

RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES DOPADOS CON P Y PROCESO DE PREPARACION DE LOS MISMOS

Campo

5 La presente solicitud se relaciona con recubrimientos antimicrobianos para superficies; y más particularmente, con recubrimientos dopados por fósforo los cuales son referidos como “recubrimientos dopados con P” y los cuales son activos en el espectro de luz UV y visible.

10 Antecedentes de la Invención

 Una superficie antimicrobiana es una que presenta un agente antimicrobiano que inhibe o reduce la capacidad de los microorganismos de crecer. Los agentes antimicrobianos son agentes que matan los microorganismos o inhiben su crecimiento. Los agentes antimicrobianos pueden ser clasificados por los
15 microorganismos contra los que ellos actúan. Por ejemplo, los antibacteriales son usados contra bacterias, los antimicóticos son usados contra hongos y los antivirales son usados contra virus.

 Dichas superficies son deseables para prevenir la propagación de infecciones y así, son deseables en aplicaciones de cuidado de la salud tales como
20 hospitales, hospicios, hogares de retiro y clínicas, por ejemplo. Sin embargo, ellos son igualmente deseables en otras aplicaciones incluyendo en el hogar, comunidad, transporte, ambientes de oficinas u otras áreas públicas y privadas.

 Mientras un material puede o no ser inherentemente antimicrobiano, la presente solicitud está dirigida generalmente a superficies las cuales no poseen
25 propiedades antimicrobianas inherentes o suficientes y requieren un tratamiento o recubrimiento superficial para volverse antimicrobianas.

 TiO₂ ha sido extensivamente usado en diferentes aplicaciones fotocatalíticas incluyendo recubrimientos antimicrobianos. Los principales polimorfos fotoactivos

de TiO_2 son anatasa y brookita, donde anatasa es el más eficiente. El efecto fotocatalítico inicia al absorber luz con una energía igual o mayor a la banda del TiO_2 . En consecuencia, los electrones en la valencia son excitados a la banda de conducción, mientras se forman agujeros positivos en la banda de valencia. Estos
5 electrones fotoexcitados y agujeros positivos fotogenerados son responsables de las reacciones fotocatalíticas.

Para hacer fotocatalizadores que responden a la luz visible, es necesario reducir la energía de ancho de banda entre la banda de valencia y la banda de conducción o formar otros niveles de energía entre ellas. No obstante, la banda de
10 TiO_2 (fase de anatasa ≈ 3.2 a 3.3 eV) se encuentra en la región UV del espectro electromagnético, limitando su fotoactivación bajo la luz visible. Esto se ha convertido la fuerza de activación para el desarrollo de varias estrategias en un esfuerzo por modificar el ancho de banda de TiO_2 .

Sintonizar las propiedades eléctricas de TiO_2 se puede realizar en diferentes
15 formas; y el dopaje (incluyendo dopaje por metal o no metal, o co-dopaje) es uno de los acercamientos efectivos para cumplir con este objetivo. El dopaje no metal es uno de los métodos para cambiar la fotoactivación de anatasa TiO_2 en el rango visible. Este grupo de dopantes tiene dos subgrupos, específicamente, catiónicos y aniónicos, con los aniones que reducen el ancho de banda y los cationes inyectan
20 electrones en la banda de conducción y crean niveles de energía intermedios.

El fósforo como dopante permite la posibilidad del dopaje catiónico (P^{5+}) y aniónico (P^{3-}) de anatasa TiO_2 . En el estado pentavalente (P^{5+}), el fósforo puede inducir un cambio azul y aumentar en los portadores libres de carga de películas de TiO_2 dopadas con fósforo.

25 La solicitud de patente internacional No. WO2015/091261, la cual es propiedad del presente solicitante, divulga un proceso para la preparación de un recubrimiento superficial antimicrobiano fotocatalíticamente activo. El proceso mezcla un agente quelante con alcóxido de titanio y ácido fluoroacético, y

posteriormente, adiciona una solución acuosa a la mezcla. La solicitud de patente internacional No. WO2015/091261 divulga un proceso para la preparación de una solución de recubrimiento antimicrobiana, el proceso comprende los pasos de: (i) mezclar un agente quelante con alcóxido de titanio y ácido fluoroacético; y (ii) 5 adicionar una solución acuosa a la mezcla del paso (i).

Se debe entender que en la modalidad preferida divulgada en la solicitud de patente internacional No. WO2015/091261, la solución acuosa solamente comprende agua como solvente. Sin embargo, en una modalidad alterna, la solución acuosa puede también comprender solventes orgánicos tales como alcoholes, 10 incluyendo, pero no limitado a, etanol, metanol o isopropanol, en una cantidad de hasta 80 agua: 20 solvente orgánico. Sin embargo, esta inclusión de un solvente orgánico aumentaría el costo y la “huella de carbono” sería mayor a como es en las modalidades en las cuales la solución acuosa se basa completamente en agua como solvente.

15 Una ventaja del proceso es que permite que un recubrimiento homogéneo delgado se aplique a un sustrato (en este contexto, el término “delgado” significa aproximadamente 20 nm a 200 nm de grosor para una capa simple) y aún suministra acción antimicrobiana efectiva, donde el producto final es transparente al usuario.

La adición de una solución acuosa es contra intuitiva debido a que 20 normalmente la adición de agua causaría que el titanio se precipite. Sin embargo, se ha encontrado que mediante el uso de una relación alta de la solución acuosa a los otros componentes, se evita esa precipitación. El término “relación alta” significa por encima de 50 veces de moles (por ejemplo, se requiere cada 1 mol de precursor de Titania 50 o más veces de mole de solución acuosa). Idealmente, se utiliza entre 25 90 a 200 veces de mole para asegurar la disolución completa (cualquier relación de solvente menor a 50 veces mol no lograría los resultados ventajosos de la presente invención).

