

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 165**

51 Int. Cl.:

B01D 61/14 (2006.01)
C01G 1/02 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)
C01G 19/02 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)
C01G 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008 E 08167468 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2060313**

54 Título: **Procedimiento para el fraccionamiento de nanopartículas de óxidos por filtración con corriente transversal a través de membranas**

30 Prioridad:

15.11.2007 DE 102007054885

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
RELLINGHAUSER STRASSE 1-11
45128 ESSEN, DE**

72 Inventor/es:

**WURSCHE, ROLAND;
BAUMGARTEN, GÖTZ;
LORTZ, WOLFGANG y
KRÖLL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 402 165 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

Procedimiento para el fraccionamiento de nanopartículas de óxidos por filtración con corriente transversal a través de membranas

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para el fraccionamiento de dispersiones de nanopartículas de óxidos por filtración a través de membranas. Él se refiere además a unas dispersiones de nanopartículas de óxidos, que se obtienen según el procedimiento conforme al invento.

10 En los últimos años ha crecido constantemente el interés en obtener unas partículas con un tamaño a la escala de los nanómetros, por lo tanto unas partículas con un diámetro de menos que 1 μm , desde un punto de vista tanto académico como también industrial, puesto que a las nanopartículas, a causa de sus propiedades, se les atribuye un gran potencial en lo que respecta a ciertos usos, por ejemplo, en la electrónica, la óptica y en productos químicos. En este caso, presentan un interés especial unas partículas, cuyo diámetro está situado en la región por debajo de 15 100 nm. Aquí, aparecen usualmente los denominados "nano-efectos", por ejemplo, unos efectos cuánticos, que, entre otras cosas, se pueden atribuir a la influencia de la gran área de superficie de las partículas. Además, en el caso de estas partículas disminuye el dispersamiento de la luz hasta tal punto que se puede observar una creciente transparencia de unos "nano-materiales compuestos" (del inglés "nano-composites"), en los cuales las partículas descritas son embebidas en una matriz, frecuentemente a base de materiales sintéticos o barnices, con el fin de 20 mejorar sus propiedades.

Para el uso de nanopartículas en materiales compuestos (del inglés composites) es importante, sin embargo, que las partículas esféricas, por una parte, no se aglomeren y, por otra parte, se presenten en una estrecha distribución de 25 tamaños. Ya mediante unas pequeñas proporciones de partículas más gruesas o de aglomerados se puede influir negativamente sobre las propiedades de los materiales compuestos. En particular, esto es válido para la transparencia. Frecuentemente, las nanopartículas son modificadas para la adaptación a la respectiva matriz, lo que debe de establecer un mejor dispersamiento y por consiguiente una evitación de la formación de aglomerados.

La síntesis de nanopartículas se puede llevar a cabo según diversos procedimientos. Junto a la síntesis en fase 30 gaseosa, se puede trabajar en solución, encontrando utilización también unas/os plantillas o moldes (en inglés templates). Otra posibilidad consiste en la molienda de las partículas más gruesas. Este enfoque se distingue porque es más barato que la síntesis a partir de compuestos precursores moleculares.

Tanto en el caso de la síntesis de las partículas a partir de compuestos precursores moleculares así como también 35 en el caso de la molienda se obtiene siempre un producto, que tiene una cierta distribución de tamaños. Mientras que, en el caso de las partículas con un tamaño situado en la región de los micrómetros, se puede conseguir una separación de las partículas más gruesas a través de una sedimentación, una centrifugación o una filtración en tamiz, estos métodos sólo son aprovechables de un modo restringido en el caso de las nanopartículas. Si las nanopartículas se presentan en una dispersión, la separación de las partículas más gruesas se puede efectuar 40 posiblemente también a través de una sedimentación o centrifugación, siendo en este caso, sin embargo, la extremada ocupación de superficie y de tiempo, así como la realización discontinua del proceso tan desventajosas que estos procedimientos prácticamente apenas puedan ser importantes. Asimismo, ciertos métodos tales como la cromatografía por exclusión de tamaños (SEC, acrónimo del inglés Size Exclusion Chromatography) o la electroforesis en gel no son adecuados para mayores cantidades.

45 Para muchos usos son interesantes unas nanopartículas, que se componen de óxidos de metales, por ejemplo, para la producción de materiales compuestos poliméricos protegidos contra los rayos UV (ultravioletas) o de materiales fluorescentes (Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, 6, 409-413). Para la práctica industrial sería útil, por lo tanto, disponer de un procedimiento, que trabaje de una manera continua y que se pueda llevar a cabo de un modo sencillo para el fraccionamiento de nanopartículas de óxidos. De manera diversa se ha propuesto emplear 50 para esta finalidad un procedimiento de filtración a través de membranas. En este caso, se ha de observar que la separación en una membrana es influida por la interacción específica entre las partículas y la membrana.

