

(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
21. August 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/068682 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01G 23/053,
25/02, 23/00, 1/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03188

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2002 (30.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 05 920.9 12. Februar 2002 (12.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): ITN-NANOVATION GMBH [DE/DE]; Untertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONNINGER, Ralph
[DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: KOHLER SCHMID + PARTNER PATEN-
TANWÄLTE GBR; Ruppmannstrasse 27, 70565 Stuttgart
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (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: NANOSCALE RUTILE OR NANOSCALE OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: NANOSKALIGER RUTIL ODER NANOSKALIGES OXID SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to nanoscale rutile or oxide powder that is obtained by producing amorphous TiO₂ by mixing an alcoholic solution with a titanium alcoholate and with an aluminum alcoholate and adding water and acid. The amorphous, aluminum-containing TiO₂ is isolated by removing the solvent, and is redispersed in water in the presence of a tin salt. A thermal or hydrothermal aftertreatment yields rutile or oxide that can be redispersed to primary particle size. The n-rutile or the obtained oxide having a primary particle size ranging between 5 and 20 nm can be incorporated into all organic matrices so that they remain transparent. Photocatalytic activity is suppressed by lattice doping with trivalent ions. If the amorphous precursor is redispersed in alcohol, or not isolated, but immediately crystallized, an anatase is obtained that can be redispersed to primary particle size. A variation of the alcoholates allows production of the following components: ZrO₂, ZnO, SnO₂, ATO, In₂O₃, ITO, Y₂O₃, BaO, CaO, MgO, CeO₂, and BaTiO₃.

(57) Zusammenfassung: Nanoskalige Rutil- oder Oxidpulver sind dadurch erhältlich, dass man zunächst ein amorphes TiO₂ herstellt, durch Versetzen einer alkoholischen Lösung mit einem Titanalkoholat und mit einem Aluminiumalkoholat unter Zugabe von Wasser und Säure. Das amorphe, aluminiumhaltige TiO₂ wird durch Entfernung des Lösungsmittels isoliert, und in Wasser bei Gegenwart eines Zinnsalzes redispersiert. Eine thermische oder hydrothermale Nachbehandlung führt zu einem auf Primärteilchengröße redispersierbaren Rutil oder Oxid. Mit einer Primärteilchengröße zw. 5 und 20 nm kann dieser n-Rutil oder das erhaltene Oxid transparent in alle organische Matrices eingearbeitet werden. Durch eine Gitterdotierung mit dreiwertigen Ionen wird die photokatalytische Aktivität unterdrückt. Wird die amorphe Vorstufe in Alkohol redispersiert, oder nicht isoliert, sondern direkt kristallisiert, entsteht ein auf Primärteilchengröße redispersierbarer Anatas. Durch Variation der Alkoholate sind ebenfalls darstellbar: ZrO₂, ZnO, SnO₂, ATO, In₂O₃, ITO, Y₂O₃, BaO, CaO, MgO, CeO₂, und BaTiO₃.



WO 03/068682 A1

5

10

15

20

Nanoskaliger Rutil oder nanoskaliges Oxid sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nanoskaligen Rutils
25 oder eines nanoskaligen Oxids mit einer Primärteilchengröße unterhalb 40 nm,
der/das sich in allen gängigen Lösungsmitteln, bevorzugt in Wasser und Alko-
holen auf Primärteilchengröße redispersieren lässt. Weiterhin können mit die-
sem Verfahren auch andere nanoskalige Oxide wie Anatas, ZrO_2 , ZnO , SnO_2 ,
ATO (mit Sb dotiertes SnO_2), In_2O_3 , BaO , CaO , MgO , CeO_2 und $BaTiO_3$ herge-
30 stellt werden.

In der Natur kommt Titandioxid in drei Kristallmodifikationen vor: Rutil, Brookit und Anatas, wobei dem Brookit technisch die geringste Bedeutung zukommt. Die Modifikationen Anatas und Rutil sind aufgrund ihrer elektronischen Struktur in der Lage, UV-Licht zu absorbieren, wobei die Absorptionskante für Anatas bei 3,23 eV und für Rutil bei 3,05 eV liegen. Bei dieser Absorption werden im TiO₂-Teilchen reaktive Elektronen/Loch-Paare gebildet, die an die Oberfläche des TiO₂-Teilchens wandern und dort für chemische Reaktionen, gewollt oder ungewollt, zur Verfügung stehen. Diese unter dem Wort photokatalytische Aktivität bekannte Eigenschaft ist bei Anatas stärker ausgeprägt als bei Rutil.

10

Ausnutzen lässt sich die hohe photokatalytische Aktivität des Anatas z. B. in der Reinigung von Abwässern. So ist bekannt, dass sich Schwermetallionen durch nanoskaliges Anatas reduktiv aus wässrigen Lösungen entfernen lassen. Das durch die Katalyse reduzierte Schwermetall scheidet sich auf der Oberfläche des Anatas ab. Als Reduktionsmittel dienen organische Verunreinigungen, die bei diesem Prozess ebenfalls zerstört werden [Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Editors Ollis D.F. and Al-Ekabi H., 253ff (1993)]. Auch die photokatalytische Oxidation organischer Verunreinigungen in Gewässern durch Anatas wird vielfach beschrieben [Pelizzeti E. et. Al., Euro Courses: Environ. Manage., 2 101 ff (1994) und Hidaka H. et. al., Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 47 103ff (1989)].

20

Die photokatalytische Aktivität ist bei Rutil wenig stark ausgeprägt aber vorhanden. Die Rekombination der reaktiven Elektronen/Loch Paare überwiegt gegenüber ihrer reduzierenden Wirkung. Um die verbleibende photokatalytische Aktivität völlig zu unterdrücken, wird Rutil (üblicherweise eingesetzt wird sub-µm Rutil) mit einem anorganischen Coating, bestehend aus Al₂O₃, SiO₂ und ZrO₂, versehen und/oder mit dreiwertigen Ionen wie Al³⁺, Fe³⁺, V³⁺, Ru³⁺, Os³⁺ oder Rh³⁺ gitterdotiert. Das Coating bewirkt eine räumliche Trennung der den Rutil umgebenden Matrix vor den, sich bildenden reaktiven Zwischenstufen (Elektronen/Loch-Paare) [Furlong D. N. et. al., J. of Colloid and Interface science, 69 (3), 409ff (1979)]. Die Gitterdotierung stellt Rekombinationsmöglichkeiten für die

30

erzeugten Ladungsträger dar. Erst durch diese Maßnahmen ist der Einsatz von Rutil z. B. als Weißpigment in Farben oder als UV-Schutz in Polymeren möglich. Der eingesetzte Rutil hat üblicherweise eine Primärteilchengröße nicht unter 200 nm.