En esta descripción, se indica que % en peso (%wt) significa % en peso con relación al peso de la composición total.

El ácido fluoroacético es un ácido corrosivo y, por lo tanto, es ventajoso para suministrar un proceso alternativo para la producción de un recubrimiento antimicrobiano, mientras que retiene todas las ventajas de los recubrimientos antimicrobianos conocidos. La presente solicitud se relaciona con un método para producir un recubrimiento antimicrobiano de titanio dopado con P el cual tiene varias ventajas sobre la tecnología previamente conocida.

Las ventajas de la presente invención resultan de la eliminación de TFA y la inclusión de un ácido fosfórico o derivado del mismo, lo cual a su vez lleva a aspectos mejorados relacionados con el proceso: disminución del costo de producción, aumento en la eficiencia del dopaje, reducción de la acidez debido a que el ácido fosfórico es menos corrosivo a TFA, y, debido a la no volatilidad del ácido fosfórico, la posibilidad de su adición en una etapa posterior en la síntesis, resulta de este modo en la composición y el nivel de dopaje que son personalizables a partir de una solución base estándar. Sorprendentemente, adicionalmente, la fase de anatasa está presente a temperaturas mayores cuando se usa la tecnología novedosa a cuando se usa dopaje con F.

Resumen

En consecuencia, la presente invención suministra un proceso para la preparación de una solución de recubrimiento antimicrobiana, el proceso comprende los pasos de:

- (i) Mezclar un agente quelante con un alcóxido de titanio y un agente de fosforilación; y
- (ii) Adicionar una solución acuosa a la mezcla formada en el paso (i).

La presente invención también suministra un proceso de acuerdo con el proceso anterior, en donde la solución acuosa es adicionada en el paso (i) y el agente de fosforilación es adicionado en el paso (ii).

5 La presente invención también suministra un proceso de acuerdo con el proceso anterior, en donde la solución acuosa y el agente de fosforilación son adicionados en el paso (ii).

La presente invención también suministra un proceso para hacer un polvo antimicrobiano que comprende el paso inicial de preparar una solución de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, evaporar los solventes de la solución y
10 luego recocer el residuo a una temperatura entre 300°C y 1400°C.

La presente invención también suministra un método para preparar una composición de recubrimiento antimicrobiana que comprende el paso de mezclar un polvo antimicrobiano como se prepara el en proceso de la reivindicación 23 con una solución de recubrimiento como se prepara por los procesos anteriores.

15 La presente invención también suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana obtenida por el método anterior, en donde la composición de recubrimiento es activada en luz UV y visible.

La presente invención también suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana obtenida por el método anterior, en donde la composición de
20 recubrimiento exhibe actividad antimicrobiana tanto en la luz visible como en UV y en luz reducida.

La presente invención también suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana obtenida por el método anterior, en donde la composición de recubrimiento es estable a temperaturas de hasta 1400°C.

25 La presente invención también suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana que comprende solución de fósforo hidrolizado.

La presente invención también suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana que comprende un recubrimiento de titanio dopado con fósforo transparente.

5 La presente invención también suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana que comprende acetato de titanilo dopado con fósforo.

La presente invención también suministra un método para recubrir un sustrato, el método comprende los pasos de

- 10 (i) Depositar una solución de recubrimiento antimicrobiana preparada de acuerdo con el proceso descrito anteriormente o una composición de recubrimiento antimicrobiana como se describió anteriormente, sobre un sustrato
- (ii) Secar dicho recubrimiento; y
- (iii) Exponer el sustrato recubierto a una temperatura mayor a 300°C por un periodo de tiempo en el rango de 20 minutos a 30 horas.

15 La presente invención también suministra un sustrato recubierto que comprende un recubrimiento antimicrobiano preparado por el proceso como se describió anteriormente.

Una de las principales ventajas de las soluciones de recubrimiento dopadas con P se basa en el costo de producción final, el cual a su vez afecta los precios del
20 mercado para los clientes.

El precursor P usado durante la producción de solución es no volátil y no oxidante. Esto que el manejo, almacenamiento y aplicación de la solución sea muy sencillo. Además, no se necesita extracción o sistema de filtrado adicional en la línea de producción.

25 El ácido fosfórico es estable, incluso bajo condiciones de exposición térmica.

La fase de anatasa está presente en el sistema en una gran medida incluso a temperaturas tan altas como 1100°C. Esto aumenta las aplicaciones potenciales

del producto, con varios fabricantes que requieren condiciones de fuego a esta temperatura y mayores.

Una primera modalidad de la solicitud suministra un proceso para la preparación de una solución de recubrimiento antimicrobiana que utiliza ácido ortofosfórico.

En un aspecto, las presentes enseñanzas suministran un proceso para la preparación de una solución de recubrimiento antimicrobiana, el proceso comprende los pasos de:

- (i) mezclar un agente quelante con alcóxido de titanio y ácido ortofosfórico; y
- (ii) adicionar una solución acuosa a la mezcla del paso (i).

Se debe entender que en la modalidad preferida, la solución acuosa comprende solamente agua como solvente. Sin embargo, en una modalidad alterna, la solución acuosa también puede comprender solventes orgánicos tales como alcoholes que incluyen, pero no se limitan a, etanol, metanol o isopropanol, en una cantidad de hasta 80:20 de agua a solvente orgánico. Sin embargo, esta inclusión de un solvente orgánico aumentaría la “huella de carbono” y el costo sería mayor a lo que es en las modalidades en las cuales la solución acuosa se basa completamente en agua como solvente.

