

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2010 (17.06.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/066640 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C01G 9/02 (2006.01) *C09C 1/04* (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01) *C09C 1/36* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/066351
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
3. Dezember 2009 (03.12.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08171437.0 12. Dezember 2008 (12.12.2008) EP
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; ., 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KARPOV, Andrey** [RU/DE]; G5, 11-12, 68159 Mannheim (DE). **HIBST, Hartmut** [DE/DE]; Branichstr. 23, 69198 Schriesheim (DE). **ELING, Berend** [DE/DE]; Vandsburger Weg 45, 49448 Lemförde (DE). **DUWENHORST, Jörn** [DE/DE]; Untere Bergstr. 26, 49448 Lemförde (DE). **RIGGS, Richard** [GB/DE]; Holzstr. 7, 68159 Mannheim (DE). **TRAUT, Alexander** [DE/DE]; Fröhlichstr. 71, 68169 Mannheim (DE). **KUJAT, Christof** [DE/DE]; Hermann-Ehlers-Str. 23 a, 67434 Neustadt (DE). **RÖGER, Cornelia** [DE/DE]; Kastanienweg 49-51, 68723 Schwetzingen (DE). **KRAUSCHE, Christian** [DE/CH]; Haselgass 40, CH-8455 Rüdlingen (CH).
- (74) **Anwalt:** **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann LLP, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2010/066640 A1

(54) **Title:** SILANE-MODIFIED NANOPARTICLES MADE OF METAL OXIDES

(54) **Bezeichnung:** SILAN-MODIFIZIERTE NANOPARTIKEL AUS METALLOXIDEN

(57) **Abstract:** The invention relates to improved metal oxide nanoparticles, particularly zinc oxides, that are modified with silanes. The particles thus obtained are suitable for improved UV protection of polymers.

(57) **Zusammenfassung:** Verbesserte Metalloxidnanopartikel, insbesondere Zinkoxide werden mit Silanen modifiziert. Die so erhaltenen Partikel eignen sich für einen verbesserten UV-Schutz von Polymeren.

Silan-modifizierte Nanopartikel aus Metalloxiden

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft funktionalisierte Metalloxidteilchen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist bereits bekannt, polymere Werkstoffe wie zum Beispiel Polyurethane oder Reak-
tionsharze mit Stabilisatoren zu versehen, um beispielsweise den UV-Schutz zu ver-
10 bessern. Beispielsweise ist es bekannt, zur Verbesserung des UV-Schutzes Zinkoxid-
teilchen einzuarbeiten. Gemäß der WO 03/053398 soll nanopartikuläres Zinkoxid mit
einer Beschichtung aus einer Oligo- oder Polyethylenglykolsäure einen verbesserten
UV-Schutz bieten. Gemäß WO 2004/052327 A2 soll mit einer organischen Säure ober-
flächenmodifiziertes nanopartikuläres Zinkoxid einen verbesserten UV-Schutz bei-
15 spielsweise in kosmetischen Mitteln bieten.

Gemäß WO 2004/111136 A1 wird nanopartikuläres Zinkoxid mit einer ungesättigten
organischen Säure oberflächenmodifiziert und beispielsweise als UV-Lichtschutzfilter
verwendet. Aus der WO 2007/048570 A2 ist bekannt, zweischichtig oberflächenmodifi-
20 ziertes nanopartikuläres Zinkoxid beispielsweise in Sonnenschutzmitteln zu verwen-
den.

Die mit Säuren funktionalisierten ZnO-Teilchen haben den Nachteil, dass Säuregrup-
pen mit der ZnO-Oberfläche unter Bildung von Metallcarboxylaten reagieren, die von
25 der Oberfläche abgetragen werden. Dadurch wird ein effektiver UV-Schutz pro einge-
setztes Zn reduziert. Darüber hinaus können Verunreinigungen an Zn-carboxylaten
negative Auswirkungen in den späteren Anwendungen aufweisen (z. B. sie können als
Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen wirken).

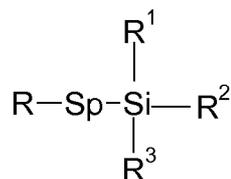
30 Gemäß EP 1 146 069 B1 sollen spezielle Mehrschichten-Aufbauten, bestehend aus
mindestens einer ZnO-haltigen Schicht und mindestens eine abriebfesten Schicht ver-
besserte Eigenschaften haben, wobei oberflächenmodifiziertes nanokristallines Zink-
oxid eingesetzt wird. Für die ZnO-Oberflächenfunktionalisierung wird beispielsweise 3-
Glycidyoxypropyltrimethoxysilan eingesetzt unter Erhalt einer farblos-milchige Disper-
35 sion/Emulsion. Diese Trübung ist in einer Reihe von Anwendungen von einem Nach-
teil, insbesondere wenn eine hohe Transparenz erwünscht ist. Gemäß
DE 10 2005 010 320 B4 werden ZnO-Partikel in polar-protischen Lösungsmitteln
dispergiert und mit Alkoxyalkylsilanen behandelt und anschließend mit einer UV-
Strahlung behandelt. Die funktionalisierten ZnO-Partikel sollen verbesserte Eigenschaf-
40 ten in der heterogenen Katalyse und in der Photovoltaik aufweisen. Diese Funktionali-

sierung weist jedoch den Nachteil auf, dass dabei relativ energieaufwendige UV-Strahlung erforderlich ist. Gemäß WO 2007/043496 A1 werden ZnO-Nanopartikel mit Thiolen oder Silanen modifiziert und sollen einen exzellenten UV-Schutz bieten. Als Silan wurde dabei im Beispiel 3 Phenyltrimethoxysilan eingesetzt. Die funktionalisierten ZnO-Partikel konnten nur nach einem langfristigen Energieeintrag dispergiert werden, bildeten jedoch keine stabilen Suspensionen in Methanol. Somit sind derartige funktionalisierte ZnO-Partikel nur eingeschränkt einsetzbar. Darüber hinaus besteht bei den silanfunktionalisierten ZnO-Partikel gemäß EP 1 146 069 B1, DE 10 2005 010 320 B4 oder WO 2007/043496 A1 die Gefahr einer Zersetzung der Polymermatrix durch den photokatalytischen Effekt von ZnO.

