

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 126**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00	(2006.01)	C04B 41/65	(2006.01)
C01G 23/053	(2006.01)	C04B 111/00	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
B01J 37/03	(2006.01)		
B01J 21/06	(2006.01)		
C03C 1/00	(2006.01)		
C03C 17/02	(2006.01)		
C04B 41/00	(2006.01)		
C04B 41/50	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2008 PCT/US2008/074879**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2009 WO09029856**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08799006 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2200742**

54 Título: **Soluciones de dióxido de titanio transparentes estables**

30 Prioridad:

31.08.2007 US 848967

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;
MONK, BILLIEJO, M. y
MCINTYRE, ROBERT**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 679 126 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

Soluciones de dióxido de titanio transparentes estables

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a composiciones para impartir una capa fotocatalítica sobre una superficie. Más específicamente, la invención se refiere a soluciones de nanopartículas de dióxido de titanio que son útiles para proporcionar capas fotocatalíticas transparentes sobre un sustrato que son descontaminantes y autolimpiables.

Antecedentes de la invención

Las propiedades fotocatalíticas del material dióxido de titanio dan como resultado la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción que influyen en la radiación ultravioleta (UV) y la que está cerca de UV. Las parejas reactivas de huecos de electrón que se crean migran a la superficie de las partículas de dióxido de titanio donde los huecos oxidan el agua adsorbida para producir radicales de hidroxilo reactivo y los electrones reducen el oxígeno adsorbido para producir radicales superóxidos, que degradan NO_x y los compuestos orgánicos volátiles (COV) en el aire. En vista de estas propiedades, el dióxido de titanio fotocatalítico se ha empleado en capas y similares para retirar sustancias contaminantes del aire. Tales capas también tienen la ventaja de ser autolimpiables ya que la tierra (grasa, moho, hongos, algas, etc.) también se oxida en la superficie.

En muchas aplicaciones, es deseable que la capa de dióxido de titanio sea transparente con el fin de mantener la apariencia original del sustrato (por ejemplo, azulejo de cerámica, bloque de pavimento, revestimiento, etc.) o su transparencia original (por ejemplo, cristal de ventana, parabrisas de coche, etc.). Las soluciones coloidales de dióxido de titanio han demostrado ser un material precursor útil para formar tales capas transparentes.

Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 6.420.437 de Mori et al., desvela una solución coloidal de dióxido de titanio neutral que tiene alta estabilidad en un rango neutral y que es capaz de formar una capa transparente sin color incluso cuando se seca a temperatura ambiente. La solución se produce mezclando una solución ácida de dióxido de titanio que comprende de 50 a 100 partes por peso de partículas coloidales de dióxido de titanio y de 5 a 50 partes por peso de un agente quelante para iones de titanio con 1 a 50 partes por peso de una sustancia alcalina que comprende al menos uno de los compuestos de metal alcali y compuestos de amina, y opcionalmente ajustar el valor pH de la mezcla líquida hasta 5-10, o ajustar el valor del pH de la mezcla líquida a 6-10, y después aplicar un tratamiento de deionización a la mezcla para cargar así las partículas coloidales de dióxido de titanio con electricidad negativa.

La patente de Estados Unidos N° 6.627.336 de Ohmori et al., describe una dispersión acuosa de partículas de dióxido de titanio, que preferentemente y predominantemente comprenden partículas de óxido de titanio de brookita, que tienen un ion de cloruro, y una base de Brønsted diferente al ion de cloruro, preferentemente ion de nitrato y/o ion de fosfato. La dispersión de óxido de titanio acuosa se prepara con tetracloruro de titanio hidrolizado en presencia al menos de un tipo de ácido Brønsted. Se dice que las películas finas formadas a partir de la dispersión de óxido de titanio muestran buena actividad foto-catalítica, transparencia y adhesión a un material base.

La patente de Estados Unidos N° 6.824.826 de Amadelli et al., se refiere al uso de preparaciones fotocatalíticas de dióxido de titanio coloidal opcionalmente dopadas con un metal elegido de grupos I-VA, y las series de lantánido y actínido de la tabla periódica, para conservar la apariencia original de productos cementosos, de piedra o mármol. La preparación de dióxido de titanio coloidal mediante hidrólisis controlada de isopropóxido de titanio con ácido nítrico se proporciona en el Ejemplo 1 de esa patente.

