecuado, que comprende las siguientes etapas:

- i) hacer que reaccione un alcóxido de titanio con un disolvente complejante adecuado;
- ii) destilar la solución obtenida a partir de la etapa i);
- iii) añadir agua a la solución obtenida a partir de la etapa ii) junto con dicho disolvente complejante y uno o más inhibidores de policondensación, calentando a continuación la mezcla de reacción a reflujo, para obtener la dispersión nanoparticulada deseada.

[0011] Otro proceso para obtener unas suspensiones de nanopartículas de dióxido de titanio, TiO_2 , es la hidrólisis acuosa de alcóxidos de titanio tales como metóxido, etóxido, normal-propóxido, isopropóxido, normal-butóxido e isobutóxido de titanio. Se prefiere el isopropóxido de titanio por las mismas razones que se describen previamente.

[0012] Se añade isopropóxido de titanio a una disolución acuosa caliente que contiene un ácido mineral (tal como ácido clorhídrico o nítrico) y un agente tensioactivo no iónico (tal como Triton X-100). El proceso de hidrólisis se mantiene a reflujo durante 24 horas.

[0013] La invención también proporciona unas dispersiones nanoparticuladas de anatasa TiO_2 en una mezcla de agua y un disolvente complejante adecuado, que pueden obtenerse con el proceso que se menciona anteriormente, y su uso para preparar unos recubrimientos superficiales fotocatalíticos para una acción antibacteriana, la descontaminación fotocatalítica de gas y líquidos y para preparar formulaciones cosméticas que protegen la piel frente a la luz del sol.

[0014] Las características y ventajas de la invención se ilustrarán en detalle en la siguiente descripción.

Breve descripción de las figuras

[0015]

La figura 1 muestra el difractograma obtenido a partir de un análisis de XRD del producto que se obtiene en el ejemplo 1, después de secar éste a 200 °C durante 12 horas.

La figura 2 muestra una foto de TEM de nanopartículas de TiO_2 (90.000x).

La figura 3 muestra el difractograma obtenido a partir de un análisis de XRD del producto que se obtiene en el ejemplo 8.

Descripción detallada de la invención

[0016] Con el proceso de la invención, la formación de TiO_2 en forma de anatasa tiene lugar directamente en la mezcla de agua/ disolvente complejante que se usa en la etapa i), obteniendo al final del proceso una dispersión de partículas de TiO_2 de un tamaño de entre 3 y 20 nm. La medición de tamaño de partícula se llevó a cabo con diferentes técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, tal como XRD (difracción de rayos X), FEG-SEM (Cañón de Emisión de Campo – Microscopía Electrónica de Barrido), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) y DLS (Dispersión de Luz Dinámica). Estas dispersiones, al contrario que las que se preparan dispersando polvos nanométricos en mezclas de disolventes, no exhiben fenómenos ni de formación de aglomerados ni de coagulación y precipitación, incluso después de un almacenamiento prolongado de la dispersión.

[0017] Las ventajas de las dispersiones de este tipo son evidentes, y están relacionadas con la uniformidad y la efectividad fotocatalítica de los recubrimientos que pueden prepararse con las mismas. El índice de polidispersión de las dispersiones que pueden obtenerse con el proceso de la invención, medido mediante la técnica de DLS (Dispersión de Luz Dinámica), es de menos de 0,3, diferenciando por consiguiente las dispersiones de la invención de las que pueden obtenerse con el procedimiento tradicional para la preparación del polvo nanoparticulado y dispersando éste a continuación en disolvente. Una imagen de TEM típica de la dispersión de nanopartículas de los inventores de la presente invención se muestra en la figura 2. El alcóxido de titanio que se usa como el producto de partida en el presente proceso puede elegirse, por ejemplo, del grupo que consiste en metóxido, etóxido, normal-propóxido, isopropóxido, normal-butóxido e isobutóxido de titanio.

