

(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
5. April 2007 (05.04.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/036475 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 3/10 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
C09C 1/04 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01) *A61K 8/27* (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/066569

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. September 2006 (21.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 046 263.4
27. September 2005 (27.09.2005) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **HIBST, Hartmut** [DE/DE]; Branichstr. 23, 69198 Schriesheim (DE). **RIEGER, Jens** [DE/DE]; Brunckstr. 19, 67063 Ludwigshafen (DE). **KISSEL, Jutta** [DE/DE]; Am Felsenberg 3, 67273 Herxheim (DE). **ANDRE, Valerie** [FR/DE]; Brunckstrasse 19, 67063 Ludwigshafen (DE). **MC KEE, Graham Edmund** [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Str. 68, 67433 Neustadt (DE).

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SURFACE-MODIFIED, NANOPARTICULATE METAL OXIDES, METAL HYDROXIDES AND/OR METAL OXYHYDROXIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER NANOPARTIKULÄRER METALLOXIDE, METALLHYDROXIDE UND/ODER METALLOXIDHYDROXIDE

(57) Abstract: Powdery preparations of surface-modified, nanoparticulate particles of at least one metal oxide, metal hydroxide and/or metal oxyhydroxide are disclosed, as well as a method for preparing the same and their use for cosmetic sunscreen preparations, as stabilisers in plastics and as active antimicrobial substances. Also disclosed is a method for producing aqueous suspensions of surface-modified, nanoparticulate particles of at least one metal oxide, metal hydroxide and/or metal oxyhydroxide.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Zubereitungen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxyhydroxids, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung für kosmetische Sonnenschutz-Zubereitungen, als Stabilisatoren in Kunststoffen und als antimikrobieller Wirkstoff. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung wässriger Suspensionen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxyhydroxids.

WO 2007/036475 A1

Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Zubereitungen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung für kosmetische Sonnenschutz-Zubereitungen, als Stabilisatoren in Kunststoffen und als antimikrobieller Wirkstoff. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung wässriger Suspensionen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids.

10

Metalloxide finden für vielfältige Zwecke Verwendung, so z.B. als Weißpigment, als Katalysator, als Bestandteil antibakterieller Hautschutzsalben und als Aktivator für die Kautschukvulkanisation. In kosmetischen Sonnenschutzmitteln findet man feinteiliges Zinkoxid oder Titandioxid als UV-absorbierende Pigmente.

15

Mit dem Begriff "Nanopartikel" bezeichnet man im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 10000 nm, bestimmt mittels elektronenmikroskopischer Methoden.

20

Zinkoxidnanoteilchen mit Partikelgrößen unterhalb ca. 30 nm sind potentiell für den Einsatz als UV-Absorber in transparenten organisch-anorganischen Hybridmaterialien, Kunststoffen, Lacken und Beschichtungen geeignet. Daneben ist auch ein Einsatz zum Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente möglich.

25

Partikel, Partikelaggregate oder -agglomerate aus Zinkoxid, die größer als ca. 30 nm sind, führen zu Streulichteffekten und damit zu einer unerwünschten Abnahme an Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts. Deshalb ist die Redispergierbarkeit, also die Überführbarkeit der hergestellten Zinkoxidnanoteilchen in einen kolloiddispersen Zustand, eine wichtige Voraussetzung für die oben genannten Anwendungen.

30

Zinkoxidnanoteilchen mit Partikelgrößen unterhalb ca. 5 nm zeigen aufgrund des Größenquantisierungseffektes eine Blauverschiebung der Absorptionskante (L. Brus, J. Phys. Chem. (1986), 90, 2555-2560) und sind daher für den Einsatz als UV-Absorber im UV-A-Bereich weniger geeignet.

35

Bekannt ist die Herstellung von Metalloxiden, beispielsweise von Zinkoxid durch trockene und nasse Verfahren. Die klassische Methode der Verbrennung von Zink, die als trockenes Verfahren bekannt ist (z.B. Gmelin Band 32, 8. Aufl., Ergänzungsband, S. 772 ff.), erzeugt aggregierte Partikel mit einer breiten Größenverteilung. Zwar ist es grundsätzlich möglich, durch Mahlverfahren Teilchengrößen im Submikrometerbereich

40

herzustellen, doch aufgrund der zu geringen erzielbaren Scherkräfte sind aus solchen Pulvern Dispersionen mit mittleren Teilchengrößen im unteren Nanometerbereich nicht erzielbar. Besonders feinteiliges Zinkoxid wird vor allem nasschemisch durch Fällungsprozesse hergestellt. Die Fällung in wässriger Lösung liefert in der Regel hydroxid- und/oder carbonathaltige Materialien, die thermisch zu Zinkoxid umgesetzt werden müssen. Die thermische Nachbehandlung wirkt sich dabei auf die Feinteiligkeit negativ aus, da die Partikel dabei Sinterprozessen unterworfen sind, die zur Bildung mikrometergroßer Aggregate führen, die durch Mahlung nur unvollständig auf die Primärpartikel heruntergebrochen werden können.

10

Nanopartikuläre Metalloxide können beispielsweise durch das Mikroemulsionsverfahren erhalten werden. Bei diesem Verfahren wird eine Lösung eines Metallalkoxids zu einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion getropft. In den inversen Micellen der Mikroemulsion, deren Größe im Nanometerbereich liegt, findet dann die Hydrolyse der Alkoxide zum nanopartikulären Metalloxid statt. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen insbesondere darin, dass die Metallalkoxide teure Ausgangsstoffe darstellen, dass zusätzlich Emulgatoren verwendet werden müssen und dass die Herstellung der Emulsionen mit Tröpfchengrößen im Nanometerbereich einen aufwendigen Verfahrensschritt darstellt.