La publicación de patente de Estados Unidos 2004/0241502 de Chung, Hoon et al., se refiere a un método para fabricar una solución coloidal transparente de dióxido de titanio donde las nanopartículas de dióxido de titanio están dispersas, y una solución coloidal de dióxido de titanio preparada mediante este método. En un método para preparar las soluciones, un compuesto de titanio y un estabilizador se añaden al alcohol, se neutralizan añadiendo una solución básica y después se calientan a una temperatura superior a 75°C o más durante 7 horas. El compuesto de titanio puede ser, entre otros, titanio de tetraisopropanol (isopropóxido de titanio) y entre los numerosos estabilizadores y se dice que el ácido glicólico es adecuado. La solución coloidal de dióxido de titanio preparada mediante el método es estable y transparente. El documento US 6.576.589 B1 desvela un método para preparar un fotocatalizador de dióxido de titanio de tipo anatasa que tiene un tamaño de partícula de nivel nano que incluye añadir un material inicial con base de titanio a un disolvente seleccionado y añadir un catalizador base o ácido a la solución acuosa resultante. Después, la solución acuosa que contiene el catalizador se somete a un tratamiento con calor a aproximadamente 80 +/- 20 °C para activar la peptización preparando de este modo una solución de dióxido de titanio de tipo anatasa. Finalmente, la solución de dióxido de titanio de tipo anatasa se cubre en un soporte para completar la preparación del fotocatalizador. El documento JP 2005-056746 A y JP 2001-206720 A afirman un

método para hacer una solución de óxido de titanio cristalina estable de tipo anatasa mediante tratamiento hidrotermal del gel de hidróxido de titanio, adición de ácido hidroxicarboxílico y un nuevo tratamiento hidrotermal.

A pesar de los avances en la técnica, existe un espacio considerable para mejoras ya que cada una de las soluciones conocidas tiene desventajas. Es por lo tanto un objeto de la invención proporcionar soluciones que comprendan dióxido de titanio fotocatalítico que sean transparentes. Es también un objeto de la invención proporcionar tales soluciones transparentes de dióxido de titanio que sean estables durante un periodo extendido de tiempo. Es un objeto más de la invención proporcionar métodos nuevos para preparar tales soluciones transparentes estables que se implementen fácilmente en una escala comercial.

La exposición anterior se presenta solamente para proporcionar una mejora comprensión de la naturaleza de los problemas a los que se enfrenta la técnica y no deberían interpretarse de ninguna manera como una admisión a la técnica anterior ni la citación de cualquier referencia aquí dada debería interpretarse como una admisión de que tal referencia constituye la "técnica anterior" de la solicitud instantánea.

Resumen de la invención

De acuerdo con los objetivos precedentes y otros, se ha descubierto sorprendentemente que las soluciones de dióxido de titanio, que son estables y transparentes, se forman mediante tratamiento termal de una suspensión de dióxido de titanio amorfo en presencia de ciertos ácidos alfa-hidroxi.

La invención es como la definen las reivindicaciones. En un aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar una solución fotocatalítica transparente de dióxido de titanio que comprende: (i) proporcionar una solución que comprende un compuesto que contiene titanio, por ejemplo, alcóxido de titanio, oxiclورو de titanio, sulfato de titanilo o acetilacetato de titanilo; (ii) precipitar dióxido de titanio hídrico de dicha solución de un compuesto que contiene titanio; (iii) formar una dispersión acuosa del dióxido de titanio hídrico precipitado; y (iv) mezclar la dispersión acuosa en presencia de uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi, por ejemplo, ácido láctico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico, y combinaciones de los mismos, a una temperatura entre 70°C y 150°C en un reactor hidrotermal sellado durante un periodo de tiempo de entre tres horas y 3 días. Mientras se requiere que uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi esté presente durante la etapa de tratamiento termal, se entenderá que pueden introducirse durante cualquiera de las etapas (i)-(iv). Uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi no incluirán ácido glicólico.

La solución resultante de dióxido de titanio es sorprendentemente estable y transparente en el rango de pH de 2 a 12. La solución comprende cristalitas de dióxido de titanio que tiene un tamaño de partícula medio inferior a 10 nm, o entre 1 nm y 10 nm, siendo la mayoría de los cristalitas en forma de anatasa. En una variante, los cristalitas tienen un tamaño de partícula medio de entre 1 nm y 5 nm y/o al menos 90% de los cristalitas tiene la forma de anatasa.

Estos y otros aspectos de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada y las figuras acompañantes.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 compara la actividad fotocatalítica con los contaminantes NO_x durante un tiempo para cuatro capas designadas Muestra A-D formadas a partir de soluciones de los Ejemplos 2, 4, 5 y 8, respectivamente.

