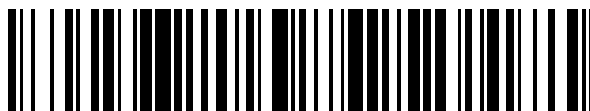


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 104**

51 Int. Cl.:

B01J 31/00 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2008 PCT/US2008/072125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10110763**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2008 E 08879339 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2259873**

54 Título: **Método para preparar soluciones coloidales de dióxido de titanio**

30 Prioridad:

14.02.2008 US 31425

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

22.08.2018

73 Titular/es:

**CRISTAL USA INC. (100.0%)
6752 Baymeadow Drive
Glen Burnie, MD 21060, US**

72 Inventor/es:

**FU, GUOYI y
MONK, BILLIEJO M.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 679 104 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

Método para preparar soluciones coloidales de dióxido de titanio

5 Contexto de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar soluciones estables coloidales de dióxido de titanio. Más particularmente, la invención se refiere a un método para soluciones estables coloidales de dióxido de titanio y transparentes que comprenden dióxido de titanio amorfo.

10

Antecedentes de la invención

En muchas aplicaciones, se necesitan ligantes particulados para contener los componentes juntos para una procesabilidad, estabilidad mecánica, propiedades de adhesión mejoradas y para mejorar el rendimiento de los componentes. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 4.317.778, 10 4.351.773 y 4.374.043 describen la producción de catalizadores de fosfato de vanadio (VPO) para la oxidación de hidrocarburos en los que se usa solución coloidal de sílice para unir partículas de VPO para aumentar la resistencia al desgaste de los catalizadores.

15

En ciertas aplicaciones de revestimiento e impresión de superficies, se utilizan agentes aglutinantes particulados para mejorar la estabilidad mecánica de un revestimiento o elemento de impresión y la adhesión del elemento a la superficie del sustrato.

20

El sílice (SiO₂) se usa típicamente para estas aplicaciones en lugar dióxido de titanio. Una razón puede ser que las partículas de sílice son normalmente amorfas, mientras que el dióxido de titanio es típicamente un material cristalino. Las partículas amorfas contienen característicamente un alta concentración de grupos hidroxilo en la superficie, que proporcionan una gran cantidad de sitios activos en la superficie de las partículas, lo que resulta en una fuerte unión a otras superficies. De manera diferente, el dióxido de titanio está presente típicamente como un sólido cristalino con propiedades de unión más bajas.

25

Sin embargo, existen ventajas al usar dióxido de titanio en lugar de sílice en aplicaciones vinculantes. Por ejemplo, el dióxido de titanio es químicamente más estable que el sílice, y el dióxido de titanio es fotoactivo y es más activo catalíticamente. Por esta razón, titanio el dióxido de titanio se usa para aplicaciones de revestimiento de superficie donde las propiedades fotocatalíticas son útiles.

30

El dióxido de titanio se produce típicamente comercialmente en dos fases de cristal, rutilo y anatasa, que difieren en estructuras reticulares, índices de refracción y densidades.

35

La fase de rutilo es la fase más estable y se usa para aplicaciones de pigmento porque los pigmentos de rutilo tienen un índice de refracción más alto que sus equivalentes de anatasa, lo que da como resultado una mayor opacidad y blancura.

40

La forma anatasa del dióxido de titanio suele ser más fotoactiva que la forma de rutilo y se usa típicamente para aplicaciones fotocatalíticas. Cuando se expone a la luz, el dióxido de titanio fotoactivo forma especies reactivas que pueden degradar el NO_x y los compuestos orgánicos volátiles (VOC) que entran en contacto con el material fotocatalítico. En vista de estas propiedades, el dióxido de titanio fotocatalítico se ha empleado en revestimientos para eliminar los contaminantes del medio ambiente. Tales revestimientos también pueden tener la ventaja de ser auto-limpiantes ya que el suelo (grasa, moho, moho, algas, etc.) también se oxida en la superficie.

45

La Publicación de Solicitudes de Patentes de Estados Unidos N° US 2004/0241502 de Chung et al. describe soluciones coloidales de dióxido de titanio neutros y transparentes y un método de fabricación de las soluciones coloidales. La publicación revela que las partículas de dióxido de titanio utilizadas en las soluciones coloidales están en forma de anatasa. Las soluciones coloidales descritos contienen 1-5% de la mezcla de dióxido de titanio en peso.

50

La U.S. Pat. No. 6,824,826 de Amadelli et al., describe la preparación de TiO₂ coloidal que puede estar dopado con un metal elegido del grupo I-VA, y las series de lantánidos y actínidos para revestir productos de piedra y mármol cementosos. El dióxido de titanio coloidal se produce por hidrólisis de un precursor de TiO₂ en ácido nítrico diluido.

55

La U.S. Pat. N° 6.627.336 de Ohmori et al., describe una dispersión acuosa de dióxido de titanio finamente dividido que comprende ion cloruro y al menos una base de Bronsted seleccionada entre pirofosfato, metafosfato, polifosfato, metanosulfonato, etanosulfonato, dodecibencenosulfonato y propanosulfonato.

60

La U.S. Pat. N° 6.737.485 de St. Clair et al., describe dispersiones estabilizadas formado a partir de polímero de quelato de titanio y un proceso para preparar las dispersiones estabilizadas de polímero de quelato de titanio. La dispersión se estabiliza mediante varios compuestos estabilizantes que incluyen hidroxiácidos.

