



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 012 467 A1** 2007.09.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 012 467.7**

(22) Anmeldetag: **17.03.2006**

(43) Offenlegungstag: **20.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 3/12** (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Koch, Matthias, Dr., 65183 Wiesbaden, DE;
Jonschker, Gerhard, Dr., 66583
Spiesen-Elversberg, DE; Pahnke, Jörg, 29614
Soltau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Redispergierbare Nanopartikel**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft redispergierbare Nanopartikel, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Formulierungen, Lacken, Farben und Kunststoffen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft redispergierbare Nanopartikel, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Formulierungen, Lacken, Farben und Kunststoffen oder deren Vorstufen.

[0002] Nanopartikel werden meist in wässriger Dispersion hergestellt und müssen vielfach in organische Medien überführt werden. Wird dabei beispielsweise das hydrophile Nanoteilchen zu schnell in eine unpolare Umgebung gebracht, kommt es zur Agglomeration der Teilchen. Aus diesem Grund beruhen die gängigen Verfahren meist auf einem sehr langsamen Lösungsmitteltausch, oft über vermittelnde Lösungsmittel in großer Menge. Diese mehrstufigen Prozesse sind langsam und aufwendig.

[0003] Alternative Verfahren gehen von agglomerierten Nanopartikeln aus und dispergieren diese unter Einsatz hoher Scherkräfte bei gleichzeitiger Zugabe von Oberflächenmodifikatoren.

[0004] Die oben genannten Verfahren haben den Nachteil, dass sie entweder sehr aufwendig und einen hohen Verbrauch an Lösungsmittel bedingen, oder die Verfahren hohe Scherkräfte erfordern, die eine vollständige Zerschlagung der Agglomerate nicht gewährleistet.

[0005] Es besteht daher ein Bedarf an Nanopartikeln und Verfahren zu ihrer Herstellung, die in wässrigen Medien hergestellt und ausgehend von diesen wässrigen Dispersionen in organische Medien redispergiert werden können.

[0006] Die vorliegende Aufgabe wird durch die Bereitstellung redispergierbarer Nanopartikel sowie der Bereitstellung von Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst.

[0007] Demgemäß ist ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung von redispergierbaren Nanopartikeln, erhältlich durch

- a) Aufbringen mindestens eines Oberflächenmodifizierungsmittels, wobei mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide aufweist, auf in einem Lösungsmittel dispergierte Nanopartikel und
- b) radikalische Polymerisation in Gegenwart organischer Monomere, wobei das in Schritt a) aufgebrachte Oberflächenmodifizierungsmittel mit mindestens einer funktionellen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide als Radikalkettenüberträger fungiert.

[0008] Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Nanopartikeln umfassend die Schritte

- a) Aufbringen mindestens eines Oberflächenmodifizierungsmittels, wobei mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide aufweist, auf in einem Lösungsmittel dispergierte Nanopartikel und
- b) radikalische Polymerisation in Gegenwart organischer Monomere, wobei das in Schritt a) aufgebrachte Oberflächenmodifizierungsmittel mit mindestens einer funktionellen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide als Radikalkettenüberträger fungiert, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0009] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Nanopartikel vor Aufbringen des Oberflächenmodifizierungsmittels in einem Lösungsmittel dispergiert werden, es können aber auch Dispersionen von Nanopartikeln direkt eingesetzt werden. Ebenso ist die Herstellung der Nanopartikel in Dispersion und das nachfolgende Aufbringen der Oberflächenmodifizierungsmittel ohne vorheriges Abtrennen der Partikel möglich.

[0010] Das oben genannte Lösungsmittel ist ausgewählt aus Wasser, organischen Lösungsmitteln oder aus Gemischen hieraus.

[0011] Erst durch die erfindungsgemäßen Verfahren werden Nanopartikel erhältlich, die sich ohne größere Probleme und Ausbeuteverluste in beliebigen Medien und Lösungsmitteln, insbesondere organischen hydrophoben Lösungsmitteln, redispergieren lassen.

[0012] Erfindungswesentlich ist die mindestens zweistufige Belegung der Nanopartikel. Dazu werden in einer ersten Stufe die Nanopartikel mit mindestens einem Oberflächenmodifizierungsmittel umgesetzt, wobei mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide aufweist. Falls nötig kann auf die Nanopartikel eine Zwischenschicht, be-

vorzuzug aus SiO_2 oder Melamin, aufgebracht werden, bevor die Oberflächenmodifizierungsmittel aufgebracht werden.

[0013] Vorzugsweise handelt es sich um eine chemische Oberflächenmodifizierung, das heißt die Anbindung erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen, Chelatbindungen oder über kovalente Bindungen. Vorzugsweise ist das Oberflächenmodifizierungsmittel kovalent an die Oberfläche des Nanopartikels gebunden.

