(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 426 998**

(51) Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007** **E 07874179 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013** **EP 2111372**

(54) Título: **Proceso para fabricar suspensiones de óxidos de titanio (IV) tratados superficialmente**

(30) Prioridad:

21.12.2006 US 876382 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2013

(73) Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US

(72) Inventor/es:

SCOTT, DAVID M.;
TORARDI, CARMINE y
GRUSHIN, VLADIMIR

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 426 998 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 fabricar suspensiones de óxidos de titanio (IV) tratados superficialmente

Solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional No. 60/876.382 presentada el 21 de diciembre de 2006

Campo de la descripción

La descripción se refiere a procesos para preparar partículas de óxido de titanio (IV) tratadas superficialmente, en particular, suspensiones de nanopartículas de óxido de titanio (IV) tratadas superficialmente.

Antecedentes

La utilidad comercial de las nanopartículas sigue creciendo a un ritmo rápido. Dos ejemplos de mercados grandes y en expansión para el dióxido de titanio nanocristalino y nanopartículado (también comúnmente llamado "titania") son (1) los revestimientos absorbentes de UV y ópticamente transparentes, es decir, revestimientos que absorben la radiación UV pero transmiten luz visible, y (2) la fotocatálisis para la purificación del agua y del aire y en aplicaciones antibacterianas. Las principales consideraciones para los crecientes mercados de titania/óxido de metal son producir propiedades físicas y químicas únicas (tales como la fotoquímica altamente reactiva para la catálisis, y la alta transparencia óptica con bajos niveles de la fotorreactividad para revestimientos) en combinación con procesos competitivos de fabricación. La generación de los nuevos materiales compuestos polímero/nanopartículas ("nanocomposites") es un área con gran potencial que actualmente es objeto de una intensa investigación.

El TiO_2 nanocristalino comercial a gran escala se puede preparar a partir de sulfato de titanilo a través de la química ácido-base, seguido por calcinación lo que proporciona partículas altamente aglomeradas. Un material de nano escala se puede producir a través de la hidrólisis por llama del $TiCl_4$; sin embargo, este material también es altamente aglomerado (los tamaños típicos de un aglomerado son de más de 300 nm). Para numerosos usos finales son altamente deseables partículas más finamente divididas. Dado que se requiere una cantidad significativa de energía para reducir el tamaño de las partículas aglomeradas, ha existido habido una gran necesidad sentida para un proceso que pueda sintetizar partículas finamente divididas de dióxido de titanio sin la necesidad de procesos químicos o mecánicos de reducción de tamaño de energía intensiva posteriores a la síntesis.

Las partículas de óxido de titanio se pueden formar mediante hidrólisis de alcóxidos de titanio con agua o con una base. Se sabe que los alcóxidos de titanio reaccionan rápidamente con el agua para formar un precipitado de partículas aglomeradas que se debe moler para romper los aglomerados para formar las partículas pequeñas. El documento de patente de número JP [1989]-133939 describe un método para fabricar partículas de óxido de titanio disolviendo alcóxido de titanio en alcohol con un contenido de agua de 3 g/litro o menos, y mezclando la disolución que contiene titanio con un alcohol que contiene agua y amoniaco teniendo la mezcla resultante intervalos de relaciones molares específicos de NH_3/Ti y H_2O/Ti. El documento de patente europea de número EP 0275688 y el documento de patente de los EE.UU. de número US 4861572 describen una primera etapa de hidrolización del alcóxido de titanio seguido de una reacción de condensación para formar el óxido del metal con tamaños de partícula de más de 1 micrómetro de tamaño. El documento de patente de número JP 2001-246247 describe un tratamiento posterior de base o de ácido después de la hidrólisis del alcóxido de titanio para producir partículas relativamente grandes de TiO_2.

Saadoun et al, Materials Research Bulletin, 35, 2000, páginas 193-2002 describe una investigación sobre la síntesis de materiales en base a titania obtenidos a partir de la hidrólisis del isopropóxido de titanio (IV) (TIP, del inglés titanium (IV) isopropoxide) en presencia de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, del inglés tetrabutyl ammonium hydroxide).

Para aplicaciones de revestimientos o cosméticos ópticamente transparentes, es importante que las partículas no inhiban la transmisión de la luz visible, lo que requiere la mayor parte de las partículas sean más pequeñas de aproximadamente 100 nm.

Se ha encontrado que sin la adecuada dispersión y estabilización coloidal, las nanopartículas tienden a formar agregados que son difíciles de redispersar y esto afecta a las propiedades ópticas en la aplicación final. Para algunas aplicaciones, puede ser preferible que las nanopartículas permanezcan en suspensión, preferiblemente una suspensión resultante procedente de la síntesis, con el fin de preservar su tamaño, y por lo tanto sus propiedades.

El proceso de esta descripción puede proporcionar una suspensión ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV).

Resumen de la descripción

La descripción se refiere a un proceso para fabricar una suspensión de partículas finamente divididas de óxido de titanio (IV), típicamente, nanopartículas finamente divididas de óxido de titanio (IV), que comprende:

mezclar

(a) un volumen de un primer componente que comprende un alcohol en una cantidad de más de 50 % en peso basado en el peso del primer componente, un alcóxido de titanio en una cantidad que varía de 0,001 % en peso a 6 % en peso basado en el peso del primer componente, y un activador del alcóxido de titanio en una cantidad que varía de 0,2 % en peso a 1,6 % en peso basado en el peso del primer componente, siendo el activador del alcóxido de titanio seleccionado del grupo que consiste en agua y una primera base acuosa seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, citrato de sodio, hidrógeno fosfato de diamonio y las mezclas de los mismos, y

(b) un volumen de un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en agua y una segunda base acuosa seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, citrato de sodio, hidrógeno fosfato de diamonio y las mezclas de los mismos,

al menos, uno del primer componente o el segundo componente con una base en el mismo, estando el segundo componente sustancialmente libre de alcohol, y siendo la velocidad de cizallamiento de la mezcla mayor de aproximadamente 100 s^{-1}, para formar una mezcla con un pH mayor de o igual a aproximadamente 6 que comprende una suspensión de partículas finamente divididas de óxido de titanio (IV), teniendo la mezcla una relación molar de agua a titanio que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 1 a aproximadamente 5.000 a aproximadamente 1; y

tratar la suspensón de las partículas finamente divididas con una fuente de silicio, aluminio o zinc.

El proceso puede comprender además, secar la suspensión para recuperar un polvo tratado.

La suspensión puede tener una opacidad baja, de forma adicional la suspensión puede ser translúcida u ópticamente transparente. Cuando la suspensión es translúcida, ésta puede tener una transparencia óptica mayor de aproximadamente 4 % sobre una longitud de trayectoria de 1 cm basada en la cantidad total de luz transmitida a través de la suspensión. Cuando la suspensión es transparente, ésta puede tener una transparencia óptica mayor de aproximadamente 90 % sobre una longitud de trayectoria de 1 cm, basada en la cantidad total de luz transmitida a través de la suspensión.

La base del primer componente o del segundo componente puede ser la misma o diferente y se puede seleccionar del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, citrato de sodio, hidrógeno fosfato de diamonio, y las mezclas de los mismos. En realización, la base del primer componente o del segundo componente, o ambas, es una base débil. Cuando la base está presente en el primer componente, la concentración de la base puede ser de hasta aproximadamente 0,2 M en el primer componente. Cuando la base está presente en el segundo componente, la concentración de la base puede variar de 0,001 M a aproximadamente 0,030 M en el segundo componente.

En una realización, el segundo componente comprende una base que es hidróxido de amonio en una concentración que varía de aproximadamente 0,006 M a aproximadamente 14,8 M en el segundo componente.

El activador puede variar de 0,2 a 1,6 por ciento en peso, típicamente 0,8 % en peso, basado en el peso total del primer componente.

La relación del volumen del primer componente al volumen del segundo componente puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 1 a aproximadamente 9 a aproximadamente 1, típicamente, la relación del volumen del primer componente al volumen del segundo componente puede ser aproximadamente 3 a aproximadamente 1.

El alcóxido de titanio puede tener la estructura química:

$$Ti(OR_1)(OR_2)(OR_3)(OR_4)$$

en donde R_1 a R_4 son el mismo o diferente grupo alquilo de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Típicamente, el alcóxido de titanio se selecciona del grupo que consiste en isopropóxido de titanio (IV), n-butóxido de titanio (IV), metóxido de titanio (IV), etóxido de titanio (IV), y n-propóxido de titanio (IV) y las mezclas de los mismos.

El alcohol del primer componente puede ser un alcohol alifático C_1 a C_{10} monohídrico o dihídrico. Típicamente, el alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicol, y butanodiol y las mezclas de los mismos.

En una realización, el mezclado se proporciona por un mezclador con un rotor y un estator, y la velocidad de rotación puede ser mayor de aproximadamente de 500 rpm. En este caso, la velocidad de cizallamiento típicamente puede ser mayor de aproximadamente 100 s^{-1}.

En una realización, la suspensión de óxido de titanio (IV) se seca para formar un polvo con la composición química:

$$TiO_{2-x}(OH)_{2x}\cdot n(H_2O)$$

en donde x varía de 0-2 y n es no mayor de aproximadamente 2, típicamente menor de 2, más típicamente menor de o igual a 1.

En otra realización, la suspensión de óxido de titanio (IV) se puede concentrar eliminando al menos una parte del medio líquido de la suspensión.

En aún otra realización, el primer componente y el segundo componente se pueden poner en contacto en un proceso continuo o semi-continuo.

En una realización adicional más, la suspensión se puede mezclar con un polímero.

El tamaño medio de las partículas ponderado en volumen de una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) que se pueden preparar según esta descripción, medido a través de dispersión de luz dinámica, está por debajo de aproximadamente 100 nm, y típicamente por debajo de aproximadamente 10 nm. En muchos ejemplos típicos del producto de la descripción, la d_{90} (el percentil 90 de la distribución acumulativa del tamaño de las partículas ponderado en volumen) también está por debajo de 10 nm. La suspensión está típicamente, sustancialmente libre de una capa precipitada de sólidos aglomerados con el tiempo lo que indica que la suspensión es estable. Las partículas de la suspensión son partículas finamente divididas de óxido de titanio (IV). Las partículas finamente divididas son típicamente sustancialmente o completamente nanopartículas no aglomeradas lo cual es sorprendente, ya que las nanopartículas tienden a formar aglomerados.

Las partículas en la suspensión pueden ser sustancialmente o completamente amorfas. Adicionalmente, las partículas amorgas se pueden tratar adicionalmente para formar un producto cristalino.

La descripción proporciona un proceso que puede sintetizar partículas finamente divididas de óxido de titanio (IV) en suspensión sin la necesidad de procesos químicos o mecánicos para la reducción del tamaño con uso intensivo de energía después de la síntesis para reducir el tamaño de los aglomerados grandes.

El proceso de la descripción puede proporcionar, en la forma como se sintetiza, una dispersión de partículas que son estables coloidalmente.

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1a y 1b son gráficos que muestran la distribución del tamaño de las partículas de las suspensiones de óxido de titanio (IV) hidratado determinada mediante dispersión de luz dinámica.

La Figura 2 representa los espectros de absorción UV-Visible para las suspensiones de óxido de titanio (IV) hidratado.

La Figura 3 compara los espectros de transmisión para las suspensiones de óxido de titanio (IV) hidratado.

La Figura 4 muestra los valores de transparencia óptica teórica y observada experimentalmente (medida a través de una longitud de trayectoria de 1 cm) como una función del tamaño medio de las partículas para una variedad de suspensiones de óxido de titanio (IV).

La Figura 5 muestra la distribución del tamaño de las partículas de una suspensión preparada diluyendo la suspensión concentrada de óxido de titanio (IV) hidratado producida en el Ejemplo de referencia 29.

La Figura 6 es un diagrama esquemático simplificado del mezclador en “T”,

Descripción detallada

Se describen procesos para producir suspensiones de partículas de óxido de titanio (IV) y de óxido de titanio (IV) hidratado que se sintetizan usando alcóxidos de titanio como materiales de partida, y que se tratan con una fuente de silicio, aluminio, o zinc de acuerdo con la presente invención. El término óxido de titanio (IV) tal como se usa en la presente descripción significa óxido de titanio (IV) y óxido de titanio (IV) hidratado.

Cuando se separa a partir de la suspensión mediante secado en condiciones adecuadas para evitar la cristalización, el óxido de titanio (IV) puede tener la composición química:

$$TiO_{2-x}(OH)_{2x}\cdot n(H_2O)$$

en donde x varía de 0-2 y n es no mayor de aproximadamente 2, típicamente menor de 2, más típicamente menor de o igual a 1. Las condiciones adecuadas para evitar la cristalización pueden ser mediante secado en aire de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 ºC.

Se puede decir que las partículas de óxido de titanio (IV) se sintetizan directamente al poner en contacto un primer componente y un segundo componente según la descripción debido a que no hay necesidad de etapas posteriores de aislamiento de partículas tales como etapas de destilación a vacío o de reducción de tamaño. Por lo tanto, en una realización, las partículas se pueden preparar mediante un proceso que consiste esencialmente en poner en contacto el primer componente y el segundo componente para formar una suspensión de partículas de óxido de titanio (IV) y tratar después la suspensión con una fuente de silicio, aluminio o zinc.

El primer componente comprende un alcóxido de titanio. El alcóxido de titanio se puede representar por la estructura química:

$$Ti(OR_1)(OR_2)(OR_3)(OR_4)$$

en donde R_1 a R_4 son el mismo o diferente grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno o azufre. El grupo hidrocarburo puede ser una cadena lineal o ramificada y pueden ser saturado o insaturado. El número de átomos de carbono del hidrocarburo puede estar limitado por la solubilidad del alcóxido en el alcohol. Ejemplos específicos de alcóxidos adecuados incluyen el isopropóxido de titanio (IV) (disponible comercialmente de E.I. du Pont de Nemours and Company bajo el nombre Tyzor® TPT ($Ti(OC_3H_7)_4$) y el n-butóxido de titanio (IV) (disponible comercialmente de E.I. du Pont de Nemours and Company bajo el nombre Tyzor® TBT ($Ti(OC_4H_9)_4$). Ejemplos adicionales de alcóxidos de titanio que pueden ser útiles son metóxido de titanio (IV), etóxido de titanio (IV), y n-propóxido titanio (IV). Se pueden usar mezclas de los alcóxidos de titanio anteriores.

El primer componente comprende un alcohol. Típicamente, el alcohol es un alcohol alifático C_1 a C_{10} monohídrico o dihídrico. Alcoholes adecuados incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicol, y butanodiol y las mezclas de los mismos. El alcohol está presente en una cantidad de más del 50 por ciento en peso, más típicamente más de 80 por ciento en peso, incluso más típicamente más del 90 por ciento en peso basado en el peso total del primer componente.

El primer componente contiene un activador del alcóxido de titanio seleccionado del grupo que consiste en agua y al menos una base acuosa, como se ha definido anteriormente. El activador activa al alcóxido de titanio. La fuente de agua puede ser a partir del alcohol, si el alcohol contiene agua de hidratación en el que las moléculas de agua están absorbidas en el alcohol, ejemplos de éstos incluyen dioles tales como el etilenglicol.

La cantidad de activador puede variar de 0,2 a 1,6 % en peso, preferiblemente 0,8 % en peso basada en el peso total del primer componente.

La base de esta descripción adecuada para su uso en la primera base acuosa se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio (por ejemplo, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$), pirofosfato de potasio (por ejemplo, $K_4P_2O_7$), citrato de sodio (por ejemplo, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$), hidrógeno fosfato de diamonio (por ejemplo, $(NH_4)_2HPO_4$) y las mezclas de los mismos. La base del primer componente, cuando está presente, se mezcla con agua para formar una primera base acuosa.