Gemäß WO 2007/134712 werden Nanopartikel durch Umsetzung von Precursoren mit Siloxy-Verbindungen erhalten. Die Nanopartikel enthalten vorzugsweise eine SiO₂-Beschichtung und/oder weitere Funktionalisierung, unter anderem organofunktionelle Silane. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass dabei zur Herstellung von Nanopartikeln relativ teure Basen eingesetzt werden. Gemäß WO 2007/059842 A2 werden amphiphile Silane zur Oberflächenmodifizierung von Partikeln, insbesondere Nanopartikeln, unter anderem von Oxiden bzw. Hydroxiden von Titan, Zink, Cer, die optional mit Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium eingesetzt. Diese amphiphilen Silane haben den Nachteil, daß sie mindestens eine reaktive Gruppe aufweisen.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, verbesserte Nanopartikeln zur Verfügung zu stellen, die in verschiedenen Lösungsmittel redispergierbar sind und darüber hinaus noch bevorzugt eine geschlossene Si, Al, bzw. Zr und C-haltige Umhüllung aufweisen und somit hervorragend als UV-Schutzmittel für Polymere, Lacke, Anstriche oder Beschichtungen geeignet sind.

Die Erfindung betrifft mit einer Verbindung F funktionalisierte Metalloxydteilchen, die eine mittlere Partikelgröße, gemessen nach der dynamischen Lichtstreuung(DLS)-Methode im Nanobereich, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 80 nm, insbesondere 10 nm bis 50 nm aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Metalloxydteilchen Zink, Titan oder Cer oder ein Gemisch daraus ist und F folgender Formel entspricht:



35

worin bedeuten

	R	$R^{10}O(CH_2CR^{11}R^{12}O)_p$ mit
	p	Null oder eine ganze Zahl, insbesondere 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 5 bis 15, wobei die mit p indizierten Gruppen aus Resten mit unterschiedlichen Bedeutungen für R^{11} und R^{12} zusammengesetzt sein können
5	R^{10}	C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl; Wasserstoff
	$R^{11}; R^{12}$	gleich oder verschieden, mit den Bedeutungen H, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl
10	R^1, R^2, R^3	gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkoxy, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyloxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy; Acyloxy, insbesondere Acetoxy; Amino; Halogen, insbesondere Cl, wobei mindestens eine der Gruppen R^1, R^2, R^3 hydrolysierbar ist und insbesondere Methoxy oder Ethoxy ist.
	Sp	$(CH_2)_q$
15	q	eine ganze Zahl, insbesondere 1-10, vorzugsweise 1-3.

Unter Funktionalisierung wird verstanden, dass die Metalloxidteilchen mit der Verbindung F in Wechselwirkung treten. Dieses kann je nach Art der Verbindung F und den Bedingungen beispielsweise in Form einer Adsorption, einer koordinativen Bindung oder einer chemischen Bindung erfolgen.

Der Begriff „Metalloxidteilchen“ bezieht sich auf Teilchen, die im Wesentlichen aus Metalloxid bestehen, wobei diese Teilchen, abhängig von den jeweiligen Umgebungsbedingungen auch Hydroxidgruppen an ihrer Oberfläche aufweisen können, wie dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt ist (Dissertation, B. Rohe, „Synthese, Charakterisierung und Applikationen von unbeschichteten, silan-beschichteten und UV-modifizierten Nano-Zinkoxiden“, Universität Duisburg-Essen, 2005, S. 49, 90). In einer Ausführungsform handelt es sich daher bei den ZnO-Teilchen um ZnO/Zinkhydroxid/Zinkoxid-Hydrat-Teilchen. Darüber hinaus können sich beispielsweise abhängig von der Natur der eingesetzten Metall-Vorstufe Fragmente bzw. Produkte der Metall-Vorstufe auf der Metalloxid-Oberfläche befinden, beispielsweise Acetat-Gruppen im Falle des Einsatzes von $Zn(OAc)_2$ bzw. $Zn(OAc)_2$ -Dihydrat zur Herstellung von Zinkoxid.

Zur Bestimmung der Teilchengröße von nanopartikulären Metalloxidteilchen stehen dem Fachmann eine Reihe verschiedener Methoden zur Verfügung, die von der Zusammensetzung der Teilchen abhängen und teilweise voneinander abweichende Resultate bezüglich der Teilchengröße liefern können. Beispielsweise kann die primäre Teilchengröße durch Messungen mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) bestimmt werden. Bei einer ideal kugelförmigen Gestalt der Nanopartikel würde

die Teilchengröße dem Teilchendurchmesser entsprechen. Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt die Bestimmung durch dynamische Lichtstreuung (DLS).