5

Im Vergleich zu organischen UV-Absorbern hat Rutil den Vorteil, nicht selbst durch die UV-Strahlen zerstört zu werden und auch nicht aus einer Matrix (z. B. einem Polymer) auslaugbar zu sein. [Heller H., European Polymer Journal-Supplement, Pergamon Press. England, 105ff (1969) und Valet A., Farbe und Lack **96**, 185ff (3/1990)].
10 Nachteilig macht sich nur die Größe des gecoateten n-Rutils bemerkbar, da ein sub- μm -Rutil das Licht bricht und somit eine transparente Anwendung nicht möglich ist.

Vor diesem Hintergrund würde ein nanoskaliger Rutil mit Teilchengrößen unterhalb 40 nm völlig neue Perspektiven bieten, da bei Partikelgrößen deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes eine effektive UV-Absorption mit Transparenz kombiniert werden kann. Somit wären transparente Polymere oder transparente Sonnenschutzcremes mit einem anorganischen UV-Absorber möglich. Mit der Verringerung der Teilchengröße ist jedoch auch ein Anstieg der
15 spezifischen Pulveroberfläche und der photokatalytischen Aktivität verbunden, so dass der nanoskalige Rutil entweder gitterdotiert und/oder mit einem anorganischen Coating versehen sein sollte.
20

Die Herstellung von nanoskaligem Rutil wird im Stand der Technik ausgehend von wässrigen sowie von alkoholischen Lösungen beschrieben. Auch die hydrothermale Nachkristallisation ist bekannt.
25

Pigmentäres, sub- μm TiO_2 stellt ein begehrtes Weißpigment dar, das technisch in großem Maße aus Ilmenit FeTiO_3 nach dem „Sulfat-“, sowie dem „Chlorid-Verfahren“ gewonnen wird [Holleman Wiberg, ISBN 3-11-007511-3, (1985)].
30 Beide Verfahren nutzen als Lösungsmittel Wasser, die resultierenden Rutilteilchen sind nadelförmig bei einer mittleren Primärteilchengröße von 110 nm. Die

Herstellung von ultrafeinem Rutil wird auch bei Kutty et. al. mit dem gleichen Ergebnis beschrieben [Materials Chemistry and Physics, **19**, 533ff (1988)] sowie bei Cheng et. al. [Chem. Mater. **7** 663ff (1995)].

- 5 Da die Teilchengröße des hergestellten Rutils für die eingangs beschriebenen Anwendungen zu groß ist, wurde bei Cheng et. al. [Chem. Mater. **7** 663ff (1995)] und bei Elfenthal et. al. [DE 4105345A (1991)] versucht, die Teilchengröße vor dem Ausfällen des feinteiligen Rutils durch die Zugabe von Mineralisierern wie SnCl_4 NH_4Cl oder NaCl zu reduzieren. Auf diese Weise ist es tatsächlich möglich die Primärteilchengröße des Rutils zu reduzieren, leider aber nicht die Teilchengröße des Rutils, die sich beim Redispergieren des Rutils im Lösungsmittel einstellt, da die entstehenden Produkte stark aggregiert sind. So reduziert sich z. B. die Primärteilchengröße des n-Rutils durch die Zugabe von 4 Gew.-% SnO_2 auf 35 nm bzw. durch die Zugabe von 10 Gew.-% SnO_2 auf 15 nm [DE4105345A (1991)]. Redispergierversuche dieser Rutilteilchen führen aber immer zu milchigen Produkten mit einer Teilchengrößenverteilung die der des gröberen nadelförmigen Rutils entspricht. Die Schwierigkeit der transparenten Redispergierung des subpigmentären Titandioxides wird auch von Elfenthal et al. [DE4105345A (1991)] selbst beschrieben, der Rutil mit Teilchengrößen zwischen 20 und 100 nm hergestellt und in Polyethylen eingearbeitet hat. Nach Aussage von Elfenthal et al. kann selbst bei den feinteiligsten Produkten keine völlige Transparenz im sichtbaren Spektralbereich gefunden werden. Dies bedeutet, dass die Teilchengröße immer deutlich oberhalb von 40 nm liegt.
- 25 Die Herstellung von nanoskaligem TiO_2 über den Sol-Gel-Weg bzw. über nicht wässrige Syntheseverfahren ist in der Literatur vielfach beschrieben, jedoch entstehen über diesem Wege ausnahmslos amorphes TiO_2 oder Anatas. Um auf diesem Wege einen Rutil zu synthetisieren, müssen die erhaltenen Produkte bei Temperaturen üblicherweise zw. 550 und 800° C thermisch oder hydrothermal nachbehandelt werden. Diese thermische Behandlung führt zu einem Anwachsen und Verwachsen der Teilchen untereinander, so dass auch hier kein Produkt synthetisiert werden kann, das unterhalb 100 nm redispergierbar
- 30

ist. Koebrugge et al. stellten ein amorphes TiO_2 her [J. Mater. Chem., **3** (11), 1095ff (1993)]., das sich erst oberhalb von 800°C und einer Haltezeit von 8 Stunden in Rutil umwandelt. Die Primärteilchengröße nimmt dabei von 7,7 nm (200°C) über 13,2 nm (450°C) auf 89 nm (800°C) zu. Bei der Temperaturbe-

5 handlung wachsen die nanoskaligen Teilchen zu sub- μm bis μm großen Aggregaten zusammen. Ähnliche Erfahrungen machen auch Bao et. al. [Wuji Cailliao Xuebao, (1996), 11 (3), 453ff], Zhou et. al. [Zhongshan Daxue Xuebao; Ziran Kexueban (1996), 35 (2), 32ff] sowie Kyung et. al. [Hwahak Konghak, 33 (5), (1995) 544ff].

10 Liu et al. [Yingyong H. (1994), 11 (5), 36ff] konnte zwar die Umwandlungstemperatur durch die Zugabe von Diethylether auf 400°C absenken, an der Qualität des Rutils änderte dies aber nichts.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass über wässrige Syntheseverfahren

15 entweder gut redispergierbare Rutilnadeln (70 bis 100 nm Länge) oder schlecht redispergierbare, dotierte Rutilteilchen erzeugen lassen. In beiden Fällen kommt man zu keinem Produkt, das sich transparent in eine organische Matrix einarbeiten lässt, da die Teilchen mit Größen oberhalb 70 nm das Licht brechen. Über die Sol/Gel-Route bzw. über nichtwässrige Syntheseverfahren las-

20 sen sich mehrere hundert Literaturstellen finden, die entweder amorphes TiO_2 oder Anatas herstellen. Im Gegensatz zu der wässrigen Route wird hier niemals direkt Rutil gebildet. In vielen dieser Arbeiten wird lediglich darüber berichtet, dass sich bei einer thermischen Nachbehandlung die üblicherweise oberhalb 550°C liegt, Rutil bildet. Aufgrund dieser hohen Temperaturen sind diese Pro-

25 dukte nicht auf Primärteilchengröße redispergierbar.

Da ein Redispergieren des nanokristallinen Titandioxides auf eine Teilchengröße $< 40\text{ nm}$, wie eingangs beschrieben, notwendig ist, um das Titandioxid als UV-Absorber in organischen Polymeren speziell Kunststoffen, Lasuren, kosme-

30 tischen Produkten oder Lacken transparent zu redispergieren, sind die in der Literatur aufgeführten nanoskaligen Titandioxidpulver hier allesamt ungeeignet.

Der feinteiligste, heute zur Verfügung stehende Rutil wird zurzeit in Sonnenschutz-Cremes zur Steigerung des Lichtschutzfaktors eingesetzt [EP0518773, 1992]. Er ist üblicherweise nadelförmig, mindestens 70 nm lang und bis zu 10 nm breit. Daran ändert auch die Tatsache nichts, dass Hersteller von n-Rutil, wie z. B. Sachtleben, von einer Partikelgröße der Primärkristalle im Bereich von 10-15 nm reden, da sie selbst bei ihren Produkten angeben, dass sich diese Primärkristalle stäbchenförmig zusammenlagern, also aggregieren und dann Längen von 100 nm erreichen. Hersteller, die gecoateten Rutil anbieten, stehen weiterhin vor dem Problem, dass es bisher kein Verfahren gibt, konkreten Einzelteilchen, die deutlich unter 100 nm Teilchengröße besitzen, gleichmäßig zu coaten. Normalerweise führt das Coaten zu einer Agglomeration der Teilchen und die entstehenden Agglomerate (Erscheinungsbild ähnelt dem von „Trauben“) werden gecoatet, womit wiederum ein „Anwachsen“ verbunden ist. Die Größe des Rutils und die damit verbundene Lichtbrechung führen bei der Auftragung der Creme auf die Haut zu einer weißen Färbung, wobei diese selbstverständlich abnimmt, je dünner die Schicht ist. Die Akzeptanz einer völlig farblosen Creme wäre sichtlich höher, aber ein Rutil, der sich auf eine Teilchengröße < 40 nm verteilen lässt, liegt zurzeit, wie ausführlich beschrieben wurde, nicht vor. Die beschriebenen Streuverluste machen einen Einsatz dieses bekannten Rutils in transparenten Polymeren ebenfalls völlig unmöglich. Lediglich auf dem Gebiet der Automobileffektlackierung haben feinteilige Titanoxide ein neues Anwendungsgebiet erschlossen. In Kombination mit gängigen Aluminiumpigmenten kommt es in Zweischicht-Metalleffektlackierungen zu einem interessanten Changier-Effekt. Je nach Betrachtungswinkel verändert sich der visuelle Eindruck [Farbe und Lacke 98, 93ff (2/1992)].

Um n-Rutil als UV-Absorber in Lacken, Polymeren, Cremes etc. nutzen zu können, muss auch dessen katalytische Aktivität entweder durch gezieltes Dotieren oder durch das Aufbringen anorganischer Schichten, bestehend aus Al_2O_3 , SiO_2 und ZrO_2 minimiert werden.

Üblicherweise erfolgt das Aufbringen dieser Schichten dadurch, dass das TiO_2 in Wasser dispergiert wird und über pH-Wert-Änderung ein Hydroxid der Elemente Aluminium, Zirkonium und Solizium aufgefällt wird. So geht Iller von Natriumsilikat [US 2.885.366, 1959], Werner A.J. von Natriumsilikat und Natriumaluminat [US 3.437.502, 1969], Jacobson H.W. et. al. von Natriumaluminat [US 4.461.810], Luginsland H. H. et. al. von Zirkonylchlorid und Zirkonylsulfat [DE 2223524, 1972] Sayer et. al. [EP 059992,1993] von Zinkchlorid und Hyun S. H. et. al. von Aluminiumsulfat und Aluminiumnitrat [J. of Korean Ceram. Soc., 28 (4), 338ff (1991)] aus. Eine Variante lässt sich nur bei Dardaris et. al. [US 5.256728, 1993] finden, die TiO_2 mit Polysiloxane coaten. Das US-Patent beschreibt die Herstellung pigmentierter Polycarbonate. Eine andere Möglichkeit, die katalytische Aktivität des TiO_2 zu reduzieren, besteht in der Dotierung des Titandioxidgitters mit drei bzw. fünfwertigen Elementen, die gebildete, reaktive Zwischenstufen abfangen können. Hier sind Dotierungen mit Fe, Sb, Al, In, Ce, Nb und V möglich [DE 4222905, 1992].

Die Realisierung eines anorganischen Coatings gestaltet sich für nanoskaligen Rutil mit einer Teilchengröße unter 40 nm als sehr schwierig, da eine beim Coating-Verfahren üblicherweise durchgeführte pH-Wert-Änderung der Suspension zu einem Agglomerieren der Teilchen führt, was wiederum bedeutet, dass nicht die Primärteilchen, sondern die entstandenen Agglomerate gecoatet werden. Hier gibt es im Stand der Technik keine Lösung.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Rutil oder ein Oxid mit einer Primärteilchengröße von ≤ 40 nm bereitzustellen, das sich auf Primärteilchengröße redispersieren lässt.

Weiterhin ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem Rutilen oder Oxide ≤ 40 nm hergestellt werden können, die sich auf einer Teilchengröße von ≤ 40 nm redispersieren lassen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen nanoskaligen, dotierten Rutil mit einer Primärteilchengröße von 10 nm herzustellen, der auch auf diese Teilchengröße in Wasser und allen gängigen Lösungsmitteln redispergiert werden kann. Mit einer Teilchengrößenverteilung von $d_{90}=30$ nm, bricht dieser n-Rutil das Licht nicht mehr und kann transparent in alle organische Matrices eingearbeitet werden. Diese Verbesserung ist somit von entscheidender technischer Bedeutung, da hierdurch ein deutlich breiteres Anwendungsfeld für den nanoskaligen Rutil zur Verfügung steht, wie beispielsweise die Herstellung eines transparenten, UV-geschützten Kunststoffes z. B. als Glasersatz, bei dem der UV-Schutz weder zeitlich nachlässt (organische UV-Absorber werden von UV-Strahlen ebenfalls geschädigt) noch ausgewaschen werden kann (organische UV-Absorber neigen zur Migration). Durch eine gleichzeitige Gitterdotierung mit dreiwertigen Ionen kann die photokatalytische Aktivität weitgehend unterdrückt werden. Auch die Auftragung eines anorganischen Coatings auf die einzelnen, konkreten Nanoteilchen ist ohne Agglomeration der Teilchen möglich.

Gegenstand der Erfindung ist neben der Bereitstellung eines Rutils oder eines Oxids ein Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen, dotierten und gegebenenfalls gecoateten Rutilpulvern, bei dem zunächst ein amorphes TiO_2 hergestellt wird, durch Versetzen einer alkoholischen Lösung, bevorzugt Isopropanol oder n-Propanol, mit einem Titanalkoholat und mit einem Aluminiumalkoholat unter Zugabe von Wasser und Säure. Das so entstandene amorphe TiO_2 wird durch Entfernung des Lösungsmittels isoliert, und zeichnet sich durch eine Teilchengröße zw. 2 und 10 nm, bevorzugt zw. 3 und 6 nm und einer spezifischen Oberfläche größer $50 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt oberhalb $150 \text{ m}^2/\text{g}$ aus. Eine Lösung des so hergestellten amorphen TiO_2 ist transparent mit einer Teilchengrößenverteilung $d_{90}<20$ nm, bevorzugt $d_{90}<10$ nm.

Zur Herstellung des dotierten, nanoskaligen Rutils wird das soeben hergestellte amorphe TiO_2 in einer wässrigen Lösung redispergiert, die auf einen sauren

pH-Wert mit Hilfe einer Säure eingestellt wurde. Die so durchgeführte Änderung des Lösungsmittels von Alkohol zu Wasser stellt einen sehr wichtigen Verfahrensschritt dar, da bei einer Kristallisation ohne Lösungsmittelaustausch, bei ansonsten analogen Bedingungen, nur Anatas entstehen würde. Die erhaltene
5 Suspension wird nach Zugabe eines Zinnsalzes (oder alternativ NH_4Cl oder NaCl) homogenisiert und bei einer Temperatur zw. 100 und 300° C, bevorzugt zw. 200 und 250° C in einem Autoklaven kristallisiert. Die Kristallisationszeit beträgt dabei mindestens eine Stunde, bevorzugt 6 Stunden. Die Kristallisation kann auch auf rein thermischem Wege bei Temperaturen zw. 50 und 150° C,
10 bevorzugt bei 100° C, erfolgen. Die Haltezeit liegt oberhalb einer Stunde, bevorzugt zw. 4 und 8 Stunden.

Der so entstandene Rutil besitzt eine Kristallitgröße zw. 5 und 20 nm, bevorzugt zwischen 5 und 10 nm und eine spezifische Oberfläche zw. 30 und 250 m^2/g ,
15 bevorzugt zw. 50 und 150 m^2/g . Eine Lösung dieses Rutils in Wasser ist transparent, d. h. alle Teilchen in der Suspension sind kleiner als 40 nm (Teilchengrößenmessung erfolgte mit allen derzeit bekannten Verfahren). Die Kristallisation eines Rutils ≤ 40 nm aus einer Lösung, ausgehend von einer alkoholischen Lösung eines Alkoholates, ist somit erstmals möglich.

20 Der Gehalt an Aluminium beträgt im Kristallgitter zw. 0,1 und 0,5 Mol.-%, bevorzugt zw. 0,2 und 0,4 Mol.-%. Durch diese Gitterdotierung wird die katalytische Aktivität des nanoskaligen Rutils fast völlig unterdrückt, was sich z. B. dadurch aufzeigen lässt, dass der gitterdotierte, nanoskalige Rutil organische Farbstoffe
25 wie z. B. Murexid und UV-Bestrahlung nicht mehr zersetzt.

Größere Mengen an zugegebenem Aluminium scheiden sich an der Pulveroberfläche als Aluminiumhydroxid/oxid ab. Auf die sich bildende Schicht kann weiteres Aluminiumhydroxid/oxid aufwachsen, indem das so synthetisierte
30 TiO_2 -Pulver in einer verdünnten Aluminiumsalzlösung redispergiert und einer hydrothermalen Nachbehandlung unterzogen wird. Die beschriebene Anreiche-

rung des Aluminiumhydroxides an die TiO_2 -Oberfläche ist mit einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes um zwei pH-Einheiten verbunden.

Ersetzt man die Aluminiumsalzlösung durch eine Silizium- oder eine Zirkonsalzlösung, so ist auf dem gleichen Wege um die Teilchen auch die Darstellung eines dünnen Silizium- oder Zirkonfilmes möglich. Aufgrund des nahezu konstanten pH-Wertes findet kein unkontrolliertes Ausfällen von Aluminium- bzw. Silizium- bzw. Zirkonoxid statt.

5 Der Gehalt an Zinn im Kristallgitter kann zwischen 4,0 und 13 Mol.-% betragen. Mit steigendem Zinngehalt reduziert sich die Primärteilchengröße des nanoskaligen Rutils von 15 auf 4 nm und es erhöht sich die spezifische Pulveroberfläche von 80 auf 200 m^2/g .

15 Weiterhin verbessert sich mit steigendem Zinngehalt die Redispergierbarkeit der Nanoteilchen. Die Absorptionskante des synthetisierten n-Rutils liegt je nach Aluminiumgehalt zw. 390 und 410 nm, bevorzugt, zwischen 395 und 405 nm. Zur Bildung des Rutils ist eine Mindestmenge von Zinn im Kristallgitter nötig. Diese liegt oberhalb von 2 Mol.-%, bevorzugt oberhalb 3 Mol.-% und besonders bevorzugt oberhalb 4 Mol.-%.

25 Zur Herstellung der amorphen Rutilvorstufe geeignete Verbindungen sind vorzugsweise Aluminium- und Titanalkoholate, wie sie z. B. von der Firma Gelest Inc.; Tullytown, PA USA zu beziehen sind, vorzugsweise jedoch Titanisopropoxyd, Titan-n-propoxyd, Titanisobutoxyd, Titan-n-butoxyd, Titanethoxyd, Titanmethoxypropoxyd und Titanmethoxyd bzw. Aluminiumsecundärbutylat ($\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$), Aluminiumtertiärbutoxyd, Aluminium-n-butoxyd und Aluminiumisopropoxyd.

30 Zur Einstellung des sauren pH-Wertes sind alle Säuren prinzipiell möglich, bevorzugt aber anorganische Säuren, besonders bevorzugt Salzsäure.

Zur Dotierung des Rutil mit Zinn, um die Kristallstruktur des Rutil zu stabilisieren, eignen sich prinzipiell alle wasserlöslichen Zinnverbindungen, bevorzugt aber Zinnsalze, wie Zinnchlorid, Zinnsulfat und Zinnoxalat.

- 5 Eine Abwandlung des hier beschriebenen Verfahrens besteht darin, dass das amorphe TiO_2 , das durch Versetzen einer alkoholischen Lösung einer Titanverbindung mit einem Aluminiumalkoholat unter Zugabe von Wasser und Salzsäure entsteht, nicht isoliert wird, sondern die alkoholische Lösung direkt hydrothermal oder thermisch kristallisiert wird. Die hydrothermale Kristallisation wird
10 bevorzugt bei einer Temperatur zw. 100 und 300° C, bevorzugt zw. 200 und 250° C in einem Autoklaven durchgeführt. Die Kristallisationszeit beträgt dabei mindestens eine Stunde bevorzugt 6 Stunden. Die Kristallisation kann auch auf rein thermischem Wege erfolgen bei Temperaturen zw. 50 und 150° C, bevorzugt bei 100° C. Die Haltezeit liegt oberhalb einer Stunde, bevorzugt zw. 4 und
15 8 Stunden. Auf diese Weise lässt sich ein nanoskaliger Anatas mit einer Kristallitgröße zwischen 3 und 25 nm, bevorzugt, zw. 5 und 10 nm mit einer spezifischen Oberfläche zw. 100 und 250 m^2/g , bevorzugt zw. 140 und 200 m^2/g herstellen. Die Absorptionskante des n-Anatas liegt zw. 370 und 380 nm. Eine Lösung des Anatas in Wasser ist transparent bei einer Teilchengrößenverteilung
20 von $d_{90}(\text{vol}) < 20 \text{ nm}$.

- Das aufgezeigte Herstellungsverfahren zur Synthese von nanoskaligem Anatas kann auch zur Synthese von nanoskaligem Zirkonoxid genutzt werden. Hierbei wird das amorphe ZrO_2 , das durch Versetzen einer alkoholischen Lösung einer
25 Zirkonverbindung mit optional einem Yttriumalkoholat unter Zugabe von Wasser und Salzsäure erhalten wird, direkt in der vorliegenden alkoholischen Lösung hydrothermal oder thermisch kristallisiert. Die hydrothermale Kristallisation wird bevorzugt bei einer Temperatur zw. 100 und 300° C, bevorzugt, zw. 200 und 250° C in einem Autoklaven durchgeführt. Die Kristallisationszeit beträgt dabei
30 mindestens eine Stunde bevorzugt 6 Stunden. Die Kristallisation kann auch auf rein thermischem Wege erfolgen bei Temperaturen zw. 50 und 150° C, bevorzugt bei 100° C. Die Haltezeit liegt oberhalb einer Stunde, bevorzugt zw. 4 und

- 8 Stunden. Auf diese Weise lässt sich ein nanoskaliges Zirkonoxid herstellen, das bei Gegenwart des Yttriumalkoholates auch stabilisiert gewonnen wird, mit einer Primärteilchengröße zw. 5 und 10 nm und einer spezifischen Pulveroberfläche zw. 150 und 300 m²/g, bevorzugt zwischen 180 und 220 m²/g. Als Zirkonalkoholat eignen sich bevorzugt Zirkonethoxyd, Zirkonisopropoxyd, Zirkon-n-propoxyd, Zirkon-n-butoxyd und Zirkon-2methyl-2butoxyd, als Yttriumalkoholat wird bevorzugt Yttriumisopropoxyd, Yttriumethoxyd und Yttriummethoxyethoxyd verwendet.
- 10 Analog zur obigen Synthese von Zirkonoxyd (optional mit und ohne Dotierkomponente Yttrium), lassen sich durch Variation der eingesetzten Alkoholate weitere nanoskalige Stoffsysteme wie SnO₂, ATO, In₂O₃, ITO, Y₂O₃, CeO₂, BaTiO₃, ZnO, BaO, CaO und MgO synthetisieren. Durch Ersetzen des Zirkonalkoholates in obiger Beschreibung durch ein Alkoholat eines anderen Elementes lässt sich
- 15 die Matrix ändern, durch Ersatz des Yttriumalkoholates in obiger Beschreibung *durch ein Alkoholat eines anderen Elementes* die Dotiersubstanz. Die dafür benötigten Alkoholate sowohl für das Matrixmaterial, als auch für das Dotiermaterial lassen sich z. B. bei der Firma Gelest Inc; Tullytown.; PA USA beziehen.
- 20 Zur Synthese von SnO₂ und ATO eignen sich bevorzugt Zinnethoxyd, Zinnisopropoxyd und Zinnmethoxyd. Die Antimondotierung des SnO₂ zur Herstellung von nanoskaligem ATO wird bevorzugt mit Antimonmethoxyd, Antimonethoxyd und Antimon-n-butoxyd durchgeführt. Zur Synthese von In₂O₃ und ITO eignet sich bevorzugt Indiummethoxyethoxyd. Die Zinndotierung des In₂O₃ mit Sn zur
- 25 Herstellung von ITO wird bevorzugt mit Zinnethoxyd, Zinnisopropoxyd und Zinnmethoxyd durchgeführt. Zur Synthese von Y₂O₃ eignet sich bevorzugt Yttriumisopropoxyd, Yttriumethoxyd und Yttriummethoxyethoxyd. Zur Synthese von CeO₂ eignen sich als Ausgangsverbindungen bevorzugt Cerisopropoxyd, Cer-t-buoxid und Cermethoxyethoxyd. Zur Synthese von BaO, CaO und MgO eignen sich
- 30 bevorzugt die jeweiligen Isopropoxyde. Zur Synthese von ZnO eignen sich bevorzugt als Precursoren Zinktertiärbutoxyd und Zinkmethoxyethoxyd. Zur

Synthese von BaTiO₃ wird bevorzugt ein Gemisch, eines der bereits oben erwähnten Titanalkoholate und Bariumisopropoxyd eingesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Nanoteilchen lassen sich mit den gängigen, dem Fachmann bekannten, keramischen Formgebungsverfahren Foliengießen, Extrusion, Elektrophorese, Spritzgießen und Pressen weiterverarbeiten. Über eine geeignete Oberflächenmodifizierung ist auch ihre Einarbeitung auf Primärteilchengröße in allen gängigen, dem Fachmann bekannten, Lacksystemen und Polymeren möglich.

10

Zur Herstellung von beispielsweise einem amorphen, nanoskaligen TiO₂-Pulvers wird zu 1-Propanol Aluminiumsecundärbutylat hinzugegeben. Zum Lösen des Al-Alkoholats wird das Gemisch unter Rühren erhitzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen werden entsprechende Mengen von Ti(OⁱPr)₄, HCl_{conc}, und nach 20 min Rühren H₂O_{deionisiert} hinzu getropft. Anschließend wird das Sol noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Auf diese Weise erhält man eine 5 gew.-%ige Lösung von amorphem, mit Aluminium gitterdotiertem TiO₂ in 1-Propanol. Das Pulver kann bei 40° C und 10 mbar am Rotationsverdampfer isoliert werden.

20

Soll ein nanoskaliges, mit Aluminium gitterdotiertes Anatas hergestellt werden, so wird eine 5 gew.-%ige Lösung, wie vorangestellt beschrieben, eines amorphen TiO₂-Pulvers in 1-Propanol in einen Druckaufschlussbehälter aus Teflon gegeben. Der Teflonbehälter wird nun 6 Stunden bei 250° C betrieben. Nach Abkühlen erhält man einen weißen Bodensatz, bestehend aus n-Anatas. Der n-Anatas wird in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und zentrifugiert. Der Bodensatz wird nun am Rotationsverdampfer (max. 50° C) bis zum trockenen Pulver eingeengt.

25

Zur Synthese von mit Aluminium und Zinn gitterdotiertem n-Rutil wird zu H₂O_{deionisiert} HCl_{conc} hinzugegeben. Dann fügt man Anteile des schon beschriebenen amorphen TiO₂-Pulvers hinzu. Der Ansatz wird gerührt und homogenisiert bis eine klare Lösung entstanden ist. Dazu gibt man nun unter Rühren SnCl₄ • 5 H₂O. Zur hydrothermalen Nachbehandlung wird die Lösung in einen Druckaufschlussbehälter aus Teflon gegeben.

30

ben. Der Teflonbehälter wird 6 Stunden bei 220° C betrieben. Nach Abkühlen erhält man einen gelb-grünen Bodensatz, bestehend aus gitterdotiertem n-Rutil. Zur Darstellung des n-Rutils ist es auch möglich, auf die hydrothermale Nachkristallisation zu verzichten. Zur Kristallisation genügt auch ein zweistündiges, besser sechsstündiges Rühren bei 100° C.

Eine Synthese von mit Aluminium und Zinn gitterdotiertem n-Rutil ist möglich, wenn man zu $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ HCl_{conc} hinzugibt. Dann fügt man das beschriebene amorphe TiO_2 -Pulver hinzu. Der Ansatz wird für kurze Zeit stark gerührt und dann desintegriert bis eine klare Lösung entstanden ist. Dazu gibt man nun unter Rühren $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Zur hydrothermalen Nachbehandlung wird die Lösung in einen Druckaufschlussbehälter aus Teflon gegeben. Der Teflonbehälter wird 6 Stunden bei 220° C betrieben. Nach Abkühlen erhält man einen gelb-grünen Bodensatz, bestehend aus gitterdotiertem n-Rutil. Zur Darstellung des n-Rutils ist es auch möglich, auf die hydrothermale Nachkristallisation zu verzichten. Zur Kristallisation genügt auch ein zweistündiges, besser sechsstündiges Rühren bei 100° C.

Die Synthese von mit Aluminium und Zinn gitterdotiertem n-Rutil mit an der Oberfläche angereichertem Aluminiumhydroxid erfolgt, wenn zu $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ HCl_{conc} hinzugegeben wird. Dann fügt man das beschriebene amorphe TiO_2 -Pulver hinzu. Der Ansatz wird für kurze Zeit stark gerührt und dann desintegriert bis eine klare Lösung entstanden ist. Dazu gibt man nun unter Rühren $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sowie AlCl_3 (wasserfrei). Zur hydrothermalen Nachbehandlung wird die Lösung in einen Druckaufschlussbehälter aus Teflon gegeben. Der Teflonbehälter wird 6 Stunden bei 220° C betrieben. Nach Abkühlen erhält man einen Bodensatz, bestehend aus gitterdotiertem, mit Al gecoatetem n-Rutil. Zur Darstellung des n-Rutils ist es auch möglich, auf die hydrothermale Nachkristallisation zu verzichten. Zur Kristallisation genügt auch ein zweistündiges, besser sechsstündiges Rühren bei 100° C.

Durch eine Erhöhung des Aluminiumanteiles erhält man eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes des Rutils von pH 4,4 auf pH 6,0. Weiterhin kann ein verbessertes Redispergierverhalten in Wasser $d_{90}(\text{nbr, vol}) = 20 \text{ nm}$ gefunden werden.

Soll eine Synthese von mit Aluminium und Zinn gitterdotiertem n-Rutil mit einem anorganischen Coating aus Aluminiumoxyd erfolgen, so kann man das soeben beschriebene gitterdotierte n-Rutil in $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ redispersieren. Zu dieser Lösung werden AlCl_3 und HCl_{conc} gegeben. Die Lösung ist 6 Stunden bei 220°C hydrothermal nachzubehandeln.

5

Zur Synthese eines nanoskaligen, amorphen ZrO_2 -Pulvers wird 1-Propanol in einem Dreihalskolben vorgelegt. Hierzu werden $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, HCl_{conc} , und nach 20 min Rühren $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ hinzu getropft. Auf diese Weise kann man eine 5 gew.-%ige Lösung von amorphem ZrO_2 in 1-Propanol erhalten. Das Pulver kann bei 10 40°C und 10 mbar am Rotationsverdampfer isoliert werden. Zur Synthese des nanoskaligen ZrO_2 wird die 5 gew.-%ige Lösung des amorphen ZrO_2 -Pulvers in 1-Propanol in einen Druckaufschlussbehälter aus Teflon gegeben. Der Teflonbehälter wird nun 6 Stunden bei 250°C betrieben. Nach Abkühlen erhält man einen weißen Bodensatz, bestehend aus n- ZrO_2 . Das n- ZrO_2 wird in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und zentrifugiert. Der Bodensatz wird nun am Rotationsverdampfer (max. 50°C) bis zum trockenen Pulver eingeengt. Das so hergestellte n- ZrO_2 besitzt eine Kristallitgröße zw. 3 und 10 nm und eine spezifische Oberfläche größer $200\text{ m}^2/\text{g}$.