Descripción detallada

Todos los términos aquí usados pretenden tener su significado ordinario a menos que se indique lo contrario. El término "solución" se refiere a una suspensión coloidal de partícula. El término "NO_x" se refiere a la especie NO (óxido de nitrógeno) y NO₂ (dióxido de nitrógeno), bien colectivamente o individualmente.

Donde se hace referencia a "retirada" de sustancias contaminantes del aire, se entenderá que incluye la retirada completa o parcial de sustancias contaminantes del aire. Si la retirada es "sustancial" puede determinarse mediante métodos proporcionados en los ejemplos, donde "sustancial" se refiere a la reducción en la concentración total de una cantidad fija de sustancia contaminante dada por al menos aproximadamente 5%, preferentemente al menos aproximadamente 10%, y más preferentemente aproximadamente 15%.

El método para preparar soluciones estables transparentes de dióxido de titanio fotocatalítico coloidal de acuerdo con la invención generalmente comprende: (1) proporcionar una solución de un compuesto que contiene titanio; (2) precipitar dióxido de titanio hídrico amorfo de la solución; (3) dispersar el dióxido de titanio precipitado en agua y mezclar con un agente peptizante a una temperatura de entre 70°C y 150°C durante un periodo de tiempo de entre tres horas y 3 días; donde el agente peptizante comprende un ácido carboxílico alfa-hidroxi; por lo que se proporciona una solución estable transparente que comprende nanopartículas de dióxido de titanio de anatasa que

tienen un tamaño de partícula inferior a o igual a 10 nanómetros (nm) de diámetro, y preferentemente inferior a o igual a 5 nm de diámetro.

5 El compuesto que contiene titanio puede ser cualquier compuesto capaz de formar un precipitado de dióxido de titanio, que incluyen sin limitación, alcóxido de titanio, oxiclورو de titanio, sulfato de titanilo, acetilacetato de titanilo o similares. Los alcóxidos de titanio incluyen, sin limitación, etóxido de titanio, n-propóxido de titanio, isopropóxido de titanio, tert-butóxido de titanio, y n-butóxido de titanio, por nombrar algunos. También se contempla que alcóxidos mezclados pueden ser adecuados. El isopropóxido de titanio es un titanio actualmente el compuesto que contiene titanio preferente de acuerdo con la invención en parte debido a su bajo coste y su facilidad relativa de hidrólisis.

15 La solución del compuesto que contiene titanio puede ser una solución acuosa o puede comprender un disolvente orgánico adecuado como alcohol, por ejemplo, etanol o iso-propanol. No hay esencialmente restricción en la concentración de la solución del compuesto que contiene titanio, aunque es preferentemente adecuadamente concentrada para que la cinética de la precipitación se optimice. La precipitación puede estar afectada por cualquier método adecuado, incluyen sin limitación, hidrólisis, ajuste de pH o desplazamiento de disolvente. El método de precipitación empleado ser determinará en gran medida por la selección del compuesto que contiene titanio. Por ejemplo, la hidrólisis es el método de precipitación preferente donde el compuesto que contiene titanio es un alcóxido de titanio o acetilacetato de titanio. Para oxiclورuros de titanio o sulfato de titanilo, que son solubles en agua, la precipitación se realiza mejor mediante ajuste de pH (por ejemplo, elevando el pH) o añadiendo un disolvente donde el compuesto es esencialmente insoluble, como acetona o alcoholes más altos (“desplazamiento de disolvente”). Por “esencialmente insoluble” se entiende que la solubilidad dl compuesto que contiene titanio es suficientemente baja como para permitir que el dióxido de titanio se precipite de la solución cuando contacta con el segundo disolvente. Por alcoholes “más altos” se entiende que son alcoholes C₅ o superiores, incluyendo, sin limitación, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, etc.

