

(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
17. Januar 2008 (17.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/006566 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/006159

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2007 (11.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 032 755.1 14. Juli 2006 (14.07.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOCKMEYER, Matthias** [DE/DE]; St. Benediktstrasse 2 1/2, 97072 Würzburg (DE). **HERBIG, Bettina** [DE/DE]; Waldstrasse 16, 97534 Waigolshausen (DE). **LÖBMANN, Peer** [DE/DE]; Stegerwaldstrasse 12b, 97074 Würzburg (DE).

(74) Anwalt: **ALBRECHT, Thomas**; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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: STABLE SUSPENSIONS OF CRYSTALLINE TiO_2 PARTICLES OF HYDROTHERMALLY TREATED SOL GEL PRECURSOR POWDERS

(54) Bezeichnung: STABILE SUSPENSIONEN VON KRISTALLINEN TiO_2 -PARTIKELN AUS HYDROTHERMAL BEHANDELTEN SOL-GEL-VORSTUFENPULVERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing stable suspensions of finely dispersed colloid-disperse crystalline titanium dioxide particles, comprising the hydrothermal treatment of aqueous molecularly disperse sol gel solutions that have been produced from amorphous water-soluble precursor powders. The suspensions thus obtained can be used, inter alia, to produce thin transparent crystalline layers.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Suspensionen von fein dispergierten kolloiddispersen kristallinen Titandioxid-Partikeln, umfassend die hydrothermale Behandlung von wässrigen molekulardispersen Sol-Gel-Lösungen, die aus amorphen wasserlöslichen Vorstufenpulvern hergestellt worden sind. Die so erhaltenen Suspensionen können u.a. zur Herstellung von dünnen transparenten kristallinen Schichten verwendet werden.

WO 2008/006566 A2

Stabile Suspensionen von kristallinen TiO₂-Partikeln aus hydrothermal
behandelten Sol-Gel-Vorstufenpulvern

5

Die Erfindung betrifft die Herstellung von stabilen Suspensionen von kristallinen Titandioxid-Partikeln, welche in fein dispergierter bzw. kolloiddisperser Form in der Suspension enthalten sind. Die Suspensionen können sowohl zur Herstellung von porösen Schichten als auch als Ausgangsmaterial zur Einbringung von
10 fein dispergierten Titandioxid-Nanopartikeln in Werkstoffe eingesetzt werden.

Kristalline kolloiddisperse Systeme sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise bei Lei Ge et al. in Key Engineering Materials, 2005, Vol. 280-283, S. 809-812 beschrieben. Handelsübliche Produkte sind beispielsweise „P25“
15 der Degussa AG und „XXS 100“ der Sachtleben Chemie GmbH.

Sie können auch zur Herstellung von Anatasschichten verwendet werden, allerdings sind sie aufgrund der sauren Stabilisierung und/oder ihres Herstellungsprozesses nur bedingt mit amorphen Sol-Gel-Vorstufen mischbar, um stabile Beschichtungslösungen zu erhalten.

20 Die hydrothermale Behandlung von Sol-Gel-Lösungen in Wasser (z.B. TiCl₄, TiOR₄) ist zwar bekannt, resultiert aber, soweit bekannt, nicht in stabilen kolloiddispersen Lösungen. Vorstufen mit Chelatliganden werden nicht eingesetzt. Daher ist ein Herstellungsverfahren von stabilen kristallinen kolloiddispersen TiO₂-Lösungen über die hydrothermale Behandlung von mit Komplexbildnern,
25 wie z.B. Acetylaceton, stabilisierten Sol-Gel-Vorstufenpulvern nicht bekannt.

Zahlreiche amorphe Sol-Gel-Vorstufen sind für die Herstellung von Anatasschichten bekannt. Dabei zeigen diese Schichten bei gleicher Transparenz einen nur relativ geringen Grad an Porosität (5 – 20 %). Nicht selten muss bei