Una ventaja del proceso de acuerdo con las presentes enseñanzas es que permite que un recubrimiento homogéneo delgado se aplique al sustrato (en este contexto, el término “delgado” significa aproximadamente 20 nm a 200 nm de grosor para una capa simple o múltiples capas) y aún suministra acción antimicrobiana efectiva, donde el producto final es transparente al usuario.

La adición de una solución acuosa es contra intuitiva debido a que normalmente la adición de agua causaría que el dióxido de titanio se precipite. Sin embargo, se ha encontrado que mediante el uso de una relación alta de la solución acuosa a los otros componentes, se evita esa precipitación. El término “relación alta”

significa mayor a 50 veces moles (por ejemplo, para cada 1 mol de precursor de titanio se requieren 50 o más veces de mol de solución acuosa). Idealmente, se utilizan entre 90 y 200 veces de mol para asegurar la disolución completa (cualquier relación de solvente menor a 50 veces de mol no lograría los resultados ventajosos de la presente invención).

En esta descripción, % en peso (%wt) se debe considerar como que significa % en peso con relación al peso de la composición total.

El agente quelante puede ser un ácido carboxílico.

El ácido carboxílico se puede seleccionar del grupo que consiste de ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butanoico y ácido acético.

Preferiblemente, el ácido carboxílico es ácido acético. La forma preferida de ácido acético es ácido acético glacial. Cuando se selecciona el ácido acético como el agente quelante, la forma preferida es ácido acético glacial para prevenir la reacción entre el agua y el alcóxido de titanio antes del paso de adicionar la solución acuosa. La cantidad de ácido acético glacial usado puede estar en el rango de 1 a 40 % en peso; preferiblemente, en el rango de 1 a 20% en peso; y más preferiblemente, en el rango de 2 a 10% en peso; y con el rango de 12 a 18% en peso siendo el óptimo.

El alcóxido de titanio puede ser seleccionado del grupo que consiste de isopropóxido de titanio, etóxido de titanio, metóxido de titanio y butóxido de titanio. El alcóxido de titanio preferido es isopropóxido de titanio, ya que su desempeño ha sido claramente demostrado para suministrar una solución de recubrimiento efectiva.

La cantidad de isopropóxido de titanio usada puede estar en el rango de 4 a 15% en peso, preferiblemente 6 a 12% en peso.

El ácido fosfórico es preferiblemente ácido ortofosfórico. Otros agentes de fosforilación se pueden seleccionar del grupo que consiste de pentóxido de fósforo, fosfato de dihidrógeno de amonio y fosfato de hidrógeno de diamonio.

La cantidad de ácido ortofosfórico usado puede estar en el rango de 0.0001 a 1%, preferiblemente en el rango de 0.0002 a 0.005%.

La cantidad de agua usada puede estar en el rango de 30 a 99.5% en peso, preferiblemente 40 a 99.5 en peso; y más preferiblemente, 50 a 95% en peso (% en peso de agua comparado con el peso de la composición total).

El proceso puede ser llevado a cabo a una temperatura entre 10 y 65°C.

En un aspecto, las presentes enseñanzas suministran un proceso para hacer un polvo antimicrobiano, el proceso comprende el paso inicial de preparar una solución de acuerdo con el proceso descrito acá y luego evaporar los solventes y luego recocer el residuo a una temperatura entre 300°C y 1400°C.

En un aspecto adicional, se suministra un método para preparar un recubrimiento antimicrobiano, el método comprende el paso de mezclar un polvo antimicrobiano como se prepara por el proceso descrito acá, con una composición de recubrimiento.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende una solución acuosa y el método comprende el paso de fosforilar la solución con un agente de fosforilación. El agente de fosforilación se puede seleccionar de un rango que incluye ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo, fosfato de dihidrógeno de amonio y fosfato de hidrógeno de diamonio incluyendo dichos derivados.

Una composición de recubrimiento antimicrobiana activada en luz visible se obtiene mediante el método descrito acá. El recubrimiento descrito acá puede ser utilizado bajo condiciones de luz interior. La composición de recubrimiento antimicrobiana exhibe actividad antimicrobiana bajo la luz visible y en luz reducida. Las composiciones antimicrobianas descritas acá son estables a altas temperaturas. Adecuadamente, la composición de recubrimiento antimicrobiana descrita acá es estable a temperaturas de hasta 1400°C.

Se suministra un método para recubrir un sustrato, el método comprende los pasos de

- (i) depositar una solución de recubrimiento antimicrobiana preparada de acuerdo con el proceso descrito acá o una composición de recubrimiento antimicrobiana descrita acá, sobre un sustrato;
- (ii) secar dicho recubrimiento; y
- 5 (iii) exponer el sustrato recubierto a una temperatura mayor a 300°C por un periodo de tiempo en el rango de 20 minutos a 30 horas.

El sustrato recubierto se puede exponer a una temperatura en el rango de 300°C a 1400°C. Cuando el sustrato es vidrio o material compuesto comparable, la temperatura está preferiblemente en el rango de 350°C a 700°C, más
10 preferiblemente de 450°C a 590°C.

En el caso donde el sustrato es un material cerámico, el tercer paso (iii) puede ser un proceso de cocción. La temperatura puede estar entre 350 y 800°C para un segundo paso de cocción o la temperatura puede ser entre 500 y 1400°C para un proceso de cocción que tiene una cocción simple.