[0014] Geeignete Nanopartikel werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus hydrophilen and hydrophoben, insbesondere hydrophilen, Nanopartikeln auf der Basis von Sulfaten oder Carbonaten von Erdalkali-Verbindungen oder von Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium, Titan, Zink, Aluminium, Cer, Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Yttrium oder Zirkonium oder Mischungen hieraus, die optional mit Metall-Oxiden bzw. -Hydroxiden, beispielsweise von Silizium, Zirkonium, Titan, Aluminium beschichtet sein können oder mit Metall-Oxiden bzw. -Hydroxiden, beispielsweise von Silizium, Zirkonium, Titan, Aluminium, beschichteten Metallen, wie beispielsweise Ag, Cu, Fe, Au, Pd, Pt oder Legierungen. Die einzelnen Oxide können auch als Gemische vorliegen. Vorzugsweise ist das Metall des Metall-Oxids bzw. -Hydroxids Silizium. Vorzugsweise weisen die Partikel eine mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels eines Malvern ZETASIZER (Partikel-Korrelations-Spektroskopie, particle correlation spectroscopy, PCS) bzw. Transmissionselektronenmikroskop, von 3 bis 200 nm, insbesondere von 5 bis 30 nm und ganz besonders bevorzugt von 6 bis 20 nm auf. In speziellen ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verteilung der Teilchengrößen eng, d.h. die Schwankungsbreite beträgt weniger als 100 % des Mittelwertes, insbesondere bevorzugt maximal 50 des Mittelwertes.

[0015] Besonders bevorzugt sind die Nanopartikel ausgewählt aus SiO_2 -Partikeln, oder sie sind ausgewählt aus ZnO- oder Ceroxid-Partikeln oder TiO_2 -Partikeln, die optional mit Metall-Oxiden bzw. -Hydroxiden, beispielsweise von Silizium, Zirkonium, Titan, Aluminium, beschichtet sein können.

[0016] Im Falle von ZnO- oder Ceroxid-Partikeln können die erfindungsgemäßen Nanopartikel auf Grund der Absorptionseigenschaften von Zinkoxid oder Ceroxid als UV-Absorber eingesetzt werden. Geeignete Zinkoxid-Partikel mit einer Partikelgröße von 3 bis 50 nm sind beispielsweise erhältlich durch ein Verfahren bei dem in einem Schritt a) ein oder mehrere Precursoren für die ZnO-Nanopartikel in einem organischen Lösungsmittel zu den Nanopartikeln umgesetzt werden, und in einem Schritt b) das Wachstum der Nanopartikel durch Zugabe von mindestens einem Modifikator, der Precursor für Silica ist, beendet wird, wenn im UV/VIS Spektrum der Reaktionslösung die Absorptionskante den gewünschten Wert erreicht hat. Das Verfahren sowie die geeigneten Modifikatoren und Verfahrenparameter sind in DE 10 2005 056622.7 beschrieben.

[0017] Alternativ lassen sich geeignete Zinkoxid-Partikel herstellen durch ein Verfahren, bei dem in einem Schritt a) ein oder mehrere Precursoren für die ZnO-Nanopartikel in einem organischen Lösungsmittel zu den Nanopartikeln umgesetzt werden, und in einem Schritt b) das Wachstum der Nanopartikel durch Zugabe mindestens eines Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten beendet wird, wenn im UV/VIS Spektrum der Reaktionslösung die Absorptionskante den gewünschten Wert erreicht hat. Dieses Verfahren sowie die geeigneten Copolymere, Monomere und Verfahrenparameter sind in DE 10 2005 056621.9 beschrieben.

[0018] Es können auch Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite® vertrieben werden, verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt sind auch Kieselsole (SiO_2 in Wasser), hergestellt aus ionenaustauschtem Wasserglas.

[0019] Gängige Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Nanopartikel gehen von wässrigen Teilchendisersionen aus, denen das Oberflächenmodifizierungsmittel zugesetzt wird. Die Umsetzung mit den Oberflächenmodifizierungsmitteln kann aber auch in einem organischen Lösungsmittel oder in Lösungsmittelgemischen durchgeführt werden. Dies gilt insbesondere für ZnO-Nanopartikel. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole oder Ether, wobei die Verwendung von Methanol, Ethanol, Diethylether, Tetrahydrofuran und/oder Dioxan oder Mischungen davon insbesondere bevorzugt ist. Als besonders geeignetes Lösungsmittel hat sich dabei Methanol erwiesen. Bei der Umsetzung können gegebenenfalls auch Hilfsstoffe zugegen sein, wie z.B. Tenside oder Schutzkolloide (z.B. Hydroxypropylcellulose).

[0020] Als Oberflächenmodifizierungsmittel eignen sich insbesondere organofunktionelle Silane, quartäre Ammoniumverbindungen, Carbonsäuren, β -Diketonate, Phosphonate, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen oder Gemische hieraus. Mindestens eines der eingesetzten Oberflächenmodifizierungsmittel weist mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide oder Disulfide,

auf. Bevorzugt sind die Oberflächenmodifizierungsmittel aus der Gruppe der organofunktionellen Silane ausgewählt.

[0021] Die Oberflächenmodifizierungsmittel können alleine, als Gemische oder im Gemisch mit weiteren, ggf. nicht-funktionellen Oberflächenmodifizierungsmitteln eingesetzt werden.