[0018] Entre estos productos, el isopropóxido de titanio es, por varias razones, el compuesto de partida preferido en el presente proceso. Entre los compuestos de titanio que pueden usarse, éste es el menos costoso y el que tiene la mejor reactividad en las condiciones del presente proceso; además, su uso conduce a la obtención de alcohol isopropílico como producto secundario de la etapa ii), un producto fácilmente recuperable a partir del proceso de la invención y valorado por su amplio uso en la industria de los detergentes.

[0019] Los disolventes complejantes que se usan típicamente en el presente proceso son etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicoles, que tienen unos pesos moleculares, por ejemplo, de entre 200 y 600. Pueden usarse también polietilenglicoles de cadena más larga, de un peso molecular de hasta 10.000. En el presente caso, al final del proceso y después del enfriamiento, en lugar de una dispersión de TiO_2 en un líquido, se obtienen unas nanopartículas de TiO_2 dispersadas en una matriz sólida. El producto final conserva las dimensiones nanométricas

del TiO_2 y el bajo índice de polidispersión observado para las dispersiones líquidas. El disolvente complejante preferido es el dietilenglicol.

5 **[0020]** Se han obtenido unos resultados excelentes llevando a cabo la etapa de reacción i) usando isopropóxido de titanio y dietilenglicol en una relación molar 1:3.

10 **[0021]** Dentro del alcance de la presente invención, la expresión "inhibidor de policondensación" significa típicamente una mezcla que comprende por lo menos un ácido mineral y un ácido orgánico, en la que el ácido mineral puede elegirse, por ejemplo, del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, y el ácido orgánico es, preferiblemente, ácido acético.

[0022] De acuerdo con una realización particularmente preferida del presente proceso, el inhibidor de policondensación es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido acético.

15 **[0023]** La cantidad de inhibidor de policondensación añadido es tal que la cantidad del ácido mineral es de entre un 0,1 y un 10 % en volumen del volumen total de la mezcla de reacción, mientras que la cantidad del ácido orgánico es de entre un 1 y un 20 % en volumen del volumen total de la mezcla de reacción.

20 **[0024]** La mezcla de agua/ disolvente complejante que se usa de acuerdo con la invención también posibilita que la dispersión se use directamente para preparar recubrimientos fotocatalíticos prácticamente para cualquier tipo de aplicación, incluso para aplicaciones en los campos de la cosmética o de textiles para productos de recubrimiento destinados al contacto con la piel.

25 **[0025]** Cuando éstas se usan para preparar recubrimientos, las presentes dispersiones pueden formularse posiblemente con aditivos y diluyentes que se usan comúnmente en el campo de los recubrimientos superficiales, tal como agentes de mejora de la adhesión o disolventes como agua o etanol para obtener la dilución deseada.

30 **[0026]** Cuando éstas se usan en su lugar para descontaminar productos líquidos o gaseosos, las presentes dispersiones se adsorben respectivamente sobre un soporte de gel de sílice, o sobre otro soporte inorgánico adecuado con unas buenas características de adhesión, tal como vidrio, cerámica, cerámica porosa, fibras, textiles y así sucesivamente, que se sumerge a continuación en el líquido o se coloca, como tal o diluido, en unos recipientes a través de los cuales se hace burbujear el gas que va a purificarse.

35 **[0027]** Los soportes sobre los que puede aplicarse un recubrimiento superficial preparado con las presentes dispersiones son muy variadas, variando desde materiales textiles de fibra, o bien en rollos o bien ya confeccionados, hasta productos de cerámica, soportes de vidrio, metal o espejo y similares.

40 **[0028]** La actividad fotocatalítica del recubrimiento superficial de acuerdo con la invención se exhibe después de exponer el propio recubrimiento a la luz a una longitud de onda adecuada, típicamente de menos de 388 nm, para producir una superficie con propiedades antibacterianas, bacteriostáticas y superhidrófilas a continuación de la exposición a la luz UV. Los soportes recubiertos de TiO_2 muestran una completa ausencia de repulsión al agua, que se conoce como superhidrofilia, volviendo de este modo autolimpiables las superficies tratadas con TiO_2 .

45 **[0029]** Además, dado el muy pequeño tamaño de partícula de TiO_2 , las presentes dispersiones son casi transparentes, dejando de este modo sin cambios la apariencia de la superficie a la que éstas se aplican. Su transparencia también las hace adecuadas para su uso en el campo de la cosmética, para preparar unos filtros solares de UV de alta protección.

