



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 941 T2** 2008.03.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 451 108 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 941.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/29392**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 761 684.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/045846**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C01G 30/00** (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

990604 21.11.2001 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

BRADY, John T., Saint Paul, MN 55133-3427, US;
ARNEY, David S., Saint Paul, MN 55133-3427, US;
FERGUSON, Robert W., Saint Paul, MN
55133-3427, US; HIGGINS, James A., Saint Paul,
MN 55133-3427, US; STUDINER, Charles J., Saint
Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: **NANOPARTIKEL MIT EINER RUTIL-ÄHNLICHEN KRISTALLINEN PHASE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft Partikel in Nanogröße, aufweisend Oxide aus Titan und Antimon, und insbesondere Verfahren zur Herstellung solcher Partikel und Zusammensetzungen und Gegenstände, die dieselben enthalten.

[0002] Nanokomposit-Materialien, das heißt, Materialien, die homogen dispergierte anorganische Nanopartikel in einem organischen Bindemittel aufweisen, sind als schützende transparente Beschichtungen für verschiedenartige Anwendungen verwendet worden. Solche Materialien können eine verbesserte Abriebfestigkeit und/oder optische Eigenschaften (zum Beispiel Brechungsindex) aufweisen, verglichen mit den Beschichtungen des entsprechenden organischen Bindemittels, das keine darin dispergierten anorganischen Nanopartikel aufweist.

[0003] Nanokomposit-Materialien, die verschiedenartige anorganische Nanopartikel, wie zum Beispiel Titania- (das heißt Titandioxid) Nanopartikel enthalten, sind beschrieben worden. Titania kommt in mindestens drei Kristallformen vor: Anatas, Brookit und Rutil. Von diesen hat die Rutilform die größte Dichte, Härte und den größten Brechungsindex.

[0004] Die Hauptprobleme bei der Herstellung von Titanoxid-Solen und insbesondere mit Titanoxid-Solen, die die rutil kristalline Phase aufweisen, können einschließen: Lange Verfahrenszeiten, die Notwendigkeit, zusätzliche stabilisierende Gegenionen (zum Beispiel Chlorid, Nitrat usw.) zu verwenden, welche arbeitsaufwändig vor der Verwendung in Anwendungen wie organischen Schutzschichten entfernt werden müssen, extreme pH-Werte und/oder eingeschränkte Stabilität.

[0005] Es wäre wünschenswert, schnelle und einfache Verfahren zur Herstellung von stabilen kolloidalen Dispersionen von anorganischen Partikeln, die Titan enthalten, zu haben, wobei die Partikel Eigenschaften aufweisen, die mindestens zu der Rutilform von Titandioxid vergleichbar sind. Es wäre auch wünschenswert, solche Partikel homogen in ein organisches Bindemittel einzuarbeiten, um abriebfeste Beschichtungen mit hohem Brechungsindex bereitzustellen. In U.S.-Patentschrift A-5,776,239 ist ein ultrafeines Titandioxidpulver offenbart, das durch hydrathermales Behandeln von einer Amino-Titanoxalat-Zusammensetzung hergestellt werden kann.

[0006] In einem Aspekt stellt die Erfindung eine Zusammensetzung bereit, aufweisend mehrere Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel in der Form von einer wässrigen kolloidalen Dispersion, wobei die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel eine rutilartige kristalline Phase aufweisen.

[0007] In einigen Ausführungsformen weisen die Nanopartikel mindestens einen organischen Rest auf, der an die Nanopartikeloberfläche gebunden ist.

[0008] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen kolloidalen Dispersion von Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel bereit, aufweisend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines wässrigen Titandioxid-Vorläufers;
- b) Bereitstellen eines wässrigen Antimonoxid-Vorläufers;
- c) Kombinieren der beiden wässrigen Vorläufer durch Mischen; und
- d) hydrothermales Verarbeiten der Mischung;

wobei das Gewichtsverhältnis von Titan zu Antimon in dem Bereich von 0,14 bis 11,3 liegt.

[0009] In einigen Ausführungsformen weist das Verfahren ferner den Schritt des Modifizierens der Oberfläche von den Nanopartikeln auf.

[0010] Kolloidale Dispersionen, die gemäß der Erfindung hergestellt werden, sind normalerweise äußerst stabil.

[0011] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine Zusammensetzung bereit, die agglomerierte Nanopartikel aufweist, wobei die agglomerierten Nanopartikel Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel aufweisen, die eine rutilartige kristalline Phase aufweisen.

[0012] In einigen Ausführungsformen sind die agglomerierten Nanopartikel in einer flüssigen Trägersubstanz wieder dispergierbar.

[0013] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung einen Nanokompositvorläufer bereit, der mehrere Nanopartikel aufweist, die homogen in einem organischen Bindemittelvorläufer dispergiert sind, wobei die Nanopartikel Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel aufweisen, die eine rutilartige kristalline Phase enthalten.

[0014] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Nanokomposit bereit, das mehrere Nanopartikel aufweist, die in einem organischen Bindemittel dispergiert sind, wobei die Nanopartikel Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel aufweisen, die eine rutilartige kristalline Phase enthalten.

[0015] In einigen Ausführungsformen weisen die Nanopartikel mindestens einen organischen Rest auf, der an die Nanopartikeloberfläche gebunden ist.

[0016] In einigen Ausführungsformen können die Nanokomposite gemäß der Erfindung auf einem Substrat gelagert sein.

[0017] Die Nanokomposite gemäß der Erfindung sind gut geeignet für die Verwendung als Schutzbeschichtungen und können einen hohen Brechungsindex aufweisen.

[0018] Wie hierin verwendet, gelten die folgenden Definitionen:

„wässriger Titandioxid-Vorläufer“ bezieht sich auf eine wässrige Titan enthaltende Zusammensetzung, die zu Titandioxid durch ein- oder mehrfaches Erhitzen, Verdampfen, Ausfällen, pH-Wert Einstellen und Kombinationen davon umgewandelt werden kann;

„wässriger Antimonoxid-Vorläufer“ bezieht sich auf eine wässrige Antimon enthaltende Zusammensetzung, die zu Antimonoxid durch ein- oder mehrfaches Erhitzen, Verdampfen, Ausfällen, pH-Wert Einstellen und Kombinationen davon umgewandelt werden kann;

„hydrothermales Verarbeiten“ bedeutet Erhitzen in wässrigen Medien, in einem geschlossenen Behälter, auf eine Temperatur oberhalb des normalen Siedepunktes von Wasser;

„Nanopartikel“ bedeutet ein Partikel, das einen maximalen Partikeldurchmesser von weniger als 500 Nanometer aufweist;

„rutilartig“ bedeutet, eine tetragonale Kristallstruktur und eine Raumgruppe von $P4_2/mnm$ (# 136) aufzuweisen;

„organischer Rest“ bedeutet eine organische Gruppe, Ion oder Molekül; und

„Mischoxid“ bedeutet eine innige Mischung von Titan- und Antimonoxiden.

[0019] [Fig. 1](#) ist eine Schnittansicht von einem Komposit-Gegenstand gemäß der Erfindung.

[0020] [Fig. 2](#) ist eine schematische Darstellung von einem Reaktionssystem, das zur Herstellung von Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbar ist.

[0021] [Fig. 3](#) ist eine Schnittansicht von einer Ausführungsform von einem Pulsdämpfer, der in der Anwendung der Erfindung verwendbar ist.

[0022] In ihren verschiedenartigen Aspekten betrifft die Erfindung Nanopartikel, die ein Mischoxid aus Titan und Antimon aufweisen (nachstehend Ti/Sb-Mischoxid abgekürzt), wobei mindestens ein Anteil von dem Ti/Sb-Mischoxid eine rutilartige kristalline Phase aufweist.

[0023] Die Nanopartikel der Erfindung weisen Ti/Sb-Mischoxide auf. Normalerweise ist das Gewichtsverhältnis von Titan zu Antimon in den Nanopartikeln in dem Bereich von 0,42 bis 11,30, erstrebenswert in dem Bereich von 0,42 bis 2,93.

[0024] Die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel gemäß der Erfindung weisen wünschenswerterweise eine rutilartige kristalline Phase auf. Die rutilartige kristalline Phase kann mit anderen kristallinen Phasen innerhalb individueller Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel zusammen existieren. Individuelle Nanopartikel können bis zu 100 Gewichtsprozent von der rutilartigen kristallinen Phase aufweisen. Die Ensemble von Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln (das heißt alle Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel als Gesamtheit genommen) werden normalerweise Nanopartikel aufweisen, die eine Vielzahl von Größen, elementaren Zusammensetzungen und kristallinen Phasen besitzen. Die Bezeichnung „Ensemble-Durchschnitt“ von einem Parameter, wie hierin verwendet, bezieht sich auf den Durchschnittswert von diesem Parameter über das gesamte Ensemble, auf das sich bezogen wird. Dementsprechend bezieht sich die Bezeichnung auf eine Eigenschaft der Menge, nicht notwendigerweise diese Eigenschaft in jedem einzelnen Element von dem Ensemble widerspiegelnd.

[0025] Erstrebenswert ist der Gehalt des Ensemble-Durchschnitts der rutilartigen kristallinen Phase von

Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln mindestens 20 Gewichtsprozent, erstrebenswerter mindestens 40 Gewichtsprozent, erstrebenswerter mindestens 60 Gewichtsprozent und sogar noch erstrebenswerter mindestens 80 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht von Ti/Sb.

[0026] In einigen Anwendungen kann es erstrebenswert sein, dass im Wesentlichen alle Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel eine rutilartige kristalline Phase enthalten.

[0027] Erstrebenswert ist, wie durch Röntgenbeugungsanalyse gemessen (das heißt XRD, wie nachfolgend beschrieben), dass das relative Ausmaß des Ensemble-Durchschnittes von rutilartigen kristallinen Phasen verglichen mit der Anatas-Form, für Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel der Erfindung, größer als 1:10 ist. Ferner kann es auch erstrebenswert sein, dass das relative Ausmaß von irgendwelchen Anatas- oder Antimonoxid-Maxima, die durch XRD beobachtet wurden, ein relatives Ausmaß von weniger als 1 Prozent aufweisen, erstrebenswerter weniger als 0,1 Prozent, wo das relative Ausmaß des größten Brechungsmaximums der rutilartigen Phase als 100 Prozent definiert ist.

[0028] Normalerweise sind Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel frei von zusätzlichen metallischen Elementen, obwohl für einige besondere Anwendungen es wünschenswert sein kann, zusätzlich Elemente (einschließlich Silikon) hinzuzufügen. Wenn zusätzliche metallische Elemente vorhanden sind, sind sie erstrebenswert in einer Menge von weniger als 0,1 Mol pro Mol vorhandenem Titan in dem Ensemble-Durchschnitt der Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel. Beispielhafte zusätzliche metallische Elemente schließen die Seltenerdelemente ein.

[0029] Die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel der Erfindung besitzen normalerweise einen Ensemble-Durchschnitt der Partikelgröße von weniger als 500 Nanometer, erstrebenswerter von weniger als 100 Nanometer und noch erstrebenswerter von weniger als 40 Nanometer, besonders wenn die Nanopartikel in eine durchsichtige Beschichtung eingebaut werden sollen.

[0030] In einigen Ausführungsformen können die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel mit zusätzlichen Nanopartikeln kombiniert werden, die eine unterschiedliche elementare Zusammensetzung aufweisen (zum Beispiel Silizium, Zirkonium, Aluminium, Titandioxid, Antimonpentoxid). Erstrebenswert ist, dass solche zusätzlichen Nanopartikel, wenn vorhanden, eine durchschnittliche Partikelgröße besitzen, die vergleichbar mit der von den Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln ist. Solche Nanopartikel können handelsüblich, zum Beispiel, von Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) oder Nyacol Nano Technologies, Inc. (Ashland, MA) erworben werden. Beispielhafte zusätzliche Nanopartikel sind auch in den U.S. Patentschriften Nr. 5,037,579 und 6,261,700 beschrieben.

[0031] In einigen Ausführungsformen der Erfindung sind die Nanopartikel derart ausgewählt, dass Kolloide und Nanokomposite frei von einem Grad der Partikelagglomeration oder -koagulation sind, der die erstrebenswerten Eigenschaften der Zusammensetzung störend beeinflusst. Erstrebenswert ist, dass individuelle, nicht assoziierte (das heißt nicht-agglomerierte und nicht-koagulierte) Partikel durchweg in der Zusammensetzung dispergiert sind. In diesen Ausführungsformen assoziieren die Partikel wünschenswerterweise nicht irreversibel (zum Beispiel durch kovalente Bindung und/oder Wasserstoffbindung) miteinander.

[0032] In anderen Ausführungsformen, wie bei der Herstellung von dünnen Folien, kann es erstrebenswert für die Nanopartikel sein, dass sie irreversibel agglomerieren, insbesondere wenn sie ohne ein Dispersionsmedium (zum Beispiel flüssige Trägersubstanz oder Bindemittel) eingesetzt werden.

[0033] Die Nanopartikel können in kolloidalen Dispersionen der Erfindung in einer Menge bis zu 30 Prozent oder mehr vorhanden sein. Die Menge kann mit der Dichte und den Oberflächeneigenschaften von dem Nanopartikel variieren. Erstrebenswert ist, dass die Nanopartikel in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsprozent, erstrebenswerter von 10 bis 20 Gewichtsprozent von der kolloidalen Dispersion vorhanden sind.

[0034] Abhängig von der Anwendung kann der pH-Wert der kolloidalen Dispersionen der Erfindung jeder Wert sein, reicht aber normalerweise von 4 bis 9, erstrebenswert von 5 bis 8.

[0035] Die kolloidalen Dispersionen der Erfindung sind normalerweise als eine Dispersion von Nanopartikeln in einer wässrigen Trägersubstanz hergestellt. Die wässrige Trägersubstanz umfasst Wasser, normalerweise als den vorherrschenden Bestandteil, und kann organische Lösemittel enthalten (insbesondere Lösemittel, die in den Titandioxid- und Antimonoxidvorläufern enthalten sein können). Das Lösemittel kann vor, oder wünschenswerter im Anschluss an, dem/das hydrothermale(n) Verarbeiten hinzugefügt werden. Beispielhafte organische Lösemittel schließen Alkohole, Ether und/oder Ketone ein, die 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzen. Ein solch wünschenswertes Lösemittel ist 1-Methoxy-2-propanol.

[0036] Die Lösemittel, wenn vorhanden, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden aufgrund ihrer Flüchtigkeit und Verträglichkeit mit den wässrigen Titandioxid- und Antimonoxid-Vorläufern, den Bindemittelvorläufern und/oder Bindemitteln ausgewählt, abhängig von dem Punkt, an dem sie hinzugefügt werden sollen.

[0037] Die Nanopartikel gemäß der Erfindung können in ein Bindemittel eingebaut werden, um ein Nanokomposit zu bilden. Die Nanopartikel können entweder direkt in das Bindemittel eingebaut werden oder in einen Bindemittelvorläufer eingebaut werden, der anschließend ausgehärtet wird, um das Bindemittel zu bilden. Es ist erstrebenswert, dass Nanopartikel in dem Nanokomposit in einer Menge von mindestens 30 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht von dem Nanokomposit, vorhanden sind.

[0038] Die Verträglichkeit von anorganischen Nanopartikeln mit organischen Bindemitteln wird normalerweise durch die entsprechende Behandlung von den anorganischen Nanopartikeln mit einem Kopplungsreagenz erreicht.

[0039] Vor der Beimischung in entweder ein Bindemittel oder einen Bindemittelvorläufer werden die Nanopartikel, die in der Anwendung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, normalerweise oberflächenverändert, was durch Anheften von oberflächenmodifizierendem(n) Reagenz(ien) an die Partikeloberfläche erreicht werden kann. Oberflächenmodifizierende(s) Reagenz(ien), das/die an der Oberfläche von dem Partikel angebracht wird/werden, kann/können die Oberflächeneigenschaften von den Partikeln verändern, um eine Vielzahl von Eigenschaften zu erreichen, einschließlich, zum Beispiel, die Verträglichkeit von den Partikeln mit den Komponenten der Zusammensetzung zu vergrößern, die Dispersion von den Partikeln in der Zusammensetzung (entweder aus isolierten oder kolloidalen Formen) zu fördern und die optische Klarheit von der Zusammensetzung und Kombinationen davon zu verbessern. Die Partikel können auch oberflächenverändert werden, um Oberflächengruppen einzufügen, die in der Lage sind, mit anderen Komponenten von der Zusammensetzung zu assoziieren. Wenn die Zusammensetzung polymerisiert ist, zum Beispiel, können die Oberflächengruppen mindestens mit einer Komponente der Zusammensetzung assoziieren, um ein Teil von dem Polymer Netzwerk zu werden. Vorzugsweise sind die Oberflächengruppen in der Lage mit dem ersten Monomer, dem zweiten Monomer oder einer Kombination davon zu assoziieren. Vorzugsweise werden die Partikel oberflächenverändert, um eine Kombination von Oberflächengruppen einzufügen, die in der Lage sind, Zusammensetzungen bereitzustellen, welche die gewünschten Dispersions-, Klarheits-, Klebe- und rheologischen Eigenschaften besitzen.

[0040] Schematisch können oberflächenmodifizierende Reagenzien durch die Formel A-B wiedergegeben werden, wobei die A-Gruppe in der Lage ist, sich an die Oberfläche von dem Partikel zu binden und die B-Gruppe eine Phasenvermittlungsgruppe ist, die mit den Komponenten von der Zusammensetzung reaktionsfähig oder nicht-reaktionsfähig ist. B-Phasenvermittlungsgruppen, die eine polare Eigenschaft an die Partikel verleihen, schließen zum Beispiel Polyether ein. B-Phasenvermittlungsgruppen, die eine nichtpolare Eigenschaft an die Partikel verleihen, schließen zum Beispiel Kohlenwasserstoffe ein.

[0041] Beispielhafte geeignete oberflächenmodifizierende Reagenzien schließen zum Beispiel Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Silane, Phosphate und Kombinationen davon ein. Verwendbare Carbonsäuren schließen, zum Beispiel, langkettige aliphatische Säuren ein, einschließlich Oktansäure, Ölsäure und Kombinationen davon. Repräsentative Beispiele von polar modifizierenden Reagenzien, die eine Carbonsäurefunktionalität besitzen, schließen $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 2-(2-Methoxyethoxy)essigsäure und Mono(polyethylenglycol)succinat ein. Repräsentative Beispiele für nichtpolare oberflächenmodifizierende Reagenzien, die Carbonsäurefunktionalität besitzen, schließen Oktansäure, Dodecansäure und Ölsäure ein.

[0042] Beispielhafte geeignete Silane schließen zum Beispiel Octyltrimethoxysilan, 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, p-Tolyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Kombinationen davon ein.

[0043] Beispielhafte geeignete nicht-silanhaltige, oberflächenmodifizierende Reagenzien, die in der Lage sind, mit organischen Komponenten von der Zusammensetzung zu assoziieren, schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Mono-2-(methacryloxyethyl)succinat und Kombinationen davon ein. Ein verwendbares oberflächenmodifizierendes Reagenz, das sowohl eine polare Eigenschaft als auch Reaktivität an die Partikel verleiht, ist Mono-(methacryloxypropylpolyethylenglycol)succinat.

[0044] Nanopartikel können unter Verwendung einer Vielzahl von Verfahren oberflächenverändert werden, einschließlich, zum Beispiel Hinzufügen von einem oberflächenmodifizierenden Reagenz (zum Beispiel in der

Form von einem Pulver oder einem wässrigen Sol) und dem oberflächenmodifizierenden Reagenz ermöglichen, mit den Nanopartikeln zu reagieren. Ein Co-Lösemittel kann zu der Zusammensetzung hinzugefügt werden, um die Verträglichkeit (zum Beispiel Löslichkeit oder Mischbarkeit) von dem oberflächenmodifizierenden Reagenz und/oder den oberflächenmodifizierenden Partikeln mit der wässrigen Mischung zu vergrößern.

[0045] Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel können innig mit einem härtbaren Bindemittelvorläufer gemischt werden, der anschließend vor dem Aushärten verarbeitet wird. Die Wahl des Bindemittelvorläufers ist nicht kritisch, solange er nicht unter Umgebungsbedingungen mit den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln reaktionsfähig ist. Beispielhafte Bindemittelvorläufer schließen ein, sind aber nicht darauf beschränkt, polymerisierbare Materialien wie durch freie Radikale polymerisierbare Monomere und Oligomere wie zum Beispiel Acrylate, Methacrylate, Allyl-Verbindungen, Vinylether, Vinylester und dergleichen; Epoxidharze, Alkydharze, Phenolharze, Cyanatester, Melamin- und Melamin-Formaldehydharze; Polyurethanharze und Mischungen davon. Wünschenswerterweise weisen Bindemittelvorläufer Acrylate und/oder Methacrylate auf.

[0046] Der Bindemittelvorläufer kann einen Katalysator oder einen anderen Härter enthalten, um das Aushärten zu fördern. Solche Katalysatoren und andere Härter hängen von der Beschaffenheit des Bindemittelvorläufers ab und können solche einschließen, die auf dem Fachgebiet des Härtens gut bekannt sind, zum Beispiel thermische Initiatoren freier Radikale wie Peroxide und Azoverbindungen, Photoinitiatoren, Photokatalysatoren, Aminhärter, Mercaptane usw.

[0047] Der Bindemittelvorläufer kann, um ein Bindemittel zu bilden, durch Anwendung von Energie wie Hitze oder aktinische Strahlung (zum Beispiel ultraviolettes Licht und Elektronenstrahlung) oder durch Hinzufügen von einem Katalysator oder Härter ausgehärtet werden. Wünschenswert ist in dem Fall von durch freie Radikale polymerisierbaren Bindemittelvorläufern ein Photoinitiator in dem Bindemittelvorläufer vorhanden und die Mischung wird mit ultravioletter aktinischer Strahlung von einer Lampe bestrahlt, wünschenswert in einer inerten Atmosphäre wie Stickstoff. Die Verwendung von aktinischer Strahlung, um die Bindemittelvorläufer auszuhärten, gestattet einen hohen Grad an Flexibilität in der Wahl der schützenden Gruppen.

[0048] Wenn sie eingesetzt wird, hängt die Menge der aktinischen Strahlungsenergie, die für das Aushärten verwendet wird, von einer Anzahl von Faktoren ab, wie zum Beispiel der Menge und dem Typ der beteiligten Reaktionspartner, der Energiequelle, der Vernetzungsgeschwindigkeit, dem Abstand von der Energiequelle und der Dicke von dem Material, das ausgehärtet wird. Als allgemeingültige Richtlinie, die aktinische Strahlung beinhaltet normalerweise eine Gesamtenergieeinwirkung von 0,1 bis 10 Joule pro Quadratzentimeter und Elektronenbestrahlung beinhaltet normalerweise eine Gesamtenergieeinwirkung in dem Bereich von weniger als 1 Megarad bis 100 Megarad oder mehr, wünschenswert 1 bis 10 Megarad. Die Belichtungszeiten können von weniger als 1 Sekunde bis zu 10 Minuten oder mehr reichen.

[0049] Handelsüblich erhältliche, freie Radikale erzeugende Photoinitiatoren, die für die Erfindung geeignet sind, schließen ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Benzophenon-, Benzoether- und Acylphosphin-Photoinitiatoren wie zum Beispiel solche, die unter den Handelsbezeichnungen IRGACURE und DAROCUR von Ciba-Geigy Corp. (Ardsley, NY) verkauft werden. Die Menge des Photoinitiators/der Photoinitiatoren, die verwendet werden, variiert zwischen 0,1 und 15 Gewichtsprozent, wünschenswert zwischen 0,5 und 7 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht von dem Bindemittelvorläufer.

[0050] Co-Initiatoren und Amin-Synergisten können eingeschlossen werden, um die Aushärtegeschwindigkeit zu verbessern. Beispiele für solche schließen Isopropylthioxanthon, Ethyl 4-(dimethylamino)benzoat, 2-Ethylhexyldimethylaminobenzoat und Dimethylaminoethylmethacrylat ein.

[0051] Das Volumenverhältnis von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln zu Bindemittelvorläufer kann von 1:99 bis zu 70:30 reichen, wünschenswert von 5:95 bis 55:45 und wünschenswerter von 10:90 bis zu 40:60.

[0052] Für Anwendungen, in denen Transparenz wichtig ist, weisen Nanopartikel, die in dem Bindemittelvorläufer und/oder Bindemittel vorhanden sind, wünschenswert eine geringe Partikelgröße (zum Beispiel < 40 nm) auf, um die Effekte der Lichtstreuung zu minimieren.

[0053] Fachleute werden auch anerkennen, dass abhängig von der Anwendung, das Bindemittel und sein Vorläufer andere fakultative Hilfsmittel enthalten können, wie Netzmittel, Antistatikleagenzien (zum Beispiel leitfähige Polymere), Verlaufmittel, thermische Initiatoren, Photosensibilatoren, W-Absorptionsmittel, Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, Füllmittel, Schmiermittel, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, Stellmittel und dergleichen.

[0054] Wie in [Fig. 1](#) dargestellt, kann ein Kompositgegenstand **100** eine Nanokompositschicht **10** aufweisen, die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel **30** enthält, die in einem Bindemittel **40** dispergiert sind und auf einem Substrat **20** gelagert sind, wobei mindestens ein Anteil von den Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln eine rutilartige kristalline Phase enthält.

[0055] Das Substrat kann praktisch jedes feste Material sein. Nicht-einschränkende Beispiele von solchen Substraten schließen Glas (einschließlich elektronischer Bildschirme), Quarz, durchsichtiges oder durchscheinendes keramisches Material, Holz, Metall, lackierte Oberflächen einschließlich lackierter Metalle und wärmehärtende und thermoplastische Materialien wie Acrylpolymer (zum Beispiel Polymethylmethacrylat), Polycarbonate, Polyurethane, Polystyrole, Styrol-Copolymere, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer und Acrylnitril-Styrol-Copolymer, Celluloseester (zum Beispiel Celluloseacetat, Cellulosediacetat, Celluloseetriacetat und Celluloseacetat-Butyrat-Copolymer), Polyvinylchlorid, Polyolefine (zum Beispiel Polyethylen und Polypropylen), Polyamide, Polyimide, Phenolharze, Epoxidharze, Polyphenylenoxid und Polyester (zum Beispiel Polyethylenterephthalat). Thermoplastische Materialien können Füllmittel und andere Hilfsmittel enthalten.

[0056] Wünschenswert ist das Substrat Glas oder eine thermoplastische Polymerfolie. Die Substrate können entweder lichtundurchlässig oder durchsichtig sein, abhängig von der Anwendung.

[0057] Die Nanokompositschicht **10** kann durch Beschichten mit einer Zusammensetzung, welche die Nanopartikel **30** und einen Bindemittelvorläufer aufweist, von Substrat **20** und Aushärten des Bindemittelvorläufers hergestellt werden. Das Beschichten kann durch praktisch jedes bekannte Beschichtungsmittel ausgeführt werden, das nicht chemisch oder physikalisch die Eigenschaften von dem Bindemittelvorläufer verändert. Beispielhafte Beschichtungsverfahren schließen zum Beispiel die Rotationsbeschichtung, das Rakelverfahren, die Drahtbeschichtung, die Beschichtung im Flutverfahren, das Auffüllen, das Lackieren, das Aufziehen, das Eintauchen, die Walzenbeschichtung, die Schäumtechniken und dergleichen ein.

[0058] Die Stärke der Mischung von Bindemittelvorläufer und Nanopartikelschicht, die aufgetragen wird, wird von dem speziellen primären Substrat und der Anwendung abhängen. Für Schutzbeschichtungen ist die Stärke von der resultierenden ausgehärteten Nanokompositschicht erstrebenswert in dem Bereich von 1 Nanometer bis zu 50 Mikrometer oder sogar stärker, erstrebenswerter von 0,5 Mikrometer bis 10 Mikrometer und noch erstrebenswerter von 3 Mikrometer bis 6 Mikrometer. Stärkere Nanokompositschichten können mit der Zeit zu Haarrissbildung und anderen Fehlern führen, dünnere Schichten stellen jedoch oft nicht genug Oberflächenmaterial bereit, um kratzfest zu sein.

[0059] Wenn sie als eine Beschichtung auf durchsichtigen oder durchscheinenden Substraten vorhanden sind, können die Bestandteile in der Nanokompositschicht wünschenswert derart gewählt werden, dass sie einen Brechungsindex nahe bei dem von dem Substrat besitzen. Dies kann helfen, die Wahrscheinlichkeit von Moire-Mustern oder anderen sichtbaren Interferenzringen zu vermindern.

[0060] Die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel werden durch Kombinieren von einem wässrigen Titandioxid-Vorläufer mit einem wässrigen Antimonoxid-Vorläufer hergestellt.

[0061] Da gründliches Mischen von Titan- und Antimonatomen in dem Kristallgitter höchst erstrebenswert ist, sind wässrige Antimonoxid-Vorläufer wünschenswerte molekulare Spezies (das heißt Spezies, die ein einzelnes Antimonatom aufweisen) oder lose assoziierte Spezies, die unter den Reaktionsbedingungen dissoziieren. Jeder Titandioxid- oder Antimonoxid-Vorläufer, der diese Anforderung erfüllt, kann verwendet werden.

[0062] Beispielhafte wässrige Titandioxid-Vorläufer schließen die Reaktionsprodukte von Wasserstoffperoxid mit Titanalkoxiden ein. Beispielhafte Alkoxide schließen 1-Butoxide, 2-Ethylhexoxid, 2-Methoxy-1-ethoxid, lineare und verzweigte Alkoxide (wie zum Beispiel Ethoxid, 1-Propoxid, 2-Propoxid, 2-Butoxid, Iso-Gutoxid, tert-Butoxid, Hexoxid und dergleichen) ein. Zwei oder mehr von denselben oder unterschiedlichen organischen Liganden können an das Titan gebunden sein. Der wässrige Titandioxid-Vorläufer ist erstrebenswert ein Reaktionsprodukt von einem Titanalkoxid mit Wasserstoffperoxid.

[0063] Beispielhafte wässrige Antimonoxid-Vorläufer schließen die Reaktionsprodukte von Antimonalkoxiden mit Wasserstoffperoxid und $\text{HSb}(\text{OH})_6$ ein. Beispielhafte Alkoxide schließen 1-Butoxid, 2-Ethylhexoxid, 2-Methoxy-1-ethoxid, lineare und verzweigte Alkoxide (wie zum Beispiel Ethoxid, 1-Propoxid, 2-Propoxid, 2-Butoxid, Isobutoxid, tert-Butoxid, Hexoxid und dergleichen) ein. Zwei oder mehr von denselben oder unterschiedlichen organischen Liganden können an das Antimon gebunden sein.

[0064] Die wässrigen Titandioxid- und Antimonoxid-Vorläufer werden mit Mischen kombiniert und gleichzeitig, oder aufeinander folgend, Bedingungen unterworfen, wodurch sie ein Mischoxid bilden. Die Menge von jedem Vorläufer, der eingesetzt wird, wird festgelegt basierend auf der stöchiometrischen Menge, die benötigt wird, um die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel der Erfindung wie oben beschrieben zu bilden. Zusätzlich können wässrige Metalloxid-Vorläufer, falls gewünscht, mit den wässrigen Titandioxid- und Antimonoxid-Vorläufern gemischt werden.

[0065] Nach dem Mischen der wässrigen Titandioxid- und Antimonoxid-Vorläufer, wird die Mischung normalerweise Hitze und Druck ausgesetzt. In einigen Ausführungsformen kann dies mit Hilfe von einem Druckbehälter, wie einem gerührten oder nicht-gerührten Rohrreaktor erreicht werden, handelsüblich erhältlich von Parr Instruments Co. (Moline, IL). Der Behälter sollte in der Lage sein, Druck standzuhalten und verschließbar sein. Der Behälter, der die Mischung enthält, wird verschlossen und die Lösung wird auf eine Temperatur erhitzt, die ausreichend ist, die Hydrolyse und Kondensation der Reaktionspartner anzutreiben. Der Behälter wird normalerweise bei einer Geschwindigkeit von 5 °C/Minute erhitzt, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Geeignete Drücke werden durch die Temperatur und den Behälter, der für das Erhitzen der Reaktionsmischung verwendet wird, gesteuert. Im Allgemeinen ist die gewünschte Temperatur größer als 120 °C und weniger als 300 °C. Erstrebenswert ist die Temperatur zwischen 150 °C und 200 °C. Das Erhitzen der Lösung innerhalb des verschlossenen Behälters erzeugt Druck. Der Druck innerhalb des Behälters ist normalerweise zwischen 18 Atmosphären bis 40 Atmosphären. Normalerweise wird die Lösung für bis zu 5 Stunden erhitzt, um die vollständige Hydrolyse sicherzustellen, obwohl kürzere Reaktionszeiten wirksam sein können. Die Dauer der Erhitzungszeit wird festgelegt durch die Zeit, die notwendig ist, um die gewünschte Temperatur der Masse zu erreichen. Sobald diese Temperatur erreicht ist, ist die Reaktion normalerweise vorbei, praktisch unverzüglich.

[0066] Zusätzliche Zeit bei dieser Temperatur führt normalerweise zu gesteigerten Kristallitgrößen, die gewöhnlich mit verminderter kolloidaler Stabilität von den Nanopartikeln einhergehen. Erstrebenswert ist ein Ensemble-Durchschnitt der rutilartigen Kristallitgröße der Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel von weniger als 20 nm, erstrebenswerter von weniger als 15 Nanometern.

[0067] Nach dem Erhitzen und nachfolgendem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Metallmischoxidpartikel normalerweise als eine Aufschlämmung von einem festen Fällungsprodukt (das heißt agglomerierte Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel) in der wässrigen Trägersubstanz wahrgenommen. Die Partikel können von der Flüssigkeit durch Überführen der Aufschlämmung in Zentrifugenflaschen, Zentrifugieren der Aufschlämmung und Abgießen des Überstandes abgetrennt werden. Andere Methoden zum Abtrennen der Metallmischoxidpartikel aus der Reaktionsmischung sind denkbar wie zum Beispiel Filtration, Sedimentation oder Spülung.

[0068] Wahlweise können irgendwelche unerwünschten Komponenten der Reaktionsmischung durch Verdampfen oder durch selektive Destillation entfernt werden. An diesem Punkt können die Metalloxidpartikel wahlweise getrocknet werden.

[0069] Die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel können auch unter Verwendung eines gerührten Rohrreaktors (das heißt STR) hergestellt werden. Die gerührten Rohrreaktoren haben normalerweise eine motorgetriebene Achse, die koaxial entlang der Länge eines erhitzten Rohres positioniert ist. Die Achse hat mehrere Schaufeln, die daran befestigt sind, die für das Mischen und den Wärmetransfer in der Reaktionsmischung sorgen. Die gerührten Rohrreaktoren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Eine spezielle STR-Bauweise ist in Beispiel 15 beschrieben.

[0070] Eine Ausführungsform von einem Prozess zur Herstellung kolloidaler Dispersionen von Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln der Erfindung unter Verwendung eines STR ist in [Fig. 2](#) skizziert. Ein Reservoir **210** enthält eine wässrige Mischung aus einem Titandioxid-Vorläufer und einem Antimonoxid-Vorläufer, die einen Feststoffgehalt von 1-2 Gewichtsprozent aufweist. Die Pumpe **220** transportiert die wässrige Mischung in STR **230**, der auf ungefähr 180 °C bis 220 °C erhitzt wird, um die Wärme bereitzustellen, die notwendig ist, die hydrothermale Reaktion, welche die Nanopartikel bildet, auszulösen. Es ist wünschenswert, dass die Pumpe **220** in der Lage ist, eine im Wesentlichen gleichförmige Durchflussgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten (zum Beispiel eine Membranpumpe). Beispielhafte gerührte Rohrreaktoren sind in den U.S. Patentschriften Nr. 5,644,007 (Davidson et al.); 5,814,278 (Maistrovich et al.); 4,770,777 (Steadly); und der PCT Patentanmeldung Nr. WO 01/5896, veröffentlicht 16. August, 2001 beschrieben.

[0071] Um Pulsationen aufgrund der Pumpe zu vermeiden, die zur Verbreiterung der Partikelgrößen-Verteilung führen können und um in der Anwendung eines oberflächenfunktionalisierenden Reagenzes auf die Na-

nopartikel Hilfestellung zu leisten, wird ein Pulsationsdämpfer **240** wünschenswert zwischen Pumpe **220** und STR **230** aufgestellt. Hydraulische Pulsationsdämpfer sind dem Fachmann gut bekannt. Beispielhafte Pulsationsdämpfer schließen stirnseitig geschlossene Rohre („closed-end pipes“) ein und sind in den U.S. Patentschriften Nr. 5,816,291 und 2,504,424 beschrieben. Wünschenswert weisen Pulsationsdämpfer ein stirnseitig geschlossenes Standrohr („closed-end stand pipe“) auf.

[0072] Eine besonders brauchbare Ausführungsform von einem Pulsationsdämpfer ist in [Fig. 3](#) dargestellt. Der Pulsationsdämpfer **300** enthält eine unter Druck stehende Flüssigkeit **315** und besteht aus einer Rohrlänge **310**, die einen Deckel **320** und einen luftgefüllten Hohlraum **325** an dem höchsten Ende des Rohres besitzt, und einen unter Druck stehenden Flüssigkeitseinlass **330** an dem niedrigsten Ende des Rohres. Das Überführungsrohr **340** ist rechtwinklig an das Rohr **310** angeschlossen. Das Überführungsrohr **340** ist mit Absperrventil **370** verbunden, welches ein Auslassrohr **380** aufweist. Die Rohre **310**, **340** und **380** sind derart miteinander verbunden, dass die Flüssigkeit von dem Einlassrohr zu dem Auslassrohr ohne Materialverlust fließt. Sobald die Ausführungsform von der Erfindung in der Praxis verwendet wird, tritt die unter Druck stehende Flüssigkeit aus dem Auslassrohr **380** heraus und fließt in den STR hinein. Dementsprechend kann eine Membranpumpe bei ihrem Vorwärtshub eine Flüssigkeit in den unter Druck stehenden Flüssigkeitseinlass **330** drücken, was verursacht, dass der luftgefüllte Hohlraum **325** in seinem Volumen kleiner wird, da die Luft zusammengepresst wird. Bei dem Rückwärtshub, wenn die Membranpumpe sich für die nächste Forderung wieder füllt, wirkt die zusammengepresste Luft als ein Mini-Kompressionsraum und führt wieder Flüssigkeit in den Flüssigkeitsstrom zurück. Der Arbeitsablauf wiederholt sich während die Pumpe arbeitet immer wieder, und dadurch werden die Druckpulsationen der gepumpten Flüssigkeit geglättet.

[0073] Typische Verweilzeiten der wässrigen Mischung in STR **230** betragen 10-20 Minuten. Nach dem Verlassen von STR **230** durchläuft die erhitzte Mischung einen Wärmeaustauscher **250**, um die Mischung vor dem Sammeln herunter zu kühlen. Wahlweise kann eine zweite Pumpe **260** ein oberflächenfunktionalisierendes Reagenz in Reservoir **290** zu der erhitzten Mischung unmittelbar vor dem Einfließen in den Wärmetauscher hinzufügen, um die Oberfläche der Partikel zum Vermeiden der Agglomeration zu behandeln. Ein Druckregulationsventil **270** ist nach dem Wärmetauscher positioniert und kontrolliert den Druck von STR **230**, um sicherzustellen, dass das Wasser in einem flüssigen Zustand bleibt. Typische Drücke in dem STR betragen ungefähr 250 bis 350 Pfund pro Quadratzoll (1,7 bis 2,4 Megapascal). Der STR sorgt für internes Mischen, was einen gründlichen Wärmetransfer fördert. Des Weiteren stellt die Mischungsbewegung von dem STR Bedingungen für die Pfropfenströmung innerhalb des. Reaktors bereit.

[0074] Nach dem hydrothermalen Verarbeiten kann die kolloidale Dispersion der Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel Ausreißer(das heißt übermäßig große) Partikel enthalten. Als Ergebnis davon, kann die wässrige kolloidale Dispersion, die aus dem STR kommt, nicht optisch transparent sein. Diese Ausreißer-Partikel können durch Zentrifugation entfernt werden, wodurch die Klarheit von der kolloidalen Dispersion verbessert und die Partikelgrößen-Verteilung begrenzt wird.

[0075] Die kolloidale Dispersion kann in dieser Form verwendet werden oder Lösemittel (zum Beispiel Wasser) kann mit einem organischen Lösemittel oder einer Lösung ausgetauscht werden, die ein organisches Lösemittel und ein Dispersionshilfsmittel enthält, um eine Aufschlämmung unter Verwendung von Verfahren, die auf dem Fachgebiet gut bekannt sind, zu bilden. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Lösemittel können ausgewählt werden basierend auf der Flüchtigkeit und Verträglichkeit mit irgendeinem Bindemittelvorfänger, der in Kombination mit den Nanopartikeln verwendet werden kann. Typische organische Lösemittel schließen C₆-C₁₂ aliphatische Verbindungen, aromatische Verbindungen, Alkohole, Ether, Ester und/oder Ketone ein. Beispielhafte aliphatische Lösemittel schließen Cyclohexan, Heptan, Toluol, Xylol, 2-Butanon oder 4-Methyl-2-pentanone, 1-Methoxy-2-propanol und dergleichen ein. 1-Methoxy-2-propanol ist besonders erstrebenswert.

[0076] Die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel der vorliegenden Erfindung können vorteilhaft mit mindestens einem Dispersionshilfsmittel kombiniert werden, das einen organischen Rest, wünschenswert durch mindestens eine kovalente Bindung, an die Oberfläche von den Metalloxydpartikeln anhängt. Typische Dispersionshilfsmittel schließen Alkoxysilane wie Alkyltrialkoxysilane, organische Säuren wie Carbonsäuren, Alkohole, Polyethylenglykole, Mono- oder Diester von Fettsäuren, Polyethylenoxid und Polypropylenoxid, alkoxylierte Phosphonsäuren und ihre Ester, und Kombinationen davon ein.

[0077] Dispersionshilfsmittel schließen wünschenswerterweise Alkoxysilane, wünschenswerterweise Octyltriethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Carbonsäuren und Kombinationen davon ein.

[0078] Andere geeignete Dispersionsreagenzien schließen Stearinsäure, Ölsäure und KEN-REACT Kopplungsreagenz KR TTS, handelsüblich erhältlich von Kenrich Petrochemicals (Bayonne, NJ). Dispersionshilfsmittel, die Kopplungsreagenzien sind, können verwendet werden. Ein Kopplungsreagenz ist ein Dispersionshilfsmittel mit zwei funktionellen Gruppen. Geeignete Kopplungsreagenzien schließen Methacrylsäure, Glycin, Glycolsäure, Mercaptoessigsäure, Methacryloyloxyethylacetoacetat, Allylacetoacetat, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 7-Octen-1-yltrimethoxysilan und Allyltriethoxysilan ein.

[0079] Nach dem Hinzufügen von dem Dispersionshilfsmittel, weist die kolloidale Dispersion normalerweise einen Feststoffgehalt in dem Bereich von 1 bis 2 Gewichtsprozent auf, obwohl höhere und niedrigere Feststoffgehalte auch zum Einsatz gelangen können. Die kolloidale Dispersion wird dann gerührt, vorzugsweise mit Erhitzen bei Temperaturen größer als 60 °C und weniger als 95 °C, bis die Oberfläche der kolloidal dispergierten Partikel im Wesentlichen beschichtet ist und/oder mit dem Dispersionshilfsmittel reagiert hat. Die kolloidale Dispersion kann konzentriert werden, um eine kolloidale Dispersion zu ergeben, die einen Feststoffgehalt in dem Bereich von 2 bis 20 Gewichtsprozent, erstrebenswert von 5 bis 10 Gewichtsprozent aufweist. Die kolloidale Dispersion hat normalerweise ein Verhältnis von Dispersionsreagenz zu Metalloxid von 0,1 bis 6,0 Millimol/Gramm, erstrebenswert von 0,2 bis 2,0 Millimol/Gramm.

[0080] Eine Wassermenge (neutral, sauer oder alkalisch) kann dann in einer ausreichenden Quantität hinzugefügt werden, um jegliche verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen zu entfernen und ferner die Dispersionsreagenzien an der Partikeloberfläche zu verdichten. Für den Zweck der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass Basenhydrolyse besonders vorteilhaft für die Hydrolyse der Alkoxyorganosilane und deren Kondensation an der Partikeloberfläche war.

[0081] Ein wahlweiser Schritt beinhaltet das Entfernen von Nebenprodukten mit hohem Siedepunkt von der stabilen kolloidalen Dispersion, wodurch die stabile kolloidale Dispersion durch Erhitzen oder Vakuumtrocknen zu einem Sirup konzentriert wird. Falls die stabile kolloidale Dispersion eine polare Flüssigkeit aufweist, werden die kristallinen Nanopartikel durch die Zugabe von einer nicht-polaren Flüssigkeit schwach ausgeflockt. Falls die stabile kolloidale Dispersion eine nicht-polare Flüssigkeit aufweist, werden die kristallinen Nanopartikel durch die Zugabe von einer polaren Flüssigkeit schwach ausgeflockt. Die ausgeflockten Nanopartikel werden normalerweise durch Zentrifugation isoliert und dann durch Resuspension in einer der ausflockenden Flüssigkeiten gewaschen und durch Zentrifugation getrennt. Das Fällungsprodukt kann getrocknet werden, um ein Pulver zu bilden oder das Fällungsprodukt kann in einer organischen Flüssigkeit oder Lösemittel dispergiert werden, um ein Kolloid zu formen.

[0082] Die Kolloide der vorliegenden Erfindung sind stabile Dispersionen, wie durch Zentrifugieren der Kolloidproben bei 2.500 min⁻¹ für 10 Minuten gemessen. Kolloide (oder Sole) gelten, falls sie nach der Zentrifugation im Wesentlichen frei von Sediment sind, als stabile Dispersionen.

[0083] Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele weiter beschrieben werden.

BEISPIELE

[0084] Die Materialien, die in den Beispielen, die folgen, eingesetzt wurden, können von den üblichen gewerblichen Chemikalienlieferanten wie Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) erhalten werden, wenn nichts anderes angegeben ist.

IN DEN BEISPIELEN VERWENDETE TESTVERFAHREN

Partikelgröße

[0085] Die Partikelgröße wurde durch Analyse mittels Photonenkorrelationsspektroskopie unter Verwendung eines Coulter N4 Submicron Particle Analyzer bestimmt, handelsüblich erhältlich von Coulter Corp. (Miami, FL).

Kristalline Phase

[0086] Röntgenbeugungsanalyse (das heißt XRD) wurde verwendet, um die kristalline Phase zu bestimmen. Die Daten wurden unter Verwendung eines Philips Vertikaldiffraktometers erfasst, das handelsüblich von Philips Electronic Instruments Co. (Mahwah, NJ) erhältlich ist. Das Diffraktometer wurde mit variablen Eingangs-

schlitzblenden, einem festen 0,2 Grad Empfangsschlitz, einem Graphit-Sekundärstrahl-Monochromator und einem Proportionaldetektor zum Registrieren der Streustrahlung ausgestattet. Eine abgedichtete Kupfer-Röntgenstrahlquelle wurde mit Generatoreinstellungen von 45 kV und 35 mA verwendet. Jede Probe wurde als eine Ethanol-Aufschlammung auf einem Glassubstrat hergestellt. Step-Scan Untersuchungen wurden von 5 bis 80 Grad (20) unter Verwendung eines 0,04 Grad Schritintervalls und einer Zählzeit von 4 Sekunden durchgeführt. Die Identifizierung der vorhandenen kristallinen Phasen wurde bewerkstelligt durch Vergleich (wie von H. P. Klug und L. E. Alexander in "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley & Sons, New York (1954) beschrieben) der beobachteten Diffraktionsmaxima mit den Mustern, die in der Pulver-Datenbank des International Centre for Diffraction Data (International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA) vorhanden sind.

IN DEN BEISPIELEN VERWENDETE ZWISCHENPRODUKTE

Peroxy-Titansäure

[0087] Eine 2-Liter Flasche wurde mit 848 g entionisiertem Wasser, 85 g 30 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid, handelsüblich erhältlich von Fisher Scientific (Pittsburgh, PA), und 32 g 0,33 M wässrigem Ammoniumhydroxid beschickt. Der gerührte Inhalt der Flasche wurde auf 10 °C in einem Kaltwasserbad abgekühlt und 35,6 g Titan-tetraisopropoxid, handelsüblich erhältlich von Gelest, Inc. (Tullytown, PA) wurde langsam über 3 Minuten hinzugefügt, was in einem orange-gelben Fällungsprodukt und der mäßigen Entwicklung von Gas resultierte. Die Aufschlammung wurde langsam auf Raumtemperatur über 6 Stunden erwärmen lassen, wobei während dieser Zeit das Fällungsprodukt vollständig abgebaut war, um eine gelbe, schüttbare Flüssigkeit zu ergeben, die aus Peroxy-Titansäure in Wasser zusammengesetzt war (die theoretische Ausbeute betrug 1 Gewichtsprozent TiO_2).

Antimon-Wasserstoffperoxid-Lösung

[0088] Eine 1-Liter Flasche wurde mit 469 g entionisiertem Wasser und 21 g 30 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid beschickt. Der gerührte Inhalt wurde in einem Eisbad auf 5 °C abgekühlt und 10,5 g Antimon-tri-n-butoxid wurde langsam über 3 Minuten hinzugefügt, was in einem weißen Fällungsprodukt resultierte. Die Aufschlammung wurde langsam auf Raumtemperatur über 6 Stunden erwärmen lassen, wobei während dieser Zeit das Fällungsprodukt vollständig abgebaut war, um eine klare, farblose Flüssigkeit zu ergeben (die theoretische Ausbeute betrug 1 Gewichtsprozent Sb_2O_5).

Herstellung von kolloidalem HSb(OH)_6

[0089] Eine 0,5-Liter Flasche wurde mit 297 g entionisiertem Wasser, 20 g AMBERLITE IR-120 (plus) Ionenaustauscherharz und 4,9 g Hexahydroxyantimonat beschickt. Die sich ergebende Aufschlammung wurde 14 Stunden mischen lassen und anschließend für 1 Stunde auf 65 °C erwärmt, um ein stabiles weißes Sol zu bilden. Das Sol wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein C-Grad Glasfritte filtriert, um ein wässriges weißes Kolloid von HSb(OH)_6 mit einem gemessenen pH-Wert von 3 zu ergeben (die theoretische Ausbeute betrug 1 Gewichtsprozent Sb_2O_5).

BEISPIEL 1-13 und VERGLEICHBSBEISPIELE A-C

[0090] Die Beispiele 1-13 und die Vergleichsbeispiele A-C wurden erstellt gemäß der folgenden allgemeinen Prozedur, mit Änderungen der Mengen der Inhaltsstoffe wie in Tabelle 1 angegeben, welche die Herstellung von einem wässrigen Kolloid beschreibt, das Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel enthält, die eine rutilartige kristalline Phase aufweisen.

[0091] Ein 2-Liter Druckreaktor, handelsüblich erhältlich von Pressure Products Industries, Inc. (Warminster, PA) wurde mit etwa 1200 g einer Mischung von Peroxy-Titansäure und kolloidalem HSb(OH)_6 in einem Gewichtsverhältnis, wie in Tabelle 1 angegeben, beschickt. Der Reaktor wurde für 3 Stunden auf 180 °C erhitzt. Der Reaktor wurde langsam über 12 Stunden auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das resultierende durchsichtige Kolloid wurde durch ein GF/B-Filter (Glasfaserfilter, 1.0 Mikrometer Porengröße) filtriert, handelsüblich erhältlich von Whatman, Inc. (Clifton, NJ).

[0092] Die Ergebnisse zeigen, dass Nanopartikel, die rutilartige Phasen aufweisen, von den Zusammensetzungen der Ti/Sb-Mischoxide erhalten wurden, die einen theoretischen Sb_2O_5 -Gehalt von größer als 25 Gewichtsprozent, aber niedriger als 100 Gewichtsprozent besitzen.

[0093] Die Beispiele 1-3 bilden nicht einen Teil der Erfindung, sie repräsentieren aber den Stand der Technik, der für das Verständnis der Erfindung nützlich ist.

TABELLE 1

Beispiel	Gewichts- Prozent Sb ₂ O ₃	Gewichts- Verhältnis von Sb/Ti	Pulver			Pulver			Gitter-Parameter				Dynamische Licht- Streuung ^f Partikelgröße in Lösung(nm)
			Röntgenstrahlbeugung			Röntgenstrahlbeugung			Anatas		Rutil		
			Relative Intensitäten			Kristallit-Größe (nm)							
			Anatas	Rutil	Sb ₂ O ₃ 4H ₂ O	Anatas	Rutil	Sb ₂ O ₃ 4H ₂ O	a	c	a	c	
Vergleichs beispiel A	0	0,00	100	2	0	19,5*	0,0	0,0	3,796	9,528	--	--	1.000
Vergleichs beispiel B	5	0,07	100	1	0	24,5	0,0	0,0	3,802	9,541	--	--	278
1	10	0,14	100	14	0	19,0	14,0	0,0	3,800	9,522	4,610	2,974	233
2	15	0,22	19	100	0	13,0	13,5	0,0	3,797	9,562	4,623	2,987	173
3	20	0,31	3	100	0	<5	12*	0,0	--	--	4,628	2,990	42*
4	25	0,42	0	100	0	0,0	10,5	0,0	--	--	4,633	2,997	51*
5	30	0,54	0	100	0	0,0	10,0	0,0	--	--	4,639	2,998	6
6	35	0,68	0	100	0	0,0	9,0	0,0	--	--	4,638	3,010	32
7	40	0,84	0	100	0	0,0	9,8*	0,0	--	--	4,649	2,997	30
8	45	1,03	0	100	0	0,0	10,0	0,0	--	--	4,657	3,012	3
9	50	1,26	0	100	0	0,0	10,3*	0,0	--	--	4,657	3,001	28
10	60	1,88	0	100	0	0,0	11,5	0,0	--	--	4,659	3,017	47
11	70	2,93	0	100	0	0,0	12,5	0,0	--	--	4,664	3,006	166
12	80	5,02	0	71	100	0,0	11,5	20,0	--	--	4,666	3,025	6
13	90	11,3	0	12	100	0,0	12,0	17,5	--	--	4,658	3,018	105
Vergleichs beispiel C	100	N/a	0	0	100	0,0	0,0	18,5	--	--	--	--	30

In Tabelle 1 bedeutet „*“, dass der Wert der zahlenmäßige Mittelwert von zwei getrennten Messungen ist.

BEISPIEL 14

[0094] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von einem wässrigen Kolloid aus Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln, die eine rutilartige kristalline Phase aufweisen.

[0095] Ein 2-Liter Druckreaktor wurde mit 1369 g Peroxy-Titansäure und 342 g kolloidalem HSb(OH)_6 beschickt (das Gewichtsverhältnis betrug 80 Anteile Titandioxid und 20 Anteile Antimonoxid). Der Reaktor wurde für 2 Stunden auf 180 °C erhitzt. Der Druck in dem Reaktor erreichte 300 Pfund pro Quadratzoll (2,07 Megapascal). Der Reaktor wurde schnell auf 75 °C durch Bepacken der Außenseite des Reaktors mit Trockeneis abgekühlt. Die Reaktion produzierte ein durchsichtiges Kolloid mit einer leichten blauen Farbschattierung und einer gemessenen Partikelgröße von 31,9 Nanometer mit einer Standardabweichung von 6,4 Nanometer. Ein Anteil (das heißt 5 mL) von dem Kolloid wurde in einem Ofen bei 100 °C getrocknet und das resultierende Pulver wurde durch XRD analysiert, welche einen rutilartigen Peak mit 100 Prozent relativer Intensität mit einer Kristallitgröße von 20,5 Nanometern zeigte und einen Anatas-Peak mit 49 Prozent relativer Intensität mit einer Kristallitgröße von 15,0 Nanometer. Es ergab sich kein Anhaltspunkt für eine getrennte Antimonoxid-Phase, dafür waren die beobachteten Diffraktionsmaxima von der rutilartigen Phase leicht von Rutil selbst verschoben, was darauf hinweist, dass die Antimonatome überall in dem Kristallgitter verteilt sind.

BEISPIEL 15

[0096] Dieses Beispiel zeigt die Verwendung eines gerührten Rohrreaktors zur Herstellung von Ti/Sb gemäß einer Ausführungsform von der Erfindung.

[0097] Kolloidales HSb(OH)_6 wurde zu Peroxy-Titansäure hinzugefügt, sodass ein berechnetes Gewichtsverhältnis von TiO_2 zu Sb_2O_5 von 80/20 erhalten wurde. Eine ausreichende Konzentration an Ammoniumhydroxid wurde zu der Mischung hinzugefügt, um den pH-Wert auf etwa 7 zu erhöhen, was den Vorläufer stabil machte und die Gelbildung verhinderte. Die Mischung bildete einen Peroxy-Zwischenkomplex, dem gestattet wurde, sich über 3 Stunden abzubauen, um eine klare orange Lösung von gemischten Metall-Peroxykomplex zu bilden (1 Prozent $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ nach Gewicht).

[0098] Die Mischung wurde in einen aus Edelstahl-316 bestehenden gerührten 2-Liter Rohrreaktor eingespritzt, der bei einer Heizgerätemperatur von 204 °C und einer Verweilzeit von 11,1 Minute betrieben wurde. Die Länge von dem STR betrug 60 Zoll und der innere Durchmesser betrug 2 Zoll, was ein L/D-Verhältnis von 30 ergibt. Der Durchsatz betrug 180 Gramm pro Minute und die Rührmotorgeschwindigkeit betrug 120 Umdrehungen pro Minute. Der Systemdruck betrug 300 Pfund pro Quadratzoll (2,1 Megapascal). Die Temperatur am Auslass von dem Reaktor betrug 190 °C.

[0099] Die Mischung wurde durch den Reaktor unter Verwendung einer Membranpumpe (Modell Nr. EK-1) gepumpt, handelsüblich erhältlich von American Lewa, Inc. (Holliston, MA), die einen Pulsdämpfer aufweist, bestehend aus einem luftgefüllten Hohlraum, der aus einem 10 Zoll langen, am Ende mit einem Deckel verschlossenen Edelstahlrohr mit 1/2-Zoll äußerem Durchmesser hergestellt wurde, und ein Absperrventil, angeordnet wie in [Fig. 3](#) dargestellt, das sich angrenzend zwischen der Pumpe und dem Einlass zu dem STR befindet. Die Auslass-Mischung von dem STR wurde unverzüglich durch einen Wärmetauscher geführt, um die Mischung schnell auf etwa 75-80 °C abzukühlen. Die Partikelgröße von der resultierenden kolloidalen Dispersion wurde unter Verwendung eines CHDF 2000 Partikelanalysators, bezogen von Matec Applied Sciences, Inc. (Northborough, MA), bestimmt. Die gewichtete Durchschnittsgröße der Partikel betrug 123 Nanometer.

[0100] Diese Dispersion wurde unter Verwendung von einer CARR POWERFUGE PILOT Zentrifuge, erhältlich von Kendro Laboratory Products (Franklin, MA), mittels einer Geschwindigkeitseinstellung von 10 (übereinstimmend mit einer Beschleunigungskraft von 20.308) zentrifugiert, was in einer durchsichtigen kolloidalen Dispersion von Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln resultiert, die eine rutilartige kristalline Phase haben und eine gewichtete Durchschnittsgröße der Partikel von 64 Nanometer und eine enge Größenverteilung aufweisen.

BEISPIEL 16

[0101] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von einem Kompositgegenstand, wobei kolloidale, oberflächenmodifizierte Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel eingesetzt werden, die eine rutilartige kristalline Phase aufweisen.

[0102] Ein 8-Unzen (237 Milliliter) Glasgefäß wurde mit 100 Gramm Antimon-dotiertem Titanoxid-Kolloid (her-

gestellt wie in Beispiel 3) und 600 Milligramm SILQUEST A1230 (einem Silan-Kopplungsreagenz, handelsüblich erhältlich von Witco Corp. in Endicott, NY) beschickt. Das durchsichtige Kolloid wurde für 16 Stunden in einen Ofen bei 80 °C gestellt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Kolloid wurde in eine Flasche überführt und unter Einsetzen eines Rotationsverdampfers auf 3 Gramm reduziert. Es wurde 1-Methoxy-2-Propanol (18 Gramm, handelsüblich erhältlich von Aldrich in Milwaukee, WI) zu dem Kolloid hinzugefügt und die Mischung unter Einsetzen eines Rotationsverdampfers auf 7 Gramm reduziert. 1-Methoxy-2-Propanol (12 Gramm) wurden zu dem Kolloid hinzugefügt und die Mischung unter Einsetzen eines Rotationsverdampfers reduziert, um ein endgültiges Kolloid mit 8,1 Gewichtsprozent Metalloxid zu ergeben.

[0103] Dieses Kolloid wurde gemischt mit 1,85 Gramm einer Mischung aus 30 Gewichtsprozent SR 295 (Handelsbezeichnung für Pentaerythritol-tetraacrylat), 30 Gewichtsprozent SR 506 (Handelsbezeichnung für Isobornylacrylat) und 40 Gewichtsprozent SR 238 (Handelsbezeichnung für 1,6-Hexandiol-diacrylat), alle handelsüblich erhältlich von Sartomer Company, Inc. (Exton, PA). Tris(N-nitroso-N-phenylhydroxyl-ammato)aluminium (2 Milligramm), erhältlich von First Chemical Corp. (Pascagoula, MS), wurde zu der Mischung hinzugefügt, welche dann unter Einsetzen eines Rotationsverdampfers auf 3,83 Gramm eingeengt wurde. Die thermogravimetrische Analyse von dem Harz zeigte 22,65 % anorganische Feststoffe in dem Harz an.

[0104] Der flüssige Photoinitiator 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid, handelsüblich erhältlich von BASF Corp. (Mount Olive, NJ) unter der Handelsbezeichnung LUCIRIN LR 8893, wurde mit 1 Prozent zu dem Harz hinzugefügt, das dann bei einer Stärke von 0,5 Millimeter auf eine 0,125 Zoll (3,175 mm) Polymethylacrylat-Folie mit dem „bar-coating“-Verfahren aufgetragen wurde.

[0105] Die beschichtete Probe wurde gehärtet durch Hindurchziehen der beschichteten Probe durch einen Fusion UV Systems UV-Prozessor (VPS-6 Stromversorgung, EPIQ 6000 Irradiator, bezogen von Fusion UV Systems, Corp. (Rockville, MD)), der mit einer „D“-Lampe bei Nennleistung (600 W/in) und bei einer Maschinengeschwindigkeit von 40 Fuß pro Minute (12,2 Meter pro Minute) betrieben wurde.

[0106] Die resultierende ausgehärtete beschichtete Folie hatte einen gemessenen Brechungsindex von 1,569.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, aufweisend mehrere Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel in Form einer wässrigen kolloidalen Dispersion, wobei die Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel eine rutilartige kristalline Phase aufweisen, und wobei das Gewichtsverhältnis von Antimon zu Titan in den Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln im Bereich von mindestens 0,42 bis zu und einschließlich 11,30 liegt.

2. Zusammensetzung, aufweisend agglomerierte Nanopartikel, wobei die agglomerierten Nanopartikel Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel aufweisen, die eine rutilartige kristalline Phase aufweisen, und wobei das Gewichtsverhältnis von Antimon zu Titan in den Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln im Bereich von mindestens 0,42 bis zu und einschließlich 11,30 liegt.

3. Nanokompositvorläufer, aufweisend mehrere Nanopartikel, die in einem organischen Bindemittelvorläufer homogen dispergiert sind, wobei die Nanopartikel Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel aufweisen, die eine rutilartige kristalline Phase enthalten, und wobei das Gewichtsverhältnis von Antimon zu Titan in den Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln im Bereich von mindestens 0,42 bis zu und einschließlich 11,30 liegt.

4. Nanokompositvorläufer nach Anspruch 3, wobei der Bindemittelvorläufer ein polymerisierbares Material aufweist.

5. Nanokomposit, aufweisend mehrere Nanopartikel, die in einem organischen Bindemittel dispergiert sind, wobei die Nanopartikel Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel aufweisen, die eine rutilartige kristalline Phase enthalten, und wobei das Gewichtsverhältnis von Antimon zu Titan in den Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln im Bereich von mindestens 0,42 bis zu und einschließlich 11,30 liegt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, Zusammensetzung nach Anspruch 2, Nanokompositvorläufer nach Anspruch 3 oder Nanokomposit nach Anspruch 5, wobei der gesamte durchschnittliche Gehalt an rutilartiger kristalliner Phase der Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel mindestens 20 Gew.-% beträgt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, Zusammensetzung nach Anspruch 2, Nanokompositvorläufer

nach Anspruch 4 oder Nanokomposit nach Anspruch 5, wobei der gesamte durchschnittliche Gehalt an rutilartiger kristalliner Phase der Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikel mindestens 40 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen kolloidalen Dispersion von Ti/Sb-Mischoxid-Nanopartikeln, aufweisend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines wässrigen Titandioxid-Vorläufers;
- b) Bereitstellen eines wässrigen Antimonoxidvorläufers;
- c) Kombinieren beider wässriger Vorläufer unter Mischen; und
- d) hydrothermales Verarbeiten der Mischung;

wobei das Gewichtsverhältnis von Antimon zu Titan im Bereich von mindestens 0,42 bis zu und einschließlich 11,30 liegt, und wobei die Partikel eine rutilartige kristalline Phase haben.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die hydrothermale Verarbeitung das Leiten der Mischung durch einen gerührten Rohrreaktor aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 8, ferner aufweisend den Schritt des Zentrifugierens der hydrothermal verarbeiteten Mischung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

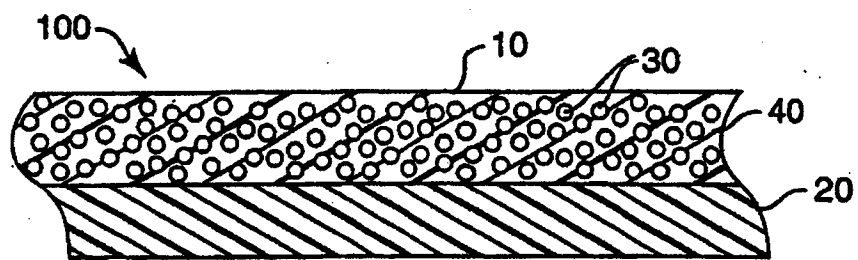


FIG. 1

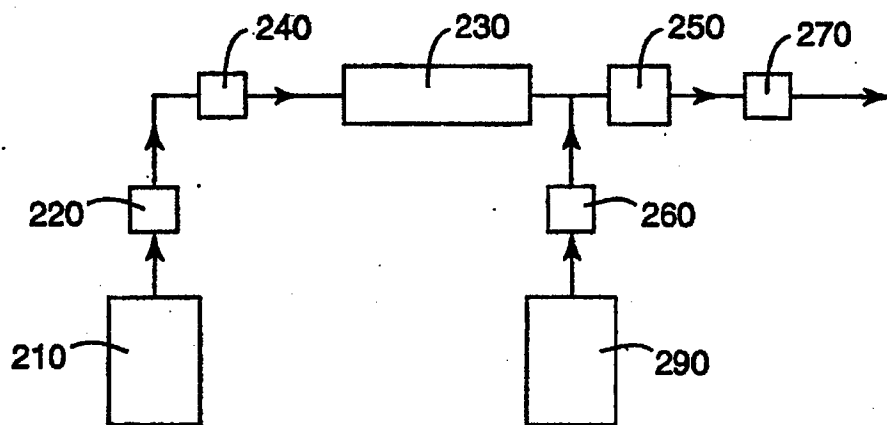


FIG. 2

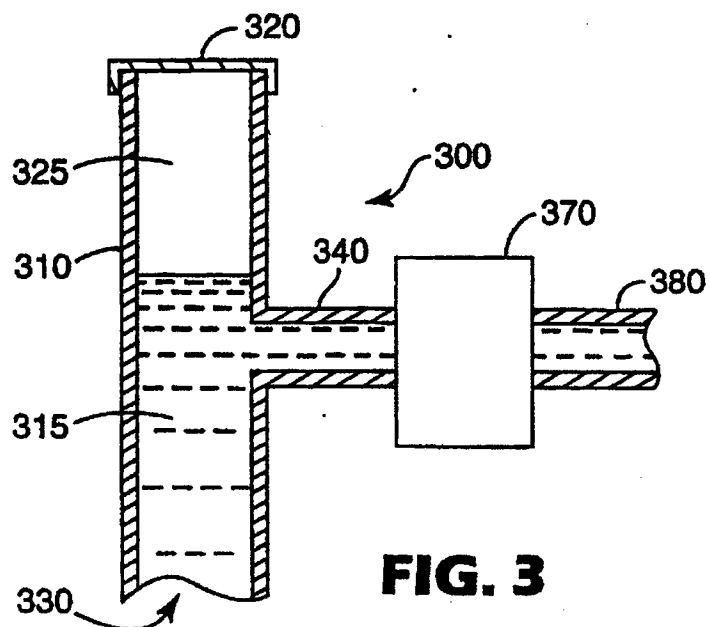


FIG. 3