[0022] Die beschriebenen Anforderungen an Oberflächenmodifizierungsmittel erfüllt insbesondere erfindungsgemäß ein Haftvermittler, der zwei oder mehr funktionelle Gruppen trägt. Eine Gruppe des Haftvermittlers reagiert chemisch mit der Oxidoberfläche des Nanopartikels. Hier kommen insbesondere Alkoxysilylgruppen (z.B. Methoxy-, Ethoxysilane), Halogensilane (z.B. Chlor-) oder saure Gruppen von Phosphorsäureestern- bzw. Phosphonsäuren und Phosphonsäureestern oder Carbonsäuren in Betracht. Über einen mehr oder weniger langen Spacer sind die beschriebenen Gruppen mit einer zweiten, funktionellen Gruppe verknüpft. Bei diesem Spacer handelt es sich um unreaktive Alkylketten, Siloxane, Polyether, Thioether oder Urethane bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen der allgemeinen Formel $(C,Si)_n H_m (N,O,S)_x$ mit $n = 1-50$, $m = 2-100$ und $x = 0-50$. Bei der funktionellen Gruppe handelt es sich um Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppen.

[0023] Neben den Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppen kann der oben beschriebene Haftvermittler weitere funktionelle Gruppen aufweisen. Bei den zusätzlichen funktionellen Gruppen handelt es sich insbesondere um Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Amino-, Cyano-, Isocyanat-, Epoxy-, Carboxy- oder Hydroxygruppen.

[0024] Oberflächenmodifizierungsmittel auf Silanbasis sind beispielsweise in DE 40 11 044 C2 beschrieben. Oberflächenmodifizierungsmittel auf Phosphorsäurebasis sind u.a. als Lubrizol® 2061 and 2063 von der Firma LUBRIZOL (Fa. Langer & Co.) erhältlich. Ein geeignetes Silan ist beispielsweise Mercaptopropyltrimethoxysilan. Dieses und weitere Silane sind kommerziell z.B. bei ABCR GmbH & Co., Karlsruhe, oder der Firma Sivento Chemie GmbH, Düsseldorf, erhältlich. Auch Mercaptophosphonsäure bzw. Mercaptophosphonsäurediethylster können als Haftvermittler hier aufgeführt werden.

[0025] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es dabei, wenn es sich bei dem Oberflächenmodifizierungsmittel um amphiphile Silane gemäß der allgemeinen Formel $(R)_3 Si-S_p-A_{hp}-B_{hb}$, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und hydrolytisch abspaltbare Reste darstellen, S_p entweder -O- oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–18 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2–18 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2–18 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3–7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1–6 C-Atomen substituiert sein kann bedeutet, A_{hp} einen hydrophilen Block bedeutet, B_{hb} einen hydrophoben Block bedeutet und wobei mindestens eine Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppe an A_{hp} und/oder B_{hb} gebunden vorliegt, handelt. Bei Verwendung von amphiphilen Silanen werden Nanopartikel erhalten, die sich besonders gut redispersieren lassen, sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln.

[0026] Die amphiphilen Silane enthalten eine Kopfgruppe $(R)_3 Si$, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und hydrolytisch abspaltbare Reste darstellen. Vorzugsweise sind die Reste R gleich.

[0027] Geeignete hydrolytisch abspaltbare Reste sind beispielsweise Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, Halogene, Wasserstoff, Acyloxygruppen mit 2 bis 10 C-Atomen und insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen oder NR'_2 -Gruppen, wobei die Reste R' gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Geeignete Alkoxygruppen sind beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppen. Geeignete Halogene sind insbesondere Br und Cl. Beispiele für Acyloxygruppen sind Acetoxy oder Propoxygruppen. Weiterhin eignen sich auch Oxime als hydrolytisch abspaltbare Reste. Die Oxime können hierbei mit Wasserstoff oder beliebigen organischen Resten substituiert sein. Vorzugsweise handelt es sich bei den Resten R um Alkoxygruppen und insbesondere um Methoxy- oder Ethoxygruppen.

[0028] An die oben genannte Kopfgruppe ist ein Spacer S_p kovalent gebunden, der als Bindeglied zwischen der Si-Kopfgruppe und dem hydrophilen Block A_{hp} fungiert und im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Brückenfunktion wahrnimmt. Die Gruppe S_p ist entweder -O- oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–18 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2–18 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2–18 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3–7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1–6 C-Atomen substituiert sein kann.

[0029] Die C_1 - C_{18} -Alkylgruppe von S_p ist beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Propyl-, Butyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butyl-, ferner auch Pentyl-, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl-, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Ethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl- oder Tetradecylgruppe. Gegebenenfalls kann sie perfluoriert sein, beispielsweise als Difluormethyl-, Tetrafluorethyl-, Hexafluorpropyl- oder Octafluorbutylgruppe.

[0030] Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Vinyl, Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, $-C_9H_{16}$, $-C_{10}H_{18}$ bis $-C_{18}H_{34}$, vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

[0031] Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 18 C-Atomen, wobei auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, $-C_9H_{14}$, $-C_{10}H_{16}$ bis $-C_{18}H_{32}$, vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder Hexinyl.

[0032] Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3–7 C-Atomen können Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopenta-1,3-dienyl-, Cyclohexenyl-, Cyclohexa-1,3-dienyl-, Cyclohexa-1,4-dienyl-, Phenyl-, Cycloheptenyl-, Cyclohepta-1,3-dienyl-, Cyclohepta-1,4-dienyl- oder Cyclohepta-1,5-dienylgruppen sein, welche mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen substituiert.