-2-

diesen Schichten aber aufgrund einer Art umschließender Sinterhaut auf der Schicht zwischen offener und geschlossener Porosität unterschieden werden. Über makromolekulare Additive wie Polyethylenglykol (PEG) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann zwar die Porosität dieser Schichten deutlich erhöht werden, 5 allerdings ist diese Art von Porosität nur auf Risse im μm -Bereich in den Schichten zurückzuführen und nicht auf eine definierte Porenstruktur im Nanometerbereich. Auch führen diese Risse zu einer deutlichen Reduzierung in der optischen Qualität der Schichten, sie werden opak bzw. trüb.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Suspension zur Beschichtung 10 von Substraten bereitzustellen, mit der die vorgenannten Probleme vermieden werden können. Insbesondere soll durch die Suspension die Herstellung von dünnen transparenten, kristallinen Schichten mit einer großen Oberfläche, Porosität und Kratzfestigkeit insbesondere auf Substraten wie Glas, Keramiken und Metallen ermöglicht werden.

15 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Substraten, welche photokatalytisch aktive Schichten aufweisen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, Dispersionen kristalliner TiO_2 -Partikel herzustellen, die sich mit amorphen Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien ohne Präzipitation mischen lassen.

20 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Substraten mit hydrophilen Schichten, die leicht zu reinigen sein sollen und nicht beschlagen, d.h. so genannte „easy to clean“- und „antifogging“-Eigenschaften aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Substraten mit Schichten, die partikelabweisenden Eigenschaften wie z.B. staubabweisend, 25 rußabweisend, aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Beschichtung von thermisch empfindlichen Materialien. Ebenfalls bereitgestellt

werden sollen Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften, wie sie z.B. in Klimaanlage im Automobilbereich zur Anwendung kommen.

Schließlich soll die Suspension auch zur Beschichtung von Kunststoffen dienen und als Ausgangsmaterial zum Einbringen von fein dispergierten Titandioxid-
5 Partikeln in andere Werkstoffe verwendbar sein.

Diese Aufgaben werden gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Suspensionen kolloid-dispersen kristallinen Titandioxid-Partikeln, umfassend die hydrothermale Behandlung von wässrigen molekulardispersen Sol-Gel-Lösungen, die aus amor-
10 phen wasserlöslichen Vorstufenpulvern hergestellt worden sind.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspensionen sind langzeitstabil, d.h. über einen Zeitraum von mindestens einem halben Jahr verwendbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen kolloiddispersen Suspensionen erfolgt
15 über die hydrothermale Behandlung von wässrigen molekulardispersen Sol-Gel-Lösungen, wobei hierunter die Kristallisation der Titandioxid-Partikel aus hoch erhitzten wässrigen Lösungen (Hydrothermalsynthese) verstanden wird, d.h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Lösung weist eine Temperatur oberhalb des Siedepunkts von Wasser bei Normaldruck auf. Ent-
20 sprechend bedingt die hydrothermale Behandlung die Verwendung von Druckgefäßen (Autoklaven).

Dabei wird zunächst das Vorstufenpulver in einer Menge von ≤ 20 Gew.% bezogen auf TiO_2 in Wasser oder einem wässrigen Lösungsmittel gelöst.

Geeignete wässrige Lösungsmittel sind Gemische aus Wasser und einem or-
25 ganischen Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Diolen, Diolethern und Aminen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die hydrothermale Behandlung üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 120 – 250 °C durchgeführt. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 160 – 180 °C.

Die Behandlungsdauer beträgt im Allgemeinen 1 – 48 h und vorzugsweise 12 – 16 h.

Der Druck stellt sich im oben angegebenen Temperaturbereich automatisch auf ca. 5 bar ein.

Zweckmäßigerweise wird das nach der hydrothermalen Behandlung erhaltene Produkt in einem Medium, ausgewählt aus Ethanol aufgenommen und filtriert. Hierzu kann beispielsweise eine Druckfiltrationsapparatur mit einer Porengröße im Bereich von 1 µm verwendet werden.

