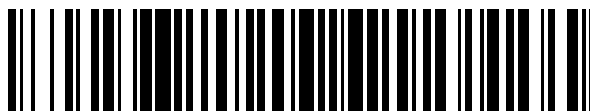


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 916**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2012 PCT/EP2012/003996**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO2013045071**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2012 E 12786808 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2760574**

54 Título: **Suspensión nanoparticulada estable y procedimiento de producción**

30 Prioridad:

27.09.2011 DE 102011114363

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

22.06.2017

73 Titular/es:

**KRONOS INTERNATIONAL, INC (100.0%)
Peschstrasse 5
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**METZ, INA;
SCHEIDT, CHRISTIAN y
BLÖSS, STEPHAN-PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 916 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

Suspensión nanoparticulada estable y procedimiento de producción

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una suspensión acuosa muy concentrada, estable, de nanopartículas, en particular de partículas de dióxido de titanio, a un procedimiento para la producción y al uso de la suspensión, por ejemplo como revestimiento o impregnación, o como aditivo en matrices orgánicas o inorgánicas.

Antecedentes tecnológicos de la invención

10 Las nanopartículas (tamaño de partícula típicamente <100 nm) poseen un gran potencial de innovación como nanoaditivos, por ejemplo en revestimientos, materiales sintéticos, artículos ópticos, electrónica, cerámica, especialidades químicas, etc. Las nanopartículas pueden tener aquí distintas funciones, por ejemplo como fotocatalizador, absorbente UV, protección contra la abrasión, material de carga o para la funcionalización de superficies. Debido al pequeño tamaño de partícula y a la fuerte tendencia a aglomerarse, generalmente no es posible elaborar y aplicar nanopartículas en estado seco como polvo. Por esta razón, se producen como alternativa dispersiones (suspensiones) a base de agua o de disolvente, de las nanopartículas, desaglomerando y dispersando las partículas mediante diversas tecnologías. Sin embargo, resulta decisivo que se consiga un estado de dispersión muy bueno y estable para poder aprovechar durante el uso la ventaja de los nanoaditivos sobre los aditivos microparticulados conocidos. Si, por ejemplo, se aplica la suspensión de nanopartículas como revestimiento sobre un sustrato, la transparencia de la suspensión desempeña un papel importante.

20 Se han desarrollado ya numerosos procedimientos para la dispersión eficaz de nanopartículas en diversos medios de dispersión, por ejemplo la mezclado con elevada tasa de esfuerzo cortante, el tratamiento con ultrasonidos o diversas tecnologías de molienda. Además, se conocen diversos dispersantes y otros aditivos que se pueden utilizar ventajosamente en una suspensión nanoparticulada. El documento DE 10 2004 037 118 A1 describe, por ejemplo, un procedimiento para preparar una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio de escala nanométrica con una concentración de al menos 20% en peso, en donde se utilizan como agentes dispersantes un aminoalcohol y un ácido carboxílico y, tras una dispersión previa, se realiza una molienda en un molino de alta energía. Según el documento WO 2010/110726 A1 se utilizan aminas o glicoles como dispersantes, y la suspensión se muele en un molino de perlas con medios de molienda de tamaño especificado.

25 En los procedimientos conocidos, a menudo se produce un marcado incremento de la viscosidad durante o después de la dispersión con elevadas tasas de esfuerzo cortante, por ejemplo en un molino de bolas con agitador, lo que hace más difícil una elaboración posterior.

Planteamiento de misión y breve descripción de la invención

Es misión de la invención proporcionar una suspensión acuosa estable de nanopartículas, con concentraciones de sólido de hasta 50% en peso y más, que se pueda preparar de forma sencilla y a bajo coste y que no presente ningún aumento significativo de la viscosidad, incluso con elevadas tasas de esfuerzo cortante.

35 La misión se resuelve mediante una suspensión acuosa de partículas inorgánicas de escala nanométrica, en la cual están contenidos un primer agente dispersante a base de un alcoxilato polimérico y un segundo agente dispersante del grupo de los aminoalcoholes.