[0033] An die Spacergruppe S_p schließt sich der hydrophile Block A_{hp} an. Dieser kann ausgewählt sein aus nicht-ionischen, kationischen, anionischen oder zwitterionischen hydrophilen Polymeren, Oligomeren oder Gruppen. In der einfachsten Ausführungsform handelt es sich bei dem hydrophilen Block um Ammonium-, Sulfonium-, Phosphoniumgruppen, Alkylketten mit Carboxyl-, Sulfat- und Phosphat-Seitengruppen, wobei diese auch als entsprechendes Salz vorliegen können, teilveresterte Anhydride mit freier Säure- oder Salzgruppe, OH-substituierte Alkyl- oder Cycloalkylketten (z.B. Zucker) mit mindestens einer OH-Gruppe, NH- und SH-substituierte Alkyl- oder Cycloalkylketten oder Mono-, di- tri- oder oligo-Ethylenglycolgruppen.

[0034] Die Länge der entsprechenden Alkylketten kann 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome betragen.

[0035] Die nicht-ionischen, kationischen, anionischen oder zwitterionischen hydrophilen Polymere, Oligomere oder Gruppen sind dabei aus entsprechenden Monomeren durch Polymerisation nach dem für den Fachmann allgemein bekannten Methoden herstellbar. Geeignete hydrophile Monomere enthalten dabei mindestens eine dispergierende funktionelle Gruppe, die aus der Gruppe bestehend aus

- (i) funktionellen Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und anionischen Gruppen, und/oder
- (ii) funktionellen Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quarternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und kationischen Gruppen, und/oder
- (iii) nichtionischen hydrophilen Gruppen.

[0036] Vorzugsweise werden die funktionellen Gruppen (i) aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäure-, Sulfonsäure- and Phosphonsäuregruppen, sauren Schwefelsäure- and Phosphorsäureestergruppen sowie Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-, Sulfatester- und Phosphatestergruppen, die funktionellen Gruppen (ii) aus der Gruppe, bestehend aus primären, sekundären and tertiären Aminogruppen, primären, sekundären, tertiären and quaternären Ammoniumgruppen, quaternären Phosphoniumgruppen and tertiären Sulfoniumgruppen, und die funktionellen Gruppen (iii) aus der Gruppe, bestehend aus omega-Hydroxy- and omega-Alkoxypoly(alkylenoxid)-1-yl-Gruppen, ausgewählt.

[0037] Sofern nicht neutralisiert, können die primären und sekundären Aminogruppen auch als isocyanatreaktive funktionelle Gruppen dienen.

[0038] Beispiele gut geeigneter hydrophiler Monomere mit funktionellen Gruppen (i) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0039] Beispiele gut geeigneter hydrophiler Monomere mit funktionellen Gruppen (ii) sind 2-Aminoethylacrylat und -methacrylat oder Allylamin.

[0040] Beispiele gut geeigneter hydrophiler Monomere mit funktionellen Gruppen (iii) sind omega-Hydroxy- oder omega-Methoxy-polyethylenoxid-1-yl-, omega-Methoxy-polypropylenoxid-1-yl-, oder omega-Methoxy-poly(ethylenoxid-co-polypropylenoxid)-1-yl-acrylat oder -methacrylat, sowie Hydroxy-substituierte Ethylene, Acrylate oder Methacrylate, wie beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat.

[0041] Beispiele geeigneter Monomere für die Bildung zwitterionischer hydrophiler Polymere sind jene bei denen in der Seitenkette eine Betainstruktur auftritt. Vorzugsweise ist die Seitengruppe ausgewählt aus $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-SO_3^-$, $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-PO_3^{2-}$, $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-O-PO_3^{2-}$ oder $-(CH_2)_m-(P^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-SO_3^-$, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3.

[0042] Insbesondere bevorzugt kann es dabei sein, wenn mindestens eine Struktureinheit des hydrophilen Blocks einen Phosphonium- oder Sulfonium-Rest aufweist.

[0043] Bei der Auswahl der hydrophilen Monomere ist darauf zu achten, dass vorzugsweise die hydrophilen Monomere mit funktionellen Gruppen (i) und die hydrophilen Monomere mit funktionellen Gruppen (ii) so miteinander kombiniert werden, dass keine unlöslichen Salze oder Komplexe gebildet werden. Dagegen können die hydrophilen Monomere mit funktionellen Gruppen (i) oder mit funktionellen Gruppen (ii) mit den hydrophilen Monomeren mit funktionellen Gruppen (iii) beliebig kombiniert werden.

[0044] Von den vorstehend beschriebenen hydrophilen Monomeren werden die Monomeren mit den funktionellen Gruppen (i) besonders bevorzugt verwendet.

[0045] Vorzugsweise werden dabei die Neutralisationsmittel für die in Anionen umwandelbaren funktionellen Gruppen (i) aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyl-diethanolamin, 2-Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin, Triethanolamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin, und die Neutralisationsmittel für die in Kationen umwandelbaren funktionellen Gruppen (ii) ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure und Zitronensäure ausgewählt.

[0046] Ganz besonders bevorzugt ist der hydrophile Block ausgewählt aus mono- di- und triethylenglycol Struktureinheiten.