15 Adecuadamente, la composición de acuerdo con las presentes enseñanzas puede ser aplicada en forma líquida a un sustrato para suministrar un recubrimiento.

El recubrimiento líquido puede ser depositado por cualquier método adecuado. Los métodos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, aspersion, inmersión, rodillo, cepillado, electrostático y recubrimiento por centrifugación.

20 Adecuadamente, la presente solicitud suministra una composición de recubrimiento antimicrobiana que comprende acetato de titanilo dopado con fósforo. Ventajosamente, esto puede ser en la forma de un gel o una tableta comprimida la cual se puede empacar y enviar a ubicaciones donde se aplica la composición de recubrimiento. La ventaja se basa en que la composición de recubrimiento puede
25 ser fabricada y empacada para envío en cantidades relativamente pequeñas reduciendo los costos de empaque y envío. Una ventaja adicional es que la vida útil se aumenta efectivamente por al menos varios meses. En la ubicación del

proceso de recubrimiento, se puede adicionar agua como sea requerido. Una vez se adiciona agua, el acetato de titanilo dopado con fósforo es hidrolizado.

En un aspecto adicional, las presentes enseñanzas suministran un sustrato recubierto que comprende un recubrimiento antimicrobiano preparado por el
5 proceso descrito acá o una composición de recubrimiento antimicrobiana descrita acá.

El sustrato se puede seleccionar del grupo que consiste de vidrio y materiales compuestos relacionados, cerámicas, plástico, cemento y arcilla. Cuando el sustrato es vidrio, el vidrio puede ser, por ejemplo, un vidrio químicamente reforzado o vidrio
10 templado. En aplicaciones específicas, el sustrato puede ser un ladrillo de arcilla, un azulejo de cerámica o elemento de uso sanitario.

Breve Descripción de las Figuras

La presente solicitud ahora será descrita con referencia a las figuras adjuntas,
15 en las cuales:

La Figura 1 es un esquemático de actividad fotocatalítica de una superficie de TiO_2 ;

La Figura 2 es un espectro de Raman de KCS 110 a 900°C ;

La Figura 3 es un espectro de Raman de KCS 110 a 950°C ;

20 La Figura 4 es un espectro de escaneo de línea de Raman de KCS 110 a 1000°C ;

La Figura 5 es una imagen de Raman de KCS 110 a 1000°C ;

La Figura 6 es un espectro de Raman de KCS 111 a 700°C ;

La Figura 7 es un espectro de Raman de KCS 111 a 900°C ;

25 La Figura 8 es un espectro de Raman de KCS 111 a 950°C ;

La Figura 9 es espectro de Raman por medio de modo de escaneo de línea de KCS111 a 1000°C ;

La Figura 10 es un micrográfico Óptico (izquierda) y mapas de imagen de Raman de fases de anatasa y rutilo del área de cuadrado rojo escaneado (derecho) de KCS 111 a 1000°C;

La Figura 11 es un espectro de promedio total y mapas de anatasa y rutilo de KCS 111 a 1100°C;

La Figura 12 es un espectro de Raman de KCS 112 a 900°C;

La Figura 13 es un espectro de Raman de KCS 112 a 950°C;

La Figura 14 es un micrográfico óptico, espectro promedio total, y mapas de Raman de fase anatasa, rutilo, EPP de KCS112 a 1000°C;

La Figura 15 es un micrográfico óptico, espectro promedio total y varios mapas de Raman de fases de KCS 112 a 1100°C;

La Figura 16 es un espectro XRD de KCS 110 a 700°C;

La Figura 17 es un espectro XRD de KCS 100 a 900°C;

La Figura 18 es un espectro XRD de KCS 110 a 950°C;

La Figura 19 es un espectro XRD de KCS 110 a 1000°C;

La Figura 20 es un espectro XRD de KCS 110 a 1100°C;

La Figura 21 es un espectro XRD de KCS 111 a 700°C;

La Figura 22 es un espectro XRD de KCS 111 a 900°C;

La Figura 23 es un espectro XRD de KCS 111 a 950°C;

La Figura 24 es un espectro XRD de KCS 111 a 1000°C;

La Figura 25 es un espectro XRD de KCS 111 a 1100°C;

La Figura 26 es un espectro XRD de KCS 112 a 700°C;

La Figura 27 es un espectro XRD de KCS 112 a 900°C;

La Figura 28 es un espectro XRD de KCS 112 a 950°C;

La Figura 29 es un espectro XRD de KCS 112 a 1000°C;

La Figura 30 es un espectro XRD de KCS 112 a 1100°C;

La Figura 31 es un espectro UV de KCS 110 a 700°C;

La Figura 32 es un espectro UV de KCS 110 a 900°C;

La Figura 33 es un espectro UV de KCS 111 a 700°C;

La Figura 34 es un espectro UV de KCS 111 a 900°C;

La Figura 35 es un espectro UV de KCS 112 a 700°C;

La Figura 36 es un espectro UV de KCS 112 a 900°C;

5 La Figura 37 es un espectro UV de KCS 112 a 900°C – intercepto extrapolado del rango de absorción V en el rango visible;

La Figura 38 es un espectro UV de KCS 117 a 700°C; y

La Figura 39 es un espectro UV de KCS 118 a 700°C.

10 **Descripción Detallada de las Figuras**

La presente solicitud suministra una tecnología de procesamiento industrialmente viable a base de agua y ambientalmente benigna para la producción de soluciones de recubrimiento antimicrobianas.