Als amorphes wasserlösliches Vorstufenpulver eignet sich zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere ein Vorstufenpulver wie es in der europäischen Patentanmeldung EP 1 045 815 A1 beschrieben ist. Dieses wird hergestellt durch

- (a) Umsetzung eines Titanalkoholats der allgemeinen Formel $Ti(OR)_4$, in der die Reste R gleich oder verschieden sind und geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Carbonyl- und/oder Ester- und/oder Carboxylfunktionen aufweisen, mit einer oder mehreren polaren Verbindungen mit komplexierenden, chelatisierenden Eigenschaften,
- (b) Erhitzen der Lösung,
- (c) Versetzen der Lösung mit Wasser, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators (z.B. Carbonsäuren, p-Toluolsulfonsäure),
- (d) Einengen der Lösung bis zum Erhalten eines Pulvers.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Titanalkoholat vorgelegt und die polare Verbindung zugegeben (vorzugsweise zugetropft).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens werden Titanalkoholate der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$ eingesetzt, in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht. Des Weiteren ist es bevorzugt, wenn sich einer oder mehrere Reste OR der vorgenannten Formel von Oxoestern, β -Diketonen, Carbonsäuren, Ketocarbonsäuren oder Ketoalkoholen ableiten. Besonders bevorzugt ist es, wenn sich der Rest OR von Acetylaceton ableitet. Beispiele für geeignete Titanalkoholate sind

5 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$, $\text{Ti}(\text{On-Pr})_4$ und $\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{Oi-Pr})_2$.

10

Als polare, komplexierende und chelatisierende Verbindung werden vorzugsweise Diketone, β -Ketoester, Glykoether, Diole, mehrwertige Alkohole, Aminoalkohole, Glycerin, Hydroxydiole, Aminothiole, Dithiole, Diamine oder Mischungen derselben eingesetzt.

15 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Diketonen, insbesondere von 1,3-Diketonen, wie Acetylaceton.

Die polare komplexierende und chelatisierende Verbindung wird in einer Menge von 0,5 bis 20 mol/mol, vorzugsweise 0,5 bis 3 mol/mol, bezogen auf das verwendete Titanalkoholat eingesetzt.

20 Nach der Umsetzung des Titanalkoholats mit der polaren komplexierenden und chelatisierenden Verbindung wird die erhaltene Lösung auf eine Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise auf 80 bis 100 °C über einen Zeitraum bis zu 24 Stunden, vorzugsweise über einen Zeitraum von 0,5 bis 2 Stunden, erhitzt.

25 Anschließend versetzt man die Lösung mit einer Menge von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 mol H_2O pro Mol Titanalkoholat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators (H_3O^+ , OH^-) bzw. verdünnten anorganischen oder organischen Säuren oder Laugen, wie HNO_3 , HCl , p-Toluolsulfonsäure, Carbonsäu-

ren, NaOH oder NH_3 , bzw. verdünnten Lösungen von Metallsalzen, wie NaBF_4 , und engt das Gemisch vorzugsweise unter reduziertem Druck ein. Dabei wird ein pulverförmiger Feststoff erhalten, der einen Titanoxidgehalt von 30 bis 60 Gew.-% aufweist.

- 5 Das Pulver ist unbegrenzt in einem geschlossenen Gefäß lagerfähig.

Wie bereits erwähnt, kann dieses Pulver dann in Wasser oder wässrigen Lösungsmitteln zur Herstellung einer wässrigen molekulardispersen Sol-Gel-Lösung gelöst werden. Diese wird dann, wie voranstehend beschrieben, einer hydrothermalen Behandlung unterzogen.

- 10 Die Partikelgröße bzw. Agglomeratgröße der dadurch erhaltenen kolloiddispersen erfindungsgemäßen Lösungen kann dabei durch den pH-Wert gesteuert werden, der bei der Hydrolyse zur Herstellung des amorphen wasserlöslichen Vorstufenpulvers eingestellt wird. Unter gleichen Bedingungen liefern niedrige pH-Werte dabei geringere Partikel- bzw. Agglomeratgrößen.
- 15 Des Weiteren ist die Partikelgröße bzw. Agglomeratgröße abhängig von der Wahl und Konzentration des Reagenzes zur sauren Hydrolyse bei der Vorstufenpulversynthese.

- Schließlich hat auch das Verhältnis von Titanalkoholat zu Komplexbildner und Wasser einen Einfluss auf die Partikelgröße bzw. Agglomeratgröße der kolloid-
- 20 dispersen erfindungsgemäßen Lösungen.

- Des Weiteren können den Sol-Gel-Lösungen, die aus den amorphen wasserlöslichen Vorstufenpulvern hergestellt werden, kationische Tenside wie beispielsweise CTAB und neutrale Tenside (Blockcopolymere) zugesetzt werden. Solche Tenside können in einer Menge von ≤ 10 Gew.-% hinzugesetzt werden
- 25 und beeinträchtigen die Stabilität der wässrigen Vorstufenpulverlösungen nicht. Der Zusatz von Tensiden bewirkt eine Mizellenbildung, über die eine Strukturierung der Titandioxid-Partikel während der hydrothermalen Behandlung möglich ist.