Con el fin de separar desde suspensiones de un modo general a las partículas según unos criterios preestablecidos, 55 tales como, por ejemplo, el diámetro de las partículas, frecuentemente se emplean ciertas técnicas de filtración. En este contexto, pasan a utilizarse por lo general unas filtraciones con extremo (o callejón) sin salida (en inglés dead end filtrations) como un proceso discontinuo (en inglés batch), o unas filtraciones con corriente transversal (en inglés cross flow filtrations) como un proceso dinámico. En el caso de la filtración con extremo sin salida, todo el volumen que debe de ser filtrado se conduce directamente a través del medio de filtración, pudiendo constituir las partículas depositadas por lo general una torta que, por su parte, tiene una influencia decisiva sobre el resultado de la filtración. El resultado de la filtración es determinado en este caso, por lo tanto, además de por las propiedades del medio de 60 filtración, sobre todo por la torta de filtro que se ha formado y que se modifica en el transcurso del proceso. Por consiguiente, la filtración que forma una torta no se puede emplear para la clasificación de dispersiones de partículas. Únicamente la filtración en profundidad, que trabaja según el procedimiento de extremo sin salida, está 65 en situación, dentro de ciertos límites, de filtrar clasificando, mediante el recurso de que las partículas que deben de ser separadas penetren en la estructura del medio de filtración y sean separadas a causa de la adhesión de las

partículas a la superficie interna del medio de filtración. Las restricciones de este procedimiento residen en el hecho de que sólo pueden ser tratadas unas dispersiones muy diluidas y el efecto clasificador tiene una alta imprecisión natural, con lo que también unas cantidades significativas del producto diana en el medio de filtración permanecen adheridas y, por consiguiente, se pierden.

5 En el caso de la filtración con corriente transversal, el medio que debe de ser filtrado es conducido tangencialmente junto al medio de filtración. El tamaño de poros del medio de filtración determina en este caso el límite de exclusión. Unos usos importantes son la microfiltración, la ultrafiltración así como la nanofiltración.

10 La filtración con corriente transversal intenta evitar las desventajas de los procedimientos de filtración con extremo sin salida mediante el recurso de que en su caso, al contrario que en esta filtración convencional, se circula tangencialmente junto al medio de filtración. La corriente de afluencia se divide en este caso en una corriente de filtración a través del medio de filtración y en una corriente de inundación, que circula paralelamente al medio de filtración. En la técnica que usa una membrana, la corriente que circula a través de la membrana es designada como material permeado. El material, que queda atrás sobre la membrana, es designado como material retenido. Mediante esta forma de conducción de las corrientes se hace posible un transporte de retorno del componente retenido desde la superficie del medio de filtración a la corriente de material retenido. Por consiguiente, se contrarresta la formación de deposiciones y capas de cubrimiento sobre el medio de filtración.

20 En la cita bibliográfica *Advanced Materials* 2005, 17(5), 532-535 se describe cómo se puede aprovechar la técnica de la filtración con corriente transversal a través de membranas para el fraccionamiento de nanopartículas de metales. Para esto, se produce una membrana especial, que contiene unos canales con un tamaño a la escala de los nanómetros. Los ensayos se han llevado a cabo a la escala más pequeña de laboratorio y no ofrecen ninguna mención acerca de una transferencia a la escala técnica. Acerca de las membranas necesarias para el fraccionamiento de nanopartículas de óxidos, no se realiza ninguna declaración ni en lo que respecta a su radio de poros ni en lo referente a su composición. Además de esto, se hace constar que no es posible realizar una clasificación de nanopartículas con unas membranas habituales.

30 En la cita bibliográfica *Journal of Membrane Science* 2006, 284, 361-372 se describe la filtración con corriente transversal a través de membranas de una dispersión de nanopartículas de dióxido de silicio. En este caso no se proporciona ningún dato acerca de la posibilidad de realizar un fraccionamiento, sino que más bien, en este caso se trata de una investigación acerca de la formación de la capa dinámica de cubrimiento, formada a partir de nanopartículas, que hace imposible realizar un fraccionamiento.

35 La entidad Bokela de Karlsruhe distribuye (vende) un sistema de filtración en tamiz (Dynofilter), a través del cual se pueden separar desde la dispersión de partículas las porciones de granos gruesos en descenso hasta llegar a 10 µm con una filtración dinámica en tamiz. No se sabe nada acerca de la posibilidad de emplear membranas en este sistema.