65

La U.S. Pat. N° 6.420.437 de More et al., describe soluciones neutras coloidales de dióxido de titanio que se dicen que tiene una alta estabilidad en un rango de pH neutro y es capaz de formar una 30 capas transparentes incoloras. Por lo tanto, existe una necesidad de soluciones estables coloidales de dióxido de titanio y transparentes que comprenden dióxido de titanio amorfo que combinará la estabilidad superior y la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio con las propiedades de unión deseables de un sólido amorfo.

JP 3 674009B divulga un método para producir soluciones coloidales de dióxido de titanio amorfo acuoso que se dice que tiene una baja viscosidad, una alta transmisión de luz y alta seguridad.

Ohya y col., Chem. Mater., 2002, 14 (7), páginas 3082-3089, describe las soluciones coloidales acuosas de titanio que se prepararon mediante una reacción entre alcóxido de titanio y alquilaminas o hidróxidos de tetraalquilamonio. La especie química que contiene los átomos de titanio tienen una estructura en capas.

La discusión anterior se presenta únicamente para proporcionar una mejor comprensión de la naturaleza de los problemas que enfrenta el arte y no debe interpretarse en cualquier forma de admisión al estado de la técnica ni debe citarse ninguna referencia en este documento interpretado como que tal referencia constituya "estado de la técnica" al instante solicitud.

Resumen de la invención

Se proporciona un método para preparar soluciones coloidales que comprenden dióxido de titanio amorfo con excelentes propiedades de unión que son útiles para muchas aplicaciones que incluyen formulaciones de revestimiento de superficies y aplicaciones de impresión. Las soluciones coloidales son transparentes y estables por largos periodos de tiempo.

El método para preparar una solución coloidal de dióxido de titanio estable y transparente que comprende dióxido de titanio amorfo, comprende:

- (i) obtener una solución de un compuesto precursor de dióxido de titanio;
- (ii) hidrolizar el compuesto precursor de dióxido de titanio para formar dióxido de titanio en el que el dióxido de titanio precipita la solución en forma de partículas de dióxido de titanio amorfo que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 50 nm;
- (iii) aislar las partículas amorfas de dióxido de titanio de la etapa (ii);
- (iv) formar una dispersión de las partículas amorfas de titanio de la etapa (iii) en un medio líquido; y
- (v) tratar la dispersión de la etapa (iv) con un agente peptizante orgánico para formar una solución coloidal estable, transparente que comprende partículas de dióxido de titanio amorfas.

En una realización, el precursor de dióxido de titanio es un tetraalcóxido de titanio compuesto, que incluye titanio tetraisopropóxido, titanio-n-propóxido, titanio tetra-n-butóxido, titanio tetraetóxido y titanio tetrametóxido.

En otra realización del método, el precursor de dióxido de titanio es una soluciones coloidales de dióxido de titanio soluble en agua. Cuando el precursor de dióxido de titanio es una sal de dióxido de titanio soluble en agua, el proceso comprende además tratar una solución de la sal de dióxido de titanio soluble en agua con una resina de intercambio iónico para desionizar la solución antes de hidrolizar el precursor de dióxido de titanio.

El precursor de dióxido de titanio se puede tratar con un agente quelante básico antes de hidrolizar El agente quelante básico puede ser una dialcanolamina o una trialcanolamina tal como trietanolamina. En un aspecto de la invención, las partículas de dióxido de titanio amorfo son mayores que 95% en peso en la forma amorfa. Alternativamente, las partículas amorfas de dióxido de titanio están libres de formas cristalinas de dióxido de titanio. Preferiblemente, las partículas de dióxido de titanio amorfas tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10 nm o menos de 5 nm.

En un aspecto del método, el agente peptizante es un mono-, di- o trialquilamina, que puede contener un grupo alquilo lineal o ramificado, incluida terc-butilamina, trietilamina, isopropilamina, diisopropoiletilamina, isobutilamina e isoamilamina.

En otra realización, el agente peptizante orgánico usado en el método de la invención es un ácido carboxílico, que incluye un ácido alfa hidroxicarboxílico, un ácido beta hidroxicarboxílico o un ácido alfa amino carboxílico. Agentes peptizantes de ácido carboxílico en particular incluyen ácido láctico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico y ácido glicólico.

El método para formar las soluciones coloidales puede comprender además ajustar el pH del la solución con un ácido o base a un pH deseado. El método de la invención produce soluciones coloidales que comprenden dióxido de titanio amorfo que son transparentes y estables durante periodos de tiempo prolongados.

Estos y otros aspectos de la presente invención se entenderán mejor por referencia a la siguiente descripción

detallada y a las figuras adjuntas.

5 Descripción detallada

La presente invención proporciona un método para preparar soluciones coloidales de dióxido de titanio que comprenden TiO_2 amorfo que son transparentes y estables durante períodos de tiempo prolongados. Los soles son útiles en una variedad de aplicaciones vinculantes incluyendo aglutinantes particulados, en aplicaciones de revestimiento de superficies y en aplicaciones de impresión.

El dióxido de titanio se utiliza con menos frecuencia en aplicaciones de unión que otros materiales aglutinantes, ya que normalmente existe en forma cristalina en lugar de como un sólido amorfo. Por ejemplo, SiO_2 se usa con mayor frecuencia como aglutinante de partículas en aplicaciones catalíticas. Los sólidos amorfos contienen una alta concentración de hidroxilo superficial grupos y, por lo tanto, tienen una mayor cantidad de grupos de superficie activa para fines vinculantes. El dióxido de titanio, sin embargo, es más estable químicamente que el SiO_2 , es fotoactivo y catalíticamente más activo que el SiO_2 , que es útil en ciertas aplicaciones. Por lo tanto, las soluciones coloidales estables y transparentes que comprenden dióxido de titanio amorfo son muy útiles en muchas aplicaciones.