Die verwendeten amorphen wasserlöslichen Vorstufenpulver können Dotierungen in einer Menge von ≤ 10 mol%, bezogen auf TiO_2 , enthalten. Die Dotierung kann entweder nach der Umsetzung des Titanalkoholats mit der polaren komplexierenden und chelatisierenden Verbindung oder dem Medium für die hydrothermale Behandlung zugegeben werden. Beispiele für geeignete Dotierungen sind Fe, Mo, Ru, Os, Re, V, Rh, Nd, Pd, Pt, Sn, W, Sb, Ag und Co. Diese können in Form ihrer Salze dem Syntheseansatz bzw. dem Medium in entsprechender Stöchiometrie zugegeben werden.

Nach der hydrothermalen Behandlung werden die erfindungsgemäßen Suspensionen von Titandioxid-Partikeln erhalten, die noch etwa 10 – 15 % funktionelle organische Gruppen enthalten, die aus den zur Synthese der Vorstufenpulver eingesetzten Titanalkoholaten herrühren. Diese organischen Bestandteile zersetzen sich erst bei einer Pyrolysetemperatur von etwa 300°C.

Die durch das voranstehend beschriebene Verfahren hergestellten Suspensionen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, können sowohl zur Herstellung von porösen Schichten als auch als Ausgangsmaterial für das Einbringen von fein dispergierten Titandioxid-Nanopartikeln in Werkstoffe eingesetzt werden. Die Herstellung von porösen Schichten erfolgt beispielsweise durch Eintauchen der zu beschichtenden Substrate in die erfindungsgemäßen Suspensionen (und anschließendes Trocknen des tauchbeschichteten Substrats), wobei über den gesamten Temperaturbereich 100 – 1700 °C rissfreie Schichten mit Schichtdicken von 100 - 500 nm erhalten werden. Die Porosität dieser Schichten (bestimmt nach Lorentz) von etwa 35 – 40 % bleibt dabei bis 600 °C konstant. Bis 600 °C liegt das Titandioxid als reines Anatase vor, d.h. es tritt dabei keine Phasenumwandlung auf. Die Kristallitgröße (nach Debye-Scherrer) steigt dabei von 11 nm bei Raumtemperatur auf 16 nm bei 600°C.

Durch Zugabe von amorphen molekulardispersen Partikeln zu der kolloid-disperse Titandioxid-Partikel enthaltenden erfindungsgemäßen Lösung lassen

sich Schichten mit definierten Porositäten und definierten Porenradien einstellen.

Solche amorphe molekulardisperse Partikel bestehen beispielsweise aus TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Perowskiten, Pyrochlorverbindungen und weiteren oxidischen Verbindungen, deren Herstellung in „Nanoparticles: From Theory to Application. Edited by Günter Schmid, 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim“ beschrieben wird. Sie werden der erfindungsgemäßen Suspension in Mengen von 1 – 99 % zugesetzt, so dass Porositäten im Bereich von 5 – 50 % Restporosität und Porenradien im Bereich von 20 nm bis 1 nm erhalten werden können.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Suspension ist der Umstand, dass die Ausgangsverbindungen kommerziell verfügbar und nicht giftig sind. Die Reaktionen verlaufen in einem einzigen Gefäß und das in der EP 1 045 815 A1 beschriebene Sol-Gel-Vorstufenpulver – wie es in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann – ist unbegrenzt an Luft lagerfähig.

Ebenso langzeitstabil sind die daraus hergestellten erfindungsgemäßen kolloiddispersen Suspensionen bzw. Lösungen bzw. die Mischungen aus molekulardispersen und kolloiddispersen Partikeln.

Aus ihnen sind mittels Tauchbeschichtung defektfreie Schichten von hoher optischer Homogenität und gleichbleibender Qualität herstellbar. Die Lösungen bieten den Vorteil, gezielt die Mikrostruktur wie Porenvolumen, Porenradien und innere Oberfläche von dünnen TiO_2 -Schichten einstellen zu können. Hierdurch bieten sie im Gegensatz zum heutigen technischen Stand die Möglichkeit, für zahlreiche Anwendungen die Schichteigenschaften gezielt anpassen zu können.