30 El precipitado de dióxido de titanio amorfo hídrico se recoge típicamente mediante filtración y se lava cuidadosamente con agua desionizada antes de la re-dispersión. La torta filtrada lavada y húmeda se vuelve después a dispersar en un volumen de agua desionizada con vigorosa agitación (por ejemplo, mezclando con un vórtice profundo, agitando, etc.). El agua desionizada normalmente, aunque no siempre, comprende un agente peptizante en solución antes de que se forme la dispersión. Ya que el beneficio del agente peptizante se realiza en gran medida durante la posterior etapa de tratamiento termal, no es estrictamente necesario que el agente peptizante esté presente en la solución acuosa antes de que el precipitado se vuelva a dispersar. Más bien el agente peptizante puede también añadirse después de que se haya formado la dispersión, o puede añadirse al precursor de titanio antes de que se realice la precipitación. La cantidad de agua desionizada usada será preferentemente tal que la proporción de peso del compuesto inicial que contiene titanio (por ejemplo, isopropóxido de titanio) con el peso total de la dispersión sea desde aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:10, más típicamente, más típicamente, desde aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:6, y preferentemente desde aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:5.

40 Los agentes peptizantes incluyen ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido carboxílico) que preferentemente tendrá una primera constante de disociación $pK_{a1} \leq 3,5$ a 25°C. Los agentes peptizantes de acuerdo con la invención son ácidos carboxílicos alfa-hidroxi. Los ácidos carboxílicos alfa-hidroxi adecuados comprenderán típicamente uno, dos o tres grupos de ácido carboxílico, e incluirán, sin limitación, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico, por nombrar algunos. También se contempla que las sales de los ácidos anteriores son adecuadas. Las combinaciones de los ácidos anteriores también se contemplan como útiles. En una realización, la solución estará libre de o esencialmente libre de ácido glicólico, cuando este ácido alfa-hidroxi tiene un pK_{a1} de 3,83 a 25°C y es por lo tanto no preferente en la práctica de esta invención. Por “esencialmente libre de” se entiende que el ácido glicólico colectivamente comprende no más del 5% del peso total de agente peptizante, preferentemente menos de aproximadamente 2,5% por peso, y aún más preferentemente, menos de aproximadamente 1% por peso. La cantidad de agente peptizante requerida oscilarán típicamente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 moles por mol de precipitado de TiO₂. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el agente peptizante previene o inhibe floculación y ejerce un efecto quelante en los cristallitos que crecen durante el tratamiento termal para limitar el tamaño del cristallito y proporcionar estabilidad a la solución resultante.

55 La peptización se realiza a una temperatura de 70°C a 150°C (tratamiento termal) durante un periodo de tiempo de 3 horas a 3 días bajo agitación. No es necesario neutralizar la solución antes del tratamiento termal. Por lo tanto, en una realización, la dispersión que comprende el agente peptizante no se somete a la etapa de neutralización, como la adición de una solución básica, antes de o durante el tratamiento termal. Ha resultado ser útil realizar la peptización en un reactor hidrotermal sellado debido a que las sustancias contaminantes aumentan en presión. Los reactores hidrotermales de tipo bomba, como los disponibles en Parr Instruments, han resultado ser útiles para su uso en la reacción hidrotermal. Los reactores de bomba pueden colocarse en un horno de rodillo o similar para proporcionar las condiciones termales y conseguir la agitación.

65 En algunas realizaciones, las soluciones resultantes son estables y transparente esencialmente a cualquier pH (ácido, neutral o básico) y por lo tanto el ajuste de pH no es necesario. Sin embargo, está dentro del alcance de

la invención ajustar opcionalmente el pH cuando se desee. El pH de las soluciones ácidas peptizadas pueden ajustarse mediante la adición de base orgánica o inorgánica, incluyendo sin limitación, tert-butilamina, dietilamina, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de amonio y similares. La transparencia de las soluciones puede observarse visualmente o mediante espectroscopia visible con UV. La estabilidad de las soluciones puede medirse como una función del cambio en la transparencia con el paso del tiempo. Una solución "estable" es aquella que visiblemente no cambia en transparencia durante un periodo de observación de uno, dos o preferentemente tres meses a temperatura ambiente. Es necesario incluir un agente estabilizante, como los descritos en la publicación de patente de Estados Unidos 2004/0241502, para impartir estabilidad a las soluciones de acuerdo con la invención.

El tamaño de partícula y cristalinidad (anatasa/rutilo) pueden determinarse mediante microscopio electrónico de transmisión (MET) u otros medios adecuados. Los cristalitos de dióxido de titanio pueden tener un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 nm. En realizaciones de la invención el tamaño medio de partícula es entre 1 nm y 10 nm, y preferentemente entre 1 y 5 nm. En otras realizaciones, sustancialmente todos los cristalitos de dióxido de titanio tendrán unos tamaños de partícula inferiores a o iguales a 10 nm, y preferentemente inferiores a o iguales a 5 nm. Por "sustancialmente todos" se entiende que el valor D_{90} es inferior a o igual al tamaño indicado, en una base de peso. Las soluciones de dióxido de titanio comprenderán típicamente una mayoría (esto es, >50%) de cristalitos en forma de anatasa, con solamente una minoría de los cristalitos con forma de rutilo. En varias realizaciones, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80% o al menos el 90% de los cristalitos tienen forma de anatasa. En otras realizaciones, las soluciones de dióxido de titanio estarán sustancialmente libres de la forma cristalina de rutilo, lo que significa que menos del 5%, preferentemente menos del 2,5% y más preferentemente menos del 1% del dióxido de titanio tiene forma cristalina de rutilo. En otra realización, el dióxido de titanio tiene 100% forma de anatasa.

Las soluciones comprenderán típicamente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% por peso de dióxido de titanio en base al peso total de la composición. Más típicamente, las soluciones comprenderán desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10% por peso de dióxido de titanio en base al peso total de la composición. Las soluciones muestran una excelente transparencia y estabilidad en un amplio rango de valores pH, que incluyen condiciones ácidas, neutras y básicas. En una realización, las soluciones serán estables y transparente en la totalidad de cada uno de los rangos de pH de 1 a <6; 6-8; y >8 a 13. Además, el pH de las soluciones puede ajustarse de ácido a neutral o básico, y viceversa, sin tener un impacto medible en la transparencia o estabilidad.

Las soluciones de acuerdo con la invención pueden incluir opcionalmente ingredientes adicionales siempre y cuando la adición de tales ingredientes no tenga un impacto negativo medible en la transparencia o estabilidad de la solución. Por ejemplo, se contempla que las soluciones puedan incluir cantidades menores de agentes bactericidas, disolventes orgánicos (por ejemplo, alcoholes), ayudas para formar películas, agentes secuestrantes, ajustadores de pH, etc. En una realización, las soluciones estarán libres de iones metálicos elegidos del grupo I-VA, y las series de lantánido y actínido de la tabla periódica, lo que significa que no se añaden cantidades adicionales de iones metálicos a las soluciones o preparaciones intermedias más allá de cantidades de trazas que están presentes como impurezas en el material de inicio de titanio u otros reactivos.

Mientras las soluciones de acuerdo con la invención son transparentes, también se ha descubierto ventajosamente que las películas formadas de soluciones cuando se aplican a un sustrato son también transparentes. Por lo tanto, se incluye en la invención un método para formar una película o capa transparente fotocatalítica descontaminante y autolimpiable que comprende la aplicación de cualquiera de las soluciones de acuerdo con la invención al sustrato. Las películas se dejan secar hasta que la capa transparente tenga una buena adhesión al sustrato. No hay esencialmente límite en la naturaleza del sustrato. Los sustratos de cemento, metal, vidrio, poliméricos, de madera, cerámicos, de papel, textiles y de cuero también se contemplan como adecuados.

Las soluciones estables transparente encontrarán particular utilidad en cualquier aplicación donde se desea actividad fotocatalítica. Debido a la naturaleza transparente de las soluciones, son idealmente adecuadas para cubrir superficies que son por sí mismas transparentes (por ejemplo, cristal) o para proporcionar una capa que no altere la apariencia del sustrato subyacente. Las aplicaciones notables incluyen, sin limitación, capas fotocatalíticas para descontaminación de aire en superficies de carretera, pavimento y azulejos de cerámica, exteriores de edificios, cristal de ventanas, parabrisas de coche y similares. Las soluciones también encontrarán utilidad en tejidos, muebles, obras de arte, etc., debido a las propiedades autolimpiables que proporcionan productos sin manchas y sin tierra, así como protección UV.

Ejemplo 1

Una solución transparente de dióxido de titanio de acuerdo con la invención se preparó de la siguiente manera. 50g de isopropóxido de titanio (Alfa Aesar, 95%) diluido por 50 g isopropanol se añadió lentamente a 250g de agua desionizada bajo agitación fuerte. Después de la precipitación de dióxido de titanio, la agitación se mantuvo durante aproximadamente 10 minutos más. El precipitado se filtró después y se lavó con 500g de agua desionizada. La torta filtrada lavada y húmeda se volvió a dispersar en agua desionizada hasta un peso total de la dispersión de 250g. Se añadieron 6g de ácido láctico (Alfa Aesar, 85% en agua) a la dispersión y se mezclaron bien. La dispersión

se cargó en reactores hidrotermales de tipo bomba (125 ml de capacidad, Parr Instruments) forrados con copas y tapas de Teflón. Las bombas se colocaron después en un horno de rodillo con una velocidad de rodillo de 25 RPM a una temperatura fijada a 80°C. El tratamiento se mantuvo durante 24 horas. Después la solución se templó a temperatura ambiente, su pH fue 2,3. Se añadió tert-butilamina (Alfa Aesar, 98%) a la solución para ajustar el pH a 7,0. El producto final de solución fue estable y completamente transparente y el examen MET reveló que contenía ≤ 5 nm de nanopartículas TiO_2 cristalinas. La medición de d-espacio en imágenes de MET de alta resolución indicaron que la mayoría de cristallitos eran anatasa (>50%) con rutilo como fase secundaria (<50%).

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó una muestra mediante el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usaron 7,6g de ácido nítrico (69% de peso de solución) como el agente peptizante en lugar de ácido láctico. Después de la peptización, la solución pareció estable, pero tenía una apariencia lechosa, no transparente.

Ejemplo 2

Se usó el procedimiento idéntico al del Ejemplo 1 para preparar una solución transparente de dióxido de titanio de acuerdo con la invención, excepto que se usaron 4,5 g de ácido tartárico (Alfa, Aesar, 99%) en lugar de ácido láctico como el agente peptizante. La solución resultante fue estable y transparente. El examen MET reveló que contenía ≤ 5 nm de nanopartículas TiO_2 . La medición de d-espacio en MET de alta resolución revelaron que la mayoría de cristallitos eran anatasa (>50%) con una fase secundaria desconocida (<50%) lo que demuestra un d-espacio inusualmente grande de $\approx 0,6$ nm.

Ejemplo 3

Se usó el procedimiento idéntico al del Ejemplo 1 para preparar una solución transparente de dióxido de titanio de acuerdo con la invención, excepto que se usaron 10,5g de ácido cítrico en lugar de ácido láctico como el agente peptizante y el tratamiento de peptización se mantuvo durante tres días. La solución resultante fue estable y transparente. El examen MET reveló que contenía ≤ 5 nm de nanopartículas TiO_2 . La medición de d-espacio en MET de alta resolución reveló que la mayoría de cristallitos eran anatasa (>50%) con una fase secundaria desconocida (<50%) lo que demuestra un d-espacio inusualmente grande de $\approx 0,6$ nm.

Ejemplo 4

Se usó el procedimiento idéntico al del Ejemplo 1 para preparar una solución transparente de dióxido de titanio de acuerdo con la invención, excepto que se usaron 4,0g de ácido láctico y la peptización se realizó a 120°C bajo condiciones hidrotermales durante 2 días. La solución ácida se neutralizó a pH 8,0 con tert-butilamina. El producto de solución fue estable y transparente. Las imágenes del MET muestran nanopartículas TiO_2 de 5 nm cristalizadas. La medición de d-espacio en imágenes de MET de alta resolución indicaron que la mayoría de cristallitos eran anatasa (>50%) con rutilo como fase secundaria (<50%).

Ejemplo 5

Se usó el procedimiento idéntico al del Ejemplo 1 para preparar una solución transparente de dióxido de titanio de acuerdo con la invención, excepto que se usaron 6,0g de ácido tartárico y la peptización se realizó a 120°C bajo condiciones hidrotermales durante 2 días. La solución ácida se neutralizó a pH 8,0 con tert-butilamina. El producto de solución fue estable y transparente. Las imágenes del MET muestran nanopartículas TiO_2 de 5 nm cristalizadas. La medición de d-espacio en imágenes de MET de alta resolución reveló que la mayoría de cristallitos eran anatasa (>50%) con una fase secundaria desconocida (<50%) lo que demuestra un d-espacio inusualmente grande de $\approx 0,6$ nm.

Ejemplo 6

Una solución de dióxido de titanio transparente de acuerdo con la invención se preparó de la siguiente manera. 50 g de isopropóxido de titanio se mezclaron con una solución de isopropanol de ácido tartárico (12,5 ácido tartárico en 100 g isopropanol). A esta mezcla se añadieron 125 g de agua desionizada lentamente bajo agitación fuerte. Después de hidrólisis, la agitación se mantuvo durante 15 minutos, después de lo cual el precipitado se separó mediante centrifugación y la capa superior se decantó. La capa sólida húmeda se volvió a dispersar en agua hasta un peso total de 250g. Se cargó en reactores de bomba y se trató en un horno de rodillo a 80°C durante 3 días. La muestra de solución con pH de aproximadamente 2,0 como la preparada se ajustó a pH 8,0 con tert-butilamina. Fue estable y transparente.

Ejemplo 7

Este ejemplo proporciona una preparación a gran escala de la solución del Ejemplo 5. La muestra fue la misma que la usada en el Ejemplo 5, excepto que en lugar de bombas de 125 ml, se usó un reactor hidrotermal de

dos litros equipado con un calentador, un forro de Teflón y un agitador con imán impulsor para la preparación de la muestra. Con este reactor, se obtuvo una muestra de aproximadamente 1,4 kg en cada lote. La apariencia, propiedades y actuación fotocatalítica fueron sustancialmente iguales que las del Ejemplo 5.

5 Ejemplo 8

10 En este ejemplo, se usó oxisulfato de titanio (TiOSO_4) como precursor de TiO_2 y la precipitación de TiO_2 estuvo afectada por el ajuste de pH con una solución de amoníaco. Se añadieron 950g de solución de oxisulfato de titanio en agua (7,9% basado en análisis de TiO_2 , Millennium Inorganic Chemicals) en 25 ml/ml a un matraz de 4 L que contenía 950g de agua desionizada. Simultáneamente, la solución de amoníaco (29%) se añadió al matraz a una velocidad que mantenía el pH de la mezcla de la reacción en aproximadamente 8,0 a lo largo del proceso de precipitación. El precipitado se mezcló durante otros 30 minutos antes de filtrarse y lavarse con 5 L de agua desionizada. El precipitado lavado y húmedo se volvió a dispersar después con agua desionizada para un peso total de la dispersión de aproximadamente 1.400 g. Se añadieron 45 g de ácido tartárico a la dispersión con mezcla y la dispersión se cargó en un reactor hidrotermal de 2 L descrito en el Ejemplo 7. Se trató hidrotermalmente a 120°C durante 2 días. Se obtuvo una solución transparente de TiO_2 con apariencia y propiedades similares a las de la muestra descrita en el Ejemplo 5.

20 Ejemplo 9

25 Para investigar la actividad fotocatalizadora de capas preparadas a partir de soluciones de acuerdo con la invención, las soluciones de los Ejemplos 2, 4, 5 y 8 se depositaron como capas finas sobre sustratos de hormigón (aproximadamente 0,3 ml de solución en un área de 18 cm^2) para dar Muestras A, B, C y D, respectivamente. La actividad contra sustancias contaminantes NO_x bajo radiación UV (2 W/m^2) se midió en varios intervalos durante un periodo de aproximadamente 4.000 horas. La metodología para determinar reducción de NO_x fue sustancialmente como la descrita en la publicación de patente de Estados Unidos 2007/0167551. Como se muestra en la FIG. 1, cada una de las muestras mostró una sustancial actividad fotocatalítica (esto es, superior a aproximadamente 15%), expresada como % de retirada NO_x , durante el periodo de tiempo completo. Es interesante que las muestra A, B y C, que se prepararon mediante hidrólisis de isopropóxido de titanio, mostraron un aumento de % de retirada de NO_x con el paso del tiempo, mientras que la muestra D, que se preparó mediante precipitación inducida por pH de oxisulfato de titanio (TiOSO_4), mostró un % inicial extremadamente alto (por ejemplo, entre aproximadamente 50% y aproximadamente 75%) hasta aproximadamente 1.500 horas con una disminución gradual hasta por debajo de aproximadamente 45% de retirada de NO_x .

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preparar una solución estable transparente de dióxido de titanio fotocatalítico que comprende:
- (i) proporcionar una solución que comprende un compuesto que contiene titanio;
 - (ii) precipitar dióxido de titanio hídrico de dicha solución de un compuesto que contiene titanio;
 - (iii) formar una dispersión acuosa de dicho dióxido de titanio hídrico precipitado;
 - (iv) mezclar dicha dispersión acuosa en presencia de uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi a una temperatura de entre 70°C y 150°C en un reactor hidrotermal sellado durante un periodo de tiempo de entre tres horas y 3 días; con la condición de que dicho uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi esté(n) esencialmente libre(s) de ácido glicólico;
- 10 por lo que se proporciona una solución de dióxido de titanio que es estable y transparente en cualquier pH a lo largo del rango de pH de 2 a 12; comprendiendo dicha solución cristalitas de dióxido de titanio que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 10 nm, teniendo la mayoría de dichos cristalitas forma de anatasa; donde "estable" significa que la solución no cambia visiblemente en transparencia durante un periodo de observación de uno, dos o tres meses a temperatura ambiente,
- 15 donde "esencialmente libre de ácido glicólico" significa que el ácido glicólico colectivamente comprende no más de aproximadamente 5% del peso total de uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, donde dicho compuesto que contiene titanio se selecciona del grupo consistente en alcóxido de titanio, oxiclورو de titanio, sulfato de titanilo y acetilacetionato de titanilo;
- 25 3. El método de la reivindicación 2, donde dicho compuesto que contiene titanio es isopropóxido de titanio.
4. El método de la reivindicación 1, donde dicho uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi incluyen un ácido carboxílico alfa-hidroxi seleccionado del grupo consistente en ácido láctico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico y combinaciones de los mismos.
- 30 5. El método de la reivindicación 4, donde dicho uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi incluyen ácido láctico.
6. El método de la reivindicación 4, donde dicho uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi incluyen ácido tartárico.
- 35 7. El método de la reivindicación 4, donde dicho uno o más ácidos carboxílicos alfa-hidroxi incluyen ácido cítrico.
8. El método de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de neutralizar la solución resultante producida por la etapa (iv) con una base.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, donde dicha solución comprende cristalitas de dióxido de titanio que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 5 nm.
10. El método de la reivindicación 1, donde dicha solución comprende cristalitas de dióxido de titanio, al menos 90% de los cuales tienen forma de anatasa.

45

50

55

60

65

REDUCCION DE NOx FOTOCATALÍTICA (luz uv) DE PELÍCULAS DE
SOLUCIÓN EN HORMIGÓN

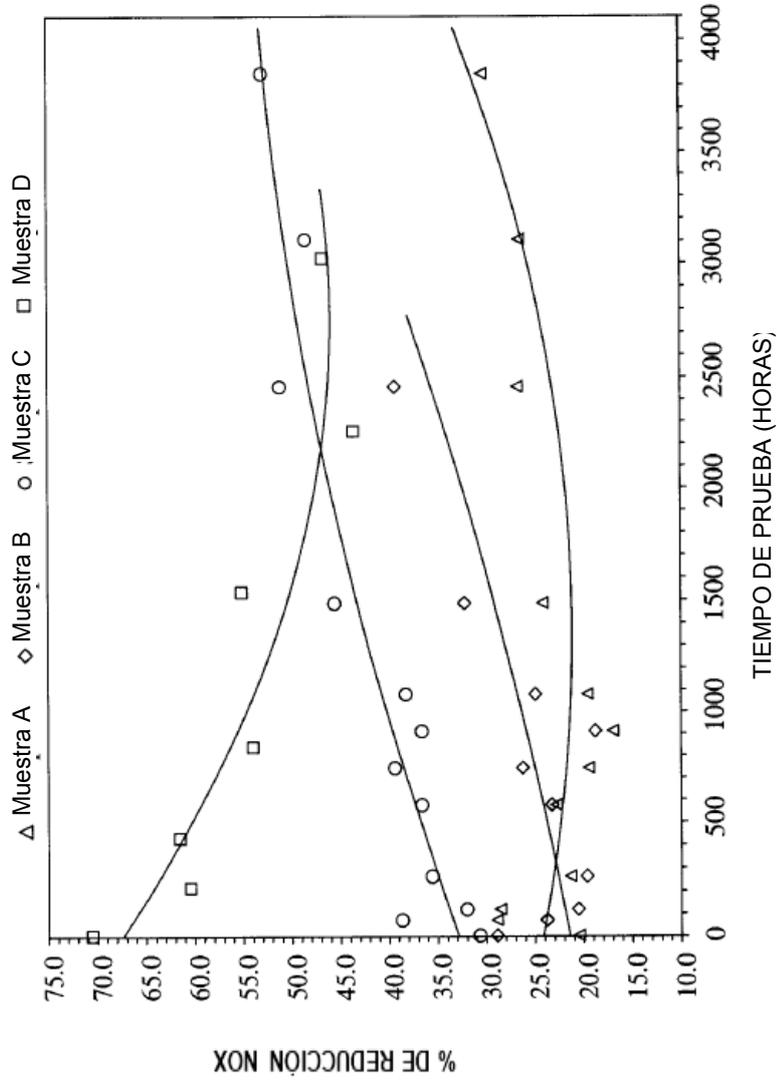


FIGURA 1