Die Metalloxydteilchen FM können mit Fremdatomen dotiert werden, beispielsweise mit Metallatomen, insbesondere mit Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{5+} , Ta^{5+} , La^{3+} , Y^{3+} , vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 20000 ppm, besonders bevorzugt von 100 bis 10000 ppm (ppm bezieht sich auf Zahl der Fremdatome bezogen auf Zahl der Hauptmetalle (Zn, Ti, Ce oder ihre sowohl mechanische Mischungen als auch chemische Mischoxide). Die Dotierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z. B. gemäß dem aus der DE 10 2006 035 136 A1 bekannten Verfahren der Verdüsung entsprechender Metallverbindungen unter Bildung eines Aerosols, Umsetzung bei geeigneten Temperaturen mit Sauerstoff und Aufarbeitung oder gemäß [Optical Materials, 2007, 30, S. 314 – 317] durch eine Co-Fällung und eine anschließende thermische Behandlung von Lösungen enthaltend Metalloxyd-Vorstufen und Dotierungsmetall-Vorstufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht die Verbindung F der oben angegebenen Formel mit der Maßgabe, dass bedeuten:

20 q: 3 und/oder
 R^{31} , R^{32} , R^{33} : gleich oder verschieden, jeweils eine Alkoxygruppe, insbesondere Methoxy oder Ethoxy und/oder
 R: $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CHR}^{11})_p$, wobei R^{11} H, CH_3 oder C_2H_5 und p eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, wobei Kombinationen der bevorzugten
 25 Ausführungsformen möglich sind.

Besonders bevorzugte modifizierende Verbindungen F entsprechen folgender Formel
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$, $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}]_2[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 30 worin Et jeweils Ethyl und Me Methyl bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten Metalloxydteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass

- 35 i) Metalloxydteilchen in einem Lösungsmittel mit einer funktionalisierenden Verbindung F in Verbindung gebracht werden, wobei F die oben angegebene Bedeutung hat
 ii) die Metalloxydteilchen mit F umgesetzt werden, ggf. in Gegenwart von Wasser und ggf. einer Base

- iii) ggf. Beschichtung durch Zugabe vorzugsweise eines Polysiloxans oder von Wasserglas
- iv) ggf. Entfernung von Lösungsmitteln und weiteren Hilfsstoffen

5 Die Funktionalisierung kann in an sich bekannter Weise, z. B. entsprechend der WO 2007/011980 A2, durchgeführt werden. In einer Ausführungsform werden die Metalloxydteilchen in Pulverform mit der Verbindung F in Kontakt gebracht. In einer anderen Ausführungsform wird die funktionalisierende Verbindung F in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und in dieser Form mit den Metalloxydteilchen in trockener Form
10 oder in dispergierter Form in Kontakt gebracht. Zur Funktionalisierung werden die Metalloxydteilchen und die funktionalisierende Verbindung F in geeigneten Mischapparaturen gemischt, wobei die Anwendung hoher Scherkräfte bevorzugt wird. In einer weiteren Ausführungsform werden Metalloxydteilchen und funktionalisierende Verbindung F durch Schütteln oder Rühren in Kontakt gebracht.

15

Die bei der Funktionalisierung verwendeten Lösungsmittel sind in einer bevorzugten Ausführungsform gute Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel haben eine Dielektrizitätskonstante größer als 5, bevorzugt größer 10. Als besonders bevorzugte polare Lösungsmittel werden Wasser, Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-
20 Propanol, Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, oder ihre Mischungen eingesetzt. Die Umsetzung kann in einer Ausführungsform in Gegenwart einer Base (beispielsweise einer wässrigen oder alkoholischen Ammoniaklösung), einer Säure (beispielsweise Salzsäure) oder wenigstens eines Katalysators (beispielsweise Organotitanverbindungen, z. B. Tetrabutyltitanat oder Organozinnverbindungen z. B. Dibutylzinn-dilaurat)
25 erfolgen, die die Hydrolyse bzw. Kondensation von F begünstigen. Die Metalloxydteilchen können mit der Verbindung F allein oder mit einer Mischung aus der Verbindung F in Kombination mit weiteren üblichen Oberflächenfunktionalisierungsmitteln funktionalisiert werden.

30 Üblicherweise werden, bezogen auf das Metalloxyd, 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% der Komponente F verwendet. Die Umsetzung ii) erfolgt vorzugsweise bei 5 bis 100°C, insbesondere 40 bis 70°C innerhalb von vorzugsweise 6 Minuten bis 300 Stunden, insbesondere bis 72 Stunden.

35 Die unter iv) angegebenen Lösungsmittel und Nebenprodukte können z. B. durch Destillation, Filtration (z. B. durch Nano-, Ultra- oder Mikro-Cross-Filtration), Zentrifugation oder Abdekantieren entfernt bzw. gegen andere Lösungsmittel ausgetauscht werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Metalloxydteilchen weiterhin eine amorphe Siliciumsauerstoff- Aluminiumsauerstoff- oder Zirkoniumsauerstoff-

40

stoff-haltige Schicht bzw. ihre Kombination oder Mischungen, bevorzugt eine amorphe SiO_2 -, Al_2O_3 - oder ZrO_2 -haltige Schicht oder ihre Mischungen, die in Schritt iii) aufgebracht werden.