50 **[0030]** Una ventaja adicional de las presentes dispersiones es su comportamiento a altas temperaturas. A este respecto, aplicar el recubrimiento superficial sobre soportes de cerámica requiere un tratamiento a alta temperatura del soporte sobre el que la dispersión se ha aplicado, manteniendo las presentes dispersiones la apariencia sin cambios, la forma cristalina de anatasa y la naturaleza nanoparticulada del recubrimiento antes del calentamiento.

55 **[0031]** De acuerdo con una realización particular del presente proceso, el dopado del Ti puede conseguirse con un metal elegido del grupo de los metales de transición y, en particular, Ag, Cu o Ce mediante la adición de una de sus sales a la etapa i) o como alternativa a la etapa iii) del presente proceso. De esta forma, el proceso dará como resultado la formación de una dispersión de TiO_2 dopada con Ag, Cu o Ce, capaz de exhibir su actividad catalítica incluso sin irradiación por luz UV.

60 **[0032]** Algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la invención se dan a continuación en el presente documento.

Ejemplo 1

Preparación de dispersión nanoparticulada de anatasa TiO_2 en agua/ dietilenglicol partiendo de isopropóxido de Ti

65 **[0033]** 5,53 litros de dietilenglicol se introducen en un matraz de 20 litros al que se añaden 5,54 litros de

isopropóxido de titanio. La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 5 minutos, a continuación se calienta a 120 °C retirando por destilación el alcohol isopropílico que se forma, hasta que resulta un volumen pequeño. Se añaden 11,1 litros de dietilenglicol, 125 ml de ácido clorhídrico al 32–33 % en p/p, 2,07 litros de ácido acético glacial y 125 ml de agua desionizada. La temperatura se lleva a 180 °C y la mezcla se mantiene a reflujo durante 2 horas.

[0034] El producto obtenido de este modo se caracterizó según sigue.

[0035] En primer lugar, la concentración de TiO₂ en el producto final se midió usando la técnica de emisión atómica de plasma acoplado de forma inductiva (ICP) de acuerdo con la metodología convencional. A partir del presente análisis, se encontró que la cantidad de TiO₂ en la dispersión era igual a un 5,7 % en peso del peso total de la dispersión.

[0036] Una muestra de la dispersión obtenida tal como se describe anteriormente se secó en horno a 200 °C durante 12 horas hasta que el disolvente se evaporó por completo. El polvo obtenido de este modo se analizó a continuación por XRD usando un difractómetro X'Pert PRO de Philips, con el fin de entender su estructura cristalina: tal como puede verse en la figura 1, la posición y la intensidad del pico que se muestran mediante el difractograma son típicas de la anatasa.

[0037] A partir del difractograma de la figura 1 y, en particular, a partir de la anchura del pico principal, las dimensiones promedio de las partículas de TiO₂ se calcularon aplicando la fórmula de Sherrer, para encontrar un valor de diámetro promedio igual a 4,5 nm.

[0038] Este valor se confirmó también a partir de la observación por microscopio electrónico de transmisión sobre una muestra de la dispersión obtenida tal como se describe anteriormente, después de diluirse a 1:100 con etanol.

Ejemplo 2

Preparación de dispersión nanoparticulada de anatasa TiO₂ en agua/ dietilenglicol partiendo de etóxido de Ti

[0039] 5,53 litros de dietilenglicol se cargaron en un matraz de 20 litros al que se añadieron 3,76 litros de etóxido de titanio. La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 5 minutos, a continuación se calienta a 130 °C retirando por destilación el etanol que se forma. Se añaden 11,1 litros de dietilenglicol, 125 ml de ácido clorhídrico al 32–33 % en p/p, 2,07 litros de ácido acético glacial y 125 ml de agua desionizada. La temperatura se lleva a 180 °C y la mezcla se mantiene a reflujo durante 2 horas.