[0047] An den hydrophilen Block A_{hp} angebunden folgt der hydrophobe Block B_{hb} . Der Block B_{hb} basiert auf hydrophoben Gruppen oder, wie der hydrophile Block, auf der Polymerisation geeigneter hydrophober Monomere.

[0048] Beispiele geeigneter hydrophober Gruppen sind geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–18 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2–18 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2–18 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3–7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1–6 C-Atomen substituiert sein kann. Beispiele solcher Gruppen sind bereits vorab genannt. Darüber hinaus eignen sich Aryl, Polyaryl, Aryl- C_1-C_6 -alkyl oder Ester mit mehr als 2 C-Atomen. Die genannten Gruppen können darüber hinaus auch substituiert sein, insbesondere mit Halogenen, wobei sich perfluorierte Gruppen besonders eignen.

[0049] Aryl- C_1-C_6 -alkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl oder Phenylhexyl, wobei sowohl der Phenylring als auch die Alkylkette, wie zuvor beschrieben teilweise oder vollständig mit F substituiert sein können, besonders bevorzugt Benzyl oder Phenylpropyl.

[0050] Beispiele geeigneter hydrophober olefinisch ungesättigter Monomere für den hydrophoben Block B_{hp} sind

(1) im wesentlichen säuregruppenfreie Ester olefinisch ungesättigter Säuren, wie (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-, Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-,

Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat, -ethacrylat oder -vinyphosphonat oder vinylsulfonat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-, Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat, -ethacrylat, vinylphosphonat oder vinylsulfonat. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Pentaerythrittetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate oder Crotonate enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polymerisate führen;

(2) Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe oder Hydroxymethylaminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie

– Hydroxyalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure and Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat oder -ethacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern;

– olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol

– Allylether von Polyolen wie Trimethylolpropanmonoallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Die höherfunktionellen Monomere werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polymerisate führen,

– Umsetzungsprodukte von alpha,beta-olefinisch Carbonsäuren mit Glycidylestern einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Monomer (2) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;

– Formaldehydaddukte von Aminoalkylestern von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und von alpha,beta-ungesättigten Carbonsäureamiden, wie N-Methylol- und N,N-Dimethylol-aminoethylacrylat, -aminoethylmethacrylat, -acrylamid und -methacrylamid; sowie

– Acryloxysilangruppen und Hydroxylgruppen enthaltende olefinisch ungesättigte Monomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin 30 und anschließender Umsetzung des Zwischenprodukts mit einer alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, insbesondere Acrylsäure and Methacrylsäure, oder ihren Hydroxyalkylestern;

(3) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie die Vinylester der Versatic®-Säure, die unter der Marke VeoVa® vertrieben werden;

(4) cyclische und/oder acyclische Olefine, wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien;

(5) Amide von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

(6) Epoxidgruppen enthaltenden Monomere, wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;

(7) vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, Vinyltoluol oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol;

(8) Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril;

(9) Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vinylhalogeniden wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid, Vinylamiden, wie N-Vinylpyrrolidon; Vinylethern wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und Vinylcyclohexylether; sowie Vinylestern wie Vinylacetat, Vinypropionat, und Vinylbutyrat;

(10) Allylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allylethern und -estern, wie Propylallylether, Butylallylether, Ethylenglykoldiallylether, Trimethylolpropantriallylether oder Allylacetat oder Allyl-

propionat; was die höherfunktionellen Monomere betrifft, gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß;

(11) Siloxan oder Polysiloxanmonomere, die mit gesättigten, ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen oder anderen bereits vorab genannten hydrophoben Gruppen substituiert sein können. Darüber hinaus eignen sich Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind; und

(12) Carbamat- oder Allophanatgruppen enthaltende Monomere, wie Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamat oder -allophanat; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US 3,479,328 A, US 3,674,838 A1, US 4,126,747 A1, US 4,279,833 A1 oder US 4,340,497 A1 beschrieben.

[0051] Die Polymerisation der oben genannten Monomere kann auf allen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen, z.B. durch Polyadditionen oder kationische, anionische oder radikalische Polymerisationen. Polyadditionen sind in diesem Zusammenhang bevorzugt, weil damit auf einfache Weise unterschiedliche Monomer-typen miteinander kombiniert werden können, wie beispielsweise Epoxide mit Dicarbonsäuren oder Isocyanate mit Diolen.

[0052] Die jeweiligen hydrophilen und hydrophoben Blöcke können grundsätzlich in beliebiger Weise miteinander kombiniert werden. Vorzugsweise weisen die amphiphilen Silane gemäß der vorliegenden Erfindung einen HLB-Wert im Bereich von 2–19, vorzugsweise im Bereich von 4–15 auf. Der HLB-Wert ist dabei definiert als