- 5 Die Beschichtungen können teilweise Hydrat- oder Hydroxydgruppen enthalten. Solche Beschichtungen sind dem Fachmann generell bekannt (siehe z. B. US-A-2 885 366, DE-A-159 29 51, US-A-4 447 270, EP 449 888 B1) und sind beispielsweise durch Abscheiden von hydrolysierbaren Si-, Al- bzw. Zr-haltigen Vorstufen erhältlich. Beispielsweise werden dazu Silicate, Aluminate oder Zirconate (z. B. Natrium Silikat, Natrium
- 10 Aluminat oder Natrium Zirconat) oder ihre Mischungen eingesetzt. Ferner können Säuren (z. B. zur SiO_2 -haltigen Beschichtung - Kieselsäuren (z. B. die Orthokieselsäure H_4SiO_4 , oder ihre Kondensationsprodukte z. B. Dikieselsäure $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ oder Polykieselsäuren; zur ZrO_2 -haltigen Beschichtung – z. B. Metazirconiumsäure H_2ZrO_3 oder Orthozirconiumsäure H_4ZrO_4) oder Hydroxide (z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$) verwendet werden. Darüber
- 15 hinaus können metallorganische Vorstufen von Si, Al bzw. Zr oder ihre Mischungen eingesetzt werden, die bei der Hydrolyse SiO_2 -, Al_2O_3 - bzw. ZrO_2 oder ihre Hydrate bzw. Oxyhydroxide produzieren. Solche Vorstufen sind dem Fachmann bekannt. Zur Herstellung einer SiO_2 -haltigen Schicht werden beispielsweise Tetraalkoxysilane ($\text{Si}(\text{OR})_4$, z. B. Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan) eingesetzt. Zur Herstellung einer
- 20 Al_2O_3 -haltigen Schicht werden beispielsweise Al-Alkoholate (z. B. Aluminiumisopropylat, Aluminiumisobutylat) eingesetzt. Zur Herstellung einer ZrO_2 -haltigen Schicht werden beispielsweise Zr-Alkoholate (z. B. Zirkoniumisopropylat, Zirkonium-n-butylat, Zirkoniumisobutylat) eingesetzt.
- 25 Bevorzugt wird auf die funktionalisierte Metalloxydteilchen eine SiO_2 -haltige Schicht aufgebracht. Die SiO_2 -Beschichtung der Metalloxydteilchen kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann eine SiO_2 -haltige Schicht gemäß

30 EP-A 988853 auf den Metalloxydteilchen dadurch erhalten werden, dass die Teilchen in beliebiger Reihenfolge mit Kieselsäure, Wasser, einem Alkali und einem organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, vorzugsweise bei einer Siliciumkonzentration von 0,0001 bis 5 mol pro Liter und einem Verhältnis Wasser zu organischem Lösungsmittel von 0,1 zu 10, insbesondere 0,1 zu 5.

35 Eine derartige kieselsäurehaltige Zusammensetzung kann beispielsweise erhalten werden durch Einwirkung von Wasser, einem Alkali und einem organischen Lösungsmittel auf Tetraalkoxysilane. In einer anderen Ausführungsform kann die Kieselsäure erhalten werden durch Einwirkung von Wasseralkali und einem organischen Lösungsmittel auf Siliciumtetrahalogenide und anschließender Hydrolyse. Als Alkali werden bei

40

der Herstellung der Kieselsäure insbesondere Ammoniak, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxidcarbonate oder organische Amine verwendet. Die zur Kieselsäureherstellung verwendeten organischen Lösungsmittel sind vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und Pentanol, Etherketone, wobei Ethanol besonders bevorzugt ist.

5 Die SiO₂-haltige Schicht kann in einer Ausführungsform dadurch erhalten werden, dass die Metalloxidteilchen in die Kieselsäure-enthaltende Zusammensetzung eingetaucht werden. Die Temperatur zur Abscheidung der SiO₂-haltigen Schicht ist nicht kritisch, in einer bevorzugten Ausführungsform liegt sie zwischen 10 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 50°C. Der bevorzugte pH-Wert hängt von dem zu beschichtenden

10 Material ab. Im Falle von ZnO liegt der pH-Wert vorzugsweise zwischen 7 und 11.

Die SiO₂-Beschichtung von Metalloxidteilchen kann zum Beispiel durch Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen gemäß WO02/22098-A durchgeführt werden. Das Abscheiden des Polysiloxans kann vor, während oder nach der Funktionalisierung stattfinden.

15 Bevorzugte Polysiloxane entsprechen folgender Formel



20 worin

R²⁰ ein Kohlenwasserstoffrest ist, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 5 Kohlenstoffatomen.

25 Bevorzugte derartige Polysiloxane sind Pentamethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetrakispropoxysilan und Tetra-n-butoxysilan.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die funktionalisierenden Verbindungen F bzw. zur SiO₂-Beschichtung verwendete Tetraalkoxysilane präkondensiert.

30 Eine derartige Präkondensation kann vor/während und nach der Funktionalisierung der Metalloxidteilchen stattfinden. Eine Präkondensation ist in einer Ausführungsform der Erfindung möglich durch Einführung geeigneter Substituenten in die Silane.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bildet die Funktionalisierung durch

35 Reaktion der Metalloxidteilchen mit der Verbindung F zusammen mit der SiO₂-haltigen Schicht eine geschlossene Si-C-haltige Schicht um die erfindungsgemäßen Metalloxidpartikel. Unter einer Si-C-haltigen Schicht wird hierbei verstanden, dass Silizium und Kohlenstoff jeweils gleichmäßig verteilt das Metalloxidteilchen einhüllen. Diese geschlossene Schicht ist mittels TEM und EDXS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) messbar und nachweisbar.