40 Langmuir 1997, 13, 1820-1826 describe unas investigaciones acerca de la filtración a través de membranas de unas partículas poliméricas con una carga eléctrica superficial permanente. En este caso, se mejora la retención de nanopartículas mediante una introducción deliberada de cargas eléctricas superficiales. No se declara nada sobre unos efectos de clasificación.

45 En la cita bibliográfica *Anal. Chem.* 2006, 78, 8105-8112 se describe cómo se pueden separar los coloides orgánicos desde una solución acuosa mediante una ultrafiltración con corriente transversal. En este caso, las nanopartículas son retenidas en más de un 99 % sobre la membrana.

50 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2004/0067485 A1 describe la síntesis de unos semiconductores con un tamaño a la escala de los nanómetros, constituidos sobre la base de zinc y cadmio, combinados con los elementos S, Se y Te, empleándose una proteína como plantilla. Se indica que el complejo resultante, constituido a base de p.ej. sulfuro de zinc y apoferritina, es fraccionable mediante una filtración a través de membranas con extremo sin salida, estando situado el diámetro de los poros de la membrana empleada manifiestamente más alto que el diámetro de las partículas. Se menciona una gran gama de selección de materiales de membranas, pero no se expone ningún ejemplo para el procedimiento de filtración. Con este procedimiento no se puede llevar a cabo ninguna filtración clasificadora de nanopartículas a una escala técnica, puesto que se formaría una torta de filtro. Por consiguiente, el procedimiento propuesto sólo permanece realizable a la escala de laboratorio, en donde es posible realizar de un modo sencillo el necesario cambio frecuente de los filtros.

60 El documento de solicitud de patente internacional WO 2006/116798 A1 describe la producción de nanopartículas radiactivas constituidas sobre la base de tecnecio metálico, que pasan por un proceso de filtración a través de membranas según el procedimiento de extremo sin salida. En este caso, se utiliza una membrana hidrófila. También aquí se trabaja, por lo tanto, según el procedimiento de extremo sin salida, lo que conduce, ya en el caso de una pequeña aglomeración de las nanopartículas, a una deposición casi completa de todas las partículas junto a la membrana. El procedimiento aquí propuesto para el fraccionamiento de nanopartículas es realizable, por lo tanto, sólo en el caso de unas concentraciones muy pequeñas de nanopartículas y a la escala de laboratorio.

El documento de solicitud de patente alemana DE 199 50 496 A1 divulga un procedimiento para la producción de unos concentrados de nanopartículas, en el que una dispersión de nanopartículas es sometida a una ultrafiltración y en este caso se separa en un material permeado y en un material retenido, conteniendo el citado en último lugar por lo menos un 90 % de las nanopartículas empleadas. El producto diana (es decir deseado) es en este caso el material retenido; y se pretende que con el material permeado se pierda la menor cantidad posible de las nanopartículas. La ultrafiltración se puede hacer funcionar en la modalidad con corriente transversal.

En el documento WO97/19745 se describe un típico representante de un aparato de filtración con rotación transversal con unas placas de filtro estáticas y unos discos agitadores dispuestos entre ellas. No obstante, allí no se divulga que en esta instalación se puedan emplear unas dispersiones que contengan nanopartículas, y menos aún que de este modo se pueda obtener un material permeado que contenga nanopartículas.

De acuerdo con el estado de la técnica no se conoce ningún procedimiento con uso de membranas que sea empleable a la escala técnica, en el que el material fino se pueda separar por clasificación a partir de una dispersión de partículas, que contenga predominantemente nanopartículas pero también partículas más gruesas. Todos los procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica forman sobre la superficie de una membrana una capa de cubrimiento, de tal manera que ciertamente es posible realizar una separación, pero no una clasificación de nanopartículas a partir de una dispersión.

La misión del presente invento consistió en poner a disposición un procedimiento para el fraccionamiento de una dispersión de nanopartículas de óxidos de metales, que supere las desventajas del estado de la técnica, en particular la constitución de una capa de cubrimiento sobre una membrana, y que por consiguiente haga posible una clasificación de nanopartículas también a la gran escala técnica.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento para el fraccionamiento de una dispersión de nanopartículas de óxidos, que está caracterizado porque por lo menos una etapa de procedimiento es una etapa de filtración con corriente transversal a través de membranas, produciéndose una inundación de las membranas con la dispersión mediante unas piezas rotatorias propulsadas, según el principio de rotación transversal, y obteniéndose como material permeado una dispersión, en la que por lo menos un 50 % de las nanopartículas tienen un diámetro de partículas menor que o igual a 80 nm, de manera preferida menor que o igual a 50 nm y de manera especialmente preferida menor que o igual a 30 nm, y realizándose que la etapa de filtración sigue a por lo menos una etapa de procedimiento en la que se efectúa una molienda, y el material retenido de la etapa de filtración es devuelto a la etapa de molienda.