[0040] Este producto se caracterizó de la misma forma que la que se da en el ejemplo 1 para obtener la misma fase cristalina y unas partículas de unas dimensiones similares. Además, el producto obtenido se usó para llevar a cabo las mismas pruebas que se describen anteriormente en los ejemplos 2, 3 y 4, con unos resultados similares a los obtenidos para el producto preparado como en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Preparación de dispersión nanoparticulada de anatasa TiO₂ en agua partiendo de isopropóxido de Ti

[0041] 18,720 Kg de disolución acuosa obtenidos mezclando agua con 100 gr de ácido clorhídrico y 80 gr de una disolución al 1 % en p/p de Triton X–100 en agua se introducen en un matraz de 20 litros. La mezcla de reacción se calienta a 50 °C. Se añaden 1,280 Kg de isopropóxido de titanio. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo a 50 °C durante 24 horas. El producto obtenido de este modo se caracterizó según sigue.

[0042] En primer lugar, la concentración de TiO₂ en el producto final se midió usando la técnica de emisión atómica de plasma acoplado de forma inductiva (ICP) de acuerdo con la metodología convencional. A partir del presente análisis, se encontró que la cantidad de TiO₂ en la dispersión era igual a un 1,8 % en peso del peso total de la dispersión.

[0043] Una muestra de la dispersión obtenida tal como se describe anteriormente se secó en horno a 100 °C durante 12 horas hasta que el disolvente se evaporó por completo. El polvo obtenido de este modo se analizó a continuación por XRD usando un difractómetro X'Pert PRO de Philips, con el fin de entender su estructura cristalina.

Ejemplo 4

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre material textil

[0044] 25 ml de agua desionizada se añadieron a 75 ml de la dispersión preparada tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1 y la dispersión diluida de este modo se puso en un cuenco. Una tira de 20 cm x 60 cm de un material textil de algodón se sumergió en el cuenco durante 10 segundos, a continuación se retiró y se pasó

entre dos rodillos de un material de silicona para retirar los disolventes en exceso. El material textil se secó a continuación en horno, se lavó en una lavadora, se secó de nuevo y el factor de protección frente a los rayos UV (UPF) ofrecido por el material textil recubierto se midió con los procedimientos espectrofotométricos convencionales para este tipo de medición, encontrándose un UPF de 35,40.

5

Ejemplo 5

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre lana

10 **[0045]** 25 ml de agua desionizada se añadieron a 75 ml de la dispersión preparada tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1 y la dispersión diluida de este modo se puso en un cuenco. Una tira de 20 cm x 60 cm de un material textil de lana se sumergió en el cuenco durante 10 segundos, a continuación se retiró y se pasó entre dos rodillos de un material de silicona para retirar los disolventes en exceso. El material textil se secó a continuación en horno, se lavó en una lavadora y se secó de nuevo. Sobre este material textil de lana se sometieron a ensayo propiedades antibacterianas en observación de la regla AATCC TM 100:99. En la siguiente tabla se notifican los resultados de las pruebas.

15

Muestra	Porcentaje de supresión de cepa microbiana		
	Staphylococcus aureus	Bacillus subtilis	Aspergillus niger
Lana pura	0	0	77,60
Lana tratada con dióxido de titanio	> 99,94	99,60	99,47

Ejemplo 6

20

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre un hilo de algodón

[0046] 25 ml de agua desionizada se añadieron a 75 ml de la dispersión preparada tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1 y la dispersión diluida de este modo se puso en un cuenco.

25

[0047] Un hilo de algodón se sumergió en el cuenco, se secó en un horno y se enrolló sobre un carrete. Con este hilo se obtuvo un material textil de punto y se sometió a ensayo el factor de protección frente a los rayos UV (UPF) ofrecido por el material textil recubierto. Esta propiedad se midió con los procedimientos espectrofotométricos convencionales y se encontró un UPF de 30,20.

