



(11) **EP 2 129 519 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.05.2011 Patentblatt 2011/20

(51) Int Cl.:
B32B 5/16 ^(2006.01) **B32B 9/00** ^(2006.01)
B44C 5/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08707694.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/001082

(22) Anmeldetag: **13.02.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/101621 (28.08.2008 Gazette 2008/35)

(54) **LAMINATE ENTHALTEND METALLOXID-NANOPARTIKEL**

LAMINATES COMPRISING METAL OXIDE NANOPARTICLES

LAMINÉS CONTENANT DES NANOPARTICULES D'OXYDES MÉTALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **19.02.2007 DE 102007008468**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(73) Patentinhaber: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Road Town, Tortola (VG)

(72) Erfinder: **ROESCH, Norbert**
86368 Gersthofen (DE)

(74) Vertreter: **Hütter, Klaus**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Group Intellectual Property
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 719 638 US-A- 4 505 974
US-A- 4 971 855 US-A1- 2003 148 042

EP 2 129 519 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Als Laminat wird ein mehrlagiger, duroplastischer Kunststoff bezeichnet, der durch Verpressen und Verkleben mindestens zweier Lagen gleicher oder verschiedener Materialien entsteht. Durch Kombination können sich die Eigenschaften der Einzelmaterialien ergänzen.

[0002] Die üblichsten Schichtstoffe sind ca. 0,5 bis 1,2 mm dick und werden in der Weiterverarbeitung meist mit einem Spezialkleber auf ein Trägermaterial (z. B. HDF- oder Spanplatten) aufgezogen. Häufigste Einsatzart für solche Laminatbeschichtungen ist der Laminatboden und Küchenarbeitsplatten. Es lassen sich aber auch Lamine mit Dicken von 2 bis 20 cm problemlos herstellen. Solche als Compact-Lamine bezeichneten Produkte sind mit zunehmender Dicke selbst tragend und finden z. B. im Innenausbau aber auch im Außeneinsatz als Fassaden- oder Balkonverkleidung Verwendung. Laminat hat viele positive Eigenschaften: die Oberfläche ist dicht, schlag- und abriebresistent. Sie kann mit verschiedenen Strukturen versehen werden und hält auch hohen Temperaturen kurzzeitig stand, ohne Schaden zu nehmen. Die Oberfläche ist leicht zu pflegen und zu reinigen, hitze- und lichtbeständig sowie geruchsneutral und unempfindlich gegen Alkohol bzw. organische Lösemittel sowie der Einwirkung von Wasserdampf.

[0003] Bei Einsatzzwecken mit geringer Oberflächenbelastung (z. B. bei Küchenfronten) werden die Trägerplatten mit Direktbeschichtung (zwei melaminharz imprägnierte Papiere oder ein sog. Finishfilm werden direkt mit dem Trägermaterial verpresst) verwendet. Direktbeschichtete Werkstoffe sind aufgrund der geringeren Dicke der Oberflächenbeschichtung weniger belastbar als mit HPL bzw. CPL beschichtete Werkstoffe. Heute wird der Begriff Laminat oft als Synonym für Laminatboden verwendet. Laminatboden ist die Verbindung aus einer HPL- (high pressure laminate) oder CPL- (continuous pressure laminate) Schicht, die auf einen Trägerwerkstoff (meistens eine HDF-Platte) aufgeklebt wird.

[0004] Um eine Laminatplatte zu erhalten, werden mehrere harzgetränkte Papiere unter Druck und Temperatur miteinander verpresst. Als Harze werden Melaminformaldehyd-, Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehydharze und Kombinationen dieser Stoffe verwendet. Für einen hochwertigen dekorativen Schichtstoff, wie er z. B. bei Laminatböden zum Einsatz kommt, werden folgende Schichten verwendet: Der Kern besteht aus mehreren Phenolharzgetränkten Papieren, darüber liegt die mit Melaminharz imprägnierte Dekorschicht. An oberster Stelle wird ein sog. Overlay verpresst, das aus zwei durchsichtigen Melaminharzgetränkten Papieren besteht, zwischen denen aus Stabilitätsgründen eine Korundschicht aus Grobkorund ($> 20 \mu\text{m}$) eingeschlossen sein kann. Es ist auch die Anwendung von mit Korund gefüllten Overlays gebräuchlich. Auf der Unterseite wird ein Gegenzug eingesetzt, der ein Verbiegen des fertigen Werkstoffes verringert. Der grobe Korund hat die Aufgabe, das Dekor gegen Abrieb zu schützen und bringt die erforderliche Stabilität. Bei mehrschichtigem Aufbau wird meist noch mit einer Abschlusschicht gearbeitet, die zum Schutz der Pressbleche und Vermeidung von Rauigkeit der Nutzfläche nicht mit Korund ausgerüstet ist. Das Abschluss-overlay ist deshalb in ungeschützter Form täglichen Zerkratzen ausgesetzt.

[0005] WO 02/24446 beschreibt Lamine, die zur Verbesserung der Scheuerfestigkeit Metalloxydpartikel enthalten. Diese Metalloxydpartikel, die nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellt werden, haben einen Teilchendurchmesser von 5 bis 70 Mikrometern und sind somit keine Nanopartikel.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass man die Kratzfestigkeit des Abschluss-Overlays durch Einarbeiten von Nanokorund verbessern kann.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind Lamine vorzugsweise ein Laminat-Overlay, enthaltend Metalloxyd-Nanopartikel mit hohem Anteil an α -Aluminiumoxid. Bevorzugte Nanopartikel die erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind Partikel mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 nm bis 900 nm, vorzugsweise 1 bis 200 nm und bestehen aus Oxiden von Elementen der 3. Hauptgruppe, insbesondere Aluminium. Der Anteil an α -Aluminiumoxid liegt vorzugsweise im Bereich 50-100 %. Bei einem Gehalt von weniger als 100 % Al_2O_3 enthalten die Metalloxyd-Nanopartikel neben dem α - Al_2O_3 noch weitere Oxide wie weiter unten beschrieben. Es kann auch vorteilhaft sein, diese Metalloxyd-Nanopartikel mit Aluminiumoxid zu mischen, dessen Feinheit im μm -Bereich, bevorzugt $< 10 \mu\text{m}$ liegt.