Durch die Mischbarkeit mit molekulardispersen amorphen Sol-Gel-Vorstufen lassen sich weiterhin nicht nur mikrostrukturelle Eigenschaften anpassen, son-

dem es kann auch gezielt die Kratzfestigkeit von porösen TiO_2 -Schichten deutlich erhöht werden bei gleichzeitig nur geringem Verlust an Porosität.

Durch die bereits kristallin vorliegenden Partikel können kristalline Schichten mit vergleichsweise niedrigen Sintertemperaturen im Gegensatz zu klassischen

5 Sol-Gel-Beschichtungen hergestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Vorliegen von fein dispergierten Titandioxid-Partikeln in der erfindungsgemäßen Suspension die folgenden technischen Anwendungen eröffnet:

- 10 (i) Herstellung von dünnen transparenten, kristallinen Schichten mit einer großen Oberfläche, Porosität und Kratzfestigkeit auf Glas, Keramiken und Metallen.
- (ii) Herstellung von photokatalytisch aktiven Schichten.
- (iii) Herstellung von hydrophilen Schichten mit „easy to clean“- und „anti-fogging“-Eigenschaften.
- 15 (iv) Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften, z.B. Klimaanlage im Automobilbereich.
- (v) Beschichtung von Kunststoffen.
- (vi) Beschichtung von anderen thermisch empfindlichen Materialien.
- (vii) Ausgangsmaterial für fein dispergierte Nanopartikel zum Einbringen in andere Werkstoffklassen, z.B. Kunststoffe, um den Brechungsindex zu erhöhen.
- 20 (viii) Beschichtungen mit „self-cleaning“ Eigenschaften
- (ix) Beschichtungen mit „partikelabweisenden Eigenschaften (z.B. staubabweisend, rußabweisend)

Die Erfindung wird durch das nachstehende Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Beispiel:

Vorstufenpulversynthese:

- 5 In einem 2-l-Rundkolben werden 1,5 mol Titantetraethylat vorgelegt und anschließend unter Rühren 1 mol Acetylaceton über einen Tropftrichter hinzuge-
tropft. Die Lösung wird eine Stunde rühren gelassen und mit 5 mol Wasser, in
dem 0,1 mol p-Toluolsulfonsäure gelöst sind, hydrolysiert. Alle flüchtigen Be-
standteile werden anschließend am Rotationsverdampfer bei 80 °C Badtempe-
10 ratur entfernt. Typische Oxidgehalte liegen bei ~ 57 Gew.-%.

Hydrothermale Behandlung:

- In einem 500-ml-Schraubdeckelglas wird ein 12-Masse-%-TiO₂-Sol ausgehend
vom vorherbeschriebenen wasserlöslichen Titandioxidvorstufenpulver herge-
stellt. Hierzu werden 109,1 g des Vorstufenpulver (55 Gew.-%) auf 390,9 g
15 Wasser eingewogen und anschließend 24 h heftig gerührt. Nachdem eine klare
rote Lösung entstanden ist, werden von dieser Lösung 400 g in ein 500-ml-
Teflongefäß überführt und anschließend in einer Metallbombe verschlossen, für
16 h bei 160 °C hydrothermal behandelt. Das resultierende Gel wird anschlie-
ßend in 400 g Ethanol aufgenommen und mittels einer Druckfiltrationsapparatur
20 (1 µm) filtriert.