Algunas publicaciones describen soluciones coloidales de TiO_2 como dispersiones de dióxido de titanio en medio líquido donde la dispersión no es transparente. Las soluciones coloidales de dióxido de titanio preparadas por el método de la presente invención se distinguen de estas dispersiones en que son completamente transparentes durante períodos de tiempo prolongados. Las soluciones coloidales suelen ser estables durante al menos 1 mes sin formar sólidos discernibles en la mezcla. Típicamente, las soluciones coloidales son estables durante al menos 2 meses o 3 meses a temperatura ambiente y $2-8^\circ\text{C}$ sin la formación de sólidos. Más típicamente, las soluciones coloidales son estables durante al menos 4 meses, 5 meses o 6 meses. En algunas realizaciones, las soluciones coloidales son estables durante al menos 1 año o 2 años a temperatura ambiente o $2-8^\circ\text{C}$ sin formar sólidos discernibles en la mezcla.

Definiciones

Todos los términos utilizados en este documento están destinados a tener su significado ordinario a menos que indicado de otra manera.

El término "alquilo" pretende tener su significado habitual, e incluye hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, primario, secundario o terciario.

El término "arilo" está destinado a tener su significado habitual, e incluye cualquier anillo(s) estables de carbono monocíclico, bicíclico o tricíclico que comprende hasta 8 miembros en cada anillo (típicamente 5 o 6), en donde al menos un anillo es aromático como se define por la regla de Huckel $4n + 2$, e incluye fenilo, bifenilo, o naftilo.

El término "heteroarilo" pretende tener su significado habitual, e incluye grupos de anillos heteroaromáticos que tienen de cinco a catorce miembros.

El término "precursor de dióxido de titanio", como se usa en el presente documento, significa cualquier compuesto que incluye titanio y forma TiO_2 en cualquier forma cuando se somete a las etapas de procesamiento descritas.

El término "soluciones estables coloidales TiO_2 " como se usa en el presente documento, significa soluciones coloidales TiO_2 que no forman sólidos visibles o de otro modo cambian sustancialmente las propiedades durante el almacenamiento, incluida su apariencia transparente. La estabilidad de las soluciones se determinan visualmente.

El término "temperatura ambiente" pretende significar un rango de temperatura de $20-25^\circ\text{C}$.

Las soluciones de dióxido de titanio se preparan formando partículas de dióxido de titanio, en forma amorfa, con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente menos de 50 nm, y luego se dispersa el dióxido de titanio precipitado en un medio líquido y se trata la mezcla con un agente peptizante para formar una mezcla transparente.

En el primer paso, las partículas de dióxido de titanio amorfo con una partícula de medida promedio de aproximadamente menos de 50 nm son producidas por hidrólisis de un precursor de TiO_2 . No hay límite a la concentración de la solución del precursor de TiO_2 antes de la precipitación del TiO_2 como siempre que el precursor permanezca en solución antes de la conversión en TiO_2 y produzca partículas de TiO_2 del tamaño de partícula y la morfología requeridas. En una realización preferida, la hidrólisis controlada de un compuesto precursor de TiO_2 en un disolvente acuoso forma TiO_2 amorfo de tamaño de partícula adecuado. Un disolvente acuoso incluye cualquier disolvente o mezcla de disolventes adecuados que comprende agua para hidrolizar el precursor de TiO_2 y producir TiO_2 . Típicamente, se usará solo o agua mezclada con una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para

5 facilitar la solubilidad del precursor de dióxido de titanio. Las mezclas de agua y un disolvente orgánico también pueden servir para controlar la velocidad de hidrólisis del precursor de TiO_2 y la precipitación de TiO_2 . Si se usan solventes orgánicos, los solventes típicamente serán miscibles con agua o tendrán suficiente solubilidad para el agua, de modo que habrá suficiente agua disponible para hidrolizar el TiO_2 . Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol y similares; amidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida y similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido.

10 En algunas realizaciones, el precursor de TiO se mezcla con un compuesto orgánico disolvente, tal como un alcohol, y se agrega al agua para lograr la hidrólisis del precursor de TiO_2 . A medida que el precursor de TiO_2 se hidroliza, forma TiO_2 que precipita como partículas amorfas de TiO_2 con un tamaño medio de partícula de aproximadamente menos de 50 nm. En otra realización, el precursor de TiO_7 se mezcla con una base quelante para formar una especie de titanio quelado y a la mezcla luego se agrega agua para hidrolizar el TiO , precursor y precipitar TiO_2 amorfo.