15 La solución de recubrimiento antimicrobiana dopada con P descrita acá es amigable con el medio ambiente, lo cual es altamente deseable. La solución usada es a base de agua y el agente de dopaje de fósforo es más ambientalmente amigable en comparación con su contraparte corrosiva, el ácido trifluoroacético.

20 Se seleccionó ácido ortofosfórico como la fuente de fósforo preferida, ya que es fácilmente disponible en alta pureza, es no tóxico, no volátil, relativamente económico y como un ácido, no introduce ningún catión que no esté presente ya en la solución. La fuente de fósforo, tal como ácido ortofosfórico, es adecuada para uso en el proceso y puede ser usada en concentraciones relativamente bajas (en el rango de 0.0001 a 1% en peso), dado que las pérdidas por evaporación antes de la cocción serán mínimas.

25 La presente invención ahora se describirá con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales se suministran a modo de ejemplo únicamente.

Cantidades de dopaje con P

Lote	Volumen de OPA adicionado (ml)	(dopaje x)	OPA %v/v
KCS110	0.057	1	0.0004
KCS111	0.14	2.46	0.0009
KCS112	0.5	8.77	0.0033
KCS117	0.14	2.46	0.0009
KCS118	0.14	2.46	0.0009

Tabla 1. Cantidades de dopaje con P.

La formulación puede opcionalmente incluir un agente dispersante, para aumentar la estabilidad de la dispersión de dióxido de titanio, sobre y por encima de lo logrado por la repulsión de doble capa iónica que resulta de la adsorción de los ácidos disociados. Dicho agente de dispersión debe ser idealmente adicionado a la formulación después que la hidrólisis esté completa. Agentes de dispersión adecuados incluyen compuestos orgánicos tales como alcanos y oligómeros de alcano modificados con múltiples grupos de ácido carboxílico, grupos amino y alcoholes en cadenas laterales. Ejemplos de agentes de dispersión adecuados incluyen Disperbyk 180, Disperbyk 2060, Disperbyk 2061, Disperbyk 2062, Disperbyk 2080, Disperbyk 2081 y Disperbyk 2205.

Los cinco ejemplos, registrados como KCS110, KCS111, KCS112, KCS 117 y KCS 118, se prepararon de la siguiente forma:

Ejemplo 1

Los Ejemplos 1 a 3 describen una modalidad de la invención en donde el orden de adición es el siguiente:

- a) tetraisopropóxido
- b) ácido acético glacial
- c) ácido ortofosfórico (acuoso) y finalmente
- d) agua desionizada.

En una modalidad alterna, se puede adicionar un agente de dispersión después de la adición de agua desionizada.

KCS110:

1. 10 mL de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) se ubicaron en un vaso de polipropileno.
- 5 2. 19.2 mL de ácido acético glacial se adicionaron mientras se agitó.
3. 0.057 ml de 86% de ácido ortofosfórico (acuoso) se adicionaron mientras se agitó.
4. 120 mL de agua desionizada fueron adicionados mientras se agitaba y la mezcla se agitó por 40 minutos adicionales, para formar una solución
- 10 incolora, ligeramente brumosa, la cual luego fue embotellada.

Ejemplo 2

KCS111:

1. 10 mL de TTIP se ubicaron en un vaso de polipropileno.
- 15 2. 19.2 mL de ácido acético glacial se adicionaron mientras se agitó.
3. 0.14 ml de 86% de ácido ortofosfórico (acuoso) se adicionaron mientras se agitó. Se empezó a formar una pequeña cantidad de precipitado blanco.
4. 120 mL de agua desionizada fueron adicionados mientras se agitaba y la
- 20 mezcla se agitó por 40 minutos adicionales. Se formó una solución con una apariencia blanca lechosa translúcida y el precipitado previamente formado se redispersó, lo cual luego se embotelló.

Ejemplo 3

25 **KCS112:**

1. 10 mL de TTIP se ubicaron en un vaso de polipropileno.
2. 19.2 mL de ácido acético glacial se adicionaron mientras se agitó.

3. 0.5 ml de 86% de ácido ortofosfórico (acuoso) se adicionaron mientras se agitó. Se empezó a formar una gran cantidad de precipitado blanco mayor al caso de KCS111.

5 4. 120 mL de agua desionizada fueron adicionados mientras se agitaba y la mezcla se agitó por 40 minutos adicionales. Se formó una solución con una apariencia blanca lechosa translúcida, la cual era más densa en color que KCS111, la cual luego fue embotellada.

Ejemplo 4

10 El ejemplo 4 describe una modalidad alterna, en donde el orden de adición de los reactivos es el siguiente:

a) TTIP

b) Ácido acético glacial

c) Agua desionizada

15 d) Ácido ortofosfórico (acuoso)

Un agente dispersante se puede adicionar después de la adición de ácido ortofosfórico.

KCS117:

20 Se puede adicionar ácido ortofosfórico después de la adición del agua desionizada a la mezcla de ácido acético glacial/TTIP.

1. 10 mL de TTIP se ubicaron en un vaso de polipropileno.

2. 19.2 mL de ácido acético glacial se adicionaron mientras se agitó.

25 3. 120 mL de agua desionizada fueron adicionados mientras se agitaba y la mezcla se agitó por 20 minutos. Se formó una solución con una apariencia blanca lechosa translúcida.

4. 0.14 ml de 86% de ácido ortofosfórico (acuoso) se adicionaron mientras se agitó. Se empezó a formar una pequeña cantidad de precipitado

blanco. La solución se agitó por 40 minutos adicionales y este precipitado fue redispersado.

Ejemplo 5

5 El ejemplo 4 describe una modalidad alterna, en donde el orden de adición de los reactivos es el siguiente:

- a) TTIP
- b) Ácido acético glacial
- c) Ácido ortofosfórico (acuoso) disuelto en agua desionizada

10 Un agente dispersante se puede adicionar después de la adición de ácido ortofosfórico.

KCS118:

15 Se puede adicionar ácido ortofosfórico al mismo tiempo de la adición del agua desionizada a la mezcla de ácido acético glacial/TTIP.

1. 10 mL de TTIP se ubicaron en un vaso de polipropileno.
2. 19.2 mL de ácido acético glacial se adicionaron mientras se agitó y la mezcla se agitó por 20 minutos.
3. 0.14 ml de 86% de ácido ortofosfórico (acuoso) se disolvieron en 120 mL
20 de agua desionizada. Esta solución se adicionó a la mezcla de TTIP y ácido acético glacial mientras se agitó y la mezcla se agitó por 40 minutos.
Se formó una solución con una apariencia blanca lechosa translúcida.

Resultados de prueba antimicrobiana

25 El propósito de la prueba antimicrobiana era determinar la actividad antibacterial de un material fotocatalítico aplicado a azulejos de cerámica contra *Staphylococcus aureus* después de 6 de expuesto a luz con respecto a ISO 27227:2009.

18 azulejos de cerámica recubiertos con KCS116 y 26 azulejos de cerámica sin recubrir se enviaron a un tercero independiente para pruebas por parte de Kastus Technologies. 6 azulejos de cerámica recubiertos y 9 sin recubrir fueron seleccionados aleatoriamente para prueba.

El número de bacterias viables recuperadas de los azulejos en t = 0 y después de 6 horas de exposición a condiciones de UV u oscuras se expresan como unidades de formación de colonia por ml (cfu/ml). El valor de actividad antibacterial fotocatalítica después de irradiación (RL) y la actividad antibacterial fotocatalítica que incluye cualquier efecto en la oscuridad (ΔR) se calculan a partir de los valores logarítmicos para bacteria viable (cfu/ml) de acuerdo con las fórmulas en ISO 27447: 2009. Estos resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Resumen de Resultados para <i>Staphylococcus aureus</i>				
Muestra	Exposición de Muestra	Tiempo de Contacto		Valores Log
		0 Hrs	6 Hrs	Log ₁₀
KCS116 recubierto	UV 0.25mW/cm ²	3.88E+05	3.33E+01	0.47
KCS116 recubierto	Oscuro	3.88E+05	1.69E+05	5.12
Control sin recubrir	UV 0.25mW/cm ²	3.88E+05	9.67E+04	4.93
Control sin recubrir	Oscuro	3.88E+05	1.04E+05	5.01

Tabla 2. Prueba antimicrobiana de muestras recubiertas y sin recubrir

Se puede ver a partir de los resultados indicados en la Tabla 2 que hay una reducción significativa en el número de unidades formadoras de colonia después de la exposición a UV observado con relación a la muestra recubierta con la formulación en comparación con el control.

Los valores de registro de la Tabla 2 fueron usados para calcular RL y ΔR , donde la actividad antibacterial fotocatalítica RL = 3.46 y la actividad antibacterial fotocatalítica incluyendo cualquier efecto en la oscuridad ΔR = 3.67.

Preparación de Muestra

La estructura de cristal, composición de fase, y ancho de banda de la solución dopada con P fueron determinados por espectroscopía de Raman, difracción de rayos X, y espectroscopía UV-Vis después de calentar a 700°C, 900°C, 950°C, 1000°C y 1100°C.

5 Se prepararon polvos a partir de cada solución al calentar muestras de aproximadamente 20 mL a 200°C sobre una placa caliente. El residuo seco luego fue calentado a una tasa de 10°C por minuto a la temperatura objetivo, se mantuvo por 1 hora y luego se dejó enfriar naturalmente a temperatura ambiente.

10 **Análisis y Resultados:**

Espectroscopía de Raman

Como se indicó en los antecedentes, con el fin que una superficie de TiO₂ sea fotocatalítica, esta debe estar en la fase Anatasa o Brookita (más comúnmente Anatasa). Por lo tanto, el factor que limita el rango de temperatura para cocción de una solución de TiO₂, es la temperatura a la cual aún tendrá suficiente Anatasa presente para ser un fotocatalizador funcional. Esta transición de Anatasa a Rutilo también depende del tiempo, sin embargo, si el tiempo se mantiene constante a lo largo de todos los controles de calidad, entonces se puede realizar una comparación entre las capacidades de las soluciones dopadas con F y dopadas con P para mantener la Anatasa a altas temperaturas.

Muestras de los diferentes niveles de dopaje con P se convirtieron en forma de polvo por calcinación a varias temperaturas. Estas muestras luego fueron examinadas por Espectroscopía de Raman para determinar la presencia de Anatasa, Rutilo y Brookita en ellas.

25 Las mediciones de Raman fueron llevadas a cabo usando un láser con longitud de onda de excitación de 532 nm (profundidad de muestra de 700 a 800 nm). Los espectros fueron grabados en dos modos, específicamente escaneo de línea y escaneo de imagen. En el modo de escaneo de línea, se midieron 30 puntos

a lo largo de una línea con tiempo de integración de 15s a lo largo de varias áreas del espécimen en polvo. Para imagen de Raman, se sacó el promedio de 3600 espectros en las áreas seleccionadas a lo largo de la muestra. Este muestreo de Raman exhaustivo aseguró que los espectros obtenidos fueran representativos de las características de la muestra en polvo.