Cuando se probó el hidróxido de bario en el primer componente se encontró que causaba aglomeración bajo las condiciones específicas de las pruebas. Por lo tanto, el hidróxido de bario *per se* no es una base adecuada, pero las mezclas del hidróxido de bario con otras bases descritas en la presente descripción no se deben excluir de la presente descripción.

Cuando la base está presente en el primer componente como el activador, la concentración puede ser en general tan alta como aproximadamente 0,2 M, típicamente aproximadamente 0,1 M, más típicamente aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05 M en el primer componente.

La concentración del alcóxido de titanio en el primer componente puede variar dependiendo de la presencia de la base y de la selección de base en el primer componente. En cualquier caso, la concentración de alcóxido de titanio no excede el 6 % en peso, típicamente 5 % en peso y es preferiblemente no más de 4 % en peso basado en el peso total del primer componente. Sin embargo, cuando está presente un hidróxido de tetraalquilamonio en el primer componente, la concentración de alcóxido de titano puede ser 10% en peso o superior tal como hasta, e incluyendo, 20% en peso. El límite inferior de la concentración del alcóxido de titanio es 0,001 % en peso, más típicamente 0,01 % en peso, aún más típicamente 0,02 % en peso.

El primer componente se puede preparar mezclando el alcohol con el activador. Si está presente suficiente agua de hidratación en el alcohol, el agua de hidratación puede funcionar como el activador. La mezcla del alcohol y del activador se puede mezclar entonces con el alcóxido de titanio. La adición del alcóxido de titanio después de mezclar el alcohol con el activador es útil para evitar la formación de un precipitado en el primer componente. Un mecanismo para dispersar rápidamente el activador en la mezcla de alcóxido de titanio-alcohol podría evitar la formación del precipitado. Como ejemplo, la pulverización del activador en una mezcla de alcohol y alcóxido de titanio mientras se mezcla podría evitar la formación de un precipitado.

El primer componente se puede preparar bajo condiciones ambientales, típicamente a temperatura ambiente, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 ºC y presión atmosférica. La temperatura no necesita ser elevada por encima de la temperatura ambiente.

El segundo componente comprende agua o al menos una base acuosa. El segundo componente está sustancialmente libre de alcohol. Que el segundo componente esté sustancialmente libre de alcohol no significa que se excluyan pequeñas cantidades de alcohol, que pueden estar presentes como una impureza en los ingredientes, tales como cuando se usan materiales de materias primas. Alternativamente, el segundo componente puede estar libre de alcohol.

Si una base está presente en el primer componente, la base en el segundo componente puede ser la misma o diferente de la base del primer componente.

La base de esta descripción adecuada para su uso en el segundo componente se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio (por ejemplo, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$), pirofosfato de potasio (por ejemplo, $K_4P_2O_7$), citrato de sodio (por ejemplo, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$), hidrógeno fosfato de diamonio (por ejemplo, $(NH_4)_2HPO_4$) y las mezclas de los mismos. La base del segundo componente, cuando está presente, se mezcla con agua para formar una segunda base acuosa.

El pH objetivo del segundo componente puede estar por encima de aproximadamente 8, típicamente aproximadamente 9 o incluso más alto, tal como 11.

La concentración de la base presente en el segundo componente puede variar dependiendo de la elección de la base y de si la base está presente en el primer componente. La concentración de la base en el segundo componente típicamente puede variar de aproximadamente 0,001 M a aproximadamente 0,030 M, preferiblemente de aproximadamente 0,002 M a 0,016 M, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,003 M a 0,010 M en el segundo componente.

Además, el hidróxido de amonio es una base preferida que se puede usar en el segundo componente. La concentración del hidróxido de amonio, en el segundo componente, puede variar de aproximadamente 0,006 M a aproximadamente 14,8 M, siendo preferido el hidróxido de amonio de aproximadamente 0,04-0,06 M.

Una base está presente en al menos uno del primer y del segundo componentes. Por lo tanto, cuando el primer componente comprende alcohol, agua y alcóxido de titanio y está libre de base añadida, el segundo componente comprende una base acuosa, y cuando la base está presente en el primer componente, el segundo componente puede estar libre de la base.

Cuando el segundo componente comprende una base acuosa, ésta se puede preparar mezclando la base con el agua, típicamente agua desionizada. Cuando la base es un sólido a temperatura ambiente, tal como pirofosfato tetrasódico decahidrato, se disuelve una cantidad menor del sólido en una cantidad mayor de agua con agitación. Cuando la base es un líquido a temperatura ambiente se puede añadir una cantidad menor en una cantidad mayor de agua mientras se agita. El segundo componente se puede preparar bajo condiciones ambientales, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente de 25 ºC y presión atmosférica.

El primer componente y el segundo componente se ponen en contacto bajo condiciones eficaces para formar una suspensión de partículas de óxido de titanio (IV) que está sustancialmente libre de aglomerados. Además, la mezcla puede ser sustancialmente ópticamente transparente.

Para evitar la formación de una suspensión de partículas aglomeradas, se puede añadir un volumen del primer componente a un volumen del segundo componente y la relación del volumen del primer componente al del segundo componente puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 1 a aproximadamente 9 a aproximadamente 1, preferiblemente aproximadamente 3 a aproximadamente 1, es decir, 3 partes del primer componente a 1 parte del segundo componente.

El segundo componente puede contener un exceso estequiométrico significativo de agua. La cantidad total de agua de la mezcla del primer componente y del segundo componente es significativamente mayor que la requerida por la estequiometría. La mezcla final puede tener relaciones molares de agua a titanio mayores de aproximadamente 40 a aproximadamente 1. Típicamente, la relación molar total de agua a titanio de la mezla varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 1 a aproximadamente 5.000 a aproximadamente 1, más típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1 a aproximadamente 85 a aproximadamente 1, e incluso más típicamente de aproximadamente 125 a aproximadamente 1 a aproximadamente 300 a aproximadamente 1.

Sorprendentemente, a tales concentraciones elevadas de agua se puede formar una suspensión de nanopartículas finamente divididas de óxido de titanio (IV) que están sustancialmente libres de aglomerados y, adicionalmente, con baja opacidad, más adicionalmente sustancialmente ópticamente transparentes.

El pH objetivo de la mezcla de los componentes es típicamente mayor de o igual a aproximadamente 6, más típicamente mayor de aproximadamente 7. A modo de ejemplo solamente, cuando el primer componente está libre

de base, pero contiene agua, y el segundo componente contiene hidróxido de amonio en una concentración que varía de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,06 M, el pH de la suspensión resultante puede ser aproximadamente 7 lo que indica el consumo de iones de hidróxido. En el proceso de la descripción se forman las partículas en un intervalo de pH de neutro a básico. De este modo, tal valor de pH evita un entorno en el que las partículas tienden a aglomerarse.

Dado que el primer componente puede tener una vida útil corta, en una realización de la descripción que puede ser útil para la producción a gran escala, se establece una mezcla del alcohol y del activador para que fluya, por gravedad o mediante una bomba, en un flujo del segundo componente. El alcóxido se inyecta en un flujo de la mezcla del alcohol y del activador antes de que el flujo de la mezcla del alcóxido, del alcohol y del activador se ponga en contacto con el segundo componente.

El primer componente y el segundo componente se mezclan vigorosamente. Por mezclado vigoroso se quiere decir que existe una ausencia sustancial de flujo laminar cuando se mezclan los componentes. Se ha encontrado que el aumento del vigor del mezclado se relaciona con el aumento de la transparencia de la suspensión. Las condiciones para poner en contacto el primer componente y el segundo componente pueden ser turbulentas o pueden tener una alta velocidad de cizallamiento con el fin de mezclar el primer componente y el segundo componente bajo condiciones que puedan proporcionar una suspensión que esté sustancialmente libre de aglomerados y sustancialmente ópticamente transparente. Esta etapa de contacto se puede llevar a cabo con vigor suficiente para crear una suspensión sustancialmente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) dentro de la escala de tiempo del proceso. La velocidad de cizallamiento de mezclado está por encima de aproximadamente 100 s^{-1}, más típicamente la velocidad de cizallamiento puede variar de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 s^{-1}. Alternativamente, el vigor de mezclado se puede llevar a cabo poniendo en contacto los componentes usando un mezclador estático u otro aparato de mezclado bien conocido que pueda proporcionar una alta velocidad de mezclado.

Las condiciones de mezclado preferiblemente tienen en cuenta como de rápido se ponen en contacto los componentes, mientras se agita uno de los componentes, por ejemplo, mediante agitación. Se ha encontrado que incluso cuando se agita uno de los componentes, la adición gota a gota del otro componente no forma una suspensión de partículas finamente divididas.

El mezclado vigoroso se puede finalizar una vez que se forma una suspensión partículas de óxido de titanio (IV). El mezclado, incluso el mezclado suave, no siempre es necesario para mantener la suspensión.

El primer componente y el segundo componente se pueden poner en contacto en cualquier orden. El segundo componente se puede añadir al primer componente o el primer componente se puede añadir al segundo componente o el primer y segundo componente se pueden mezclar juntos de forma simultánea.

En una realización, el segundo componente se vierte en el primer componente que está en un recipiente agitado. En un proceso por lotes, se puede proporcionar un recipiente que contiene ya sea el primer o el segundo componente. Típicamente, el componente del recipiente se agitaba mediante agitación rápida con una barra de agitación mecánica. Mientras el componente se está agitando, se añade el otro componente al recipiente. La velocidad de adición puede dirigir la claridad óptica de la suspensión resultante. La adición lenta puede dar lugar a una suspensión translúcida dentro del alcance de la descripción que contiene nanopartículas. La adición lenta puede significar que el otro componente se añade durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente un minuto. Para una alta transparencia, se prefiere la adición rápida. La adición rápida puede significar que el otro componente se añade en aproximadamente cinco segundos o menos.

El óxido de titanio (IV) se puede preparar en un proceso continuo o semi-continuo.

Para la producción en lotes pequeños, del orden de menos de aproximadamente 1.000 ml, el segundo componente se puede verter rápidamente a mano en el primer componente. El primer componente, típicamente, es de un volumen más grande que el segundo componente. El primer componente, típicamente, está en un recipiente agitado en donde la barra de agitación del recipiente agitado puede estar situada fuera del centro para intensificar la agitación. Sin embargo, se puede emplear cualquier técnica adecuada para mantener condiciones de alta turbulencia mientras se pone en contacto el primer componente y el segundo componente, especialmente para la producción a gran escala. Ejemplos de equipo adecuado para mantener condiciones de alta turbulencia incluyen un homogeneizador en el que la velocidad del rotor es mayor de aproximadamente 500 rpm, típicamente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 30.000 rpm, y un mezclador en “T” en el que las corrientes de alimentación del primer componente y del segundo componente se dirigen la una hacia la otra de una manera tal que se puede proporcionar una condición de flujo suficiente para completar suficientemente y, preferiblemente, un rápido mezclado.

En la Figura 6 se muestra un dibujo simplificado de un mezclador en “T”. El mezclador en “T” comprende un tubo de mezcla 2 con una parte superior 3 con dos tubos de alimentación 4a y 4b ajustados en la parte superior del tubo de mezcla 2 teniendo cada tubo de alimentación un extremo 6a y 6b posicionado perpendicularmente al tubo de mezclado. Cada tubo de alimentación es para introducir uno de los componentes en el tubo de mezclado. Los tubos

de alimentación se colocan dentro del tubo de mezclado de tal manera que existe un hueco 7 situado entre los extremos de cada tubo de alimentación. Las áreas de la sección transversal de los tubos se pueden elegir de modo que los caudales volumétricos requeridos para mezclar los dos componentes en la proporción correcta produzcan velocidades aproximadamente iguales de los dos chorros.

Los componentes de la alimentación se introducen en el tubo de mezclado por medio de los tubos de alimentación de modo que fluyan el uno hacia el otro para formar una mezcla bajo condiciones de mezclado turbulento.

Incluso cuando uno de los componentes se agita rápidamente, por ejemplo, mediante agitación, la rápida adición del otro componente es típicamente necesaria para proporcionar una alta transparencia óptica. Se ha encontrado que cuando se ponen en contacto el primer y segundo componente bajo condiciones de bajo cizallamiento (es decir, mediante el vertido de uno en el otro en el transcurso de unos pocos segundos) las partículas pueden aglomerar o incluso agregar. En particular, se encontró que la adición gota a gota del primer componente en el segundo componente puede producir grandes aglomerados con diámetros de decenas o cientos de micrómetros. Tales aglomerados y agregados son difíciles de dispersar en nanopartículas.

Las condiciones de contacto y la proporción de los ingredientes en el primer componente y en el segundo componente pueden producir una suspensión estable de nanopartículas finamente divididas de óxido de titanio (IV).

El d_{90} (el percentil 90 de la distribución acumulativa del tamaño de las partículas ponderado en volumen), medido a través de dispersión de luz dinámica, puede estar por debajo de aproximadamente 100 nm, y típicamente por debajo de aproximadamente 10 nm, típicamente con un límite inferior de aproximadamente de 4 nm. Además, las partículas pueden tener un tamaño medio ponderado en volumen (d_{50}) de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 20 nm, más típicamente aproximadamente 5 nm.

La suspensión en las concentraciones tales como las sintetizadas pueden ser sustancialmente ópticamente transparentes. Por lo tanto, los valores de transparencia usados en la presente descripción se refieren a las suspensiones en las concentraciones tales como las sintetizadas. Las suspensiones de nanopartículas de óxido de titanio (IV) preparadas siguiendo el proceso de la presente descripción pueden tener transparencias mayores de aproximadamente 4%, y más típicamente más de aproximadamente el 90 %. Se pueden preparar suspensiones de alta transparencia óptica que sean útiles para usos finales que requieran una alta transparencia, tales como películas de envasado y recipientes transparentes. Cuando se deseen suspensiones de alta transparencia óptica, éstas se pueden preparar de tal manera que la transparencia (sobre una longitud de trayectoria de 1 cm) en el espectro visible sea mayor de aproximadamente 80%, lo más preferiblemente mayor de aproximadamente 95 %, hasta e incluyendo el 100 %, basada en la transmisión total de la luz. Adicionalmente se pueden preparar suspensiones ópticamente translúcidas de modo que permitan el paso de la luz de una manera difusa por lo que no se pueden ver claramente los objetos situados detrás de las mismas y pueden ser útiles para los usos finales que no requieran de alta transparencia. Las suspensiones translúcidas pueden tener una transparencia (sobre una longitud de trayectoria de 1 cm) en el espectro visible de aproximadamente 4 % a aproximadamente 20 %.

El proceso de esta descripción evita la necesidad de procesos mecánicos o químicos de reducción de tamaño con el uso intensivo de energía después de la síntesis, tales como la molienda con el fin de formar nanopartículas finamente divididas de óxido de titanio (IV).

Las partículas de óxido de titanio (IV) pueden tener intrínsecamente una baja fotoactividad en comparación con el óxido de titanio cristalino, tal como se describe a continuación en la presente descripción.

La longitud de onda de corte de luz ultravioleta de la suspensión puede ser de aproximadamente 330 a aproximadamente 350 nm, por debajo de dicho intervalo de longitud de onda, la luz ultravioleta está bloqueada sustancialmente por la suspensión.