40

- Der Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten SiO₂-Beschichtung besteht darin, dass solche Partikel beim Entfernen von Lösungsmitteln nicht auf eine mittlere Partikelgröße kleiner 50 nm gemessen nach DLS redispergiert werden können. Die geschlossene erfindungsgemäße Si-C-haltige Schicht vereinigt Vorteile einer Silan-
- 5 funktionalisierung und einer SiO₂-Beschichtung. Die erfindungsgemäße UV-absorbierende Partikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie sowohl in verschiedenen Lösungsmitteln redispergiert werden können als auch einen geringeren photokatalytischen Effekt aufweisen.
- 10 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von UV-absorbierenden Metalloxydteilchen, die in Lösungsmittel auf eine mittlere Teilchengröße kleiner 50 nm gemessen mittels DLS redispergierbar sind und eine Si-C-haltige Schicht gemessen nach TEM und EDXS aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 i) Metalloxydteilchen in einem oder mehreren Lösungsmittel mit wenigstens einer Verbindung F der oben angegebenen Formel in Verbindung gebracht werden
- ii) die Metalloxydteilchen mit der Verbindung F umgesetzt werden, ggf. in Gegenwart von Wasser und ggf. einer Base, so dass dabei eine Suspension
- 20 mit einer mittleren Teilchengröße im Nanobereich, vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 80 nm, insbesondere 10 nm bis 50 nm gemessen nach DLS entsteht
- iii) eine SiO₂-haltige Beschichtung durch Zugabe eines Organosilans (u.a. Polysiloxans) enthaltend ausschließlich hydrolysierbare Gruppe oder von Wasserglas oder Kieselsäure folgt und dabei die mittlere Partikelgröße
- 25 im Nanobereich, vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 80 nm, insbesondere 10 nm bis 50 nm gemessen nach DLS liegt
- iv) ggf. Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe entfernt werden.
- 30 UV-absorbierende Partikel mit einer geschlossenen Si-C-haltigen Schicht, die in verschiedenen Lösungsmitteln auf eine mittlere Partikelgröße (Vol.-%) kleiner 80 nm bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung redispergierbar sind, sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.
- 35 Die Erfindung betrifft weiterhin Dispersionen von UV-absorbierenden Partikeln in Lösungsmitteln hergestellt nach diesem Verfahren.
- Die Erfindung betrifft weiterhin Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen Metalloxydteilchen als disperse Phase, vorzugsweise in Lösungsmitteln als kontinuierlicher
- 40 Phase. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch können z. B. H₂O, Alkohole (z. B.

aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder aromatische Alkohole wie z. B. Benzylalkohol), Ether (z. B. Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Propylenglycolmethyletheracetat), Ketone (z. B. Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon,), Amide (z. B. Dimethylformamid, *N*-Methyl-2-pyrrolidon) oder Kohlenwasserstoffe (z. B. n-Hexan, Cyclohexan, Toluol, Xylol) sein.

Der Feststoffgehalt erfindungsgemäßer Dispersionen beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 99,9 bevorzugt 1 bis 70, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können weitere Effektstoffe in Form von dispergierten Partikeln (z. B. SiO₂, ZrO₂), bzw. löslichen Molekülen (z. B. UV-Absorber, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Antibeschlagmittel, Gleitmittel, Antiblockiermittel, organische Farbstoffe, IR-Farbstoffe, Fluoreszenzfarbstoffe, Aufheller, Antistatikmittel, Biozide, Nukleierungsmittel, Herbizide, Fungizide oder Pestizide, Radikalfänger) enthalten.

Auch Abmischungen der modifizierten Dispersionen bzw. trockener Rückstände mit weiteren wertvollen Additivmaterialien wie z. B. Lösungen organischer UV-Absorber oder Stabilisatoren, Flammschutzmitteln sind denkbar. Darüber hinaus können modifizierte Oxidteilchen auch vor der Anwendung auf einen Träger (z. B. Polymerkugeln) aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Metalloxidteilchen eignen sich in Form einer Dispersion oder als Pulver insbesondere zum UV-Schutz von Polymeren. In einer Ausführungsform sind die funktionalisierten Metalloxidteilchen in Polymeren selbst enthalten und schützen diesen vor der UV-Strahlung. In einer anderen Ausführungsform sind die funktionalisierten Metalloxidteilchen in einem Polymerfilm oder in einer Lack-schicht enthalten, die wiederum als UV-Schutz für andere Materialien eingesetzt werden können.

Polymere, in welche die erfindungsgemäßen Metalloxidteilchen besonders gut eingearbeitet werden können, sind insbesondere Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polystyrol, Polymethylmethacrylat sowie Copolymere und Blends der Polymere.

Die erfindungsgemäßen Metalloxidteilchen können zum UV-Schutz in an sich bekannter Weise in ein Polymer eingebracht werden, beispielsweise mit einem Extruder oder Knetter. In einer anderen Ausführungsform kann es sich bei den Polymeren auch um Dispersionen der Polymere handeln, wie beispielsweise bei Lacken oder Lackzuberei-

tungen. In diesem Fall kann die Einarbeitung durch an sich übliche Mischvorgänge erfolgen.

5 Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen funktionalisierten Metalloxidteilchen und diese enthaltende Dispersionen insbesondere auch zur Beschichtung von Oberflächen, zum Beispiel aus Holz, Kunststoffen, Fasern oder Glas sowie für Lacke, Anstriche und Beschichtungen.

10 Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Metalloxidteilchen und Dispersionen auch zum Einsatz als UV Schutz in kosmetischen Zubereitungen und Sonnenschutzmitteln. Hierbei können sie vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, eingesetzt werden.

Beispiele

15

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Messungen werden mit einem Gerät von Fa. Malvern Instruments bei Raumtemperatur durchgeführt. Die mittlere Partikelgröße wird nach dem Volumenanteil bestimmt.