[0008] Die Nanopartikel werden hergestellt durch Desagglomeration von größeren Agglomeraten, die diese Nanopartikel enthalten oder daraus bestehen, in Gegenwart eines Dispergiermittels unter Einsatz geeigneter Stabilisatoren. Derartige Agglomerate sind an sich bekannt und können beispielsweise hergestellt werden durch nachfolgend beschriebene Verfahren:

[0009] Bekannt sind Nanopartikel enthaltende Beschichtungsmittel, wobei die Nanopartikel mittels Sol-Gel-Technik hergestellt werden durch hydrolytische (Co-) Kondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) mit weiteren Metallalkoxyden in Abwesenheit von organischen und/oder anorganischen Bindemitteln. Aus DE 199 24 644 ist bekannt, dass die Sol-Gel-Synthese auch im Medium durchgeführt werden kann. Bevorzugt eingesetzt werden strahlenhärtende Formulierungen. Alle mittels Sol-Gel-Prozess hergestellten Materialien zeichnen sich aber durch geringe Festkörpergehalte an anorganischer und organischer Substanz, durch erhöhte Mengen des Kondensationsproduktes (in der Regel Alkohole), durch die Anwesenheit von Wasser und durch begrenzte Lagerstabilität aus.

[0010] Einen Fortschritt stellen die hochtemperaturbeständigen, reaktiven Metalloxydpartikel dar, hergestellt durch hydrolytische Kondensation von Metallalkoxyden auf der Oberfläche von nanoskaligen anorganischen Partikeln in Gegenwart von reaktiven Bindemitteln. Die Temperaturbeständigkeit der ausreagierten Formulierungen wird erreicht durch

die heterogene Copolymerisation von reaktiven Gruppen des Mediums mit gleichartigen reaktiven Gruppen des Bindemittels. Nachteilig ist hier die Unvollständigkeit der heterogenen Copolymerisation, bei der nicht alle reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der Partikel in die Copolymerisation eintreten. Grund sind hauptsächlich sterische Hinderungen. Bekanntermaßen führen jedoch die nicht ausreagierten Gruppen zu unerwünschten Folgereaktionen, die Verfärbungen, Versprödungen oder vorzeitigen Abbau hervorrufen können. Das gilt besonders für Hochtemperaturanwendungen. Auch das in der DE 198 46 660 beschriebene Verfahren führt zu nicht lagerstabilen Systemen bedingt durch das saure Medium in Gegenwart des Kondensationsprodukts (in der Regel Alkohole).

[0011] Bekannt sind auch nanoskalige oberflächenmodifizierte Teilchen (Degussa Aerosil® R 7200), die durch Kondensation von Metalloxiden mit Silanen in Abwesenheit eines Bindemittels und somit in Abwesenheit von starken Scherkräften entstanden sind, wie sie in viskosen Medien bei Rührgeschwindigkeiten von ≥ 10 m/s wirken. Diese Aerosile besitzen aus diesem Grund größere Teilchen als die eingesetzten Rohstoffe, ihre Opazität ist deutlich höher und ihre Wirksamkeit ist geringer als die Wirkung der in WO 00/22052 beschriebenen Teilchen und der daraus hergestellten Lacke.

[0012] Durch verschiedene chemische Synthesen, wobei es sich meist um Fällungsreaktionen (Hydroxidfällung, Hydrolyse metallorganischer Verbindungen) mit anschließender Kalzinierung. Bei der Herstellung von reinem α -Aluminiumoxid werden dabei häufig Kristallisationskeime zugesetzt, um die Umwandlungstemperatur herabzusetzen. Die so erhaltenen Sole werden getrocknet und dabei in ein Gel überführt. Die weitere Kalzinierung findet dann bei Temperaturen zwischen 350 °C und 650 °C statt. Für die Umwandlung zum α - Al_2O_3 muss dann bei Temperaturen um 1000 °C geglüht werden. Die Verfahren sind ausführlich in DE 199 22 492 beschrieben.

[0013] Ein weiterer Weg ist das Aerosolverfahren. Dabei werden die gewünschten Moleküle aus chemischen Reaktionen eines Precursorgases oder durch schnelle Abkühlung eines übersättigten Gases erhalten. Die Bildung der Partikel erfolgt entweder durch Kollision oder die ständige im Gleichgewicht befindliche Verdampfung und Kondensation von Molekülclustern. Die neu gebildeten Teilchen wachsen durch weitere Kollision mit Produktmolekülen (Kondensation) und/oder Partikeln (Koagulation). Ist die Koagulationsrate größer als jene der Neubildung bzw. des Wachstums, entstehen Agglomerate von kugelförmigen Primärpartikeln.

[0014] Flammenreaktoren stellen eine auf diesem Prinzip basierende Herstellungsvariante dar. Nanopartikel werden hier durch die Zersetzung von Precursormolekülen in der Flamme bei 1500 °C - 2500 °C gebildet. Als Beispiele seien die Oxidationen von TiCl_4 , SiCl_4 und $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ in Methan/ O_2 -Flammen erwähnt, die zu TiO_2 - und SiO_2 -Partikeln führen. Bei Einsatz von AlCl_3 konnte bislang nur die entsprechende Tonerde erzeugt werden. Flammenreaktoren werden heute großtechnisch für die Synthese von Submikropartikeln wie Ruß, Pigment- TiO_2 , Kieselsäure und Tonerde eingesetzt.

[0015] Kleine Partikel können auch mit Hilfe von Fliehkraft, Druckluft, Schall, Ultraschall und weiteren Methoden auch aus Tropfen gebildet werden. Die Tropfen werden dann durch direkte Pyrolyse oder durch in situ Reaktionen mit anderen Gasen in Pulver umgewandelt. Als bekannte Verfahren sind die Sprüh- und Gefriertrocknung zu erwähnen. Bei der Spraypyrolyse werden Precursortropfen durch ein Hochtemperaturfeld (Flamme, Ofen) transportiert, was zu einer raschen Verdampfung der leicht flüchtigen Komponente führt oder die Zersetzungsreaktion zum gewünschten Produkt initiiert. Die gewünschten Partikel werden in Filtern gesammelt. Als Beispiel kann hier die Herstellung von BaTiO_3 aus einer wässrigen Lösung von Bariumacetat und Titanlactat genannt werden.

[0016] Durch Mahlung kann ebenfalls versucht werden, grobes Material zu zerkleinern und dabei Kristallite im nanobereich zu erzeugen. Die besten Mahlergebnisse können mit Rührwerkskugelmöhlen in einer Nassmahlung erzielt werden. Dabei müssen Mahlperlen aus einem Material verwendet werden, das eine größere Härte hat als das Mahlgut. Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Metalloxiden scheidet dieser Weg aufgrund der großen Materialhärte allerdings aus.