30

Ejemplo 7

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre superficies cerámicas – estudios de adherencia y de resistencia a altas temperaturas

35

[0048] La dispersión nanoparticulada preparada tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1 se usó para crear un recubrimiento fotocatalítico sobre un soporte de gres sin vitrificar, añadiendo un 5 % en peso de una frita de bajo punto de fusión, para facilitar la adherencia del dióxido de titanio al soporte. La frita que se usa tenía una temperatura de hemisferio relativamente baja, igual a 700 °C, y la siguiente composición química:

40

SiO ₂	48,32 %	CaO	6,95 %
Al ₂ O ₃	2,22 %	MgO X	6,95 %
K ₂ O	0,049 %	Li ₂ O	13,9 %
Na ₂ O	0,06 %	ZnO	4,05 %
B ₂ O ₃	22,55 %		

[0049] La dispersión del ejemplo 1 se aplicó mediante recubrimiento por inmersión al soporte, que se sometió a unos ciclos térmicos tanto a 700 °C como a 600 °C. Después del tratamiento por calcinación, el soporte mantuvo su apariencia original y mostró una buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

45

[0050] El comportamiento del presente recubrimiento a altas temperaturas se estudió por difracción de polvo a alta temperatura (XRD-HT). Se observó de este modo que la transición de fase de anatasa a rutilo se inicia aproximadamente a sólo 800 °C, alcanzando su compleción a aproximadamente 900 °C. Aplicando la fórmula de Sherrer, se calcularon también las dimensiones de nanocristal a las diversas temperaturas.

50

[0051] La tabla 1 a continuación da el ángulo 2θ al que se tomó la medición, la anchura del pico a la mitad de la altura que cuando se inserta en la fórmula de Sherrer sirve para calcular las dimensiones de la cristalita, las dimensiones de la cristalita y la temperatura en relación con las dimensiones anteriores.

55

Tabla 1

Fase cristalina	ángulo 2θ	FHWD	dimensiones (nm)	T (°C)
anatasa	25,04	1,3354	60,9	300
anatasa	25,11	1,2553	64,8	400
anatasa	25,10	1,1532	70,6	500
anatasa	25,05	0,9405	86,5	600
anatasa	25,05	0,4045	201,2	700
anatasa	25,03	0,2614	311,3	800
anatasa	25,02	0,1935	420,5	900
rutilo	27,10	0,1401	583,3	900
rutilo	27,08	0,137	596,4	1.000

5 **[0052]** El mismo procedimiento se usó para evaluar el aumento en el tamaño de la cristalita a una temperatura de calcinación de fritas que se mantuvo constantemente pero en tiempos diferentes, y en el presente caso se encontró una buena adherencia de recubrimiento incluso durante unos tiempos prolongados de calcinación, aumentando el tamaño de la cristalita con el tiempo pero en un grado aceptable, tal como para no reducir la efectividad fotocatalítica del recubrimiento.

10 **[0053]** Para verificar la adherencia del recubrimiento al sustrato, la totalidad de la muestra se sometió a unos ciclos de ultrasonidos en etanol y en acetona durante unos tiempos diferentes (5 y 60 minutos) y a lavados repetidos con paños de unas abrasividades diferentes (acabado a la esponja). Después de cada ciclo de ultrasonidos, se realizó un análisis de XRD para verificar cualquier reducción en la cantidad de anatasa presente en el recubrimiento, encontrando no obstante que los tratamientos que se llevan a cabo no han tenido influencia ni sobre la forma cristalina de TiO₂ ni sobre la adherencia del recubrimiento al soporte.

15 Ejemplo 8

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre superficies cerámicas – Efecto fotocatalítico

20 **[0054]** Dos muestras de la misma gres, vitrificada en blanco, se “tiñeron” con la misma cantidad de una disolución con un contenido de 10 ppm de azul de metileno. Sólo una de las dos muestras se había recubierto previamente con la dispersión de la invención tal como se describe en el ejemplo 4.

25 **[0055]** Las dos muestras se expusieron a continuación a la luz a partir de una lámpara UV durante varios periodos de tiempo: 10, 30, 60, 90 y 120 minutos. A pesar de que no se observó cambio alguno sobre la muestra sin tratar en la mancha de azul de metileno, se observó una desaparición progresiva de la mancha azul para la muestra cubierta con las dispersiones de la invención. El mismo experimento se repitió con una mancha de marcador indeleble, observando sólo la desaparición de la mancha en la muestra recubierta después de una exposición de 45 minutos a la luz UV.

30 **[0056]** Las dos experimentos anteriores se repitieron a la luz del sol en lugar de con una lámpara UV, y se obtuvieron los mismos resultados.

35 Ejemplo 9

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre vidrio.

40 **[0057]** La dispersión del ejemplo 1 se aplicó mediante recubrimiento por inmersión o pulverización al soporte, que se sometió a unos ciclos térmicos durante 30 minutos a 200 °C y durante 30 minutos a 500 °C. Después del tratamiento por calcinación, el soporte mantuvo su apariencia original y mostró una buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

45 **[0058]** Esta muestra se “tiñó” con una disolución con un contenido de 10 ppm de azul de metileno. La muestra se expuso a continuación a la luz a partir de una lámpara UV y se observó una desaparición progresiva de la mancha azul. El presente experimento se repitió a la luz del sol en lugar de con una lámpara UV, y se obtuvo el mismo resultado.

50 Ejemplo 10

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre superficie de vitrocerámica.

55 **[0059]** La dispersión del ejemplo 1 se aplicó mediante recubrimiento por inmersión o pulverización al soporte, que se sometió a unos ciclos térmicos durante 30 minutos a 200 °C y durante 30 minutos a 700 °C. Después del tratamiento por calcinación, el soporte mantuvo su apariencia original y mostró una buena adhesión entre el recubrimiento y el

sustrato.

- 5 **[0060]** Esta muestra se “tiñó” con una disolución con un contenido de 10 ppm de azul de metileno. La muestra se expuso a continuación a la luz a partir de una lámpara UV y se observó una desaparición progresiva de la mancha azul. El presente experimento se repitió a la luz del sol en lugar de con una lámpara UV, y se obtuvo el mismo resultado.

Ejemplo 11

- 10 Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua/ dietilenglicol sobre varias superficies (vidrio, vitrocerámica, vitrificado, piso de gres).

- 15 **[0061]** A la dispersión del ejemplo 1 se añadió de un 0,01 a un 10 % de agente tensioactivo como, por ejemplo, un agente tensioactivo no iónico (tal como Triton X-100) para mejorar la difusión sobre la superficie. Esta solución se aplicó mediante recubrimiento por inmersión o pulverización al soporte, que se sometió a unos ciclos térmicos durante 30 minutos a 200 °C y durante 30 minutos a 500 °C para vidrio o 700 °C para vitrocerámicas, vitrificado y piso de gres. Después del tratamiento por calcinación, el soporte mantuvo su apariencia original y mostró una buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

- 20 **[0062]** Esta muestra se “tiñó” con una disolución con un contenido de 10 ppm de azul de metileno. La muestra se expuso a continuación a la luz a partir de una lámpara UV y se observó una desaparición progresiva de la mancha azul. El presente experimento se repitió a la luz del sol en lugar de con una lámpara UV, y se obtuvo el mismo resultado.

25 Ejemplo 12

Aplicación de dispersión nanoparticulada de TiO₂ en agua sobre material compuesto de cerámica que se obtiene con material inorgánico y una resina de poliéster.

- 30 **[0063]** Se añadieron 50 ml de agua desionizada a 50 ml de la dispersión preparada tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1 bis y la dispersión diluida de este modo se puso en una pistola de pulverización. Esta muestra se pulverizó sobre la superficie del material compuesto y después se mantuvo a 100 °C durante 1 hora.

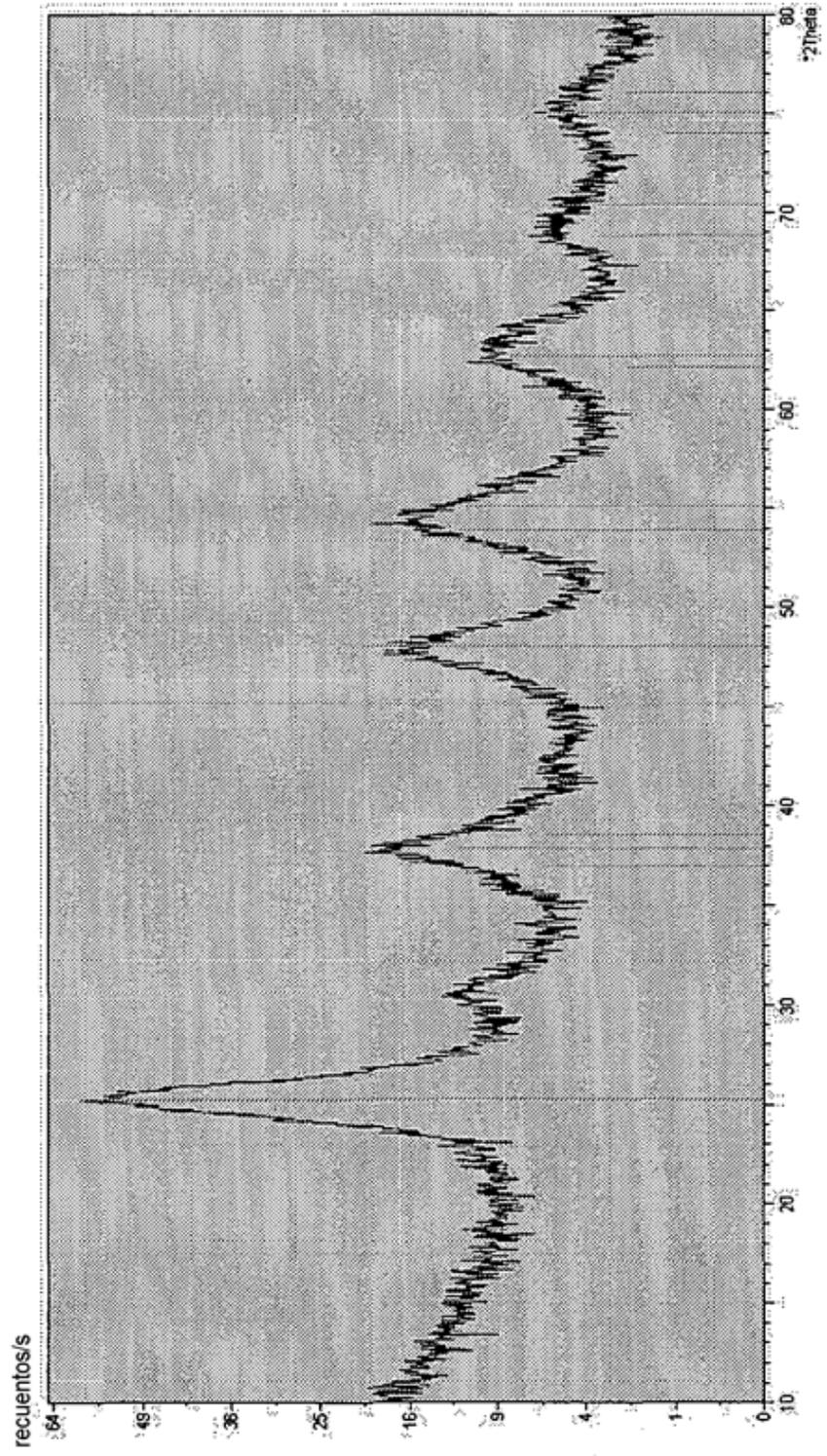
- 35 **[0064]** Esta muestra se “tiñó” con una disolución con un contenido de 10 ppm de azul de metileno. La muestra se expuso a continuación a la luz a partir de una lámpara UV y se observó una desaparición progresiva de la mancha azul. El presente experimento se repitió a la luz del sol en lugar de con una lámpara UV, y se obtuvo el mismo resultado.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Proceso para preparar dispersiones nanoparticuladas de anatasa TiO_2 en una mezcla de agua y un disolvente complejante adecuado que comprende las siguientes etapas:
- 5 i) hacer que reaccione un alcóxido de titanio con un disolvente complejante adecuado;
- 5 ii) destilar la solución obtenida a partir de la etapa i);
- 10 iii) añadir, en condiciones ácidas, agua a la solución obtenida a partir de la etapa ii) junto con dicho disolvente complejante y uno o más inhibidores de policondensación, calentando a continuación la mezcla de reacción a reflujo para obtener la dispersión nanoparticulada deseada.
- 2.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho disolvente complejante es un polietilenglicol.
- 3.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho disolvente complejante es dietilenglicol.
- 15 **4.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcóxido de titanio se elige del grupo que consiste en metóxido, etóxido, normal-propóxido, isopropóxido, normal-butóxido e isobutóxido de titanio.
- 5.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio.
- 20 **6.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho inhibidor de policondensación es una mezcla que comprende por lo menos un ácido mineral y un ácido orgánico.
- 7.** Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 6, en el que la cantidad de inhibidor de policondensación añadido en la etapa iii) es tal que la cantidad del ácido mineral es de entre un 0,1 y un 10 % en volumen del volumen total de la mezcla de reacción, mientras que la cantidad del ácido orgánico es de entre un 1 y un 20 % en volumen del volumen total de la mezcla de reacción.
- 25 **8.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho ácido mineral se elige del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, siendo dicho ácido orgánico ácido acético.