15 En una realización, el precursor de TiO_2 es un compuesto de organotitanio. Los compuestos de organotitanio adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcóxidos de titanio de la estructura general $Ti(OR)_4$, donde cada R es independientemente alquilo, arilo o heteroarilo; compuestos de arilo de titanio tales como acetilacetato de titanilo y similares. Los alcóxidos de titanio preferidos incluyen tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetrametóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio y di-butóxido de titanio y similares. Los alcóxidos de titanio mezclados, donde los grupos R en $Ti(OR)_4$ pueden ser diferentes, también se contemplan como precursores de TiO_2 en la presente invención. Otros compuestos de titanio orgánicos adecuados incluyen compuestos de amina de titanio (IV) tales como tetraquis (dimetilamino) titanio, tetraquis (dietilamino) titanio y similares. Como se describió anteriormente, el precursor de organo-titanio TiO se hidroliza mediante la introducción de una cantidad mínima de agua que da como resultado la precipitación de partículas de TiO_2 de la solución. Dependiendo del proceso utilizado, el precursor de organo-titanio TiO_7 puede tratarse primero con un compuesto quelante y luego mezclarse con un solvente acuoso para afectar la hidrólisis del precursor, o el precursor de organo-titanio TiO_2 simplemente se pondrá en solución con un solvente orgánico y luego se mezclará con un solvente acuoso para formar TiO_2 .

30 Haluros de titanio representados por la fórmula TiX_4 , donde X es cloro, bromo, yodo o flúor, o mezclas de los mismos, también se pueden usar como precursores de TiO_2 . La presente invención también contempla el uso de haluros de organotitanio tales como triisopropóxido de clorotitanio ($Ti(O-i-Pr)_3Cl$) y similares como precursores de TiO_2 hidrolizados de forma controlada a especies menos reactivas tales como oxihaluro de titanio (es decir, oxiclورو de titanio y similares). La especie de titanio intermedio resultante se puede hidrolizar adicionalmente a TiO , ajustando el pH de la solución.

40 En otro aspecto de la invención, el precursor de TiO_2 puede ser un agua salada de titanio soluble. Las sales de titanio adecuadas incluyen, pero sin limitación, oxiclورو de titanio, sulfato de titanilo, oxititrato de titanio y similares. La precipitación de TiO_2 a partir de sales solubles en agua puede verse afectada al ajustar el pH de la solución a un pH en el que la sal de titanio soluble en agua se hidrolizará y formará TiO_2 , que precipita la solución. Típicamente, esto se logra elevando el pH de la solución con la adición de una base.

45 Cualquier base conocida por los expertos en la técnica que aumente el pH del agua de la solución de la sal de titanio soluble en agua puede usarse para precipitar TiO_2 , incluidas las bases inorgánicas y orgánicas. Las bases adecuadas incluyen, pero sin limitación, bases de amina que incluyen hidróxido de amonio, mono-, di- o trialkilaminas tales como trietilamina, diisopropiletilamina y similares; bases de amina cíclica tales como N-etilmorfolina, piperidina, pirrolidina y similares; hidróxidos o alcóxidos de metales alcalinos o elementos alcalinotérreos tales como sodio, litio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio; alcóxidos de sodio, litio o potasio tales como metóxido, etóxido, butóxido, t-butóxido y similares; bases de carbonato y bicarbonato como sodio, carbonato y bicarbonato de litio o potasio y similares. Resultará evidente para las personas expertas que el tipo de base no está limitado a las bases descritas anteriormente y que existen muchas otras bases que pueden usarse para ajustar el pH de la solución de sal de titanio soluble en agua.

55 Alternativamente, el TiO_2 puede precipitarse de la solución cambiando la composición del solvente para que el TiO_7 ya no sea soluble. En esta realización, un precursor de TiO_2 que está en solución en un disolvente adecuado se puede añadir a un segundo "anti-disolvente" en el que el precursor no es soluble. Por ejemplo, esto se puede lograr añadiendo un precursor de TiO_2 en un disolvente orgánico miscible en agua tal como acetona o alcoholes superiores a agua hidrolizados de forma controlada a especies menos reactivas tales como oxihaluro de titanio (es decir, oxiclورو de titanio y similares). La especie de titanio intermedio resultante se puede hidrolizar adicionalmente a TiO , ajustando el pH de la solución para disminuir la solubilidad de TiO_2 . El precipitado de titanio formado se puede usar en el siguiente paso del proceso, ya sea que esté parcialmente hidrolizado o hidrolizado por completo a TiO_2 .

65 En ciertos aspectos de la invención, la hidrólisis controlada del TiO_2 el precursor se consigue tratando el precursor de TiO_2 con un agente quelante, que forma enlaces estables de quelato con titanio en solución acuosa, antes de la hidrólisis del precursor de TiO_2 y la precipitación de TiO_2 . Usando los agentes quelantes, puede controlarse la velocidad de hidrólisis o precipitación del precursor de TiO_2 en agua, controlando de ese modo el tamaño de las

partículas de TiO₂ formadas. Se puede usar cualquier agente quelante que forme un enlace estable de quelato con titanio en medios acuosos, incluidos compuestos orgánicos neutros y ácidos orgánicos o bases.

5 Típicamente los componentes que son buenos agentes quelantes incluyen dos o más grupos funcionales que pueden quelar al titanio. Agentes naturales quelantes adecuados incluyen componentes dicarbonilo tales como una dicetona, un diéster, un cetoéster y similares. Los quelantes Diketona incluyen 2,4-pentanodiona, 1,4-hexanodiona, 1,3-pentanodiona, 2,4-hexanodiona, y dipivaloil metano. Los quelatantes de diéster incluyen mono o di-alquilésteres de ácidos dicarboxílicos. Los diésteres adecuados incluyen dialquil malonatos, tales como dimetil y dietilmalonatos y similares. Los quelantes de cetoéster incluyen, pero no se limitan a, acetoacetatos de alquilo tales como
10 acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de butilo y similares. Las mezclas de dos o más quelantes de dicarbonilo también pueden usarse para preparar las soluciones.

15 Además de los compuestos de dicarbonilo, los compuestos que comprenden dos diferentes grupos funcionales en la en las proximidades de la misma molécula son también quelantes adecuados. Los ejemplos de estos tipos de compuestos quelantes incluyen alfa hidroxiaácidos y alfa aminoácidos. Cuando un agente quelante es quiral, se puede usar enantiómero del compuesto quiral o se puede usar la mezcla racémica. Los alfa hidroxiaácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido láctico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico y similares. Se puede usar cualquier aminoácido alfa natural o sintético para producir las soluciones. Por ejemplo, se pueden usar los veinte aminoácidos de L-alfa presentes en la naturaleza. También se pueden usar los correspondientes aminoácidos D-alfa o la mezcla D, L-racémica. También se contemplan para uso con la presente invención aminoácidos sintéticos con cadenas laterales no naturales.

20 Los quelantes de bases incluyen bases orgánicas que comprenden dos o más grupos que pueden quelar al átomo de titanio. Los agentes quelantes adecuados incluyen dialcanolaminas y trialcanolaminas tales como dietanolamina, trietanolamina y similares. Otras bases quelantes adecuadas con dos o más grupos funcionales incluyen etilendiamina, dietilentriamina, triilentetramina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, ácido etilendiaminotetraacético o -tetraacetato, ácido etilendiamintriacético o -triacetato, 2,2', 2''-ter-piridina, 1,4,7-triazaciclononano, tris (2-aminoetil) arina y similares.

25 En una realización en la que se usa un ácido orgánico como agente peptizante, el precursor de TiO₂ no se trata con un agente quelante antes de la precipitación del TiO₂.

30 En otra realización, cuando se usa una base orgánica como agente peptizante, el precursor de TiO₂ se trata típicamente con un agente quelante de base orgánica adecuado que es capaz de quelar titanio antes de la precipitación de las partículas de TiO₂. La adición de una base quelante al precursor de TiO₂ dará como resultado una especie más estable antes de la precipitación, y reducirá el grado de hidrólisis y facilitará la peptización de las partículas de titanio en el siguiente paso. En una realización, la base utilizada para tratar el TiO₂ el precursor es la misma base usada como un agente peptizante. Preferiblemente, la cantidad de base quelante añadida al precursor es tal que la relación molar de base al titanio es <0,5: 1. En otras realizaciones, la relación molar de base a titanio es <0,3 o 0,2: 1.

35 Cuando se usa una sal de titanio soluble como precursor de TiO₂ y un compuesto orgánico la base se usa como un agente peptizante, típicamente se usa una etapa de desionización para reducir la concentración de iones presentes en el precursor de TiO₂ antes de la etapa de precipitación. La reducción de la concentración de iones en la solución facilita la quelación del titanio con agentes quelantes. Se puede usar cualquier método que reduzca el nivel de iones en la solución de sal de titanio soluble, que incluye el tratamiento con una resina de intercambio aniónico, la precipitación de sales insolubles y similares. En una realización, la solución de precursor de TiO₂ se trata con una resina de intercambio iónico aniónica para eliminar el exceso de iones que pueden estar en la solución del precursor de TiO₂ tal como iones de sulfato, iones cloruro y similares, dependiendo de la naturaleza de la sal precursora de titanio soluble. Cuando la solución de sal de titanio soluble se trata con una resina de intercambio iónico, el pH de la solución típicamente aumentará con el tiempo y puede dar como resultado la formación de un precipitado de TiO₂. Preferiblemente, el tiempo de tratamiento de la sal de titanio soluble con una resina de intercambio aniónico estará limitado de modo que el pH de la solución se mantenga en menos de aproximadamente 3 para evitar la formación de un precipitado de TiO₂. Más preferiblemente, el tratamiento de desionización estará limitado de modo que el pH de la solución se mantenga en menos de aproximadamente 2. Una vez que se reduce el nivel de iones, el titanio solución de sal se separa de la resina de intercambio iónico y se trata con una base que es capaz de formar un enlace quelante, como se describió anteriormente. El pH de la solución de la sal de dióxido de titanio quelado se ajusta después con una base adecuada para formar TiO₂ que precipita de la solución.

40 El TiO₂ precipitado se puede recoger por cualquier medio adecuado que incluya decantación, centrifugación y filtración. El sólido aislado puede lavarse opcionalmente con agua para eliminar los subproductos de la reacción de hidrólisis y otras impurezas antes de la etapa de peptización.

45 En el siguiente paso, el TiO₂ precipitado, que está en forma amorfa, es disperso en un medio líquido y tratado con un agente peptizante con agitación para formar la solución. El TiO₂ disperso se puede tratar con el agente peptizante a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas con agitación hasta que la dispersión forme una

mezcla transparente. Las temperaturas elevadas normalmente aceleran el proceso de peptización. La temperatura ambiente se prefiere cuando el agente peptizante es una base orgánica, mientras que las temperaturas elevadas se usan típicamente cuando el agente peptizante es un ácido orgánico. Cuando el proceso de peptización es conducido a una temperatura elevada, típicamente se usa un intervalo de temperatura de entre aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. Más típicamente, la temperatura de peptización está entre aproximadamente 40°C a aproximadamente 100°C o entre aproximadamente 60°C a aproximadamente 100°C.

La concentración del TiO₂ en el líquido dispersante determinará la inicial concentración de la solución después de la peptización. Por supuesto, las soluciones de TiO₂ se pueden diluir aún más concentradas, si se desea, después de que se complete la etapa de peptización. Típicamente, se usará una dispersión de TiO₂ de aproximadamente 1% a aproximadamente 30% de TiO₂ en peso en un disolvente acuoso para la etapa de peptización. El disolvente acuoso puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes que comprenda agua. Por ejemplo, mezclas de agua y un solvente miscible en agua tal como un alcohol puede ser utilizado. Más típicamente, la concentración de la dispersión es de aproximadamente 2% a aproximadamente 15% 30 o entre aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso

Muchos ácidos y bases orgánicos son adecuados para usar como agentes peptizantes con la presente invención. Los agentes peptizantes ácidos preferidos incluyen ácidos carboxílicos que son sustituido con uno o más grupos funcionales que incluyen, pero no se limitan a, hidroxilo, alcoxi, amino, mono o dialquil amino, carboxilo, ésteres de ácido carboxílico, carbamoilo, amido, urea, tiol, sulfuro, disulfuro, sulfóxido, sulfona y similares. Preferiblemente, los agentes peptizantes de ácido carboxílico estarán sustituidos en el carbono alfa o beta con un segundo grupo funcional. Estos agentes peptizantes incluyen, pero no se limitan a, ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, ácidos beta-hidroxicarboxílicos, ácidos alfa-alcoxicarboxílicos y ácidos alfa-aminocarboxílicos. Cuando un agente quelante tiene un carbono asimétrico y es quiral, se puede usar enantiómero del compuesto quiral o se puede usar la mezcla racémica.

Los ácidos alfa hidroxicarboxílicos preferidos incluyen, pero no se limitan a, láctico ácido, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido 2-hidroxiisobutírico, 2-hidroxiácido 2-metilbutírico, ácido 2-etil-2-hidroxi-butírico, ácido 2-hidroxi-3-metilbutírico, ácido 2-hidroxiisocaproico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido 2,2-bis(hidroxi-metil) propiónico, ácido citramálico, 3- ácido hidroxil-3-metilglutárico, ácido glucónico, ácido 2-isopropilámico, ácido múxico, ácido dihidrofumarico, ácido quínico, ácido metoxiacético, ácido etoxiacético y similares.

Se puede usar cualquier aminoácido alfa natural o sintético para producir las soluciones. Por ejemplo, se pueden usar los veinte aminoácidos L-alfa presentes en la naturaleza. Los correspondientes aminoácidos D-alfa también se pueden usar. También se contemplan para uso con la presente invención ácidos alfa-hidroxicarboxílicos sintéticos y alfa-aminoácidos con cadenas laterales no naturales.

Se puede usar una amplia variedad de agentes peptizantes alcalinos en la presente invención que incluye monoamidas, di- o trialilaminas; mono-, di- o triarilaminas; bases orgánicas con dos o más grupos funcionales tales como dialcanolaminas y trialcanolaminas y similares. Los agentes peptizantes de mono-, di- o trialquilamina pueden comprender grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos. Las aminas adecuadas incluyen, pero sin limitación, mono-, di- o trimetilamina; mono-, di- o trietilamina; mono-, di- o tripropilamina; mono-, di- o tributilamina, sec butilamina, isobutilamina, isopropilamina, isoamilamina, tertamilamina, 2-metilbutilamina, 1-metilbutilamina, tributilamina, sec-butilamina, isobutilamina, isopropilamina, isoamilamina, terc-amilamina, 2-metilbutilamina, 1-metilbutilamina y similares. Las aminas con grupos alquilo cíclicos incluyen ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina y ciclooctilamina, así como sus derivados di- y tri-alquilo. Por supuesto, se pueden usar 5 aminas con diferentes grupos alquilo tales como diisopropiletilamina, etilbutilamina, metiletilamina y similares. También se contemplan aminas cíclicas tales como pirrolidina, piperidina, morfolina y similares, así como sus derivados de N-alquilo. Preferiblemente, las mono-, di- o trialquilaminas voluminosas tales como terc-butilamina, trietilamina, propilamina, dipropilamina, diisopropiletilamina, y similares, se usan como agentes péptidos básicos. Como se indicó anteriormente, cuando se usan agentes peptizantes básicos, el proceso de peptización se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente, que pretende significar entre aproximadamente 20°C y 25°C. En otras realizaciones, la peptización con agentes peptizantes básicos se realiza entre aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C, o entre aproximadamente 25°C a aproximadamente 30°C.

Después de la peptización del TiO₂, el pH de la solución se puede ajustar a un punto neutro de pH u otro rango de pH deseado utilizando cualquier base o ácido inorgánico u orgánico de uso común. Las soluciones que comprenden agentes peptizantes básicos se mantienen preferiblemente a un pH de entre aproximadamente 6-8. Las soluciones que comprenden agentes peptizantes de ácido carboxílico se mantienen típicamente a un pH de entre 3-10.

Las soluciones de TiO₂ estables y transparentes contendrán aproximadamente de 1% a aproximadamente 30% de TiO₂ en peso en un disolvente acuoso. Más típicamente, las soluciones contendrán de aproximadamente 2% a aproximadamente 15% o entre aproximadamente 5% a aproximadamente 15% de dióxido de titanio en peso. Preferiblemente, las soluciones contendrán entre aproximadamente 8% a aproximadamente 12% o aproximadamente 5% a aproximadamente 10% de TiO₂ en peso de la mezcla.

Las soluciones de dióxido de titanio preparadas por el método de la invención comprenden dióxido de titanio en forma amorfa. Las partículas de dióxido de titanio usadas en las soluciones preferiblemente están predominantemente en forma amorfa. La forma amorfa de las aplicaciones de dióxido de titanio en soluciones es particularmente útil debido a que las formas amorfas de TiO₂ contienen una mayor cantidad de grupos hidroxilo superficiales que mejora la capacidad del TiO₂ para unirse a otros elementos. "Predominantemente" significa que el nivel de las partículas de dióxido de titanio en la forma amorfa son mayores de aproximadamente 80%, y más preferiblemente más de aproximadamente 90% o más de aproximadamente 95% de las partículas en las soluciones. En algunas realizaciones, las partículas de dióxido de titanio de las composiciones estarán en forma amorfa sustancialmente pura, lo que significa que el contenido de la forma amorfa es mayor que 97%, y aún más preferible, más de 98% en masa. En algunas realizaciones preferidas, las partículas de dióxido amorfo estarán libres de formas cristalinas de dióxido de titanio, que incluyen las formas de rutilo y anatasa, lo que significa que las formas cristalinas no son detectables por cristalografía. Dicho de otra manera, los soles de dióxido de titanio pueden comprender dióxido de titanio amorfo al 100%. El grado de cristalización y la naturaleza de la fase cristalina son medido por difracción de rayos X. La ausencia de picos de patrón de difracción característicos para las formas cristalinas conocidas de dióxido de titanio en términos de las posiciones angulares (dos theta) indica que el 100% del dióxido de titanio está en forma amorfa, dentro del límite de la técnica analítica.

El tamaño promedio de partícula de las partículas de dióxido de titanio amorfo es menor de 50 nm. Más típicamente, el tamaño medio de partícula de las partículas de dióxido de titanio será menor de aproximadamente 30 nm, 20 nm o 10 nm. En una realización preferida, el tamaño de partícula del dióxido de titanio en las soluciones será inferior a aproximadamente 5 nm. La referencia en el presente documento al tamaño de partículas de dióxido de titanio se entenderá que significa el tamaño medio de partícula de las partículas de dióxido de titanio. Los diámetros se pueden medir por las técnicas de análisis de tamaño de partícula estándar, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión (TEM) o mediante técnicas de dispersión de la luz (dispersión de luz dinámica, Malvern Instruments Ltd., Reino Unido).

Alternativamente, las partículas se pueden caracterizar por su área superficial. Típicamente, el dióxido de titanio utilizado en las soluciones tendrá un área superficial, medida por cualquier adecuado método, que incluye BET de puntos en una muestra seca, de más de aproximadamente 20 m² / g. Más típicamente, las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas tienen áreas superficiales de más de aproximadamente 50 m² / g que aproximadamente 70 m² / g. En las realizaciones preferidas, las partículas de dióxido de titanio tienen áreas superficiales mayores que aproximadamente 100 m² / g, y preferiblemente mayores que aproximadamente 150 m² / g. En algunas realizaciones, las partículas de dióxido de titanio tendrán un área superficial mayor que aproximadamente 200 m² / g, mayor que aproximadamente 250 m² / g, o incluso mayor que aproximadamente 300 m² / g.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para ayudar a comprender el presente invención y no están destinados, y no deben interpretarse para limitar la invención de ninguna manera. Todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que pueden llegar a ser obvios para los expertos en la técnica tras la lectura de la presente descripción están incluidas dentro del alcance de la invención.

Ejemplo 1

3000 gramos de isopropóxido de titanio (IV) (Alfa Aesar, 95%) se mezcló en un vaso grande de plástico grande con 600 gramos de trietanolamina (Alfa Aesar, 98%) durante aproximadamente 15 minutos bajo agitación suave. La solución se calentó durante el proceso de mezcla, que indica la formación de un complejo de titanio-trietanolamina. La mezcla resultante que comprende titanio-trietanolamina se añadió a un caudal de aproximadamente 100 g / minuto a un segundo vaso de precipitación que contiene 15 l de agua desionizada con agitación generosa, dando como resultado la precipitación de TiO₂ en forma amorfa. La mezcla resultante se mezcló durante 30 minutos adicionales después de completar la adición, y la mezcla se dejó sedimentar durante 48 horas. La capa líquida superior de la muestra se decantó luego. El sólido restante se redispersó en agua con agitación durante 15 minutos. Se añadió terc-butilamina (Alfa Aesar, 98%) a la mezcla dispersa a temperatura ambiente. La mezcla se agitó con agitación suave hasta que se completó la peptización y la mezcla se volvió transparente. Se añadió una pequeña cantidad de ácido glicólico (Alfa Aesar, 70%) gota a gota con agitación a la mezcla peptizada para ajustar el pH de aproximadamente 10 a 7,5.

Aproximadamente 7.57 L (2 galones) de color transparente, amarillento, se prepararon soluciones de dióxido de titanio amorfo con este método. La concentración de dióxido de titanio se determinó gravimétricamente para ser de aproximadamente 10%. Se encontró que el la solución era estable durante al menos 6 meses a temperatura ambiente, así como en un refrigerador (2-8 ° C) a un pH de entre 6.5 - 8.

Ejemplo 2

250 gramos de solución de TiO (SO₄) (Millennium Inorganic Chemicals, 7.9 % en peso en TiO₂) se diluyó con 150 g de agua desionizada. A esta solución, se añadió un total de 400 gramos de resina de intercambio aniónico (Dowex

Monosphere™ 550A OH Form) en porciones de aproximadamente 25 gramos cada 5 minutos bajo agitación constante. Después de la adición de la resina de intercambio aniónico, la mezcla se agitó durante otros 60 minutos y luego la solución se separó de las esferas de resina mediante filtración. La solución filtrada se mezcló luego con 40 gramos de trietanolamina (quelante). En este punto, la solución todavía estaba clara. Se añadió una solución de amoníaco (Fisher, 29%) a la solución transparente lentamente con agitación hasta que el pH fue aproximadamente 7, lo que dio como resultado la precipitación de TiO₂ amorfo. El precipitado resultante se dejó mezclar durante otros 30 minutos y luego se filtró. El sólido filtrado se lavó con aproximadamente 400 g de agua desionizada. La torta de filtro húmeda se redispersó en agua desionizada hasta un peso total de 400 g. A esta dispersión se añadieron 8 gramos de terc-butilamina, y la mezcla se agitó lentamente durante aproximadamente 8 horas para producir un sol de TiO₂ amorfo transparente. La mezcla se ajustó a un pH de 7,5 con ácido glicólico. Se produjeron aproximadamente 400 gramos de sol transparente mediante este método, que contenía 7,5% en peso de TiO₂ amorfo que fue estable durante al menos seis meses a temperatura ambiente y 2-8 °, a un pH de entre 6,5 - 8.

Ejemplo 3

225 gramos de isopropóxido de titanio (IV) se mezclaron con 225 gramos de isopropanol (Fisher, 99.9%). La mezcla se añadió lentamente a 1,125 gramos de agua con agitación vigorosa, dando como resultado la formación de un precipitado. El precipitado fue se filtró y la torta del filtro se lavó 4 veces con aproximadamente 1200 g de agua. La torta de filtro húmeda se redispersó en agua desionizada de manera que el peso total de la dispersión fue de 600 g. Se añadieron 30 gramos de ácido D, L-láctico (Alfa Aesar, 85-90%) a la suspensión espesa, y la mezcla se calentó a reflujo durante tres horas, después de lo cual se volvió transparente. La solución resultante se enfrió y se ajustó a un pH de 7 con terc-butilamina. La solución transparente de TiO₂ amorfo contenía aproximadamente 10% de TiO₂ en peso y era estable durante al menos 6 meses a temperatura ambiente y 2-8 °C, a un pH de aproximadamente un pH entre 3-10.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método para preparar una solución de dióxido de titanio coloidal estable y transparente que comprende dióxido de titanio amorfo, que consiste en:
- 10 (i) obtener una solución de un compuesto precursor de dióxido de titanio;
(ii) hidrolizar el compuesto precursor de dióxido de titanio para formar dióxido de titanio, en donde el dióxido de titanio precipita la solución como partículas de dióxido de titanio amorfas que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 50 nm;
15 (iii) aislar las partículas amorfas de dióxido de titanio de la etapa (ii);
(iv) formando una dispersión de las partículas amorfas de dióxido de titanio de la etapa (iii) en un medio líquido; y
(v) tratar la dispersión de la etapa (iv) con un agente peptizante orgánico para formar una solución estable y transparente que comprenda partículas de dióxido de titanio amorfas.
- 2.** El método de la reivindicación 1, en el que el precursor de dióxido de titanio es un titanio tetraalcóxido.
- 20 **3.** El método de la reivindicación 2, en el que el titanio-tetraalcóxido se selecciona del grupo que contiene tetraisopropóxido de titanio, titanio-n-propóxido, titanio tetra-n-butóxido, titanio tetraetóxido y titanio tetrametóxido.
- 4.** El método de la reivindicación 1, en el que el precursor de dióxido de titanio es sal de titanio soluble al agua.
- 25 **5.** El método de la reivindicación 4, que comprende además tratar una solución de sal de titanio soluble al agua con una resina de intercambio de iones para desionizar la solución antes de hidrolizar el precursor de dióxido de titanio.
- 6.** El método de la reivindicación 1 o 5, en el que el precursor de dióxido de titanio se trata con un agente quelante básico antes de hidrolizar.
- 30 **7.** El método de la reivindicación 6, en el que el agente quelante básico es una dialcanolamina o una trialcanolamina.
- 8.** El método de la reivindicación 6, en el que el agente quelante es trietanolamina.
- 9.** El método de la reivindicación 1, en el que las partículas de dióxido de titanio amorfo tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10 nm, y preferiblemente menos de 5 nm.
- 35 **10.** El método de la reivindicación 1, en el que el agente peptizante orgánico es un mono-, di- o base de trialkilamina.
- 11.** El método de la reivindicación 10, en el que la mono-, di- o trialkilamina comprende un grupo alquilo ramificado.
- 12.** El método de la reivindicación 10, en el que la mono-, di- o trialkilamina se selecciona del grupo que consiste en terc-butilamina, trietilamina, isopropilamina, diisopropiletilamina, isobutilamina e isoamilamina.
- 40 **13.** El método de la reivindicación 1, en el que el agente peptizante orgánico es un ácido carboxílico.
- 14.** El método de la reivindicación 13, en donde el ácido carboxílico es un alfa-hidroxi ácido carboxílico, un ácido beta-hidroxicarboxílico o un ácido alfa-amino carboxílico.
- 50 **15.** El método de la reivindicación 13, en el que el ácido carboxílico se selecciona del grupo que contiene ácido láctico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico y ácido glicólico.
- 16.** El método de la reivindicación 1, que consiste además en ajustar el pH del sol con un ácido o base.

55

60

65