

(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
22. November 2012 (22.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/156199 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/057968

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2012 (02.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 075 918.2 16. Mai 2011 (16.05.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LORTZ, Wolfgang**
[DE/DE]; Feldstraße 9, 63607 Wächtersbach (DE).
PERLET, Gabriele [DE/DE]; Oberhaagstr. 7a, 63538
Großkrotzenburg (DE). **DIENER, Uwe** [DE/DE];
Gutenbergallee 17, 63538 Großkrotzenburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METAL OXIDE DISPERSION BASED ON ORGANIC SOLVENT

(54) Bezeichnung : AUF ORGANISCHEM LÖSUNGSMITTEL BASIERENDE METALLOXID-DISPERSION

(57) Abstract: Dispersion comprising metal oxide particles, in which a) the metal oxide particles a1) are selected from one or more oxides from the group consisting of titanium dioxide, cerium oxide, zinc oxide and zirconium dioxide, a2) are present in the dispersion with a proportion of at least 25% by weight, a3) have a mean aggregate diameter of 20 to 120 nm, and b) the liquid phase comprises b1) 90 to 99.5% by weight of one or more alkanols $C_nH_{2n+1}OH$ where $n = 2$ to 4, b2) 0.5 to 10% by weight of one or more α,β -unsaturated carboxylic acids having 4 to 12 carbon atoms, b3) 0 to 2% by weight of one or more alkanediols $HO(CH_2)_xOH$ where $x = 2$ to 4, b4) a maximum of 5% by weight of water and b5) a maximum of 2% by weight, in total, of dispersing additives from the group consisting of polyoxyethylenated alkyl ether phosphates, polyoxyethylenated aryl ether phosphates; alkylolammonium salts of block copolymers having acidic groups; polyalkylene glycols, polyalkylene imines, polyalkylene alcohols. Use of the dispersion for production of dye solar cells.

(57) Zusammenfassung: Metalloxidpartikel enthaltende Dispersion, bei der a) die Metalloxidpartikel a1) ausgewählt sind aus einem oder mehreren Oxiden der Gruppe bestehend Titandioxid, Ceroxid, Zinkoxid und Zirkondioxid, a2) mit einem Anteil von wenigstens 25 Gew.-% in der Dispersion vorliegen, a3) einen mittleren Aggregatdurchmesser von 20 bis 120 nm aufweisen und b) die flüssige Phase b1) 90 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Alkanole $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 2$ bis 4, b2) 0,5 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer α,β -ungesättigter Carbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, b3) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Alkandiole $HO(CH_2)_xOH$ mit $x = 2$ bis 4, b4) maximal 5 Gew.-% Wasser und b5) maximal 2 Gew.-%, in Summe, Dispergieradditive aus der Gruppe bestehend aus polyoxyethylenierten Alkyletherphosphaten, polyoxyethylenierten Aryletherphosphaten; Alkylolammoniumsalzen von Block-Copolymeren mit aciden Gruppen; Polyalkylenglykolen, Polyalkylenimininen, Polyalkylenalkoholen enthält. Verwendung der Dispersion zur Herstellung von Farbstoffsolarzellen.

WO 2012/156199 A1

- 1 -

Auf organischem Lösungsmittel basierende Metalloxid-Dispersion

Die Erfindung betrifft eine Dispersion, welche Metalloxidpartikel, ein Alkanol und eine α,β -ungesättigte Carbonsäure enthält, deren Herstellung und deren
5 Verwendung bei der Herstellung von Farbstoffsolarzellen.

Der Einsatz von Metalloxid-Dispersionen, insbesondere von Titandioxid-Dispersionen, stellt einen wichtigen Schritt bei der Herstellung von Farbstoffsolarzellen dar. Dabei wird die Dispersion auf ein leitfähiges Glas aufgetragen und nachfolgend die flüssige Phase der Dispersion thermisch
10 entfernt.

In WO93/18532 wird offenbart, dass als Lösungsmittel für solche Dispersionen Alkohole, Ether, Carbonsäuren oder Amine in Frage kommen und die Dispersionen durch Zugabe von Chelatbildnern wie Acetylaceton sterisch stabilisiert werden können.

15 In WO2005/071704 werden darüber hinaus noch Propanol, 2-Methyl-2-propanol und Hexanol erwähnt. Bevorzugt wird ein Gemisch aus Wasser und Alkohol eingesetzt.

Mori et al. offenbaren in J. Mater. Sci. 46 (2010) 1341-1350 auf organischen Lösungsmitteln basierende Titandioxid-Dispersionen. Sie berichten, dass für die
20 Herstellung von Farbstoffsolarzellen solche Dispersionen am besten geeignet sind, bei denen Terpeneol als Lösungsmittel und als Dispergiermittel ein Alkylolammonium-Salz eines Blockcopolymeren mit aciden, phosphorhaltigen Gruppen eingesetzt wird.

Geng et al. beschreiben in Journal of Electronic Materials 39 (2010) 1-7
25 Dispersionen von mit Laurinsäure, Capronsäure oder Sorbinsäure oberflächenmodifizierten Titandioxidpartikeln in Chlorbenzol, ohne die Herstellung der Partikel zu offenbaren. Sie gelangen zu dem Schluss, dass Dispersionen, die mit Capronsäure oder Sorbinsäure oberflächenmodifizierte

- 2 -

Partikel enthalten, eine nur geringe Stabilität bezüglich einer Sedimentation aufweisen und daher bei der Herstellung einer Farbstoffsolarzelle wenig geeignet sind.

Die im Stand der Technik offenbarten Dispersionen sollen alle zur Herstellung von Farbstoffsolarzellen geeignet sein. Es wurde jedoch gefunden, dass diese

5 Dispersionen wenigstens einen der folgenden Nachteile aufweisen:

- mangelhafte Sedimentationsstabilität
- eine hohe Viskosität bei nicht gleichmäßiger Partikelverteilung
- Stoffe beinhalten, die bei einem nachfolgenden thermischen

10 Behandlungsschritt nicht vollständig entfernt werden können, insbesondere anorganische Bestandteile

- Stoffe beinhalten, die bei der thermischen Behandlung zu Rissen in der Schicht führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher eine Dispersion

15 bereitzustellen, die diese Nachteile vermeidet. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersion bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Metalloxidpartikel enthaltende Dispersion, bei der

- 20 a) die Metalloxidpartikel
- a1) ausgewählt sind aus einem oder mehreren Oxiden der Gruppe bestehend Titandioxid, Ceroxid, Zinkoxid und Zirkondioxid,
 - a2) mit einem Anteil von wenigstens 25 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, in der Dispersion

25 vorliegen,

 - a3) einen mittleren Aggregatdurchmesser von 20 bis 120 nm, bevorzugt 30 bis 100 nm, besonders bevorzugt 40 bis 90 nm, aufweisen und
- b) die flüssige Phase
- b1) 90 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 99 Gew.-%, eines oder mehrerer

30 Alkanole $C_nH_{2n+1}OH$ mit

 - $n = 2$ bis 4,

- 3 -

- b2) 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, einer oder mehrerer α,β -ungesättigter Alkylcarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen,
- b3) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Alkandiole $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ mit $x = 2$ bis 4, bevorzugt $x = 2$,
- 5 b4) maximal 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Wasser und
- b5) maximal 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, jeweils in Summe, an Dispergieradditiven aus der Gruppe bestehend aus polyoxyethylenierten Alkyletherphosphaten, polyoxyethylenierten Aryletherphosphaten; Alkylolammoniumsalzen von Block-Copolymeren
- 10 mit aciden Gruppen; Polyalkylenglykolen, Polyalkylenimininen, Polyalkylenalkoholen enthält.

Bei den Metalloxidpartikeln der vorliegenden Erfindung handelt es sich bevorzugt um aggregierte Primärpartikel, deren Oberflächen Hydroxylgruppen aufweisen und die weitestgehend frei von Mikroporen sind. Die BET-Oberfläche

15 dieser Partikel liegt in der Regel zwischen 20 und 200 m^2/g , wobei Werte zwischen 40 und 100 m^2/g besonders bevorzugt sind. Solche aggregierten Primärpartikel können durch pyrogene Verfahren wie die Flammenhydrolyse oder die Flammenoxidation erhalten werden. Pyrogen hergestellte Metalloxidpartikel im Sinne der Erfindung umfassen auch dotierte Partikel.

20 Geeignet als Dotierkomponente sind vor allem die Oxide von Aluminium oder Silicium. Der Anteil an Dotierkomponente, bezogen auf den dotierten Metalloxidpartikel kann zwischen 10 ppm und 5 Gew.-% liegen.

Bevorzugt sind Titandioxidpartikel. Kommerziell erhältlich sind beispielsweise AEROXIDE[®] TiO₂ P25 mit einer BET-Oberfläche von ca. 50 m^2/g und

25 AEROXIDE[®] TiO₂ P90 mit einer BET-Oberfläche von ca. 90 m^2/g , beide Evonik Degussa.

Die in der erfindungsgemäßen Dispersion vorliegenden Titandioxidpartikel können in der Rutil- oder der Anatasform oder als Gemisch der beiden Formen vorliegen. Bei Verwendung pyrogen hergestellter Titandioxidpulver liegen in der

30 Regel Rutil- und Anatasmodifikation vor. Der Anatas/Rutil-Anteil kann dabei in

- 4 -

einem Bereich von 2:98 bis 98:2 liegen. Besonders bevorzugt kann der Bereich von 70:30 bis 95:5 sein.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch Ceroxidpartikel, bevorzugt pyrogen hergestellte Ceroxidpartikel, enthalten. Besonders bevorzugt können
5 die in EP-A-1757560 offenbarten Ceroxidpartikel sein, die auf ihrer Oberfläche und in einer oberflächennahen Schicht Carbonatgruppen aufweisen.

Der mittlere Aggregatdurchmesser der Metalloxidpartikel beträgt 20 bis 120 nm, bevorzugt 30 bis 100 nm und besonders bevorzugt 40 bis 90 nm. Die Werte werden durch dynamische Lichtstreuung, beispielsweise mittels
10 Zetasizer[®] 3000 HS von Malvern Instruments, bestimmt. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Dispersion keine Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 200 nm, bestimmt beispielsweise mittels AccuSizer[®], Gainco, Inc..

Der Hauptbestandteil der flüssigen Phase sind ein oder mehrere Alkanole
15 $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 2$ bis 4. Bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der wenigstens 90 Vol.-%, besonders bevorzugt eine Ausführungsform bei der wenigstens 99 Vol.-% des Alkanoles Isopropanol ist oder das Alkanol ausschließlich Isopropanol ist.

Als weiteren Bestandteil enthält die flüssige Phase eine oder mehrere
20 α,β -ungesättigte Carbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen. Sie sind in den angegebenen Konzentrationen von 0,5 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur (23°C) vollständig in der flüssigen Phase der Dispersion löslich. Unter einer α,β -ungesättigten Carbonsäure ist eine Carbonsäure mit der Einheit $C=C-CO_2H$ zu verstehen. Die α,β -ungesättigte Carbonsäure kann einfach oder mehrfach
25 ungesättigt sein. Bei einer mehrfach α,β -ungesättigten Carbonsäuren kann die zusätzliche Mehrfachbindung in Konjugation zur $C=C-CO_2H$ -Gruppierung sein. Die Alkylkette der α,β -ungesättigten Carbonsäuren kann linear oder verzweigt sein. Es kann sich um eine Monocarbonsäure oder Dicarbonsäure handeln. Die α,β -ungesättigte Carbonsäure enthält keine weitere funktionelle Gruppe, wie
30 beispielsweise ein Hydroxy-, Alkoxy- oder Aminogruppe. Es wurde gefunden,

- 5 -

dass α,β -ungesättigte Carbonsäuren mit trans-konfigurierten Doppelbindungen die besten Ergebnisse hinsichtlich Sedimentationsstabilität und Viskosität liefern. Besonders bevorzugt können trans-2-Hexensäure und Sorbinsäure sein. Ganz besonders bevorzugt ist Sorbinsäure. Bei Sorbinsäure enthaltenden
5 Dispersionen hat sich ein Gewichtsverhältnis Metalloxidpartikel / Sorbinsäure 20:1 bis 40:1 als ideal erwiesen.

Neben den essentiellen Bestandteilen Alkanol und α,β -ungesättigte Carbonsäuren kann die flüssige Phase der Dispersion 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Alkandiole der allgemeinen Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ mit $x = 2$ bis 4,
10 bevorzugt $x = 2$, enthalten. Die Alkandiole können die physikalisch-chemischen Eigenschaften bei Zugabe der genannten geringen Mengen verbessern. Für den Fall, dass die erfindungsgemäße Dispersion Alkandiole enthält, beträgt deren Anteil bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüssige Phase.

15 Darüber hinaus kann die flüssige Phase der Dispersion noch maximal 5 Gew.-% Wasser und maximal 2 Gew.-% Dispergieradditive enthalten. Weder Wasser noch Dispergieradditive sind bevorzugte Bestandteile der Dispersion. In den angegebenen Mengen haben sie jedoch keine nachteiligen Auswirkungen auf die Dispersion. Vorzugsweise ist ihre Konzentration in der Dispersion so
20 gering wie möglich. In der Regel ist der Anteil an Wasser kleiner als 1 Gew.-% und an Dispergieradditiv kleiner als 0,1 Gew.-%. Idealerweise ist die Dispersion innerhalb der Nachweisgrenze frei von Wasser und an Dispergieradditiven.

Als Dispergieradditive werden solche aus der Gruppe bestehend aus polyoxyethylenierten Alkyletherphosphaten, polyoxyethylenierten
25 Aryletherphosphaten; Alkylolammoniumsalzen von Block-Copolymeren mit aciden Gruppen; Polyalkylenglykolen, Polyalkyleniminen, Polyalkylenalkoholen verstanden.

Weiterhin soll die erfindungsgemäße Dispersion frei von Bindemitteln sein. Unter Bindemittel sind solche Stoffe zu verstehen, die in Abwesenheit der
30 flüssigen Phase der Dispersion die Metalloxidpartikel, beispielsweise auf einem

- 6 -

Substrat, fixieren. Es ist bekannt solche Bindemittel bei der Herstellung von Farbstoffsolarzellen einzusetzen. Sie können der erfindungsgemäßen Dispersion nach ihrer Herstellung zugesetzt werden. Dabei kann es sich um anorganische oder organische Bindemittel handeln. Geeignet sind organische Bindemittel wie Polyacrylamid, Styrol-Butadien Copolymere, Poly-N-vinylacetamid, Poly-N-vinylformamid, Polytetrafluoroethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylpyridin. Auch anorganische Bindemittel können eingesetzt werden. Dies können beispielsweise Alkoxysilane, mittels Säuren teilweise hydrolysierte Alkoxysilane, Alkoxide von Aluminum oder Titan oder Zirkonsalze, sein.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung weist die Dispersion mit einem Anteil an Isopropanol von 95 bis 99 Gew.-% und an Sorbinsäure von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüssige Phase, und einem Anteil an Metalloxidpartikeln in Form von Titandioxidpartikeln mit einer BET-Oberfläche von $50 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ von 40 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, eine Viskosität von weniger als 750 mPas, besonders bevorzugt weniger als 200 mPas, jeweils bei 23°C und einer Scherrate von 10 s^{-1} auf.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung weist die Dispersion mit einem Anteil an Isopropanol von 95 bis 99 Gew.-% und an Sorbinsäure von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüssige Phase, und einem Anteil an Metalloxidpartikeln in Form von Titandioxidpartikeln mit einer BET-Oberfläche von $90 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ von 30 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, eine Viskosität von weniger als 750 mPas, besonders bevorzugt weniger als 200 mPas, jeweils bei 23°C und einer Scherrate von 10 s^{-1} auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, bei dem zunächst eine Vordispersion hergestellt wird, indem man

a) Metalloxidpartikel, die ausgewählt sind aus einem oder mehreren Oxiden der Gruppe bestehend Titandioxid, Ceroxid, Zinkoxid und Zirkondioxid, mit einem Anteil von wenigstens 25 Gew.-%, bezogen auf die Vordispersion, in eine flüssige Phase einbringt, die

- 7 -

- b1) 90 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Alkanole $C_nH_{2n+1}OH$ mit
n = 2 bis 4,
- b2) 0,5 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer α,β -ungesättigter Carbonsäuren mit
4 bis 12 C-Atomen,
- 5 b3) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Alkandiole $HO(CH_2)_xOH$ mit
x = 2 bis 4,
- b4) maximal 5 Gew.-% Wasser und
- b5) maximal 2 Gew.-%, in Summe, Dispergieradditive aus der Gruppe
bestehend aus polyoxyethylenierten Alkyletherphosphaten,
10 polyoxyethylenierten Aryletherphosphaten; Alkylolammoniumsalzen von
Block-Copolymeren mit aciden Gruppen; Polyalkylenglykolen,
Polyalkylenimininen, Polyalkylenalkoholen
enthält,
die Vordispersion einer Hochdruckvermahlung zuführt indem man sie in
15 mindestens zwei Teilströme aufteilt, diese Teilströme unter einem Druck von
mindestens 500 bar, bevorzugt 2000 bis 4000 bar, setzt, über eine Düse
entspannt und in einem gas- oder flüssigkeitsgefüllten Reaktionsraum
aufeinandertreffen lässt, gegebenenfalls die Hochdruckvermahlung mehrere
Male wiederholt.
- 20 Aufgrund des hohen Druckes bei der Hochdruckvermahlung stellen niedrige
Siedepunkte der Bestandteile der flüssigen Phase kein Problem dar. Die
Herstellung der Vordispersion ist unkritisch. Gewöhnlich werden Rotor/Stator-
Aggregate verwendet. Die Vordispersion muss keine besonderen
Eigenschaften beispielsweise bezüglich der Sedimentationsstabilität oder der
25 Viskosität aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der
erfindungsgemäßen Dispersion zur Herstellung von Farbstoffsolarzellen.

BeispieleBestimmung des mittleren Aggregatdurchmessers mittels dynamischer

Lichtstreuung: ca. 0,1 bis 1 ml der Dispersion werden in ca. 50 ml einer Lösung aus 50 g VE-Wasser, 0,5 g Zitronensäure, 0,7 g 2-Amino-2-methyl-propanol und einem Tropfen eines gewöhnlichen Handgeschirrspülmittels, wie beispielsweise Palmolive®, Colgate-Palmolive mittels Ultraschall bei niedriger Leistung (20 W) dispergiert. Mittels des Zetasizer® 3000, Malvern Instruments, wird der mittlere Aggregatdurchmesser bestimmt.

Beispiel 1: Zu einer Lösung aus 41 kg Isopropanol, 770 g Sorbinsäure und 56 g Ethylenglykol werden bei laufendem Rotor/Statoraggregat (Ystral Conti-TDS 3) in den Vorlagebehälter 28 kg AEROXIDE® TiO₂ P 25, Evonik Degussa, innerhalb von ca. einer Stunde zugegeben. Nach der Zugabe wurden weitere 10 min bei 3000 U/min geschert. Diese Vordispersion wird mittels einer Hochenergiemühle, Sugino Ultimaizer HJP-25050, bei einem Druck von 2500 bar mit jeweils 0,25 mm Durchmesser zweimal vermahlen.

Die Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% auf. Die Viskosität, bestimmt mittels des Rheometers Physica MCR 300, Anton Paar, bei einer Temperatur von 23°C und einer Scherrate von 11,7 s⁻¹ beträgt 398 mPas und einer Scherrate von 108 s⁻¹ beträgt 97,8 mPas. Der mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelte mittlere Aggregatdurchmesser beträgt 91 nm.

Beispiel 2: Zu einer Lösung aus 47,9 kg Isopropanol, 1,04 kg Sorbinsäure und 76 g Ethylenglykol werden bei laufendem Rotor/Statoraggregat (Ystral Conti-TDS 3) in den Vorlagebehälter 21 kg AEROXIDE® TiO₂ P 90, Evonik Degussa, innerhalb von ca. einer Stunde zugegeben. Nach der Zugabe wurden weitere 10 min bei 3000 U/min geschert. Diese Vordispersion wird mittels einer Hochenergiemühle, Sugino Ultimaizer HJP-25050, bei einem Druck von 2500 bar mit jeweils 0,25 mm Durchmesser dreimal vermahlen.

Die Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% auf. Die Viskosität, bestimmt mittels des Rheometers Physica MCR 300, Anton Paar, bei einer Temperatur von 23°C und einer Scherrate von 11,7 s⁻¹ beträgt 501 mPas und

- 9 -

einer Scherrate von 108 s^{-1} beträgt 154 mPas. Der mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelte mittlere Aggregatdurchmesser beträgt 33 nm.

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen eine niedrige Viskosität bei hoher Feststoffkonzentration und niedriger Partikelgröße
5 aufweisen. Ihre flüssigen Bestandteile lassen sich thermisch problemlos entfernen.

Die erfindungsgemäßen Dispersion ist damit ideal zur Weiterverarbeitung bei der Herstellung von Farbstoffsolarzellen geeignet, beispielsweise indem zu den Dispersionen zusätzlich Bindemittel zugesetzt werden. Die bindemittelhaltigen
10 Dispersionen weisen dann aufgrund der ausgezeichneten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersion immer noch sehr gute Verarbeitungseigenschaften auf.

Es wurden weitere Versuche unternommen, Dispersionen mit anderen als α,β -ungesättigten Carbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen herzustellen.
15 Beispielsweise wurden Capronsäure, Adipinsäure oder Äpfelsäure geprüft. Entweder können nicht ausreichende Mengen dieser α,β -ungesättigten Carbonsäuren in der flüssigen Phase gelöst werden oder die Dispersionen zeigen hohe Viskositäten und sind nicht sedimentationsstabil.

Patentansprüche

1. Metalloxidpartikel enthaltende Dispersion,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) die Metalloxidpartikel
 - 5 a1) ausgewählt sind aus einem oder mehreren Oxiden der Gruppe bestehend Titandioxid, Ceroxid, Zinkoxid und Zirkondioxid
 - a2) mit einem Anteil von wenigstens 25 Gew.-% in der Dispersion vorliegen,
 - a3) einen mittleren Aggregatdurchmesser von 20 bis 120 nm aufweisen
 - 10 und
 - b) die flüssige Phase
 - b1) 90 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Alkanole $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 2$ bis 4,
 - b2) 0,5 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer α,β -ungesättigter
 - 15 Carbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen,
 - b3) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Alkandiole $HO(CH_2)_xOH$ mit $x = 2$ bis 4,
 - b4) maximal 5 Gew.-% Wasser und
 - b5) maximal 2 Gew.-%, in Summe, Dispergieradditive aus der Gruppe
 - 20 bestehend aus polyoxyethylenierten Alkyletherphosphaten, polyoxyethylenierten Aryletherphosphaten; Alkylolammoniumsalzen von Block-Copolymeren mit aciden Gruppen; Polyalkylenglykolen, Polyalkylenimininen, Polyalkylenalkoholen
 - enthält.
- 25 2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidpartikel Titandioxidpartikel sind.
3. Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 90 Vol.-% des Alkanoles Isopropanol ist.
4. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
- 30 die α,β -ungesättigte Carbonsäure Sorbinsäure ist.

- 11 -

5. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis Metalloxidpartikel/Sorbinsäure 20:1 bis 40:1 ist.
6. Dispersion nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einem Anteil an Isopropanol von 95 bis 99 Gew.-% und an
5 Sorbinsäure von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüssige Phase, und einem Anteil an Metalloxidpartikeln in Form von Titandioxidpartikeln mit einer BET-Oberfläche von $50 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ von 40 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, eine Viskosität von weniger als 750 mPas bei 23°C und einer Scherrate von 10 s^{-1} aufweist.
- 10 7. Dispersion nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einem Anteil an Isopropanol von 95 bis 99 Gew.-% und an Sorbinsäure von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die flüssige Phase, und einem Anteil an Metalloxidpartikeln in Form von Titandioxidpartikeln mit einer BET-Oberfläche von $90 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ von 30 Gew.-%, bezogen auf die
15 Dispersion, eine Viskosität von weniger als 750 mPas bei 23°C und einer Scherrate von 10 s^{-1} aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Vordispersion herstellt, indem man
20 a) Metalloxidpartikel, die ausgewählt sind aus einem oder mehreren Oxiden der Gruppe bestehend Titandioxid, Ceroxid, Zinkoxid und Zirkondioxid, mit einem Anteil von wenigstens 25 Gew.-%, bezogen auf die Vordispersion, in eine flüssige Phase einbringt, die
b1) 90 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Alkanole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ mit
25 $n = 2$ bis 4,
b2) 0,5 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer α,β -ungesättigter Carbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen,
b3) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Alkandiole $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ mit
 $x = 2$ bis 4,
30 b4) maximal 5 Gew.-% Wasser und

- 12 -

- b5) maximal 2 Gew.-%, in Summe, Dispergieradditive aus der Gruppe bestehend aus polyoxyethylenierten Alkyletherphosphaten, polyoxyethylenierten Aryletherphosphaten; Alkylolammoniumsalzen von Block-Copolymeren mit aciden Gruppen; Polyalkylenglykolen, 5 Polyalkylenimininen, Polyalkylenalkoholen enthält, die Vordispersion einer Hochdruckvermahlung zuführt indem man sie in mindestens zwei Teilströme aufteilt, diese Teilströme unter einem Druck von mindestens 500 bar, bevorzugt 2000 bis 4000 bar, setzt, über eine 10 Düse entspannt und in einem gas- oder flüssigkeitsgefüllten Reaktionsraum aufeinandertreffen lässt, gegebenenfalls die Hochdruckvermahlung mehrere Male wiederholt.
9. Verwendung der Dispersion gemäß der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Farbstoffsolarzellen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J13/00
ADD.

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)
B01J

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 practicable, search terms used)

EP0-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 2006/067131 A1 (DEGUSSA [DE]; OSWALD MONIKA [DE]; KISSNER CORINNA [DE]; LORTZ WOLFGANG) 29 June 2006 (2006-06-29) claim 11 pages 3,4,7,8 ----- -/--	1-8



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 application or patent 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

13 September 2012

Date of mailing of the international search report

21/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Tarallo, Anthony

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057968

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RYOHEI MORI ET AL: "Organic solvent based TiO ₂ dispersion paste for dye-sensitized solar cells prepared by industrial production level procedure", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 46, no. 5, 28 September 2010 (2010-09-28), pages 1341-1350, XP019872487, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1007/S10853-010-4925-2 cited in the application page 1342 - page 1343 -----	9
A	DE 10 2006 057903 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 12 June 2008 (2008-06-12) the whole document -----	1-8
A	WO 2006/010438 A2 (DEGUSSA [DE]; PERLET GABRIELE [DE]; LORTZ WOLFGANG [DE]; BATZ-SOHN CHR) 2 February 2006 (2006-02-02) the whole document -----	1-8
A	WO 2006/108743 A1 (DEGUSSA [DE]; KROELL MICHAEL [DE]; HEBERER STEFAN [DE]; KATUSIC STIPAN) 19 October 2006 (2006-10-19) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/057968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006067131 A1	29-06-2006	CN 101087732 A DE 102004061697 A1 EP 1828057 A1 JP 2008524417 A KR 20070086491 A US 2009105354 A1 WO 2006067131 A1	12-12-2007 06-07-2006 05-09-2007 10-07-2008 27-08-2007 23-04-2009 29-06-2006
DE 102006057903 A1	12-06-2008	CN 101195498 A DE 102006057903 A1 TW 200833415 A WO 2008068062 A1	11-06-2008 12-06-2008 16-08-2008 12-06-2008
WO 2006010438 A2	02-02-2006	CN 1989210 A DE 102004037118 A1 EP 1771518 A2 JP 2008508373 A KR 20070059055 A TW I333969 B US 2008098932 A1 WO 2006010438 A2	27-06-2007 23-03-2006 11-04-2007 21-03-2008 11-06-2007 01-12-2010 01-05-2008 02-02-2006
WO 2006108743 A1	19-10-2006	CN 101155888 A DE 102005017372 A1 EP 1874883 A1 JP 2008536321 A KR 20070120612 A US 2010029080 A1 WO 2006108743 A1	02-04-2008 19-10-2006 09-01-2008 04-09-2008 24-12-2007 04-02-2010 19-10-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057968

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J13/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J

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)

EP0-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 2006/067131 A1 (DEGUSSA [DE]; OSWALD MONIKA [DE]; KISSNER CORINNA [DE]; LORTZ WOLFGANG) 29. Juni 2006 (2006-06-29) Anspruch 11 Seiten 3,4,7,8 ----- -/--	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

13. September 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/2012

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarallo, Anthony

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	RYOHEI MORI ET AL: "Organic solvent based TiO₂dispersion paste for dye-sensitized solar cells prepared by industrial production level procedure", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, Bd. 46, Nr. 5, 28. September 2010 (2010-09-28), Seiten 1341-1350, XP019872487, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1007/S10853-010-4925-2 in der Anmeldung erwähnt Seite 1342 - Seite 1343 -----	9
A	DE 10 2006 057903 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 12. Juni 2008 (2008-06-12) das ganze Dokument -----	1-8
A	WO 2006/010438 A2 (DEGUSSA [DE]; PERLET GABRIELE [DE]; LORTZ WOLFGANG [DE]; BATZ-SOHN CHR) 2. Februar 2006 (2006-02-02) das ganze Dokument -----	1-8
A	WO 2006/108743 A1 (DEGUSSA [DE]; KROELL MICHAEL [DE]; HEBERER STEFAN [DE]; KATUSIC STIPAN) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006067131 A1	29-06-2006	CN 101087732 A	12-12-2007
		DE 102004061697 A1	06-07-2006
		EP 1828057 A1	05-09-2007
		JP 2008524417 A	10-07-2008
		KR 20070086491 A	27-08-2007
		US 2009105354 A1	23-04-2009
		WO 2006067131 A1	29-06-2006

DE 102006057903 A1	12-06-2008	CN 101195498 A	11-06-2008
		DE 102006057903 A1	12-06-2008
		TW 200833415 A	16-08-2008
		WO 2008068062 A1	12-06-2008

WO 2006010438 A2	02-02-2006	CN 1989210 A	27-06-2007
		DE 102004037118 A1	23-03-2006
		EP 1771518 A2	11-04-2007
		JP 2008508373 A	21-03-2008
		KR 20070059055 A	11-06-2007
		TW I333969 B	01-12-2010
		US 2008098932 A1	01-05-2008
		WO 2006010438 A2	02-02-2006

WO 2006108743 A1	19-10-2006	CN 101155888 A	02-04-2008
		DE 102005017372 A1	19-10-2006
		EP 1874883 A1	09-01-2008
		JP 2008536321 A	04-09-2008
		KR 20070120612 A	24-12-2007
		US 2010029080 A1	04-02-2010
		WO 2006108743 A1	19-10-2006