20

In der DE 199 07 704 wird ein nanopartikuläres über eine Fällungsreaktion hergestelltes Zinkoxid beschrieben. Hierbei wird das nanopartikuläre Zinkoxid ausgehend von einer Zinkacetatlösung über eine alkalische Fällung hergestellt. Das abzentrifugierte Zinkoxid kann durch Zugabe von Methylenchlorid zu einem Sol redispersiert werden. Die so hergestellten Zinkoxiddispersionen haben den Nachteil, dass sie aufgrund fehlender Oberflächenmodifizierung keine gute Langzeitstabilität besitzen.

25

In der WO 00/50503 werden Zinkoxidgele beschrieben, die nanopartikuläre Zinkoxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von ≤ 15 nm enthalten und die zu Solen redispersierbar sind. Hierbei werden die durch basische Hydrolyse einer Zinkverbindung in Alkohol oder in einem Alkohol/Wassergemisch hergestellten Fällungen durch Zugabe von Dichlormethan oder Chloroform redispersiert. Nachteilig ist hierbei, dass in Wasser oder in wässrigen Dispersierungsmitteln keine stabilen Dispersionen erhalten werden.

35

In der Veröffentlichung aus Chem. Mater. 2000, 12, 2268-74 "Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc Oxide Nanoparticles" von Lin Guo and Shihe Yang werden Wurtzit-Zinkoxidnanopartikel mit Polyvinylpyrrolidon oberflächenbeschichtet. Der Nachteil hierbei ist, dass mit Polyvinylpyrrolidon beschichtete Zinkoxidpartikel nicht in Wasser dispersierbar sind.

40

In der WO 93/21127 wird ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanopartikulärer keramischer Pulver beschrieben. Hierbei wird ein nanopartikuläres keramisches Pulver durch Aufbringen einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, beispielsweise Propionsäure, oberflächenmodifiziert. Dieses Verfahren kann nicht zur
5 Oberflächenmodifizierung von Zinkoxid eingesetzt werden, da die Modifizierungsreaktionen in wässriger Lösung durchgeführt werden und Zinkoxid sich in wässrigen organischen Säuren auflöst. Daher läßt sich dieses Verfahren nicht zur Herstellung von Zinkoxiddispersionen anwenden; darüberhinaus ist Zinkoxid in dieser Anmeldung auch nicht als mögliches Ausgangsmaterial für nanopartikuläre keramische Pulver genannt.

10

In JP-A-04 164 814 wird ein Verfahren beschrieben, welches durch Fällung in wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur auch ohne thermische Nachbehandlung zu feinteiligem Zinkoxid führt. Als mittlere Teilchengröße wird, ohne Angabe des Agglomerationsgrades, 20 – 50 nm angegeben. Diese Partikel sind verhältnismäßig groß. Dies
15 führt schon bei minimaler Agglomeration zu Streueffekten, die in Transparentanwendungen unerwünscht sind.

In JP-A-07 232 919 wird die Herstellung 5 bis 10000 nm großer Zinkoxid-Partikel aus Zinkverbindungen durch Umsetzung mit organischen Säuren und anderen organischen
20 Verbindungen wie Alkoholen bei erhöhter Temperatur beschrieben. Die Hydrolyse erfolgt hier so, dass die entstehenden Nebenprodukte (Ester der eingesetzten Säuren) abdestilliert werden können. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Zinkoxid-Pulvern, die durch zuvor erfolgte Oberflächenmodifizierung redispersierbar sind. Allerdings ist es auf Basis der Offenbarung dieser Anmeldung nicht möglich, Partikel mit
25 einem mittleren Durchmesser < 15 nm herzustellen. In den in der Anmeldung aufgeführten Beispielen ist dementsprechend als kleinster mittlerer Primärpartikeldurchmesser 15 nm genannt.

Mit Organosiliciumverbindungen hydrophobierte Metalloxide werden u.a. beschrieben
30 in DE 33 14 741 A1, DE 36 42 794 A1 und EP 0 603 627 A1 sowie in WO 97/16156.

Diese mit Silikonverbindungen gecoateten Metalloxide, beispielsweise Zinkoxid oder Titandioxid haben den Nachteil, dass damit hergestellte Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-
35 Öl-Emulsionen nicht immer die nötige pH-Wert Stabilität aufweisen.

35

Ferner beobachtet man häufig Unverträglichkeiten von verschiedenen, mit Silikonverbindungen gecoateten Metalloxiden untereinander, was zu einer unerwünschten Aggregatbildungen und zu Flokkulationen der verschiedenen Partikel führen kann.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, nanopartikuläre Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide bereitzustellen, die die Herstellung stabiler nanopartikulärer Dispersionen in Wasser oder polaren organischen Löse-

40

mitteln sowie in kosmetischen Ölen erlauben. Eine irreversible Aggregation der Partikel soll nach Möglichkeit vermieden werden, damit ein aufwendiger Mahlprozess vermieden werden kann.

- 5 Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Suspension oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids, wobei das Metall oder die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Cer, Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Titan, Zink und Zirkonium, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 10 a) eine wässrige Lösung mindestens eines Metallsalzes der oben genannten Metalle mit einer wässrigen Lösung mindestens eines Polymers bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 13 und bei einer Temperatur T1 im Bereich von 0 bis 50°C mischt und
- 15 b) diese Mischung anschließend bei einer Temperatur T2 im Bereich von 60 bis 300°C temperiert, wobei die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen ausfallen.
- 20 Bei dem Metalloxid, Metallhydroxid und Metalloxidhydroxid kann es sich hierbei sowohl um die wasserfreien Verbindungen als auch um die entsprechenden Hydrate handeln.

Bei den Metallsalzen im Verfahrensschritt a) kann es sich um Metallhalogenide, -acetate, -sulfate oder -nitrate handeln. Bevorzugte Metallsalze sind dabei Halogenide, beispielsweise Zinkchlorid oder Titanatetrachlorid, Acetate, beispielsweise Zinkacetat sowie Nitrate, beispielsweise Zinknitrat. Ein besonders bevorzugtes Metallsalz ist Zinknitrat oder Zinkacetat.

25

Bei den Polymeren kann es sich beispielsweise um Polyasparaginsäure, Polyvinylpyrrolidon und/oder um Copolymere aus einem N-Vinylamid, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, und mindestens einem weiteren, eine polymerisierbare Gruppen enthaltenden Monomeren, beispielsweise mit monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, C₈-C₃₀-Alkylestern von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, Vinylestern von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren und/oder mit N-Alkyl- oder N,N-Dialkyl-substituierten Amiden der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit C₈-C₁₈-Alkylresten handeln.

30

35

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder des Metalloxidhydroxids in Gegenwart von Polyasparaginsäure erfolgt. Der Begriff Polyasparaginsäure umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl die freie Säure als auch die Salze der Polyasparaginsäure wie z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesi-

40

um-, Calcium-, Ammonium-, Alkylammonium-, Zink- und Eisensalze oder Mischungen davon.

5 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man Polyasparaginsäure, insbesondere das Natriumsalz der Polyasparaginsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 1000000, bevorzugt 1000 bis 20000, besonders bevorzugt 1000 bis 8000, ganz besonders bevorzugt 3000 bis 7000, bestimmt nach gelchromatographischer Analyse, verwendet.

10

Das Mischen der beiden Lösungen (wässrige Metallsalzlösung und wässrige Polymerlösung) im Verfahrensschritt a) erfolgt bei einer Temperatur T1 im Bereich von 0°C bis 50°C, bevorzugt im Bereich von 15°C bis 40°C, besonders bevorzugt im Bereich von 15°C bis 30°C.

15

Je nach verwendeten Metallsalzen kann das Mischen bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 13 durchgeführt werden. Im Falle von Zinkoxid liegt der pH-Wert beim Mischen im Bereich von 7 bis 11.

20

Die Zeit für das Mischen der beiden Lösungen im Verfahrensschritt a) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 30 Minuten, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 Minuten.

25

Das Mischen im Verfahrensschritt a) kann beispielsweise erfolgen durch Zudosierung der wässrigen Lösung eines Metallsalzes, beispielsweise von Zinkacetat oder Zinknitrat zu einer wässrigen Lösung eines Gemisches aus Polyasparaginsäure und eines Alkalimetallhydroxids oder Ammoniumhydroxids, insbesondere Natriumhydroxid oder durch gleichzeitiges Zudosieren jeweils einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes und einer wässrigen Lösung eines Alkalimetallhydroxids oder Ammoniumhydroxids zu einer wässrigen Polyasparaginsäurelösung.

30

Die Temperatur T2 im Verfahrensschritt b) liegt im Bereich von 60 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 150°C, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 100°C.

35

Die Verweildauer der Mischung in der im Verfahrensschritt b) gewählten Temperatur T2 beträgt 0,1 bis 30 Minuten, bevorzugt 0,5 bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Minuten.

40

Das Aufheizen von T1 nach T2 erfolgt innerhalb von 0,1 bis 5 Minuten, bevorzugt innerhalb von 0,1 bis 1 Minute, besonders bevorzugt innerhalb von 0,1 bis 0,5 Minuten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte a) und/oder b) kontinuierlich erfolgen. Bei kontinuierlich betriebener Arbeitsweise wird das Verfahren bevorzugt in einem Rohrreaktor durchgeführt.

5

Vorzugsweise wird das Verfahren in der Form durchgeführt, dass

- a) das Mischen in einem ersten Reaktionsraum erfolgt, in dem kontinuierlich eine wässrige Lösung mindestens eines Metallsalzes und eine wässrige Lösung mindestens eines Polymers eingeführt werden, und aus dem die hergestellte Reaktionsmischung entnommen wird und
- b) kontinuierlich in einen weiteren Reaktionsraum zur Temperierung überführt wird, wobei die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen ausfallen.

10
15

Die eingangs beschriebenen Verfahren eignen sich besonders zur Herstellung einer wässrigen Suspension oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen von Titandioxid und Zinkoxid, insbesondere von Zinkoxid. In diesem Fall erfolgt die Fällung der oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen von Zinkoxid aus einer wässrigen Lösung von Zinkacetat, Zinkchlorid oder Zinknitrat bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 11 in Gegenwart von Polyasparaginsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxydhydroxids, insbesondere von Zinkoxid eine BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 500 m²/g, bevorzugt 30 bis 400 m²/g, besonders bevorzugt 40 bis 300 m²/g, ganz besonders bevorzugt 50 bis 250 m²/g aufweisen.