$$HLB = \frac{\text{Masse polare Anteile}}{\text{Molmasse}} \cdot 20$$

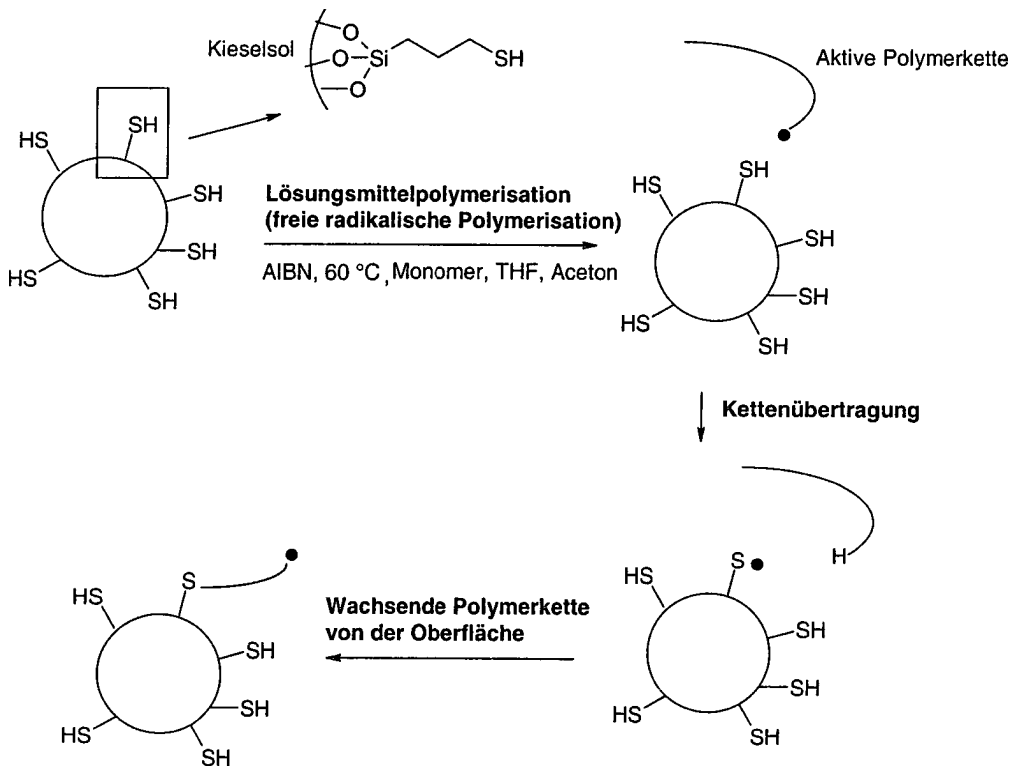
und gibt an ob sich das Silan eher hydrophil oder hydrophob verhält, d.h. welcher der beiden Blöcke A_{hp} und B_{hb} die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Silans dominiert. Der HLB-Wert wird theoretisch berechnet, und ergibt sich aus den Massenanteilen hydrophiler und hydrophober Gruppen. Ein HLB-Wert von 0 spricht für ein lipophile Verbindung, eine chemische Verbindung mit einem HLB-Wert von 20 hat nur hydrophile Anteile.

[0053] Die geeigneten amphiphilen Silane zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass mindestens eine Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppe an A_{hp} und/oder B_{hb} gebunden vorliegt. Vorzugsweise liegt die reaktive funktionelle Gruppe am hydrophoben Block B_{hb} und dort insbesondere bevorzugt am Ende des hydrophoben Blocks gebunden vor. In der bevorzugten Ausführungsform weisen die Kopfgruppe $(R)_3Si$ und die Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppe den größtmöglichen Abstand auf. Dies ermöglicht eine besonders flexible Gestaltung der Kettenlängen der Blöcke A_{hp} und B_{hb} , ohne die mögliche Reaktivität der Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppe, beispielsweise mit dem Umgebungsmedium, wesentlich einzuschränken.

[0054] Zusätzlich können neben der Thiol-, Sulfid- oder Disulfidgruppe weitere reaktive funktionelle Gruppe vorliegen, insbesondere ausgewählt aus Silylgruppen mit hydrolytisch abspaltbaren Resten, OH-, Carboxy-, NH-, SH-Gruppen, Halogenen oder Doppelbindungen enthaltenden reaktiven Gruppen, wie beispielsweise Acrylat- oder Vinylgruppen. Geeignete Silylgruppen mit hydrolytisch abspaltbaren Resten sind bereits vorab bei der Beschreibung der Kopfgruppe $(R)_3Si$ beschrieben. Vorzugsweise handelt es sich bei der zusätzlichen reaktiven Gruppe um eine OH-Gruppe.

[0055] Die auf diese Weise modifizierten Nanopartikel werden dann in einem zweiten Schritt in Gegenwart organischer Monomere im Zuge einer radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das im ersten Schritt aufgebrauchte Oberflächenmodifizierungsmittel als Radikalkettenüberträger fungiert. Eine radikalisch wachsende Polymerkette kann z.B. den Wasserstoff einer SH-Gruppe abstrahieren und erzeugt damit ein neues Radikal am Schwefel, das in der Lage ist, eine neue Polymerkette zu starten.

[0056] Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Nanopartikel lässt sich demzufolge exemplarisch wie folgt zusammenfassen: (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan funktionalisiertes Kieselsol



[0057] Generell eignen sich alle Monomere, die unter dem Fachmann bekannten Bedingungen der radikalischen Polymerisation mit dem aufgebrachtten Oberflächenmodifizierungsmittel reagieren können. Hierzu eignen sich gängige organische Monomere wie beispielsweise Acrylate, Methacrylate, Vinylmonomere oder Styrollderivate. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäureester, wie beispielsweise Laurylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und Methylmethacrylat sowie Styrol.