Resumen de los Resultados de Raman

Para referencia, la posición pico de Raman de tres polimorfos de TiO₂ naturales ha sido tabulada y se muestra en la Tabla 3. Se nota que en cada fase de cristal, hay un fuerte pico de Raman el cual indica la presencia de esa fase de cristal de TiO₂ en la muestra. Si se observa ese pico, entonces otros picos pueden ser asignados como corresponde; de lo contrario, asignar picos desconocidos que aparecen en los números de onda cercanos a los valores mostrados en la tabla 3 a una fase de cristal de Titania particular es incorrecto.

Tabla 3. Posiciones pico de Raman de polimorfo natural de TiO₂

Anatasa	Rutilo	Brookita
		127, fuerte, A _{1g} 133, débil, B _{1g}
144, muy fuerte, E _g	143, débil, B _{1g}	
		153, muy fuerte, A _{1g} 159, desnivel, B _{1g} 172, desnivel, B _{3g}
197, débil, E _g		194, débil, A _{1g}
		215, débil, B _{1g}
	235, medio amplio, banda de combinación	
		247, medio, A _{1g} 254, débil, B _{2g}

	273, desnivel	287, débil, B _{3g}
320, muy débil, banda de combinación	320, débil, 2ª otra banda	320, débil, B _{1g}
		329, débil, B _{2g}
	357, débil, 2ª otra banda	
		366, débil, B _{2g}
399, medio, B _{1g}		395, desnivel, B _{2g}
		412, débil, A _{1g} 415, débil, B _{1g}
	447, fuerte, E _g	452, débil, B _{3g}
		463, débil, B _{2g} 476, débil, B _{3g} 497, débil, A _{1g} 502, débil, B _{1g}
516, medio, A _{1g} y B _{1g}		
	612, fuerte, A _{1g}	545, débil, B _{3g} 584, débil, B _{2g} 618, débil, B _{3g}
639, medio, E _g		640, fuerte, A _{1g}
695, muy débil, banda de combinación 796, débil, B _{1g} armónico		
	826, débil, B _{2g}	

El espectro de Raman de la Figura 2 fue grabado a partir de una muestra cocida a 900°C. La banda de Raman más prominente es el pico a 143.2 cm⁻¹ que se asigna confidencialmente al modo Raman E_g de Anatasa. El otro pico de Raman

observado en el espectro también es asignado a varios otros modos de Raman de Anatasa que aparecen con menos intensidad.

El espectro de la Figura 3 fue grabado a partir de una muestra cocida a 950°C pero enfriada en un horno con tasa de enfriamiento más rápida en comparación con el espécimen anterior. La **A** se refiere a Anatasa y **R** denota fase Rutilo en el espectro. Se puede notar que la tasa de enfriamiento más rápida resulta en fracción mayor de Rutilo, lo cual puede ser debido al hecho que la Anatasa es una estructura alargada, de modo que los átomos necesitan más tiempo para difusión a lo largo del eje c del cristal.

La Figura 4 muestra un espectro de escaneo de línea tomado en promedio en 30 puntos de adquisición de datos, mostrando bandas similares al espectro anterior. Se puede notar que incluso a 1000°C todavía hay Anatasa detectable en el espécimen. Para analizar más la distribución de anatasa y su fracción, se llevó a cabo imagen de Raman cuyos resultados se muestran en la Figura 5. Los resultados confirman que la Anatasa está presente en cantidades satisfactorias sobre la superficie.

La Figura 6 muestra el espectro promedio de escaneo de línea del espécimen cocido a 700°C. Como se espera, los únicos picos de Raman detectables son relacionados con la fase de Anatasa, que comprende **100%** del espécimen.

La Figura 7 muestra el espectro de escaneo de línea de Raman promedio de 900°C, que claramente muestra la presencia de fase de Anatasa en el espécimen. Los picos muy débiles casi despreciables a $\sim 796\text{ cm}^{-1}$ y $\text{cm}^{-1} > 100$ se atribuyen a las fases de fosfato de titanio.

La Figura 8 muestra el espectro de Raman de muestra a 950°C en promedio sobre 30 puntos en un escaneo de línea. El espectro consiste únicamente de picos Anatasa, lo que implica naturaleza de una fase de esta muestra.

La Figura 9 muestra el espectro promedio de espécimen a 1000°C, mostrando una naturaleza de fase mixta. Los picos medios y fuertes son asignados

como (de izquierda a derecha): 143.1 a Anatasa, 234.9 a Rutilo, 447.7 a Rutilo, 611.3 a Rutilo. Los picos a 720 y ~ 1036 son atribuidos a fases de fosfato de titanio.

La Figura 10 muestra la imagen microscópica óptica (izquierda) y el área escaneada (cuadrado rojo) y los correspondientes mapas de imagen de Raman de las fases de Anatasa y Rutilo.

La Figura 11 muestra la imagen microscopia óptica, espectro promedio total, y los correspondientes mapas de Anatasa y Rutilo del cuadro rojo marcado en la imagen verde. Estos resultados sugieren que incluso a temperaturas tan altas como 1100°C , aún hay una cantidad notable de Anatasa presente en el espécimen.

La Figura 12 muestra el espectro de Raman de la muestra promediada sobre 30 puntos de adquisición de escaneo de línea. El espectro consiste de picos de Anatasa representativos fuertes y algunos picos débiles a números de onda $> 1000\text{ cm}^{-1}$ los cuales son asignados a fases de fosfato de Ti. El mismo comportamiento se observó en el caso del espécimen cocido a 950°C (ver la Figura 13).