20

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

25 Die TEM-Untersuchungen erfolgten an einem Gerät Tecnai G2 von Fa. FEI Mit einer integrierten Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS). Die Proben wurden auf einer C-Lochfolie (Lacey Carbon Film) präpariert. Die Elementanalyse mittels EXDS erfolgte an diejenigen Stellen, wo die Folie ein Loch aufwies.

Beispiel 1

30 Herstellung von ZnO

35 73,6 g Zinkacetat-Dihydrat (Chemetall) wurden in einem 42-l-Kolben in 2236 mL 2-Propanol suspendiert und auf 75°C erwärmt. Parallel dazu wurden 32,8 g Kaliumhydroxid in 1168 mL 2-Propanol bei 75°C gelöst. Anschließend wurde die KOH-Lösung zur Zinkacetat-Suspension unter starkem Rühren zugegeben, das resultierende Gemisch 1 Stunde bei 75°C unter Rühren erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstehende weiße Fällung wurde übernacht abgesetzt, der Überstand wurde abgesaugt, der weiße Rückstand wurde mit 1000 mL 2-Propanol gewaschen und abgesetzt. Überstand wurde erneut abgesaugt, der weiße Rückstand wurde mit 2-Propanol gewa-

schen und abgesetzt. Anschließend wurde ZnO mit 2-Propanol so aufgefüllt, dass dabei eine 2 Gew.-% ZnO-Dispersion erhalten wurde.

Beispiel 2

5

Modifizierung von ZnO mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan

Eine Lösung von 0,5 g 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, ABCR, CAS 65994-07-2, SIM 6492.7, MW 460 – 590) in 26 mL 2-Propanol wurde innerhalb von 30 Minuten zu 100 g der 2 Gew.-% ZnO-Suspension hergestellt nach dem Beispiel 1 unter starkem Rühren zugetropft. Die Suspension wurde auf 60°C erhitzt und das Gemisch wurde 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 1,7 g einer 25 Gew.-% wässrigen NH_3 -Lösung zugegeben und die entstehende Suspension 12 Stunden bei 60°C unter Rühren erhitzt. Die Suspension wurde dabei transparent. 2-Propanol und NH_3 wurden anschließend bei 50°C in einem Rotationsverdampfer entfernt, bis der Druck einen konstanten Wert kleiner 10 mbar aufwies. Der weiße Rückstand wurde dann unter Vakuum < 10 mbar weitere 30 Minuten getrocknet (resultierendes N/Zn-Verhältnis < 0,2 Gew.-%).

20 Beispiel 3

Dispersion enthaltend mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertes ZnO in Dimethylformamid (DMF)

25 Der weiße Rückstand von mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertem ZnO hergestellt nach dem Beispiel 2 wurde nach dem Entfernen von 2-Propanol und NH_3 in 38 g DMF redispergiert. Die mittels DLS bestimmte mittlere Teilchengröße betrug 26 nm.

30 Beispiel 4

Dispersion enthaltend mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertes ZnO in Tetrahydrofuran (THF)

35 Der weiße Rückstand von mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertem ZnO hergestellt nach dem Beispiel 2 wurde nach dem Entfernen von 2-Propanol und NH_3 in 38 g THF redispergiert. Die mittels DLS bestimmte mittlere Teilchengröße betrug 23 nm. Die TEM-Messung bestätigte eine primäre Teilchengröße von ca. 10 nm.

40

Beispiel 5

Dispersion enthaltend mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertes ZnO in Cyclohexanon

5

Der weiße Rückstand von mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertem ZnO hergestellt nach dem Beispiel 2 wurde nach dem Entfernen von 2-Propanol und NH_3 in 38 g Cyclohexanon redispergiert. Die mittels DLS bestimmte mittlere Teilchengröße betrug 18 nm.

10

Beispiel 6

Dispersion enthaltend mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertes ZnO in Wasser

15

Der weiße Rückstand von mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertem ZnO hergestellt nach dem Beispiel 2 wurde nach dem Entfernen von 2-Propanol und NH_3 in 38 g Wasser redispergiert. Die mittels DLS bestimmte mittlere Teilchengröße betrug 18 nm.

20

Beispiel 7

Modifizierung von ZnO mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan und eine anschließende Beschichtung mit einer SiO_2 -haltigen Schicht durch Hydrolyse von Tetramethoxysilan

25

Eine Lösung von 0,5 g 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, ABCR, CAS 65994-07-2, SIM 6492.7, MW 460 – 590) in 26 mL 2-Propanol wurde innerhalb von 30 Minuten zu 100 g einer 2 Gew.-% ZnO-Suspension hergestellt nach dem Beispiel 1 unter starkem Rühren zugetropft. Die Suspension wurde auf 60°C erhitzt und das Gemisch wurde 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 2,5 g einer 25 Gew.-% wässrigen NH_3 -Lösung zugegeben und die entstehende Suspension 1 Stunden bei 60°C unter Rühren erhitzt. Die Suspension wurde dabei transparent. Desweiteren wurden zu der entstehenden Suspension eine Lösung von 0,25 g Tetramethoxysilan in 25 mL 2-Propanol unter Rühren zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde eine Stunde bei 60°C nachgerührt. 2-Propanol und NH_3 wurden anschließend bei 50°C in einem Rotationsverdampfer entfernt, bis der Druck einen konstanten Wert < 10 mbar aufwies. Der weiße Rückstand wurde dann unter Vakuum < 10 mbar weitere 30 Minuten getrocknet (resultierendes N/Zn-Verhältnis $< 0,2$ Gew.-%).