[0058] Insbesondere eignen sich auch organische Monomere mit funktionellen Gruppen, wobei die funktionellen Gruppen zum Beispiel ausgewählt sein können aus der Gruppe der OH-, NH-, COOH-, Alkoxysilyl- oder Epoxygruppen. Insbesondere handelt es sich bei der funktionellen Gruppe um eine OH-Gruppe. Insgesamt handelt es sich stets um Monomer-Gemische mit und ohne OH-Gruppen.

[0059] Beispiele gut geeigneter Monomere mit funktionellen Gruppen sind Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0060] Weitere Beispiele gut geeigneter Monomere mit funktionellen Gruppen sind 2-Aminoethylacrylat und -methacrylat oder Allylamin.

[0061] Weitere geeignete Monomere mit funktionellen Gruppen sind omega-Hydroxy- oder omega-Methoxy-polyethylenoxid-1-yl-, omega-Methoxy-polypropylenoxid-1-yl-, oder omega-Methoxy-poly(ethylenoxid-co-polypropylenoxid)-1-yl-acrylat oder -methacrylat, sowie Hydroxysubstituierte Ethylene, Acrylate oder Methacrylate, wie beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat.

[0062] Beispiele geeigneter Monomere für die Bildung zwitterionischer hydrophiler Polymere sind jene bei denen in der Seitenkette eine Betainstruktur auftritt. Vorzugsweise ist die Seitengruppe ausgewählt aus $-(\text{CH}_2)_m-(\text{N}^+(\text{CH}_3)_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$, $-(\text{CH}_2)_m-(\text{N}^+(\text{CH}_3)_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3^{2-}$, $-(\text{CH}_2)_m-(\text{N}^+(\text{CH}_3)_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$ oder $-(\text{CH}_2)_m-(\text{P}^+(\text{CH}_3)_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3.

[0063] Zum Start der radikalischen Polymerisation eignen sich grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten Arten. Bevorzugt wird die radikalische Polymerisation in für den Fachmann bekannter Weise mit AIBN oder AIBN-derivaten initiiert.

[0064] Für die Durchführung der Polymerisation eignen sich ebenfalls alle dem Fachmann bekannten Prozessarten. So kann beispielsweise die Zugabe der Monomere und des Radikalstarters in einem Schritt erfolgen, dies ist die bevorzugte Ausführungsform. Weiterhin ist es auch möglich, dass die Zugabe der Monomere und der Radikalstarter stufenweise erfolgt, z.B. mit Nachinitiierung und portionsweiser Zugabe der Monomere. Weiterhin ist es auch möglich, die Monomerzusammensetzung im Verlauf der Polymerisation schrittweise zu verändern, z.B. durch zeitlich gesteuerte Zugabe zuerst hydrophiler, dann hydrophober Monomere oder umgekehrt. Dies ist insbesondere bei Verwendung eines dem Fachmann bekannten kontrollierten radikalischen Polymerisationsverfahrens möglich.

[0065] Werden Lösungsmittelgemisch und Monomere so gewählt, das zwar die Monomere, die daraus gebildeten Polymere ab einer bestimmten Kettenlänge jedoch nicht mehr löslich sind, fallen die Partikel aus der Reaktionsmischung aus. Dadurch kann die Dicke der gebildeten Polymerhülle kontrolliert werden. Die Polymerhülle schützt die Teilchen gleichzeitig wirkungsvoll vor irreversiblen Zusammenwachsen.

[0066] Die ausgefallenen modifizierten Partikel können vom in dem Reaktionsmedium befindlichen freien Polymer oder von nicht umgesetzten Oberflächenmodifizierungsmittel abgetrennt werden. Dies kann nach gängigen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt, in dem die Monomere löslich sind, die gebildeten Polymere ab einer bestimmten Kettenlänge jedoch nicht. Dadurch fallen die funktionalisierten Partikel aus der Reaktionslösung aus. Ein Polymerwachstum auf der Oberfläche der ausgefallenen Teilchen ist kaum möglich, so dass Restmonomere und eventuell bei der Herstellung der Partikel oder deren Funktionalisierung nicht umgesetzte, noch in Lösung befindliche Reagenzien oder gelöste Nebenprodukte einfach, zum Beispiel durch Filtration, abtrennbar sind.

[0067] Die ausgefallenen Partikel sind in einem geeigneten Lösungsmittel entsprechend der auf ihnen gebildeten Polymerhülle redispergierbar.

[0068] Die erfindungsgemäßen Partikel können aber auch als Mischung mit freien Polymeren direkt eingesetzt werden. Hierdurch kann die Dispergierbarkeit der Partikel verbessert werden.

[0069] Die auf diese Weise gewonnenen oberflächenmodifizierten Nanopartikel lassen sich auf einfache Weise in einem neuen Medium dispergieren. Im einfachsten Fall werden die Nanopartikel mit dem Dispergiermittel gemischt.

[0070] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Nanopartikel in Formulierungen, Lacken, Farben und Kunststoffen oder in deren Vorstufen ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise handelt es sich bei den genannten Systemen um transparente Systeme.