25
30

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass durch eine Oberflächenmodifikation von nanopartikulären Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxydhydroxiden mit Polyasparaginsäure und/oder deren Salzen eine Langzeitstabilität von Dispersionen der oberflächenmodifizierten Metalloxide, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen ohne unerwünschte pH-Wert Änderungen bei der Lagerung dieser Zubereitungen erreicht werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Zubereitung oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxydhydroxids, wobei das Metall oder die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Cer, Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Titan, Zink und Zirkonium, dadurch gekenn-

35
40

zeichnet, dass man

- 5 a) eine wässrige Lösung mindestens eines Metallsalzes der oben genannten Metalle mit einer wässrigen Lösung mindestens eines Polymers bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 13 und bei einer Temperatur T1 im Bereich von 0 bis 50°C mischt,
- 10 b) diese Mischung anschließend bei einer Temperatur T2 im Bereich von 60 bis 300°C temperiert, wobei die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen ausfallen,
- c) die ausgefällten Teilchen aus der wässrigen Reaktionsmischung abtrennt und
- 15 d) die nanopartikulären Teilchen anschließend trocknet.

Bezüglich einer näheren Beschreibung der Durchführung der Verfahrensschritte a) und b) sowie der dort verwendeten Einsatzstoffe sei auf die eingangs gemachten Ausführungen hingewiesen.

- 20 Die Abtrennung der ausgefällten Teilchen aus der wässrigen Reaktionsmischung im Verfahrensschritt c) kann in an sich bekannter Weise beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation erfolgen.

25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dass man die wässrige Reaktionsmischung vor der Abtrennung des ausgefällten Teilchen auf eine Temperatur T3 im Bereich von 10 bis 50°C abkühlt.

30 Der erhaltene Filterkuchen kann in an sich bekannter Weise getrocknet werden, beispielsweise im Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C, bevorzugt zwischen 50 und 70°C unter Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind pulverförmige Zubereitungen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids, wobei das Metall oder die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Cer, Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Titan, Zink und Zirkonium, und die Oberflächenmodifikation eine Beschichtung mit mindestens einem Polymeren umfasst, erhältlich nach den eingangs beschriebenen Verfahren.

40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem pulverförmige Zubereitungen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids, insbesondere von Zinkoxid,

wobei die Oberflächenmodifikation eine Beschichtung mit Polyasparaginsäure umfasst, mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 500 m²/g, bevorzugt 30 bis 400 m²/g, besonders bevorzugt 40 bis 300 m²/g, ganz besonders bevorzugt 50 bis 250 m²/g.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von pulverförmigen Zubereitungen oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxydhydroxids, insbesondere Titan-
dioxid oder Zinkoxid, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind,
beispielsweise
- 10 als UV-Schutz in kosmetischen Sonnenschutz-Zubereitungen, oder
- als Stabilisator in Kunststoffen, oder
- 15 als antimikrobieller Wirkstoff.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxydhydroxids, insbesondere Titandioxid oder Zinkoxid in
20 einem flüssigen Medium redispergierbar und bildet stabile Dispersionen. Dies ist besonders vorteilhaft, weil beispielsweise die aus dem erfindungsgemäßen Zinkoxid hergestellten Dispersionen vor der Weiterverarbeitung nicht erneut dispergiert werden müssen, sondern direkt verarbeitet werden können.

25 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxydhydroxids in polaren organischen Lösemitteln redispergierbar und bildet stabile Dispersionen. Dies ist besonders vorteilhaft, da hierdurch eine gleichmäßige Einarbeitung beispielsweise in Kunststoffe oder Folien möglich ist.

30 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxydhydroxids in Wasser redispergierbar und bildet dort stabile Dispersionen. Dies ist besonders vorteilhaft, da sich hierdurch die Möglichkeit
35 eröffnet, das erfindungsgemäße Material beispielsweise in kosmetischen Rezepturen einzusetzen, wobei der Verzicht auf organische Lösemittel einen großen Vorteil darstellt. Denkbar sind auch Mischungen von Wasser und polaren organischen Lösemitteln.

40 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzen die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen einen Durchmesser von 10 bis

200 nm. Dies ist besonders vorteilhaft, da innerhalb dieser Größenverteilung eine gute Redispergierbarkeit gewährleistet ist.

5 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen einen Durchmesser von 10 bis 50 nm auf. Dieser Größenbereich ist besonders vorteilhaft, da beispielsweise nach Redispergierung von solchen Zinkoxidnanopartikeln die entstehenden Disper-
10 sionen transparent sind und somit bei Zugabe zu kosmetischen Rezepturen die Farbgebung nicht beeinflussen. Darüber hinaus ergibt sich hierdurch auch die Möglichkeit zum Einsatz in transparenten Folien.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1:

15

Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Zinkoxid

Es wurden zunächst zwei Lösungen A und B hergestellt. Die Lösung A enthielt 43,68 g Zinkacetatdihydrat pro Liter und wies eine Zink-Konzentration von 0,2 mol/l auf.

20

Die Lösung B enthielt 16 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 0,4 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung B noch 20 g/l an Natrium-Polyasparagat.

25

In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser mit einer Temperatur von 25°C gegeben und dieses mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 250 Upm gerührt. Unter weiterem Rühren wurden die Lösungen A und B mittels zweier HPLC-Pumpen (Fa. Knauer, Typ K 1800, Pumpenkopf 500 ml/min) über zwei getrennte Einleitrohre in die Wasservorlage jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,48

30

l/min kontinuierlich eindosiert. Dabei bildete sich im Glasreaktor eine weiße Suspension. Gleichzeitig wurde aus dem Glasreaktor über ein Steigrohr mittels einer Zahnradpumpe (Fa. Gather Industrie GmbH, D-40822 Mettmann) ein Suspensionsstrom von 0,96 l/min abgepumpt und in einem nachgeschalteten Wärmetauscher innerhalb von 1 Minute auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Anschließend durchströmte die erhaltene
35 Suspension einen zweiten Wärmetauscher, in dem die Suspension weitere 30 Sekunden bei 85°C gehalten wurde. Danach durchströmte die Suspension nacheinander einen dritten und vierten Wärmetauscher, in denen die Suspension innerhalb von einer weiteren Minute auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die erhaltene Suspension wurde in Fässern aufgefangen.

40

Nachdem die Apparatur 90 Minuten in Betrieb war, wurde ein Teil der frisch anfallenden Suspension abgezweigt und in einer Crossflow-Ultrafiltrations-Laboranlage (Fa.

Sartorius, Typ SF Alpha, PES-Kassette, Cut off 100 kD) um den Faktor 15 eingengt. Die anschließende Isolation des festen Pulvers erfolgte mittels einer Ultrazentrifuge (Sigma 3K30, 20000 Upm, 40700g).

- 5 Das erhaltene Pulver wies im UV-VIS-Spektrum die für Zinkoxid charakteristische Absorptionsbande bei ca. 350 – 360 nm auf. Im Einklang damit zeigte die Röntgenbeugung des Pulvers ausschließlich die Beugungsreflexe von hexagonalem ZnO. Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße, die zwischen 8 nm [für den (102)-Reflex] und 37 nm [für den (002)-Reflex] liegt. Die Messung der
- 10 Teilchengrößenverteilung mittels Laserbeugung führte zu einer monomodalen Teilchengrößenverteilung. Die spezifische BET-Oberfläche betrug 42 m²/g. Im Scanning-Elektronenmikroskop (SEM) und ebenfalls in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 100 nm auf. Darüber hinaus zeigte die TEM-Aufnahme, dass die Zinkoxid-Partikel eine sehr hohe
- 15 Porosität aufweisen und aus sehr kleinen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 5 – 10 nm bestehen.

Beispiel 2

- 20 Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Zinkoxid

In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 12 l wurden 4 l der Lösung A aus Beispiel 1 vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe (Fa. Knauer, Typ K 1800, Pumpenkopf 1000 ml/min) 4 l der Lösung B

25 innerhalb von 6 Minuten bei Raumtemperatur eindosiert. Dabei bildete sich im Glasreaktor eine weiße Suspension.

Sofort nach Beendigung der Eindosierung wurde aus der erhaltenen Suspension über ein Steigrohr mittels einer Zahnradpumpe (Fa. Gather Industrie GmbH, D-40822 Mettmann) ein Suspensionsstrom von 0,96 l/min abgepumpt und in einem nachgeschalteten Wärmetauscher innerhalb von 1 Minute auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Anschließend durchströmte die erhaltene Suspension einen zweiten Wärmetauscher, in dem die Suspension weitere 30 Sekunden bei 85°C gehalten wurde. Danach durchströmte die Suspension nacheinander einen dritten und vierten Wärmetauscher, in

30 denen die Suspension innerhalb von einer weiteren Minute auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die erhaltene Suspension wurde in Fässern aufgefangen.

Nachdem die Apparatur 5 Minuten in Betrieb war, wurde ein Teil der frisch anfallenden Suspension abgezweigt und in einer Crossflow-Ultrafiltrations-Laboranlage (Fa. Sartorius, Typ SF Alpha, PES-Kassette, Cut off 100 kD) um den Faktor 15 eingedickt. Die

40 anschließende Isolation des festen Pulvers erfolgte mittels einer Ultrazentrifuge (Sigma 3K30, 20000 Upm, 40700g).

Das erhaltene Pulver wies im UV-VIS-Spektrum die für Zinkoxid charakteristische Absorptionsbande bei ca. 350 – 360 nm auf. Im Einklang damit zeigte die Röntgenbeugung des Pulvers ausschließlich die Beugungsreflexe von hexagonalem Zinkoxid. Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße, die zwischen 8 nm [für den (102)-Reflex] und 37 nm [für den (002)-Reflex] liegt. Die Messung der Teilchengrößenverteilung mittels Laserbeugung führte zu einer monomodalen Teilchengrößenverteilung. Die spezifische BET-Oberfläche betrug 42 m²/g. Im Scanning-Elektronenmikroskop (SEM) und ebenfalls in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 100 nm auf. Darüber hinaus zeigte die TEM-Aufnahme, dass die Zinkoxid-Partikel eine sehr hohe Porosität aufweisen und aus sehr kleinen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 5 – 10 nm bestehen.

15 Beispiel 3

Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Eisen-dotiertem Zinkoxid

Es wurden zunächst zwei Lösungen C und D hergestellt. Die Lösung C enthielt 41,67 g Zinkacetatdihydrat und 2,78 g Eisen(II)-sulfatheptahydrat pro Liter und wies eine Zink-Konzentration von 0,19 mol/l und eine Eisen(II)-Konzentration von 0,01 mol/l auf.

Die Lösung D enthielt 16 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 0,4 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung D noch 5 g/l an Natrium-Polyasparagat.

In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser vorgelegt und gerührt (250 Upm). Unter weiterem Rühren wurden Lösungen C und D mittels zweier HPLC-Pumpen eindosiert und weiter wie im Beispiel 1 weiterbehandelt.

Das erhaltene Pulver wies im UV-VIS-Spektrum die für Zinkoxid charakteristische Absorptionsbande bei ca. 350 – 360 nm auf. Im Einklang damit zeigte die Röntgenbeugung des Pulvers ausschließlich die Beugungsreflexe von hexagonalem Zinkoxid mit etwas größeren Gitterparametern im Vergleich zu nichtdotiertem Zinkoxid. Im Scanning-Elektronenmikroskop (SEM) und ebenfalls in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 100 nm auf. Darüber hinaus zeigte die TEM-Aufnahme, dass die Zink-Eisen-Oxid-Partikel der Formel $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ eine sehr hohe Porosität aufweisen und aus sehr kleinen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 5 – 10 nm bestehen. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) bestätigte homogene Verteilung von Zink- und Eisen-Ionen in der Probe.

Beispiel 4

Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Eisen-dotiertem Zinkoxid

- 5 4 l der Lösung C aus Beispiel 3 wurden in einen Glasreaktor vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe 4 l der Lösung D aus Beispiel 3 zugegeben. Die Mischung wurde wie in Beispiel 2 weiterbehandelt.

10 Das erhaltene Pulver wies im UV-VIS-Spektrum die für Zinkoxid charakteristische Absorptionsbande bei ca. 350 – 360 nm auf. Im Einklang damit zeigte die Röntgenbeugung des Pulvers ausschließlich die Beugungsreflexe von hexagonalem Zinkoxid mit etwas größeren Gitterparametern im Vergleich zu nichtdotiertem Zinkoxid. Im Scanning-Elektronenmikroskop (SEM) und ebenfalls in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 100 nm

15 auf. Darüber hinaus zeigte die TEM-Aufnahme, dass die Zink-Eisen-Oxid-Partikel der Formel $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ eine sehr hohe Porosität aufweisen und aus sehr kleinen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 5 – 10 nm bestehen. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) bestätigte eine homogene Verteilung von Zink- und Eisen-Ionen in der Probe.

20

Beispiel 5

Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Eisenoxid der Formel Fe_3O_4 .

- 25 Es wurden zunächst zwei Lösungen E und F hergestellt. Die Lösung E enthielt 55,60 g Eisen(II)-sulfat heptahydrat und 101,59 g Eisen(III)-sulfat hexahydrat pro Liter und wies eine Eisen(II)-Konzentration von 0,2 mol/l und eine Eisen(III)-Konzentration von 0,4 mol/l auf.

- 30 Die Lösung F enthielt 70,4 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 1,76 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung F noch 5 g/l an Natrium-Polyasparagat.

- 35 In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser vorgelegt und gerührt (250 Upm). Unter weiterem Rühren wurden Lösungen E und F mittels zweier HPLC-Pumpen eindosiert und wie im Beispiel 1 weiterbehandelt.

- 40 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Eisenoxid der Formel Fe_3O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf.

Beispiel 6

5 Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Eisenoxid der Formel Fe_3O_4 .

10 4 l der Lösung E aus Beispiel 5 wurden in einen Glasreaktor vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe 4 l der Lösung F aus Beispiel 5 zugegeben. Die Mischung wurde wie in Beispiel 2 weiterbehandelt.

15 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Eisenoxid der Formel Fe_3O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf.

Beispiel 7

20 Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4 .

25 Es wurden zunächst zwei Lösungen G und H hergestellt. Die Lösung G enthielt 33,80 g Mangan(II)-sulfatmonohydrat und 101,59 g Eisen(III)-sulfathexahydrat pro Liter und wies eine Mangan(II)-Konzentration von 0,2 mol/l und eine Eisen(III)-Konzentration von 0,4 mol/l auf.

30 Die Lösung H enthielt 70,4 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 1,76 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung H noch 5 g/l an Natrium-Polyasparagat.

In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser vorgelegt und gerührt (250 Upm). Unter weiterem Rühren wurden Lösungen G und H mittels zweier HPLC-Pumpen eindosiert und wie im Beispiel 1 weiterbehandelt.

35 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf.

40

Beispiel 8

Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4 .

5

4 l der Lösung G aus Beispiel 7 wurden in einen Glasreaktor vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe 4 l der Lösung H aus Beispiel 7 zugegeben. Die Mischung wurde wie in Beispiel 2 weiterbehandelt.

- 10 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf.

15

Beispiel 9

Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Zink-dotiertem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4

20

Es wurden zunächst zwei Lösungen I und J hergestellt. Die Lösung I enthielt 30,42 g Mangan(II)-sulfatmonohydrat, 3,59 g Zinksulfatmonohydrat und 101,59 g Eisen(III)-sulfathexahydrat pro Liter und wies eine Mangan(II)-Konzentration von 0,18 mol/l, eine Zink-Konzentration von 0,02 mol/l und eine Eisen(III)-Konzentration von 0,4 mol/l auf.

25

Die Lösung J enthielt 70,4 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 1,76 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung J noch 5 g/l an Natrium-Polyasparagat.

- 30 In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser vorgelegt und gerührt (250 Upm). Unter weiterem Rühren wurden Lösungen I und J mittels zweier HPLC-Pumpen eindosiert und wie im Beispiel 1 weiterbehandelt.

- 35 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4 mit etwas kleineren Gitterparametern im Vergleich zu nichtdotiertem MnFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)
- 40 bestätigte homogene Verteilung von Mangan-, Zink- und Eisen-Ionen in der Probe.

Beispiel 10

Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Zink-dotiertem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4

5

4 l der Lösung I aus Beispiel 9 wurden in einen Glasreaktor vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe 4 l der Lösung J aus Beispiel 9 zugegeben. Die Mischung wurde wie in Beispiel 2 weiterbehandelt.

- 10 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Mangan-Eisenoxid der Formel MnFe_2O_4 mit etwas kleineren Gitterparametern im Vergleich zu nichtdotiertem MnFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) bestätigte homogene Verteilung von Mangan-, Zink- und Eisen-Ionen in der Probe.

15

Beispiel 11

- 20 Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4 .

Es wurden zunächst zwei Lösungen K und L hergestellt. Die Lösung K enthielt 52,57 g Nickel(II)-sulfathexahydrat und 101,59 g Eisen(III)-sulfathexahydrat pro Liter und wies eine Nickel(II)-Konzentration von 0,2 mol/l und eine Eisen(III)-Konzentration von 0,4 mol/l auf.

25

Die Lösung L enthielt 70,4 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 1,76 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung L noch 5 g/l an Natrium-Polyasparagat.

30

In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser vorgelegt und gerührt (250 Upm). Unter weiterem Rühren wurden Lösungen K und L mittels zweier HPLC-Pumpen eindosiert und wie im Beispiel 1 weiterbehandelt.

35

Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf.

40

Beispiel 12

Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4 .

5

4 l der Lösung K aus Beispiel 11 wurden in einen Glasreaktor vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe 4 l der Lösung L aus Beispiel 11 zugegeben. Die Mischung wurde wie in Beispiel 2 weiterbehandelt.

10 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf.

15

Beispiel 13

Kontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Zink-dotiertem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4

20

Für die folgenden Beispiele wurden zunächst zwei Lösungen M und N hergestellt. Die Lösung M enthielt 47,31 g Nickel(II)-sulfathexahydrat, 3,59 g Zinksulfatmonohydrat und 101,59 g Eisen(III)-sulfathexahydrat pro Liter und wies eine Nickel(II)-Konzentration von 0,18 mol/l, eine Zink-Konzentration von 0,02 mol/l und eine Eisen(III)-

25

Konzentration von 0,4 mol/l auf.

Die Lösung N enthielt 70,4 g Natriumhydroxid pro Liter und wies damit eine Natriumhydroxid-Konzentration von 1,76 mol/l auf. Darüber hinaus enthielt die Lösung N noch 5 g/l an Natrium-Polyasparagat.

30

In einen Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 8 l wurden 5 l Wasser vorgelegt und gerührt (250 Upm). Unter weiterem Rühren wurden Lösungen M und N mittels zweier HPLC-Pumpen eindosiert und wie im Beispiel 1 weiterbehandelt.

35 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4 mit etwas kleineren Gitterparametern im Vergleich zu nichtdotiertem NiFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine
40 mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) bestätigte homogene Verteilung von Nickel-, Zink- und Eisen-Ionen in der Probe.

Beispiel 14

Semikontinuierliche Herstellung von oberflächenmodifiziertem Zink-dotiertem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4

5

4 l der Lösung M aus Beispiel 13 wurden in einen Glasreaktor vorgelegt und gerührt (250 Upm). In die gerührte Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe 4 l der Lösung N aus Beispiel 13 zugegeben. Die Mischung wurde wie in Beispiel 2 weiterbehandelt.

- 10 Die Röntgenbeugung des erhaltenen schwarzen Pulvers zeigte ausschließlich die Beugungsreflexe von kubischem Nickel-Eisenoxid der Formel NiFe_2O_4 mit etwas kleineren Gitterparametern im Vergleich zu nichtdotiertem NiFe_2O_4 . Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnete sich eine Kristallitgröße von zirka 10 nm. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wies das erhaltene Pulver eine
- 15 mittlere Teilchengröße von 5 bis 15 nm auf. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) bestätigte homogene Verteilung von Nickel-, Zink- und Eisen-Ionen in der Probe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Suspension oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids
5 und/oder Metalloxidhydroxids, wobei das Metall oder die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Cer, Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Titan, Zink und Zirkonium, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) eine wässrige Lösung mindestens eines Metallsalzes der oben genannten
10 Metalle mit einer wässrigen Lösung mindestens eines Polymers bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 13 und bei einer Temperatur T1 im Bereich von 0 bis 50°C mischt und
 - b) diese Mischung anschließend bei einer Temperatur T2 im Bereich von 60 bis
15 300°C temperiert, wobei die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen ausfallen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen im Ver-
20 fahrensschritt a) bei einer Temperatur T1 im Bereich von 15 bis 40°C erfolgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T2 im Verfahrensschritt b) im Bereich von 70 bis 150°C liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
25 Aufheizen von T1 nach T2 innerhalb von 0,1 bis 5 Minuten erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
Temperierzeit der Mischung in der im Verfahrensschritt b) gewählten Temperatur
30 T2 0,1 bis 30 Minuten beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es
sich bei den eingesetzten Polymeren um Polyasparaginsäure, Polyvinylpyrrolidon
und/oder um Copolymere aus einem N-Vinylamid und mindestens einem weite-
35 ren, eine polymerisierbare Gruppe enthaltenden Monomeren handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ein-
gesetzten Polymer um Polyasparaginsäure mit einem mittleren Molekulargewicht
von 500 bis 1000000 handelt.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es
sich bei den Metallsalzen um Metallhalogenide, -acetate, -sulfate oder -nitrate
handelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte a) und/oder b) kontinuierlich erfolgen.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 a) das Mischen in einem ersten Reaktionsraum erfolgt, in dem kontinuierlich eine wässrige Lösung mindestens eines Metallsalzes und eine wässrige Lösung mindestens eines Polymers eingeführt werden, und aus dem die hergestellte Reaktionsmischung entnommen wird und
- b) kontinuierlich in einen weiteren Reaktionsraum zur Temperierung überführt wird, wobei die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen ausfallen.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung einer wässrigen Suspension oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen von Zinkoxid.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung der oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen von Zinkoxid aus einer wässrigen Lösung von Zinkacetat, Zinkchlorid oder Zinknitrat bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 11 in Gegenwart von Polyasparaginsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000 erfolgt.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Zubereitung oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids, wobei das Metall oder die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Cer, Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Titan, Zink und Zirkonium, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 25 a) eine wässrige Lösung mindestens eines Metallsalzes der oben genannten Metalle mit einer wässrigen Lösung mindestens eines Polymers bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 13 und bei einer Temperatur T1 im Bereich von 0 bis 50°C mischt,
- 30 b) diese Mischung anschließend bei einer Temperatur T2 im Bereich von 60 bis 300°C temperiert, wobei die oberflächenmodifizierten nanopartikulären Teilchen ausfallen,
- 35 c) die ausgefällten Teilchen aus der wässrigen Reaktionsmischung abtrennt und
- 40

- d) die nanopartikulären Teilchen anschließend trocknet.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer im Verfahrensschritt a) um Polyasparaginsäure handelt.
- 5
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrige Reaktionsmischung vor der Abtrennung der ausgefallten Teilchen auf eine Temperatur T3 im Bereich von 10 bis 50°C abkühlt.
- 10
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metallsalzen im Verfahrensschritt a) um Metallhalogenide, -acetate, -sulfate oder -nitrate handelt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16 zur Herstellung einer pulverförmigen Zubereitung oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen von Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 500 m²/g.
- 15
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte a) bis c) kontinuierlich erfolgen.
- 20
19. Pulverförmige Zubereitung oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Teilchen mindestens eines Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydroxids, wobei das Metall oder die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Cer, Eisen, Titan, Mangan, Cobalt, Nickel, Zink und Zirkonium, und die Oberflächenmodifikation eine Beschichtung mit mindestens einem Polymeren umfasst, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13.
- 25
20. Pulverförmige Zubereitung nach Anspruch 19, wobei die Oberflächenmodifikation eine Beschichtung mit Polyasparaginsäure umfasst, mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 500 m²/g.
- 30
21. Pulverförmige Zubereitung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um oberflächenmodifiziertes Zinkoxid handelt.
- 35
22. Verwendung von pulverförmigen Zubereitungen nach Anspruch 19
- als UV-Schutz in kosmetischen Sonnenschutz-Zubereitungen, oder
- als Stabilisator in Kunststoffen, oder
- 40
- als antimikrobieller Wirkstoff.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/066569

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C3/10 C09C1/04 C09C1/24 A61Q17/04 C08K3/22 A61K8/27		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C A61K A61Q C08K A01N C01B		
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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/13016 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 2. April 1998 (1998-04-02) Anspruch 1 Seite 7, Zeilen 4-34	19-22
P, X	WO 2005/094156 A2 (BASF AG [DE]; ANDRE VALERIE [DE]; RIEGER JENS [DE]; DEBUS HEIDRUN [DE]) 13. Oktober 2005 (2005-10-13) das ganze Dokument	19-22
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer 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 7. Dezember 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/12/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stratford, Katja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GUO L ET AL: "Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc oxide nanoparticles" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 12, 2000, Seiten 2268-2274, XP002346933 ISSN: 0897-4756 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9813016	A	02-04-1998	AU 731202 B2 29-03-2001
			AU 7456696 A 17-04-1998
			CA 2266403 A1 02-04-1998
			CN 1229353 A 22-09-1999
			HK 1021938 A1 18-11-2005
			IN 190820 A1 23-08-2003
			JP 2000503677 T 28-03-2000
			KR 20000048604 A 25-07-2000
			US 5827508 A 27-10-1998

WO 2005094156	A2	13-10-2005	AU 2005227690 A1 13-10-2005
			CA 2558788 A1 13-10-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/066569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C3/10 C09C1/04 C09C1/24 A61Q17/04 C08K3/22
A61K8/27

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)

C09C A61K A61Q C08K A01N C01B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/13016 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 2 April 1998 (1998-04-02) claim 1 page 7, lines 4-34	19-22
P,X	WO 2005/094156 A2 (BASF AG [DE]; ANDRE VALERIE [DE]; RIEGER JENS [DE]; DEBUS HEIDRUN [DE]) 13 October 2005 (2005-10-13) the whole document	19-22
	----- -/-- -----	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2006

Date of mailing of the international search report

18/12/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/066569

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GUO L ET AL: "Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc oxide nanoparticles" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 12, 2000, pages 2268-2274, XP002346933 ISSN: 0897-4756 cited in the application the whole document -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/066569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9813016	A	02-04-1998	AU 731202 B2	29-03-2001
			AU 7456696 A	17-04-1998
			CA 2266403 A1	02-04-1998
			CN 1229353 A	22-09-1999
			HK 1021938 A1	18-11-2005
			IN 190820 A1	23-08-2003
			JP 2000503677 T	28-03-2000
			KR 20000048604 A	25-07-2000
			US 5827508 A	27-10-1998
WO 2005094156	A2	13-10-2005	AU 2005227690 A1	13-10-2005
			CA 2558788 A1	13-10-2005