[0017] Ein weiterer Weg zur Herstellung von Korund bei niedriger Temperatur stellt die Umwandlung von Aluminiumchlorohydrat dar. Dieses wird dazu ebenfalls mit Impfkernen, bevorzugt aus Feinstkorund oder Hämatit, versetzt. Zur Vermeidung von Kristallwachstum müssen die Proben bei Temperaturen um 700 °C bis maximal 900°C kalzinieren werden. Die Dauer der Kalzinierung beträgt hierbei mindestens vier Stunden. Nachteil dieser Methode ist deshalb der große Zeitaufwand und die Restmengen an Chlor im Aluminiumoxid. Die Methode wurde ausführlich beschrieben in Ber. DKG 74 (1997) No. 11/12, S. 719 - 722.

[0018] Aus diesen Agglomeraten müssen die Nanopartikel freigesetzt werden. Dies geschieht vorzugsweise durch Mahlen oder durch Behandlung mit Ultraschall. Erfindungsgemäß erfolgt diese Desagglomeration in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Beschichtungsmittels bzw. Stabilisators zur Modifizierung der Oberfläche, beidem es sich um ein Silan oder Siloxan handelt, das während des Mahlprozesses die entstehenden aktiven und reaktiven Oberflächen durch eine chemische Reaktion oder physikalische Anlagerung absättigt und somit die Reagglomeration verhindert. Das Nano-Oxid bleibt als kleines Partikel erhalten. Es ist auch möglich, das Beschichtungsmittel für die Modifizierung der Oberfläche nach erfolgter Desagglomeration zuzugeben.

[0019] Vorzugsweise geht man bei der Herstellung der Metalloxid-Nanopartikel von Agglomeraten aus, die entsprechend den Angaben in Ber. DKG 74 (1997) No. 11/12, S. 719 - 722 hergestellt werden, wie zuvor beschrieben.

[0020] Ausgangspunkt hierbei ist Aluminiumchlorohydrat, dem die Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ zukommt, wobei x eine Zahl

von 2,5 bis 5,5 und y eine Zahl von 3,5 und 0,5 ist und die Summe von x und y stets 6 beträgt. Dieses Aluminiumchlorohydrat wird als wässrige Lösung mit Kristallisationskeimen vermischt, anschließend getrocknet und dann einer thermischen Behandlung (Kalzinierung) unterzogen.

[0021] Bevorzugt geht man dabei von ca. 50 %igen wässrigen Lösungen aus, wie sie kommerziell verfügbar sind. Eine solche Lösung wird mit Kristallisationskeimen versetzt, die die Bildung der α -Modifikation des Al_2O_3 fördern. Insbesondere bewirken solche Keime eine Herabsetzung der Temperatur für die Bildung der α -Modifikation bei der nachfolgenden thermischen Behandlung. Als Keime kommen bevorzugt infrage feinstdisperser Korund, Diaspor oder Hämatit. Besonders bevorzugt nimmt man feinstdisperse α - Al_2O_3 -Keime mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 0,1 μm . Im Allgemeinen reichen 2 bis 3 Gew.-% an Keimen bezogen auf das entstehende Aluminiumoxid aus.

[0022] Diese Ausgangslösung kann zusätzlich noch Oxidbildner enthalten, um Mischoxide zu erzeugen, die ein Oxid MeO enthalten. Hierfür kommen vor allem infrage die Chloride der Elemente der I. und II. Hauptgruppe des Periodensystems und aller weiteren Metalle, die mit Aluminiumoxid Metallaluminat vom Spinelltyp bilden, wie z. B. Zink, Magnesium, Cobalt, Kupfer, aber darüber hinaus auch andere lösliche oder dispergierbare Salze wie Oxide, Oxichloride, Carbonate oder Sulfate. Weiterhin können als Oxidbildner Verbindungen zugesetzt werden, die bei der Kalzinierung Oxide von seltenen Erden (Lanthaniden) ergeben, wie z. B. Salze von Praseodym, Samarium, Ytterbium, Neodym, Lanthan, Cer oder deren Mischungen. Weiterhin kann die Zugabe von Oxidbildnern sinnvoll sein, die Zikon- oder Hafniumoxid ergeben oder Mischungen von Oxidbildnern, die Oxide von seltenen Erden ergeben zusammen mit einem Oxidbildner für MgO. Durch die Zugabe solcher Oxidbildner bilden sich neben dem Korundgitter noch weitere Kristallgitter aus, beispielsweise Granat-, Spinell- oder Magnetoplumbit-Gitter. Auf diese Weise wird das Korundgitter verstärkt und man erreicht bessere mechanische Eigenschaften.

[0023] Die Menge an Oxidbildner ist so bemessen, dass die fertigen Nanopartikel vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.-% des Oxids Me enthalten. Die Oxide können als separate Phase neben dem Aluminiumoxid vorliegen oder mit diesem echte Mischoxide wie z. B. Spinelle etc. bilden. Die Begriffe Nanopartikel, Nanokorund und "Mischoxide" im Rahmen dieser Erfindung sind so zu verstehen, dass damit sowohl reiner Korund als auch Mischkorund oder echte Mischoxide, wie z. B. die Spinelle gemeint sind.

[0024] Diese Suspension aus Aluminiumchlorohydrat, Keimen und gegebenenfalls Oxidbildnern wird dann bis zum Trocknen eingedampft und einer thermischen Behandlung (Kalzinierung) unterworfen. Diese Kalzinierung erfolgt in hierfür geeigneten Vorrichtungen, beispielsweise in Durchschub-, Kammer-, Rohr-, Drehrohr- oder Mikrowellenöfen oder in einem Wirbelschichtreaktor. Gemäß einer Variante des Verfahrens kann man auch so vorgehen, dass man die wässrige Suspension aus Aluminiumchlorohydrat, Keimen und gegebenenfalls Oxidbildnern ohne vorherige Entfernung des Wassers direkt in die Kalzinierungsapparatur einspritzt.

[0025] Die Temperatur für die Kalzinierung soll 1100 °C nicht übersteigen. Die untere Temperaturgrenze ist abhängig von der gewünschten Ausbeute an nanokristallinem Mischoxid, vom gewünschten Restchlorgehalt und dem Gehalt an Keimen. Die Bildung der Nanopartikel setzt bereits bei ca. 500 °C ein, um jedoch den Chlorgehalt niedrig und die Ausbeute an Nanopartikeln hoch zu halten, wird man jedoch bevorzugt bei 700 bis 1100 °C, insbesondere bei 1000 bis 1100 °C arbeiten.