Como se usa en la presente descripción, el término "suspensión" significa una mezcla partículas de óxido de titanio (IV) que están más o menos distribuidas uniformemente a través de un medio líquido. La suspensión está preferiblemente sustancialmente libre de flóculos o de aglomerados (es decir, grupos de partículas que se mantienen unidas por fuerzas relativamente débiles, tales como fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas o tensión superficial). A pesar de que la suspensión puede estar sustancialmente libre de flóculos o de aglomerados, no se excluye la presencia incidental de un número muy pequeño de flóculos o aglomerados presentes como una consecuencia menor del proceso. Cuando la suspensión está libre de flóculos o de aglomerados, sin embargo, ésta carece incluso flóculos o aglomerados incidentales. La suspensión es típicamente un líquido que fluye fácilmente a temperatura ambiente (aproximadamente 20 ºC a aproximadamente 25 ºC) pero puede ser un gel a temperatura ambiente.

El proceso de esta descripción puede proporcionar la estabilización *in situ* de las partículas de óxido de titanio (IV) a medida que éstas se forman lo que contribuye a la formación de partículas finamente dispersas y de suspensiones sustancialmente ópticamente transparentes de nanopartículas de óxido de titanio (IV).

En una realización, la mezcla puede ser inicialmente opaca y, posteriormente, transformase de forma espontánea en una suspensión sustancialmente óptimamente transparente. En esta realización, el proceso forma una composición

que puede proporcionar la auto-desaglomeración o "peptización espontánea" *in situ* de las partículas de óxido de titanio (IV) bajo ciertas condiciones. Por lo tanto, incluso en los casos en los que se produce inicialmente una suspensión opaca blanca, se ha encontrado que al dejarla reposar, la suspensión se transforma espontáneamente en una suspensión sustancialmente ópticamente transparente que contiene el óxido de titanio (IV) finamente dividido sin procesamiento adicional tal como, molienda u otra introducción de alta energía para convertir la suspensión de partículas aglomeradas de óxido de titanio (IV) en una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) altamente y ópticamente transparente que se distribuyen uniformemente por todo el medio líquido.

Con bajas relaciones de volumen del primer componente y segundo componente apropiados, se pueden formar suspensiones opacas blancas. Las suspensiones opacas pueden estar inicialmente formadas con partículas con tamaños medios de aproximadamente 2 micrómetros. Típicamente, la suspensión inicialmente opaca tendrá una transparencia de menos de 5 % sobre una longitud de trayectoria de 1 cm. Las suspensiones opacas se pueden transformar o auto-desaglomerar, en suspensiones ópticamente transparentes. Típicamente, las suspensiones ópticamente transparentes contienen partículas con un tamaño medio de las partículas de aproximadamente 25 nm o menos, y típicamente tan bajo como aproximadamente 3 nm dentro de aproximadamente 1 a 180 minutos. Esto puede ocurrir de forma espontánea en reposo o con agitación. La baja relación de volumen adecuada para la auto-desaglomeración de la suspensión puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 1 a aproximadamente 3 a aproximadamente 1, típicamente aproximadamente 1 a aproximadamente 1 a aproximadamente 2 a aproximadamente 1. Por lo tanto, si se observa desaglomeración espontánea (es decir, peptización espontánea), entonces, su escala de tiempo es el lapso de tiempo después de que los dos componentes se mezclan entre sí para que la suspensión llegue a ser sustancialmente ópticamente transparente.

La distribución del tamaño de las partículas (PSD, del inglés particle size distribution) se ve afectada por la presencia del activador, las concentraciones relativas de los reactantes, las relaciones de volumen del primer y del segundo componente y las condiciones de contacto.

El primer componente y el segundo componente se pueden poner en contacto a una temperatura que varía desde justo por encima del punto de congelación de la mezcla final hasta el punto de ebullición de la mezcla. Típicamente, sin embargo, es conveniente realizar la reacción a temperaturas por debajo de aproximadamente 30 ºC, típicamente en condiciones ambientales, tales como en el intervalo de temperatura ambiente de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 ºC.

El presente óxido de titanio (IV) tal como se sintetiza típicamente es sustancialmente amorfo, pero se contempla que se podría formar un material cristalino a temperaturas más altas de reacción. La naturaleza amorfa del óxido de titanio (IV) puede proporcionar el beneficio de una fotoactividad reducida significativamente ya que una alta fotoactividad tiende a causar problemas en ciertas aplicaciones. Sin embargo, si se desea un material cristalino, éste se puede preparar a partir del óxido de titanio (IV) hidratado amorfo de la descripción. El material amorfo se puede convertir en material cristalino, típicamente anatasa, mediante calentamiento a aproximadamente 50 ºC o más, típicamente de aproximadamente 80 ºC al punto de ebullición a la presión atmosférica. Bajo presión, se pueden usar temperaturas más altas, como será evidente para los expertos en la técnica. El material se puede calentar mediante ebullición de la suspensión durante un período prolongado de tiempo. El período de tiempo puede depender de los ingredientes. Los períodos de tiempo pueden variar de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 72 horas o incluso más largos. La conversión a cristales de anatasa se puede acelerar mediante la ebullición de la suspensión en presencia de pirofosfato de sodio. El proceso de calentamiento puede ser mediante calentamiento por inducción.

Las suspensiones de óxido de titanio (IV) de la descripción pueden comprender partículas con tamaños muy por debajo de 100 nm y pueden ser altamente ópticamente transparentes a la luz visible, cumpliendo los requisitos ópticos necesarios para muchos usos finales. Además, la suspensión producida por esta descripción puede exhibir esencialmente la misma absorción ultravioleta (UV) que la del óxido de titanio (IV) nanocristalino, haciendo de la misma potencialmente adecuada para aplicaciones que requieran tal absorción de energía (por ejemplo, en cosméticos de protección solar). Además, las suspensiones, las suspensiones modificadas o los polvos derivados de estas suspensiones, se pueden usar en polímeros y pueden producir revestimientos ópticamente transparentes, duros y resistentes a los arañazos. Se pueden prever otros usos para el producto o para el producto modificado de la descripción, tales como en la catálisis química y en la fotocatálisis para la purificación del aire y del agua o en superficies de auto-limpieza, o en aplicaciones antibacterianas y anti-olor. Se pueden usar métodos bien conocidos para preparar productos de uso final que contienen óxido de titanio (IV).

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, del inglés Transmision Electron Microscopy) de Alta Resolución de las partículas de óxido de titanio (IV) producidas a temperatura ambiente y presión atmosférica no puede detectar un patrón de difracción de electrones, lo que sugiere que el óxido de titanio (IV) es amorfo, lo que significa que no tiene prácticamente ninguna estructura cristalina.

Un resultado directo de la falta de cristalinidad es que el óxido de titanio (IV) nanométrico descrito en la presente descripción es significativamente más fotoestable que cualquiera de rutilo o anatasa, que son las formas que ocurren comúnmente del TiO_2 usado en el comercio. Desde un punto de vista práctico, este descubrimiento significa que las partículas amorfas no requieren un tratamiento de fotopasivación para evitar la promoción de reacciones secundarias de radicales libres nocivos.

Las suspensiones producidas por el proceso no exceden típicamente de una concentración de óxido de titanio (IV) de aproximadamente 3 % en peso basada en el peso total de la suspensión. La concentración puede depender de la elección de la base. Típicamente, las suspensiones concentradas (aproximadamente 3% en peso de óxido de titanio (IV) en una base seca) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) se pueden hacer directamente, sin tratamiento adicional de la muestra, usando hidróxido de tetraalquilamonio, tal como hidróxido de tetra-n-butilamonio (TnBAOH) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH).

Sin embargo, para determinados usos finales que requieren una concentración más alta (más de 3, típicamente más de 5 % en peso) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) en la suspensión, la química de la superficie de las partículas se puede ajustar para reducir al mínimo el crecimiento de las partículas. Las suspensiones de óxido de titanio (IV) amorfo son inestables a pH bajo, típicamente a un pH por debajo de aproximadamente 6, y se convierten en geles translúcidos. Sin embargo son muy estables (no forman un gel) a un pH alto, típicamente por encima de aproximadamente 8, más típicamente a un pH que varía de aproximadamente 9 a aproximadamente 10, incluso cuando se usa un gran exceso de disolución de hidróxido de amonio concentrado. Dependiendo de la concentración de partida de la suspensión, se pueden obtener concentrados transparentes de hasta 17,8 % en peso, típicamente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 17,8 % en peso, basado en la cantidad total de la suspensión al eliminar el medio líquido de la suspensión, por ejemplo mediante destilación a vacio a baja temperatura (< 40 ºC) de las suspensiones al 0,5 % en peso. Este método de concentrar las suspensiones causa muy poca aglomeración de las partículas.

Las partículas producidas por el proceso de esta descripción se tratan con una fuente de sílice, alúmina u óxido de circonio. Tales tratamientos pueden estar presentes en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, basado en el peso total de las partículas, preferiblemente 0,5 a 3 % en peso.

Típicamente, las partículas se tratan superficialmente. Estos tratamientos se pueden aplicar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Se puede usar cualquier compuesto adecuado que contenga silicio, aluminio, o zinc que pueda tratar la superficie de las partículas con un óxido de silicio, de aluminio o de zinc. Típicamente, la fuente de silicio es orto silicato de tetraetilo (TEOS, del inglés tetraethyl ortho silicate), la fuente de aluminio es aluminio trietoxi y la fuente de zinc es etóxido de 2-metoxi.

Las partículas se pueden tratar en la superficie preparando una disolución de la fuente de silicio, de aluminio y/o de zinc en alcohol seco, tal como alcohol isopropílico seco. La disolución se puede introducir a una suspensión de las partículas, típicamente mediante dosificación de una cantidad de la disolución en la suspensión mientras se agita la suspensión.

Por "superficie tratada" se entiende que las partículas han estado en contactado con una fuente del tratamiento deseado en donde los compuestos se adsorben sobre la superficie de las partículas o, un producto de reacción de al menos uno de los compuestos con la partícula está presente en la superficie como una especie adsorbida o químicamente unida a la superficie. Los compuestos o sus productos de reacción o una combinación de los mismos pueden estar presentes como un revestimiento, ya sea como una única capa o como una doble capa, continúa o no continúa, sobre la superficie. Típicamente, un revestimiento continuo que comprende el compuesto que contiene silicio está en la superficie. El tratamiento de la superficie puede reducir la fotoactividad.

El producto de dióxido de titanio de esta descripción puede tener un revestimiento orgánico que se puede aplicar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Se conocen una amplia variedad de revestimientos orgánicos. Los revestimientos orgánicos empleados para dióxido de titanio de tamaño pigmento se pueden utilizar. Ejemplos de revestimientos orgánicos que son bien conocidos para los expertos en la técnica, incluyen ácidos grasos, tales como ácido esteárico, ésteres de ácidos grasos, alcholoes grasos, tales como alcohol estearílico, polioles, tales como trimetilpropanodiol o trimetilpentanodiol; monómeros acrílicos, oligómeros y polímeros; y siliconas, tales como polidimetilsiloxano y siliconas reactivas, tales como metilhidroxisiloxano.

Los agentes de revestimiento orgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos, tales como ácido adípico, ácido tereftálico, ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido salicílico, ácido málico, ácido maleico y ésteresm ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasoos, tales como alcohol estearílico, o sus sales, polioles, tales como trimetilpropanodiol o trimetilpentanodiol; monómeros acrílicos, oligómeros y polímeros. Además, también son de utilidad los compuestos que contienen silico. Ejemplos de compuestos de silicio, incluyen pero no se limitan a ellos, un silicato o silano orgánico o siloxano incluyendo silicato, organoalcoxisilano, aminosilano, epoxisilano, y mercaptosilano tal como hexiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, noniltrietoxisilano, deciltrietoxisilano, dodeciltrietoxisilano, trideciltrietoxisilano, tetradeciltrietoxisilano, pentadeciltrietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, heptadeciltrietoxisilano, octadeciltrietoxisilano, N-(2-aminoetil) 3-aminopropilmetil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil) 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil metildimetoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxisilano y mezclas de dos o más de los mismos. También pueden ser útiles, polidimetilsiloxano y siliconas reactivas tales como metilhidroxisiloxano.

El producto de dióxido de titanio de esta descripción también puede estar revestido con un silano que tiene la fórmula :

$$R_XSi(R')_{4-x}$$

en la que

R es un grupo aromático, cicloalifático o alifatico no hidrolizable, que tiene al menos 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

R' es un grupo hidrolizable tal como un alcoxi, halógeno, acetoxo o hidroxi o mezclas de los mismos; y

x= 1 a 3.

Por ejemplo, los silanos útiles para llevar a cabo la descripción, incluyen hexiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, noniltrietoxisilano, deciltrietoxisilano, dodeciltrietoxisilano, trideciltrietoxisilano, tetradeciltrietoxisilano, pentadeciltrietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, heptadeciltrietoxisilano y octadeciltrietoxisilano. Ejemplos adicionales de silanos, incluyen, R=8-18 átomos de carbono; R'=cloro, metoxi, hidroxi o mezclas de los mismos; y x=1 a 3. Los silanos preferidos son R=8-18 átomos de carbono; R'=etoxi; y x=1 a 3. Las mezclas de silanos son equivalentes contemplados. El contenido en peso del agente de tratamiento, basado en las partículas totales tratadas puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, adicionalmente aproximadamente 0,7 a aproximadamente 7,0 % en peso y adicionalmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso.

Las partículas de dióxido de titanio de esta descripción, se pueden silanizar tal como se describe en los documentos de patente de los EE.UU. de números 5.889.090; 5.607.994; 5.631.310; y 5.959.004.

El producto de dióxido de titanio de esta descripción se puede tratar para tener uno cualquiera o más de los revestimientos orgánicos anteriores.

Como se describe en los documentos de patentes anteriores, las partículas también pueden contener ingredientes añadidos a las mismas para mejorar aún más las características de dispersabilidad de otras propiedades tales como la durabilidad. Por lo tanto, a modo de ejemplo, pero no limitados a los mismos, las partículas pueden contener aditivos y/u óxidos inorgánicos, tales como aluminio, silicio o estaño, así como trietanolamina, trimetilolpropano, fosfatos, fosfitos, polioles y polioles sustituidos, siliconas, y alcanolaminas, tal como trietanolamina.

Las partículas se pueden aislar mediante secado de la suspensión tratada o no tratada para formar un polvo. La suspensión se puede secar mediante secado por pulverización. El secado por pulverización se puede lograr con un gas inerte tal como nitrógeno. Las partículas pulverizadas pueden ser un polvo que se puede fluidificar. El polvo secado por pulverización puede ser aglomerados de nanopartículas con una distribución del tamaño de partícula cuando los aglomerados se dispersan en agua y se miden en la misma con un diámetro del tamaño de las partículas ponderado en volumen del 50 por ciento de las partículas (d_{50}) que es menos de aproximadamente 100 nm, típicamente aproximadamente 90 nm.

Las suspensiones de óxido de tiotanio (IV) de esta descripción se pueden sintetizar fácilmente y rápidamente a temperatura ambiente, o a cualquier temperatura conveniente entre los puntos de congelación y de ebullición del sistema disolvente seleccionado. La producción de partículas dispersas de óxido de titanio (IV) *in situ* elimina los procedimientos de molienda y trituración de alta energía que de otro modo serían necesarios para dispersar el óxido de titanio (IV). El óxido de titanio (IV) se puede aislar en polvos secos que se pueden volver a dispersas fácilmente para proporcionar una suspensión que tiene una distribución de tamaño de partícula mayor que la distribución de tamaño de partícula de la suspensión fuente.

Las suspensiones concentradas preparadas con este proceso se pueden incorporar a un polímero de látex acrílico para dar una película de material compuesto altamente ópticamente transparente.

Los productos de esta descripción se pueden emplear en procesos de purificación para eliminar contaminantes, tales como en la purificación del agua, mediante técnicas bien conocidas.

Descripción de los métodos y equipos de prueba

Difracción de Rayos X del Polvo: Se obtuvieron datos de la difracción de rayos X del polvo a temperatura ambiente con un difractómetro de polvo automatizado Philips X´PERT, Modelo 3040. Las muestras se ejecutaron en modo de lotes con un Modelo PW 1775 o con un cambiador de muestras de múltiples posiciones Modelo PW 3065. El difractómetro estaba equipado con una ranura variable automática, un contador proporcional de xenón, y un monocromador de grafito. La radiación era CuK(alfa) (45 kV, 40 mA). Los datos se recogieron de 2 a 60 grados 2-theta; una exploración continúa con un tamaño de paso equivalente de 0,03 grados; y un tiempo de recuento de 0,5 segundos por paso.

Medición del Tamaño de las Partícula: Las distribuciones del tamaño de las partículas ponderado en volumen se midieron en un Zetasizer nano-S de Malvern Instruments Ltd., que usa la técnica de Dispersión de Luz Dinámica

(DLS, del inglés Dynamic Light Scattering). El software del vendedor (versión 4.10) se configuró para registrar 36 pasos de 10 segundos cada uno, con un tiempo de equilibrio de 4 minutos a una temperatura de 25 grados Celsius. Se seleccionó el "propósito general" (es decir, multi-modal) como rutina inversión de datos. El Ejemplo Comparativo C produjo partículas que eran demasiado grandes para ser medias con DLS, por lo que el DLS de la muestra se midió en un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, que usa la técnica de difracción láser (también llamada "dispersión de luz estática").

Tal como se usa en los ejemplos, el tamaño medio de las partículas se refiere al tamaño medio ponderado en volumen de las partículas dispersas y no al tamaño de los cristales en el material policristalino. Es posible, por ejemplo, preparar un material policristalino con una elevada área superficial y cristales de menos de 10 nm de tamaño, sin embargo éstos sólo se pueden dispersar parcialmente. Las partículas dispersas de tal muestra serían agregados de decenas o cientos de micrómetros de diámetro. Dado que los cristales en una partícula de agregado dada no se dispersarían (se separarían los unos de los otros), el tamaño de los cristales es una primera aproximación irrelevante para la dispersión óptica. La transparencia óptica de la suspensión se determinó mediante la distribución del tamaño de las partículas de los agregados.

Los tamaños de las partículas recogidos en toda la memoria se refieren a las mediciones de los tamaños de las partículas calculados según este procedimiento de medición del tamaño de las partículas.

Propiedades Ópticas: Una característica importante de las nanopartículas es que, cuando se dispersan adecuadamente, son relativamente ópticamente transparentes a la luz visible. Muchas de las aplicaciones comerciales del nano TiO_2 requieren que se logre un cierto nivel de transparencia óptica sin sacrificar otras propiedades importantes, tales como la protección contra la luz UV. Por lo tanto se midieron las propiedades ópticas ultravioleta/visible (UV-VIS) de estas suspensiones óxido de titanio (IV) hidratado mediante por espectroscopia de absorción y de transmisión.

Medición de la Absorción: Los espectros de absorción se midieron sobre una trayectoria óptica de 0,1 mm. Los espectros se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV/VIS/NIR de Cary 5. El espectrómetro estaba controlado por un PC Dell y el software Varian WinUV versión 3.0. Se recogió una línea base de 800 a 200 nm con la muestra vacía y los haces de referencia. A continuación se cargaron las disoluciones de muestra en una célula de cuarzo de 0,1 mm y se colocaron en el haz de la muestra. Se recogieron los espectros con respecto al haz de referencia vacío.

Medición de la Transmisión: La medición de la transmisión, en lugar de la absorción, es una herramienta alternativa para examinar las diferencias entre las muestras altamente ópticamente transparentes. Los espectros de transmisión se midieron con un espectrofotómetro sobre una longitud de trayectoria óptica de 1 cm definida por la dimensión de la cubeta que contenía una muestra. Con el fin de considerar las reflexiones en las interfaces entre el aire, la cubeta, y la suspensión, se mide primero una cubeta que contiene sólo la fase continua (por ejemplo, una mezcla de alcohol /agua 70 %/30 % en el caso de las suspensiones producidas por la presente descripción). Estos datos se usan para normalizar las lecturas subsiguientes para obtener el coeficiente de transmisión como una función de la longitud de onda.

Para facilitar la comparación de estos resultados, se define el factor de transparencia óptica (T %) como la media ponderada del coeficiente de transmisión, usando la función de la eficiencia luminosa fotópica CIE (PLEF, del inglés photopic luminous efficiency function) como el factor de ponderación. Así, la transparencia óptica se calcula como

$$\%T = \frac{\sum_{\lambda} t(\lambda) \cdot PLEF(\lambda)}{\sum_{\lambda} PLEF(\lambda)}$$

donde t(λ) es el coeficiente de transmisión (en porcentaje) en cada longitud de onda λ, medido sobre una longitud de trayectoria óptica específica. Para todos los datos de coeficiente de transmisión que se muestran en esta descripción, la longitud de la trayectoria óptica es de 1 cm.

Los espectros UV-Visible y la determinación de la transparencia se midieron en un espectrofotómetro de fibra óptica Modelo S2000-UV-VIS de Ocean Optics Inc., usando una fuente de luz deuterio Modelo Mini-DT de Analytical Instrument Systems Inc., y un soporte de cubetas Modelo CUV de Ocean Optics. Los espectros se registraron con un tiempo de integración del orden de 30 ms, y la longitud de la trayectoria óptica a través de la muestra era de 1 cm.

Medición de la Fotoactividad: La fotoactividad de los productos de los Ejemplos se determinó mediante la prueba de la fotoxidación del fenol. Los experimentos se realizaron con luz UV procedente de una lámpara de vapor de Hg de 450 W en un pozo de inmersión de reactor fotoquímico. Se dispusieron simétricamente en tubos de ensayo individuales la muestra de la prueba y el control de dióxido de titanio comercial P-25 de Degussa (ca. 75:15 anatasa:rutilo) en un aparato de tipo carrusel en un baño de agua de temperatura controlada. Para facilitar la reacción, se usaba burbujeo de O_2 y agitación magnética en cada muestra para proporcionar un mezclado uniforme.

Para permitir que solamente llegase la radiación UV dentro del intervalo deseado de 300-400 nm a la disolución de reacción (1 mM de fenol), se puso en su lugar un filtro Pyrex®. El reactor con camisa estaba refrigerado por agua durante el funcionamiento y durante al menos 6 min. después de la parada para evitar el sobrecalentamiento de la lámpara, asegurando de ese modo el funcionamiento apropiado. Además de las muestras iniciales tomadas antes de la exposición a la radiación UV, se suspendió el funcionamiento de la lámpara durante intervalos fijos (5, 20 y 60 min.) para extraer muestras para inyecciones en el cromatógrafo de gases. La cromatografía de gases indicó la desaparición de fenol debido a la foto-oxidación. También se midió una curva de calibración de la disolución del fenol puro a diferentes concentraciones (1,0, 0,5, 0,2, y 0,1 mM), se analizó, y se registró para la calibración de cada prueba experimental. Se calcularon las constantes de la velocidad relativa de reacción, basadas en el patrón interno P-25.

Velocidad de cizallamiento: La velocidad de cizallamiento recogida en los ejemplos, medida en s^{-1}, se calculó multiplicando la velocidad de rotación (revoluciones por segundo) por la relación del radio del rotor a la distancia entre el rotor y el estator.

Ejemplos

Salvo que se indique lo contrario, todos los productos químicos y reactivos de los Ejemplos se usaron como se recibieron de:

Metanol - EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, 99,8 %.

Etanol - EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, anhidro, desnaturalizado.

n-propanol - EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, 99,97 %.

Isopropanol - EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, 99,5 %.

Hidróxido de amonio (NH_4OH) – J.T. Baker, Phillipsburg, NJ.

Pirofosfato tetrasódico ($Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$) - EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, 99,0 - 103,0 %.

Pirofosfato tetrapotásico ($K_4P_2O_7$) - Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 97 %.

Citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) - Sigma Chemical, St Louis, MO.

Hidróxido de sodio (NaOH) - EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, 97,0 % min.

Hidróxido de bario ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$), Alfa Aesar, Ward Hill, MA, +98 %.

Hidrógeno fosfato de diamonio ($(NH_4)_2HPO_4$) – J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, 99,7.

Hidróxido de tetraetilamonio ($(CH_3CH_2)_4NOH$) - Sigma Chemical, St. Louis, MO, 25 % en peso en metanol.

Hidróxido de tetra-n-butilamonio ($(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4NOH$) - Alfa Aesar, Ward Hill, MA, Calidad Reactivo, 31 % en peso en metanol.

Isopropóxido de titanio (IV) - Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 99,999 %.

Isopropóxido de titanio (IV) - Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 97 %.

n-butóxido de titanio (IV) - Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 97 %.

Los siguientes Ejemplos ilustran la presente descripción. Todas las partes, porcentajes y proporciones son en peso a menos que se indique lo contrario.

Salvo que se indique lo contrario, el término "añadido rápidamente" se usa para significar que todo el contenido del vaso de precipitados que contenía uno de los componentes se vertía, a mano, en el vaso de precipitados que contenía el otro componente tan rápidamente como era posible (en menos de aproximadamente uno segundo), y se proporcionaba mezclado vigoroso mediante una barra de agitación colocada fuera del eje central del vaso de precipitados para aumentar la turbulencia de la mezcla para mezclar completamente los componentes en menos de aproximadamente cinco segundos del tiempo total transcurrido. Estas condiciones para mezclar rápidamente los componentes eran eficaces para la producción por lotes a pequeña escala de una suspensión de óxido de titanio (IV) hidratado amorfo.

Ejemplo Comparativo A

Este ejemplo ilustra la reacción del isopropóxido de titanio (IV) (también conocido como, tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) en alcohol isopropílico con una base. Ningún activador estaba presente en el Componente “A".

El Componente “A" se preparó mezclando 6 ml de isopropóxido de titanio (IV) con 300 ml de alcohol isopropílico. El Componente “B" se preparó disolviendo 0,36 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP del inglés tetrasodiumpyrophosphate) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Inmediatamente se formó una suspensión blanca indicando la formación de partículas grandes. Debido a que el precipitado era blanco, los sólidos eran obviamente lo suficientemente grandes (del orden de 200-300 nm) para dispersar la luz de forma efectiva. Las mediciones posteriores del tamaño de las partículas usando la dispersión de luz dinámica indicaron un tamaño medio de las partículas de más de 300 nm.

Ejemplo Comparativo B

Este ejemplo ilustra el resultado de la reacción del isopropóxido de titanio (IV) (Tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ en alcohol isopropílico que contiene aproximadamente 0,8 % en peso de H_2O con hidróxido de bario como la base.

Con la agitación procedente de una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 1 ml de agua desionizada seguido de la adición de 3 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,1 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ en 50 ml de agua desionizada. El pH del Componente “B" era aproximadamente 11. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión opaca blanca de nanopartículas de óxido de titanio hidratado.

Ejemplo Comparativo C

En este Ejemplo, se repitió el producto intermedio del Ejemplo 1 del documento de patente de número JP 2001-246247. Siguiendo la primera parte del Ejemplo 1 del documento de patente de número JP 2001-246247, se añadieron gota a gota 25 ml de isopropanol a 25 ml de isopropóxido de titanio ($Ti(OC_3H_7)_4$); la mezcla se agito a 400 rpm a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener el Componente “A". La velocidad de cizallamiento para esta geometría y velocidad de agitación se calculó que era 16 s^{-1}. A continuación se mezclaron 100 ml de agua desionizada con 200 ml de isopropanol para obtener el Componente “B". El Componente “B" se añadió al vaso de precipitados que contenía el Componente “A" mientras se agitaba a 400 rpm; la mezcla se calentó a 60 ºC y se agitó a 400 rpm durante 2 horas. La suspensión (se calculó que era aproximadamente 2,2 % en peso de óxido titanio (IV) sobre una base seca) era blanca opaca, con una T % estimada que era inferior a 0,01%.

En la Figura 3 se recoge la transmisión medida. Se calculó la transparencia óptica y se recoge en las Tablas 1 y 2.

Se midió el tamaño medio de las partículas que era 54 micrómetros (54.000 nm) usando difracción láser convencional. Este resultado se representa como un cuadrado negro en la Figura 4.

Se observó que el producto del Ejemplo Comparativo C era tan opaco que la transmisión medida era esencialmente cero en longitudes de onda visibles. El producto del Ejemplo Comparativo C se diluyó de aproximadamente 2,2 % en peso de óxido de titanio (IV) a aproximadamente 0,1 % en peso de óxido de titanio (IV) añadiendo una parte del producto del Ejemplo Comparativo C a 21 partes de una mezcla 1:1 de una mezcla de alcohol y agua (elegida para imitar la composición de la fase continua). El espectro de transmisión para este producto diluido del Ejemplo Comparativo C se muestra en la Figura 3 como una línea de trazos marcada con una "x" y que se desplaza a lo largo de la parte inferior de la gráfica.

Ejemplo Comparativo D

Este ejemplo ilustra que la adición gota a gota de una base a una disolución isopropóxido de titanio (IV) (Tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) en alcohol isopropílico que contiene aproximadamente 0,8 % en peso de H_2O no da una suspensión de las pequeñas partículas de óxido de titanio hidratado.

Con la agitación procedente de una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 0,5 ml de agua desionizada seguido de la adición de 3 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando cuatro gotas (~0,12 ml) de NH_4OH concentrado con 50 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía gota a gota al Componente “A". Se formó una suspensión opaca blanca después de añadir sólo unos pocos ml del Componente “B". Después de se detuvo la adición completa del Componente “B", y después de que se detuvo la agitación de la suspensión, comenzó a precipitar el sólido blanco.

Los Ejemplos de referencia 1-3 demuestran la síntesis de la suspensión sustancialmente ópticamente transparente cuando se creía que el alcohol contenía agua de hidratación debido a que los alcoholes habían estado almacenados durante un largo período de tiempo. Se desconocía la concentración exacta del agua en el alcohol.

Ejemplo de referencia 1

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol etílico que se creía que contenía una cantidad de agua de hidratación con 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,36 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión parcialmente ópticamente transparente (basada en la apariencia visual, que se estima que cae dentro del intervalo de 5 % < T % < 20 %) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 2

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol n-propílico que se creía que contenía una cantidad de agua de hidratación con 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,36 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión parcialmente ópticamente transparente (basada en la apariencia visual, que se estima que cae dentro del intervalo de 5 % < T % < 20 %) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 3

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol metílico que se creía que contenía una cantidad de agua de hidratación con 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,36 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión transparente (basada en la apariencia visual, que se estima que tiene una T % > 80%) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

En los siguientes ejemplos se usó alcohol que no se cree que se haya contaminado con agua debido a un almacenamiento a largo plazo, en combinación con una cantidad medida de agua para producir suspensiones sustancialmente ópticamente transparentes.

Ejemplo de referencia 4

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 0,5 ml de agua desionizada seguido de la adición 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,36 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 279 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de las partículas se midió directamente en esta suspensión mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño medio de las partícula era de 6,9 nm; la distribución del tamaño de las partículas se representa por los círculos negros en la Figura 1a.

Ejemplo de referencia 5

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 600 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 12 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,72 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP) en 200 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 1 l con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 280 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 6

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,27 g de pirofosfato tetrapotásico (TKPP) en 100 ml de

agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 283 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 7

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,24 g de citrato de sodio (trisódico) dihidrato en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 283 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de partícula (representado por los triángulos en blanco en la Figura 1a) se midió directamente en esta suspensión mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño medio de las partículas era de 7,6 nm. El espectro de transmisión para el producto de este Ejemplo se indica en la Figura 3 por la línea marcada con un círculo negro; la transparencia óptica que se midió era 95 % y se recoge en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 8

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido de la adición 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó añadiendo ocho gotas (~0,25 ml) de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) a 100 ml de agua desionizada con agitación. El pH del Componente “B" era ~10. El Componente “B" se añadía rápidamente a la agitación del Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 284 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. El pH de la suspensión de nanopartículas era ~7. La distribución del tamaño de las partículas se midió directamente en esta suspensión mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño medio de las partículas era 4,6 nm como se representa mediante los triángulos negros en la Figura 1a. La transparencia óptica medida era aproximadamente 97 %.

Ejemplo de referencia 9

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido por la adición de 6 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó añadiendo una gota (~0,03 ml) de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) a 100 ml de agua desionizada mientras se agitaba. El pH del Componente “B" era ~9. El Componente “B" se añadía rápidamente a la agitación del Componente “A". Se formó una suspensión parcialmente ópticamente transparente (basada en la apariencia visual, que se estima que cae dentro del intervalo de 5 % < T % < 20 %, es decir, translúcida) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. El espectro para el producto de este Ejemplo se representa en la Figura 3 por la línea marcada con un cuadrado en blanco; la transparencia óptica que se midió era 4 % como se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 10

Se repitió el experimento con el Componente “A" preparado como se describe anteriormente en el Ejemplo de referencia 9 y el Componente “B" preparado añadiendo 2 gotas (~0,06 ml) de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) a 100 ml de agua desionizada mientras se agita. El Componente “B" se añadía rápidamente a la agitación del Componente "A" y se formó una suspensión más ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado. El espectro de este Ejemplo de referencia 10 se representa en la Figura 3 como una línea marcada con un triángulo en blanco; la transparencia óptica era 33 % como se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 11

Este Ejemplo de referencia 11 ilustra la adición de una base a la disolución de alcohol-agua del Componente “A", y el uso del agua como Componente “B".

Con agitación, se preparó un Componente “A" mezclando de 150 ml de alcohol n-propílico, 1,0 ml de agua desionizada, seis gotas (~0,2 ml) de NH_4OH concentrado, seguido por la adición de 6 ml isopropóxido de titanio (IV). A esta disolución en agitación se añadieron rápidamente 45 ml de H_2O desionizada como componente “B". Se formó una suspensión parcialmente ópticamente transparente (basada en la apariencia visual, que se estima que cae

dentro del intervalo de 5 % < T % < 20 %) de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 128 a aproximadamente de 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,9 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 12

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 6,7 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,4 g de hidrógeno fosfato de diamonio ($(NH_4)_2HPO_4$) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 252 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 13

Este ejemplo ilustra la reacción del isopropóxido de titanio (IV) en etilenglicol que contiene agua de hidratación para formar el Componente “A" mezclado con una base como Componente “B".

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 50 ml de etilenglicol que contiene agua de hidratación con 1 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó añadiendo 2 gotas (aproximadamente ~0,07 ml) de NH_4OH concentrado con 15 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 150 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 245 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,4 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 14

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 2,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 6,9 ml n-butóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó añadiendo ocho gotas (~0,25 ml) de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) a 100 ml de agua desionizada con agitación. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 245 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de las partículas se midió mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño promedio (d_{50}) era 6,7 nm como se representa mediante los círculos blancos en la Figura 1a. La transmisión de la luz medida se representa en la Figura 3 como un triángulo en blanco.

Ejemplo de referencia 15

Se repitió el Ejemplo de referencia 14 usando 8,0 ml de n-butóxido de titanio (IV) con resultados similares. Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 241 a aproximadamente de 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 16

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 1,0 ml de H_2O desionizada seguido por la adición de 3 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" consistía en 50 ml de hidróxido de amonio concentrado. Con todos los ingredientes a temperatura ambiente, el Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de partículas de óxido de titanio (IV) hidratado que se asemejaba a una disolución incolora transparente que era estable durante aproximadamente dos minutos antes de la gelificación. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 17

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 1,0 ml de NH_4OH concentrado seguido por la adición de 3 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" consistía en 50 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que se añadían rápidamente 50 ml de H_2O al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. El pH de la suspensión era aproximadamente 10, medido con papel pH de múltiples tiras.

Ejemplo de referencia 18

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" calentando a 75 ºC una disolución que consistía en 150 ml de alcohol isopropílico y 1,0 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de 400 ml. Cuando se alcanzaron los 75 ºC, se añadieron 3,0 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó calentando 50 ml de H_2O a 75 ºC, en cuyo punto, se añadieron 6 gotas (~0,18 ml) de NH_4OH concentrado con agitación. El Componente “A" se agitaba rápidamente a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de partículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de las partículas se midió mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño promedio de las partículas era 6,4 nm como se representa mediante los círculos negros en la Figura 1b. Una muestra del producto de este Ejemplo se envejeció durante dos meses colocando la muestra en una botella con tapón y almacenándola a temperatura ambiente en un armario de laboratorio y la transparencia óptica medida de la muestra envejecida fue de 66 % tal como se recoge en la Tabla 2. El espectro de transmisión para el producto envejecido de este Ejemplo se indica en la Figura 3 por la línea marcada con un círculo blanco.

Los Ejemplos de referencia 19-21 muestran la peptización espontánea de los productos.

Ejemplo de referencia 19

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 100 ml de alcohol isopropílico con 1,0 ml de agua desionizada seguido por la adición de 3,0 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 6 gotas (~0,18 ml) de NH_4OH concentrado en 50 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una mezcla blanca turbia que se convirtió en una suspensión altamente ópticamente transparente, con la apariencia de una disolución transparente e incolora, después de aproximadamente 10 minutos. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,6 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de las partículas se midió mediante dispersión de luz dinámica y el d_{50} era 2,4 nm como se representa mediante los triángulos en blanco en la Figura 1b.

Ejemplo de referencia 20

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 100 ml de alcohol isopropílico con 0,5 ml de agua desionizada seguido por la adición de 3,0 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 6 gotas (~0,18 ml) de NH_4OH concentrado en 50 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una mezcla blanca turbia que se clarificaba con el tiempo, convirtiéndose en una suspensión altamente ópticamente transparente, con la apariencia de una disolución transparente e incolora, después de aproximadamente 10 minutos. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,6 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de las partículas se midió mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño promedio de las partículas era 2,2 nm como se representa mediante los triángulos negros en la Figura 1b.

Ejemplo de referencia 21

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 100 ml de alcohol isopropílico con 1,0 ml de agua desionizada seguido por la adición de 3,0 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 12 gotas (~0,38 ml) de NH_4OH concentrado en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una mezcla blanca turbia que se clarificaba lentamente con el tiempo, convirtiéndose en una suspensión altamente ópticamente transparente, con la apariencia de una disolución transparente e incolora, después de aproximadamente 2 horas. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 561 a aproximadamente de 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,4 % en peso de TiO_2. La distribución del tamaño de las partículas se midió mediante dispersión de luz dinámica y el tamaño promedio de las partículas era 4,1 nm como se representa mediante los círculos blancos en la Figura 1b.

Los siguientes Ejemplos de referencia 22-23 muestran el impacto de las bases sobre la capacidad de cristalizar las partículas del óxido de titanio (IV) amorfo a través de un tratamiento térmico.

Ejemplo de referencia 22

Este ejemplo ilustra que las nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado preparadas mediante reacción en disolución del isopropóxido de titanio (IV) con el hidróxido de amonio siguen siendo amorfas a los rayos X, incluso después de la ebullición de la suspensión durante 6 horas.

Se preparó suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado como se describe en el Ejemplo de referencia 8. Una parte de 50 ml de la suspensión se evaporó a sequedad a temperatura ambiente. Un patrón de difracción de rayos X del polvo mostró que el polvo blanco era amorfo.

Se prepararon tres suspensiones de 800 ml de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que contenían aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2 sobre una base seca, de una manera similar a la descrita en el Ejemplo de referencia 8. Las tres suspensiones se calentaron a ebullición durante 5 minutos, 1 hora y 6 horas, respectivamente. Las tres suspensiones eran altamente ópticamente transparentes después de calentarlas con sólo una cantidad muy pequeña de sólido floculado presente, y las suspensiones se asemejaban a una disolución incolora transparente. Las porciones de las suspensiones calientes se evaporaron a sequedad a temperatura ambiente. Los patrones de difracción de rayos X del polvo mostraron que los tres polvos eran amorfos.

Ejemplo de referencia 23

Este ejemplo ilustra que las nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado producidas mediante reacción en disolución del isopropóxido de titanio (IV) con el pirofosfato tetrasódico como la base se convierten en anatasa cristalina después de la ebullición de la suspensión durante 6 horas.

Se preparó una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado a temperatura ambiente siguiendo el Ejemplo de referencia 5, excepto que se usaron 4 ml de agua (en lugar de 2 ml) para el Componente “A" y se usaron 0,18 g de TSPP (en lugar de 0,72 g) para el Componente “B". Una parte de la suspensión altamente ópticamente transparente se evaporó a sequedad a temperatura ambiente. La difracción de rayos X del polvo mostró que el polvo recuperado era amorfo.

Se preparó de la misma manera (es decir, usando 2 ml de agua y 0,18 g TSPP) otro lote de suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que contenía aproximadamente 0,5 % en peso.de TiO_2 sobre una base seca. La suspensión se calentó hasta ebullición y se mantuvo a reflujo durante 6 horas. Una parte de la suspensión caliente se evaporó a sequedad a temperatura ambiente. Un patrón de difracción de rayos X del polvo mostró grandes líneas de anatasa en el polvo recuperado, y a partir de la anchura del pico más intenso, se estimó un tamaño promedio de cristal 6 nm.

El Ejemplo de referencia 23 muestra que las nanopartículas de óxido de titanio (IV) amorfo se pueden convertir en la forma anatasa a través de un tratamiento térmico. La cristalinidad se confirmó a través del análisis de difracción de rayos-X. La cristalización del óxido de titanio (IV) amorfo, y la fotoactividad resultante se pueden, sin embargo, controlar mediante la selección juiciosa de la base de partida. Se espera que el NH_4OH produzca un producto de relativamente baja fotoactividad en la prueba de la foto-oxidación del fenol, incluso después de la ebullición de la suspensión durante 6 horas (tal como se describe en el Ejemplo de referencia 22) debido a que el producto del Ejemplo de referencia 22 era amorfo, mientras que, bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico se espera que el pirofosfato tetrasódico produzca, en la prueba de la foto-oxidación del fenol, un material altamente fotoactivo debido a la cristalinidad del producto del Ejemplo de referencia 23.

Ejemplo de referencia 24

Este ejemplo ilustra que las suspensiones de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado se pueden concentrar a aproximadamente 3-4 % en peso de TiO_2 sobe una base seca.

Se preparó una suspensión de 1.200 ml de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado por escalado del Ejemplo de referencia 8 con un factor de tres. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2. Se añadieron 12 ml de NH_4OH concentrado a la suspensión, y se destiló a vacío la suspensión a aproximadamente de 25 ºC hasta que se hizo viscosa y turbia con un volumen final de aproximadamente 150 ml. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión concentrada contenía aproximadamente 3-4 % en peso de TiO_2. Una parte de la suspensión concentrada se evaporó a sequedad a temperatura ambiente. La difracción de rayos X del polvo mostró que el polvo recuperado era amorfo.

Ejemplo de referencia 25

Este ejemplo ilustra que el polvo secado por pulverización obtenido a partir de una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, preparada según las proporciones usadas en el Ejemplo de referencia 8, cuando se ensaya en el ensayo de la foto-oxidación del fenol tiene una baja constante de velocidad de la fotoactividad de 1,8 x

10^3 min^{-1}, (velocidad de desaparición de fenol) en una prueba de la foto-oxidación del fenol, en comparación con la de un producto estándar de óxido de titanio (IV), Degussa P25, que tenía una constante de velocidad de 28,5 x 10^3 min^{-1}.

Ejemplo de referencia 26

Este ejemplo muestra que el uso de pirofosfato de sodio como base produce un producto amorfo.

Se repitió el Ejemplo de referencia 5, excepto que se añadieron 13,3 ml de isopropóxido de titanio (IV) a la disolución de 600 ml de alcohol isopropílico y 2,0 ml de H_2O. Una parte de la suspensión preparada de alta transparencia óptica de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado se evaporó a sequedad a temperatura ambiente. La difracción de rayos X del polvo mostró que el polvo era amorfo.

Ejemplo de referencia 27

Se preparó una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2 sobre una base seca, según las proporciones usadas en el Ejemplo de referencia 8. Se obtuvo un polvo a partir de la suspensión mediante evaporación de una parte de la suspensión. El polvo se tamizó a una malla -200.

Ejemplo de referencia 28

Se repitió el Ejemplo de referencia 8 excepto que se añadieron 6,7 ml de isopropóxido de titanio (IV) a la disolución que contenía 300 ml de alcohol isopropílico y 2 ml de H_2O. La suspensión de alta transparencia óptica, que contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2 (base seca) se evaporó a sequedad a temperatura ambiente para recuperar un polvo. El polvo recuperado se demostró que era amorfo a partir de la difracción de rayos-X del polvo.

Ejemplo de referencia 29

Este ejemplo describe la síntesis de una suspensión concentrada a través de la destilación a vacío.

Se preparó una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado de una manera similar a la descrita en el Ejemplo de referencia 28. El Componente “A" se preparó mezclando 900 ml de alcohol isopropílico con 6,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 20 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando aproximadamente 1,5 ml de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) con 300 ml de agua desionizada. El Componente “B" se añadía rápidamente a la agitación del Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. A la suspensión se añadieron 8,4 ml de disolución de hidróxido de tetraetilamonio (25 % en peso en metanol) con agitación para conseguir una concentración en tanto por ciento en peso de hidróxido de tetraetilamonio de aproximadamente 0,15 % en peso. La síntesis se repitió tres veces, y se usaron los cuatro lotes de la suspensión como el material de origen que se destiló a vacío a aproximadamente 30 ºC para producir una suspensión concentrada que era fluida y relativamente ópticamente transparente con un aspecto ligeramente translúcido en comparación con el sistema de origen. La concentración de las nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado era aproximadamente 10,1 % en peso, basado en TiO_2. Una parte de este concentrado se diluyó con agua hasta aproximadamente 0,1 % en peso de TiO_2 para la determinación del PSD. El tamaño medio de las partículas era aproximadamente 8 nm, medido mediante dispersión de luz dinámica (véase la Figura 5).

Ejemplo de referencia 30

Este ejemplo describe la síntesis de una suspensión concentrada a través de la destilación a vacío.

Se preparó una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado de una manera similar a la descrita en el Ejemplo de referencia 28. El Componente “A" se preparó mezclando 900 ml de alcohol isopropílico con 6,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 20 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando aproximadamente 1,7 ml de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) con 300 ml de agua desionizada. El Componente “B" se añadía rápidamente a la agitación del Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. A la suspensión se añadieron 10 ml de disolución de hidróxido de tetra-n-butilamonio (31 % en peso en metanol) con agitación para conseguir una concentración en tanto por ciento en peso de hidróxido de tetra-n-butilamonio igual aproximadamente a 0,25 % en peso. La síntesis se repitió siete veces, y se usaron los ocho lotes de la suspensión como el material de origen que se destiló a vacío a aproximadamente 30 ºC para producir una suspensión concentrada que era fluida y relativamente ópticamente transparente con un aspecto ligeramente translúcido en comparación con el sistema de origen. La concentración de nanopartículas de óxido e titanio (IV) hidratado era aproximadamente 17,8 % en peso, basado en TiO_2.

Ejemplo de referencia 31

Este ejemplo describe la síntesis directa de suspensiones concentradas.

Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, el Componente “A" se preparó mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 1,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 10 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 5 ml de disolución de hidróxido de tetra-n-butilamonio (31 % en peso en metanol) en 50 ml de agua desionizada. El Componente “B" se añadía rápidamente a la agitación del Componente “A". Después de agitar durante unos pocos minutos se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 84 a 1. El pH de la suspensión de nanopartículas era ~8. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 1,4 % en peso de TiO_2.

La síntesis se repitió con 20 ml de isopropóxido de titanio (IV) y 10 ml de disolución de hidróxido de tetra-n-butilamonio (31 % en peso en metanol). Inicialmente, se formó una suspensión blanca y opaca que se transformaba, durante un período de unos 20 minutos, en una suspensión fluida y altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido titanio (IV) hidratado, que se asemejaba a una disolución incolora transparente. El pH de la suspensión de nanopartículas era ~8. Sobre una base seca de TiO_2, la suspensión contenía aproximadamente 2,7 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 32

Este ejemplo ilustra la reacción del isopropóxido de titanio (IV) (también conocido como, Tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) en alcohol isopropílico que contiene aproximadamente 0,8 % en peso de H_2O con una base diferente, hidróxido de tetraetilamonio.

Con la agitación procedente de una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 100 ml de alcohol isopropílico que contenía aproximadamente 0,8 % en peso de H_2O, con 4,0 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 9 gotas (~0,45 ml) de una disolución al 25 % en peso de hidróxido de tetraetilamonio en metanol con 33 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados Pyrex con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidrato, que se asemejaba a una disolución transparente e incolora. La relación molar de H_2O:Ti en la suspensión era aproximadamente 139 a aproximadamente 1. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,9 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 33

Este ejemplo muestra cómo la intensidad de la turbulencia cuando se mezclan los componentes "A" y "B" puede afectar a la aglomeración de las nanopartículas. El Componente “A" se preparó añadiendo primero suficiente agua al alcohol isopropílico seco para alcanzar un contenido de agua de aproximadamente 0,8 % en peso y después se agitó en isopropóxido de titanio para conseguir una concentración isopropóxido de titanio de aproximadamente 2,6 % en peso. El Componente “B" se preparó agitando suficiente NH_4OH concentrado en agua para alcanzar una concentración de NH_4OH de aproximadamente 0,16 % en peso. Se usaron tres medios diferentes para combinar A con B para producir nanopartículas. El primer experimento usó un homogeneizador con una configuración de rotor/estator, donde la velocidad de rotación de las palas se podía variar de 0 a 10.000 rpm. La velocidad de cizallamiento, definida anteriormente, variaba de 0 a 13.660 s^{-1} como se muestra en la Tabla 1 (a-d). Para comparar, la velocidad de cizallamiento usada en el Ejemplo Comparativo C era sólo aproximadamente 16 s^{-1}. Los componentes "A" y "B" se alimentaron en el homogeneizador a caudales constantes de 120 y 40 ml/min, respectivamente. Se tomaron muestras del producto del Ejemplo bajo las mismas condiciones de flujo para un número de velocidades de rotación; los resultados de la distribución del tamaño de las partículas y del análisis de la transparencia óptica se recogen en la Tabla 1. El Ejemplo de referencia 33b (producido con el rotor girando a 2.000 rpm), produjo partículas con un tamaño promedio de 4,6 nm y un tamaño basado en el volumen d_{90} (percentil 90) de 6,9 nm. La transparencia óptica de la suspensión era 98 % (véanse las Tabla 1 y 2). Sin el cizallamiento proporcionado por la pala que giraba, la reacción producía partículas muy grandes. El espectro de transmisión para el producto del Ejemplo de referencia 33b se recoge en la Figura 3 está indicado por un triángulo negro.

El segundo experimento (e y f en la Tabla 1) usó un mezclador en “T” con dos flujos opuestos para combinar los Componentes "A" y "B". El mezclador en “T”·se muestra en la Figura 6. El mezclador en "T" estaba compuesto de un tubo de mezclado 2 de 1/4 pulgada (0,630 cm) de diámetro con una parte superior 3 con dos tubos de alimentación 4a y 4b ajustados en la parte superior del tubo de mezclado 2 teniendo cada tubo de alimentación un extremo 6a y 6b posicionados perpendicularmente al tubo de mezclado de 1/4 de pulgada de diámetro con cada tubo de alimentación para la introducción de una de las disoluciones al tubo de mezclado. Los tubos de alimentación estaban colocados dentro del tubo de mezclado de tal manera que había un espacio 7 de 1/8 de pulgada (0,318 cm) situado entre los extremos de cada tubo de alimentación. En este ejemplo, el diámetro del tubo de alimentación para el Componente “A" era 1/8 de pulgada (0,318 cm) de diámetro, y el diámetro del tubo de alimentación para el Componente “B" era 1/16 de pulgada (0,160 cm) de diámetro. Todos los diámetros se refieren al diámetro exterior del tubo. El caudal del Componente “B" se fijó en 8 ml/min, y se probaron dos condiciones de caudal para el Componente “A": 20 ml/min (un flujo total de 28 ml/min) y 32 ml/min (un flujo total de 40 ml/min). Evidentemente, el

mezclado logrado bajo estas condiciones no era tan bueno como con el del homogeneizador, porque el producto era significativamente más grande y menos transparente ópticamente.

Un tercer experimento (g en la Tabla 1) usó un mezclador estático para combinar A y B bajo condiciones de flujo más altas, y el resultado era un producto comparable al obtenido con el homogeneizador.

Tabla 1. Efecto de las Condiciones de Mezcla

Muestra	Equipo	Condiciones de Funcionamiento	Velocidad de cizallamiento (s^{-1})	d_{10} (nm)	d_{50} (nm)	d_{90} (nm)	Transparencia Óptica (%)
a	Homogenizador	Rotor 0 rpm	~0	324	2.566	> 3.000	2
b	Homogenizador	Rotor 2.000 rpm	2.730	2,6	3,7	5,6	98
c	Homogenizador	Rotor 5.000 rpm	6.830	2,8	3,8	5,6	98
d	Homogenizador	Rotor 10.000 rpm	13.660	3,1	4,1	5,7	97
e	Mezclador en “T”	Caudal 28 ml/min	No conocida	10	12	40	11
f	Mezclador en “T”	Caudal 40 ml/min	No conocida	8	10	22	18
g	Mezclador estático	Caudal 100 ml/min	No conocida	4	5	9	98
Ejemplo Comp. C	Barra de agitación en vaso de precipitados	Barra de agitación 400 rpm	16		54.000		< 0,01

La estabilidad de las suspensiones como se demuestra por la ausencia de una capa precipitada de partículas aglomeradas se ha observado después de un período de más de un año.

El Ejemplo de referencia 33 demuestra que cuando el mezclado se llevaba a cabo con suficiente vigor se formaban las nanopartículas deseadas.

Las Figuras 1a y 1b muestran la distribución del tamaño medio de las partículas ponderado en volumen, determinado mediante dispersión de luz dinámica, de las suspensiones del óxido de titanio (IV) preparadas directamente para varios de los Ejemplos. La Figura 1a es un gráfico de la fracción en peso en tamaño (%) frente al tamaño (nm) para los productos de los Ejemplos de referencia 4, 7, 8, y 14. Las distribuciones del tamaño de las partículas se muestran que caen en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 nm, con un tamaño medio de las partículas típico de aproximadamente 5 nm.

La Figura 1b es una gráfica de la fracción en peso (%) frente al tamaño (nm) para los productos de los Ejemplos de referencia 18, 19 y 20. Las distribuciones del tamaño de las partículas se muestran que caen en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 nm con un pequeño hombro para el producto del Ejemplo de referencia 18 entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50 nm.

La Figura 2 muestra que el espectro de absorción para una suspensión de nanopartículas al 0,1 % en peso preparadas diluyendo una suspensión de 3 ml del Ejemplo de referencia 4 con 9 ml de agua (indicado en la figura por círculos negros) es casi el mismo que el de una suspensión al 0,1 % en peso de la titania anatasa producida por plasma (indicado por triángulos en blanco). Las curvas de absorbancia tienen una forma ligeramente diferente debido a la dispersión causada por las partículas más grandes (tamaño medio 30 nm) en la muestra producida por plasma. Tanto las partículas de óxido de titanio (IV) amorfo como las del cristalino absorben energía ultravioleta a longitudes de onda más cortas que aproximadamente 335 nm, mientras que en el espectro visible la absorción es muy baja. Como se predice por la Ley de Beer, la absorbancia a una longitud de onda dada es cuatro veces mayor para una suspensión al 0,4 % en peso de oxido de titanio (IV) amorfo del Ejemplo de referencia 4 (indicado en la Figura 2 por los círculos blancos) que para una suspensión al 0,1 % en peso. El porcentaje en peso se basó en el peso de óxido de titanio (IV) seco que se podía obtener a partir de la suspensión.

En la Figura 3 se muestra el coeficiente de transmisión medido (%) como una función de la longitud de onda (nm) sobre la parte visible del espectro electromagnético para los productos preparados según el Ejemplo Comparativo C y los Ejemplos de referencia 7, 9, 10, 18 y 33b. La sensibilidad dependiente de la longitud de onda del ojo humano

(la función de eficiencia luminosa fotópica, publicado por el International Committee on Illumination (CIE) en 1988) se muestra como referencia como una línea discontinua. Con la excepción del Ejemplo Comparativo C, estas muestras se prepararon según los Ejemplos de referencia 7, 9, 10, 18 y 33b y no se han diluido o alterado de cualquier otra forma.

La Figura 3 muestra que incluso cuando la muestra del producto del Ejemplo Comparativo C se diluye a una concentración de sólidos de 0,1 % en peso, basado en el peso total de la muestra diluida, es casi totalmente opaca, como se muestra por su espectro de transmisión, indicado por la línea de trazos marcada con una "x". Por el contrario, para los espectros de transmisión medidos de los ejemplos producidos por la presente descripción se aprecia que tienen diversos grados de transparencia óptica. Por ejemplo, el Ejemplo de referencia 9 (que usa una cantidad mínima de base) se indica por la línea con el cuadrado blanco. El Ejemplo de referencia 10 (preparado usando una concentración más grande de base que la del Ejemplo de referencia 9), indicado por la línea con el triángulo blanco, transmite significativamente más luz. El Ejemplo de referencia 18 (indicado por un círculo blanco) muestra que las suspensiones preparadas con la presente descripción se mantienen relativamente transparentes, incluso después de 2 meses de almacenamiento. El Ejemplo de referencia 7 (indicado con un círculo negro) y el Ejemplo de referencia 33b (indicado con un triángulo negro) exhiben una extraordinariamente alta transparencia óptica. Se calculó la transparencia óptica para cada uno de los espectros que se muestra en la Figura 3 y los resultados se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2.

Transparencia Óptica de las Muestras de TiO_2 a la Luz Visible	
Muestra	Transparencia a la Luz Visible
Ejemplo Comparativo C	< 0,01 %
Ejemplo Comparativo C (diluido 22:1)	0,2 %
Ejemplo de referencia 9	4 %
Ejemplo de referencia 10	33 %
Ejemplo de referencia 18 (envejecido 2 meses)	66 % (después de dos meses)
Ejemplo de referencia 7	95 %
Ejemplo de referencia 33 b	98 %
Agua ultrafiltrada, pura	100 %

Según la Ley de Beer, un aumento en la concentración de sólidos tendrá el mismo efecto que aumentar la longitud de la trayectoria óptica: disminuirá la transparencia óptica. Por lo tanto, antes de hacer cualquier comparación directa entre dos muestras, se debe asegurar que las concentraciones de partículas son iguales. En los ejemplos discutidos anteriormente, la concentración era aproximadamente 0,5 % en peso. El Ejemplo Comparativo C sin diluir era aproximadamente 2,2 % en peso, pero incluso cuando se diluía al 0,1 % en peso, el Ejemplo Comparativo era todavía opaco.

La razón de la cantidad variable de la transparencia óptica observada en diversas muestras de óxido de titanio (IV) nano es que la distribución del tamaño de las partículas (PSD) o el índice de refracción (que se determina por la cristalinidad) no era el mismo. La Figura 4, muestra los datos obtenidos al preparar un número de suspensiones al 0,1 % en peso de óxido de titanio (IV) y la medición de tanto el tamaño medio de las partículas y de la transparencia óptica (T %). En la Figura 4, los triángulos indican suspensiones de óxido de titanio (IV) amorfo preparado según los Ejemplos de referencia 9, 18, y 33 y diluidas al 0,1 % en peso; los círculos indican suspensiones de óxido de titanio (IV) rutilo preparadas a través de la combustión de $TiCl_4$, y el cuadrado indica la suspensión preparada según el Ejemplo Comparativo C. Es evidente que la razón de la opacidad de la suspensión producida en el Ejemplo Comparativo C es que su tamaño medio de las partículas es 10.000 veces más grande que el de las suspensiones de los Ejemplos.

La transparencia óptica de una suspensión se determina mediante el índice de refracción complejo y la distribución del tamaño de las partículas y mediante el índice de refracción del líquido. La dispersión de la luz por las partículas en una suspensión es un fenómeno bien estudiado, el marco teórico del mismo se describió completamente por Gustav Mie [Annalen der Physik 25: 377-445 (1908)] hace casi 100 años.

La línea sólida en la Figura 4 fue el resultado de los cálculos realizados basados en la teoría de dispersión de Mie, donde se supuso una distribución logarítmica normal con una desviación estándar geométrica de 1,1 para el PSD y se proporcionó el índice complejo de refracción para el óxido de titanio (IV) amorfo por B. Karunagaran et al., Cryst. Res. Technol. 38: 773-778 (2003). El cálculo suponía una longitud de la trayectoria óptica de 1 cm y una concentración de partículas de 0,1 % en peso. Tanto la teoría como los datos empíricos muestran que las suspensiones de partículas con diámetros mayores de aproximadamente 100 nm serán opacas, y que se obtendrán

suspensiones muy ópticamente transparentes (basado en la apariencia visual, T % estimada > 90 %) sólo cuando el tamaño medio de las partículas es menor de aproximadamente 10 nm. Las suspensiones con distribuciones anchas de tamaño de las partículas (aquellas con grandes desviaciones estándar geométricas) serán menos transparentes ópticamente de lo previsto aquí, debido a una mayor dispersión de la luz causada por la mayor cantidad de partículas gruesas.

Se hace notar que las suspensiones "turbias blancas" se ven blancas porque las partículas en las mismas dispersan la luz visible por completo. Dado que la luz dispersa no se transmite en la dirección de los rayos de luz incidente, el coeficiente de transmisión tiende a cero en una longitud de trayectoria relativamente corta en tales suspensiones. Los resultados teóricos y empíricos muestran en la Figura 4 que estas suspensiones tienen tamaños medios de partícula que superan los 100 nm.

Tanto la teoría como los datos empíricos recogidos en la Figura 4 muestran que las suspensiones de partículas con diámetros mayores de aproximadamente 100 nm son necesariamente opacas debido a la mayor dispersión de la luz por las partículas más grandes, y que se pueden obtener suspensiones muy ópticamente transparentes (T % > 90 %) sólo cuando el tamaño medio de las partículas es menor que aproximadamente 10 nm. Por supuesto, se espera que las suspensiones con distribuciones anchas de tamaño de las partículas (aquellas con grandes desviaciones estándar geométricas) sean menos ópticamente transparentes de lo previsto aquí debido a la mayor dispersión de la luz causada por la mayor cantidad de partículas gruesas.

Ejemplo 34

En este Ejemplo, las nanopartículas de óxido de titanio (IV) eran de superficie tratada con un revestimiento de sílice fina para reducir aún más la inherentemente baja fotoactividad.

Se preparó una disolución agitando 1 ml de TEOS ($Si(OCH_2CH_3)_4$) en 19 ml de alcohol isopropílico; se cargó esta disolución de TEOS en una bomba de jeringa. Se ajustó la bomba para enviar la disolución de TEOS a una velocidad de 1,5 ml/h a un vaso de precipitados agitado que contenía 100 ml de la suspensión preparada en el Ejemplo de referencia 5. La disolución de TEOS se alimentó a la suspensión mientras se agitaba con una barra de agitación magnética de forma continua durante 4 horas. Se tomaron muestras (aproximadamente 2 ml cada una) a intervalos de una hora para la medición del tamaño de partícula.

Después de 2 horas, aproximadamente el 10 % del volumen de las partículas se aglomeró a un tamaño de aproximadamente de 16 nm, pero esta aglomeración disminuyó con el tiempo; a las 3 horas esta aglomeración contenía sólo un pequeño porcentaje del volumen total de las partículas, y después de 4 horas, la aglomeración desapareció por completo. Después de un total de 4 horas, se apagó la bomba de jeringa y se retiró el vaso de precipitados (sin agitación) durante la noche. A la mañana siguiente había aglomerado algo de la suspensión previamente ópticamente transparente y se había formado una capa menos ópticamente transparente en la parte inferior del vaso de precipitados, pero la mitad superior de la suspensión era todavía ópticamente transparente. El tamaño de las partículas más grande en la mitad inferior del vaso de precipitados se evidencia porque se había producido alguna aglomeración o floculación durante la noche.

En la Tabla 3 se informa del tamaño de las partículas de la suspensión como una función del tiempo y de la adición total de TEOS.

Tabla 3

Tiempo (horas)	Total TEOS (ml)	Tamaño Medio (nm)
0	0	5,7
1	1,5	5,7
2	3,0	6,4
3	4,5	7,2
4	6,0	7,2
Aproximadamente 20	6,0	4,9 (Mitad superior)
Aproximadamente 20	6,0	10,0 (Mitad inferior)

La suspensión se decantó en un recipiente separado y se secó para formar un polvo.

Ejemplo de referencia 35

En este ejemplo se produjo una suspensión de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidratado amorfo en un proceso continuo o semi-continuo.

Usando las mismas proporciones del Ejemplo de referencia 33 para producir cantidades suficientes de Componente "A" y Componente “B", los dos componentes se combinaron usando tres medios de mezcla continuos diferentes como se muestra en la Tabla 6. Se observaron que los tres medios de mezcla eran capaces de producir la suspensión de esta descripción.

El homogeneizador tenía una configuración de rotor/estator dispuesta de manera que los dos componentes se alimentaban por lados opuestos de la pala del estator, asegurando así la máxima mezcla.

El mezclador en “T” se hizo a partir de tubo comercial y de accesorios de tubo, y como se muestra en la Figura 6. El tubo de alimentación para el Componente “A" se hizo de tubo de 3,2 mm, el tubo de alimentación para el Componente “B" se hizo de tubo de 1,6 mm, y el extremo de cada tubo de alimentación estaba separado por un hueco de 3,2 mm situado en un tubo de 6,4 mm para el tubo de mezclado para formar un mezclador en “T”. Las áreas de las secciones transversales de los tubos se eligieron de modo que el caudal volumétrico requerido para mezclar los dos componentes en la proporción correcta produciría velocidades aproximadamente iguales de los dos chorros. Todos los diámetros de tubo se refieren al diámetro exterior del tubo.

El mezclador estático se formó a partir de un mezclador comercial en línea estático, con el tubo de alimentación del componente "B" insertado en el centro del mezclador. Se usó esta disposición para producir aproximadamente 10 litros de suspensión a una velocidad de aproximadamente un litro por minuto. Este proceso se puede hacer a escala con velocidades de producción mucho más grandes.

Ejemplo de referencia 36

Este Ejemplo demuestra la producción de un polvo que puede fluir, seco a partir de la suspensión producida por el mezclador estático en el Ejemplo de referencia 35. Este polvo, si se desea, se puede re-dispersar en un líquido.

La suspensión de alimentación producida por el mezclador estático en el Ejemplo de referencia 35 se destiló hasta una concentración de aproximadamente 1,5 % (sobre una base de TiO_2 seco). La suspensión concentrada se alimentó a través de una boquilla de atomización a una cámara de secado por pulverización de un diámetro de 1 metro. Se se suministró nitrógeno comprimido al espacio anular de la boquilla a una presión de 30 psig. Se suministró nitrógeno de secado (calentado a 120-130 ºC) a la cámara a una velocidad de 60-80 kg/h. El secador terminaba en un pequeño filtro de bolsas que contenía 9 elementos de filtro de poliéster revestidos con Teflón® con un área de filtración combinada de aproximadamente de 0,8 m^2. Debido al pequeño tamaño del polvo, no se dieron la vuelta a las bolsas del filtro durante la etapa de secado. Con el fin de separar el polvo de los filtros, se dieron la vuelta a las bolsas a la conclusión del proceso de secado, sin gas de secado o de alimentación fluyendo al secador. Se produjeron más de 130 g de polvo; este polvo era extremadamente ligero, de fácil fluidización, y de fácil arrastre por el flujo de gas. El polvo, una vez fluidizado (en el aire), era lento para desairear. La densidad aparente del polvo desaireado era sólo aproximadamente 320 kg/m^3.

Las partículas de este polvo se observaron con SEM que eran aglomerados de nanopartículas de óxido de titanio (IV). Las mediciones de difracción láser de la distribución del tamaño de las partículas del polvo seco mostraron que la d_{50} era aproximadamente 2 micrómetros, aunque una fracción sustancial (aproximadamente 20 % del volumen) era de menos de 1 micrómetro. Cuando se re-dispersaron en agua con sonicación durante 1 minuto, se midió el d_{50} (tamaño medio) de la suspensión con dispersión de luz dinámica que era aproximadamente 90 nm.

Ejemplo de referencia 37

Este ejemplo ilustra que la reacción del isopropóxido de titanio (IV) (también conocido como, Tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) en alcohol isopropílico que contenía aproximadamente 1,6 % en peso de H_2O con una base da las partículas nanométricas de óxido de titanio (IV) hidratado, pero se transforma en 10 segundos en una suspensión opaca. La relación molar de agua a titanio de la mezcla era aproximadamente 286. Mientras se agitaba con una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 300 ml de alcohol isopropílico con 4,0 ml de agua desionizada seguido de la adición de 6 ml de isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó disolviendo 0,72 g de pirofosfato tetrasódico decahidrato (TSPP) en 100 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 600 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente que se asemejaba a una disolución transparente incolora que se transformó en una suspensión blanca opaca dentro de los 10 segundos.

Ejemplo de referencia 38

Este ejemplo ilustra el resultado de la reacción del isopropóxido de titanio (IV) (Tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) en alcohol isopropílico que contiene aproximadamente 0,8 % en peso de H_2O con un hidróxido de sodio como la base.

Con la agitación procedente de una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 1 ml de agua desionizada seguido de la adición de 3 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 1 gota (~0,04 ml) de NaOH 10 M con 50 ml de agua

desionizada. El pH del Componente “B” era aproximadamente 11. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que el Componente “B" se añadía rápidamente al Componente “A". Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio hidratado, que se asemejaba a una disolución transparente e incolora. Sobre una base de TiO_2 seco, la suspensión contenía aproximadamente 0,5 % en peso de TiO_2.

Ejemplo de referencia 39

Este ejemplo ilustra el resultado del mezclado lento del isopropóxido de titanio (IV) (Tetraisopropiltitaniato, $Ti(OCH(CH_3)_3)_4$) en alcohol isopropílico que contiene aproximadamente 0,8 % en peso de H_2O con NH_4OH como la base.

Con la agitación procedente de una barra de agitación magnética revestida de Teflón, se preparó el Componente “A" mezclando 150 ml de alcohol isopropílico con 1 ml de agua desionizada seguido de la adición de 3 ml isopropóxido de titanio (IV). El Componente “B" se preparó mezclando 4 gotas (~0,12 ml) de NH_4OH concentrado con 50 ml de agua desionizada. El Componente “A" se agitaba en un vaso de precipitados de 400 ml con una barra de agitación magnética revestida de Teflón a medida que se añadía el Componente “B" en una corriente estacionaria durante un periodo de aproximadamente 30 segundos. Se formó una suspensión altamente ópticamente transparente de nanopartículas de óxido de titanio (IV) hidrato. La suspensión ópticamente transparente no produjo sólidos sedimentados después de estar en reposo durante seis horas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una suspensión de partículas finamente divididas de óxido de titanio (IV), que comprende: mezclar

(a) un volumen de un primer componente que comprende un alcohol en una cantidad de más de 50 % en peso basado en el peso del primer componente, un alcóxido de titanio en una cantidad que varía de 0,001 % en peso a 6 % en peso basado en el peso del primer componente, y un activador del alcóxido de titanio en una cantidad que varía de 0,2 % en peso a 1,6 % en peso basado en el peso del primer componente, siendo el activador del alcóxido de titano seleccionado del grupo que consiste en agua y una primera base acuosa seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, citrato de sodio, hidrógeno fosfato de diamonio, y las mezclas de los mismos, y

(b) un volumen de un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en agua y una segunda base acuosa, seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, citrato de sodio, hidrógeno fosfato de diamonio, y las mezclas de los mismos,

al menos, uno del primer componente o del segundo componente con una base en el mismo, estando el segundo componente sustancialmente libre de alcohol, y siendo la velocidad de cizallamiento del mezclado mayor de aproximadamente 100 s^{-1}, para formar una mezcla con un pH mayor de o igual a aproximadamente 6, que comprende una suspensión de partículas finamente divididas de óxido de titanio (IV), teniendo la mezcla una relación molar de agua a titanio que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 1 a aproximadamente 5.000 a aproximadamente 1; y

tratar la suspensión de las partículas finamente divididas con una fuente de silicio, aluminio o zinc.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la fuente de silicio es orto silicato de tetraetilo o un silano que tiene la fórmula:

$$R_xSi(R')_{4-x}$$

en la que

R es un grupo aromático, cicloalifático o alifático no hidrolizable que tiene al menos 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

R' es un grupo hidrolizable tal como un alcoxi, halógeno, acetoxi o hidroxi o mezclas de los mismos; y

x= 1 a 3.

3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de aluminio es aluminio trietoxi.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de zinc es zinc etóxido de 2-metoxi.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcóxido de titanio se selecciona del grupo que consiste en isopropóxido de titanio (IV), n-butóxido de titanio (IV), metóxido de titanio (IV), etóxido de titanio (IV), y n-propóxido de titanio (IV) y mezclas de los mismos.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcohol es un alcohol alifático C_1 a C_{10} monohídrico o dihídrico.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicol y butanodiol y mezclas de los mismos.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base de la primera base acuosa está en una concentración de hasta aproximadamente 0,2 M en el primer componente.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base de la segunda base acuosa está en una concentración que varía de aproximadamente 0,001 M a aproximadamente 0,030 M en el segundo componente.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base de la segunda base acuosa es hidróxido de amonio en una concentración que varía de aproximadamente 0,006 M a aproximadamente 14,8 M en el segundo componente.

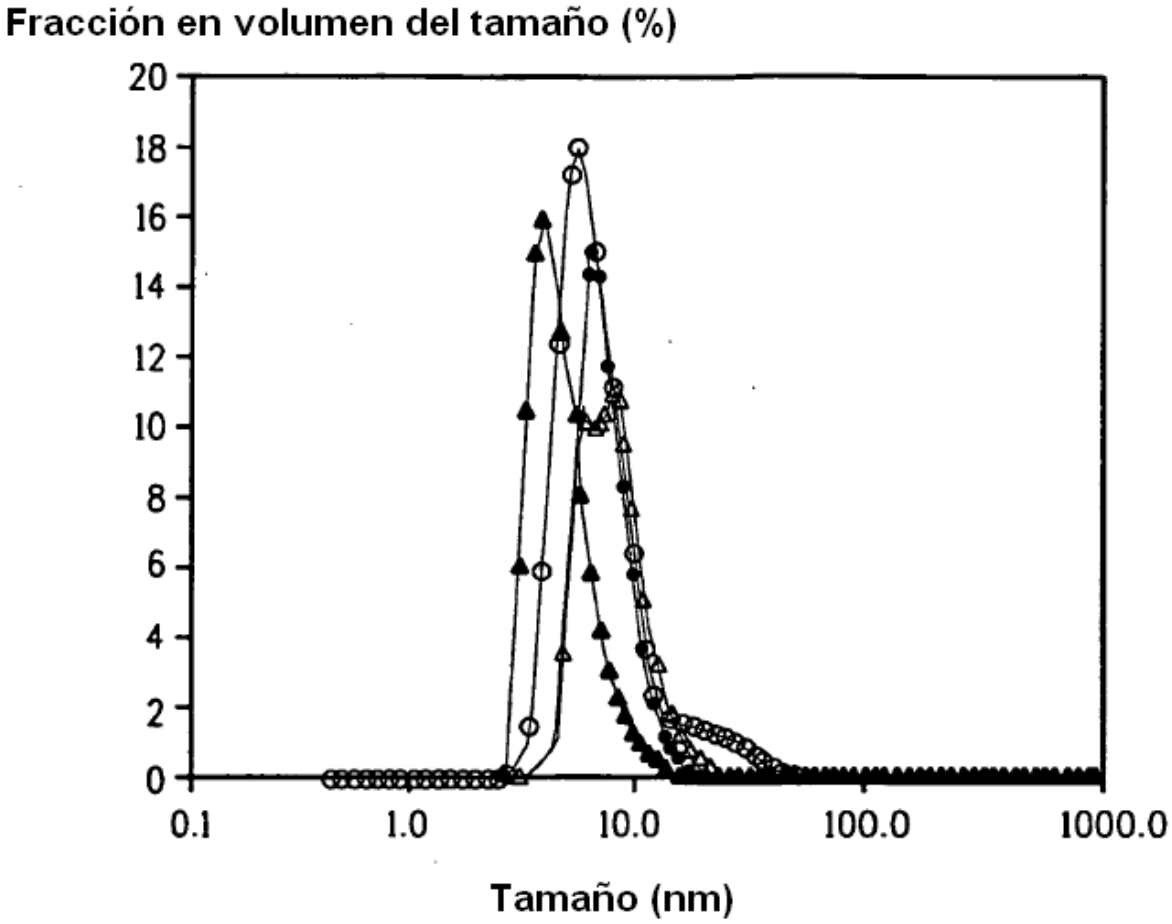
Fracción en volumen del tamaño (%)
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.1
1.0
10.0
100.0
1000.0
Tamaño (nm)

Figura 1 A

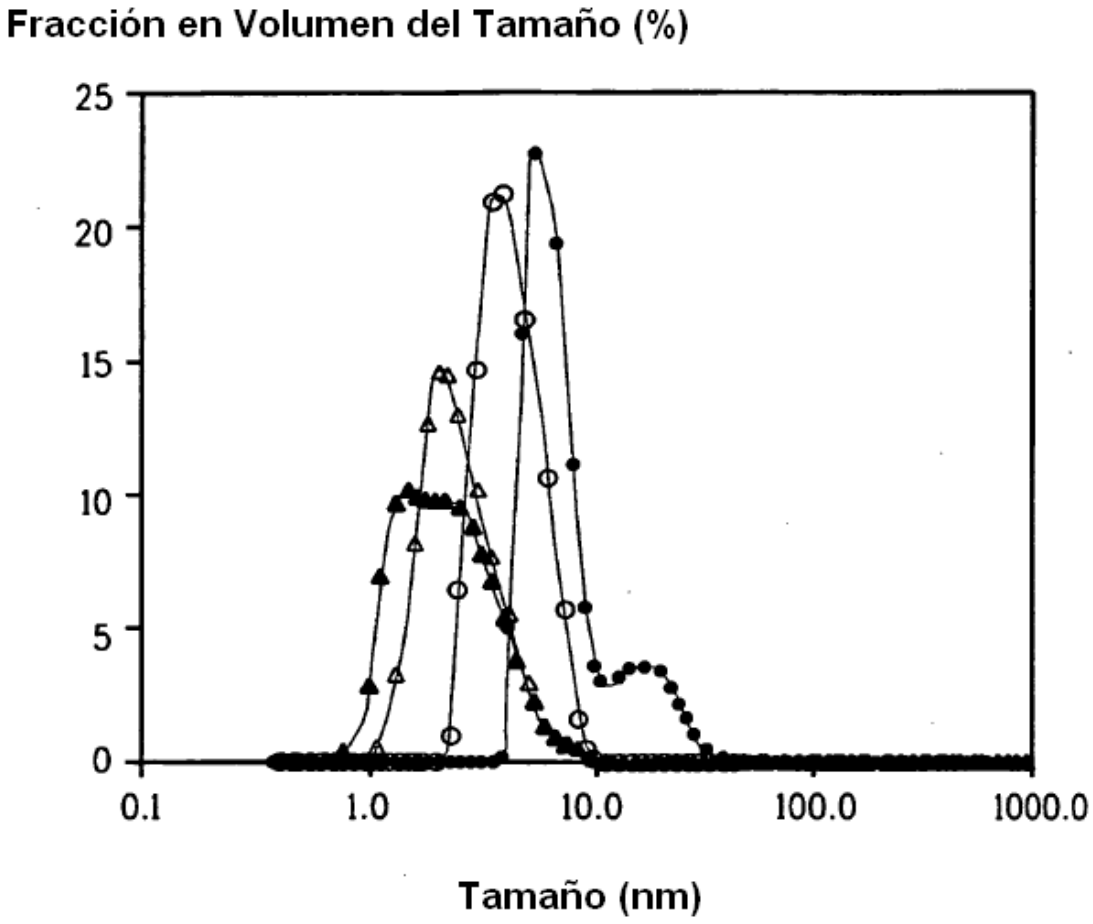
Fracción en Volumen del Tamaño (%)
25
20
15
10
5
0
0.1
1.0
10.0
100.0
1000.0
Tamaño (nm)

Figura 1 B

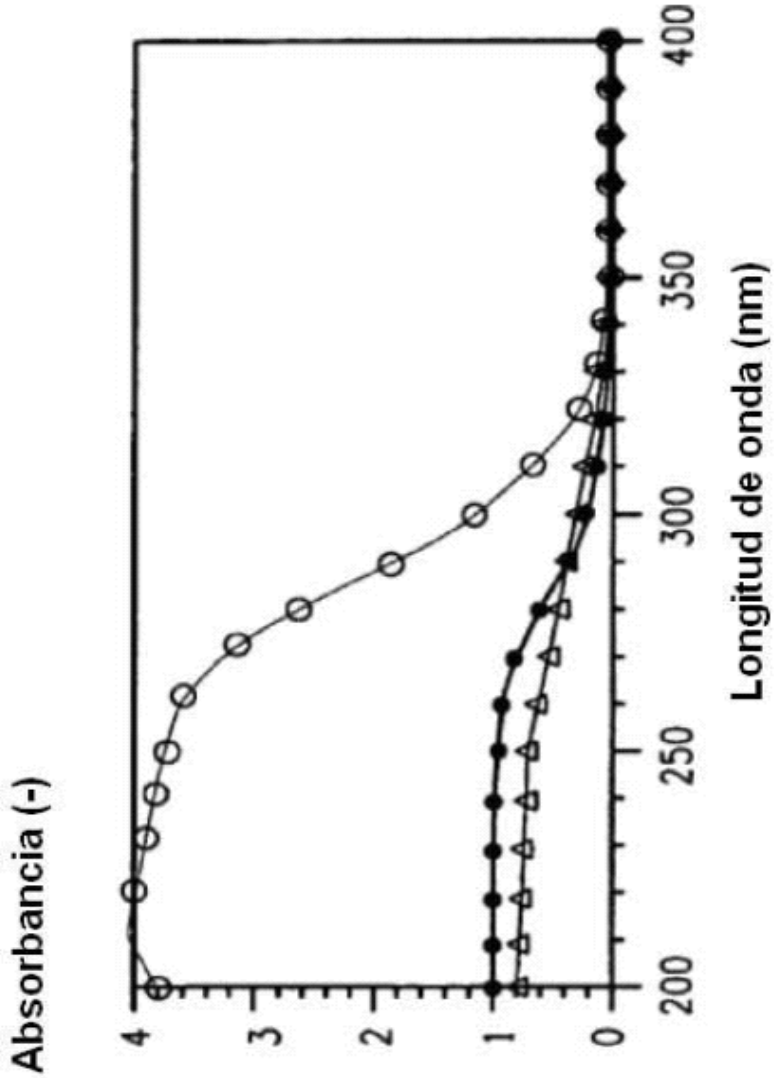

Figura 2

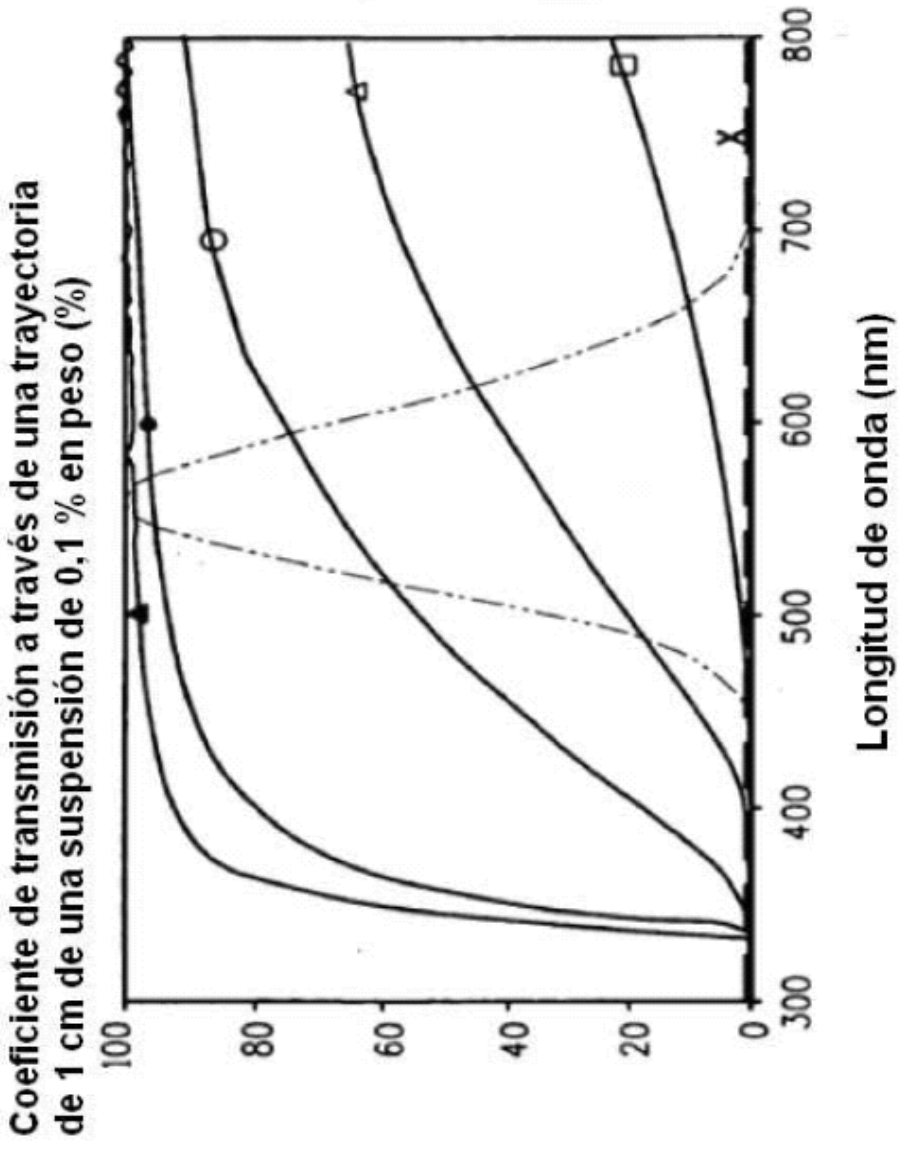
Coeficiente de transmisión a través de una trayectoria de 1 cm de una suspensión de 0,1 % en peso (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
Longitud de onda (nm)

Figura 3

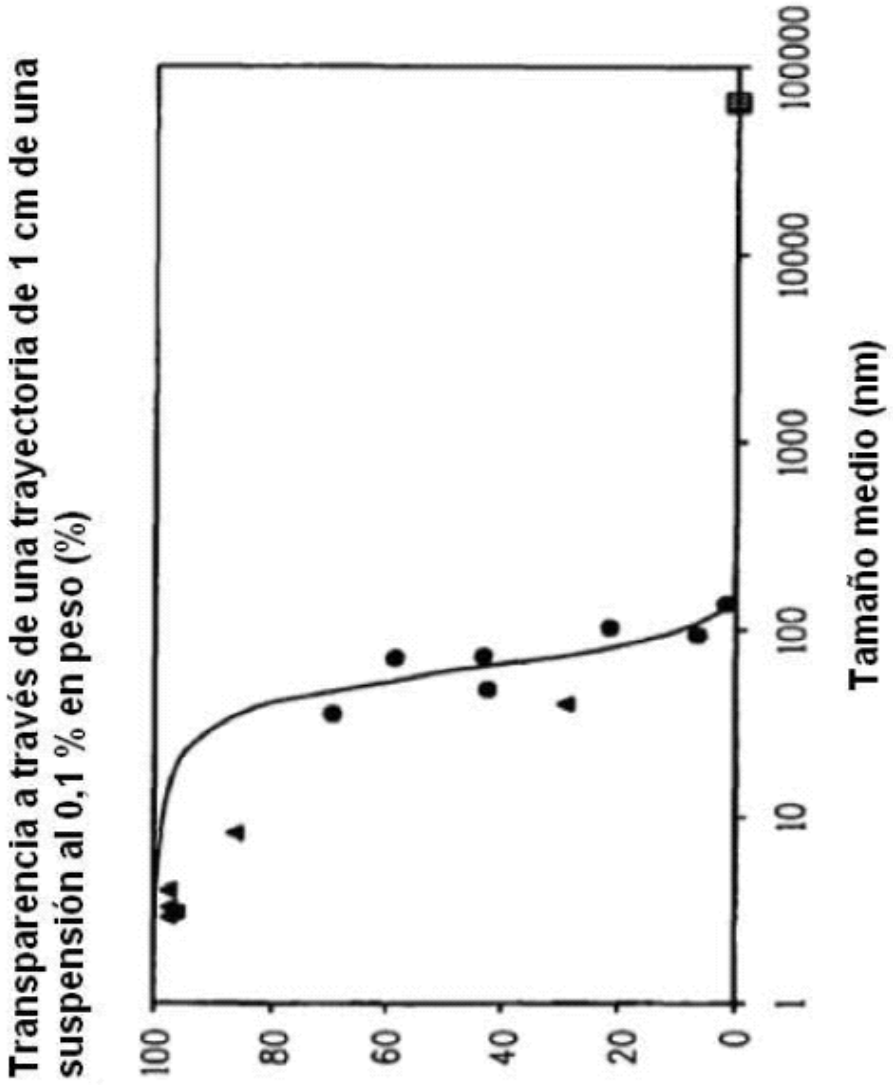
Transparencia a través de una trayectoria de 1 cm de una suspensión al 0,1 % en peso (%)
100
80
60
40
20
0
1
10
100
1000
10000
100000
Tamaño medio (nm)

Figura 4

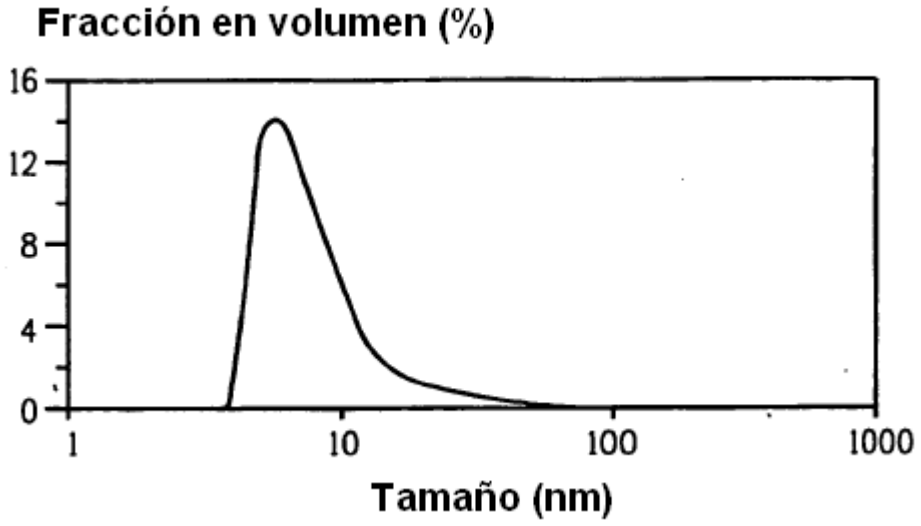

Figura 5

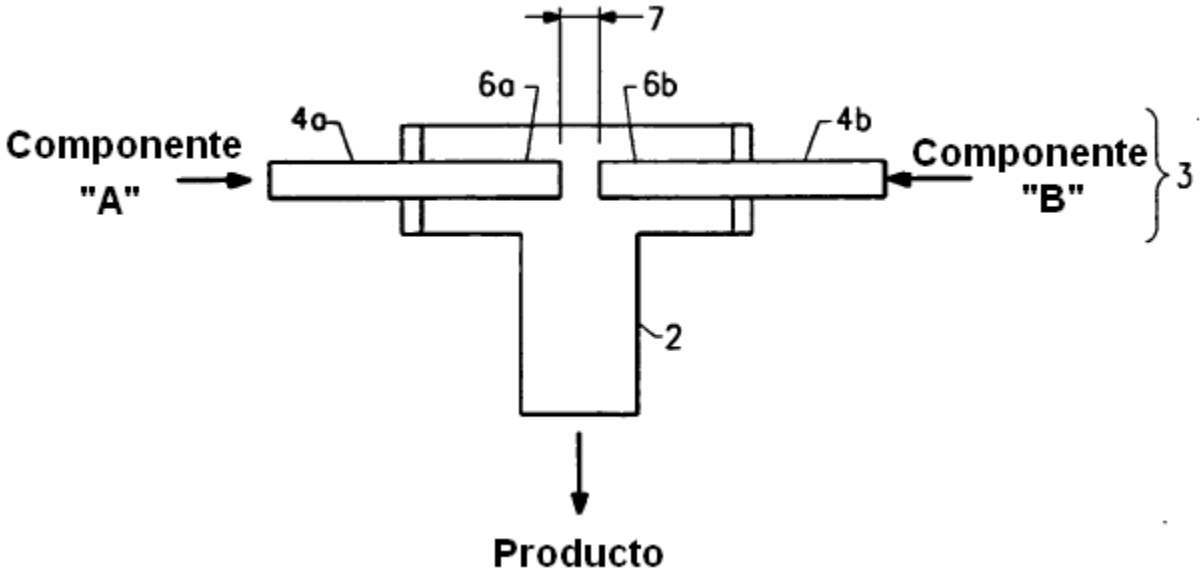

Figura 6