La Figura 14 muestra los resultados de imagen de Raman de la muestra de 1000°C . El punto principal a notar es la señal de Anatasa fuerte y la fase de pirofosfato de titanilo (TPP). Esto implica que un mayor contenido de P en la solución resulta en la estabilización de Anatasa, mientras que la fracción de la fase de TPP también aumenta.

La Figura 15 muestra los resultados de imagen de Raman de la muestra cocida a 1100°C . Aunque el Rutilo hace la fase de matriz del espécimen, es interesante ver que la Anatasa aún está presente a dicha temperatura alta. Una diferencia a notar es la intensidad de la fase TPP que ha aumentado en esta muestra, posiblemente debido al mayor ingreso de energía en el sistema para superar la barrera de energía necesaria para formar fases TPP. Dado que el TPP puede actuar por sí solo como fotocatalizador, se espera que el desempeño fotocatalítico total del sistema mejore.

Resultados de Difractometría de Rayos X (XRD):

KCS110

KCS110 consistía completamente de anatasa a 700°C (Figura 16) y 900°C (Figura 17), mientras que a 950°C (Figure 18), la mayoría de fase fue rutilo. Una pequeña cantidad de anatasa estaba presente a 1000°C (Figura 19) y a 1100°C (Figura 20), la única fase detectada fue rutilo. La resolución de pico aumentó entre 700°C y 900°C. No es claro si esto se debió a la eliminación de una pequeña cantidad de material amorfo residual, o la propagación de pico reducida causada por el crecimiento de grano.

KCS111

Como se presentó en el caso de KCS110, KCS111 estaba compuesto completamente de anatasa a 700°C (Figura 21) y 900°C (Figura 22), pero a 950°C (Figura 23) la anatasa permaneció como el principal componente, con únicamente una pequeña proporción de rutilo, en aproximadamente la proporción inversa a la vista en KCS110. Después de calentar a 1000°C (Figura 24), sólo una pequeña fracción de anatasa permanece y a 1100°C (Figura 25), la muestra es completamente rutilo.

KCS112

Después de calentar a 700°C (Figura 26), KCS112 parece estar compuesto de anatasa, pero el espectro muestra sustancialmente más propagación de pico que en el caso de KCS110 o KCS111. Después de calentar a 900°C (Figura 27), asociado con la estructura de anatasa se definen más claramente, pero una segunda fase está claramente presente. Aún no se ha establecido si esto es un óxido de fósforo, o un fosfato de titanio. A 950°C (Figura 28), el espectro continúa evolucionando, con picos consistentes con una composición que contiene por lo menos tres fases, anatasa, rutilo y la tercera fase que aparece a 900°C.

A 1000°C (Figura 29), el espectro es demasiado complejo. Una multitud de picos, varios de los cuales no estaban presentes a 950°C, indica que así como el rutilo y una pequeña fracción de anatasa, hay por lo menos otras dos fases presentes. Dada la composición del polvo, es razonable indicar que estos son una mezcla de fosfatos de titanio. Después de calentar a 1100°C (Figura 30), el espectro es más simple de nuevo, con picos que indican que la muestra contiene únicamente rutilo y uno o más fosfatos de titanio, distinto de la fase que se formó a 900°C.

Espectroscopía Visible en UV y cálculos de espacio de banda

Se prepararon muestras para espectroscopía visible en UV, al mezclar aproximadamente 1% de los polvos calcinados a 700°C y 900°C en bromuro de potasio seco, moliendo a un polvo fino y presionando en discos en un molde de bolas de 13 mm. Los espectros (Figuras 31 a 37) fueron recolectados en modo de transmisión sobre un rango de 600 nm a 250 nm, usando un espectrofotómetro Shimadzu 1800. Los espectros fueron ilustrados como una función de la absorbencia contra la longitud de onda y las energías de espacio de banda fueron calculadas al ajustar las tangentes a la parte de alta transparencia del espectro en longitudes de onda visibles y el rango sobre el cual el material se sometió a transición de transparente a opaco. La longitud de onda λ , en la intersección de las dos tangentes fue tomada como el comienzo de la transición de transparente a opaco y la energía de espacio de banda calculada a partir de la fórmula $e = hc/\lambda$, donde $1236 = hc$.

Los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación.

Temp. (°C)	KCS110		KCS111		KCS112		KCS117		KCS118	
	Longitud de onda de borde	Energía de espacio	Longitud de onda de borde	Energía de espacio	Longitud de onda de borde	Energía de espacio	Longitud de onda de borde	Energía de espacio	Longitud de onda de borde	Energía de espacio

	de absorción nm	de banda eV	de absorción nm	de banda eV	de absorción nm	de banda eV	de absorción nm	de banda eV	de absorción nm	de banda eV
700°C	397.88	3.11	397.03	3.11	396.28	3.12	394.38	3.13	385.01	3.21
900°C	397.73	3.11	393.05	3.15	364.05	3.40				
*KCS112 mostró un espectro en el cual la absorbancia aumentó por aproximadamente 0.4 sobre un rango de 20 nm, luego continuó a aumentar levemente y gradualmente en el rango UV. Este valor es el intercepto extrapolado de este rango de absorción de UV en el rango visible					*428.77	*2.89				

Tabla 4. Espectroscopía Visible en UV y cálculos de espacio de banda

Las palabras comprende/que comprende cuando se usan en esta descripción son para especificar la presencia de características, enteros, pasos o componentes definidos pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, enteros, pasos, combinaciones o grupos de los mismos adicionales.

5