- Mit der so hergestellten erfindungsgemäßen 6-Gew.-%igen Lösung können nun
200 nm dicke, poröse Schichten mittels Tauchbeschichtung (Ziehgeschwindig-
keit: 10 cm/min) hergestellt werden. Werden die Nassfilme bei 600°C für zehn
Minuten ausgelagert, so können photokatalytisch aktive Titandioxidschichten
25 mit einer Porosität von ~ 40 % und einer Oberfläche von ~ 70 m²/g erhalten
werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von stabilen Suspensionen von fein dispergier-
ten kolloiddispersen kristallinen Titandioxid-Partikeln, umfassend die hyd-
rothermale Behandlung von wässrigen molekulardispersen Sol-Gel-
5 Lösungen, die aus amorphen wasserlöslichen Vorstufenpulvern hergestellt
worden sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die mo-
lekulardisperse Sol-Gel-Lösung herstellt, indem das Vorstufenpulver in ei-
10 ner Menge von ≤ 20 Gew.% bezogen auf TiO_2 in Wasser oder in einem
wässrigen Lösungsmittel löst.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verwen-
deten amorphen wasserlöslichen Vorstufenpulver Dotierungen in einer
Menge von ≤ 10 mol% bezogen auf TiO_2 enthalten.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als
wässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und einem organischen
Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Di-
olen, Diolethern und Aminen, verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lö-
20 sungsmittel ein Gemisch aus Propandiol, Trietholamin und Wasser ver-
wendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die hyd-
rothermale Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von $120 - 250$ °C
durchführt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die hyd-
rothermale Behandlung über eine Zeit im Bereich von $1 - 48$ h durchführt.

-12-

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrothermale Behandlung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar durchführt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach der hydrothermalen Behandlung erhaltene Produkt in einem Medium, ausgewählt aus Ethanol aufnimmt und filtriert.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Medium für die hydrothermale Behandlung Dotierungen in der Menge von ≤ 10 mol% bezogen auf TiO_2 zusetzt.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als amorphes wasserlösliches Vorstufenpulver ein Pulver verwendet, das erhältlich ist durch
- 15 (a) Umsetzung eines Titanalkoholats der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$, in der die Reste R gleich oder verschieden sind und geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Carbonyl- und/oder Ester- und/oder Carboxylfunktionen aufweisen, mit einer oder mehreren polaren Verbindungen mit komplexierenden, chelatisierenden Eigenschaften,
- 20 (b) Erhitzen der Lösung,
- (c) Versetzen der Lösung mit Wasser, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators (z.B. Carbonsäuren, p-Toluolsulfonsäure),
- (d) Einengen der Lösung bis zum Erhalten eines Pulvers.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Titanalkoholat vorgelegt und die polare Verbindung zugegeben wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als polare Verbindung mit komplexierenden, chelatisierenden Eigenschaften Diketone, β -Ketoester, Acetylaceton, Glykolether, Diole, mehrwertige Alkohole, Aminoalkohole, Glycerin, Hydroxydiole, Aminothiole, Dithiole, Diamine, Carbonsäuren oder Mischungen derselben verwendet.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als polare Verbindung mit komplexierenden, chelatisierenden Eigenschaften Acetylaceton verwendet.
15. Stabile Suspension von kristallinen Titandioxid-Partikeln, erhältlich durch das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14.
16. Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension die Partikel in einer Menge von 1 – 15 Gew.% enthält.
17. Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Suspensionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Carbonsäuren und weiteren polaren und apolaren Lösungsmitteln.
18. Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikelgröße der Titandioxid-Partikel im Bereich von 4 – 20 nm liegt.
19. Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Agglomerate aus den Titandioxid-Partikeln im Bereich von 5 – 150 nm liegt.
20. Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Titandioxid-Partikel funktionelle organische Gruppen in einer Menge von 5 – 15 Gew.% aufweisen.
21. Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin amorphe molekulardisperse Partikel enthalten können.

22. Verwendung der Suspension nach den Ansprüchen 15 bis 20 zur Herstellung von dünnen transparenten kristallinen Schichten auf einem Substrat.
23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Glas-, Keramik-,
5 Metall- und Kunststoffsubstraten.
24. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat thermisch empfindlich ist.
25. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht photokatalytisch aktiv ist oder antimikrobielle Eigenschaften aufweist oder als hydrophile Schicht ausgestaltet ist, die „easy to clean“- und
10 „antifogging“-Eigenschaften aufweist.
26. Verwendung der Suspension nach den Ansprüchen 15 bis 21 zur Herstellung von porösen Titandioxidschichten als selbst-reinigende Schichten.
27. Verwendung der Suspension nach den Ansprüchen 15 bis 21 zur Herstellung von porösen Titandioxidschichten als schmutzabweisende Schichten.
15
28. Verwendung der Suspension nach den Ansprüchen 15 bis 21 als Ausgangsmaterial für das Einbringen von Titandioxid-Partikeln in Werkstoffe.