- 20 Zur Synthese eines nanoskaligen, amorphen BaTiO_3 -Pulvers wird 1-Propanol in einem Dreihalskolben vorgelegt. Hierzu werden $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, $\text{Ba}(\text{O}^i\text{Pr})_2$, HCl_{conc} , und nach 20 min Rühren $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ hinzu getropft. Auf diese Weise kann man eine 5 gew.-%ige Lösung von amorphem BaTiO_3 in 1-Propanol erhalten. Das Pulver kann bei 40°C und 10 mbar am Rotationsverdampfer isoliert werden.
- 25 Zur Synthese des nanoskaligen BaTiO_3 wird die 5 gew.-%ige Lösung des amorphen BaTiO_3 -Pulvers in 1-Propanol in einen Druckaufschlussbehälter aus Teflon gegeben. Der Teflonbehälter wird nun 6 Stunden bei 250°C betrieben. Nach Abkühlen erhält man einen weißen Bodensatz, bestehend aus n- BaTiO_3 . Das n- BaTiO_3 wird in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und zentrifugiert.
- 30 Der Bodensatz wird nun am Rotationsverdampfer (max. 50°C) bis zum trockenen Pulver eingeengt. Das so hergestellte n- ZrO_2 besitzt eine Kristallitgröße zw. 3 und 10 nm und eine spezifische Oberfläche größer $200\text{ m}^2/\text{g}$.

Bei den in der Beschreibung beschriebenen Stoffsystemen sind ATO (mit Sb dotiertes SnO_2) und ITO (mit Sn dotiertes In_2O_3) gitterdotiert. Die Stoffsysteme Y_2O_3 , CeO_2 , BaTiO_3 , ZnO , BaO , CaO und MgO wiesen keine Gitterdotierung auf.

Nanoskalige Rutil- oder Oxidpulver sind dadurch erhältlich, dass man zunächst ein amorphes TiO_2 herstellt, durch Versetzen einer alkoholischen Lösung mit einem Titanalkoholat und mit einem Aluminiumalkoholat unter Zugabe von Wasser und Säure. Das amorphe, aluminiumhaltige TiO_2 wird durch Entfernung des Lösungsmittels isoliert, und in Wasser bei Gegenwart eines Zinnsalzes re-dispergiert. Eine thermische oder hydrothermale Nachbehandlung führt zu einem auf Primärteilchengröße redispergierbaren Rutil oder Oxid. Mit einer Primärteilchengröße zw. 5 und 20 nm kann dieser n-Rutil oder das erhaltene Oxid transparent in alle organische Matrices eingearbeitet werden. Durch eine Gitterdotierung mit dreiwertigen Ionen wird die photokatalytische Aktivität unterdrückt. Wird die amorphe Vorstufe in Alkohol redispergiert, oder nicht isoliert, sondern direkt kristallisiert, entsteht ein auf Primärteilchengröße redispergierbarer Anatas. Durch Variation der Alkoholate sind ebenfalls darstellbar: ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , ATO, In_2O_3 , ITO, Y_2O_3 , BaO , CaO , MgO , CeO_2 , und BaTiO_3 .

5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines nanoskaligen Stoffsystems, nämlich eines Rutils oder eines Oxids, bei dem
- 10 in einem **ersten Verfahrensschritt** ein erstes das zu gewinnende Rutil oder Oxid enthaltende Alkoholat mit einer alkoholischen Lösung und gegebenenfalls einem zur Gitterdotierung vorgesehenen zweiten Alkoholat unter Zugabe von Wasser und Säure zu einer amorphen Stoffverbindung versetzt wird,
- 15 in einem **zweiten Verfahrensschritt** die amorphe Stoffverbindung in einer ersten Alternative durch Entfernung des Lösungsmittels isoliert wird oder in einer zweiten Alternative die Kristallisation des zu gewinnenden Rutils oder Oxids aus dem Lösungsmittel, der alkoholischen Lösung, erfolgt,
- 20 in einem **dritten Verfahrensschritt** die isolierte Stoffverbindung der ersten Alternative des zweiten Verfahrensschritts entweder in einer wässrigen Lösung redispersiert wird, die auf einen sauren pH-Wert mittels einer Säure eingestellt ist oder in der aus dem ersten Verfahrensschritt bekannten alkoholischen Lösung redispersiert wird,
- 25 in einem **vierten Verfahrensschritt**, der in einer wässrigen Lösung redispersierten Stoffverbindung aus dem dritten Verfahrensschritt eine wasserlösliche Zinn- oder Natriumverbindung oder eine chemisch gleichwirkende Verbindung, bevorzugt ein Zinn- oder Natriumsalz, zugegeben wird, und
- 30 in einem **fünften Verfahrensschritt** die Kristallisation des nanoskaligen Rutils oder des nanoskaligen Oxids hydrothermal oder thermisch unterstützt erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Alkoholat Titanalkoholate, Zirkonalkoholate oder ein Alkoholat eines anderen chemischen Elementes verwendet wird, dass als zweites Alkoholat
5 eine Aluminium-, Yttriumverbindung oder eine als Dotiermaterial geeignete chemische Verbindung verwendet wird, dass als Zinnverbindung Zinnsalze, wie Zinnchlorid, Zinnsulfat, Zinnoxalat, als Ammoniumverbindung Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und als Natriumverbindung Natriumsalze, wie Natriumchlorid verwendet werden.
- 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Rutil oder das nanoskalige Oxid mehr als 2 Mol.-% Zinn, bevorzugt mehr als 3 Mol.-% Zinn und besonders bevorzugt mehr als 4 Mol.-% Zinn, aber maximal 15 Mol.-% Zinn enthält.
- 15
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Rutil oder das nanoskalige Oxid 0,1 Mol.-% Aluminium bzw. höchstens 0,5 Mol.-% Aluminium enthält.
- 20
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich der hergestellte Rutil oder das hergestellte Oxid vollständig auf eine Teilchengröße unterhalb 40 nm, bevorzugt unter 20 nm in allen gängigen Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, Alkohol, Tetrahydrofuran und Dichlormethan redispergieren lässt.
- 25
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation des Rutils oder des Oxids entweder in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklaven bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C, bevorzugt zwischen 200 und 250 °C, oder rein thermisch bei einer Temperatur zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt bei 100 °C erfolgt.
- 30