[0026] Es hat sich überraschend herausgestellt, dass für die Kalzinierung im Allgemeinen 0,5 bis 30 Minuten, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 2 bis 5 Minuten ausreichen. Bereits nach dieser kurzen Zeit kann unter den oben angegebenen Bedingungen für die bevorzugten Temperaturen eine ausreichende Ausbeute an Nanopartikeln erreicht werden. Man kann jedoch auch entsprechend den Angaben in Ber. DKG 74 (1997) No. 11/12, S. 722 4 Stunden lang bei 700 °C oder 8 Stunden lang bei 500 °C kalzinieren.

[0027] Aus diesen Agglomeraten, die die gewünschten Nanopartikel in Form von Kristalliten enthalten oder zur Gänze daraus bestehen, müssen die Nanopartikel freigesetzt werden. Dies geschieht vorzugsweise durch Mahlen oder durch Behandlung mit Ultraschall.

[0028] Zur Gewinnung von Nanopartikeln werden die Agglomerate vorzugsweise durch Nassmahlung in einem Lösungsmittel zerkleinert, beispielsweise in einer Attritormühle, Perlmühle oder Rührwerksmühle. Dabei erhält man Nanopartikel, die eine Kristallitgröße von kleiner 1 μm , bevorzugt kleiner 0,2 μm , aufweisen. So erhält man beispielsweise nach einer sechsstündigen Mahlung eine Suspension von Nanopartikeln mit einem d_{90} -Wert von ungefähr 90 nm. Eine andere Möglichkeit der Desagglomeration ist die Beschallung mit Ultraschall. Es kann auch vorteilhaft sein, die anfallenden Agglomerate in einem Dissolver oder ähnlichen in der Beschichtungsindustrie eingesetzten Mischapparaten, zu desagglomerieren.

[0029] Für die Modifizierung der Oberfläche dieser Nanopartikel mit Beschichtungsmitteln, auch Stabilisatoren genannt, also dem Silanen oder Siloxanen, gibt es zwei Möglichkeiten. Gemäß der ersten bevorzugten Variante kann man die Desagglomeration in Gegenwart des Beschichtungsmittels vornehmen, beispielsweise indem man das Beschichtungsmittel während des Mahlens in die Mühle gibt. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass man zuerst die Agglomerate der Nanopartikel zerstört und anschließend die Nanopartikel, vorzugsweise in Form einer Suspension in einem Lösungsmittel, mit dem Beschichtungsmittel behandelt.

[0030] Als Lösungsmittel für die Desagglomeration kommen in Frage sowohl Wasser als auch übliche Lösungsmittel,

EP 2 129 519 B1

vorzugsweise solche, die auch in der Lackindustrie genommen werden, wie zum Beispiel C₁-C₄-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Butylacetat. Erfolgt die Desagglomeration in Wasser, sollte eine anorganische oder organische Säure, beispielsweise HCl, HNO₃, Ameisensäure oder Essigsäure zugegeben werden, um die entstehenden Nanopartikel in der wässrigen Suspension zu stabilisieren. Die Menge an Säure kann 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Nanopartikel, betragen. Für eine Stabilisierung im alkalischen Gebiet wird bevorzugt mit Gemischen aus Polyacrylaten/Ammoniak und Citraten gearbeitet. Bei Bedarf können die Nanopartikel in den sauren oder alkalischen Suspensionen auch noch mit weiteren Beschichtungsmitteln, vorzugsweise mit Silan oder Siloxan, beschichtet werden, falls eine Modifizierung der Partikel-Oberfläche durch solche Beschichtungsmittel, auch Stabilisator genannt, gewünscht ist.

[0031] Als geeignete Beschichtungsmittel kommen hierbei vorzugsweise Silane oder Siloxane oder deren Mischungen infrage.

[0032] Darüber hinaus sind als Beschichtungsmittel alle Stoffe geeignet, die an der Oberfläche der Mischoxide physikalisch anbinden können (Adsorption) oder die durch die Bildung einer chemischen Bindung an der Oberfläche der Mischoxid-Partikel anbinden können. Da die Oberfläche der Mischoxid-Partikel hydrophil ist und freie Hydroxygruppen zur Verfügung stehen, kommen als Beschichtungsmittel Alkohole, Verbindungen mit Amino-, Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Mercapto-Funktionen, Silane oder Siloxane infrage. Beispiele für solche Beschichtungsmittel sind Polyvinylalkohol, Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, Aminosäuren, Amine, Wachse, Tenside, Polymere wie z. B. Polycrylate, Hydroxycarbonsäuren, Organosilane und Organosiloxane.

[0033] Als Silane bzw. Siloxane kommen infrage Verbindungen der Formeln

a) $R [-Si(R'R'')-O-]_n Si(R'R''')-R''''$ oder $cyclo-[-Si(R'R'')-O-]_r Si(R'R''')-O-$
worin

R, R', R'', R''''- gleich oder verschieden voneinander einen Alkylrest mit 1 - 18 C-Atomen oder einen Phenylrest oder einen Alkylphenyl- oder einen Phenylalkylrest mit 6 - 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel $-C_mH_{2m-O})_p-C_qH_{2q+1}$ oder einen Rest der allgemeinen Formel $-C_sH_{2s}Y$ oder einen Rest der allgemeinen Formel $-XZ_{t-1}$,

n eine ganze Zahl mit der Bedeutung $1 \leq n \leq 1000$, bevorzugt $1 \leq n \leq 100$,

m eine ganze Zahl $0 \leq m \leq 12$ und

p eine ganze Zahl $0 \leq p \leq 60$ und

q eine ganze Zahl $0 \leq q \leq 40$ und

r eine ganze Zahl $2 \leq r \leq 10$ und

s eine ganze Zahl $0 \leq s \leq 18$ und

Y eine reaktive Gruppe, beispielsweise α,β -ethylenisch ungesättigte Gruppen, wie (Meth)Acryloyl-, Vinyl- oder Allylgruppen, Amino-, Amido-, Ureido-, Hydroxyl-, Epoxy-, Isocyanato-, Mercapto-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Trialkoxysilyl-, Alkyldialkoxysilyl-, Dialkylmonoalkoxysilyl-, Anhydrid- und/oder Carboxylgruppen, Imido-, Imino-, Sulfit-, Sulfat-, Sulfonat-, Phosphin-, Phosphit-, Phosphat-, Phosphonatgruppen und

X ein t-funktionelles Oligomer mit

t eine ganze Zahl $2 \leq t \leq 8$ und

Z wiederum einen Rest

$R [-Si(R'R'')-O-]_n Si(R'R''')-R''''$ oder $cyclo-[-Si(R'R'')-O-]_r Si(R'R''')-O-$

darstellt, wie vorstehend definiert.