Sorprendentemente, se encontró que mediante el procedimiento conforme al invento se evita la constitución de una capa de cubrimiento sobre las membranas y se hace posible el fraccionamiento de una dispersión de nanopartículas de óxidos.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo con una unidad de filtración, que trabaja según el principio de rotación transversal (CR, acrónimo del inglés cross-rotation). Se trata de unas máquinas de filtración, en las que unas fuerzas de cizalladura y unas corrientes circulantes son generadas paralelamente al medio de filtración por medio de unas construcciones internas móviles. Éstas pueden ser también el medio de filtración propiamente dicho (p.ej. unas membranas rotatorias). Una posible forma de realización de una máquina de filtración de este tipo es el filtro de rotación transversal. Al contrario que la filtración con corriente transversal, en el caso de la filtración con rotación transversal mediante el empleo de unos rotores adicionales, la inundación se desacopla con respecto de la alimentación y la acumulación de presión. En el caso de un típico filtro de CR, los medios de filtración y los rotores se apilan unos sobre otros en forma de un emparedado. En el centro del apilamiento gira un árbol, que propulsa a los rotores, con lo que se pueden conseguir unas velocidades medias de inundación, es decir promediadas espacialmente a lo largo de todo el medio de filtración, que están situadas manifiestamente por encima de 6 m/s. El medio alimentado se conduce escalonadamente a través del apilamiento de placas. En las secciones del apilamiento de placas se efectúa escalonadamente un aumento de la concentración del medio. Mediante el desacoplamiento entre la alimentación (por medio de una bomba) y de la inundación de las membranas (por medio de unos rotores) se consiguen unas altas corrientes específicas de materiales filtrados junto con unas bajas presiones en el sistema. Estos sistemas con construcciones internas rotatorias se emplean hasta ahora allí donde unas partículas muy pequeñas o unas sustancias pegajosas se tienen que separar y aumentar de concentración en alto grado.

La microfiltración, la ultrafiltración así como la nanofiltración se cuentan también entre los procesos que usan membranas, propulsados por presión. Por el concepto de "membranas" son designadas en general unas estructuras aplanadas, que forman una barrera entre dos fases fluidas y hacen posible un intercambio selectivo de material entre ambos lados. Conforme a ello, una membrana es un medio de filtración, que tiene un límite de separación definido o respectivamente que retiene a unas partículas con un determinado tamaño en presencia de una fuerza propulsora (la presión). El tipo de la fuerza propulsora así como las relaciones entre la presión y la circulación junto a las membranas en unión con la calidad de ésta deciden sobre el resultado de la separación. La clasificación de membranas sintéticas en diferentes clases se efectúa con la ayuda de sus estructuras, sus estados de agregación y

el comportamiento electroquímico. Una membrana en el sentido aquí utilizado tiene unos poros con un diámetro de poros de hasta 10 μm . En el caso de unos diámetros de poros más grandes se habla de un tamiz.

5 Como tal membrana se puede utilizar cualquier membrana usual en el comercio, por ejemplo, a base de un polietileno, un poli(tetrafluoroetileno), una polisulfona o una celulosa. Se prefieren unas membranas simétricas, es decir unas membranas que tienen un diámetro constante de poros a lo largo de toda la sección transversal. Las membranas empleadas conforme al invento tienen un diámetro de poros de hasta 10 μm , situado de manera preferida entre 0,01 y 5 μm , de manera especialmente preferida entre 0,1 y 1 μm .

10 Las velocidades medias de inundación, generadas en el procedimiento conforme al invento, ascienden a unos valores situados entre 5 y 25 m/s, de manera preferida de por lo menos 8 m/s, y de manera especialmente preferida de por lo menos 10 m/s. Estas condiciones son realizadas como una velocidad relativa entre el medio que debe de ser filtrado y una membrana, mediante una rotación de construcciones internas (p.ej. agitadores). La velocidad media de inundación se determina mediante una medición de la velocidad a lo largo de todo el medio de filtración y mediante una subsiguiente formación de un valor medio. En este caso, resulta especialmente ventajoso el hecho de que esta velocidad de inundación se desacopla con respecto de una acumulación de presión, con lo que las altas velocidades de la corriente transversal, más arriba mencionadas, se alcanzan en el caso de unas pequeñas presiones transmembranales (< 1 bar). En tales condiciones, se puede impedir casi totalmente una constitución de una capa de cubrimiento. De manera complementaria se puede contrarrestar la constitución de una capa de cubrimiento mediante un periódico enjuague de retorno de una membrana con un material permeado o un líquido (p.ej. agua) o con una mezcla de un líquido y un gas (p.ej. agua y aire a presión).

25 Como nanopartículas dentro del sentido del procedimiento conforme al invento se pueden emplear unas partículas de cualesquiera óxidos de metales. Los óxidos de metales se pueden producir por ejemplo mediante una pirólisis a la llama, un procedimiento de precipitación o a través de procesos de sol y gel. Los óxidos de metales pueden ser también unos óxidos mixtos que se derivan de dos o más metales diferentes. Se prefieren unas nanopartículas a base de óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de indio y estaño, óxido de antimonio y estaño, titanato de bario o de unos óxidos mixtos que contienen estos componentes. Por lo demás, en la dispersión pueden presentarse también varios diferentes óxidos de metales en forma de unas mezclas. La producción de dispersiones de nanopartículas de óxidos de metales mediante una molienda en fase líquida se puede efectuar, por ejemplo, tal como se describe en el documento DE 10204470 A1. El principio de disparar uno sobre otro unos chorros de líquido bajo una alta presión, hacerlos colisionar, y, por consiguiente, de desmenuzar y dispersar el material molido contenido en ellos, se designa también como molienda por chorros en húmedo (en inglés wet jet milling). Tales dispersiones tienen, de un modo condicionado por la producción, una distribución asimétrica de los tamaños de partículas. Otros métodos para la producción de dispersiones son, por ejemplo, el empleo eventualmente combinado de molinos de chorros, molinos de bolas con mecanismo de agitación, disposiciones de dispersamiento con ultrasonidos, máquinas de rotor y estator, una ultra-Turrax, amasadores/mezcladores planetarios u homogeneizadores de alta presión. Las dispersiones aquí resultantes pueden tener también unas distribuciones simétricas de tamaños de partículas y son apropiadas asimismo para el procedimiento conforme al invento.

45 La dispersión utilizada dentro del marco del procedimiento descrito se puede obtener, por ejemplo, directamente a partir de un óxido de metal procedente de la síntesis o por medio de un redispersamiento de la porción de materiales sólidos de una dispersión previamente secada del mismo óxido de metal. Antes de, o también durante, el proceso de dispersamiento se pueden añadir, por ejemplo, unos agentes coadyuvantes del dispersamiento, se puede ajustar el valor del pH o se puede llevar a cabo una modificación química de la superficie del óxido de metal (por ejemplo, mediante utilización de unos compuestos reactivos de silanos o de unos compuestos que se fijan electrostáticamente a las partículas). Esto es válido también para el caso de que se lleve a cabo un redispersamiento de un óxido de metal. Como componentes líquidos de la dispersión se pueden usar agua, unos líquidos que se basan en agua, unos líquidos orgánicos o unos líquidos iónicos o unas mezclas de varios representantes de uno de los mencionados conjuntos de sustancias o unas mezclas de representantes de diferentes conjuntos de sustancias. En el caso de los líquidos se puede tratar también de unas soluciones.

55 Adicionalmente, en el componente líquido de la dispersión pueden estar presentes todavía unos componentes disueltos o dispersados de un modo suficientemente fino, por ejemplo agentes estabilizadores, agentes inhibidores, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes biocidas, colorantes, agentes antiestáticos, sales, sustancias tensioactivas o agentes protectores contra la corrosión.

60 En el caso del procedimiento conforme al invento, la etapa de filtración con corriente transversal a través de membranas se acopla con un procedimiento de molienda realizado antes, de tal manera que el material grueso separado (el material retenido) sea devuelto al proceso de molienda, y el material fino (el material permeado 1) sea retirado desde el proceso. El material permeado 1 se lleva a continuación a un contenido más alto de materiales sólidos, eventualmente mediante una etapa de separación o respectivamente de concentración, p.ej. mediante una ultrafiltración, mientras que el material permeado 2, obtenido al realizar la concentración, y que está esencialmente exento de nanopartículas, y que en lo sucesivo se designa como material eluido transparente, o un material condensado correspondiente al material permeado 2 se devuelve como "un agua de lavado" al proceso, es decir a la

precedente etapa de filtración. Sin embargo, también se puede añadir desde fuera "un agua de lavado". En una forma de realización preferida, el material retenido de la etapa de filtración es lavado por medio de una diafiltración. En este caso al material retenido se le aporta continuamente una nueva "agua de lavado", hasta que el "agua de lavado" vieja haya sido intercambiada totalmente a través de una membrana, y que las nanopartículas restantes, presentes en el material retenido, se hayan desplazado a través de una membrana en el material permeado. En una forma de realización preferida, todo el proceso se efectúa de un modo continuo.

La Figura 1 muestra el esquema básico de flujos de una posible forma de realización del proceso.

Con el fin de separar más ampliamente la porción fina a partir de una dispersión, puede ser necesario emplear una cantidad adicional de "agua de lavado" eventualmente en unión con agentes dispersantes. En lugar del concepto de agua o respectivamente de "agua de lavado" se puede utilizar también de un modo más general el concepto de "un líquido", puesto que, junto al agua y a unos líquidos que se basan en agua, también entran en cuestión unos compuestos orgánicos líquidos o unos líquidos iónicos. Los líquidos pueden ser también unas mezclas de varias sustancias tomadas de la misma clase de sustancias o unas mezclas de representantes de los mencionados conjuntos de líquidos, que pueden constituir tanto el fundamento de la dispersión de nanopartículas como también ser utilizados como un "agua de lavado".

El presente invento se describe más detalladamente mediante los siguientes Ejemplos de realización, sin que su ámbito de protección deba ser restringido de esta manera.

Ejemplos

Los siguientes ensayos se llevaron a cabo en una dispersión al 30 % de dióxido de titanio en agua, tal como la que se puede producir mediante un procedimiento descrito en el documento DE 10204470 A1. La dispersión utilizada tiene un valor de D_{50} de aproximadamente $0,09 \mu\text{m}$ así como un valor de D_{90} de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$, es decir que un 50 % de las partículas tienen un diámetro de partículas de menos que o igual a $0,9 \mu\text{m}$, y un 90 % de las partículas tienen un diámetro de partículas de menos que o igual a $0,2 \mu\text{m}$.

Se utilizaron las siguientes membranas usuales en el comercio de la entidad Millipore:

Ensayo 1: una membrana a base de un poli(tetrafluoroetileno) con un diámetro de poros de $1 \mu\text{m}$

Ensayo 2: una membrana a base de un poli(tetrafluoroetileno) con un diámetro de poros de $0,45 \mu\text{m}$

Ensayo 3: una membrana a base de un poli(tetrafluoroetileno) con un diámetro de poros de $0,2 \mu\text{m}$

El número de revoluciones del agitador fue en cada caso de 1.264 min^{-1} . Esto corresponde a una velocidad media de inundación de aproximadamente 9 m/s .

Se midió la distribución de tamaños de partículas en cada caso antes (serie de mediciones con unos puntos de medición poligonales) y después del fraccionamiento (serie de mediciones con unos puntos de medición redondos) (véase la Fig. 2).

Antes de la dispersión del ensayo n° 3 se hicieron adicionalmente unas fotografías con microscopio electrónico de barrido en dos resoluciones diferentes (detector UHR, con una alta tensión de 10 o respectivamente 20 kV) (véase la Fig. 3).

Los resultados de los ensayos 1 hasta 3 ponen de manifiesto expresivamente que mediante el procedimiento conforme al invento la distribución de tamaños de partículas de la dispersión empleada se puede desplazar hacia unos más pequeños tamaños de partículas de tal manera que, después de haberse efectuado el fraccionamiento, no esté contenida en la dispersión ninguna partícula con un diámetro de partículas de 100 nm o uno situado por encima de éste. Este hallazgo es confirmado también de un modo puramente cualitativo por las fotografías de microscopio electrónico de barrido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el fraccionamiento de una dispersión de nanopartículas de óxidos,
caracterizado porque
5 por lo menos una etapa del procedimiento es una etapa de filtración con corriente transversal a través de membranas, generándose una inundación de una membrana con la dispersión por medio de unas piezas rotatorias propulsadas según el principio de rotación transversal, y obteniéndose como material permeado una dispersión, en la que por lo menos un 50 % de las nanopartículas tienen un diámetro de partículas de menos que o igual a 80 nm, y
10 siguiendo la etapa de filtración a por lo menos una etapa de procedimiento, en la que se efectúa una molienda, y el material retenido de la etapa de filtración se devuelve a la etapa de molienda.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
15 la dispersión se agita directamente sobre la membrana..
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque,
20 en la etapa de filtración, como medio de filtración se utiliza una membrana con un diámetro de poros comprendido entre 0,01 μm y 5 μm .
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
25 en la etapa de filtración, como medio de filtración se utiliza una membrana con un diámetro de poros comprendido entre 0,1 μm y 1 μm .
5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado porque
30 la etapa de filtración se efectúa a una velocidad media de inundación de la dispersión por encima de la membrana, que está comprendida entre 5 y 25 m/s.
6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado porque
35 la etapa de filtración se efectúa a una velocidad media de inundación de la dispersión por encima de la membrana de por lo menos 8 m/s.
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado porque
40 la etapa de filtración se efectúa a una velocidad media de inundación de la dispersión por encima de la membrana de por lo menos 10 m/s.
8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7,
caracterizado porque
45 las nanopartículas de óxidos contienen unas partículas a base de óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de indio y estaño, óxido de antimonio y estaño, titanato de bario o a base de unos óxidos mixtos, que contienen estos componentes.
9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8,
caracterizado porque
50 la molienda se lleva a cabo con un molino de bolas, con un molino de bolas con mecanismo agitador o con un molino de chorros en húmedo.
10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9,
caracterizado porque
55 el material retenido de la etapa de filtración es lavado por medio de una diafiltración.
11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 10,
caracterizado porque
60 el material filtrado de la etapa de filtración es aumentado de concentración en otra etapa adicional de separación.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado porque
la siguiente etapa de separación es una etapa de ultrafiltración.
13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 11 hasta 12,
caracterizado porque
65 el material eluido transparente de la otra etapa adicional de separación se devuelve a la anterior etapa de filtración.

14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13,
caracterizado porque
la etapa de filtración se efectúa con un enjuague de retorno periódico de la membrana.

5

15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14,
caracterizado porque
la dispersión de partida se diluye antes del proceso de filtración con corriente transversal a través de membranas .

Fig. 1:

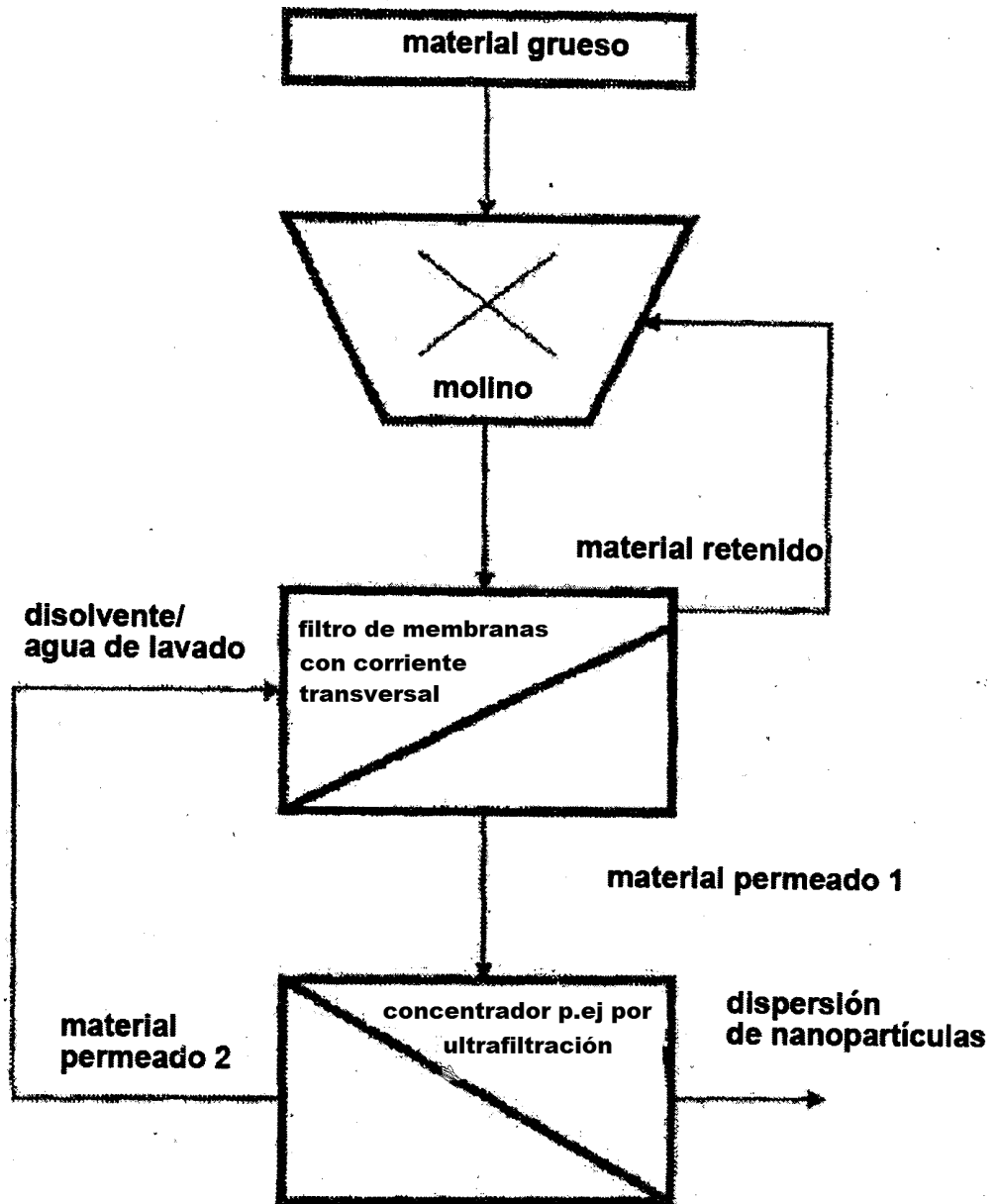


Fig. 2:

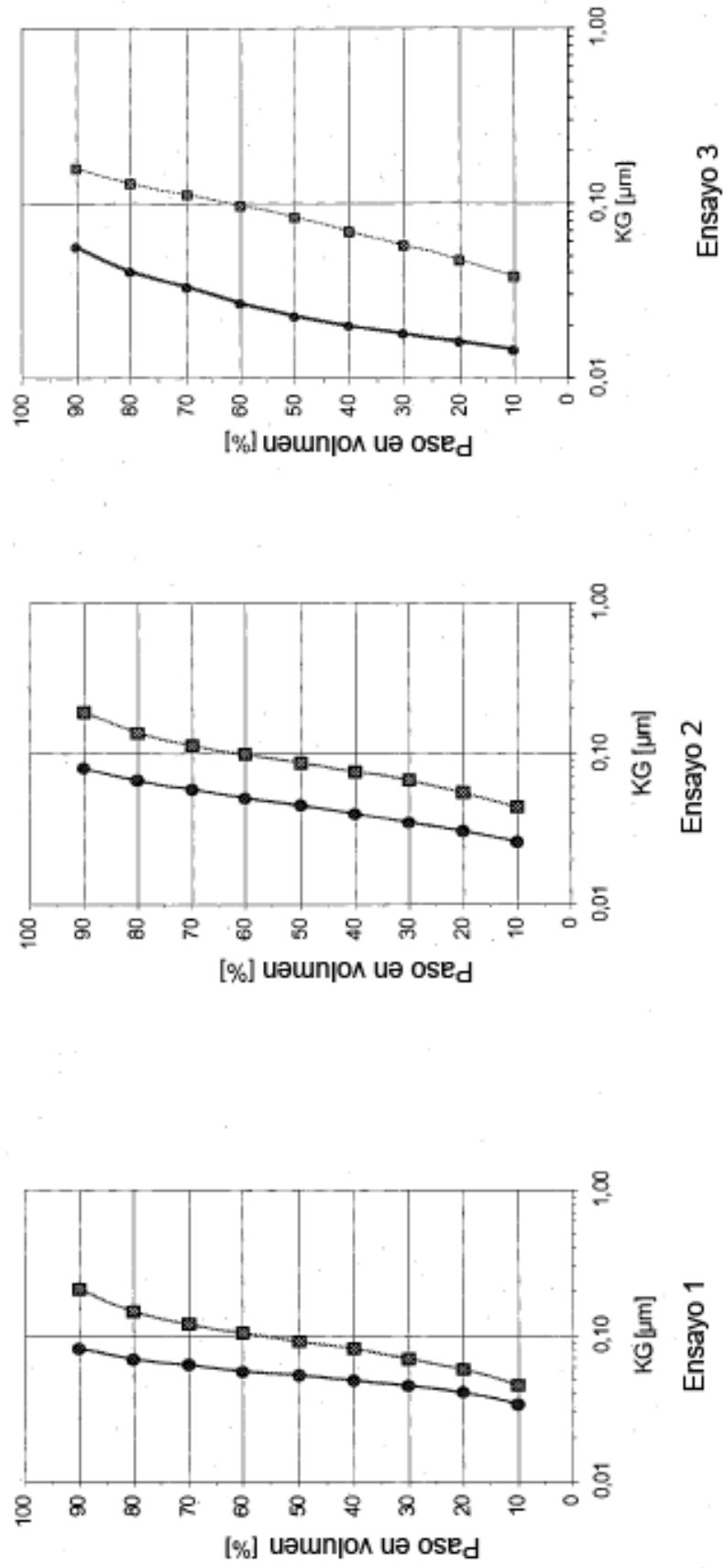


Fig. 3:

