

(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
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/106237 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01G 9/02**,
C08K 3/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005795

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2004 (28.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10324305.4 30. Mai 2003 (30.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MARX, Thiemo**
[DE/DE]; Stauferstr. 4, 41749 Viersen (DE). **HYNEK,**
Bernd [AT/DE]; Weilersgrund 28, 50259 Pulheim (DE).
WEGE, Volker [DE/DE]; Am Vogelbusch 24, 41470
Neuss (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; Law and Patents, Patents and Licensing,
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SPHERICAL ZINC OXIDE PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SPHÄRISCHER ZINKOXIDPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing spherical zinc oxide particles and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Zinkoxidpartikel und de-
ren Verwendung.



WO 2004/106237 A1

Verfahren zur Herstellung sphärischer Zinkoxidpartikel

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung rundlicher Zinkoxidpartikel und deren Verwendung.

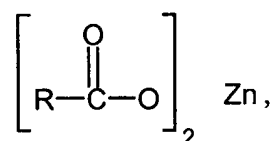
5 In DE-A 199 07 704 wurde erstmals ein Verfahren beschrieben, das es ermöglicht, Zinkoxide mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 30 nm herzustellen und diese als konzentrierte Dispersionen in organischen Lösemitteln und/oder Wasser durch Redispergieren zu formulieren, wobei das dispergierte Zinkoxid im wesentlichen als isolierte Primärpartikel, d.h. agglomeratfrei, vorliegt. Diese Partikel eignen sich aufgrund ihrer Feinteiligkeit hervorragend als anorganische UV-Absorber in transparenten Beschichtungen oder als Coaktivatoren für die Latexvulkanisation.

10 Die auf diese Weise hergestellten Zinkoxide haben gegenüber jenen hergestellt nach Calzinierungsverfahren den Vorteil, dass ihre Primärpartikel nicht oder wenn überhaupt reversibel agglomeriert vorliegen, so dass sie sich durch geeignete Maßnahmen homogen, primärpartikulär dispers in gasförmige, flüssige oder feste Medien einbringen lassen. Bei thermisch hergestellten Partikeln sind dagegen ihre Primärteilchen aufgrund der thermischen Belastung zu Sekundär-
15 teilchen oder Agglomeraten mit wesentlich höherer Partikelgröße verwachsen, die sich auf ökonomischem Weg weder physikalisch, mechanisch noch chemisch wieder in die Primärteilchen spalten lassen. Daher unterscheiden sich beide Typen grundlegend, weshalb für beide völlig unterschiedliche i.d.R. nicht-überlappende Einsatzgebiete existieren.

Es konnte nun gefunden werden, dass durch eine besondere Vorgehensweise bei der Partikelher-
20 stellung ZnO-Teilchen mit sphärischer, nahezu kugelförmiger Oberfläche erhalten werden, die sich bei gleicher Einsatzmenge durch eine verbesserte Vulkanisationsaktivität verglichen mit Zinkoxiden, die nach DE-A 199 07 704 hergestellt wurden, auszeichnen und zu verbesserten Materialeigenschaften der Vulkanisate führen.

Gegenstand der Erfindung ist daher Verfahren zur batch-weisen Herstellung von Zinkoxidpar-
25 tikeln, bei dem

A1) eine methanolische Lösung von Zinksalzen der allgemeinen Formel (I)



wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

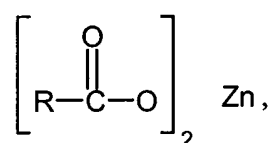
mit einer Zn-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

A2) einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

- 5 in einem molaren Verhältnis von OH zu Zn von 1,5 bis 1,8 unter Rühren versetzt wird, die nach beendeter Zugabe erhaltene Fällungslösung bei einer Temperatur von 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von ≤ 25°C heruntergekühlt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Zinkoxidpartikeln, bei dem

B1) eine methanolische Lösung von Zinksalzen der allgemeinen Formel (I)



wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

15 mit einer Zn-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

B2) einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

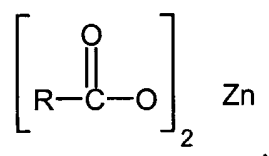
so in einem Mischelement zusammengeführt und vermischt wird, dass

- b1) das molare Verhältnis von OH zu Zn 1,5 bis 1,8 beträgt,
- 20 b2) die sich bildende Mischung im Mischelement homogen, d.h. zu einer Mischung mit einheitlicher Dichte, vermischt wird,

die so gebildete Fällungslösung durch Temperierung auf 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von ≤ 25°C heruntergekühlt wird.

Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur batch-weisen Herstellung von Zinkoxidpartikeln bei dem

A1) eine methanolische Lösung von Zinksalzen der allgemeinen Formel I



5 wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

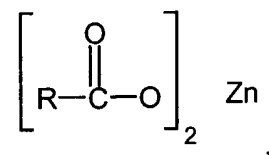
mit einer Zn-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

A2) einer Natriumhydroxid-Lösung, welche optional gelöstes KOH enthält, mit einer Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

10 in einem molaren Verhältnis von OH zu Zn von 1,5 bis 1,8 unter Rühren versetzt wird, die nach beendeter Zugabe erhaltene Fällungslösung bei einer Temperatur von 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von ≤25°C heruntergekühlt wird.

Darüber hinaus ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
15 Zinkoxidpartikeln, bei dem

B1) eine methanolische Lösung von Zinksalzen der allgemeinen Formel I



wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

20 mit einer Zn-Konzentration von 0,01 bis 5 mol pro kg Lösung mit

B2) einer Natriumhydroxid-Lösung, welche optional gelöstes KOH enthält, mit einer Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

so in einem Mischelement zusammengeführt und vermischt wird, dass

- b1) das molare Verhältnis von OH zu Zn 1,5 bis 1,8 beträgt,
 - b2) die sich bildende Mischung im Mischelement homogen, d.h. zu einer Mischung mit einheitlicher Dichte, vermischt wird,
- 5 die so gebildete Fällungslösung durch Temperierung auf 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von $\leq 25^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Zinkoxide haben bevorzugt eine mittlere Primärpartikelgröße von 5 bis 50 nm, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 20 nm. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt durch Ultrazentrifugenmessungen (H.G. Müller, Colloid. Polym. Sci., 267, 1113-1116
10 (1989)).

Die Partikel haben im wesentlichen, d.h. zu mindestens 60 %, bevorzugt mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 95 %, eine sphärische, nahezu kugelförmige Oberfläche, wobei die %-Angaben sich auf die Anzahl genannter Partikel bezogen auf die Gesamtzahl in einem Volumeninkrement befindlichen Teilchen berechnen. Als Bestimmungsmethode werden hierzu
15 TEM-Aufnahmen der erfindungsgemäß hergestellten methanolischen Zinkoxid-Fällungen angefertigt und die Aufnahmen visuell ausgewertet. Zur Probenpräparation wird die zu untersuchende Zinkoxid-Fällung oder Dispersion etwa 1:1000 mit einer Mischung aus 2 Gewichtsteilen Ethylen-glycol und 1 Gewichtsteil Wasser verdünnt, auf ein TEM-Grid aufgetropft und getrocknet.

Als "sphärisch" bzw. "nahezu kugelförmig" im Sinne der Erfindung werden ZnO-Partikel ver-
20 standen, deren Längen- zu Breitenverhältnis 3:1-1:1, bevorzugt 2:1-1:1, besonders bevorzugt 1,5:1-1:1 ist.

Der Anteil an Sekundärpartikeln (hart, irreversibel agglomerierte Primärteilchen) liegt bei den erfindungsgemäßen Verfahren ≤ 20 Gew.-%, bevorzugt ≤ 5 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des ausgefällten Zinkoxids. Zu Bestimmung dieses
25 Anteils wird eine 10 gew.-%-ige ZnO Dispersion analog dem Ausführungsbeispiel 6 hergestellt, für 5 Tage bei Raumtemperatur gelagert und anschließend über einen 0,2 μm Cellulose-Membranfilter filtriert. Die Filtrerrückstände werden getrocknet und gewogen. Der Agglomeratanteil wird anschließend durch Division der so ermittelten Feststoffmenge durch die in die Bestimmung eingesetzte ZnO-Menge erhalten.

30 Als Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren werden Mischungen von Methanol mit organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser eingesetzt. Bevorzugt werden Methanol/Wasser-

Mischungen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methanol mit weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% Wasser. Die Verwendung methanolfreier Lösemittelsysteme führt nicht zur Bildung von Zinkoxid-Partikeln im Sinne der Erfindung.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zinksalz-Lösung A1) bzw. B1) wird durch
5 einfaches Lösen des entsprechenden käuflichen Zinksalzes in einem vorstehend beschriebenen methanolischen Lösungsmittel erhalten. Aus ökonomischen Gründen kann auch grobteiliges Zinkoxid in einem methanolischen Lösungsmittel vorgelegt werden und durch Zugabe der entsprechenden Säure und ggf. Wasser in eine Zinksalz-Lösung überführt werden.

Der Rest R in Formel (I) ist bevorzugt aliphatischer oder cycloaliphatischer Natur oder
10 Wasserstoff und steht besonders bevorzugt für H, CH₃, C₂H₅ oder C₃H₇.

Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren Zinkacetat ggf. als Dihydrat oder das Reaktionsprodukt aus ZnO mit Essigsäure in A1) bzw. B1) als Zinksalz eingesetzt.

Diese Lösungen weisen eine Zinkionen-Konzentration von bevorzugt 1 bis 2 mol Zn pro kg Lösung auf.

15 Die Hydroxid-Lösungen A2) bzw. B2) haben eine Hydroxidionen-Konzentration von bevorzugt 3 bis 6 mol OH pro kg Lösung.

Grundsätzlich kann statt einer methanolischen Kaliumhydroxidlösung auch eine methanolische oder wässrige Natriumhydroxidlösung, die optional Kaliumhydroxid gelöst enthält, verwendet werden. Die Verwendung KOH-haltiger Fällungsmedien (KOH und NaOH/KOH-haltige
20 Lösungen) ist jedoch vorteilhafter gegenüber rein NaOH-haltiger Fällungsmedien und wird daher üblicherweise bevorzugt eingesetzt.

Zur Fällungsreaktion wird die Zinksalz-Lösung A1) bzw. B1) auf eine Temperatur von 30 bis 65°C, bevorzugt 50 bis 65°C, besonders bevorzugt 55 bis 58°C temperiert.

Die Hydroxid-Lösungen A2) bzw. B2) haben eine Temperatur von 10 bis 65°C, bevorzugt 15 bis
25 30°C, besonders bevorzugt 18 bis 25°C.

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das molare Verhältnis von Base (OH) zu Zn bevorzugt 1,7 - 1,8, besonders bevorzugt 1,72 - 1,78. Grundsätzlich möglich sind auch Verhältnisse von weniger als 1,7 oder mehr als 1,8. Auch bei < 1,7 können Partikel mit den eingangs beschriebenen Größen, Formen und Eigenschaften erhalten werden, jedoch ist die Menge an Zn, welches nicht zu
30 ZnO umgesetzt wird, zu groß (schlechte Raum-Zeit-Ausbeute), so dass das Verfahren unnötig ver-

teuert wird und diese Ausführungsform nicht bevorzugt ist. Bei $> 1,8$, insbesondere $> 1,9$ ist die Fällung nicht mehr so zu steuern, dass Partikel mit den eingangs beschriebenen Formen und Eigenschaften erhalten werden. Daher ist $> 1,8$ ebenfalls nicht bevorzugt.

Grundsätzlich können zur Steuerung des Partikelwachstums bzw. der Partikelmorphologie (Form, Oberflächenstruktur) auch Stoffe vor, während oder nach der Fällung zugegeben werden. Dies können Alkoxysilane wie Tetraethylorthosilicat, zwitterionische Verbindungen wie "Betain" (Carboxytrimethylammonium), 6-Aminohexansäure oder die dem Fachmann aus der Kolloidchemie an sich vertrauten oberflächenaktive Substanzen sein. In diesem Zusammenhang sind explizit anionische, kationische oder nichtionische Tenside, Emulgatoren und/oder Stabilisatoren mit Carboxylat-, Sulafonat-, Ammonium- bzw. Polyethergruppen zu nennen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei Normaldruck (1013 mbar) durchgeführt, kann aber ebenso bei höheren oder tieferen Drücken durchgeführt werden. Die Verfahrenstemperaturen sind dann dabei entsprechend so anzupassen, dass sie bei diesen Bedingungen nicht oberhalb des Siedepunktes der am leichtesten siedenden Komponente im Verfahren liegen. Für die angegebene Temperaturobergrenze des Verfahrens von 65°C (entsprechend dem Siedepunkt von Methanol bei diesem Druck) bedeutet dies, dass bei Drücken > 1013 mbar die Verfahrensobergrenze der Temperatur entsprechend auf den Siedepunkt des Methanols bei dem dann herrschenden Druck zu steigern bzw. bei niedrigeren Drücken entsprechend zu erniedrigen ist. Eine Temperaturobergrenze im Verfahren von $> 65^{\circ}\text{C}$ ist daher möglich.

Zur Vermischung können im Batch-Verfahren alle zum Stand der Technik zählenden Rühr- und Mischtechniken eingesetzt werden, bevorzugt ist der Einsatz von radial- und horizontal-wirkenden Mischern wie Kreuzbalken- oder MIG-Rührern mit angestellten Blättern in Verbindung mit Stromstörern.

Der Energieeintrag der genannten Rührwerke liegt allgemein bei 0,1 bis 3 Watt pro Liter, bevorzugt 0,2 bis 0,8 Watt pro Liter.

Die Lösung A2) wird bevorzugt innerhalb von weniger als 6 Minuten zu A1) zugegeben, besonders bevorzugt innerhalb von weniger als 4 Minuten, ganz besonders bevorzugt innerhalb von weniger als 3 Minuten.

Die Temperatur während des Fällungsvorganges beträgt bevorzugt $\leq 65^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 60^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt 55 bis 60°C .

Der anschließende Reifungsprozess wird durch Weiterrühren der Fällungslösung bei bevorzugt 50 bis 65°C, besonders bevorzugt 55 bis 60°C für bevorzugt 20 bis 40 min, besonders bevorzugt 30 bis 35 min durchgeführt.

Die in allen Verfahrensvarianten als Untergrenze der Reifungstemperatur angegebenen 40°C ist
5 die Temperatur ab der die Reifung befriedigend abläuft und ab der daher üblicherweise der Reifungsprozess auch durchgeführt wird. Dies schließt jedoch nicht aus, dass Reifungstemperaturen von < 40°C angewendet werden können.

Das abschließende Herunterkühlen wird durch äußere Kühlung mit einem geeigneten Medium wie Kaltwasser oder Sole erreicht, wobei die Endtemperatur bevorzugt 10 bis 25°C, besonders bevor-
10 zugt 15 bis 20°C beträgt, wodurch ein Weiterwachsen der Partikel zu Primärteilchen > 50 nm, die Bildung von Partikeln mit z.B. stäbchenförmiger Morphologie und/oder das Agglomerieren zu Sekundärpartikeln verhindert wird. Bevorzugt dauert der Kühlungsvorgang der gesamten Fällungslösung weniger als 60 min.

Im kontinuierlich betriebenen Verfahren werden die beiden Lösungen B1) und B2) in einem
15 Mischelement vom Typ eines statischen Mischers oder eines T- oder Y-Verbindungsstücks ggf. mit nachgeschalteter Mischstrecke kontinuierlich zusammengeführt und vermischt. Die Misch-elemente und die Strömungsgeschwindigkeit der Eduktlösungen bzw. die Fällungslösung werden dabei so ausgelegt, dass eine homogene Vermischung innerhalb von bevorzugt weniger als 6, be-sonders bevorzugt weniger als 4, ganz besonders bevorzugt weniger als 3 Sekunden erreicht wird.
20 Die Zeit bezieht sich dabei auf ein Volumeninkrement, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ beim Zusammen-treffen von a) und b) gebildet wird und nach bevorzugt $t < 6$, besonders bevorzugt < 4 , ganz be-sonders bevorzugt < 3 Sekunden eine einheitliche Dichte aufweist.

Die Fördermenge der Lösungen B1) und B2) ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren so einzu-
stellen, dass bei gegebener Ausgangstemperatur von B1) und B2) die Temperatur der Fällungs-
25 lösung bevorzugt $\leq 65^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 60^\circ\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt 55 bis 60°C beträgt und das vorstehend beschriebene Kriterium der Mischzeit erfüllt ist.

Die anschließende Partikelreifung kann durch Führen der Fällungslösung über eine auf bevorzugt
auf 50 bis 65°C, bevorzugt 55 bis 60°C temperierte Verweilzeitstrecke erfolgen, wobei letztere so
auszulegen ist, dass die Verweilzeit eines Volumeninkrements der Fällungslösung bevorzugt 20
30 bis 40 min, besonders bevorzugt 30 bis 35 min beträgt. Das abschließende Herunterkühlen auf be-
vorzugt 10 bis 25°C, besonders bevorzugt 15 bis 20°C kann z.B. durch Auffangen der an der Ver-
weilzeitstrecke austretenden Fällungslösung in einem Kessel mit ausreichender Mantelkühlung

oder über dem Fachmann an sich bekannte Wärmetauscher des Standes der Technik erfolgen. Alternativ kann auf eine Verweilzeitstrecke verzichtet werden, wobei die gesamte nach der Vermischung anfallende Fällungslösung in einem auf $\leq 20^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq 10^{\circ}\text{C}$ (effektive Innentemperatur) gekühlten Rührkessel gesammelt wird und nach einem gewünschten Zeitpunkt ohne
5 weitere Zufuhr von Fällungslösung unter Rühren auf bevorzugt 50 bis 65°C , besonders bevorzugt 55 bis 60°C aufgeheizt wird und für bevorzugt 20 bis 40 min, besonders bevorzugt 30 bis 35 min gereift wird (semi-kontinuierliches Verfahren).

Ebenfalls möglich ist die Fällung in einem Rührkessel unter den bei Batch-Prozess angegebenen Bedingungen, wobei die anfallende Fällung jedoch kontinuierlich abgeführt wird und entweder in
10 einem zweiten Kessel bei Temperaturen $\leq 20^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq 10^{\circ}\text{C}$ (effektive Innentemperatur) gesammelt und abschließend gereift wird (vgl. semikontinuierliches Verfahren) oder in einer geeignet ausgelegten Rührkesselkaskade kontinuierlich gereift wird.

Das abschließende Herunterkühlen wird durch äußere Kühlung mit einem geeigneten Medium wie Kaltwasser oder Sole erreicht, wobei die Endtemperatur bevorzugt 15 bis 25°C , besonders bevor-
15 zugt 15 bis 20°C beträgt. Bevorzugt dauert der Kühlungsvorgang der gesamten Fällungslösung weniger als 60 min.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß hergestellten und gereiften Zinkoxid-Fällungen durch Sedimentation im Zentrifugal- oder Erdschwerefeld oder durch Querstrommembranfiltration (Nanofiltration oder Ultrafiltration mittels
20 Keramikmembranen im Multikanalelement, mittlerer Porendurchmesser 5 nm, Fa. Membraflow, Betriebstemperatur $20\text{--}65^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $40\text{--}55^{\circ}\text{C}$, Membranüberströmung 1-10 m/s, Einrichtung zur Permeatrückspülung) von gelösten Substanzen befreit und aufkonzentriert.

Aus den nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zinkoxiden bzw. deren Fällungen können Dispersionen in verschiedenen organischen oder wässrigen Lösungsmitteln bzw.
25 -gemischen gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von mechanischen oder chemischen Dispergatoren, wie ionische oder nichtionische Tenside, und/oder oberflächenmodifizierenden Verbindungen wie Alkansäuren und Alkanoaten mit bevorzugt 3 bis 25 C-Atomen, wie z.B. Ölsäure, Aminen, Aminoalkoholen, Alkoxysilanen oder Produkten der Hydrolyse von einem oder mehreren Alkoxysilanen durch wässrige Säuren hergestellt werden.

30 Die Herstellung der vorstehend genannten Dispersionen erfolgt durch Einrühren der erfindungsgemäß erhältlichen methanolischen Zinkoxid-Fällungen in organische und/oder wässrige Lösemittel bzw. deren Gemische ggfs. unter Zuhilfenahme oberflächenmodifizierender Substanzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Verbesserung des Dispersionszustandes der Partikel das in den Dispersionen enthaltene Methanol destillativ entfernt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Wasser, Monoalkohole, Diöle, Aminoalkohole, Alkane, Ether, Ester wie auch deren Mischungen als Lösemittel verwendet.

- 5 Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Halogenalkanen und Halogenalkan-Alkohol-Mischungen, insbesondere hier Dichlormethan-Methanol und Chloroform-Methanol-Mischungen, wobei hier meist auf einen Zusatz oberflächenmodifizierender Verbindungen verzichtet werden kann.

- 10 Durch die Verwendung von Alkansäuren und Alkanoaten mit bevorzugt 3 bis 25 C-Atomen, wie z.B. Ölsäure, Aminen, bevorzugt Alkyl-, Dialkyl- oder Trialkylaminen, als Stabilisatoren ist es möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Zinkoxidpartikel auch in unpolaren Lösungsmitteln, wie Ölen, Alkanen und/oder Aromaten, als stabile feinteilige Dispersion bereitzustellen.

- 15 In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird eine erfindungsgemäß hergestellte Zinkoxid-Fällung unter Rühren mit 10 Gew.-% Wasser bezogen auf das enthaltene ZnO (trocken) versetzt, anschließend wird eine Mischung aus einem Monoalkohol, bevorzugt n-Butanol, mit höchstens 5 Gew.-% Triethanolamin zugegeben und nach 30 minütigem Rühren das enthaltene Methanol destillativ entfernt.

- 20 Die Feststoffkonzentration der zur Dispersionsformulierung eingesetzten Zinkoxid-Fällungen beträgt typischerweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%. Die Leitfähigkeit der methanolischen Phase dieser Fällungen liegt dabei unter 200 mS/cm, bevorzugt unter 15 mS/cm, insbesondere beträgt sie 0,005 bis 5 mS/cm.

- 25 Zur Verbesserung des Dispersionsgrades der Partikel können zum Stand der Technik gehörende mechanische Homogenisierungsverfahren verwendet werden, bei denen Geräte wie Hochgeschwindigkeitsrührer (z.B. IKA-Ultra-Turrax® T25 basic, IKA-Werke GmbH & Co KG, D-79219 Staufen), Ultraschalldispergatoren (z.B. UP200S, UP400S, Dr. Hielscher GmbH, D-14513 Berlin) und/oder Strahldispergatoren (Chem. Ing. Tech. (69), 6/97, S. 793-798; EP-A 0 766 7997) eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zinkoxide erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie Dispersionen hergestellt aus denselben.

- 30 Unter Verwendung dieser Dispersionen primärpartikulär redispergierter Zinkoxide lassen sich Formkörper und/oder Überzüge beispielsweise mit UV-absorbierender und/oder biozider Wirkung

herstellen. Unter Überzügen werden sowohl Polymere-Systeme zur Beschichtung oder Verklebung von Werkstoffen wie Metalle, Kunststoffe oder Glas als auch Cremes, Salben, Gele oder ähnliche feste oder fließfähige Formulierungen zur Verwendung im kosmetischen oder pharmazeutischen Bereich verstanden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Zinkoxide in Kunststoffen, Kautschuken, Dicht- und/oder Verklebungsmassen als Füll- und/oder Zusatzstoffe mit z.B. säurebindender oder katalysierender Wirkung eingesetzt werden.

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zinkoxide als Vulkanisationscoaktivatoren in Kautschuken und/oder Latexformkörpern.

Die erfindungsgemäßen redispergierbaren nanopartikulären Zinkoxide können - wie erwähnt - als Vulkanisationscoaktivatoren bei der Herstellung von Latices auf Basis von natürlichen und synthetischen Kautschuken aller Art eingesetzt werden.

Als Kautschuke, die für die Herstellung von Latices verwendet werden können, kommen neben den verschiedensten Naturlatexeinstellungen synthetische Kautschuke, wie Naturlatex und synthetische Polyisoprene, gegebenenfalls carboxylierte und/oder selbstvernetzende Gruppen aufweisende Acrylnitril-Butadien-Copolymerisate, gegebenenfalls carboxylierte und/oder selbstvernetzende Gruppen aufweisende Styrol-Butadien-Copolymersate, gegebenenfalls carboxylierte und/oder selbstvernetzende Gruppen aufweisende Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate, sowie gegebenenfalls carboxylierte Chlorbutadienlatices in Frage. Bevorzugt sind jedoch Naturlatex, carboxylierte Acrylnitril-Butadien-Copolymerisate und Chlorbutadienlatices sowie carboxylierte Chlorbutadienlatices.

Bei der Vulkanisation der verschiedenen Kautschuklatices werden die erfindungsgemäßen Zinkoxiddispersion in Mengen von 2,0 bis 0,01, bevorzugt von 0,5 bis 0,05 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile einer Latexmischung (trocken/trocken) bei der Vulkanisation eingesetzt.

Die eingesetzten Zinkoxiddispersionen haben typischerweise einen ZnO-Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, wobei als Dispersionsmedium alle wässrigen Medien, bevorzugt Mischungen aus Ethylenglycol/Wasser, Triethanolamin/Wasser oder Ethylenglycol/Wasser/Triethanolamin in Betracht kommen. Das Gewichtsverhältnis von Ethylenglycol/Wasser beträgt dabei bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 2,5 : 1 bis 1,5 : 1. Das Gewichtsverhältnis von Triethanolamin/Wasser beträgt bevorzugt 1 : 5 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2,5 bis 1 : 1,5. Das Gewichtsverhältnis von Ethylenglycol/Wasser/Triethanolamin beträgt bevorzugt 10 : 5 : 5 bis 10 : 5 : 0,1, besonders bevorzugt 10 : 5 : 2 bis 10 : 5 : 0,5.

Beispiele:

Der Gehalt an Zinkoxid wurde analog DE-A 199 07 704 über UV-spektroskopische Absorptionsmessungen oder nach Lösen des Zinkoxids mit Eisessig oder Ammoniak über volumetrische Titration mit EDTA unter Verwendung von Indikatorpuffertabletten bestimmt.

5 Beispiel 1: Herstellung von nano-ZnO aus Zinkoxid

240,35 g Zinkoxid (techn. 99,8 Gew.-%) wurden in 1320 g Methanol (techn. 99,9 Gew.-%) vorgelegt und auf 50°C temperiert. Durch Zugabe von 355,74 g Eisessig (techn. 99,9 Gew.-%) und 51,15 g VE-Wasser wurde der Feststoff gelöst und anschließend auf 55°C temperiert. Zur Beseitigung ungelöster Anteile ZnO wurde in 3 Portionen insgesamt 34,36 g KOH (techn. 90,22 Gew.-%) zugegeben. Man ließ 40 Minuten nachrühren und gab anschließend innerhalb von 2 Minuten eine Lösung von 290,00 g KOH (techn. 90,22 Gew.-%) in 660,00 g Methanol zu. Während des gesamten Fällungsvorganges betrug die Reaktionstemperatur 60°C. Nach einer Reifungszeit von 35 min. wurde der Reaktionsansatz innerhalb von 10 Minuten durch äußere Eiskühlung auf Raumtemperatur gekühlt.

15 Beispiel 2: Herstellung von nano-ZnO aus Zinkacetatdihydrat

In einem Kessel wurden unter Stickstoffbeschleierung 19800 g Methanol vorgelegt und 9626 g KOH vorsichtig unter äußerer Kaltwasserkühlung portionsweise zugegeben. Nach 60 minütigem Nachrühren war der Lösungsvorgang beendet. In einem zweiten Kessel wurden bei Raumtemperatur ebenfalls unter inerten Bedingungen 19338 g Zinkacetatdihydrat in 39600 g Methanol vorgelegt. Dann wurde unter intensivem Rühren (MIG-Rührer, 0,5 W/l) auf 50°C erhitzt und für 30 min gerührt. Nach 60 min wurde die Innentemperatur auf 55°C gesteigert und 3130 g der hergestellten KOH/MeOH-Lösung wurde zu der kräftig gerührten Zinkacetatlösung gegeben. Dabei klarte der Ansatz weitgehend auf. Nach insgesamt 30 min nach KOH-Zugabe wurde die eigentliche Fällung durch Überführung der Hauptmenge der methanolischen KOH-Lösung innerhalb von 5 min eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur auf 58°C. Nach beendeter Überführung wurde auf 60°C aufgeheizt und die Temperatur für 35°C gehalten. Anschließend wurde durch äußere Kaltwasserkühlung auf 20°C abgekühlt.

Beispiel 3: Reinigung und Aufkonzentration einer ZnO-Fällung hergestellt nach Beispiel 1

Durch Sedimentation der ZnO-Teilchen der nach Beispiel 1 hergestellten Fällungen für die Dauer von 12 Stunden im Erdschwerefeld wurden die Partikel verdichtet, anschließend der klare methanolische Überstand über eine Lanze mit angeschlossener Pumpe abgehoben, unter Rühren 550 g

frisches Methanol zugegeben und für weitere 12 Stunden sedimentieren gelassen. Diese Prozedur wurde noch 4 mal wiederholt bis die Leitfähigkeit des abgehobenen Methanols bei 1,9 mS/cm war. Die verdichtete Zinkoxid-Fällung hatte einen ZnO-Gehalt von 37.0 Gew.-%.

Beispiel 4: Herstellung eines 6-Aminohexansäure stabilisierten Hydrosols

- 5 54,1 g (Gehalt ZnO: 37,0 Gew.-%, entsprechend 20 g ZnO) der gewaschenen Fällung aus Beispiel 3 wurden mit einer Lösung aus 1 g 6-Aminohexansäure in 200 g dispergiert. Anschließend wurde die Gesamtmenge der Dispersion mittels Rotationsverdampfer, bei 45°C Badtemperatur und 100 mbar Druck auf 200 g eingengt, wobei eine transluzente, langzeitstabile Dispersion primärpartikulär redispergierter Teilchen erhalten wurde.

10 **Beispiel 5: Herstellung eines Sols in Triethanolamin/Wasser**

- 54,1 g (Gehalt ZnO: 37,0 Gew.-%, entsprechend 20 g ZnO) der gewaschenen Fällung aus Beispiel 3 wurden in 180 g einer Mischung aus Triethanolamin und destilliertem Wasser (Gewichts-Verhältnis 1:1) dispergiert. Anschließend wurde die Gesamtmenge der Dispersion mittels Rotationsverdampfer bei 45°C Badtemperatur und 100 mbar Druck auf 200 g eingengt, wobei eine
15 transluzente, langzeitstabile Dispersion primärpartikulär redispergierter Teilchen erhalten wurde.

Beispiel 6: Herstellung eines Sols in Ethylenglykol/Wasser/Triethanolamin

- 62,5 g (Gehalt ZnO: 32,0 Gew.-%, entsprechend 20 g ZnO) einer nach Beispiel 3 ZnO Fällung wurden in 180 g einer Mischung aus Ethylenglykol/Wasser/Triethanolamin (Gewichts-Verhältnis 10:5:1) dispergiert. Anschließend wurde die Gesamtmenge der Dispersion mittels Rotationsverdampfer bei 45°C Badtemperatur und 100 mbar Druck auf 200 g eingengt, wobei eine
20 transluzente, langzeitstabile Dispersion primärpartikulär redispergierter Teilchen erhalten wurde.

Beispiel 7: Herstellung eines Sols in Ethylenglykol/Wasser

- 62,5 g (Gehalt ZnO: 32,0 Gew.-%, entsprechend 20 g ZnO) einer nach Beispiel 3 gewaschenen Fällung wurden in 180 g einer 2:1-Mischung (bezogen auf Gewicht) aus Ethylenglykol/Wasser
25 dispergiert. Anschließend wurde die Gesamtmenge der Dispersion mittels Rotationsverdampfer bei 45°C Badtemperatur und 100 mbar Druck auf 200 g eingengt, wobei eine transluzente, langzeitstabile Dispersion primärpartikulär redispergierter Teilchen erhalten wurde.

Beispiel 8: Herstellung eines Organosols in CH₂Cl₂

Eine nach Beispiel 1 hergestellte ZnO-Fällung wurde 4 Stunden absitzen gelassen. Der Überstand (2043 g, Leitfähigkeit 24,3 mS) wurde abgehoben und der Bodensatz für 30 Minuten mit 600 g Methanol gerührt. Die Dispersion primärpartikulär redispergierbarer Teilchen wurde anschließend
5 für 30 Minuten bei 5500 U/min in einer Laborzentrifuge (Firma Haraeus Variofuge RF, Rotorradius 20,4 cm) zentrifugiert. Der transparente Überstand (837 g, Leitfähigkeit 15,7 mS) wurde abdekantiert. Der feste Rückstand (263,1 g) wurde mit 263,1 g Dichlormethan redispergiert. Die hergestellte Dispersion primärpartikulär redispergierter ZnO-Partikel hatte ein Gewicht von 508,3 g. Nach Absetzen über 72 h wurde diese für 30 Minuten bei 5500 U/min zentrifugiert und über einen
10 1 µm Filter druckfiltriert. Es entstand eine transluzente, langzeitstabile Dispersion primärpartikulär redispergierter Teilchen.

Beispiel 9: Herstellung eines Organosols in Butanol/Triethanolamin

71,6 g einer nach Beispiel 1 hergestellten und nach Beispiel 3 gewaschenen Fällung (34,8 Gew.-% ZnO, Leitfähigkeit der flüssigen Phase 3 mS/cm) wurde mit 28,4 g einer 4 gew.-%-igen Lösung
15 von Triethanolamin in n-Butanol unter Rühren versetzt. Zur Verbesserung des Dispersionsgrades der Primärpartikel wurde die erhaltene Dispersion durch einmalige Behandlung mit einem Düsenstrahldispersgator bei 400 bar homogenisiert. Es entstand eine transluzente, langzeitstabile Dispersion primärpartikulär redispergierter Teilchen.

Beispiel 10: Redispergierbare Zinkoxide in Latexformkörpern

20 Verwendung der aus Beispiel 6 erhaltenen Dispersion zur Herstellung von Latexformkörpern

167 g eines Naturlatex der Type HA (nach ISO 2004 Spezifikation) wurde mit 5,0 Gewichtsteilen einer 10 gew.-%-igen wässrigen Kalilauge Lösung und mit 0,70 Gewichtsteilen einer 20 gew.-%-igen Kaliumlaurat-Lösung als Stabilisator bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt. Dann wurden 20,6 Gewichtsteile einer Vulkanisationspaste, bestehend aus 1,5 Gew.-Teilen kolloidalem
25 Schwefel, 0,6 Gew.-Teilen Zink-Dithiocarbamat (ZDBC), 1,5 Gew.-Teilen Zink-Merkapto-benzothiazol (ZMBT), 1,5 Gew.-Teilen eines Alterungsschutzmittels auf Phenolbasis, sowie 15,5 Gew.-Teile einer 5 gew.-%-igen wässrigen Lösung eines Dispergators bestehend aus einem Na-Salz eines Kondensationsproduktes aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd zugesetzt. Zusätzlich wurden 0,25 Gew.-Teile einer im Handel befindlichen Colophonium Wax Emulsion
30 (Michemlube® 124, Michelman, Inc., 9080 Shell Road, Cincinnati, Ohio 45236-1299 USA) zugesetzt.

Der Feststoffgehalt dieses Latexcompounds betrug 56 Gew.-%.

Die Angabe Gew.-Teile (Gewichtsteile) bezieht sich auf 100 Gewichtsteile Kautschuk Trockensubstanz, dies entspricht 167 Gewichtsteilen Naturlatex nass.

Der Vulkanisationscoaktivator ZnO wurde nun auf zwei unterschiedliche Weisen zugegeben:

- 5 a) Die entsprechende Menge Zinkoxid wurde unmittelbar in Anschluss an die vorstehenden Schritte oder
- b) erst 2 h nach den vorstehenden Schritte unter Rühren zugegeben.

Einsatzmengen Zinkoxid:

10 **Versuchsreihe 10-A** mit 0,05 Gew.-Teilen Zinkoxid, hergestellt nach Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Versuchsreihe 10-B mit 2,0 Gew.-Teilen Zinkoxid Weißsiegel (Oberfläche 10m²/g; Hersteller Grillo Zinkoxid GmbH, DE; Pulverform) (Vergleich)

Versuchsreihe 10-C mit 1,0 Gew.-Teilen Zinkoxyd aktiv (Oberfläche mindestens 45 m²/g; Hersteller Bayer AG, DE; Pulverform) (Vergleich)

- 15 In Anschluss daran erfolgte jeweils der Reifungsprozess (Maturation) für 48 Stunden unter ständigem Rühren bei 50 U/min bei einer Temperatur von 40°C. Dieser gereifte Compound wurde danach über ein 100 µm Filter filtriert, um eventuelle Koagulatanteile zu beseitigen. Nach 10 minütigem Stehenlassen des filtrierten Latex erfolgte der Tauchprozess zur Herstellung von Probekörpern. Dazu wurden leicht sandgestrahlte Glasplatten (Dimension 100x180x4 mm) für 10
- 20 Sekunden in eine 15 gew.-%-ige Calciumnitratlösung als Koagulantlösung getaucht und getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Filmabscheidung von ca. 0,30 mm erreicht. Die so hergestellten Filme wurden dann bei 80°C in Heißluft für Dauer 30 min getrocknet und anschließend bei 120°C für 15 min vulkanisiert.

- 25 Nach einer Konditionierungsphase von 24 h im Normklima wurden die erhaltenen Probekörper ungealtert einer Materialprüfung unterzogen, wobei die Modulis (M300: Modul bei 300 % Dehnung), die Festigkeit (F-Max) und die Bruchdehnung (Bruch-D: Dehnung bis zum Bruch) ermittelt wurden (Zwick Prüfgerät gemessen nach DIN 53 504, Probekörper S2, sowie ISO 37).

Tabelle 1: Festigkeitswerte ohne Thermoalterung

	Beispiel	M300	F-Max	Bruch-D
		[MPa]	[MPa]	[%]
5	10-A a)	1,7	21,9	774
	10-A b)	1,5	24,9	832
	10-B a)	2,0	18,3	619
	10-B b)	1,5	21,6	774
	10-C a)	2,3	15,7	569
	10-C b)	2,4	14,1	552

- 10 Die Ergebnisse zeigen, dass das erfindungsgemäß hergestellte Zinkoxid trotz wesentlich niedrigerer Dosierung vergleichbare Festigkeitswerte liefert wie bei Verwendung von 2,0 Gew.-Teilen Zinkoxid Weißsiegel oder 1,0 Gew.-Teilen eines Zinkoxides mit hoher Oberfläche. Der Modul bei 300 % Dehnung ist bei Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Zinkoxids deutlich niedriger als bei den Vergleichsproben mit nicht erfindungsgemäß eingesetztem Zinkoxiden.
- 15 Dieser Effekt führt zu einem höheren Tragekomfort, der zum Beispiel bei für die Herstellung von Latexhandschuhen von Bedeutung ist. Die Bruchdehnung im Fall der erfindungsgemäßen Versuchsreihe 10-A zeigt ebenfalls höhere Werte als die der Vergleichsprüfungen 10-B und 10-C.

Zur Beurteilung der Alterungsbeständigkeit wurden die Probenkörper anschließend in Heißluft bei 100°C für 8 und 16 h gelagert und die o.g. Festigkeitswerte erneut bestimmt:

- 20 **Tabelle 2: Festigkeitswerte nach Thermoalterung, 8h bei 100°C**

	Beispiel	M300	F-Max	Bruch-D
		[MPa]	[MPa]	[%]
25	10-A a)	1,7	18,6	745
	10-A b)	1,5	23,2	816
	10-B a)	2,5	15,4	566
	10-B b)	1,4	20,5	798
	10-C a)	2,8	11,8	510
	10-C b)	2,8	12,1	495

Tabelle 3: Festigkeitswerte nach Thermoalterung, 16h bei 100°C

Beispiel	M300	F-Max	Bruch-D
	[MPa]	[MPa]	[%]
10-A a)	1,7	17,3	728
5 10-A b)	1,6	21,4	789
10-B a)	2,6	13,2	526
10-B b)	1,4	18,7	785
10-C a)	2,9	10,1	478
10-C b)	2,8	6,2	453

- 10 Die Beurteilung nach der Alterung zeigt deutliche Verbesserungen in der Stabilität nach 8 und 16 Stunden Lagerung in Heißluft bei 100°C im Fall der Versuchsreihen 10-A a) und b) (bessere Alterungsbeständigkeit).

Beispiel 11

- 15 167 g eines Naturlatex der Type HA (nach ISO 2004 Spezifikation) wurde mit 5,0 Gewichtsteilen einer 10 gew.-%-igen wässrigen Kalilauge Lösung und mit 1,25 Gewichtsteilen einer 20 gew.-%-igen Kaliumlaurat-Lösung als Stabilisator bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt. Dann wurden 7,8 Gewichtsteile einer Vulkanisationspaste bestehend aus 1,0 Gew.-Teilen kolloidalem Schwefel, 0,6 Gew.-Teilen Zink-Dithiocarbamat (ZDBC), 0,3 Gew.-Teilen Zink-Merkapto-benzothiazol (ZMBT), 1,0 Gew.-Teilen eines Alterungsschuttmittels auf Phenolbasis, sowie Zugabe von
- 20 4,9 Gew.-Teile einer 5 gew.-%-igen wässrigen Lösung eines Dispergators bestehend aus einem Na-Salz eines Kondensationsproduktes aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd zugesetzt.

Anschließend wurden unter Rühren die angegebenen Mengen Zinkoxid zugegeben.

- 11-A:** 0,05 Gew.-Teile eines nach Beispiel 6 und
- 11-B:** 0,05 Gew.-Teile eines nach DE-A 199 07 704 hergestellten Zinkoxids 10 Gew.-% in
- 25 Ethylenglycol/Wasser (1:1)),
- 11-C:** 1,0 Gew.Teile Zinkoxid WS (Oberfläche 10 m²/g, Hersteller Grillo Zinkoxid GmbH, DE; Pulverform), eingesetzt als 50 gew.-%-ige wässrige Paste
- 11-D:** 0,5 Gew.-Teile Zinkoxyd aktiv (Oberfläche mindestens 45 m²/g; Bayer AG, DE; Pulverform), eingesetzt als 5 gew.-%-ige wässrige Paste
- 30 Diesen Mischungen wurde dann durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt.

- Im Anschluss daran erfolgte jeweils der Reifungsprozess (Maturation) für 48 Stunden unter ständigem Rühren bei 50 U/min bei einer Temperatur von 40°C. Dieser gereifte Compound wurde danach über ein 100 µm Filter filtriert, um eventuelle Koagulatanteile zu beseitigen. Nach 10 minütigem Stehenlassen des filtrierten Latex erfolgte der Tauchprozess zur Herstellung von
- 5 Probekörpern. Dazu wurden Glasplatten (wie in Beispiel 10 beschrieben) für 10 Sekunden in eine 15 gew.-%-ige Calciumnitratlösung als Koagulantlösung getaucht und getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Filmabscheidung von ca. 0,30 mm erreicht. Die so hergestellten Filme wurden dann bei 80°C in Heißluft für Dauer 30 min getrocknet und anschließend bei 120°C für 15 min vulkanisiert.
- 10 Nach einer Konditionierungsphase von 24 h im Normklima wurden die erhaltenen Probekörper ungealtert einer Materialprüfung unterzogen, wobei die Modulus (M300 bzw. M700: Modul bei 300 bzw. 700 % Dehnung), die Festigkeit (F-Max) und die Bruchdehnung (Bruch-D: Dehnung in % bis zum Bruch) ermittelt wurden (Zwick Prüfgerät gemessen nach DIN 53 504, Probekörper S2, sowie ISO 37).

15 **Tabelle 4: Festigkeitswerte ohne Thermoalterung**

Beispiel	M300	M 700	F-Max	Bruch-D
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
11A	1,1	7,1	23,6	934
11B	1,4	8,6	22,1	857
20 11C	1,5	13,4	26,2	829
11D	1,6	19,1	21,7	725

Das erfindungsgemäße nanopartikuläre Zinkoxid nach Beispiel 6 zeigt höhere Festigkeiten, einen niedrigeren Modul und eine höhere Bruchdehnung dies im Vergleich zu dem bereits beschriebenen nanopartikulären Zinkoxid aber auch gegenüber den in der Praxis eingesetzten Zinkoxid Typen.

- 25 Zur Beurteilung der Alterungsbeständigkeit wurden die Probenkörper anschließend in Heißluft bei 100°C für 8 und 16 h gelagert und die o.g. Festigkeitswerte erneut bestimmt:

Tabelle 5: Festigkeitswerte nach Thermoalterung, 8h bei 100°C

Beispiel	M300	M 700	F-Max	Bruch-D
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
11A	1,2	6,7	23,6	923
5 11B	1,5	12,1	18,7	764
11C	1,5	12,1	22,7	797
11D	1,7	17,2	21,2	735

Tabelle 6: Festigkeitswerte nach Thermoalterung, 16h bei 100°C

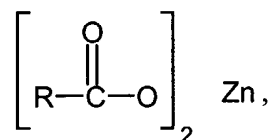
Beispiel	M300	M 700	F-Max	Bruch-D
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
10 11A	1,1	5,9	21,4	921
11B	1,5	10,7	17,3	770
11C	1,6	17,2	21,8	734
11D	1,8		18,8	669

- 15 Auch nach der Alterung zeigt sich erneut die verbesserte Alterungsbeständigkeit. Dies kommt insbesondere zum Ausdruck auf die kaum vorhanden Einbuße in der Festigkeit gegenüber allen anderen Zinkoxid Typen und im besonderen ist kein Anstieg in den Modulwerten zu erkennen. Die ermittelte Bruchdehnung ist nahezu unverändert, hingegen nimmt die Bruchdehnung bei den zu vergleichenden Zinkoxid Typen deutlich bis zu 100 % ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur batch-weisen Herstellung von Zinkoxidpartikeln bei dem

A1) eine methanolische Lösung von Zinksalzen der allgemeinen Formel (I)



5 wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

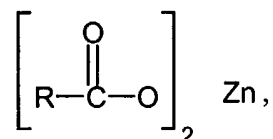
mit einer Zinkionen-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

A2) einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Hydroxidionen-Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

10 in einem molaren Verhältnis von OH zu Zn von 1,5 bis 1,8 unter Rühren versetzt wird, die nach beendeter Zugabe erhaltene Fällungslösung bei einer Temperatur von 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von ≤25°C heruntergekühlt wird.

2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Zinkoxidpartikeln, bei dem

15 B1) eine methanolische Lösung von Zinksalzen der allgemeinen Formel I



wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

mit einer Zinkionen-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

20 B2) einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Hydroxidionen-Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

so in einem Mischelement zusammengeführt und vermischt wird, dass

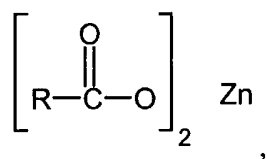
- b1) das molare Verhältnis von OH zu Zn 1,5 bis 1,8 beträgt,
- b2) die sich bildende Mischung im Mischelement homogen, d.h. zu einer Mischung mit einheitlicher Dichte, vermischt wird,

5 die so gebildete Fällungslösung durch Temperierung auf 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von $\leq 25^\circ\text{C}$ heruntergekühlt wird.

3. Verfahren zur batch-weisen Herstellung von Zinkoxidpartikeln bei dem

A1) eine methanolische Lösung von

10 Zinksalzen der allgemeinen Formel I



wobei

R für einen $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Rest oder H steht,

mit einer Zinkionen-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

15 A2) einer Natriumhydroxid-Lösung, welche optional gelöstes KOH enthält, mit einer Hydroxidionen-Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

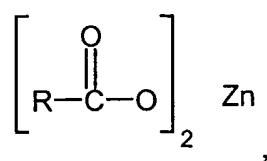
in einem molaren Verhältnis von OH zu Zn von 1,5 bis 1,8 unter Rühren versetzt wird, die nach beendeter Zugabe erhaltene Fällungslösung bei einer Temperatur von 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von $\leq 25^\circ\text{C}$ heruntergekühlt wird.

20

4. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Zinkoxidpartikeln, bei dem

B1) eine methanolische Lösung von

Zinksalzen der allgemeinen Formel I



wobei

R für einen C₁-C₁₀-Rest oder H steht,

mit einer Zinkionen-Konzentration von 0,01 bis 5 mol Zn pro kg Lösung mit

- 5 B2) einer Natriumhydroxid-Lösung, welche optional gelöstes KOH enthält, mit einer Hydroxidionen-Konzentration von 1 bis 10 mol OH pro kg Lösung

so in einem Mischelement zusammengeführt und vermischt wird, dass

b1) das molare Verhältnis von OH zu Zn 1,5 bis 1,8 beträgt,

- 10 b2) die sich bildende Mischung im Mischelement homogen, d.h. zu einer Mischung mit einheitlicher Dichte, vermischt wird,

die so gebildete Fällungslösung durch Temperierung auf 40 bis 65°C über einen Zeitraum von 5 bis 50 min gereift und abschließend auf eine Temperatur von ≤ 25°C heruntergekühlt wird.

- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von OH:Zn 1,7-1,8 beträgt und als methanolische Zinksalzlösung eine methanolische Zinkacetatlösung verwendet wird.
6. Zinkoxidpartikel erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Dispersionen enthaltend Zinkoxidpartikel gemäß Anspruch 6.
8. Dispersionen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an Zinkoxid von 5 bis 40 Gew.-% aufweisen.
- 20 9. Dispersionen gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dispersionsmedium Wasser in Abmischungen mit Ethylenglycol und/oder Triethanolamin enthalten.
10. Verwendung der Zinkoxidpartikel nach Anspruch 6 als Füll- und/oder Zusatzstoffe in Kunststoffen, Kautschuken, Dicht- und/oder Verklebungsmassen.

11. Verwendung der Zinkoxidpartikel nach Anspruch 6 als Vulkanisationscoaktivator in Kautschuken.
12. Verwendung der Zinkoxidpartikel nach Anspruch 6 als UV-Absorber.
13. Verwendung der Zinkoxidpartikel nach Anspruch 6 als fungizider und/oder biozider
5 Wirkstoff.
14. Überzüge und Formkörper enthaltend Zinkoxidpartikel nach Anspruch 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/005795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G9/02 C08K3/22

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 C08K A61K

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2001/044020 A1 (WOMELSDORF HERMANN-JENS ET AL) 22 November 2001 (2001-11-22) page 1, paragraph 12 page 2, paragraph 23 example 1	1,6-8, 10,12,14 2,4,9, 11,13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 13, 5 February 2001 (2001-02-05) & JP 2000 290014 A (KAO CORP), 17 October 2000 (2000-10-17) abstract ----- -/--	1,3,5-7, 12

☒ 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

16 September 2004

Date of mailing of the international search report

01/10/2004

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

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/005795

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 157 064 A (BAYER AG) 28 November 2001 (2001-11-28) column 6, line 39 - line 51 example 1 -----	9,11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0062, no. 57 (C-140), 16 December 1982 (1982-12-16) & JP 57 149827 A (OOSAKI KOGYO KK), 16 September 1982 (1982-09-16) abstract -----	2,4
Y	WO 01/83603 A (FURNESS GREGORY ROYSTON ; LAUNDON ROY DAVID (GB); ELEMENTIS UK LTD (GB) 8 November 2001 (2001-11-08) page 2, line 5 - line 16 page 4, line 28 - line 32 -----	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/005795

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2001044020	A1	22-11-2001	DE	10018429 A1	18-10-2001
			CA	2343626 A1	14-10-2001
			CN	1328075 A	26-12-2001
			CZ	20011350 A3	12-12-2001
			EP	1146069 A2	17-10-2001
			JP	2002012685 A	15-01-2002
			PL	347050 A1	22-10-2001

JP 2000290014	A	17-10-2000	NONE		

EP 1157064	A	28-11-2001	DE	19907704 A1	24-08-2000
			AU	2910100 A	14-09-2000
			WO	0050503 A1	31-08-2000
			EP	1157064 A1	28-11-2001
			JP	2002537219 A	05-11-2002
			US	6710091 B1	23-03-2004

JP 57149827	A	16-09-1982	NONE		

WO 0183603	A	08-11-2001	AU	5492601 A	12-11-2001
			WO	0183603 A1	08-11-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/005795

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C01G9/02 C08K3/22

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G C08K A61K

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 2001/044020 A1 (WOMELSDORF HERMANN-JENS ET AL) 22. November 2001 (2001-11-22) Seite 1, Absatz 12 Seite 2, Absatz 23 Beispiel 1	1,6-8, 10,12,14 2,4,9, 11,13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 13, 5. Februar 2001 (2001-02-05) & JP 2000 290014 A (KAO CORP), 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Zusammenfassung ----- -/--	1,3,5-7, 12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/2004

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

Denis, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 157 064 A (BAYER AG) 28. November 2001 (2001-11-28) Spalte 6, Zeile 39 - Zeile 51 Beispiel 1 -----	9,11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0062, Nr. 57 (C-140), 16. Dezember 1982 (1982-12-16) & JP 57 149827 A (OOSAKI KOGYO KK), 16. September 1982 (1982-09-16) Zusammenfassung -----	2,4
Y	WO 01/83603 A (FURNESS GREGORY ROYSTON ; LAUNDON ROY DAVID (GB); ELEMENTIS UK LTD (GB) 8. November 2001 (2001-11-08) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 16 Seite 4, Zeile 28 - Zeile 32 -----	13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/005795

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2001044020	A1	22-11-2001	DE	10018429 A1	18-10-2001
			CA	2343626 A1	14-10-2001
			CN	1328075 A	26-12-2001
			CZ	20011350 A3	12-12-2001
			EP	1146069 A2	17-10-2001
			JP	2002012685 A	15-01-2002
			PL	347050 A1	22-10-2001

JP 2000290014	A	17-10-2000	KEINE		

EP 1157064	A	28-11-2001	DE	19907704 A1	24-08-2000
			AU	2910100 A	14-09-2000
			WO	0050503 A1	31-08-2000
			EP	1157064 A1	28-11-2001
			JP	2002537219 A	05-11-2002
			US	6710091 B1	23-03-2004

JP 57149827	A	16-09-1982	KEINE		

WO 0183603	A	08-11-2001	AU	5492601 A	12-11-2001
			WO	0183603 A1	08-11-2001