Das t-funktionelle Oligomer X ist dabei bevorzugt ausgewählt aus:

Oligoether, Oligoester, Oligoamid, Oligourethan, Oligoharnstoff, Oligoolefin, Oligovinylhalogenid, Oligovinylidendi-halogenid, Oligoimin, Oligovinylalkohol, Ester, Acetal oder Ether von Oligovinylalkohol, Cooligomere von Malein-säureanhydrid, Oligomere von (Meth)acrylsäure, Oligomere von (Meth)acrylsäureestern, Oligomere von (Meth)acrylsäureamiden, Oligomere von (Meth)acrylsäureimiden, Oligomere von (Meth)acrylsäurenitril, besonders bevorzugt Oligoether, Oligoester, Oligourethane.

Beispiele für Reste von Oligoethern sind Verbindungen vom Typ $-(C_aH_{2a-O})_b-C_aH_{2a}-$ bzw. $O-(C_aH_{2a-O})_b-C_aH_{2a}-O$ mit $2 \leq a \leq 12$ und $1 \leq b \leq 60$, z. B. ein Diethylenglykol-, Triethylenglykol- oder Tetraethylenglykol-Rest, ein Dipropylenglykol-, Tripropylenglykol-, Tetrapropylenglykol-Rest, ein Dibutylenglykol-, Tributylenglykol- oder Tetrabutylenglykol-Rest. Beispiele für Reste von Oligoestern sind Verbindungen vom Typ $-C_bH_{2b}-(C(CO) C_aH_{2a}-(CO) O-C_bH_{2b}-)_c-$ bzw. $-O-C_bH_{2b}-(C(CO) C_aH_{2a}-(CO) O-C_bH_{2b}-)_c-O-$ mit a und b unterschiedlich oder gleich $3 \leq a \leq 12$, $3 \leq b \leq 12$ und $1 \leq c \leq 30$, z. B. ein Oligoester aus Hexandiol und Adipinsäure.

EP 2 129 519 B1

b) Organosilane des Typs $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

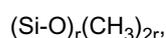
m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Phenyl, $-C_4F_9$; $OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$, SCN , $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$, $-OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-CO-NH-CO-(CH_2)_5$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-SH-NR''R'''$ (R' = Alkyl, Phenyl; R'' = Alkyl, Phenyl; R''' = H, Alkyl, Phenyl, Benzyl, C_2H_4NR'''' mit R'''' = A, Alkyl und R'''' = H, Alkyl).

[0034] Beispiele für Silane der oben definierten Art sind z. B. Hexamethyltrisiloxan, Octamethyltrisiloxan, weitere homologe und isomere Verbindungen der Reihe $Si_nO_{n-1}(CH_3)_{2n+2}$, wobei

n eine ganze Zahl $2 \leq n \leq 1000$ ist, z. B. Polydimethylsiloxan 200[®] fluid (20 cSt).

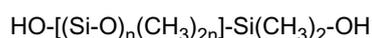
[0035] Hexamethyl-cyclo-trisiloxan, Octamethyl-cyclo-tetrasiloxan, weitere homologe und isomere Verbindungen der Reihe



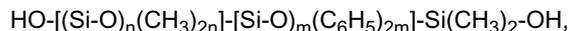
wobei

r eine ganze Zahl $3 \leq r \leq 12$ ist,

[0036] Dihydroxytetramethylsiloxan, Dihydroxyhexamethyltrisiloxan, Dihydroxyoctamethyltetrasiloxan, weitere homologe und isomere Verbindungen der Reihe



oder

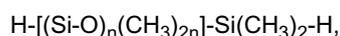


wobei

m eine ganze Zahl $2 \leq m \leq 1000$ ist,

bevorzugt sind die α,ω -Dihydroxypolysiloxane, z. B. Polydimethylsiloxan (OH-Endgruppen, 90-150 cST) oder Polydimethylsiloxan-co-diphenylsiloxan, (Dihydroxy-Endgruppen, 60 cST).

[0037] Dihydrohexamethyltrisiloxan, Dihydrooctamethyltetrasiloxan weitere homologe und isomere Verbindungen der Reihe



wobei

45

n eine ganze Zahl $2 \leq n \leq 1000$ ist, bevorzugt sind die

α,ω -Dihydropolysiloxane, z. B. Polydimethylsiloxan (Hydrid-Endgruppen, $M_n = 580$).

[0038] Di(hydroxypropyl)hexamethyltrisiloxan, Dihydroxypropyloctamethyltetrasiloxan, weitere homologe und isomere Verbindungen der Reihe $HO-(CH_2)_u[(Si-O)_n(CH_3)_2(CH_2)_u-OH]$, bevorzugt sind die α,ω -Dicarbinolpolysiloxane mit $3 \leq u \leq 18$, $3 \leq n \leq 1000$ oder ihre Polyether-modifizierten Nachfolgeverbindungen auf Basis der Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) als Homo- oder Mischpolymer $HO-(EO/PO)_v-(CH_2)_u[(Si-O)_t(CH_3)_2]-Si(CH_3)_2(CH_2)_u-(EO/PO)_v-OH$, bevorzugt sind α,ω -Di(carbinolpolyether)-polysiloxane mit $3 \leq n \leq 1000$, $3 \leq u \leq 18$, $1 \leq v \leq 50$.

[0039] Statt α,ω -OH-Gruppen kommen ebenfalls die entsprechenden difunktionellen Verbindungen mit Epoxy-, Isocyanato-, Vinyl-, Allyl- und Di(meth)acryloylgruppen zum Einsatz, z. B. Polydimethylsiloxan mit Vinylendgruppen (850 - 1150 cST) oder TEGORAD[®] 2500 der Fa. Tego Chemie Service.

[0040] Es kommen auch die Veresterungsprodukte von ethoxylierten/propoxylierten Trisiloxanen und höheren Siloxanen mit Acrylsäurecopolymeren und/oder Maleinsäurecopolymeren als modifizierende Verbindung infrage, z. B. BYK

EP 2 129 519 B1

Silclean® 3700 der Fa. Byk Chemie oder TEGO® Protect 5001 der Fa. Tego Chemie Service GmbH.

[0041] Statt α, ω -OH-Gruppen kommen ebenfalls die entsprechenden difunktionellen Verbindungen mit -NHR^{'''} mit R^{'''} = H oder Alkyl zum Einsatz, z. B. die allgemein bekannten Aminosiliconöle der Firmen Wacker, Dow Corning, Bayer, Rhodia etc. zum Einsatz, die statistisch auf der Polysiloxankette verteilte (Cyclo)-Alkylaminogruppen oder (Cyclo)-Alkyliminogruppen auf ihrer Polymerkette tragen.

c) Organosilane des Typs $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$ und $(R)_3Si(C_nH_{2n+1})$, wobei

R ein Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl, Butyl-
n 1 bis 20.

[0042] Organosilane des Typs $R^x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$ und $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$, wobei

R ein Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-,

R' ein Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-,

R' ein Cycloalkyl

n eine ganze Zahl von 1-20

x+y 3

x 1 oder 2

y 1 oder 2

d) Organosilane des Typs $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$, wobei

R ein Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-,

m eine Zahl zwischen 0,1 - 20

R' Methyl-, Phenyl, -C₄F₉; OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂, -NH₂, -N₃, -SCN, -CH = CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂, -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂, -OOC(CH₃)C = -OCH₂-CH(O)CH₂, -NH-CO-N-CO-(CH₂)₅, -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃, -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃, -SH-NR'R'' (R' = Alkyl, Phenyl; R'' = Alkyl, Phenyl; R''' = H, Alkyl, Phenyl, Benzyl, C₂H₄NR''''R'''' mit R'''' = H, Alkyl und R'''' = H, Alkyl) bedeutet.

[0043] Bevorzugte Silane sind die im Folgenden aufgeführten Silane:

Triethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan,

3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-propylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-methylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-methylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-ethylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-ethylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-pentylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-pentylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-hexylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-hexylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-butylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-butylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-heptylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-heptylacrylate,

3-(Trimethoxysilyl)-octylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)-octylacrylate,

Methyltrimethoxysilane, Methyltriethoxysilane, Propyltrimethoxysilane,

Propyltriethoxysilane, Isobutyltrimethoxysilane, Isobutyltriethoxysilane,

Octyltrimethoxysilane, Octyltriethoxysilane, Hexadecyltrimethoxysilane,

Phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane,

Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilane,

Tetramethoxysilane, Tetraethoxysilane, Oligomeric tetraethoxysilane (DYNASIL® 40 Fa. Degussa), Tetra-n-propoxysilane,

3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilane,

3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane,

3-Mercaptopropyltrimethoxysilane,

3-Aminopropyltriethoxysilane, 3-Aminopropyltrimethoxysilane, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane, Triaminofunctional propyltrimethoxysilane

(DYNASYLAN® TRIAMINO Fa. Degussa), N-(n-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-Aminopropylmethyl-diethoxysilane.

[0044] Die Beschichtungsmittel, hier insbesondere die Silane oder Siloxane werden vorzugsweise in molaren Verhältnissen Nanopartikel zu Silan von 1:1 bis 500:1 zugegeben. Die Menge an Lösungsmittel beim Desagglomerieren

beträgt im Allgemeinen 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Nanopartikel und Lösungsmittel.

[0045] Die Desagglomeration durch Mahlen und gleichzeitige Modifizierung mit dem Beschichtungsmittel erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, besonders bevorzugt bei 20 bis 90°C.

[0046] Erfolgt die Desagglomeration durch Mahlen, wird die Suspension anschließend von den Mahlperlen abgetrennt.

[0047] Nach der Desagglomeration kann die Suspension zur Vervollständigung der Reaktion noch bis zu 30 Stunden erhitzt werden. Abschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand getrocknet. Es kann auch vorteilhaft sein, die gegebenenfalls modifizierten Mischoxid-Nanopartikel im Lösungsmittel zu belassen und die Dispersion für weitere Anwendungen zu verwenden.

[0048] Es ist auch möglich, die Nanopartikel in den entsprechenden Lösungsmitteln zu suspendieren und die Reaktion mit dem Beschichtungsmittel nach der Desagglomeration in einem weiteren Schritt durchzuführen.

[0049] Es ist auch möglich, Kombinationen aus adsorbierten Stoffen und chemisch fixierten Stoffen, wie z. B. Silanen einzusetzen. Bei Verwendung von Aminosilanen können die beschichteten Nanopartikel mit den Beschichtungsharzen zur Reaktion gebracht und somit chemisch fixiert werden.

[0050] Die so hergestellten, gegebenenfalls an der Oberfläche modifizierten Nanopartikel werden in solche Beschichtungsmassen wie zum Beispiel Formaldehyd-Melamin; Formaldehyd-Hamstoff; Formaldehyd-Phenol und Kombinationen dieser Harze eingearbeitet wie sie bei der Herstellung von Laminatplatten üblich sind. Diese Zugabe der Nanopartikel bei der Herstellung von Laminaten erfolgt vorzugsweise derart, dass man eine Dispersion der Nanopartikel in wässriger Phase zu den Tränkhharzen für die Herstellung der Lamine gibt und die Lamine dann in an sich bekannter Weise fertig stellt.

[0051] Bevorzugt ist hierbei, dass die Nanopartikel in den so genannten Overlay, speziell im Abschluss-Overlay, von Laminatplatten eingearbeitet werden.

[0052] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können darüber hinaus noch weitere Zusatzstoffe enthalten, wie sie bei Laminatplatten üblich sind, beispielsweise Reaktiwärmedünnern, Lösemittel und Colöser, Wachse, Mattierungsmittel, Gleitmittel, Entschäumer, Entlüfter, Verlaufmittel, Thixotropiermittel, Verdicker, anorganische und organische Pigmente, Füllstoffe, Haftvermittler, Korrosionsinhibitoren, Korrosionsschutzpigmente, UV-Stabilisatoren, HALS-Verbindungen, Radikalfänger, Antistatika, Netzmittel und Dispergiermittel und/oder die je nach Art der Härtung notwendigen Katalysatoren, Cokatalysatoren, Initiatoren, Radikalbildner, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren etc. Als weitere Zusatzstoffe kommen auch Polyethylenglykol und andere Wasserretentionsmittel, PE-Wachse, PTFE-Wachse, PP-Wachse, Amidwachse, FT-Paraffine, Montanwachse, gepfropfte Wachse, natürliche Wachse, makro- und mikrokristalline Paraffine, polare Polyolefinwachse, Sorbitanester, Polyamide, Polyolefine, PTFE, Netzmittel oder Silikate in Frage.

[0053] Anhand der folgenden Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne die mögliche Vielfalt einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1: (Vergleich)

[0054] Eine 50 %ig wässrige Lösung von Aluminiumchlorohydrat wurde mit Magnesiumchlorid versetzt, dass nach der Kalzinierung das Verhältnis von Aluminiumoxid zu Magnesiumoxid 99,5 : 0,5 % betrug. Außerdem wurden der Lösung 2 % Kristallisationskeime einer Suspension aus Feinstkorund zugesetzt. Nachdem die Lösung durch Rühren homogenisiert wurde, erfolgt die Trocknung in einem Rotationsverdampfer. Das feste Aluminiumchlorohydrat-Magnesiumchlorid-Gemisch wurde in einer Reibschale zerkleinert, wobei ein grobes Pulver entstand.

[0055] Das Pulver wurde in einem Drehrohrofen bei 1050 °C kalziniert. Die Kontaktzeit in der heißen Zone betrug maximal 5 min. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, dessen Kornverteilung dem Aufgabegut entsprach.

[0056] Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass überwiegend α -Aluminiumoxid vorliegt.

[0057] Die Bilder der durchgeführten REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) zeigten Kristallite im Bereich 10 - 80 nm (Abschätzung aus REM-Aufnahme), die als Agglomerate vorliegen. Der Restchlorgehalt betrug nur wenige ppm.

[0058] In einem weiteren Schritt wurden 100 g dieses mit Magnesiumoxid dotierten Korundpulvers in 100 g Wasser suspendiert. Der Suspension wurde 1 g Ammoniumacrylat-Polymer (Dispex® N, Ciba) zugegeben und einer vertikalen Rührwerkskugelmühle der Fa. Netzsch (Typ PE 075) zugeführt. Die eingesetzten Mahlperlen bestanden aus Zirkoniumoxid (stabilisiert mit Yttrium) und wiesen eine Größe von 0,3 mm auf. Nach drei Stunden wurde die Suspension von den Mahlperlen abgetrennt.

Beispiel 2:

[0059] Eine 50 %ig wässrige Lösung von Aluminiumchlorohydrat wurde mit Magnesiumchlorid versetzt, dass nach der Kalzinierung das Verhältnis von Aluminiumoxid zu Magnesiumoxid 99,5 : 0,5 % betrug. Außerdem wurden der Lösung 2 % Kristallisationskeime einer Suspension aus Feinstkorund zugesetzt. Nachdem die Lösung durch Rühren

EP 2 129 519 B1

homogenisiert wurde, erfolgt die Trocknung in einem Rotationsverdampfer. Das feste Aluminiumchlorohydrat-Magnesiumchlorid-Gemisch wurde in einer Reibschale zerkleinert, wobei ein grobes Pulver entstand.

[0060] Das Pulver wurde in einem Drehrohrofen bei 1050 °C kalziniert. Die Kontaktzeit in der heißen Zone betrug maximal 5 min. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, dessen Kornverteilung dem Aufgabegut entsprach.

[0061] Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass überwiegend α -Aluminiumoxid vorliegt.

[0062] Die Bilder der durchgeführten REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) zeigten Kristallite im Bereich 10 - 80 nm (Abschätzung aus REM-Aufnahme), die als Agglomerate vorliegen. Der Restchlorgehalt betrug nur wenige ppm.

[0063] In einem weiteren Schritt wurden 100 g dieses mit Magnesiumoxid dotierten Korundpulvers in 100 g Wasser suspendiert. Der Suspension wurde 1 g Ammoniumacrylat-Polymer (Dispex N, Ciba) und 0,5 g Trimethoxyaminopropylsilan (Dynasilan Ammo) zugegeben und einer vertikalen Rührwerkskugelmühle der Fa. Netzsch (Typ PE 075) zugeführt. Die eingesetzten Mahlperlen bestanden aus Zirkoniumoxid (stabilisiert mit Yttrium) und wiesen eine Größe von 0,3 mm auf. Nach drei Stunden wurde die Suspension von den Mahlperlen abgetrennt.

Beispiel 3:

[0064] Eine 50 %ig wässrige Lösung von Aluminiumchlorohydrat wurde mit Zinkchlorid versetzt, dass nach der Kalzinierung das Verhältnis von Aluminiumoxid zu Zinkoxid 50 : 50 beträgt. Nachdem die Lösung durch Rühren homogenisiert wurde, erfolgt die Trocknung in einem Rotationsverdampfer. Das feste Aluminiumchlorohydrat-Zinkchlorid-Gemisch wurde in einer Reibschale zerkleinert, wobei ein grobes Pulver entstand.

[0065] Das Pulver wurde in einem Drehrohrofen bei 850 °C kalziniert. Die Kontaktzeit in der heißen Zone betrug maximal 5 min. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, dessen Kornverteilung dem Aufgabegut entsprach.

[0066] Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um Zinkspinnell handelt. Der Restchlorgehalt liegt unter 100 ppm. Die Bilder des hochauflösenden REM (Rasterelektronenmikroskopie) zeigen Kristallite < 10 nm, die in agglomerierter Form vorliegen.

[0067] In einem weiteren Schritt wurden 40 g Zinkspinnell in 160 g Wasser suspendiert. Die Suspension wurde in einer vertikalen Rührwerkskugelmühle der Fa. Netzsch (Typ PE 075) desagglomeriert. Die eingesetzten Mahlperlen bestanden aus Zirkoniumoxid (stabilisiert mit Yttrium) und wiesen eine Größe von 0,3 mm auf. Während der Vermahlung wurde über die gesamte Dauer der Desagglomeration verteilt 0,5 g Ammoniumacrylat (Dispex N; Ciba) und 0,3 g Trimethoxyaminopropylsilan (Dynasilan Ammo) zugegeben. Nach 6 Stunden wurde die Suspension von den Mahlperlen abgetrennt und mit Hilfe einer analytischen Scheibenzentrifuge der Fa. Brookhaven bezüglich Kornverteilung charakterisiert. Es wurde dabei ein d90 von 55 nm gefunden.

Beispiel 4:

[0068] 500 g einer 50 %ig wässrigen Lösung von Aluminiumchlorohydrat wurde mit einer Suspension von Korundfeinstkeimen (2% bezogen auf Al₂O₃), mit 5,2 g Yttriumnitrat und mit 4 g Lanthannitrat versetzt. Nachdem die Lösung durch Rühren homogenisiert wurde, erfolgt die Trocknung in einem Rotationsverdampfer. Das feste Aluminiumchlorohydrat-Salzgemisch wurde in einer Reibschale zerkleinert, wobei ein grobes Pulver entstand.

[0069] Das Pulver wurde in einem Muffelofen bei 1100 °C kalziniert. Die Kontaktzeit betrug ca. 30 min. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, dessen Kornverteilung dem Aufgabegut entsprach.

[0070] Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um Korund handelt der mit den Phasen der entsprechenden Mischoxide durchsetzt ist. Die Bilder des hochauflösenden REM (Rasterelektronenmikroskopie) zeigen plattenförmige Durchwachungen der im Überschuß vorhandenen Korundkristallite.