40 La misión se resuelve además mediante un procedimiento para preparar una suspensión acuosa de partículas inorgánicas de escala nanométrica, caracterizado por que se añade un agente dispersante basado en un alcoxilato polimérico y un agente dispersante adicional del grupo de los aminoalcoholes.

En las reivindicaciones dependientes se describen otras formas ventajosas de realización de la invención.

Descripción de la invención

45 Todos los datos que se presentan en lo que sigue con respecto al valor de pH, la temperatura, la concentración en porcentaje en peso o en porcentaje en volumen, etc., han de entenderse en el sentido de que están comprendidos también todos los valores situados en el intervalo de la precisión de medida respectiva conocida para el técnico experto. En lo que sigue, se denomina suspensión nanoparticulada la dispersión de nanopartículas (según la norma ISO/TS 80004/1) en una fase líquida.

50 Como partículas inorgánicas de escala nanométrica son apropiadas, en principio, todas las clases de partículas inorgánicas naturales o sintéticas de escala nanométrica, preferiblemente óxidos, sulfuros, sulfatos, fosfatos, silicatos o aluminatos metálicos. Son particularmente preferidos óxidos metálicos de escala nanométrica, especialmente fotosemiconductores. En una realización especial de la invención se utilizan partículas de dióxido de titanio de escala nanométrica.

La suspensión según la invención se caracteriza por que la estabilidad de la suspensión se conserva incluso durante

y después de una dispersión vigorosa, por ejemplo en un molino de bolas con agitador. Preferiblemente, no se produce ningún incremento de la viscosidad por la acción de fuerzas de cizallamiento elevadas. En una realización particular de la invención, dependiendo del tiempo de molienda se produce una disminución significativa de la viscosidad de hasta 10 a 50%.

5 Según la invención, se utiliza un primer agente dispersante basado en un alcoxilato polimérico. Se entienden por alcoxilatos las sales de un (poli)alcohol alcalino. Se presentan en la forma $(RO)_nMe$ (n = valencia del metal Me) y, dependiendo del valor de pH, en medio acuoso se transforman al menos parcialmente en los correspondientes alcoholes e iones metálicos. Los metales utilizados frecuentemente son los metales alcalinos y alcalinotérreos Na, K, Mg, Ca. Preferiblemente se utilizan alcoxilatos funcionalizados con fosfato. Es particularmente adecuado el uso del
10 agente dispersante Solplus D540 o D541 del fabricante Lubrizol.

Además, según la invención se añade un segundo agente dispersante del grupo de los aminoalcoholes. Son adecuados, por ejemplo, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) o 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEP).

15 La cantidad total de agentes dispersantes añadidos se sitúa ventajosamente en el intervalo de aproximadamente 3 a 40% en peso, referida a las nanopartículas, preferiblemente de 10 a 30% en peso y particularmente de 15 a 25% en peso.

En una realización particular de la invención, el primer y el segundo agentes dispersantes están coordinados entre sí para conseguir una viscosidad óptima de la suspensión. Por ejemplo, se consiguen resultados óptimos con el uso de la combinación de Solplus D540 (primer agente dispersante) y AMP (segundo agente dispersante) o mediante la
20 combinación de Solplus D541 (primer agente dispersante) y AEP (segundo agente dispersante). Posiblemente, se consiguen resultados óptimos cuando no se produce reticulación entre los agentes dispersantes utilizados.

El contenido de partículas de escala nanométrica en la suspensión según la invención es preferiblemente hasta 70% en peso, particularmente de 30 a 60% en peso y de manera particularmente preferida de 40 a 50% en peso, referido a la suspensión.

25 Además del agente dispersante según la invención, pueden utilizarse opcionalmente otros aditivos habituales, tales como disolventes, antiespumantes, aditivos reológicos (agentes antisedimentantes), conservantes durante el almacenamiento (biocidas), etc.

La preparación de la suspensión según la invención se realiza preferiblemente en dos pasos, realizándose en primer lugar la dispersión previa con un disolvente y a continuación la dispersión en un molino de bolas con agitador. Por ejemplo, se disponen agua, el agente dispersante según la invención y, opcionalmente, los otros aditivos, y se
30 añaden las partículas de escala nanométrica con el disolvente, mientras se agita. El tiempo de agitación depende de la concentración de sólidos y de la tendencia de las nanopartículas a aglomerarse, y preferiblemente supone de 30 a 60 minutos. La dispersión previa debe tener una consistencia bombeable, con una viscosidad máxima de 2.000 mPa, preferiblemente <1.200 mPa y particularmente <1.000 mPa. A continuación se ajusta el valor de pH, preferiblemente a un valor de pH >4, dependiendo del sistema de aplicación. Por ejemplo, durante el uso posterior
35 de la suspensión según la invención en sistemas de color y de barniz se ajusta un valor de pH de aproximadamente 6 a 8, mientras que para el uso en sistemas de cemento se ajusta un valor de pH de aproximadamente 7 a 10.

A continuación se realiza la dispersión en un molino de bolas con agitador. Las perlas de molienda tienen preferiblemente una densidad >3 g/cm³, siendo adecuadas, por ejemplo, perlas SAZ o perlas de zirconia dopadas con Y. El tamaño de las perlas de molienda se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,0 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,1 a 0,6 mm y particularmente en el intervalo de 0,1 a 0,4 mm. En una
40 realización especial de la invención, se utilizan perlas de molienda con un tamaño en el intervalo de 0,1 a 0,2 mm.

En una realización particular de la invención, al final de la dispersión la suspensión presenta un tamaño medio de partícula (d50) de aproximadamente <150 nm, con preferencia aproximadamente <120 nm y en particular aproximadamente <100 nm.

45 La suspensión según la invención es estable y no se sedimenta, ni siquiera durante un periodo de hasta 3 meses, es decir, no aparece formación de suero ni precipitado. En una realización particular de la invención, la suspensión según la invención es estable a valores de pH de al menos 5, preferiblemente en un intervalo de valores de pH de 5 a 8 y particularmente en un intervalo de valores de pH de 7 a 8. Además, la suspensión según la invención presenta una elevada transparencia, que se puede incrementar prolongando el tiempo de dispersión.

50 En una realización particular de la invención, en un paso adicional se puede eliminar el agua de la suspensión, por ejemplo mediante tratamiento térmico a aproximadamente 50 hasta 120°C. El secado se puede realizar, o bien de manera usual en un secadero por pulverización o bien en un lecho fluidizado. Se puede secar la suspensión, además, en un secadero de cinta o en un secadero de bandejas. En una realización alternativa de la invención, se puede secar la suspensión en vacío. En el secado se origina un granulado libre de polvo, preferiblemente con una
55 humedad de aproximadamente <5% en peso, particularmente <1% en peso. Los gránulos pueden ser posteriormente redispersados en una cantidad correspondiente de agua o en un disolvente polar. Durante la redispersión, tras un corto tiempo de agitación de menos de aproximadamente 5 minutos se origina una suspensión

con un estado de dispersión comparable al de la suspensión original. De este modo, la suspensión seca puede utilizarse como pigmento fácilmente dispersable por agitación (en inglés, "stir-in pigment").

5 La suspensión según la invención es adecuada para uso como revestimiento o impregnación de superficies inorgánicas u orgánicas tales como vidrio, cerámica, metal, madera, etc. La suspensión según la invención puede utilizarse, además, como aditivo en matrices orgánicas o inorgánicas, tales como sistemas de barniz y otros sistemas de materiales sintéticos o, por ejemplo, en sistemas de cemento tales como yesos u hormigones de cara vista.

Ejemplos

10 A continuación se describe la invención por medio de ejemplos, sin que de ello se deduzca ninguna limitación de la invención.

Se prepararon suspensiones con las siguientes composiciones:

Ejemplo 1

	1. Agua desmineralizada	318,0 g
	2. Rheolate 420 (aditivo reológico)	3,5 g
15	3. Byk 023 (antiespumante)	2,0 g
	4. Solplus D540 (primer agente dispersante)	120,0 g
	5. Acticide IMS (biocida)	1,0 g
	6. AMP 90 (segundo agente dispersante)	55,5 g
	7. Dióxido de titanio de escala nanométrica KRONOClean 7000	500,0 g
20	total	1.000,0 g

Ejemplo 2

	1. Agua desmineralizada	402,2 g
	2. Laponite SL 25 (aditivo reológico)	12,0 g
	3. Byk 023 (antiespumante)	2,0 g
25	4. Solplus D541 (primer agente dispersante)	124,0 g
	5. Acticide IMS (biocida)	1,0 g
	6. AEPD VOX 1000 (segundo agente dispersante)	58,8 g
	7. Dióxido de titanio de escala nanométrica KRONOClean 7000	400,0 g
	total	1.000,0 g

30 El producto de dióxido de titanio de escala nanométrica KRONOClean 7000 comercialmente disponible está en forma de polvo y presenta un tamaño medio de partícula (d₅₀) de aproximadamente 1,7 μm (medido con el Mastersizer 2000 de Malvern, distribución de tamaños de partícula basada en volumen) y una superficie específica según BET de aproximadamente 240 m²/g. Los aditivos están disponibles comercialmente y se presentan en las concentraciones comercialmente habituales.

35 Se dispusieron los componentes 1 a 6 en el recipiente agitador, y se añadió el dióxido de titanio en polvo mientras se agitaba. La dispersión previa con el disolvente se realizó durante 30 minutos. En caso de ser inferior a 8 el valor de pH resultante, se ajusta a 8 con el segundo agente dispersante. A continuación, se dispersó la suspensión en un molino de bolas con agitador, en las siguientes condiciones: el volumen del molino era de 125 ml, siendo 100 ml el volumen de las perlas de molienda (perlas de ZrO₂, de 0,4 a 0,6 mm), incluyendo el volumen intersticial. Se dispersó un litro de suspensión durante 10 horas a 3.000 hasta 5.000 r.p.m. y con un aporte de energía de 700 W, manteniéndose la temperatura por debajo de 50°C.

La distribución de tamaños de partícula de las suspensiones dispersadas (Ejemplos 1 y 2) se midió con el Mastersizer 2000 de Malvern, y el tamaño medio de partícula (d₅₀), calculado a partir de la distribución de tamaños de partícula basada en volumen, se determinó en aproximadamente 86 nm (véase la Figura 1).

45 La Figura 2 muestra el potencial zeta de las suspensiones dispersadas (Ejemplos 1 y 2) en el intervalo de valores de

pH de 3 a 10. Se observa que el punto isoelectrico se sitúa en un valor de pH de aproximadamente 3,8, y que la suspensión está suficientemente estabilizada eléctricamente en el intervalo de valores de pH >5.

5 La transparencia de la suspensión se midió en una preparación sobre placa de vidrio, consistente en 1 parte de suspensión y 4 partes de agente aglutinante (Bayhydrol A145), distinguiéndose la receta de la suspensión del Ejemplo 1 solo por que contenía 10% en peso de dióxido de titanio KRONOClean 7000. El grosor de la película húmeda era aproximadamente 90 μm . La preparación sobre vidrio se secó a aproximadamente 30°C, y se midió la transparencia con el Haze-Gard plus de la empresa Byk Gardner. La Figura 3 muestra el incremento de la transparencia al aumentar del tiempo de dispersión (Ejemplo 1).

10 A continuación se secaron a 50 hasta 70°C, durante aproximadamente 3 horas, las suspensiones dispersadas (Ejemplos 1 y 2), hasta un contenido de humedad <1% en peso. El material granulado resultante se agitó con un agitador de paletas en un recipiente agitador durante aproximadamente 5 minutos con aprox. 38% en peso de agua, referido a los sólidos totales. Se midió con el Mastersizer 2000 la distribución de tamaños de partícula de la suspensión redispersada. El tamaño medio de partícula (d_{50}), calculado a partir de la distribución de tamaños de partícula basada en volumen, fue aproximadamente 94 nm para ambas suspensiones redispersadas. La Figura 4 muestra las distribuciones de tamaños de partícula de las suspensiones originales y de las redispersadas (Ejemplos 15 1 y 2).

REIVINDICACIONES

1. Suspensión acuosa de partículas inorgánicas de escala nanométrica, caracterizada por que
están contenidos un primer agente dispersante a base de un alcoxilato polimérico y un segundo agente dispersante
del grupo de los aminoalcoholes, en donde el alcoxilato polimérico es la sal de un poli(alcohol) alcalino y está
funcionalizado con fosfato.
2. Suspensión acuosa según la reivindicación 1, caracterizada por que
se emplea dióxido de titanio como partícula inorgánica de escala nanométrica.
3. Suspensión acuosa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que
la concentración de partículas es de hasta 70%, preferiblemente de 30 a 60% en peso y particularmente de 40 a
50% en peso.
4. Suspensión acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que
se somete la suspensión a un tratamiento térmico.
5. Suspensión acuosa según la reivindicación 4, caracterizada por que
tras el tratamiento térmico la humedad es <5% en peso, preferiblemente <1% en peso.
6. Procedimiento para preparar una suspensión acuosa de partículas inorgánicas de escala nanométrica,
caracterizado por que
se emplean un primer agente dispersante a base de un alcoxilato polimérico funcionalizado con fosfato y un segundo
agente dispersante del grupo de los aminoalcoholes.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que
se emplea dióxido de titanio como partícula inorgánica de escala nanométrica.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que
en un primer paso se predispersa con un disolvente.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que
se dispersa en un molino de bolas con agitador.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que
se ajusta una concentración de partículas de hasta 70%, preferiblemente de 30 a 60% en peso y particularmente de
40 a 50% en peso.
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado por que
se añade el agente dispersante en una cantidad total de 3 a 40% en peso, referida a las nanopartículas.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que
posteriormente se reduce el contenido de agua de la suspensión, mediante tratamiento térmico, a <5% en peso,
preferiblemente <1% en peso.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que
posteriormente se redispersa en agua la suspensión térmicamente tratada.
14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado por que
las bolas de molienda tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 a 1,0 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,6 mm y
particularmente de 0,1 a 0,4 mm.
15. Uso de la suspensión según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14 como revestimiento o impregnación de
superficies inorgánicas u orgánicas y como aditivo en matrices orgánicas o inorgánicas tales como sistemas de
barniz y de material sintético o sistemas de cemento.

Figura 1

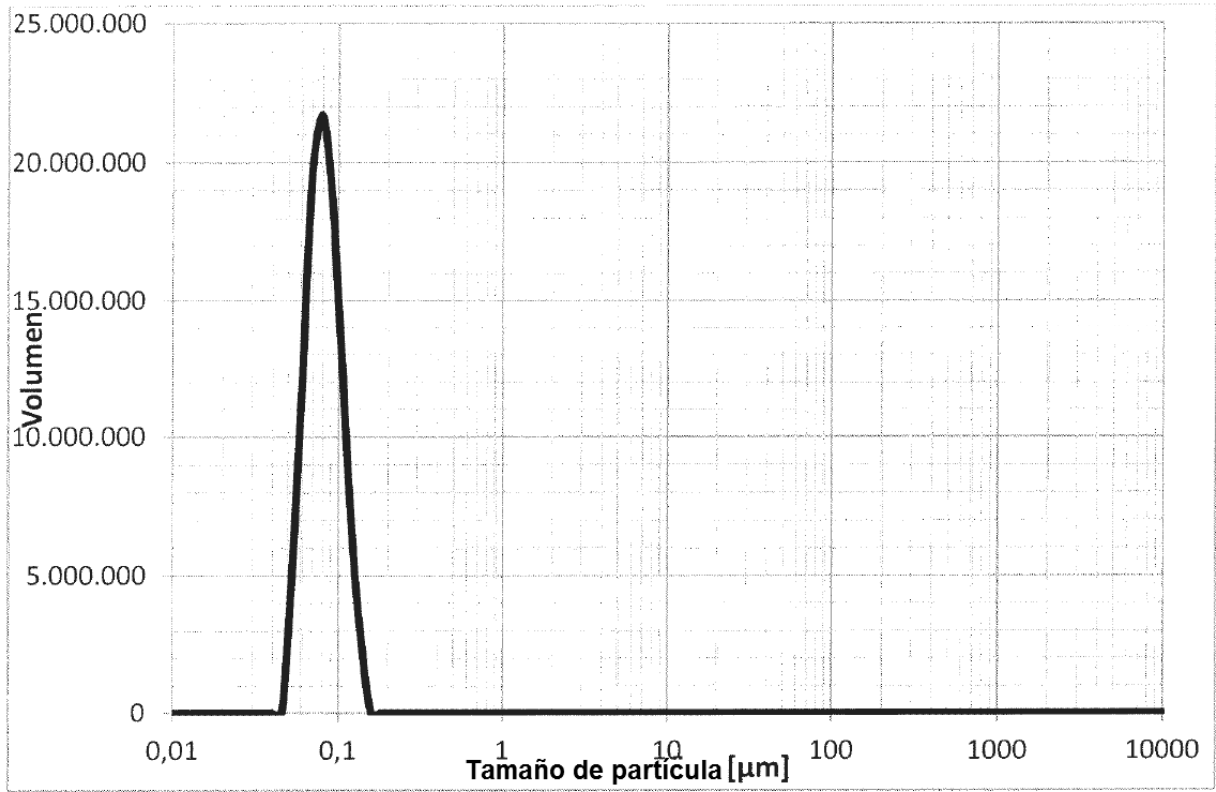


Figura 2

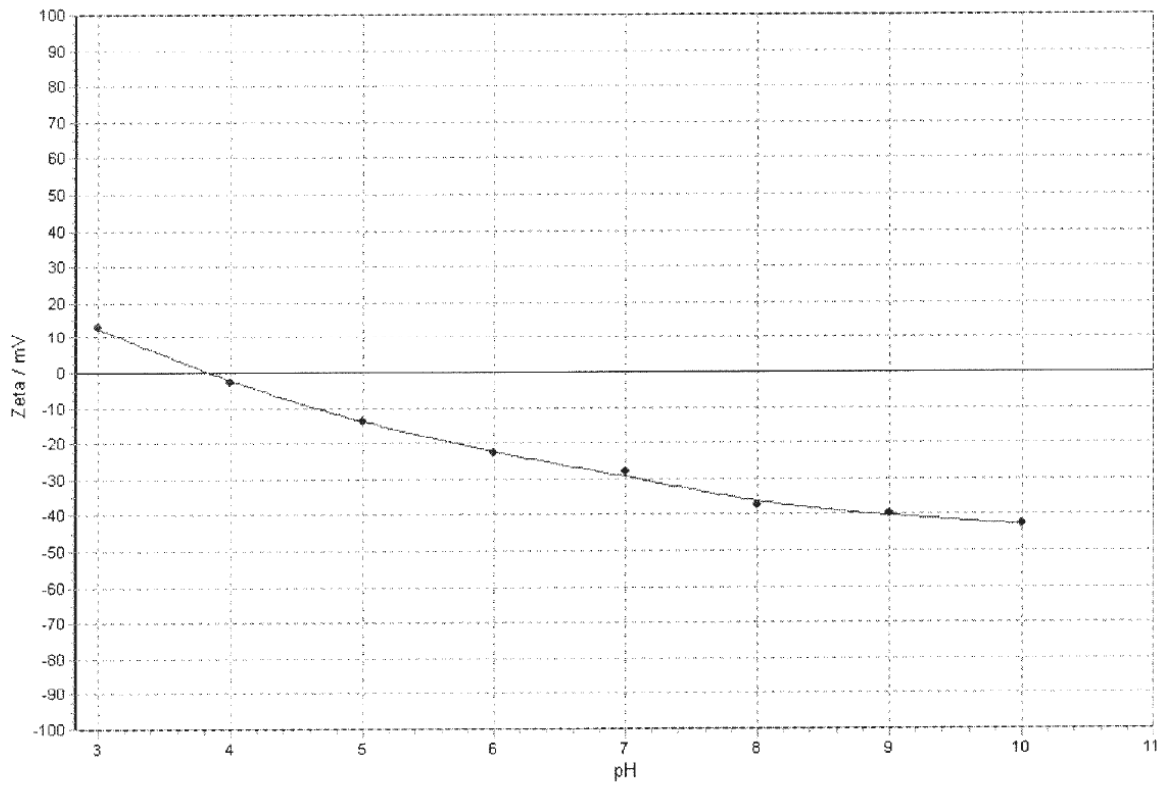


Figura 3

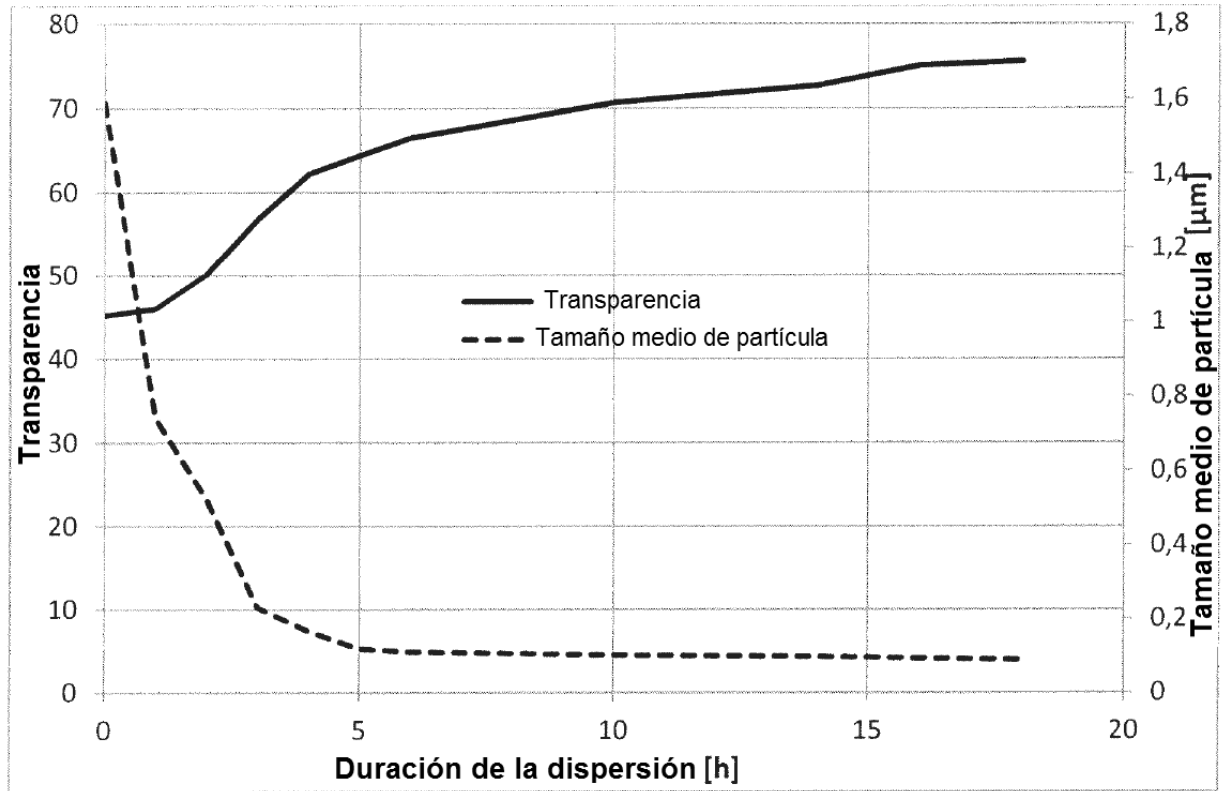


Figura 4