- 9.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho inhibidor de policondensación es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido acético.
- 35 **10.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de dicho alcóxido de titanio con respecto a dicho disolvente complejante es 1:3.
- 11.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que también comprende la adición de una sal de los metales del primer o el segundo grupo de transición a la etapa i) o como alternativa a la etapa iii).
- 40 **12.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dichos metales del primer o el segundo grupo de transición se eligen de Ag, Cu y Ce.
- 13.** Dispersiones nanoparticuladas de anatasa TiO_2 en una mezcla de agua y un disolvente complejante adecuado, que pueden obtenerse con el proceso tal como se define en las reivindicaciones 1–12.
- 14.** Dispersiones de acuerdo con la reivindicación 13, en las que dicho disolvente complejante es un polietilenglicol.
- 50 **15.** Dispersiones de acuerdo con la reivindicación 14, en las que dicho disolvente complejante es dietilenglicol.
- 16.** Uso de dispersiones nanoparticuladas de TiO_2 tal como se define en las reivindicaciones 13–15, para preparar recubrimientos fotocatalíticos sobre superficies que requieren dicho tratamiento.
- 55 **17.** Uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dichos recubrimientos fotocatalíticos comprenden un agente tensioactivo.
- 18.** Uso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho agente tensioactivo es un agente tensioactivo no iónico.
- 60 **19.** Uso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que tal agente tensioactivo no iónico es Triton x 100.
- 20.** Uso de acuerdo con las reivindicaciones 16–19, en el que dichas superficies se eligen de las superficies de textiles, metálicas, productos de cerámica y vitrificados.
- 65 **21.** Uso de dispersiones nanoparticuladas de TiO_2 tal como se define en las reivindicaciones 13–15, para la descontaminación fotocatalítica de gas y líquidos.

22. Uso de dispersiones nanoparticuladas de TiO_2 tal como se define en las reivindicaciones 13–15, para preparar formulaciones cosméticas con alta protección de la piel frente al sol.

Figura 1



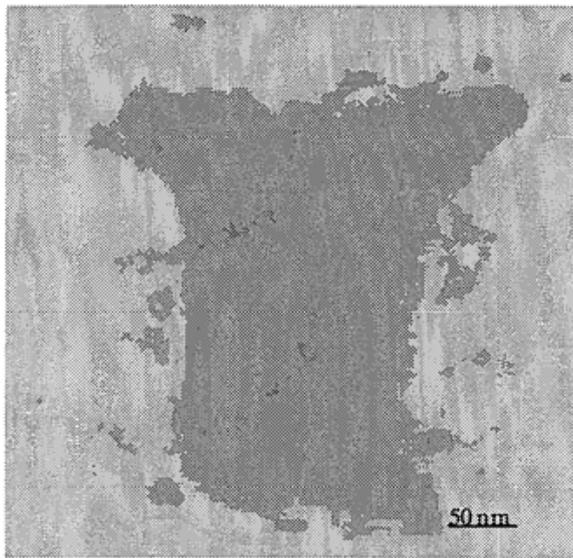


Figura 2