[0071] In einem weiteren Schritt wurden 40 g des durch Fremdphasen verstärkten Korunds in 160 g Wasser suspendiert. Die Suspension wurde in einer vertikalen Rührwerkskugelmühle der Fa. Netzsch (Typ PE 075) desagglomeriert. Die eingesetzten Mahlperlen bestanden aus Zirkoniumoxid (stabilisiert mit Yttrium) und wiesen eine Größe von 0,3 mm auf. Während der Vermahlung wurde über die gesamte Dauer der Desagglomeration verteilt 0,5 g Ammoniumacrylat (Dispex N; Ciba) und 0,3 g Trimethoxyaminopropylsilan (Dynasilan Ammo) zugegeben. Nach 6 Stunden wurde die Suspension von den Mahlperlen abgetrennt und mit Hilfe einer analytischen Scheibenzentrifuge der Fa. Brookhaven bezüglich Kornverteilung charakterisiert. Es wurde dabei ein d90 von 55 nm gefunden.

Anwendungsbeispiele

[0072] Die beschichteten Nanopartikel aus den Beispielen 1 bis 3 wurden Tränkharzen beigemischt (Dissolver) und die Mischungen verwendet, um bedrucktes Dekopapier zu beschichten. Für die Versuche kam das Melaminharz Madurit[®] MW 550 (Ineos Melamines) zum Einsatz. Nach Trocknung der Imprägnierung erfolgte die Laminierung der Dekopapiere auf Trägerplatten in einer Heißpresse bei 150°C und einem Druck von 200 bar. Die Pressdauer betrug 4 min.

[0073] Die fertigen Laminatstücke (40 cm * 40 cm) wurden mit einem Diamantstichel (Eriksentest) auf ihre Kratzfe-

stigkeit hin überprüft. Dabei ist die Kratzfestigkeit umso besser je höher die Auflagekraft des Diamantstichels ist.
[0074] Dabei wurden folgende Messwerte ermittelt:

5	Referenzmuster	Referenzmuster				
		+3% Nanopartikel (Beispiel 1) Vergleich	+3% Nanopartikel (Beispiel 2)	+3% Nanopartikel (Beispiel 3)	+3% Nanopartikel (Beispiel 4)	
10	Auflagekraft	3,5 N	4,3 N	5,0 N	4,5 N	5,2 N

Patentansprüche

- 15 1. Lamine enthaltend an der Oberfläche mit einem Stabilisator modifizierte Metalloxid-Nanopartikel mit hohem Anteil an α -Aluminiumoxid; wobei der stabilisator ein Silan oder Siloxan oder deren Mischungen ist.
- 20 2. Lamine nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel bis zu 50 Gew.-% eines weiteren Oxids enthält wobei es sich um Mischungen oder um echte Mischkristalle handelt.
- 25 3. Lamine nach Anspruch 1 enthaltend Metalloxid-Nanopartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1 nm bis 900 nm und einem Gehalt von α -Aluminiumoxid von 50 - 100 %.
- 4. Lamine enthaltend Metalloxid-Nanopartikel mit hohem Anteil an α -Aluminiumoxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel bis zu 50 Gel.-% eines weiteren Oxids aus der Reihe der seltenen Erden oder Zikon oder Hafnium enthalten.
- 30 5. Lamine nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich Aluminiumoxid mit einer Feinheit im μ m Bereich enthalten.
- 35 6. Lamine nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxid-Nanopartikel in dem Overlay enthalten sind.
- 7. Verfahren zur Herstellung von Laminaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Dispersion von Nanopartikeln mit hohem Anteil an α -Aluminiumoxid in einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, mit einem Tränkharz zur Herstellung von Laminaten mischt und das Laminat in üblicher Weise fertig stellt.

Claims

- 40 1. A laminate comprising metal oxide nanoparticles modified on the surface with a stabilizer and having a high proportion of α -alumina, where the stabilizer is a silane or siloxane or mixtures thereof.
- 45 2. The laminate as claimed in claim 1, wherein the nanoparticles comprise up to 50% by weight of a further oxide, mixtures or genuine solid solutions being present.
- 50 3. A laminate as claimed in claim 1 comprising metal oxide nanoparticles having a mean particle size of from 1 nm to 900 nm and an α -alumina content of 50-100%.
- 55 4. A laminate comprising metal oxide nanoparticles having a high proportion of α -alumina, wherein the nanoparticles comprise up to 50% by weight of a further oxide from the series consisting of the rare earths or zirconium or hafnium.
- 5. The laminate as claimed in any of claims 1 to 4, which additionally comprises alumina having a fineness in the μ m range.
- 6. The laminate as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the metal oxide nanoparticles are present in the overlay.

7. A process for the production of laminates as claimed in claim 1, wherein a dispersion of nanoparticles having a high proportion of α -alumina in a solvent, preferably water, is mixed with an impregnating resin for the production of laminates, and the laminate is completed in the usual manner.

5

Revendications

1. Stratifiés contenant des nanoparticules d'oxyde métallique à forte teneur en oxyde d'aluminium α , modifiées à la surface par un stabilisant, le stabilisant étant un silane ou siloxane ou des mélanges de ceux-ci.

10

2. Stratifiés selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** la nanoparticule contient jusqu'à 50 % en poids d'un autre oxyde, consistant en des mélanges ou des cristaux mixtes vrais.

15

3. Stratifiés selon la revendication 1, contenant des nanoparticules d'oxyde métallique ayant une taille moyenne de particule de 1 nm à 900 nm et une teneur en oxyde d'aluminium α de 50 - 100 %.

4. Stratifiés contenant des nanoparticules d'oxyde métallique à forte teneur en oxyde d'aluminium α , **caractérisés en ce que** les nanoparticules contiennent jusqu'à 50 % en poids d'un autre oxyde choisi dans la série des terres rares ou de zirconium ou d'hafnium.

20

5. Stratifiés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce qu'**ils contiennent en outre de l'oxyde d'aluminium ayant une finesse dans la plage micrométrique.

25

6. Stratifiés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisés en ce que** les nanoparticules d'oxyde métallique sont contenues dans l'overlay.

7. Procédé pour la fabrication de stratifiés selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on mélange une dispersion de nanoparticules à forte teneur en oxyde d'aluminium α , dans un solvant, l'eau de préférence, avec une résine pour la fabrication de stratifiés et on achève à la manière usuelle la fabrication du stratifié.

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0224446 A [0005]
- DE 19924644 [0009]
- DE 19846660 [0010]
- WO 0022052 A [0011]
- DE 19922492 [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Ber. DKG*, 1997, vol. 74 (11/12), 719-722 [0017]
- *Ber. DKG*, 1997, vol. 74 (11/12), 722 4 [0026]
- [0019]