40

Beispiel 8

Dispersion enthaltend mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertes und anschließend mit SiO₂ beschichtetes ZnO in Wasser

5

Der weiße Rückstand von mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertem ZnO hergestellt nach dem Beispiel 7 wurde nach dem Entfernen von 2-Propanol und NH₃ in 38 g Wasser redispergiert. Die mittels DLS bestimmte mittlere Teilchengröße betrug 45 nm. Die TEM-Messung bestätigte eine primäre ZnO-Teilchengröße von ca. 10 nm. Darüber hinaus wurde mittels Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) eine geschlossene Si/C-haltige Schicht um alle ZnO-Partikel nachgewiesen.

10

Beispiel 9

15

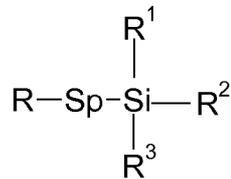
Dispersion enthaltend mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertes und anschließend mit SiO₂ beschichtetes ZnO in Cyclohexanon

Der weiße Rückstand von mit 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan modifiziertem ZnO hergestellt nach dem Beispiel 7 wurde nach dem Entfernen von 2-Propanol und NH₃ in 38 g Cyclohexanon redispergiert. Die mittels DLS bestimmte mittlere Teilchengröße betrug 34 nm.

20

Patentansprüche

1. Metalloxidteilchen, die eine mittlere Partikelgröße, gemessen nach der dynamischen Lichtstreuung(DLS)-Methode im Nanobereich, vorzugsweise von 10 nm bis 80 nm aufweisen und mit einer Verbindung F funktionalisiert sind, wobei das Metall der Metalloxidteilchen Cer, Titan, Zink, oder ein Gemisch daraus ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung F folgender Formel entspricht:



10

worin bedeuten

- | | | |
|----|--------------------------------------|---|
| 15 | R | $\text{R}^{10}\text{O}(\text{CH}_2\text{CR}^{11}\text{R}^{12}\text{O})_p$ |
| | p | Null oder eine ganze Zahl, insbesondere bis 100, vorzugsweise 1 bis 30, wobei die mit p indizierten Gruppen aus Resten mit unterschiedlichen Bedeutungen für R^{11} und R^{12} zusammengesetzt sein können |
| | R^{10} | C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl |
| 20 | $\text{R}^{11}; \text{R}^{12}$ | gleich oder verschieden, mit den Bedeutungen H, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl |
| 25 | $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ | gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkoxy, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyloxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy; Acyloxy, insbesondere Acetoxy; Amino; Halogen, insbesondere Cl, wobei mindestens eine der Gruppen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ hydrolysierbar ist und insbesondere Methoxy oder Ethoxy ist. |
| | Sp | $(\text{CH}_2)_q$ |
| | q | eine ganze Zahl, insbesondere 1-10, vorzugsweise 1-3. |

- 30 2. Metalloxidteilchen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese zur Reduzierung der photokatalytischen Aktivität mit einer Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mn oder Ti Verbindung oder einem Gemisch daraus dotiert sind in einer Menge von 1 bis 20.000 ppm, bezogen auf das Metalloxid.
- 35 3. Metalloxidteilchen nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine siliciumsauerstoffhaltige Schicht

aufweisen, die durch Abscheiden eines Tetraalkoxysilans, Polysiloxans, Kieselsäure oder Alkalimetallsilikats erhältlich ist.

- 5 4. Metalloxidteilchen nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine aluminiumsauerstoffhaltige Schicht aufweisen, die durch Abscheiden einer hydrolysierbaren Al-haltigen funktionalisierenden Verbindung, bevorzugt eines Aluminiumalkoholats oder Aluminiumchlorid erhältlich ist.
- 10 5. Metalloxidteilchen nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine zirconiumsauerstoffhaltige Schicht aufweisen, die durch Abscheiden einer hydrolysierbaren Zr-haltigen funktionalisierenden Verbindung, bevorzugt Zirkoniumalkoholat oder Zirkoniumchlorid erhältlich ist.
- 15
6. Metalloxidteilchen gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalisierende Verbindung präkondensiert ist.
- 20
7. Dispersion enthaltend Metalloxidteilchen gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche als disperse Phase.
8. Dispersion gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der funktionalisierten Metalloxidteilchen einen mittleren Wert, gemessen nach der dynamischen Lichtstreuungsmethode (DLS) im Nanobereich, vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 80 nm, insbesondere 10 nm bis 50 nm aufweist.
- 25
9. Dispersionen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalisierten Metalloxidteilchen eine mittlere Größe, gemessen nach DLS im Nanobereich, vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 80 nm, insbesondere 10 nm bis 50 nm aufweisen und mit einer geschlossenen Si-C-haltigen Schicht gemessen nach TEM und EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) umhüllt sind.
- 30
- 35 10. Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten Metalloxidteilchen bzw. Dispersionen enthaltend funktionalisierte Metalloxidteilchen gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5
- i) die Metalloxidteilchen in wenigstens einem Lösungsmittel mit einer Verbindung F der in Anspruch 1 angegebenen Formel, bzw. mit ihrer präkondensierten Form in Verbindung gebracht werden,
 - ii) die Metalloxidteilchen mit F, ggf. in Gegenwart von Wasser, umgesetzt werden,
 - iii) ggf. Beschichtung der Teilchen durch Zugabe eines Tetraalkoxysilans, Polysiloxans, Kieselsäure oder Alkalimetallsilicats,
 - iv) ggf. Entfernung von Lösungsmitteln und weiteren Hilfsstoffen.
- 10
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalisierten Metalloxidteilchen nach der Umsetzung mit der funktionalisierenden Verbindung F mit einer SiO₂-Beschichtung versehen werden durch Zugabe von Tetramethoxysilan, präkondensiertem Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, präkondensiertem Tetraethoxysilan und/oder eines Alkalimetallsilikat und gegebenenfalls Hydrolyse.
- 15
12. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe entfernt werden.
- 20
13. Verwendung von Metalloxidteilchen und/ oder Dispersionen gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Stabilisierung von Polymeren, Lacken, Anstrichen und Beschichtungen, insbesondere gegen UV-Licht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/066351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. C01G9/02	C09C1/00	C09C1/04		
C09C1/36				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G C09C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X A X X	<p>JP 2003 026958 A (DAITO KASEI KOGYO CO LTD) 29 January 2003 (2003-01-29) paragraphs [[0009]], [[0010]], [[0014]], [[0024]] - [[0039]]; claims 1,2</p> <p>JP 09 104833 A (KOSE CORP; SHINETSU CHEMICAL CO) 22 April 1997 (1997-04-22) paragraphs [[0005]] - [[0007]], [[0012]], [[0018]], [[0023]]</p> <p>DE 10 2006 035136 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 31 January 2008 (2008-01-31) [0005]-[0007]; [0012], [0017]-[0018]; [0020]-[0034]</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1-9, 13</p> <p>10-12</p> <p>1-13</p> <p>2</p>		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<p>* Special categories of cited documents :</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*8* document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*8* document member of the same patent family</p>
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*8* document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
23 March 2010	14/04/2010			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Siebel, Eric			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/066351

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 988 853 A1 (SHOWA DENKO KK [JP]) 29 March 2000 (2000-03-29) paragraphs [[0007]], [[0011]; claims 1-3. 15-20 -----	3
X	US 4 923 518 A (BRAND JOHN R [US] ET AL) 8 May 1990 (1990-05-08) claims 1-3 -----	4-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003026958 A	29-01-2003	NONE	
JP 9104833 A	22-04-1997	JP 3513866 B2	31-03-2004
DE 102006035136 A1	31-01-2008	AT 449037 T EP 2061723 A1 WO 2008015056 A1	15-12-2009 27-05-2009 07-02-2008
EP 0988853 A1	29-03-2000	AU 735388 B2 AU 6312398 A WO 9847476 A1 JP 3570730 B2	05-07-2001 13-11-1998 29-10-1998 29-09-2004
US 4923518 A	08-05-1990	AR 245758 A1 AU 619432 B2 AU 4804390 A BR 8907829 A CA 2000962 A1 CN 1043515 A DE 68921220 D1 DE 68921220 T2 EP 0449888 A1 ES 2018995 A6 JP 8104823 A JP 2501663 B2 JP 4506674 T MX 172437 B PH 25822 A WO 9006974 A1 ZA 8908230 A	28-02-1994 23-01-1992 10-07-1990 10-12-1991 15-06-1990 04-07-1990 23-03-1995 14-06-1995 09-10-1991 16-05-1991 23-04-1996 29-05-1996 19-11-1992 16-12-1993 05-11-1991 28-06-1990 30-01-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066351

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01G9/02 C09C1/00 C09C1/04 C09C1/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01G C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2003 026958 A (DAITO KASEI KOGYO CO LTD) 29. Januar 2003 (2003-01-29)	1-9, 13
A	Absätze [[0009]], [[0010]], [[0014]], [[0024]] - [[0039]]; Ansprüche 1,2	10-12
X	JP 09 104833 A (KOSE CORP; SHINETSU CHEMICAL CO) 22. April 1997 (1997-04-22)	1-13
X	DE 10 2006 035136 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 31. Januar 2008 (2008-01-31)	2
	----- [0005]-[0007]; [0012], [0017]-[0018]; [0020]-[0034] ----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. März 2010	14/04/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siebel, Eric
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066351

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 988 853 A1 (SHOWA DENKO KK [JP]) 29. März 2000 (2000-03-29) Absätze [[0007]], [[0011]; Ansprüche 1-3. 15-20 -----	3
X	US 4 923 518 A (BRAND JOHN R [US] ET AL) 8. Mai 1990 (1990-05-08) Ansprüche 1-3 -----	4-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066351

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2003026958 A	29-01-2003	KEINE	
JP 9104833 A	22-04-1997	JP 3513866 B2	31-03-2004
DE 102006035136 A1	31-01-2008	AT 449037 T EP 2061723 A1 WO 2008015056 A1	15-12-2009 27-05-2009 07-02-2008
EP 0988853 A1	29-03-2000	AU 735388 B2 AU 6312398 A WO 9847476 A1 JP 3570730 B2	05-07-2001 13-11-1998 29-10-1998 29-09-2004
US 4923518 A	08-05-1990	AR 245758 A1 AU 619432 B2 AU 4804390 A BR 8907829 A CA 2000962 A1 CN 1043515 A DE 68921220 D1 DE 68921220 T2 EP 0449888 A1 ES 2018995 A6 JP 8104823 A JP 2501663 B2 JP 4506674 T MX 172437 B PH 25822 A WO 9006974 A1 ZA 8908230 A	28-02-1994 23-01-1992 10-07-1990 10-12-1991 15-06-1990 04-07-1990 23-03-1995 14-06-1995 09-10-1991 16-05-1991 23-04-1996 29-05-1996 19-11-1992 16-12-1993 05-11-1991 28-06-1990 30-01-1991