[0071] Formulierungen, Lacke, Farben, Kunststoffe enthaltend redispergierbare Nanopartikel gemäß der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0072] In den genannten Anwendungen kann beispielsweise die Verbesserung der Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit von Klarlacken (z.B. bei handelsüblichen Pulverlacken, UV-härtenden Lacken, Dual Cure Lacken) und Kunststoffen, wie z.B. Polycarbonat oder PMMA erreicht werden. Andere Anwendungen beziehen sich beispielsweise auf den transparenten UV-Schutz oder die transparente Kolorierung von Lacken und Kunststoffen mit funktionellen Nanoteilchen.

[0073] Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung lediglich, ohne den Schutzbereich zu beschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zugrunde liegenden definierten Verbindungen) auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Stoffe und Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges gesagt wird.

Beispiele:

Beispiel 1: Immobilisierung von (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS) auf SiO_2

[0074] 70 g einer 30%-igen ionengetauschten wässrigen Kieselsohl-Lösung (Levasil 300-30, Fa. H.C. Starck. Teilchengröße: 8 nm) werden mit 50 ml Aceton versetzt und auf 80°C erhitzt. Über 4 h werden 3 g (15,3 mmol) (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan zugetropft. Es wird für 2 h weiter erhitzt.

Beispiel 2: Freie radikalische Polymerisation

[0075] Zu 10 ml der Lösung aus Beispiel 1 werden 100 mg Azobisisobutyronitril (AIBN), 20 ml Tetrahydrofuran (THF) und eine Acrylat/Methacrylat-Mischung bestehend aus 50 % Methylmethacrylat (MMA), 20 % n-Butylacrylat (nBA) und 30 % Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) gegeben. Folgende Monomervolumina werden eingesetzt:

Tab.1.1:

Nr.	Kieselzol (aus 1)	AIBN	Monomere	Lösungsmittel
1.	10 ml	100 mg	0,1 ml	20 ml
2.	10 ml	100 mg	1,0 ml	20 ml
3.	10 ml	100 mg	5,0 ml	20 ml
4.	10 ml	100 mg	10 ml	20 ml

[0076] Die einphasigen Reaktionslösungen werden 10 min mit Argon gespült und bei 60°C für 16 Stunden erhitzt. Nach der Reaktionszeit werden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt in allen Fällen eine klebrige farblose Paste zurück. Im Fall der Ansätze 2–4 lässt sich das modifizierte Kieselzol in THF sowie in n-Butylacetat redispergieren. Beim Ansatz 1 bleibt ein unlöslicher weißer Feststoff zurück.

Patentansprüche

- Redispergierbare Nanopartikel, erhältlich durch
 - Aufbringen mindestens eines Oberflächenmodifizierungsmittels, wobei mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide aufweist, auf in einem Lösungsmittel dispergierte Nanopartikel und
 - radikalische Polymerisation in Gegenwart organischer Monomere, wobei das in Schritt a) aufgebrachte Oberflächenmodifizierungsmittel mit mindestens einer funktionellen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide als Radikalkettenüberträger fungiert.
- Redispergierbare Nanopartikel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel auf Sulfaten oder Carbonaten von Erdalkaliverbindungen oder auf Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium, Titan, Zink, Aluminium, Cer, Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Yttrium oder Zirkonium oder Mischungen hieraus basieren, die optional mit Metall-Oxiden bzw. -Hydroxiden beschichtet sein können, oder auf mit Metall-Oxiden bzw. -Hydroxiden beschichteten Metallen, wie beispielsweise Ag, Cu, Fe, Au, Pd, Pt oder Legierungen basieren.
- Redispergierbare Nanopartikel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel ausgewählt sind aus SiO₂-Partikeln, oder ausgewählt sind aus ZnO- oder Ceroxid Partikeln oder TiO₂-Partikeln, die optional mit Metall-Oxiden bzw. -Hydroxiden beschichtet sind.
- Redispergierbare Nanopartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel eine mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels Partikel-Korrelations-Spektroskopie bzw. Transmissionselektronenmikroskop, von 3 bis 200 nm aufweisen und die Teilchengrößenverteilung vorzugsweise eng ist.
- Redispergierbare Nanopartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenmodifizierungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe aus organofunktionellen Silanen, quartären Ammoniumverbindungen, Carbonsäuren, Phosphonaten, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen oder Gemischen hieraus.
- Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Nanopartikeln umfassend die Schritte
 - Aufbringen mindestens eines Oberflächenmodifizierungsmittels, wobei mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide aufweist, auf in einem Lösungsmittel dispergierte Nanopartikel und
 - radikalische Polymerisation in Gegenwart organischer Monomere, wobei das in Schritt a) aufgebrachte Oberflächenmodifizierungsmittel mit mindestens einer funktionellen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Thiole, Sulfide, Disulfide als Radikalkettenüberträger fungiert.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel vor Aufbringen des Oberflächenmodifizierungsmittels in einem Lösungsmittel dispergiert werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Wasser, organischen Lösungsmitteln oder aus Gemischen hieraus.

9. Verwendung redispergierbarer Nanopartikel gemäß Anspruch 1 in Formulierungen, Lacken, Farben und Kunststoffen oder in deren Vorstufen.

10. Formulierungen, Lacke, Farben, Kunststoffe oder deren Vorstufen enthaltend redispergierbare Nanopartikel gemäß Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen