

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 546**

51 Int. Cl.:

B02C 17/16 (2006.01)
B02C 23/36 (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2010 E 10756423 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2411141**

54 Título: **Producción de suspensiones coloidales de nanopartículas de titania con cristalinidad mantenida usando un molino de perlas con perlas de tamaño micrométrico**

30 Prioridad:

23.03.2009 DK 200900401

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.04.2014

73 Titular/es:

VÄLINGE PHOTOCATALYTIC AB (100.0%)
Prästavägen 513
260 40 Viken, SE

72 Inventor/es:

BRUMMERSTEDT IVERSEN, STEEN;
RASMUSSEN, HANS;
AUSIG CHRISTENSEN, CHRISTIAN;
JENSEN, HENRIK y
REENBERG, THEIS

74 Agente/Representante:

ES 2 457 546 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

Producción de suspensiones coloidales de nanopartículas de titania con cristalinidad mantenida usando un molino de perlas con perlas de tamaño micrométrico

La presente invención se refiere a un método de producción de suspensiones coloidales de tamaño nanométrico estables de partículas con pérdida de cristalinidad limitada y productos de las mismas. En particular la presente invención se refiere a un método de molienda en húmedo con perlas pequeñas en el que el tamaño de las partículas finales en suspensión se estabiliza en el intervalo nanométrico ($D_{50} < 75 \text{ nm}$) y al mismo tiempo las partículas

Antecedentes

La dispersión de polvos en diversos disolventes es una disciplina importante para numerosas aplicaciones industriales que van desde pinturas hasta cosméticos. Se conoce bien en la nanotecnología que nanomateriales muy pequeños tienen propiedades que difieren significativamente de sus homólogos volumétricos. Para las nanopartículas una gran fracción de las partículas consiste en átomos de superficie lo que conduce a un área superficial por masa muy grande. Las suspensiones de polvos de materiales nanocristalinos en disolventes, en las que el tamaño de los aglomerados de partículas en la suspensión está en el régimen nanométrico, están atrayendo mucha atención debido a la funcionalidad aumentada proporcionada. Varios factores determinan la funcionalidad de los materiales incluyendo la composición química, forma cristalina y cristalinidad, tamaño de unidades cristalinas y tamaño de partículas en suspensión. Ejemplos de propiedades que dependen del tamaño son la transparencia óptica, dureza, conductividad térmica y eléctrica, reactividad química y propiedades catalíticas y electrónicas.

Se han desarrollado diversas técnicas para dispersar polvos en diferentes disolventes incluyendo técnicas de mezclado de alta velocidad de cizallamiento, sonicación, molienda y/o trituración. Un problema encontrado a menudo es que tales técnicas conducen a suspensiones coloidales, que son turbias y/o lechosas debido a un tamaño de partícula en suspensión relativamente grande. Cuando se aplica por ejemplo como recubrimiento a la superficie de un sustrato, la turbidez del fluido de recubrimiento se mantiene en el recubrimiento, lo cual es indeseable en muchas aplicaciones. Además el tamaño relativamente grande de los aglomerados o agrupamientos de partículas en tales recubrimientos y/o suspensiones coloidales puede dar como resultado una funcionalidad reducida o no óptima.

Algunas descripciones de trituración fina mediante el uso de perlas pequeñas para obtener dispersiones submicrométricas están presentes, por ejemplo, en [Dobbs (documento US 2006/0003013 A1), que da a conocer un método según el preámbulo de la reivindicación 1, y Hsu *et al* (documento US 2004/0251329 A1)]. La trituración fina se lleva a cabo normalmente en molinos de trituración que consumen mucha energía tales como molino planetario, molino de frotación, molino oscilante, molino de bolas, molino de perlas y molino de chorro. Estos molinos suministran una gran cantidad de energía para que la rotura de partículas produzca partículas de menos de $10 \mu\text{m}$. Además de la reducción de tamaño, estos molinos de trituración que consumen mucha energía también inducen cambios estructurales cerca de la región de superficie en la que los sólidos entran en contacto bajo fuerzas mecánicas además de la reducción de tamaño. Los cambios estructurales inducen cambios en la cristalinidad, el tamaño de unidad cristalina y la deformación de red cristalina. [THILAGAN PALANIANDY 2009].

Aunque es posible mediante trituración fina obtener una dispersión submicrométrica, una determinada aplicación necesita partículas cristalinas. Por ejemplo el uso de TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas la actividad está directamente relacionada con la cristalinidad de las partículas de TiO_2 [Jensen *et al.* 2004] y por tanto es muy importante controlar y mantener la cristalinidad inicial. Los cambios estructurales y la pérdida de cristalinidad no pueden evitarse durante el procedimiento de trituración fina dado que sucede simultáneamente con el procedimiento de reducción de tamaño [THILAGAN PALANIANDY 2009].

La presente invención difiere de Dobbs y Hsu *et al.* dado que éstos no tienen en consideración el hecho de que la molienda de alta intensidad induce cambios estructurales (por ejemplo pérdida de cristalinidad) simultáneamente con el procedimiento de reducción de tamaño.

Los presentes inventores también han encontrado que incluso con un tiempo de procesamiento excesivo de tales técnicas convencionales para producir suspensiones coloidales, el tamaño de partícula puede no cambiar adicionalmente. Se ha encontrado además que incluso en condiciones y para formulaciones en las que es posible obtener una suspensión coloidal clara, puede darse como resultado una pérdida de cristalinidad significativa, dificultando así la funcionalidad de las partículas en suspensión.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es mitigar los problemas de obtener una suspensión coloidal más estable y ópticamente clara de unas partículas nanocristalinas en un disolvente que en la técnica anterior.

Además un objetivo es proporcionar un método que permita la producción de suspensiones coloidales de polvos nanocristalinos en un disolvente, que sea más rápido y/o más eficaz y/o de como resultado un tamaño de partícula

menor en dicha suspensión coloidal y/o mantengan una mayor cristalinidad de dichas partículas en dicha suspensión coloidal y/o tengan una funcionalidad mayor que en la técnica anterior.

5 Uno de los objetivos de la presente invención es controlar la cristalinidad de las nanopartículas sin perder la estabilidad durante la producción de suspensiones de nanopartículas.

Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar productos de suspensión coloidal estable y ópticamente clara adecuados para realizar recubrimientos claros con funcionalidad mejorada.

10 Sumario de la invención

Según un objeto de la presente invención se concibe un método para producir una suspensión coloidal estable y ópticamente clara de un polvo nanocristalino en un disolvente.

15 Se ha encontrado que una suspensión coloidal estable de este tipo de partículas de tamaño pequeño con pérdida de cristalinidad limitada y por tanto funcionalidad aumentada puede producirse mediante

- proporcionar una mezcla mezclando dichas partículas nanocristalinas con un disolvente y uno o más dispersantes,
- 20 • producir una suspensión coloidal de dichas partículas nanocristalinas sometiendo la mezcla a un procedimiento de molienda en una cámara de molienda, en el que se pone dicha mezcla en contacto con perlas de molienda,
- separar dichas perlas de dicha suspensión coloidal.

25 El método implica

- usar dichas perlas de molienda en dicho procedimiento de molienda que tienen un diámetro promedio de como máximo 70 μm tal como un máximo de 50 μm y preferiblemente un máximo de 40 μm tal como un máximo de 30 μm , e incluso más preferible un diámetro promedio de como máximo 20 μm tal como un máximo de 10 μm
- 30 • moler dichas partículas en dicha suspensión hasta que las partículas en suspensión tienen un tamaño promedio de menos de 60 nm tal como menos de 50 nm y preferiblemente menos de 40 nm tal como menos de 30 nm e incluso más preferiblemente menos de 20 nm, mientras que al menos el 50% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda tal como al menos el 60% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda, y preferiblemente al menos el 70% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda tal como al menos el 80% de la cristalinidad inicial está manteniéndose después de dicha molienda, e incluso más preferiblemente al menos el 90% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda.

40 La cristalinidad de las partículas procesadas se mantiene durante el procedimiento de molienda controlando que la energía inducida (energía transferida a una partícula que va a molerse por la perla durante un acontecimiento) es menos que la energía de amorfización. En una realización preferida de la presente invención se usan perlas pequeñas (<75 μm) y un procedimiento de molienda suave y controlado para obtener sustancialmente la misma cristalinidad de las partículas procesadas que la cristalinidad inicial. Mediante un procedimiento de molienda suave y controlado se entiende un procedimiento en el que la energía inducida se controla sustancialmente para que sea menor que la energía de amorfización con el fin de evitar sustancialmente transiciones de fase cristalina a amorfa de las nanopartículas.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado en conexión con la presente invención que una suspensión estable con partículas de tamaño nanométrico ($D_{50} < 50 \text{ nm}$) con un contenido de materia seca de más del 10% en peso, preferiblemente más del 20% en peso, incluso más preferiblemente más del 25% en peso y una pérdida de cristalinidad de menos del 10%, puede obtenerse controlando que la energía inducida (E_{kin}) sea mayor que la energía de desagregación (E_{desagr}) pero menos que la energía de amorfización (E_{amorfo}), es decir, $E_{\text{amorfo}} > E_{\text{kin}} > E_{\text{desagr}}$.

La energía inducida (E_{kin}), que también puede denominarse la energía de esfuerzo de los medios de trituración, es una función de las propiedades de las perlas (tamaño y densidad) y la velocidad de las perlas. La energía inducida como función de las propiedades de las perlas puede expresarse en términos generales como $E_{\text{kin}} \propto d_{\text{perlas}}^3 \cdot \rho_{\text{perlas}} \cdot v_{\text{perlas}}^2$, donde d_{perlas} es el diámetro de las perlas, ρ_{perlas} es la densidad de las perlas y v_{perlas} es la velocidad de las perlas. Por tanto para poder desagregar partículas E_{kin} tiene que ser más grande que o igual a E_{desagr} .

65 La energía inducida se controla ajustando los parámetros de molienda, tamaño de perla y/o densidad de perla y/o velocidad de perla. Por consiguiente, el procedimiento de molienda según la presente invención puede implicar la

selección de estos parámetros de molienda para obtener una energía inducida que está por debajo de la energía de amorfización. Aunque estos parámetros pueden obtenerse mediante cálculo puede ser más eficaz establecer empíricamente los parámetros óptimos.

- 5 Según la invención la energía inducida debe mantenerse preferiblemente baja manteniendo el tamaño de perla bajo, dado que el uso de perlas grandes (d_{perla} grande) incluso a velocidades de perla muy bajas (v_{perla} baja) puede conducir a amorfización.

- 10 Idealmente, E_{kin} es igual a la energía necesaria para desagregar partículas mediante una colisión o acontecimiento de esfuerzo y en términos generales puede expresarse como $E_{\text{desagr}} \propto N_{\text{acontecimientos}} \cdot E_{\text{kin}}$, donde la energía de desagregación es proporcional a la energía inducida multiplicada por el número de acontecimientos de esfuerzo. Para controlar y mantener sustancialmente la cristalinidad de las partículas procesadas se necesita que E_{kin} sea menor que la energía necesaria para transformar partículas cristalinas en material amorfo, E_{amorfo} .

- 15 Por tanto es importante no sólo controlar la cantidad total de energía inducida en un procedimiento específico de molienda en kWh/kg sino que lo que es esencial para mantener la cristalinidad de las partículas procesadas es también controlar la energía de cada acontecimiento en $\mu\text{J}/\text{acontecimiento}$.

- 20 En una realización adicional preferida la energía inducida es constante durante el procedimiento de molienda o la energía inducida es creciente o decreciente o una combinación de energía inducida constante, decreciente y creciente como función de tiempo de procedimiento.

- 25 Aunque puede preferirse llevar a cabo el mezclado y la molienda como dos etapas separadas y sucesivas, las etapas de mezclado y molienda pueden llevarse a cabo de varias maneras, por ejemplo como dos etapas separadas o como una única etapa. En el primer caso, el mezclado puede realizarse en una cámara de mezclado separada e introduciendo la mezcla en unos medios de molienda. En el segundo caso, la mezcla puede proporcionarse en los medios de molienda mientras que se lleva a cabo la molienda (puede considerarse que la molienda también lleva a cabo el mezclado).

- 30 Además, el método puede realizarse como un procedimiento discontinuo y/o un procedimiento continuo. En el procedimiento discontinuo, se muele un lote de mezcla tras lo cual se separan las perlas. En el caso continuo, se produce la mezcla de manera continua y se muele continuamente.

- 35 El método es extremadamente rápido y suave, y permite la dispersión en una única etapa. Las perlas de molienda usadas en dicho procedimiento de molienda tienen preferiblemente una distribución de tamaño estrecha según la presente invención. La duración de dicho método es a menudo de menos de 5 horas tal como una duración de menos de 3 horas, y preferiblemente la duración es de menos de 2 horas tal como una duración de menos de 1 hora, y más preferiblemente una duración de menos de 30 minutos.

- 40 El tiempo de residencia total de dicha mezcla en dicha cámara de molienda puede ser de menos de 6 horas tal como menos de 3 horas, y preferiblemente de menos de 1 hora tal como menos de 30 minutos, y más preferiblemente de menos de 15 minutos tal como menos de 10 minutos.

- 45 El mezclado de dichas partículas nanocristalinas, disolvente y uno o más dispersantes puede producirse en una cámara con agitación.

La separación de dichas perlas de dicha suspensión coloidal puede realizarse mediante fuerzas centrífugas.

- 50 Dichas perlas de molienda pueden ser perlas cerámicas tales como zircona estabilizada con itrio.

En el presente contexto se usan varios términos de una manera que es habitual para un experto. Sin embargo, a continuación se presentan algunas indicaciones sobre el significado de algunos de los términos:

- 55 Molienda en húmedo: Un procedimiento de trituración en el que el material sólido que va a triturarse se mezcla con líquido.

Suspensión: Consiste en una fase continua, que es un líquido, y una fase dispersa, que está formada a partir de partículas sólidas.

- 60 Estabilidad de suspensión: La estabilidad de la suspensión se define mediante la tasa de sedimentación de partículas sólidas en la suspensión. Cuanto más mantiene sustancialmente la suspensión sus propiedades físicas (por ejemplo tamaño de partícula y contenido de materia seca) como función del tiempo más estable es la suspensión.

- 65 Amorfización: La conversión de un material cristalino en uno amorfo.

Procedimiento de molienda suave: Por un procedimiento de molienda suave se entiende preferiblemente un procedimiento en el que se controla la energía inducida para que sea menor que la energía de amorfización con el fin de evitar sustancialmente transiciones de fase cristalina a amorfa.

Las partículas generalmente consisten en diversas partículas primarias o granos, que pueden estar aglomerados o agrupados juntos. Las partículas primarias pueden ser más o menos cristalinas. En el límite partículas primarias y partículas pueden ser lo mismo. Un material nanocristalino en el presente contexto se usa preferiblemente para expresar un material con tamaño de partícula primaria en el régimen nanométrico (menos de 100 nm, tal como menos de 80 nm, preferiblemente menos de 50 nm, incluso preferiblemente menos de 20 nm, tal como menos de 10 nm), que es cristalino, es decir, las partículas primarias son unidades nanocristalinas. Un material es cristalino si tiene ordenación a larga distancia y por tanto una celda unidad bien definida. Lo opuesto de cristalino es amorfo, y un material dado tendrá un determinado porcentaje que es cristalino. En el presente contexto cristalino significa cristalinidad absoluta tal como se mide frente a un material cristalino al 100% como referencia interna. [H. Jensen, K. D. Jensen, J. -E. Jørgensen, J. S. Pedersen, E.G. Søgård, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519-526].

En muchas realizaciones de la presente invención se prefiere una cristalinidad relativamente alta de las partículas en una suspensión coloidal. Por tanto, la cristalinidad de las partículas en dicha suspensión coloidal puede tener una cristalinidad de al menos el 30% tal como al menos el 40%, y preferiblemente una cristalinidad de al menos el 50% tal como una cristalinidad de al menos el 60% e incluso más preferiblemente una cristalinidad de al menos el 70% tal como una cristalinidad de al menos el 80%.

La fracción en peso de dicho polvo nanocristalino en dicha suspensión coloidal es en muchas aplicaciones según la presente invención de al menos el 10% en peso tal como una fracción en peso de dichas partículas de al menos el 20% en peso, y preferiblemente la fracción en peso de dichas partículas en dicha suspensión coloidal es de al menos el 30% en peso, tal como una fracción en peso de al menos el 40% en peso.

En una realización preferida de la presente invención la suspensión coloidal puede diluirse después de su producción, por ejemplo diluyéndola con el mismo disolvente ajustado al mismo pH que tenía la suspensión coloidal antes del mezclado. La suspensión coloidal puede diluirse para dar una suspensión coloidal con una concentración de dicho polvo nanocristalino en el intervalo del 0,05 al 5% en peso, tal como del 0,1 al 3% en peso, y preferiblemente la concentración de dicho polvo nanocristalino en dicha suspensión coloidal está en el intervalo del 0,3-2% en peso tal como del 0,4 al 1% en peso.

En tales niveles de concentración la suspensión coloidal producida según la presente invención es de manera sustancial ópticamente clara. Por tanto en muchas realizaciones de la presente invención la turbidez del paso a través de 25 mm de dicha suspensión coloidal diluida hasta una concentración del 0,1% en peso de dichas partículas, tiene un valor de menos de 25, tal como un valor de turbidez de menos de 15 y preferiblemente un valor de turbidez de menos de 8 tal como un valor de turbidez de menos de 4, e incluso más preferiblemente un valor de turbidez de menos de 3, tal como una turbidez por cm de suspensión de menos de 2, e incluso más preferiblemente una turbidez por cm de suspensión de menos de 1.

Realizaciones preferidas de suspensiones coloidales de partículas nanocristalinas según la presente invención pueden comprender preferiblemente aglomerados de partículas primarias de dichas partículas nanocristalinas y teniendo dichos aglomerados un tamaño promedio de menos de 60 nm tal como menos de 50 nm y preferiblemente menos de 40 nm tal como menos de 30 nm e incluso más preferiblemente menos de 20 nm.

Suspensiones coloidales de partículas nanocristalinas tal como se da a conocer en el presente documento se proporcionan preferiblemente mediante los métodos según la presente invención.

Las suspensiones coloidales según la presente invención se estabilizan a menudo al menos parcialmente ajustando y manteniendo el valor de pH de dicha suspensión coloidal en un intervalo específico. Por tanto, en una realización preferida de la presente invención el pH de la suspensión coloidal está entre 9 y 12, tal como entre 9,5 y 11,5 y preferiblemente entre 10,0 y 11,0. Dicho ajuste puede realizarse añadiendo una base adecuada tal como amoniaco y/o una amina.

En una realización particularmente preferida de la presente invención dicho ajuste y mantenimiento del pH se realiza mediante selección apropiada de dichos uno o más dispersantes. Se ha encontrado que aminas terciarias tales como trietilamina (TEA) son particularmente adecuadas para su uso como dispersantes para muchas aplicaciones según la presente invención. Por tanto, en una realización de la presente invención dichos uno o más dispersantes comprenden una o más aminas terciarias. Se ha encontrado que la trietilamina es particularmente eficaz para muchas aplicaciones de la presente invención.

La concentración de dicha amina terciaria en dicha suspensión coloidal está a menudo en el intervalo del 0,1-30% en peso, tal como una concentración de dicha amina terciaria en dicha suspensión coloidal en el intervalo del 0,5-20% en peso, y preferiblemente una concentración de dicha amina terciaria en dicha suspensión coloidal en el intervalo del 1-10% en peso, tal como una concentración de dicha amina terciaria en dicha suspensión coloidal del 3-

6% en peso.

Se ha encontrado adicionalmente que la adición de un glicol tal como monopropilenglicol como uno de dichos uno o más dispersantes en dicha suspensión coloidal es ventajosa en muchas realizaciones de la presente invención. La concentración de dicho glicol puede estar según la presente invención en el intervalo del 5-40% en peso tal como del 5-30% en peso, y preferiblemente la concentración de dicho glicol está en el intervalo del 10-20% en peso tal como el 15% en peso.

El disolvente usado para producir dicha suspensión coloidal de un polvo nanocrystalino es a menudo agua o comprende agua.

Una realización importante de la presente invención se refiere a la producción de una suspensión coloidal de un fotocatalizador para su uso como fluido de recubrimiento para producir un recubrimiento fotocatalítico claro de la superficie en un sustrato, o para su uso como producto intermedio para mezclado posterior en una formulación de pintura y/o barniz y/o para su incorporación en un polímero tal como polímero de melamina-formaldehído.

El polvo fotocatalítico nanocrystalino usado para producir dicha suspensión coloidal puede comprender en una realización preferida titania o una forma modificada de titania. Dicha titania puede comprender particularmente la forma de anatasa y/o la de rutilo de titania. Para esta solicitud es importante que se mantenga sustancialmente la morfología cristalina, es decir, la cristalinidad de las partículas fotocatalíticas, dado que la fase amorfa de titania es inactiva fotocatalítica. Tal como se aclarará a partir de los ejemplos facilitados en el presente documento, la cristalinidad de tales polvos fotocatalíticos y de ese modo la funcionalidad de dicha suspensión coloidal fotocatalítica se destruyen fácilmente por una energía de esfuerzo demasiado alta en el procedimiento de molienda. Una energía de esfuerzo demasiado alta puede provocar amorfización de las partículas dando así como resultado una pérdida de funcionalidad significativa. Para obtener una suspensión ópticamente clara es adicionalmente imperativo que el tamaño de dichas partículas en dicha suspensión coloidal sea pequeño. Ambos de estos asuntos críticos se resuelven en un método según la presente invención.

El fotocatalizador usado para producir dicha suspensión coloidal puede comprender además la forma de anatasa de titania dopada con uno o más elementos seleccionados de N, C, S, I, W, Mo, V, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, La, Eu, WO₂, PdO o combinaciones de los mismos. Los elementos pueden estar presentes como sustitutos de red cristalina y/o como agrupamientos sobre la superficie de dicha forma de anatasa de titania y/o como una combinación de los dos. La presencia de tales elementos dentro de y/o sobre dicha forma de anatasa de titania cambia las propiedades de dicho fotocatalizador, por ejemplo cambiando la energía de la banda prohibida y/o evitando recombinación de carga. De ese modo el fotocatalizador puede volverse más activo, por ejemplo puede utilizar luz visible (longitudes de onda por encima de 400 nm) y/o ser más activo para la degradación de compuestos orgánicos y/o tener propiedades antimicrobianas mejoradas.

La concentración de dicho(s) elemento(s) puede estar en el intervalo del 0,05 al 10% en peso, tal como una concentración de dichos elementos en el intervalo del 0,1 al 5% en peso, y preferiblemente una concentración de dichos elementos en el intervalo del 0,5 al 4% en peso tal como del 1,0 al 3% en peso.

La presente invención puede aplicarse ampliamente y tiene muchos usos potenciales incluyendo el uso de una suspensión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como fluido de recubrimiento para obtener un recubrimiento fotocatalítico ópticamente claro sobre la superficie de un sustrato.

La presente invención puede aplicarse en varias áreas de aplicación diferentes tales como:

- Uso de una suspensión coloidal según la presente invención como producto intermedio;
- Uso de una suspensión coloidal según la presente invención para tratamiento de ventanas;
- Uso de una suspensión coloidal según la presente invención para superficies externas de un edificio;
- Uso de una suspensión coloidal según la presente invención para un interior de superficie autolimpiante o autoesterilizante.
- Uso de una suspensión coloidal según la presente invención en una máquina de lavado, campana de cocina, sistema de aire acondicionado, coche, como agente reductor de compuestos orgánicos volátiles (VOC), agente reductor de olores y/o recubrimiento de lámparas.

Se presentan aspectos, realizaciones y modificaciones adicionales de la presente invención en los dibujos, la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

La figura 1, muestra una ilustración esquemática de una realización de una configuración de molino de perlas adecuada para su uso según un método de la presente invención.

La figura 2, en una vista en sección, muestra 3 realizaciones diferentes de cámaras de molienda adecuadas para su uso en un método de la presente invención.

La figura 3 muestra una fotografía de 2 matraces que contienen suspensiones coloidales de exactamente la misma composición. Sin embargo, el matraz transparente izquierdo se ha molido mientras que el matraz blanco a la derecha se ha sonificado.

La figuras 4-7 muestran diversos resultados según los ejemplos presentados en el presente documento.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

En la figura 1 se muestra esquemáticamente una primera realización de la presente invención. Una configuración típica para producir una suspensión coloidal de un polvo nanocristalino en un disolvente moliendo y dispersando comprende un tanque 1 de mezclado, una bomba 2 de circulación y un molino 3 de perlas. Se mezclan previamente el polvo nanocristalino, el disolvente y uno o más dispersantes y se vierten entonces en el tanque 1 de mezclado o se mezclan directamente en el tanque 1 de mezclado, que está equipado con un agitador 5 mecánico. Parte de dicha mezcla se bombea por medio de una bomba 2 de circulación al interior de la cámara 4 de molienda del molino 3 de perlas. En la cámara 4 de molienda se muele la mezcla antes de que se transfiera de vuelta hacia el tanque 1 de mezclado. Se hace circular la mezcla a través de la cámara 4 de molienda hasta que se logra la suspensión coloidal deseada.

En la figura 2 se muestra esquemáticamente una segunda realización de la presente invención. Se muestran las vistas en sección de 3 tipos diferentes de cámaras 4A, 4B, y 4C de molienda. Lo más frecuentemente, como para la cámara 4A y 4B de molienda, la cámara de molienda está equipada con un agitador 6 equipado con puntas, que al rotar transfieren energía a las perlas 9 dentro de la cámara de molienda. Sin embargo, en algunos modelos tales como por ejemplo la cámara 4C de molienda, las perlas 9 se agitan mediante un disco 7 rotativo. A menudo, como para la cámara 4A de molienda, las perlas se separan de la mezcla molida haciendo pasar la mezcla molida a través de un tamiz o filtro 8, sin embargo algunos tipos de cámaras de molienda como 4B y 4C aprovechan fuerzas centrífugas para separar las perlas de la mezcla molida. Esto se observa a menudo cuando se usan perlas muy pequeñas, es decir perlas con un diámetro promedio menor de 50 μm . Uno de los valores usados para ajustar a escala desde un molino de perlas hasta otro es la velocidad de punta del agitador 6, es decir la velocidad tangencial en el punto más externo de las puntas. La velocidad de punta es la velocidad mediante la cual están agitándose las perlas 9.

En la figura 3 se presenta una fotografía que muestra una tercera realización de la presente invención. Se mezclaron un fotocatalizador comercial Kronos VLP 7000 (30% en peso), agua desionizada (50% en peso), propilenglicol (15% en peso) y trietilamina (5% en peso) en una mezcladora Silverson L4RT durante 30 min. a máxima velocidad. O bien se sonicó durante 6 h o bien se molió durante 6 h la suspensión espesa resultante tal como se describe en el ejemplo 3. Posteriormente se diluyeron las dos suspensiones coloidales hasta el 0,1% en peso usando agua desionizada que antes del mezclado se había ajustado a pH 10 mediante adición de trietilamina. El matraz izquierdo con el aspecto transparente contiene la suspensión coloidal molida mientras que el matraz a la derecha con el aspecto blanco contiene la suspensión coloidal que se ha sonificado.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Producción de una suspensión coloidal de un polvo nanocristalino en agua

Se produjo una suspensión coloidal mezclando en primer lugar agua desionizada (45% en peso), un fotocatalizador comercial de anatasa, Hombikat UV100, de Sachtleben Chemie GmbH (30% en peso), glicerina (20% en peso) y amoniaco acuoso concentrado (5% en peso) en una mezcladora Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad. Se transfirió la suspensión espesa resultante al tanque de mezclado de un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) equipado con una cámara de molienda MiniCer y cargado con perlas de SiLi de tipo ZY de 0,10-0,20 mm de diámetro de Sigmund Lindner GmbH. Se molió la suspensión espesa durante 18 h con una velocidad de punta de 5,8 m/s proporcionando una suspensión casi transparente. El tamaño de partícula promedio en la suspensión (medido en volumen) era de 62 nm tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern. Sin embargo, se midió la cristalinidad de las partículas en la suspensión coloidal mediante difracción de rayos X usando fluoruro de calcio como referencia interna cristalina al 100% (H. Jensen, K. D. Joensen, J. -E. Jorgensen, J. S. Pedersen, E.G. Sogaard, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519-526), y se encontró que la cristalinidad de las partículas había disminuido el 91% durante la molienda.

Ejemplo 2: Producción de una suspensión coloidal clara de un polvo nanocristalino en agua

Se produjo una suspensión coloidal clara mezclando en primer lugar agua desionizada (22% en peso), un

fotocatalizador comercial, Kronos VLP 7000 (40% en peso), glicerina (30% en peso), amoníaco acuoso concentrado (4% en peso) y 2-amino-metilpropanol (4% en peso) en una mezcladora Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad. Se transfirió la suspensión espesa resultante al tanque de mezclado de un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) equipado con una cámara de molienda MiniCer y cargado con perlas cerámicas de Sigmund-Lindner de 0,10-0,20 mm de diámetro. Se molió la suspensión espesa durante 19 h con una velocidad de punta de 5,8 m/s proporcionando una dispersión de color pardusco casi transparente. El tamaño de partícula promedio en la dispersión (medido en volumen) era de 44 nm tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern. Sin embargo, la cristalinidad de las partículas en dicha suspensión coloidal había disminuido el 88% durante la molienda tal como se determinó mediante difracción de rayos X usando fluoruro de calcio como referencia interna cristalina al 100% (H. Jensen, K. D. Joensen, J. -E. Jorgensen, J. S. Pedersen, E.G. Sogaard, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519-526).

Ejemplo 3: Producción de una suspensión coloidal clara preferida de un polvo nanocristalino en agua

Se preparó una suspensión coloidal clara preferida adecuada para su uso en una realización de la presente invención mezclando en primer lugar fotocatalizador comercial Kronos VLP 7000 (30% en peso), agua desionizada (50% en peso), propilenglicol (15% en peso) y trietilamina (5% en peso) en una mezcladora Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad. Se transfirió la suspensión espesa resultante a un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) equipado con una cámara de molienda MicroCer y cargado con perlas cerámicas YTZ® de 0,05 mm de diámetro (de TOSOH Europe B. V.). Se molió la suspensión espesa durante 6 h con una velocidad de punta de 10 m/s proporcionando una suspensión de color pardusco clara. El tamaño de partícula promedio en la suspensión (medido en volumen) era de 31 nm tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern, y la cristalinidad había disminuido el 33% durante el procedimiento de molienda, tal como se determinó mediante difracción de rayos X usando fluoruro de calcio como referencia interna cristalina al 100% (H. Jensen, K. D. Joensen, J. -E. Jorgensen, J. S. Pedersen, E.G. Sogaard, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519-526). Tras la dilución de la suspensión coloidal clara hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se midió que la turbidez era de 1,6.

Ejemplo 4

Se produjeron tres suspensiones coloidales diferentes mediante procedimientos de molienda diferentes usando la misma composición global de la suspensión coloidal:

el 30% en peso del fotocatalizador comercial Kronos VLP 7000 como partículas nanocristalinas,

el 50% en peso de agua desionizada como disolvente, y

el 15% en peso de monopropilenglicol y

el 5% en peso de trietilamina (TEA) como dispersantes.

En el primer procedimiento de molienda en primer lugar se mezcló previamente la mezcla en un instrumento Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad y se sonizó durante 3 horas. El tamaño de partículas promedio en suspensión era de 117 nm (medido en volumen) tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern. Se determinó que la cristalinidad era del 63% mediante difracción de rayos X de polvo frente a una referencia interna cristalina al 100% (H. Jensen, K. D. Joensen, J. -E. Jorgensen, J. S. Pedersen, E.G. Sogaard, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519-526). Tras la dilución de la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se midió que la turbidez por cm era de 100 (medidor de turbidez en saturación). La suspensión coloidal no era transparente.

En el segundo procedimiento de molienda en primer lugar se mezcló previamente la composición en una mezcladora Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad y se transfirió la suspensión espesa resultante a un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) equipado con una cámara de molienda MiniCer y cargado con perlas cerámicas de Sigmund-Lindner de 0,10-0,20 mm de diámetro. Se molió la suspensión espesa durante 19 h con una velocidad de punta de 10 m/s proporcionando una dispersión de color pardusco casi transparente. El tamaño de partícula promedio en la dispersión (medido en volumen) era de 23 nm tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern, y la cristalinidad era del 13% mediante difracción de rayos X de polvo frente a una referencia interna cristalina al 100% (H. Jensen, K. D. Joensen, J. -E. Jorgensen, J. S. Pedersen, E.G. Sogaard, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519- 35 526). Por tanto, se perdió más del 79% de la cristalinidad durante dicho procedimiento de molienda. Tras la dilución de la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se midió que la turbidez por cm era de 1. Por tanto la suspensión coloidal era transparente tras la dilución.

En el tercer procedimiento de molienda en primer lugar se mezcló previamente la composición en una mezcladora Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad y se transfirió la suspensión espesa resultante a un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) equipado con una cámara de molienda MiniCer y cargado con

perlas cerámicas YTZ® de 0,05 mm de diámetro (de TOSOH Europe B. V.). La fracción en volumen de dichas perlas en dicha cámara de molienda era del 80%. Se molió la suspensión espesa durante 3 h con una velocidad de punta de 10 m/s proporcionando una suspensión de color pardusco clara. El tamaño de partícula promedio en la suspensión (medido en volumen) era de 26 nm tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern, y se determinó que la cristalinidad era del 62% tal como se determinó mediante difracción de rayos X usando fluoruro de calcio como referencia interna cristalina al 100% (H. Jensen, K. D. Joensen, J. -E. Jorgensen, J. S. Pedersen, E.G. Sogaard, Journal of Nanoparticle Research 2004, 6, 519-526). Por tanto, la cristalinidad se mantuvo sustancialmente constante. Tras la dilución de la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se midió que la turbidez por cm era de 1,6. Por tanto suspensión coloidal era sustancialmente transparente tras la dilución.

Se sometió a ensayo la actividad fotocatalítica en primer lugar mediante recubrimiento por centrifugación de la suspensión coloidal diluida sobre portaobjetos de microscopio, y posteriormente mediante recubrimiento por centrifugación de ácido esteárico sobre dichos portaobjetos de microscopio.

Se determinó mediante FTIR la concentración inicial del ácido esteárico en los portaobjetos de microscopio, y posteriormente se irradiaron los portaobjetos de microscopio con luz visible ($\lambda > 400$ nm) durante 24 horas a una intensidad de 5 mW/cm² y se midió de nuevo la concentración de ácido esteárico sobre los portaobjetos de microscopio. La degradación fotocatalítica en los 3 casos era la siguiente:

Procedimiento de molienda 1:	27%
Procedimiento de molienda 2:	0-2%
Procedimiento de molienda 3	28%

Ejemplo 5: Producción de suspensión coloidal adecuada para el recubrimiento de ventanas

Se mezcló la suspensión coloidal clara del ejemplo 3 (1,4% en peso) con agua desionizada que antes del mezclado se había ajustado a pH 10 mediante la adición de trietilamina (98,6% en peso). Esto proporcionó una suspensión coloidal transparente sustancial que al añadir el 0,1% en peso de BYK 348 de BYK-Chemie GmbH era adecuada para el recubrimiento de ventanas.

Ejemplo 6: Mediciones de turbidez

Se midió la turbidez de suspensiones coloidales según el siguiente procedimiento: Se diluyó la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso usando agua desionizada que antes del mezclado se había ajustado a pH 10 mediante la adición de trietilamina. Se midió la turbidez del paso a través de 10 mm de dicha suspensión coloidal al 0,1% en peso usando el aparato Haze-Gard plus de BYK-Gardner GmbH.

Ejemplo 7: Efecto autolimpiante

Se investigó el efecto autolimpiante de una ventana recubierta con la suspensión coloidal preparada en el ejemplo 5 según la definición de efecto autolimpiante del proyecto de la UE NMP3-CT-2003-505952. El procedimiento convencional para el ensayo de efecto autolimpiante es tal como sigue:

- 1) Preparar muestras de vidrio de 150 x 150 mm
- 2) Enjuagar el vidrio con agua DI.
- 3) Irradiar con rayos UVA las muestras durante 12 horas según las normas ISO 4892-3 e ISO 4892-1:2000.
- 4) Medir la turbidez ($H_{original}$) según la norma ASTM D 1003.
- 5) Colocar la muestra de vidrio en la máquina de pulverización.
- 6) Pulverizar la mezcla de suciedad sobre el vidrio (la definición de la mezcla de suciedad y las condiciones de pulverización se indican en el informe de la UE).
- 7) Secar la muestra de vidrio verticalmente a temperatura ambiente y durante 1 hora a 50°C.
- 8) Medir la turbidez ($H_{ciclo \times suciedad}$).
- 9) Irradiar con rayos UVA la muestra durante 12 horas.
- 10) Medir la turbidez ($H_{ciclo \times SOL}$).

11) Insertar la muestra de vidrio en el estante de ensayo y pulverizar el agua DI (las condiciones de pulverización se indican en el informe de la UE).

5 12) Secar verticalmente la muestra.

13) Medir la turbidez ($H_{\text{ciclo}} \times \text{LLUVIA}$).

14) Repetir las etapas 3-13.

10 Para cada portaobjetos de vidrio se mide la turbidez en cinco puntos con simetría como en un dado, y se calcula el efecto autolimpiante para cada punto:

$$\% \text{ de efecto limpiante} = 100 \times \frac{H_{\text{ciclo 2 suciedad}} - H_{\text{final}}}{H_{\text{ciclo 2 suciedad}} - H_{\text{original}}}$$

15 El vidrio flotado normal tiene un efecto autolimpiante del 25-85%. Por tanto, para ser autolimpiante el valor debe ser > 85%.

20 Se limpiaron seis muestras de vidrio flotado normal mediante medios normales (jabón y agua) para eliminar toda la suciedad y la grasa. Es importante que la superficie del vidrio se haya limpiado exhaustivamente para un resultado mejor y más duradero. Cuando el vidrio está seco se inicia el pretratamiento de la superficie del vidrio. La composición del fluido de pretratamiento es una dispersión de CeO_2 al 3% en peso en agua con un tamaño de partícula primaria de las nanopartículas de Ceria de 12 nm determinado como el diámetro esférico equivalente a partir de mediciones de BET. La composición del fluido de pretratamiento tiene un pH de ~3,5 y el tamaño de partícula medio en la disolución es de 150 nm determinado mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern.

30 Se agita la botella de pulverización de gatillo que contiene la composición del fluido de pretratamiento y se pulveriza la composición del fluido de pretratamiento sobre la superficie de vidrio (15 ml/m^2 de vidrio). Se usa una toallita de microfibras para distribuir la composición del fluido de pretratamiento por toda la superficie del vidrio y se pule cuidadosamente el vidrio usando movimientos circulares con la toallita. El pulido se termina cuando el fluido no se contrae en gotitas y el agua puede esparcirse como una película por toda la superficie.

35 Se elimina mediante lavado la composición de fluido de pretratamiento del vidrio usando agua. Se humedece una nueva toallita de microfibras con agua y se pule la superficie del vidrio hasta que se obtiene un vidrio totalmente transparente y claro. Si no se crea una película de agua delgada cuando se mueve la toallita sobre el vidrio necesita repetirse el tratamiento.

40 Entonces se aplica la suspensión coloidal preparada en el ejemplo 5 mediante un sistema Fine Coat de Wagner que pulveriza la suspensión coloidal preparada en el ejemplo 5 sobre las muestras de vidrio pretratadas con aproximadamente 10 ml por m^2 . Se extiende la suspensión coloidal preparada en el ejemplo 5 y crea un recubrimiento transparente con una turbidez de 0,20-0,30. Se curaron seis muestras de vidrio durante 2 semanas y se activaron previamente antes de someterlas a ensayo. Se sometieron las seis muestras de vidrio a ensayo para determinar el % de efecto limpiante.

45 Tabla 2. Valores de autolimpieza.

	Muestras de vidrio de referencia	Muestras de vidrio recubiertas
Valor de autolimpieza, %	$63,4 \pm 5,0$	$99,0 \pm 0,8$

Ejemplo 8: Producción de un tablero laminado que comprende nanopartículas fotocatalíticas en la capa más superior transparente

50 Se mezcló la suspensión coloidal clara del ejemplo 3 con polvo de resina de melamina-formaldehído Kauramin Tränkhartz 771 de BASF 2:1 (peso/peso). Se agitó la mezcla hasta que todo el Kauramin Tränkhartz 771 estaba en disolución. El tamaño de partícula promedio en la dispersión de resina de melamina-formaldehído (medido en volumen) era de 32 nm tal como se determinó mediante un instrumento ZetasizerNano de Malvern. Se impregnó un papel de celulosa de revestimiento disponible comercialmente (25 g/m^2) usando la mezcla de resina de melamina-formaldehído que comprendía partículas de Kronos VLP 7000 finamente dispersadas, proporcionando un papel de revestimiento impregnado con una densidad de 98 g/m^2 al secarlo. Se produjo un tablero laminado apilando desde la parte inferior: una lámina de equilibrio impregnada de resina de melamina-formaldehído, un tablero de fibras de alta densidad, un papel de decoración impregnado de resina de melamina-formaldehído y en la parte superior el papel de revestimiento que contenía resina de melamina-formaldehído y nanopartículas. La laminación durante 2 min. a 150°C y 60 bar proporcionó un tablero laminado con una capa superior transparente que contenía nanopartículas

fotocatalíticas.

Ejemplo 9: Tamaño de partícula en suspensión y cristalinidad de las partículas como función de energía suministrada

Se produjeron tres suspensiones coloidales diferentes mediante procedimientos de molienda diferentes usando la misma composición global de la suspensión coloidal:

- el 30% en peso del fotocatalizador comercial Kronos VLP 7000 como partículas nanocristalinas,

- el 50% en peso de agua desionizada como disolvente, y

- el 15% en peso de monopropilenglicol y

- el 5% en peso de trietilamina (TEA) como dispersantes.

Se mezclaron previamente las suspensiones coloidales en un instrumento Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad. Entonces se transfirieron las suspensiones espesas resultantes a un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) equipado con una cámara de molienda MiniCer y cargado con perlas cerámicas YTZ® de 0,05 mm de diámetro (de TOSOH Europe B. V.). Se molieron las suspensiones espesas con velocidades de punta diferentes: 3500 rpm, 2500 rpm y 2200 rpm proporcionando una dispersión de color pardusco casi transparente. Se midió el tamaño de partícula promedio en las dispersiones (medido en volumen con un instrumento Nanotrak NPA 252) como función de la energía y la velocidad de punta, lo que se muestra en la figura 4. Tras la dilución de la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se midió la turbidez por cm como función de la energía y la velocidad de punta, lo que se muestra en la figura 5.

Ejemplo 10: Tamaño de partícula en suspensión y cristalinidad de las partículas como función de la energía suministrada (material de partida de TiO₂ diferente)

Se produjeron tres suspensiones coloidales diferentes mediante procedimientos de molienda diferentes usando la misma composición global de la suspensión coloidal:

- el 30% en peso de un fotocatalizador de luz visible comercial como partículas nanocristalinas,

- el 50% en peso de agua desionizada como disolvente, y

- el 15% en peso de monopropilenglicol y

- el 5% en peso de trietilamina (TEA) como dispersantes.

Se mezclaron previamente las suspensiones coloidales en un instrumento Silverson L4RT durante 10 min. a máxima velocidad. Entonces se transfirieron las suspensiones espesas resultantes a un molino de perlas LabStar (de Netzsch Feinmahltechnik GmbH) cargado con perlas cerámicas YTZ® de 0,05 mm de diámetro (de TOSOH Europe B. V.). Se molieron las suspensiones espesas con velocidades de punta diferentes: 3500 rpm y 2500 rpm proporcionando una dispersión de color pardusco casi transparente. Se midió el tamaño de partícula promedio en las dispersiones (medido en volumen con un instrumento Nanotrak NPA 252) como función de la energía y la velocidad de punta, lo que se muestra en la figura 6. Tras la dilución de la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se midió la turbidez por cm como función de la energía y la velocidad de punta, lo que se muestra en la figura 7.

Los ejemplos 9 y 10 muestran que mediante procesamiento de dos partículas nanocristalinas de TiO₂ comerciales diferentes se obtiene como resultado una suspensión coloidal con propiedades diferentes. Por tanto los parámetros de molienda óptimos pueden ser diferentes para material diferente, incluso dentro de la misma clase de material.

Ejemplo 11: Estabilidad de suspensión como función del tiempo (propiedades de partícula en suspensión frente a días/meses)

Las propiedades de una suspensión coloidal recién producida según el ejemplo 9 (2500 rpm) y una suspensión coloidal producida según el ejemplo 9 (2500 rpm) y almacenada durante 9 meses. Se determinó el tamaño de las suspensiones como el tamaño de partícula promedio en las dispersiones (medido en volumen con un instrumento Nanotrak NPA 252) y se midió la turbidez tras la dilución de la suspensión coloidal hasta el 0,1% en peso siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6 y se midió la turbidez por cm.

Tabla 3. Propiedades de suspensión coloidal.

	D _{vol} (promedio ± DE) [nm]	Turbidez [-]
--	---------------------------------------	--------------

Reciente	16,84 ± 5,89 nm	1,5
9 meses	17,15 ± 6,00 nm	1,9

Según otros aspectos, las realizaciones dadas a conocer, que no forman parte de la invención reivindicada, pueden definirse como:

- 5 Punto 1. Uso de una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según la presente invención como recubrimiento para obtener un recubrimiento fotocatalítico transparente sobre una superficie de un sustrato para obtener un recubrimiento autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófilo inducido por luz sobre dicha superficie.
- 10 Punto 2. Uso de dicha suspensión coloidal según la presente invención para recubrir una superficie de vidrio para recubrir una superficie de vidrio para obtener un recubrimiento autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófilo inducido por luz sobre dicha superficie de vidrio.
- 15 Punto 3. Uso de dicha suspensión coloidal según la presente invención para recubrir una superficie de una superficie cerámica, una superficie pintada, una superficie de metal, una superficie de azulejo, una superficie de hormigón o ladrillo, una superficie de polímero y/o plástico, una superficie de madera para proporcionar a dicha superficie un recubrimiento autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófilo inducido por luz sobre dicha superficie.
- 20 Punto 4. Uso de dicha suspensión coloidal según la presente invención como recubrimiento sobre una superficie para obtener un recubrimiento autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófilo inducido por luz sobre dicha superficie en condiciones de iluminación interior.
- 25 Punto 5. Uso de dicha suspensión coloidal según la presente invención para el recubrimiento de materiales textiles y/o muebles.
- Punto 6. Uso de una suspensión coloidal según la presente invención como producto intermedio para mezclado posterior en una formulación de limpieza y/o de polímero y/o de pintura y/o de barniz.
- 30 Punto 7. Uso de una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según la presente invención como constituyente en un tablero o panel.
- Punto 8. Uso de una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según la presente invención como constituyente en un tablero o panel para obtener una superficie del tablero o panel que es autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófila inducida por luz.
- 35 Punto 9. Uso de una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según la presente invención como constituyente en un tablero o panel de vidrio para obtener una superficie del tablero o panel que es autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófila inducida por luz.
- 40 Punto 10. Uso de una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según la presente invención como constituyente en un tablero o panel de una superficie cerámica, una superficie pintada, una superficie de metal, una superficie de azulejo, una superficie de hormigón o ladrillo, una superficie de polímero y/o plástico, una superficie de madera para proporcionar una superficie del tablero o panel que es autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófila inducida por luz.
- 45 Punto 11. Uso de una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según la presente invención como constituyente en un tablero o panel para obtener una superficie del tablero o panel que es autolimpiante y/o autoesterilizante y/o desodorizante y/o que reduce los VOC y/o hidrófila inducida por luz en condiciones de iluminación interior.
- 50 Punto 12. Aparato para producir una suspensión coloidal de partículas nanocristalinas en un disolvente según la presente invención.
- 55 Punto 13. Suspensión coloidal de partículas nanocristalinas según el segundo aspecto de la invención producida mediante un método según el primer aspecto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente, comprendiendo el método
5
- proporcionar una mezcla mezclando dichas partículas nanocrystalinas con un disolvente y uno o más dispersantes,
10
- producir una suspensión coloidal de dichas partículas nanocrystalinas sometiendo la mezcla a un procedimiento de molienda en una cámara (4; 4A; 4B; 4C) de molienda, en el que se pone dicha mezcla en contacto con perlas (9) de molienda,
15
- separar dichas perlas (9) de dicha suspensión coloidal,
15
en el que el método comprende:
- usar dichas perlas (9) de molienda en dicho procedimiento de molienda que tienen un diámetro promedio de como máximo 70 μm tal como un máximo de 50 μm y preferiblemente un máximo de 40 μm tal como un máximo de 30 μm , e incluso más preferible un diámetro promedio de como máximo 20 μm tal como un máximo de 10 μm
20
- moler dichas partículas en dicha suspensión hasta que
25
- las partículas en suspensión tienen un tamaño promedio de menos de 60 nm tal como menos de 50 nm y preferiblemente menos de 40 nm tal como menos de 30 nm e incluso más preferiblemente menos de 20 nm,
caracterizado porque el método comprende además
30
- controlar la energía inducida para que sea menor que la energía de amorfización de manera que al menos el 50% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda tal como al menos el 60% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda, y preferiblemente al menos el 70% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda tal como al menos el 80% de la cristalinidad inicial está manteniéndose después de dicha molienda, e incluso más preferiblemente al menos el 90% de la cristalinidad inicial de dichas partículas primarias está manteniéndose después de dicha molienda.
35
2. Método según la reivindicación 1, en el que la fracción en volumen de dichas perlas (9) de molienda en dicha cámara (4; 4A; 4B; 4C) de molienda está en el intervalo del 60-95% tal como del 70-90%, y preferiblemente la fracción en volumen de dichas perlas de molienda en dicho procedimiento de molienda está en el intervalo del 75-85%, tal como del 80-85%.
40
3. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además ajustar el pH de dicha suspensión coloidal a valores de entre 9 y 12, tal como entre 9,5 y 11,5 y preferiblemente entre 10,0 y 11,0.
45
4. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos uno o más dispersantes comprenden una o más aminos tales como una o más aminos terciarias, preferiblemente trietilamina.
50
5. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según la reivindicación 5, que comprende además ajustar la concentración de dichas una o más aminos en dicha suspensión coloidal hasta valores en el intervalo del 0,1-30% en peso, una concentración de este tipo de dichas una o más aminos en dicha suspensión coloidal en el intervalo del 0,5-20% en peso, y preferiblemente una concentración de dichas una o más aminos en dicha suspensión coloidal en el intervalo del 1-10% en peso, tal como una concentración de dichas una o más aminos en dicha suspensión coloidal del 3-6% en peso.
55
6. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos uno o más dispersantes comprenden un glicol tal como monopropilenglicol.
60
7. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho disolvente es o comprende agua y/o uno o más alcoholes.
65

8. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas nanocrystalinas son partículas fotocatalíticas, que comprenden preferiblemente titania o una forma modificada de titania.
9. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según la reivindicación 8, en el que dicha forma modificada de titania comprende la forma de anatasa de titania dopada con uno o más elementos seleccionados de N, C, S, I, W, V, Cu, Ag, Au, Pt, Co, Fe, Mo, La, Eu o combinaciones de los mismos.
10. Método de producción de una suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas en un disolvente según la reivindicación 1, comprendiendo además el método
 - retirar al menos parte de dicha mezcla de una cámara con agitación por medio de una bomba (2) de circulación, e
 - introducir dicha mezcla en una cámara (4; 4A; 4B; 4C) de molienda que comprende dichas perlas (9) de molienda, y
 - moler y/o triturar y/o dispersar dichas partículas nanocrystalinas creando una rotación de dichas perlas (9) en dicha cámara (4) de molienda para obtener una suspensión coloidal y
 - separar dichas perlas (9) de dicha suspensión coloidal, y
 - retirar y recircular al menos parte de dicha suspensión coloidal desde dicha cámara (4; 4A; 4B; 4C) de molienda hasta dicha cámara con agitación.
11. Método de producción de una suspensión coloidal en un disolvente según la reivindicación 10, en el que la velocidad de rotación de dichas perlas (9) de molienda es menor de 15 m/s tal como menor de 10 m/s, y preferiblemente está en el intervalo de 5-10 m/s, en el que la velocidad de rotación de las perlas (9) se proporciona preferiblemente mediante un agitador, preferiblemente se hacen rotar con una velocidad circunferencial del agitador menor de 15 m/s tal como menor de 10 m/s, y preferiblemente en el intervalo de 8-10 m/s.
12. Suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas obtenida mediante un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que la fracción en peso de dichas partículas nanocrystalinas en dicha suspensión coloidal es de al menos 0,1 tal como una fracción en peso de dichas partículas nanocrystalinas de al menos 0,2, y preferiblemente la fracción en peso de dichas partículas nanocrystalinas en dicha suspensión coloidal es de al menos 0,30, tal como una fracción en peso de al menos 0,4, y en la que la turbidez de dicha suspensión coloidal tras dilución con agua desionizada para obtener un 0,1% en peso de dichas partículas tiene turbidez por cm de suspensión de menos de 6 tal como una turbidez por cm de suspensión de menos de 4 y preferiblemente una turbidez por cm de suspensión de menos de 3 tal como una turbidez por cm de suspensión de menos de 2, e incluso más preferiblemente una turbidez por cm de suspensión de menos de 1.
13. Suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas obtenida mediante un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que la concentración de dichas partículas nanocrystalinas en dicha suspensión coloidal está en el intervalo del 0,05-5,0% en peso tal como una concentración de dichas partículas nanocrystalinas en el intervalo del 0,1-3,0% en peso, y preferiblemente una concentración de dichas partículas nanocrystalinas en dicha suspensión coloidal está en el intervalo del 0,3-2% en peso, tal como una concentración de dichas partículas nanocrystalinas en dicha suspensión coloidal en el intervalo del 0,4-1% en peso, y en la que la turbidez de dicha suspensión coloidal tras dilución con agua desionizada para obtener un 0,1% en peso de dichas partículas tiene una turbidez por cm de suspensión de menos de 6 tal como una turbidez por cm de suspensión de menos de 4 y preferiblemente una turbidez por cm de suspensión de menos de 3 tal como una turbidez por cm de suspensión de menos de 2, e incluso más preferiblemente una turbidez por cm de suspensión de menos de 1.
14. Suspensión coloidal de partículas nanocrystalinas según cualquiera de las reivindicaciones 12-13, que comprende aglomerados de partículas primarias de dichas partículas nanocrystalinas que tienen un tamaño promedio de menos de 60 nm tal como menos de 50 nm y preferiblemente menos de 40 nm tal como menos de 30 nm e incluso más preferiblemente menos de 20 nm.
15. Suspensión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en la que la cristalinidad de dichas partículas nanocrystalinas es de al menos el 30%, tal como al menos el 40%, y preferiblemente la cristalinidad es de al menos el 50%, tal como una cristalinidad de al menos el 60%, e incluso más

preferiblemente la cristalinidad es de al menos el 70% tal como al menos el 80%.

- 5 16. Suspensión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en la que dichas partículas nanocristalinas comprenden un fotocatalizador que comprende la forma de anatasa de titania o una forma modificada de la misma en una concentración de al menos el 10% en peso, y dichos uno o más dispersantes comprenden una amina tal como trietilamina (TEA) en una concentración en el intervalo del 1-10% en peso y monopropilenglicol en una concentración en el intervalo del 10-20% en peso.
- 10 17. Suspensión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en la que dichas partículas nanocristalinas comprenden un fotocatalizador que comprende la forma de anatasa de titania o una forma modificada de la misma en una concentración en el intervalo del 0,1-2,0% en peso y dichos uno o más dispersantes comprenden una amina tal como trietilamina (TEA) en una concentración en el intervalo del 0,01-0,30% en peso y monopropilenglicol en una concentración en el intervalo del 0,01-1,50% en peso.

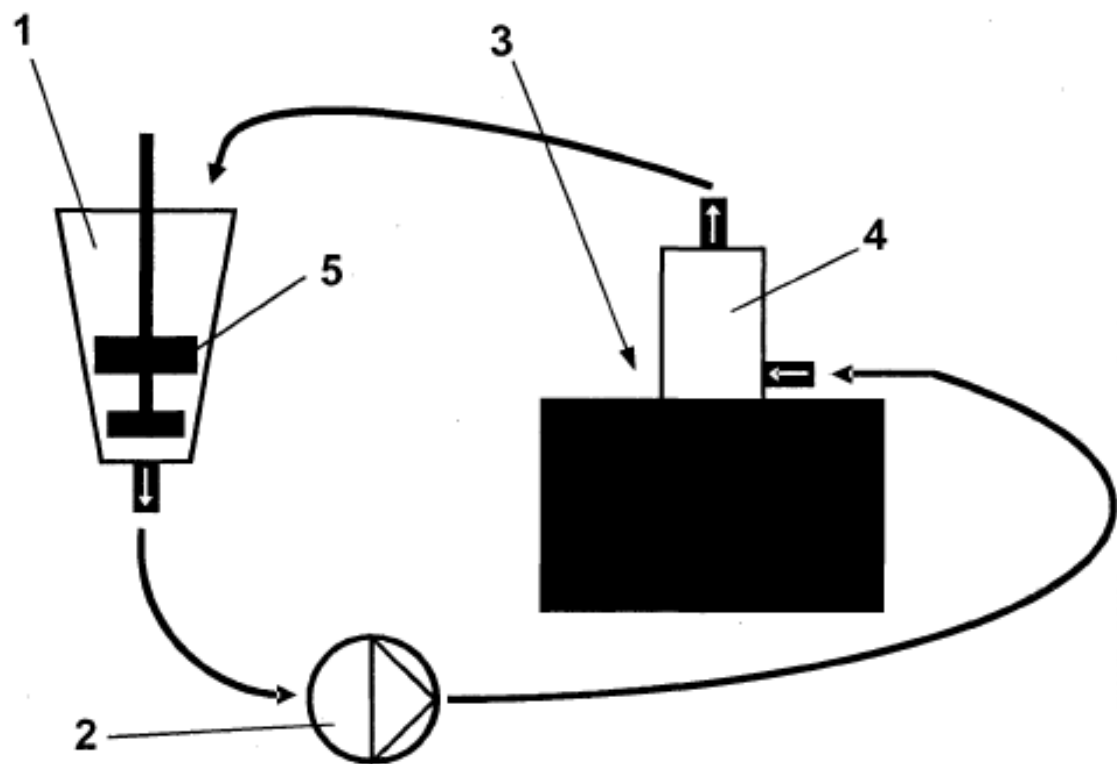


Fig. 1

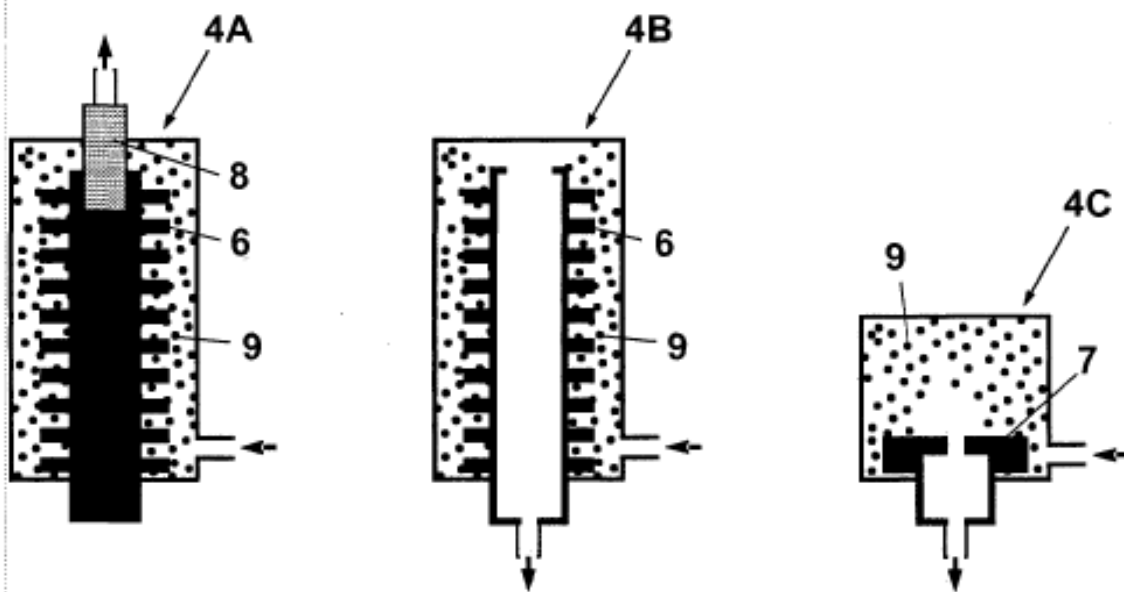


Fig. 2

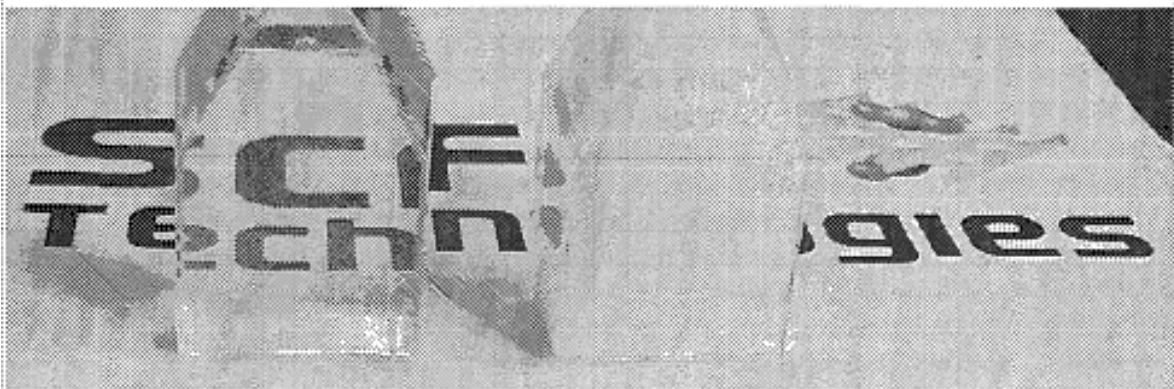


Fig. 3

