



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 369**

51 Int. Cl.:
C01G 23/053 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726249 .1**
96 Fecha de presentación : **29.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1996515**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

54 Título: **Método para la preparación de dispersiones acuosas de TiO₂ en forma de nanopartículas, y dispersiones obtenibles con este método.**

30 Prioridad: **01.02.2006 IT FI06A0030**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2011

73 Titular/es: **COLOROBIA ITALIA S.p.A.**
Via Pietramarina, 53
50053 Sovigliana Vinci, Firenze, IT

72 Inventor/es: **Baldi, Giovanni;**
Bitossi, Marco y
Barzanti, Andrea

74 Agente: **Ruo Null, Alessandro**

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

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere al campo de los métodos para la preparación de compuestos en forma de partículas nanométricas y, en particular, a un método relacionado con una manera de preparar dispersiones de TiO_2 en forma de nanopartículas.

TÉCNICA ANTECEDENTE

[0002] El dióxido de titanio es un pigmento blanco con una capacidad de recubrimiento muy fuerte, usado en particular en pinturas, y en la producción de papel y goma sintética. Entre las aplicaciones más recientes del dióxido de titanio se encuentra el intento de emplear sus actividades fotocatalíticas para el mejor aprovechamiento, en otras palabras, a través de la acción de la luz ultravioleta, usar esta capacidad para generar especies radicales capaces de catalizar la degradación de oxidación de sustancias tóxicas o dañinas, tales como benceno, dioxinas, y otros contaminantes orgánicos, pero también sustancias desagradables o que provocan enfermedades, tales como mohos y bacterias. Estas aplicaciones se emplean, por tanto, en campos ambientales amplios, que van desde la lucha contra los contaminantes a detergentes y productos de esterilización.

[0003] Para estas aplicaciones, el dióxido de titanio se emplea como un recubrimiento sobre las superficies a tratar, para maximizar el efecto fotocatalítico. La forma cristalina del dióxido de titanio llamada "anatasa" es la más popular para este tipo de aplicación porque, además de ser estable químicamente y fácilmente disponible, también posee una actividad fotocatalítica que es mayor que las otras dos formas cristalinas, rutilo y brookita.

[0004] Por otra parte, la superposición del espectro de absorción del dióxido de titanio, incluso en la forma anatasa, sobre el espectro solar, no es muy amplia, y esto da como resultado unos niveles de eficacia fotocatalítica bajos. Por esta razón se han realizado varios intentos de modificar el TiO_2 , por ejemplo, dopándolo con otros metales, o preparando el compuesto en cuestión en forma de nanopartículas; de hecho, esto incrementa el área superficial enormemente y, por tanto, la eficacia fotocatalítica.

[0005] Existen diversos métodos para la preparación de la anatasa de TiO_2 , incluyendo en forma de nanopartícula, que proporcionan TiO_2 en forma de polvo. Para ser adecuado para la preparación de revestimientos fotocatalíticos, este polvo debe dispersarse en un disolvente apropiado y formularse con otros aditivos posibles, para mejorar la adhesión del revestimiento, pero esto provoca la coagulación de las partículas de dióxido de titanio, lo que hace imposible mantener la eficacia fotocatalítica y la actividad del material particulado. Además, tras un periodo de tiempo, las partículas de TiO_2 en estas dispersiones tienden a posarse en el fondo de los recipientes en los que se almacenan, creando problemas de estabilidad durante el almacenamiento.

[0006] Feldmann C. "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY VCH, WIENHEIM, DE, vol. 13, nº 2, febrero 2003 (2003-02), páginas 101-107, describe entre otros suspensiones de partículas de TiO_2 nanométricas en glicol, obtenidas a través del método denominado del polirol, en presencia de una base.

[0007] M. Addamo et al. "Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO_2 catalysts" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, vol. 108, 2 noviembre 2004 (2004-11-02), páginas 3303-3310, análogamente describe, entre otros, la preparación de una suspensión coloidal estable altamente dispersa de hidróxido de titanio mediante hidrólisis de isopropóxido de titanio en una mezcla de etanol, ácido fuerte y agua.

[0008] Además, la solicitud de patente nº FI2004A252 (por el mismo Solicitante) describe un método que permite la preparación de dispersiones de nanopartículas estables de dióxido de titanio en forma de anatasa, en la que el agua y los disolventes complejos adecuados se emplean como disolventes.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0009] Recientemente, el solicitante creó un método para la obtención de nanopartículas de dióxido de titanio en forma de anatasa ya dispersas en agua únicamente, y utilizables directamente para la preparación de revestimientos fotocatalíticos. Las dispersiones obtenidas con el método de acuerdo con la invención no provocó la coagulación de partículas incluso después de un almacenamiento prolongado, permitiendo de este modo la preparación de revestimientos que mantienen la actividad fotocatalítica del material particulado, gracias a la homogeneidad de la dispersión.

[0010] Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es un método para la preparación de dispersiones de nanopartículas de dióxido de titanio en forma de anatasa en agua, en la que un alcóxido de titanio se hace reaccionar con calor en agua, en presencia de un ácido mineral y de un tensioactivo no iónico, y en el que, necesariamente, la disolución se reduce finalmente a un volumen pequeño. Otro objetivo de la invención es el empleo de dispersiones de nanopartículas de dióxido de titanio en forma de anatasa en agua, obtenidas usando este método, además de su uso para la preparación de revestimientos superficiales fotocatalíticos, para la descontaminación fotocatalítica de gases y líquidos, y para la preparación de fórmulas para cosméticos que proporcionan una acción protectora contra los rayos del

sol sobre la piel humana.

[0011] Las características y ventajas de la invención se ilustrarán en detalle en la siguiente descripción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA ADJUNTA

5 **[0012]** La Figura 1 muestra un difractograma del producto en polvo seco, en el que el eje y muestra la intensidad de radiación mientras que el eje x muestra la amplitud del ángulo de incidencia de la radiación. Este análisis demuestra cómo se obtiene dióxido de titanio cristalino en forma de anatasa empleando este método.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 **[0013]** El método de la presente invención es capaz de producir TiO_2 en forma de anatasa directamente en agua, y de obtener una dispersión de partículas de TiO_2 al final del proceso con un tamaño entre 30-50 nm. La medición de las partículas se realizó usando diversos métodos bien conocidos por los expertos en la materia, tales como XRD (difracción de rayos x), FEG-SEM (cañón de emisión de campo - microscopía electrónica de barrido), TEM (microscopía electrónica de transmisión) y DLS (dispersión de luz dinámica). A diferencia de aquellos preparados mediante la dispersión de polvos nanométricos en las mezclas de disolvente o en agua, estas dispersiones no muestran signos de conglomeración o coagulación y precipitación de sólidos, incluso después de periodos prolongados de almacenaje del producto de dispersión.

20 **[0014]** Las ventajas que se alcanzan con dispersiones de este tipo son obvias, y están asociadas con la eficacia fotocatalítica y la uniformidad de los revestimientos que pueden prepararse con dichas dispersiones. El índice de dispersión obtenible con el método de acuerdo con la presente invención, medido con técnicas DLS (dispersión de luz dinámica), es inferior a 0,3 y, de esta manera, la dispersión de acuerdo con la invención difiere de aquellas obtenidas empleando métodos anteriores, que consistían en la preparación de polvo de nanopartículas, dispersado posteriormente en disolvente.

[0015] El alcóxido de titanio empleado como producto de partida en este método puede elegirse del grupo compuesto por metóxido, etóxido, propóxido normal, isopropóxido, butóxido normal, e isobutóxido de titanio.

25 **[0016]** El isopropóxido de titanio es particularmente preferible, ya que es más barato y reacciona mejor en las condiciones empleadas en el presente método.

[0017] Los tensioactivos no iónicos son agentes superficialmente activos, compuestos de una parte apolar y una función polar, éter no ionizable, éster, éter-éster; es particularmente preferible el Triton X-100 (TX-100).

30 **[0018]** El término ácido mineral, de acuerdo con la invención se refiere, por ejemplo, a un ácido elegido del grupo entre el grupo compuesto por: ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico y yoduro de hidrógeno; preferiblemente se emplean ácidos de halógenos, y en particular el ácido clorhídrico.

[0019] La proporción molar de alcoholato de alcóxido de titanio/ácido mineral es entre 0,005 y 15, y preferiblemente entre 5 y 6.

[0020] La temperatura de reacción varía entre 15°C y 95°C, preferiblemente entre 45°C y 55°C.

[0021] Los tiempos de reacción varían entre 12 h y 72 h, y preferiblemente 24 h.

35 **[0022]** Donde sea necesario, cuando se usen preparaciones de revestimiento, las presentes dispersiones pueden formularse, posiblemente, usando aditivos y diluyentes comúnmente empleados en el campo de revestimientos superficiales, tales como agentes de adhesión mejorada o disolventes, tales como agua o etanol por ejemplo, para obtener el nivel de dilución requerida.

40 **[0023]** Por otra parte, cuando se usen para descontaminar productos líquidos o gaseosos, las presentes dispersiones se adsorben respectivamente sobre un soporte de gel de sílice, o sobre algún otro soporte inorgánico adecuado con características adsorbentes, que se sumergen entonces en el líquido, o se sitúan en su estado actual o se diluyen, en recipientes en los que el gas a purificar se hace burbujear a su través para lavarse.

45 **[0024]** Los soportes en cuyas superficies pueden aplicarse los revestimientos preparados con la presente dispersión son muy variados, desde productos de fibra tejida en rollos o ya convertidos en prendas de vestir, hasta productos cerámicos, así como soportes en vidrio, metal, espejo, y materiales similares.

50 **[0025]** La actividad fotocatalítica del revestimiento superficial de acuerdo con la presente invención se explica como un resultado de la exposición del revestimiento en relación a la luz con una longitud de onda adecuada, típicamente inferior a 388 nm, lo que produce una superficie con propiedades a prueba de bacterias, bacteriostáticas y superhidrófilas tras su exposición a luz UV. De hecho, los soportes revestidos con TiO_2 muestran una falta total de capacidad repelente del agua, denominada capacidad superhidrófila, que hace autolimpiables a las superficies tratadas con TiO_2 .

[0026] Además, dado el tamaño extremadamente pequeño de las partículas de TiO_2 , las presentes dispersiones son prácticamente transparentes, dejando el aspecto de la superficie sobre la cual se aplican, totalmente inalterada. Esta transparencia también hace al producto adecuado para su uso en campos cosméticos para la preparación de filtros solares con altos niveles de protección frente a los rayos UV.

5 **[0027]** Una ventaja adicional de las presentes dispersiones, es su comportamiento a altas temperaturas. De hecho, la aplicación del revestimiento superficial sobre soportes cerámicos requiere un procesado a alta temperatura del soporte sobre el que se aplica la dispersión, y las presentes dispersiones mantienen exactamente el mismo aspecto, forma cristalina de anatasa y naturaleza de nanopartícula del revestimiento como antes del proceso de calentamiento.

10 **[0028]** De acuerdo con una realización particular del presente método, el Ti puede doparse con un metal seleccionado de entre la serie de los metales de transición, y en particular Ag, Cu y Ce por medio de la adición de una sal de uno de estos metales a la solución de partida. De esta manera, el método llevará a la formación de una dispersión de TiO_2 dopado con Ag, Cu o Ce, que será capaz de realizar sus actividades catalíticas incluso sin los rayos de luz UV.

[0029] A continuación se proporcionan ciertos ejemplos de la invención, a modo de ilustración, pero no deben considerarse limitantes en caso alguno.

15 **[0030]** Se ponen 5 gramos de HCl concentrado, 7,5 gramos de TX-100, y agua hasta un peso total de 750 gramos, en un reactor de 2 litros calentado mediante un aceite diatérmico que circula por la camisa externa. La temperatura se aumenta hasta 50°C . En este punto se añaden muy rápidamente 50 gramos de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (TIP) y un precipitado de flóculo blanco puede verse inmediatamente.

[0031] Tras 7 horas se forma una solución transparente muy estable.

20 Caracterización

[0032] La caracterización ocurre determinando la concentración del dióxido de titanio presente en la disolución (técnica ICP) y determinando el tamaño de las partículas (técnica DLS).

Concentración: 1,5% en peso de TiO_2

Tamaño: 36,67 nm con un índice de polidispersividad $de=0,282$

25 Ejemplo 2

[0033] Se ponen 5 gramos de HCl concentrado, 7,5 gramos de TX-100, y agua hasta alcanzar un peso total de 750 gramos en un reactor de 2 litros calentado mediante aceite diatérmico que circula por la camisa externa. La temperatura se eleva hasta 50°C . En este punto, se añaden 50 gramos de TIP muy rápidamente y un precipitado de flóculo blanco puede verse inmediatamente.

30 **[0034]** Tras 24 horas se forma una solución transparente muy estable.

Caracterización

[0035]

Concentración: 1,45% en peso de TiO_2

Tamaño: 30,26 nm con un índice de polidispersividad $de=0,216$

35 Ejemplo 3

[0036] Se ponen 500 cc del producto obtenido a través de la síntesis por hidrólisis 02 en el rotavapor y se concentran. El baño se calienta a 40°C y una bomba de vacío que funciona con aceite crea un vacío en el baño.

[0037] Se obtienen 110 cc de disolución.

Caracterización

40 **[0038]**

CONCENTRACIÓN: 6,69% EN PESO DE TiO_2

TAMAÑO: 26,72 nm con un índice de polidispersividad $de=0,269$

Ejemplo 4

45 **[0039]** Se ponen 5 gramos de HCl concentrado, 1,0 gramos de TX-100, y agua hasta completar un peso total de 936 gramos, en un reactor de 2 litros calentado mediante un aceite diatérmico que circula por la camisa externa. La

temperatura se aumenta hasta 50°C.

[0040] En este punto, se añaden muy rápidamente 64 gramos de TIP y un precipitado de flóculo blanco puede verse inmediatamente.

[0041] Tras 24 horas se forma una solución transparente muy estable.

5 Caracterización

[0042]

Concentración: 1,8% en peso de TiO₂

Tamaño: 49,62 nm con un índice de polidispersividad de=0,246

Ejemplo 5

10 **[0043]** Se ponen 5 gramos de HCl, y agua hasta completar un peso total de 936 gramos, en un reactor de 2 litros calentado mediante un aceite diatérmico que circula por la camisa externa. La temperatura se aumenta hasta 50°C. En este momento se añaden muy rápidamente 64 gramos de TIP y un precipitado de flóculo blanco puede verse inmediatamente.

[0044] Tras 24 horas se forma una solución transparente muy estable.

15 Caracterización

[0045]

Concentración: 1,8% en peso de TiO₂

Tamaño: 52,71 nm con un índice de polidispersividad de=0,286

Ejemplo 6

20 Aplicación de la dispersión de nanopartículas de TiO₂ en agua sobre tela

[0046] La suspensión obtenida como se ha descrito en los ejemplos 1 - 5 puede usarse para el tratamiento de telas y para hacer de las mismas absorbentes de radiación ultravioleta que es nociva para la piel, reduciendo de este modo el riesgo de desarrollar un cáncer de piel. Se añaden 15 kg de una solución 0,5 M de acetato sódico y 0,5 kg de Pimasil (resina de siloxano) a 13 kg del producto preparado en agua y concentrado al 6%. El compuesto obtenido se aplica a una tela usando una técnica de relleno seguida de un secado rameuse. La tela así obtenida tiene un valor UPF comparable a 20 veces el valor de una tela no tratada del mismo tipo.

Ejemplo 7

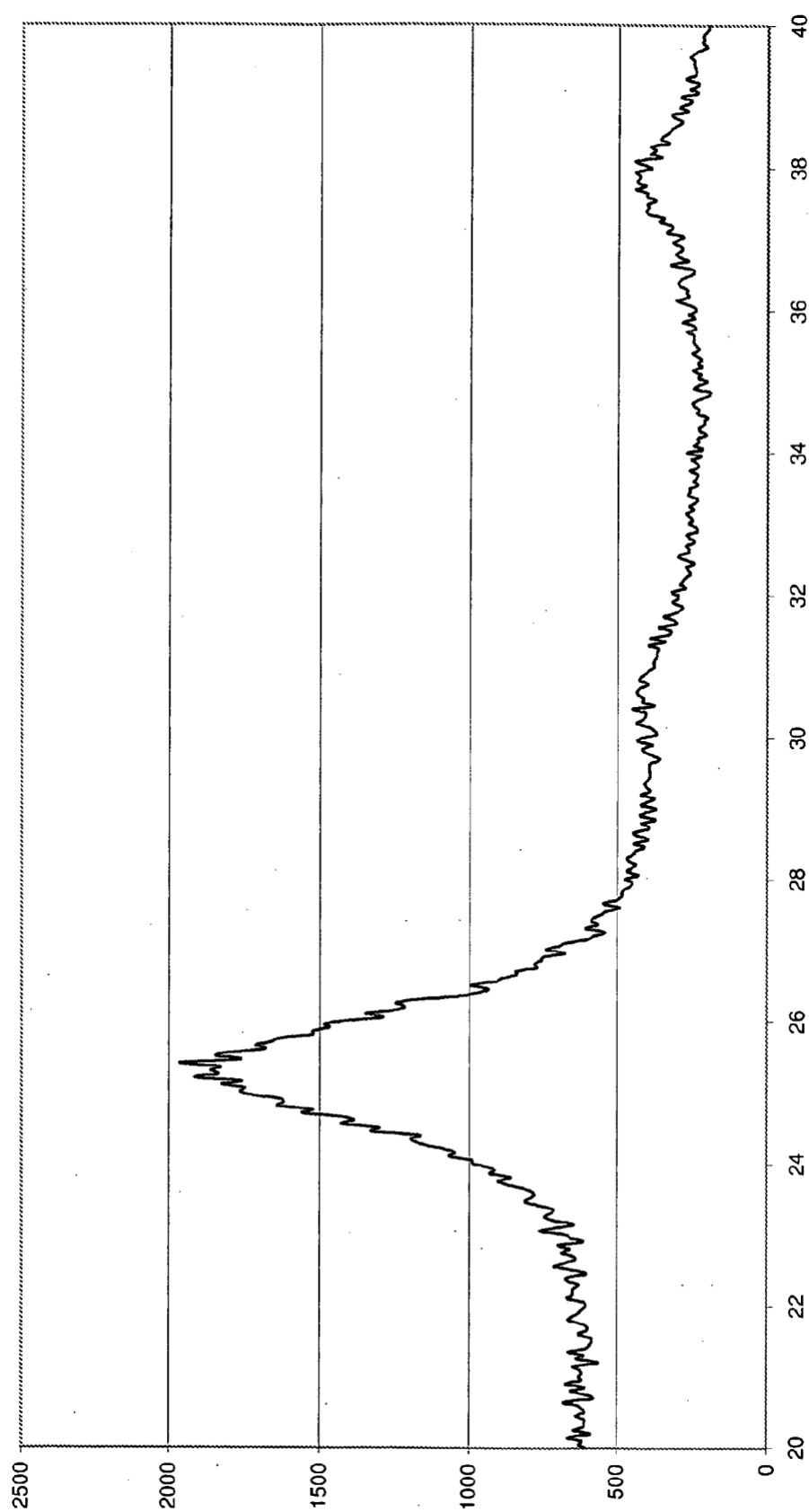
Aplicación de la dispersión de nanopartículas de TiO₂ en agua sobre superficies cerámicas o de vidrio.

30 **[0047]** La suspensión obtenida como se ha descrito en los ejemplos 1 - 5 puede aplicarse a superficies cerámicas o de vidrio (mediante el empleo de un aerógrafo o técnicas de revestimiento por inmersión) en la concentración actual o diluida (con agua o alcohol). La superficie obtenida mantiene sus características iniciales, ya que la capa aplicada es completamente transparente. La superficie adopta todas las funciones con características fotocatalíticas: autolimpieza, resistencia a las bacterias, capacidad degradante de contaminantes orgánicos.

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de dispersiones de nanopartículas de TiO_2 en forma de anatasa, en el que un alcóxido de titanio se hace reaccionar en agua, con aporte de calor, en presencia de ácidos minerales y un tensioactivo no iónico, la solución así obtenida se reduce posiblemente a un volumen pequeño, si es necesario.
- 5 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcóxido de titanio se elige de entre un grupo compuesto por metóxido, etóxido, propóxido normal, isopropóxido, butóxido normal, e isobutóxido de titanio.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio.
4. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3, en el que dicho ácido mineral es un ácido de halógeno.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho ácido de halógeno es HCl.
- 10 6. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, en el que dichos tensioactivos no iónicos poseen la función polar de un tipo éter o éster.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho tensioactivo no iónico es Triton X-100 (TX-100).
8. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 7, en el que la proporción molar alcóxido de titanio/ácido de halógeno es entre 0,005 y 15.
- 15 9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la proporción molar alcóxido de titanio/ácido de halógeno es entre 5 y 6.
10. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 9 en el que la temperatura de reacción está entre 15°C y 95°C , y los tiempos de reacción son entre 12 y 72 horas.
- 20 11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la temperatura de reacción está entre 45°C y 55°C , y el tiempo de reacción es 24 horas.
12. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 11, en el que un sal metálica de Ag, Cu o Ce se añade a la solución que contiene el alcóxido de titanio, el ácido mineral, y el tensioactivo.
13. Dispersiones de nanopartículas de TiO_2 en forma de anatasa en agua, obtenibles empleando el método como se define en las reivindicaciones 1 - 11.
- 25 14. Dispersiones de nanopartículas de TiO_2 en agua, en las que el Ti está dopado con un metal seleccionado entre la serie de los metales de transición, obtenibles usando el método de acuerdo con la reivindicación 12.
15. Dispersiones de acuerdo con la reivindicación 14, en las que dicho metal de transición se selecciona del grupo compuesto por: Ag, Cu y Ce.
- 30 16. Uso de dispersiones de nanopartículas de TiO_2 de acuerdo con las reivindicaciones 13 - 15, para la preparación de revestimientos fotocatalíticos sobre superficies que requieren dicho tratamiento.
17. Uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dichas superficies se seleccionan entre las superficies de tela tejida, metal, cerámica y productos esmaltados.
18. Uso de dispersiones de nanopartículas de TiO_2 de acuerdo con las reivindicaciones 13 - 15, para descontaminación fotocatalítica de gases y líquidos.
- 35 19. Uso de dispersiones de nanopartículas de TiO_2 de acuerdo con las reivindicaciones 13 - 15, para la preparación de cosméticos con una acción protectora para la piel humana contra los rayos del sol.

FIGURA 1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5 **Documentos de patentes citados en la descripción**

- IT FI20040252 A [0008]

Documentos no de patentes citados en la descripción

- Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials. **Feldmann C.** ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. WILEY VCH, February 2003, vol. 13, 101-107 [0006]
- 10 • **M. Addamo et al.** Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO₂ catalysts. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, 02 November 2004, vol. 108, 3303-3310 [0007]