

(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  
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/104082 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 9/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005619

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Mai 2004 (25.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10323729.1 26. Mai 2003 (26.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH** [DE/DE]; Im Stadtwald||Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENNIG, Martin** [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). **OLIVEIRA, Peter, William** [BR/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München (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, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: COMPOSITION HAVING A NON-NEWTONIAN BEHAVIOR

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG MIT NICHTNEWTONSCHEM VERHALTEN

(57) Abstract: The invention relates to a composition having a non-Newtonian behavior and comprising a matrix-forming substance and nanoscale solid particles the surface charge of which has been increased by reacting them with an acid or a base. The invention also relates to a method for producing said compositions and is suited for adjusting the rheology of materials.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Zusammensetzung mit nichtnewtonischem Verhalten umfassend einen Matrixbildner und nanoskalige Feststoffteilchen, bei der die Oberflächenladung der Teilchen durch Umsetzung mit einer Säure oder Base erhöht worden ist, und ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen. Das Verfahren eignet sich zur Einstellung der Rheologie von Materialien.



WO 2004/104082 A2

## ZUSAMMENSETZUNG MIT NICHTNEWTONSCHEM VERHALTEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung mit nichtnewtonischem Verhalten, ein Verfahren zu deren Herstellung, mit den Zusammensetzungen erhaltene beschichtete Substrate sowie die Verwendung dieser beschichteten Substrate.

Es ist allgemein bekannt, dass man durch Zugabe von Feststoffteilchen die Rheologie von Beschichtungslösungen beeinflussen kann. Dies wird beispielsweise bei Wandfarben genutzt, die über Pigmente oder andere Partikel (z. B. Aerosil) strukturviskos eingestellt werden, damit sie nicht tropfen und keine Nasen laufen. Ähnliche Effekte sind auch für Nanokomposite, die nanoskalige Feststoffteilchen enthalten, bekannt. Dabei gilt die allgemeine Regel, dass man die Rheologie umso stärker beeinflussen kann, je höher der Gehalt an Partikeln ist. Es ist aber nicht immer möglich oder von Nachteil, entsprechend hohe Partikelkonzentrationen einzusetzen. Beispielsweise wird der Kompositwerkstoff dadurch zu spröde oder zu teuer oder hohe Partikelgehalte können auf Grund der Partikeleigenschaften selbst zu unerwünschten Nebeneffekten führen. Es besteht daher Bedarf nach einem von der Partikelkonzentration unabhängigen Werkzeug zur Einstellung der Rheologie.

Diese Aufgabe kann man erstaunlicherweise lösen, indem man in nanopartikulären Dispersionen, die z.B. ein Sol darstellen können, gezielt die Oberflächenladung der Partikel variiert. Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung mit nichtnewtonischem Verhalten bereit, die einen Matrixbildner mit einer bestimmten Viskosität, z.B. ein Bindemittel, und nanoskalige Feststoffteilchen, die bevorzugt anorganisch sind, umfasst, wobei die Oberflächenladung der Teilchen z.B. durch die Konzentration einer Säure oder Base eingestellt wird. Genauso können die Partikel vorher mit Oberflächengruppen, die vorzugsweise protisch sind, modifiziert werden, die mit einer Säure oder Base nach Maßgabe der Säure-/Basenkonzentration Ladungen bilden oder ändern können. Bei der Zusammensetzung kann es sich z.B. um eine Masse oder ein Fluid handeln.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung umfassend einen Matrixbildner und nanoskalige Feststoffteilchen, bei dem die

Feststoffteilchen oder ein Sol der Feststoffteilchen mit dem z.B. löslichen, flüssigen oder gelösten Matrixbildner und gegebenenfalls einem Lösungsmittel gemischt werden, um, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entfernung des Lösungsmittels, eine Zusammensetzung mit nichtnewtonschem Verhalten zu erhalten, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberflächenladung der Teilchen durch Zugabe einer Base oder einer Säure erhöht wird.

Ohne sich an eine Theorie binden zu wollen, wird angenommen, dass man das Phänomen der Modifizierung der Rheologie dadurch erklären kann; dass durch die pH-Änderung die Oberflächenladung der Partikel und damit das Zetapotential der Partikel verändert werden. Dadurch werden die Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln beeinflusst bzw. in die gewünschte Richtung gelenkt, wodurch die Rheologie der Zusammensetzung beeinflusst wird. Durch die außerordentlich kleinen Abmessungen der eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen (Nanopartikel) sind die mittleren interpartikulären Abstände zwischen ihnen bei gegebenem Volumenanteil vergleichsweise klein, so dass sich z.B. die Coulomb-Wechselwirkung aber auch andere, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, deutlich bemerkbar machen.

Die vorteilhafte Beeinflussung der Rheologie solcher Zusammensetzungen durch die erfindungsgemäße Erhöhung der Oberflächenladung ergibt sich auch aus den nachstehend erläuterten Vergleichsversuchen, die in den Figuren 1 und 2 veranschaulicht sind. Daraus ergibt sich, dass die Zugabe von Base oder Säure zur Erhöhung der Oberflächenladung (und damit des Zetapotentials) einen starken Einfluss auf das rheologische Verhalten der Zusammensetzung hat. Die Erhöhung ist selbstverständlich auf die Absolutbeträge der Oberflächenladungen bezogen, wie im folgenden ausführlicher erläutert wird.

Gegenüber den Zusammensetzungen nach dem Stand der Technik (Figur 1) ergibt sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Figur 2) durch die Erhöhung der Oberflächenladung insbesondere eine Verkürzung der Relaxationszeit der Viskosität, die bei abnehmender Schergeschwindigkeit, die z.B. bei Präge- oder Druckverfahren von besonderer Bedeutung ist, noch stärker ausgeprägt ist. Bei

nichtnewtonschen Beschichtungen sind kurze Relaxationszeiten der Viskosität in der Regel von Vorteil, da längere Relaxationszeiten zu einer schnelleren Glättung der Strukturen und damit zu einem leichteren Verfließen oder einer Verschlechterung der Abformtreue führen.

Zusammensetzungen mit nichtnewtonschem Verhalten und Maßnahmen zu ihrer Herstellung sind dem Fachmann geläufig. Nichtnewtonsche Materialien zeigen z.B. beim Fließen kein idealviskoses Verhalten. Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nichtnewtonschem Verhalten um solche, die strukturviskos oder thixotrop sind. Wenn die Zusammensetzung in eine nichtnewtonsche Zusammensetzung überführt wurde, kann sie häufig in Form eines Gels vorliegen.

Die Zusammensetzung umfasst eine matrixbildende Komponente. Bei dem Matrixbildner kann es sich z.B. um ein Bindemittel handeln. Als Matrixbildner oder Bindemittel können die dem Fachmann geläufigen eingesetzt werden, wie sie z.B. für Anstrichstoffe oder Lacke Verwendung finden. Es handelt sich z.B. um Matrixbildner bzw. Bindemittel auf Basis von organischen Polymeren oder von anorganischen oder organisch modifizierten anorganischen Polykondensaten oder um Kombinationen davon. Der Matrixbildner kann auch in Form der Vorstufen der organischen Polymere oder der anorganischen oder organisch modifizierten anorganischen Polykondensate eingesetzt werden. Der Matrixbildner bzw. das Bindemittel ist vorzugsweise vernetzbar, d.h. es besitzt funktionelle Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist. Der Matrixbildner oder das Bindemittel bilden die Matrix, in der die Nanopartikel enthalten sind. Solche Systeme werden als Nanokomposite bezeichnet. Neben den Nanopartikeln, die bezüglich der Zugabe von Säure oder Base die Rheologie beeinflussen, können selbstverständlich auch in dieser Beziehung inerte Nanopartikel enthalten sein, die später erläutert werden.

Als Matrixbildner oder Bindemittel können dem Fachmann bekannte organische Polymere eingesetzt werden, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, z.B. Polybutadien, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Poly-

vinylacetat und entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylvinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide und Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen. Es können auch Vorstufen davon verwendet werden. Bevorzugt sind funktionelle Gruppen enthalten, über die eine Vernetzung möglich ist.

Matrixbildner oder Bindemittel auf Basis rein anorganischer Polykondensate können aus hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen, insbesondere Metallalkoxiden oder Alkoxysilanen, gebildet werden. Beispiele für einsetzbare hydrolysierbare Ausgangsverbindungen und Verfahren zur Herstellung werden im folgenden angegeben.

Besonders gute Ergebnisse werden mit Matrixbildnern auf Basis von organisch modifizierten anorganischen Polykondensaten (Ormoceren), bevorzugt Polyorganosiloxanen, oder deren Vorstufen erhalten. Eine weitere Verbesserung lässt sich erzielen, wenn die organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder Vorstufen davon organische Reste mit funktionellen Gruppen enthalten, über die eine Vernetzung möglich ist. Bindemittel auf Basis organisch modifizierter anorganischer Polykondensate, die sich für die vorliegende Erfindung eignen, sind z.B. in DE 19613645, WO 92/21729 und WO 98/51747 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Diese Bestandteile werden im folgenden im einzelnen erläutert.

Die Herstellung der organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder der Vorstufen davon erfolgt insbesondere durch Hydrolyse und Kondensation von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen nach dem bekannten Sol-Gel-Verfahren. Unter Vorstufen werden dabei insbesondere Vorhydrolysate und/oder Vorkondensate mit geringerem Kondensationsgrad verstanden. Bei den hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich um Elementverbindungen mit hydrolysierbaren Gruppen, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen auch nicht hydrolysierbare Gruppen umfasst, oder Oligomere davon. Bevorzugt enthalten mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Mol-% der eingesetzten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe.

Bei den zur Herstellung der organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder deren Vorstufen verwendeten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich insbesondere um Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III, IV und V und/oder den Nebengruppen II bis V des Periodensystems der Elemente. Bei dem Element handelt es sich bevorzugt um ein Metall, das hier auch Si und B einschließt. Vorzugsweise handelt es sich um hydrolysierbare Verbindungen von Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, V oder Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti oder Zr, oder Mischungen von zwei oder mehr dieser Elemente. Hierzu sei angemerkt, dass selbstverständlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden können, insbesondere solche von Metallen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen VI bis VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können eingesetzt werden. Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 40 und insbesondere nicht mehr als 20 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Als hydrolysierbare Ausgangsverbindung, die mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe aufweist, werden bevorzugt hydrolysierbare Organosilane oder Oligomere davon eingesetzt. Dementsprechend werden im folgenden einsetzbare Organosilane näher erläutert. Entsprechende hydrolysierbare Ausgangsverbindungen anderer oben genannter Elemente leiten sich analog aus den nachstehend aufgeführten hydrolysierbaren und nicht hydrolysierbaren Resten ab, wobei gegebenenfalls die unterschiedliche Valenz der Elemente zu berücksichtigen ist.

Ein bevorzugter Matrixbildner umfasst ein z.B. nach dem Sol-Gel-Verfahren erhältliches Polykondensat oder Vorstufen davon auf Basis von einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel  $R_aSiX_{(4-a)}$  (I), worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a 1, 2 oder 3, bevorzugt 1, ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer.

In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X, die gleich oder voneinander verschieden sein können, beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F,

Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R mit einer funktionellen Gruppe, über die eine Vernetzung möglich ist, oder um nicht hydrolysierbare Reste R ohne eine funktionelle Gruppe handeln.

Der nicht hydrolysierbare Rest R ohne funktionelle Gruppe ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C<sub>1-8</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Aryl (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl) sowie entsprechende Alkylaryle und Arylalkyle. Die Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Spezielle Beispiele für funktionelle Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, sind z.B. die Epoxid-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Amid-, Carboxy-, Vinyl-, Allyl-, Alkynyl-, Acryl-, Acryloxy-, Methacryl-, Methacryloxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Isocyanato-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Säureanhydrid- und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Beispiele für nicht hydrolysierbare Reste R mit Vinyl- oder Alkynylgruppe sind C<sub>2-6</sub>-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl und C<sub>2-6</sub>-Alkynyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl. Die genannten Brückengruppen und gegebenenfalls vorliegende Substituenten, wie bei den Alkylaminogruppen, leiten sich



Außerdem können organisch modifizierte anorganische Polykondensate oder Vorstufen davon verwendet werden, die zumindest zum Teil organische Reste aufweisen, die mit Fluor substituiert sind. Hierfür können hydrolysierbare Silane mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 1 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die vorzugsweise durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind. Als hydrolysierbare Gruppen können dabei z. B., solche eingesetzt werden, wie sie in Formel (I) für X angegeben sind. Konkrete Beispiele für Fluorsilane sind  $C_2F_5-CH_2CH_2-SiZ_3$ ,  $n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-SiZ_3$ ,  $n-C_8F_{17}-CH_2CH_2-SiZ_3$ ,  $n-C_{10}F_{21}-CH_2CH_2-SiZ_3$  mit ( $Z = OCH_3$ ,  $OC_2H_5$  oder  $Cl$ );  $i-C_3F_7O-CH_2CH_2CH_2-SiCl_2(CH_3)$ ,  $n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-SiCl_2(CH_3)$  und  $n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-SiCl(CH_3)_2$ . Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, dass dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und oleophobe Eigenschaften verliehen werden. Derartige Silane werden in der DE 4118184 detailliert beschrieben.

Wie bereits oben aufgeführt können zur Herstellung der organisch modifizierten anorganischen Kondensate auch zum Teil hydrolysierbare Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, die keine nicht hydrolysierbaren Gruppen aufweisen. Für die einsetzbaren hydrolysierbaren Gruppen und die einsetzbaren Elemente M wird auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen. Besonders bevorzugt werden hierfür Alkoxide von Si, Zr und Ti verwendet. Diese Verbindungen weisen z.B. die Formel  $MX_b$  auf, worin M wie vorstehend definiert ist, X wie in Formel (I) definiert ist, vorzugsweise Halogen oder Alkoxy, und b der Wertigkeit des Elements entspricht. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel  $MX_4$ , mit  $M = Si$ ,  $Ti$  oder  $Zr$ , insbesondere  $Si(OMe)_4$  oder  $Si(OEt)_4$ . Werden ausschließlich diese Verbindungen ohne nicht hydrolysierbare Gruppen eingesetzt, gelangt man zu rein anorganischen Kondensaten. Kondensate mit hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen, die keine nicht hydrolysierbaren Gruppen enthalten, sind z.B. auch in WO 95/31413 (DE 4417405) beschrieben.

Der Matrixbildner kann aus den hydrolysierbaren Verbindungen insbesondere nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden. Beim Sol-Gel-Verfahren, das auch zur Herstellung der Nanopartikel verwendet werden kann, werden hydrolysierbare Verbindungen mit Wasser; gegebenenfalls unter saurer oder basischer Katalyse, hydro-

lysiert und gegebenenfalls zumindest teilweise kondensiert. Die Hydrolyse- und/oder Kondensationsreaktionen führen zur Bildung von Verbindungen oder Kondensaten mit Hydroxy-, Oxogruppen und/oder Oxobrücken, die als Vorstufen dienen. Es können stöchiometrische Wassermengen, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Das sich bildende Sol kann durch geeignete Parameter, z.B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, auf die für die Zusammensetzung gewünschte Viskosität eingestellt werden. Weitere Einzelheiten des Sol-Gel-Verfahrens sind z.B. bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) beschrieben.

Der Matrixbildner kann gewöhnlich ein Lösungsmittel umfassen. Als einsetzbare Lösungsmittel kommen sowohl Wasser als auch organische Lösungsmittel oder Mischungen in Betracht. Dabei handelt es sich um die üblichen, auf dem Gebiet der Beschichtung eingesetzten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole ( $C_1$ - $C_8$ -Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Diolmonoether, Amide, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Sulfoxide, Sulfone oder Butylglycol und deren Gemische. Bevorzugt werden Alkohole verwendet. Es können auch hochsiedende Lösungsmittel verwendet werden. Beim Sol-Gel-Verfahren kann das Lösungsmittel gegebenenfalls ein bei der Hydrolyse gebildeter Alkohol sein.

Die nanoskaligen Feststoffteilchen, die in der Zusammensetzung enthalten sind, können aus beliebigen anorganischen oder organischen Materialien bestehen. Organische Feststoffteilchen können z.B. aus einem Kunststoff bestehen; z.B. aus den vorstehend genannten organischen Polymeren, die gegebenenfalls zusätzliche funktionelle Gruppen, wie z.B. Carboxygruppen, enthalten. Vorzugsweise handelt es sich aber um nanoskalige anorganische Feststoffteilchen.

Vorzugsweise bestehen nanoskalige anorganische Feststoffteilchen aus Metallen oder Metallverbindungen, z.B. (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO,

SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub>; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B. CdS, ZnS, PbS und Ag<sub>2</sub>S), Seleniden (z.B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI<sub>2</sub> und PbI<sub>2</sub>; Carbiden wie CdC<sub>2</sub> oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Phosphiden wie GaP, InP, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> und Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. Metall-Zinn-Oxiden, wie Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid (ATO), fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO), Zn-dotiertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Leuchtpigmenten mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxiden mit Perowskitstruktur wie BaTiO<sub>3</sub> und PbTiO<sub>3</sub>). Es können auch Mischungen verschiedener nanoskaliger Feststoffteilchen eingesetzt werden.

Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen handelt es sich bevorzugt um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Al, B, Ta, Ti und Zr. Besonders bevorzugt werden Oxide bzw. Oxidhydrate eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen sind SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ITO, ATO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlOOH, ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, wie Böhmit und kolloidales SiO<sub>2</sub>. Die Nanopartikel sind z.B. im Handel erhältlich, nanoskalige SiO<sub>2</sub>-Teilchen sind z.B. handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG, oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die Aerosil-Produkte von Degussa. Nanopartikel können z.B. nach dem Sol-Gel-Verfahren oder anderen, dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

Nanoskalige Feststoffteilchen besitzen einen mittleren Teilchendurchmesser (röntgenographisch ermitteltes Volumenmittel) unter 1 µm, in der Regel unter 500 nm. Die nanoskaligen Feststoffteilchen besitzen bevorzugt einen mittleren Teilchendurchmesser (röntgenographisch ermitteltes Volumenmittel) von nicht mehr als 300 nm, bevorzugt nicht mehr als 200 nm und insbesondere nicht mehr 50 nm und mehr als 1 nm und vorzugsweise mehr als 2 nm, z.B. 1 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form

eines Pulvers eingesetzt werden, es wird jedoch vorzugsweise in Form eines Sols oder einer Suspension verwendet.

Als Lösungsmittel für das Sol oder die Suspension ist jedes Lösungsmittel geeignet, das für derartige Sole oder Suspensionen entsprechend dem konkreten Nanopartikel gewählt wird. Bevorzugt handelt es sich um protische Lösungsmittel, insbesondere Wasser oder Alkohol. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind die vorstehend aufgeführten. Das Lösungsmittel eignet sich vorzugsweise auch zum Lösen, Suspendieren oder Mischen des später hinzuzugebenden Matrixbildners.

Die nanoskaligen Feststoffteilchen können z.B. in einer Menge von mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-% und bevorzugter mindestens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen. Die Zusammensetzung kann je nach Dichte der Nanopartikel bis zu 50 Gew.-% oder bis zu 75 Gew.-% oder darüber hinaus an Nanopartikeln enthalten.

Die Herstellung der nanoskaligen Teilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Kolloidtechniken, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Keim- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und Emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben.

In einer Ausführungsform von besonderer Bedeutung können die Nanopartikel oberflächenmodifiziert sein. Bei der Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Feststoffteilchen handelt es sich um ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren, wie es z.B. in WO 93/21127 (DE 4212633) beschrieben ist. Solche mit Oberflächengruppen modifizierte Nanopartikel und ihre Herstellung sind in der Technik bekannt und z.B. in WO 98/51747 (DE 19746885) und WO 01/51220 beschrieben.

Die Nanopartikel können mit vernetzbaren organischen Oberflächengruppen oberflächenmodifiziert sein. Besonders bevorzugt handelt es sich aber um Oberflächengruppen, die eine Reaktion mit einer zugegebenen Säure oder Base eingehen können, so dass die Ladung der Nanopartikel dadurch verändert werden kann. Die Oberflächengruppen weisen mit anderen Worten selbst eine saure oder basische

Gruppe auf (Säure-/Basefunktion nach Lewis oder Brönsted). Bevorzugt handelt es sich um protische Gruppen. Unter protischen Gruppen werden analog zu protischen Lösungsmitteln Gruppen verstanden, die Protonen enthalten oder freisetzen und/oder Wasserstoffbrückenbildungen ausbilden können. Es kann sich auch um prototrope Gruppen handeln.

Bei der Oberflächenmodifikation handelt es sich bevorzugt um eine elektrosterische Oberflächenmodifikation, mit der Nanopartikel mit einer "Hülle" von sauren oder basischen Gruppen oberflächenmodifiziert sind, die den Oberflächenladungseffekt als Funktion der pK-Werts der Oberflächengruppe verstärken oder abschwächen können.

Durch die Oberflächenmodifizierung wird es möglich, die Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln als Funktion des pH-Wertes durch geeignete Wahl der Oberflächengruppen exakt einzustellen und die Rheologie maßzuschneidern. Ohne eine Oberflächenmodifizierung ist man auf die chemische Oberflächenbeschaffenheit der Partikel angewiesen und diese ist eine Stoffkonstante, die von Material zu Material anders ist, wie die literaturbekannten Zetapotentiale verschiedener Partikelsuspensionen zeigen. So kann man z.B. durch Oberflächenmodifizierung Carboxylgruppen oder Aminogruppen auf Nanopartikel aufbringen und ganz andere Eigenschaften bezüglich der eingestellten pH-Werte erzeugen.

Die Herstellung von oberflächenmodifizierten nanoskaligen Teilchen ist dem Fachmann bekannt und kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen Feststoffteilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen Feststoffteilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die für die Oberflächenmodifizierung geeignet sind. Für die Oberflächenmodifizierung direkt bei Herstellung der Teilchen eignen sich auch alle nachstehend genannten Verbindungen für eine anschließende Oberflächenmodifizierung.

Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck bifunktionelle Oberflächenmodifikatoren

(z.B. mit einem Molekulargewicht unter 500), die über mindestens eine Gruppe verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen (funktionellen) Gruppen (wie beispielsweise OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe, die bevorzugt mit der eingesetzten Säure oder Base reagieren kann (unter Ausbildung von Oberflächenladungen).

Bevorzugt werden für die Ausbildung der Bindung mit den Nanopartikeln kovalente und/oder koordinative Bindungen ausgebildet. Beispiele für funktionelle Gruppen der Oberflächenmodifikatoren, die die Anbindung an die Nanopartikel bewerkstelligen sind  $-\text{SiX}_c$ , worin X wie in Formel (I) definiert ist und bevorzugt Alkoxy darstellt und c 1, 2 oder 3 und bevorzugt 3 ist,  $\beta$ -Diketongruppen, Carbonsäuregruppen, Aminogruppen, Aminosäurereste, Lactamgruppen und Proteinstrukturen. Gegebenenfalls kann auch eine primäre Oberflächenmodifizierung zur Schaffung einer passenden Kopplungsgruppe für den eigentlichen bifunktionellen Oberflächenmodifikator erfolgen.

Bei der zweiten Gruppe, über die vorzugsweise eine Reaktion mit der zur Erhöhung der Oberflächenladung eingesetzten Säure oder Base erfolgen kann, kann es sich z.B. um eine sauer/basisch wirkende, prototrope oder protische Gruppe handeln, z.B. Säurereste, wie z.B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{POOH}$  oder CH-acide Gruppen, Lewis-saure oder Lewis-basische Gruppen, Amine, Ammoniumreste, SiO-Gruppen, AlOOH-Gruppen und andere amphotere Oxide.

Konkrete Beispiele für zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Feststoffteilchen heranziehbare organische Verbindungen sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Diamine, oben genannte Silane der Formel (I) mit einer geeigneten funktionelle Gruppe im Rest R, z.B. eine Carboxy- oder Aminogruppe.  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen mit geeigneter funktioneller Gruppe wie  $\beta$ -Carbonylcarbonsäuren, und dergleichen.

Erfindungsgemäß wird die Oberflächenladung der Nanopartikel durch Zugabe und Umsetzung mit einer Säure oder Base in Abhängigkeit vom Nullpunkt im Absolut-

betrag erhöht. Dem Fachmann ist bekannt, dass sich auf der Oberfläche von Partikeln gewöhnlich Gruppen befinden, die im allgemeinen relativ reaktionsfähig sind. Beispielsweise befinden sich auf solchen Partikeln als Oberflächengruppen Restvalenzen, wie Hydroxygruppen und Oxygruppen, z.B. bei Metalloxidpartikeln, oder Thiolgruppen und Thiogruppen, z.B. bei Metallsulfiden, oder Amino-, Amid- und Imidgruppen, z.B. bei Nitriden. Diese Palette an Oberflächengruppen, die mit einer Säure/Base umgesetzt werden können, kann durch die vorstehend beschriebene Oberflächenmodifikation gezielt und an die jeweiligen Anforderungen angepasst erweitert werden.

Die Nanopartikel weisen in der Regel durch die Anwesenheit anionischer und/oder kationischer Gruppen eine bestimmte Oberflächenladung auf. Erfindungsgemäß werden Nanopartikel verwendet, deren Oberflächenladung sich durch Änderung des pH-Werts bzw. durch Zugabe einer Base oder Säure einstellen lässt. Hierbei kann es sich zum Beispiel um eine Umsetzung einer Base mit Hydroxylgruppen auf dem Nanopartikel handeln, wobei eine negativ geladene O<sup>-</sup>-Oberflächengruppe gebildet wird. Umgekehrt kann z.B. durch eine Säure eine kationische Oberflächengruppe erzeugt werden, z.B. eine Ammoniumgruppe. Alternativ oder zusätzlich kann die Reaktion mit Oberflächengruppen der vorstehend beschriebenen oberflächenmodifizierten Nanopartikel erfolgen. Erfindungsgemäß wird die Oberflächenladung der Nanopartikel durch Umsetzung mit einer Säure oder Base erhöht.

Die Erhöhung bezieht sich hierbei naturgemäß auf den Absolutbetrag der auf den Teilchen befindlichen Gesamtladung. Dabei kann es durch die Umsetzung mit der Säure oder Base auch zu einer Umkehr des Vorzeichens der Oberflächenladung kommen, wobei es erfindungsgemäß auf den Absolutwert ankommt. Bei einer positiven Oberflächengesamtladung der Ausgangsteilchen kann also durchaus durch Umsetzung mit der Säure/Base eine negative Oberflächengesamtladung zu einer Erhöhung der Oberflächenladung führen, wenn der Absolutbetrag größer ist als bei den Ausgangsteilchen (z.B.  $|-10| > |+5|$ ).

Ein Maß für die Oberflächenladung ist das Zetapotential, welches dem Fachmann geläufig ist. Bei vorgegebenen Materialien ist das Zetapotential eine Funktion der

Chemie der Partikeloberfläche und kann über den pH-Wert in der Größe verschoben werden, da durch die pH-Änderung eine Änderung der Oberflächenladung erfolgen kann. Bevorzugt erfolgt die Zugabe der Säure oder Base so, dass das Zetapotential der nanoskaligen Teilchen kleiner gleich  $-0,3$  mV oder größer gleich  $+0,3$  mV und noch bevorzugter kleiner gleich  $-1,0$  mV oder größer gleich  $+1,0$  mV ist. Entsprechend der Erhöhung der Oberflächenladung wird durch die Zugabe der Base oder Säure der Absolutbetrag des Zetapotentials erhöht.

Messverfahren zur Bestimmung des Zetapotentials sind dem Fachmann bekannt. In der Erfindung wurde das Zetapotential durch Messung der Geschwindigkeit der Nanopartikel in einem elektrischen Feld (Gleichstrom) bestimmt (Elektrophorese). Die Messung kann z.B. durch Akustophorese erfolgen. Die Messung des Zetapotentials erfolgt an den hergestellten Zusammensetzungen.

Bei der Säure oder Base kann es sich um jede dem Fachmann bekannte Verbindung handeln, die zur Erhöhung der Oberflächenladung geeignet ist. Es kann sich um Lewis-Säuren bzw. Lewis-Basen und insbesondere um Brönsted-Säuren oder Brönsted-Basen handeln. Beispiele für Säuren sind Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure oder Ammoniumsalze. Beispiele für Basen sind Ammoniak, Amine und quaternäre Ammoniumhydroxide, Alkalicarbonate, Alkalilaugen, wie NaOH und KOH, und Erdalkalilaugen wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Eine bevorzugte Base ist ein quaternäres Ammoniumhydroxid, z.B.  $\text{NR}'_4\text{OH}$ , worin  $\text{R}'$  gleich oder verschieden ein Alkyl, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl, z.B. mit 5 bis 12 C-Atomen, oder ein Aryl, z.B. mit 6 bis 12 C-Atomen, sein kann oder das N-Atom Bestandteil eines heterocyclischen Rings sein kann, z.B. Imidazolinium- oder Pyridinium-Verbindungen. Beispiele für Amine haben die Formel  $\text{NR}''_3$ , worin  $\text{R}''$  H oder  $\text{R}'$  wie vorstehend definiert ist.

Bevorzugt werden Basen eingesetzt, so dass sich eine negative Oberflächenladung ergibt (negatives Zetapotential). Die eingesetzte Base oder Säure wird z.B. bezüglich der Stärke und der Menge so gewählt, dass die Oberflächenladung in geeigneter Weise erhöht wird. Die zweckmäßige Säure/Base und die geeignete Menge hängen von den eingesetzten Materialien, den Mengen dieser Materialien und den konkreten

Anforderungen, insbesondere an das nichtnewtonsche Verhalten, ab und können vom Fachmann auf Basis der vorliegenden Erfindung ohne weiteres ermittelt werden.

Die Zugabe der Säure oder Base zu den Nanopartikeln zur Erhöhung der Oberflächenladung durch Reaktion mit den Oberflächengruppen kann zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Herstellung der nichtnewtonschen Zusammensetzung erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe zu einem Sol der Nanopartikel, also vor dem Mischen mit dem Matrixbildner. Gegebenenfalls kann zur Erleichterung der Umsetzung mit der Säure/Base erwärmt werden, das ist in der Regel aber nicht nötig.

Die Ausbildung des nichtnewtonschen Verhaltens in der Zusammensetzung ist dabei das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels der eingesetzten Komponenten, und/oder des Lösungsmittelgehalts. Dies ist dem Fachmann bekannt. Zur Erzielung des nichtnewtonschen Verhaltens kann es erforderlich sein, z.B. Lösungsmittel zu entfernen. Durch die vorliegende Erfindung wird dem Fachmann ein weiterer Parameter an die Hand gegeben, nämlich die Erhöhung der Oberflächenladung der Nanopartikel, um die Rheologie der Zusammensetzung in Kombination mit anderen bekannten Maßnahmen auf den gewünschten Zustand zu bringen.

In der Zusammensetzung können weitere Additive enthalten sein, die in der Technik üblicherweise je nach Zweck und gewünschten Eigenschaften zugegeben werden. Konkrete Beispiele sind Thixotropiermittel, Vernetzungsmittel, Lösungsmittel, z.B. die oben genannten, organische und anorganische Farbpigmente, Metallkolloide, z.B. als Träger optischer Funktionen, Farbstoffe, UV-Absorber, Gleitmittel, Verlaufsmittel, Netzmittel, Haftvermittler, inerte Nanopartikel und Starter.

Inerte Nanopartikel sind nanoskalige Feststoffteilchen, die unter den in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegenden Bedingungen nicht mit Säuren oder Basen reagieren und somit nicht ihre Oberflächenladung verändern. Die Rheologie der Zusammensetzung wird durch die inerten Nanopartikel zumindest in Abhängigkeit von der Säure- oder Basezugabe nicht verändert. Als Materialien für

die Nanopartikel kommen grundsätzlich alle vorstehend genannten Materialien für Nanopartikel mit der genannten Einschränkung in Betracht.

Der Starter kann zur thermisch oder photochemisch induzierten Vernetzung dienen. Als Starter kommen alle geläufigen und dem Fachmann bekannten Starter/Startsysteme in Frage, einschließlich radikalischer Photostarter, radikalischer Thermostarter, kationischer Photostarter, kationischer Thermostarter und beliebiger Kombinationen derselben.

Als Vernetzungsmittel können die in dem Stand der Technik üblichen organischen Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Selbstverständlich sind die funktionellen Gruppen zweckmäßigerweise so zu wählen, dass darüber eine Vernetzung der Zusammensetzung stattfinden kann.

Die organisch modifizierten anorganischen Bindemittel können gegebenenfalls als Zumischung auch organische Polymere enthalten, die gegebenenfalls über funktionelle Gruppen zur Vernetzung verfügen. Als Beispiele sei auf die vorstehend aufgeführten Beispiele für organische Polymere verwiesen.

Wie vorher erläutert sind dem Fachmann die Maßnahmen zur Erzielung nicht-newtonschen Verhaltens geläufig. Konkrete Bereiche für derartige Maßnahmen können z.B. in WO 01/51220 gefunden werden. Die Zusammensetzung kann auch erst nichtnewtonsch werden, nachdem sie bereits z.B. zur Beschichtung verwendet wurde. Z.B. kann die Zusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen werden und erst nach dem Auftrag z.B. durch Entfernen von Lösungsmittel in eine nichtnewtonsche Zusammensetzung überführt werden. In dem nichtnewtonschen Zustand wird die Zusammensetzung dann weiter verarbeitet werden, z.B. durch Prägen oder Drucken.

Derartige nichtnewtonsche Zusammensetzungen besitzen vielfältige Verwendungsmöglichkeiten. Die Zusammensetzungen eignen sich z.B. zum Beschichten, z.B. für Slotcoating, Rakeln oder Anstreichen, oder zum Foliengießen oder als Druckpaste, wobei sich das nichtnewtonsche Verhalten wie vorstehend erläutert auch erst nach

Auftrag auf ein Substrat ausbilden kann. Die Kontrolle der Rheologie durch das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch für Beschichtungen mit Oberflächenreliefs, insbesondere mikrostrukturierbaren Oberflächenreliefs. Diese können z.B. nach dem in WO 01/51220 beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Sofern die Zusammensetzung als Beschichtungszusammensetzung oder als Druckfarbe auf ein Substrat aufgebracht wird, kann jedes beliebige Substrat verwendet werden. Beispiele dafür sind Metall, Glas, Keramik, Papier, Kunststoff, Textilstoffe oder natürliche Werkstoffe wie z.B. Holz. Als Beispiele für Metallsubstrate seien z.B. Kupfer, Aluminium, Messing, Eisen und Zink genannt. Beispiele für Kunststoffsubstrate sind Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylate, Polyethylenterephthalat. Das Substrat kann in jedweder Form vorliegen, z.B. als Platte oder Folie. Natürlich eignen sich auch oberflächenbehandelte Substrate zur Herstellung mikrostrukturierter Oberflächen, z.B. lackierte oder metallisierte Oberflächen.

Der Auftrag der Zusammensetzung kann auf herkömmliche Weise erfolgen. Hierbei können nasschemischen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Beispiele sind Schleuderbeschichten, (Elektro)tauchbeschichten, Rakeln, Sprühen, Spritzen, Gießen, Streichen, Flutbeschichten, Foliengießen, Messergießen, Slotcoating, Meniskus-Coating, Curtain-Coating, Walzenauftrag oder übliche Druckverfahren, wie Siebdruck oder Flexoprint. Bevorzugt sind kontinuierliche Beschichtungsverfahren wie Flachspritzen, Flexoprintverfahren, Walzenauftrag oder nasschemische Folienbeschichtungstechniken.

Zur Herstellung von Oberflächenreliefs eignen sich Druck- und Prägeverfahren. Als Druckverfahren kommen alle üblichen Verfahren der Hoch- und Tiefdrucktechnik und insbesondere Siebdruckverfahren in Frage.

Sofern ein Oberflächenrelief hergestellt werden soll, das bevorzugt mikrostrukturiert ist, erfolgt die Prägung in der aufgetragenen Zusammensetzung über eine übliche Prägevorrichtung. Dabei kann es sich z.B. um einen Stempel oder eine Walze handeln. Einzelheiten zu den bekannten Prägeverfahren finden sich z.B. in WO 01/51220.

In der Technik ist das Heißprägen und das Reaktivprägen bekannt. Im Gegensatz zum Reaktivprägen, bei dem die Härtung erfolgt, solange sich die Prägevorrichtung in der Beschichtungszusammensetzung befindet, braucht mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wegen des erfindungsgemäß eingestellten nicht-newtonschen Verhaltens erst dann gehärtet werden, wenn die Prägevorrichtung aus der Beschichtungszusammensetzung entfernt wurde. Diese anschließende Härtung erfolgt z.B. durch Vernetzung durch Bestrahlung, bevorzugt durch Bestrahlung mit UV-Strahlung. Auf diese Weise lassen sich außerordentlich hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten erreichen.

Unabhängig von der jeweiligen Verwendung der Zusammensetzung wird sie zum Schluss zur Fertigstellung gehärtet oder verdichtet. Die Härtung umfasst vorzugsweise eine Vernetzung über im Matrixbildner enthaltene funktionelle Gruppen. Die Härtung wird insbesondere in Form einer thermischen Härtung, einer Härtung durch Strahlung oder einer Kombination derselben durchgeführt. Bevorzugt ist eine UV-Härtung.

Die Zusammensetzungen können so gewählt werden, dass undurchsichtige oder transparente, elektrisch leitende, photoleitfähige oder isolierende Beschichtungen oder Materialien erhalten werden. Bevorzugt werden, insbesondere für optische Anwendungen, einschließlich holographischer Anwendungen, transparente Beschichtungen hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhaft für beschichtete Substrate mit mikrostrukturiertem Oberflächenrelief zur Herstellung von optischen oder elektronischen Mikrostrukturen eingesetzt werden. Beispiele sind optische Komponenten, wie Mikrolinsen und Mikrolinsen-Arrays, Fresnel-Linsen, Mikrofresnel-Linsen und -Arrays, Lichtlenksysteme, optische Wellenleiter und Wellenleiterkomponenten, optische Gitter, Beugungsgitter, Hologramme, Datenspeicher, digitale, optisch lesbare Speicher, Antireflexstrukturen (Mottenaugen), Lichtfallen für photovoltaische Anwendungen, Labelling, geprägte Antiglare-Schichten, Mikroreaktoren, Mikrotiterplatten, Reliefstrukturen auf aero- und hydrodynamischen Oberflächen

sowie Oberflächen mit spezieller Haptik, transparente, elektrisch leitfähige Reliefstrukturen, optische Reliefs auf PC- oder PMMA-Platten, Sicherheitskennzeichen, reflektierende Schichten für Verkehrsschilder, stochastische Mikrostrukturen mit fraktalen Substrukturen (Lotusblattstrukturen) und geprägte Resiststrukturen für die Strukturierung von Halbleitermaterialien.

Herstellbare holographische optische Mikromuster auf Glas eignen sich z.B. als Lichtleiter für die Gebäudeverglasung, für dekorative Zwecke, zur Produktidentifizierung oder als holographische Spiegel für Bildschirme in Fenstern oder für Head-up-Displays in Kraft- und Luftfahrzeug-Anwendungen. Vorteile solcher Muster sind die Maschinenlesbarkeit und die brillante optische Qualität. Die Muster können mit einer Deckschicht mit unterschiedlichem Brechungsindex zur Einebnung versehen werden, um Abriebbeständigkeit und Kopierschutz zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ermöglichen zur Prägung geeignete Materialien mit relativ geringe Viskosität und niedrigem Brechungsindex für Glas, die auch mit flexiblen Stempeln verarbeitet werden können.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

## Beispiel

### A) Herstellung

#### a) Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung

Zur Herstellung eines nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Sols werden 20,48 g (0,098 mol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) zu 50,85 g Ethanol gegeben (Lösung A). 1,75 g einer 1 molaren Ammoniaklösung werden mit 34,41 g Wasser verdünnt (Lösung B). Hydrolyse und Vorkondensation erfolgt durch Zugabe von Lösung A zu Lösung B innerhalb von 1 h. Nach 24 h bei 70°C bilden sich Nanoteilchen mit einem mittleren Teilchenradius von 5 nm in einem Sol mit einem Feststoffgehalt von 5,5 Gew.-%.

Die Beschichtungsmatrix wurde durch Zugabe von 27 g (1,5 mol) Wasser zu 236,12 g (1 mol) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) hergestellt. Nach Erwärmen für 24 h unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel (Methanol) durch Vakuumdestillation entfernt.

Zur Änderung des Zetapotentials der nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen wurden jeweils 24 mg, 48 mg, 192 mg und 216 mg Tetrahexylammoniumhydroxid (THAH, 40% in Wasser) zu 107,5 g des erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Sols unter heftigem Rühren über 30 min bei 25°C gegeben. 2,5 g des GPTS-Sols wurden zur Mischung gegeben und es wurde 30 min gerührt. Es wurden GPTS/ $\text{SiO}_2$ /THAH-Sole mit einem pH von 8,4 für 24 mg, einem pH von 9,2 für 48 mg, einem pH von 9,8 für 192 mg und einem pH von 10,4 für 216 mg THAH erhalten.

Die Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit wurde mit einem Rotationsviskosimeter gemessen (Pysica; Rheolab MC 120). Das Zetapotential wurde mit einem Zetasizer ESA-Sample SSP-1, MATEC, gemessen (Geschwindigkeit der Nanopartikel im elektrischen Feld (Gleichstrom), Akustophoresebestimmung).

## **B) Bewertung des nichtnewtonschen Verhaltens**

Die vorstehend hergestellten Zusammensetzungen mit  $\text{SiO}_2$ -Teilchen wurden bezüglich des nichtnewtonschen Verhaltens mit Hilfe einer Viskositätsmessung in Abhängigkeit von der Scherspannungsgeschwindigkeit untersucht. Figur 1 gibt die Ergebnisse für Zusammensetzungen nach dem Stand der Technik ohne Erhöhung der Oberflächenladung an, während Figur 2 die Ergebnisse an den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigt, die mit variablen Mengen einer Base (THAH) umgesetzt wurden.

Danach zeigen die in Figur 1 aufgeführten Zusammensetzungen nach dem Stand der Technik ab einem Gehalt von 20 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln ein an dem Anstieg im Anfangsbereich erkennbares strukturviskoses Verhalten. Die beobachtete Steigung der Kurve ist bei der Zusammensetzung mit 20 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln sehr viel steiler als bei 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ . Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung

mit einem größeren Strukturviskositätseffekt (30 Gew.-%) eine längere Relaxationszeit der Viskosität aufweist.

In Figur 2 sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit 30 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und einer Zugabe von THAH in einer Menge von 24 mg, 48 mg bzw. 192 mg aufgeführt. Messungen des Zetapotentials ergaben für die Zusammensetzung mit 24 mg THAH ein Zetapotential von -5,0 mV, mit 48 mg ein Potential von -12,3 mV und mit 192 mg ein Potential von -14,7 mV. Bei diesen Zusammensetzungen ergaben sich für steigende und sinkende Schergeschwindigkeiten unterschiedliche Resultate, so dass jede Kurve 2 Äste ausbildet, d.h. es ergab sich ein thixotropes Verhalten. Im Bereich niedriger Scherrate hat das Sol eine Viskosität von 70 Pa.s bei einem Zetapotential von -5 mV, von 78 Pa.s bei einem Zetapotential von -12,3 mV, von 93 Pa.s bei einem Zetapotential von -14,7 mV. Bei  $D = 100 \text{ 1/s}$  ergibt sich eine Abweichung von 18 Pa.s, was im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

Der Vergleich mit dem Ergebnis aus Figur 1 zeigt, dass die Höhe des Strukturviskositätseffekt vergleichbar oder leicht erhöht ist. Vor allem ergeben sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit steigender THAH-Zugabe deutlich steilere Steigungen gegenüber dem Stand der Technik. Dies wird beim Ast für sinkende Schergeschwindigkeit besonders offensichtlich, der für den Prägevorgang von besonderer Bedeutung ist. Dies bedeutet, dass durch Zugabe der Base kürzere Relaxationszeiten erreicht werden können, wobei die kürzeste Relaxation bei der höchsten Zugabe THAH beobachtet wurde.

Für die Strukturierung sind ein hoher Strukturviskositätseffekt und eine kurze Relaxationszeit erforderlich, um eine gute Strukturierung zu ermöglichen, wenn der Stempel vor Härtung entfernt werden soll. Lange Relaxationszeiten führen zu einer schnelleren Glättung einer geprägten Struktur in der Zeit zwischen der Entfernung der Prägevorrüstung und der Härtung, wodurch sich die Genauigkeit der Struktur verschlechtert.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Zusammensetzung mit nichtnewtonschem Verhalten umfassend einen Matrixbildner und nanoskalige Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenladung der Teilchen durch Umsetzung mit einer Säure oder Base erhöht worden ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenladung der Teilchen durch Umsetzung mit der Säure oder Base so erhöht ist, dass das Zetapotential im Absolutbetrag erhöht wird.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Feststoffteilchen mindestens 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung ausmachen.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrixbildner ein vernetzbarer Matrixbildner ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrixbildner ein organisches Polymer oder ein organisch modifiziertes anorganisches Polykondensat oder eine Vorstufe davon ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organisch modifizierte anorganische Polykondensat oder dessen Vorstufe ein Polyorganosiloxan oder dessen Vorstufen umfasst.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polymer oder das organisch modifizierte anorganische Polykondensat oder dessen Vorstufe organische Reste mit funktionellen Gruppen enthalten, über die eine Vernetzung möglich ist.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Feststoffteilchen Metalloxidteilchen sind, insbesondere  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ITO, ATO,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{TiO}_2$ .
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ferner inerte nanoskalige Feststoffteilchen umfasst.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Feststoffteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser (röntgenographisch ermitteltes Volumenmittel) von nicht mehr als 200 nm aufweisen.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Feststoffteilchen oberflächenmodifiziert sind, vorzugsweise mit elektrosterischen und/oder protischen Gruppen.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung thixotrop oder strukturviskos ist.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Zusammensetzung zum Beschichten oder zum Foliengießen oder um eine Druckpaste handelt.
14. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung umfassend einen Matrixbildner und nanoskalige Feststoffteilchen, bei dem die Feststoffteilchen oder ein Sol der Feststoffteilchen mit dem Matrixbildner und gegebenenfalls einem Lösungsmittel gemischt werden, um, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entfernung des Lösungsmittels, eine Zusammensetzung mit nicht-newtonschem Verhalten zu erhalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenladung der Teilchen durch Zugabe einer Base oder einer Säure erhöht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenladung der Feststoffteilchen in dem Sol der Feststoffteilchen vor Zugabe des Matrixbildners durch Zugabe einer Säure oder einer Base erhöht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Sol ein protisches Lösungsmittel umfasst, in dem der Matrixbildner lösbar oder dispergierbar ist oder mit dem der Matrixbildner mischbar ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der Oberflächenladung eine Säure verwendet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der Oberflächenladung eine Base verwendet wird, vorzugsweise ein Amin oder ein quaternäres Ammoniumhydroxid.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen wird und dann nicht-newtonsch gemacht wird.
20. Verfahren zur Einstellung des rheologischen Verhaltens einer Zusammensetzung umfassend einen Matrixbildner und nanoskalige Feststoffteilchen, bei dem die Feststoffteilchen oder ein Sol der Feststoffteilchen mit dem Matrixbildner und gegebenenfalls einem Lösungsmittel gemischt werden, um, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entfernung des Lösungsmittels, eine Zusammensetzung mit nichtnewtonschem Verhalten zu erhalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenladung der Teilchen durch Zugabe einer Base oder einer Säure erhöht wird.
21. Beschichtetes Substrat, bei dem die Beschichtung eine gehärtete oder verdichtete Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 ist.
22. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein mikrostrukturiertes Oberflächenrelief aufweist.

23. Verwendung eines Substrats nach Anspruch 21 oder Anspruch 22 für optische, einschließlich holographische, elektronische, mikromechanische und/oder schmutzabweisende Anwendungen.

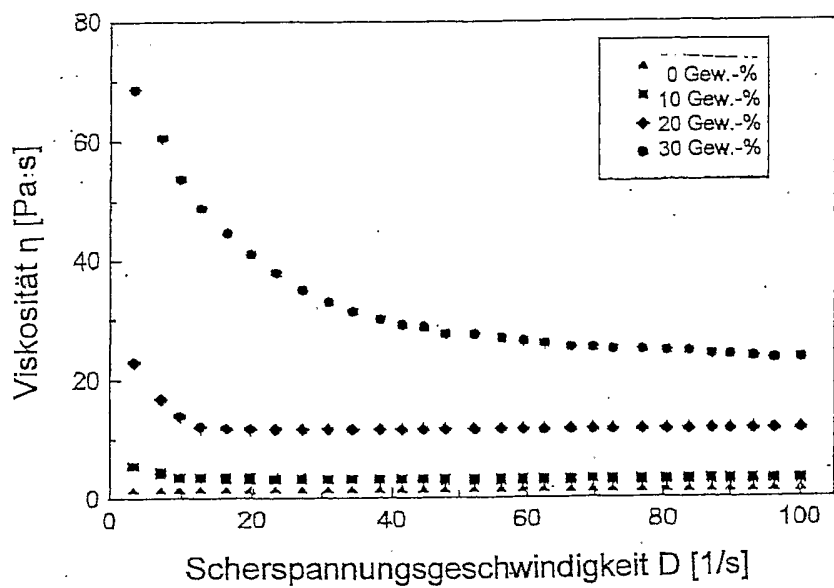


FIG. 1

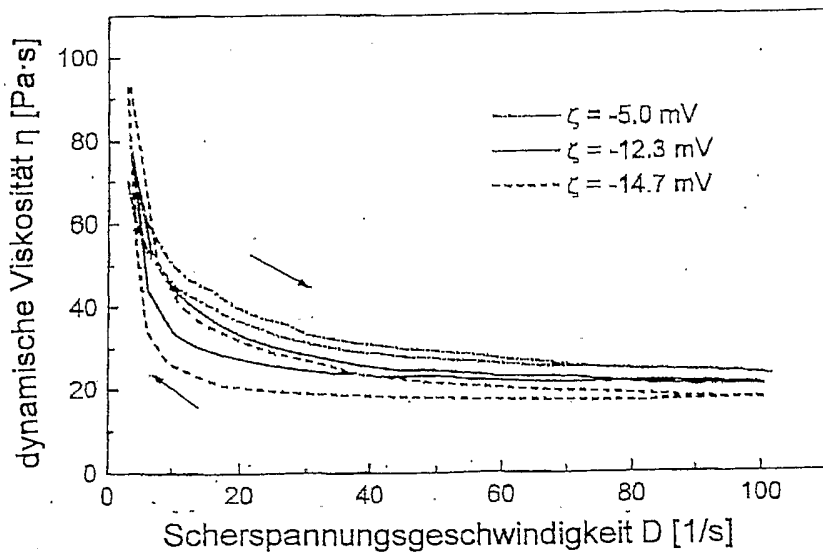


FIG. 2