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Primärteilchengröße des Rutils durch die Dotierung mit Aluminium und/oder Zinn einstellen lässt, bevorzugt zwischen 5 und 40 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 nm.
- 5
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem zweiten Verfahrensschritt (zweite Alternative) ein nanoskaliger, gitterdotierter Anatas mit einer Kristallitgröße zwischen 3 und 25 nm, bevorzugt zwischen 5 und 10 nm, und einer spezifischen Oberfläche zwischen 100 und 250 m²/g entsteht.
- 10
9. Rutil, bevorzugt hergestellt nach einem der Verfahrensschritte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rutil auf Primärteilchengröße in H₂O oder einer organischen Lösung vollständig redispergiert ist, dass der Rutil eine Primärteilchengröße von ≤ 40 nm, bevorzugt ≤ 20 nm, aufweist und dass der Rutil mit Zinn-, Natrium-, oder Ammoniumatomen gitterdotiert ist.
- 15
10. Oxid, bevorzugt hergestellt nach einem der Verfahrensansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid auf Primärteilchengröße in H₂O oder einer organischen Lösung vollständig redispergiert ist, dass das Oxid gegebenenfalls gitterdotiert ist, wobei die Gitterdotierung bevorzugt Antimon-, Zinn-, und/oder Aluminiumatome aufweist.
- 20
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/03188A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G23/053 C01G25/02 C01G23/00 C01G1/02

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)
IPC 7 C01G

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, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	H. CHENG, J. MA, Z. ZHAO, L. QI: "hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anantase Particles" CHEM. MATER, vol. 7, no. 4, 1995, pages 663-671, XP002228894 cited in the application page 668, column 2, paragraph MINERALIZER -page 670, column 1, paragraph DTA page 671, paragraph CONCLUSIONS ---	9
A	S.-H. LEE ET AL.: "synthesis of TiO2 photocatalyst thin film by solvothermal method with a small amount of water and its photocatalytic performance" J. PHOCHEM. AND PHOTOBIOLOG. A : CHEMISTRY, vol. 146, 2001, pages 121-128, XP002228895 the whole document --- -/--	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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

28 January 2003

Date of mailing of the international search report

24/02/2003

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

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/03188

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. CHEMSEDDINE, TH. MORITZ: EUR. J. INORG. CHEM., 1999, pages 235-245, XP002228896 page 244, paragraph EXPERIMENTAL page 236, paragraph RESULTS	1
X	DE 41 05 345 A (KRONOS INT INC) 27 August 1992 (1992-08-27) the whole document	9
X	WO 00 06495 A (ARNEY DAVID S ;WOOD THOMAS E (US); MINNESOTA MINING & MFG (US)) 10 February 2000 (2000-02-10) page 13, line 5 - line 25; claim 1	9,10
A	WO 00 06495 A (ARNEY DAVID S ;WOOD THOMAS E (US); MINNESOTA MINING & MFG (US)) 10 February 2000 (2000-02-10) page 13, line 5 - line 25; claim 1	9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/03188

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4105345	A	27-08-1992	DE 4105345 A1	27-08-1992
			BR 9200366 A	10-11-1992
			CA 2059688 A1	22-08-1992
			CN 1064285 A	09-09-1992
			DE 59201108 D1	16-02-1995
			EP 0499863 A1	26-08-1992
			ES 2067258 T3	16-03-1995
			FI 920731 A	22-08-1992
			JP 3307667 B2	24-07-2002
			JP 5186221 A	27-07-1993
			MX 9200587 A1	01-08-1992
			NO 920682 A	24-08-1992
			US 5215580 A	01-06-1993
<hr/>				
WO 0006495	A	10-02-2000	WO 0006495 A1	10-02-2000
			AU 744976 B2	07-03-2002
			AU 2018699 A	21-02-2000
			AU 8761498 A	21-02-2000
			CA 2338917 A1	10-02-2000
			CA 2338920 A1	10-02-2000
			EP 1112228 A1	04-07-2001
			EP 1105430 A1	13-06-2001
			JP 2002521305 T	16-07-2002
			WO 0006622 A1	10-02-2000
			US 6329058 B1	11-12-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01G23/053 C01G25/02 C01G23/00 C01G1/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01G		
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, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	H. CHENG, J. MA, Z. ZHAO, L. QI: "hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anantase Particles" CHEM. MATER, Bd. 7, Nr. 4, 1995, Seiten 663-671, XP002228894 in der Anmeldung erwähnt Seite 668, Spalte 2, Absatz MINERALIZER -Seite 670, Spalte 1, Absatz DTA Seite 671, Absatz CONCLUSIONS ---	9
A	S.-H. LEE ET AL.: "synthesis of TiO2 photocatalyst thin film by solvothermal method with a small amount of water and its photocatalytic performance" J. PHOCHEM. AND PHOTOBIOLOG. A : CHEMISTRY, Bd. 146, 2001, Seiten 121-128, XP002228895 das ganze Dokument --- -/--	1-10
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
<p>^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Januar 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/02/2003
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 Siebel, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	A. CHEMSEDDINE, TH. MORITZ: EUR. J. INORG. CHEM., 1999, Seiten 235-245, XP002228896 Seite 244, Absatz EXPERIMENTAL	1
X	Seite 236, Absatz RESULTS	9
X	DE 41 05 345 A (KRONOS INT INC) 27. August 1992 (1992-08-27) das ganze Dokument	9,10
A	WO 00 06495 A (ARNEY DAVID S ;WOOD THOMAS E (US); MINNESOTA MINING & MFG (US)) 10. Februar 2000 (2000-02-10) Seite 13, Zeile 5 - Zeile 25; Anspruch 1	9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE 02/03188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4105345	A	27-08-1992	DE 4105345 A1	27-08-1992
			BR 9200366 A	10-11-1992
			CA 2059688 A1	22-08-1992
			CN 1064285 A	09-09-1992
			DE 59201108 D1	16-02-1995
			EP 0499863 A1	26-08-1992
			ES 2067258 T3	16-03-1995
			FI 920731 A	22-08-1992
			JP 3307667 B2	24-07-2002
			JP 5186221 A	27-07-1993
			MX 9200587 A1	01-08-1992
			NO 920682 A	24-08-1992
			US 5215580 A	01-06-1993
<hr/>				
WO 0006495	A	10-02-2000	WO 0006495 A1	10-02-2000
			AU 744976 B2	07-03-2002
			AU 2018699 A	21-02-2000
			AU 8761498 A	21-02-2000
			CA 2338917 A1	10-02-2000
			CA 2338920 A1	10-02-2000
			EP 1112228 A1	04-07-2001
			EP 1105430 A1	13-06-2001
			JP 2002521305 T	16-07-2002
			WO 0006622 A1	10-02-2000
			US 6329058 B1	11-12-2001