



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 005 165 A1 2007.08.09**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 005 165.3**

(22) Anmeldetag: **04.02.2006**

(43) Offenlegungstag: **09.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B82B 1/00 (2006.01)**

B82B 3/00 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

(71) Anmelder:
Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
**Gürtler, Christoph, Dr., 50676 Köln, DE; Alves
Rodrigues, Paula Cristina, Dr., 40593 Düsseldorf,
DE; Nennemann, Arno, Dr., 51469 Bergisch
Gladbach, DE; Krueger, Lars, 51373 Leverkusen,
DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Lithium-Molybdat-Nanopartikeln**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Molybdat-Nanopartikel, ein Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln durch Um- oder Rekristallisation sowie deren Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Molybdat-Nanopartikel, ein Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln durch Um- oder Rekristallisation sowie deren Verwendung.

[0002] Molybdate, insbesondere Lithium-Molybdat, besitzen großes Interesse als Katalysatoren für die Beschleunigung der Reaktion von wässrigen 2K-PUR Anwendungen, da sie zur Reaktionsbeschleunigung beitragen, jedoch die Topfzeit des Systems nicht beeinträchtigen.

[0003] Alkalimetallmolybdate sind wasserlöslich, so dass sie daher typischerweise direkt in die wässrigen 2K-PUR Formulierungen eingebracht werden können. Eine direkte Einarbeitung in eine wasserfreie Komponente oder Zusammensetzung wie beispielsweise die Isocyanatkomponente, ist nicht so ohne weiteres möglich, da die Alkalimetallmolybdate normalerweise grobkristallin und nicht oder kaum in dem organischen Medium löslich sind und somit eine homogene Einarbeitbarkeit nicht gegeben ist. Zudem würden die freien NCO-Gruppen mit dem Wasser einer wässrigen Molybdatlösung reagieren, was ebenfalls unerwünscht ist.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Molybdat-Partikel bereitzustellen, die sich homogen in organischen Medien formulieren lassen, um eine direkte Einarbeitung in wasserfreie Lackbindemittel oder -vernetzer zu ermöglichen.

[0005] Dies wurde nun durch nanopartikulär dispergierbare Molybdatpartikel gelöst, welche eine mittlere Teilchengröße von weniger als 500 nm, aufweisen. Diese sind durch ein spezielles Herstellungsverfahren erhältlich.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind nanopartikulär dispergierbare Partikel wasserlöslicher Verbindungen mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 150 nm, besonders bevorzugt 2 bis 60 nm.

[0007] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Teilchengrößen wurden entsprechend Khrenov et al. (2005, Macromolecular Chemistry and Physics 206, S. 96ff) mittels dynamischer Lichtstreuung in Teilchenzahlgewichtung gemessen.

[0008] Wasserlösliche Verbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel können alle dem Fachmann bekannten anorganischen oder organischen Verbindungen sein, die eine Löslichkeit in Wasser aufweisen. Beispielsweise geeignet sind Metallsalze wie bevorzugt Molybdate.

[0009] Unter Molybdaten werden die Salze der Molybdänsäure H_2MoO_4 und deren Polysäuren verstanden, die durch Umsetzung der Säuren mit Basen gewonnen werden. Werden Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxide als Basen eingesetzt, werden Alkalimetall- oder Erdalkalimetallmolybdate erhalten.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Lithium-, Natrium- und Zinkmolybdat als Molybdate bevorzugt.

[0011] Besonders bevorzugte nanopartikulär dispergierbare Partikel der erfindungsgemäßen Art sind Lithium-Molybdat-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 5 bis 60 nm.

[0012] Für den Gegenstand der Erfindung ist es dabei unerheblich, ob die Partikel kristallin oder amorph sind.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von nanopartikulär dispergierbaren Partikeln wasserlöslicher Verbindungen mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm, bei dem eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus

A) einer wässrigen Lösung einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen,

B) einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und

C) Stabilisatoren,

hergestellt wird und, anschließend

D) das enthaltene Wasser bis zu einem Restgehalt von maximal 2 Gew.-% bezogen auf das Endprodukt entfernt wird.

[0014] Unter einer wässrigen Lösung einer wasserlöslichen Verbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine homogene Lösung der betreffenden Verbindung bei der betreffenden Temperatur in Wasser als Lösungsmittel verstanden, wobei die Verbindung vollständig darin gelöst vorliegt und keinerlei Feststoffaus-

scheidung in der Lösung zu beobachten ist. Diese wässrigen Lösungen können bis zu 5 Gew.-% eines von Wasser verschiedenen Lösungsmittels enthalten. Bevorzugt enthalten sie ausschließlich Wasser als Lösungsmittel.

[0015] Grundsätzlich sind die entsprechenden Mengen und Konzentrationen der Komponenten A) B) und C) für den Fachmann leicht anhand von Routineversuchen zu bestimmen.

[0016] Bevorzugt werden A), B) und C) in solch einem Verhältnis zueinander eingesetzt, dass bezogen auf das resultierende Gesamtgemisch vor Schritt D) 0,01 bis 50 Gew.-% Wasser, 40 bis 99,9 Gew.-% organisches Lösungsmittel, 0,001 bis 40 Gew.-% in Form von Nanopartikel auszufällender Verbindung und 0,01 bis 60 Gew.-% Stabilisator enthalten ist.

[0017] Besonders bevorzugt beträgt die Zusammensetzung des Gemisches vor Schritt D) 1 bis 20 Gew.-% Wasser, 50 bis 98,8 Gew.-% organisches Lösungsmittel, 0,005 bis 10 Gew.-% in Form von Nanopartikel auszufällender Verbindung und 0,1 bis 20 Gew.-% Stabilisator.

[0018] Ganz besonders bevorzugt beträgt die Zusammensetzung des Gemisches vor Schritt D) 2 bis 10 Gew.-% Wasser, 79 bis 97 Gew.-% organisches Lösungsmittel, 0,01 bis 1 Gew.-% in Form von Nanopartikel auszufällender Verbindung und 0,1 bis 10 Gew.-% Stabilisator.

[0019] Die sich bei Vermengen der Komponenten A) bis C) bildende Emulsion enthält gequollene Mizellen bzw. Tropfen der in Wasser gelösten Verbindung in dem organischen Lösungsmittel als kontinuierlicher Phase, wobei diese Mizellen bzw. Tropfen durch den Stabilisator C) stabilisiert sind. Die Mizell- bzw. Tropfengrößen mittels TEM (nach Gefrierätzung und Kohlebeschichtung), dynamischer Lichtstreuung oder Laserbeugung gemessen betragen typischerweise 10 nm bis 50 000 nm, bevorzugt 10 nm bis 5000 nm, besonders bevorzugt 10 bis 500 nm, ganz besonders bevorzugt 10 nm bis 100 nm. Im letzteren Fall spricht man von so genannten Microemulsionen.

[0020] Microemulsionen zeichnen sich allgemein durch eine hohe Transparenz bedingt durch Tröpfchengrößen von unter 100 nm und niedrige Grenzflächenenergien von unter 0,1 mN/m aus. In Gegenwart wässrig gelöster Salze und polymerer Additive kann die Transparenz abnehmen sowie die Grenzflächenenergie ansteigen, dennoch bilden sich spontan die Emulsionen, d.h. es sind thermodynamisch begünstigte Systeme. Im erfindungsgemäßen Verfahren wurden bevorzugt Microemulsionen eingesetzt, die nach einfachem Mischen der Komponenten A) bis C) und leichtem Schütteln selbstdispersierend sind.

[0021] In Komponente A) werden bevorzugt Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit von wenigstens 0,1 g/100 g Lösungsmittel, bevorzugt 1 bis 89,6 g/100 g Wasser bei 25°C (=Raumtemperatur) eingesetzt.

[0022] Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Lösungen wird bevorzugt vollentsalztes Wasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als 5 µS/cm eingesetzt.

[0023] Besonders bevorzugt werden in A) Molybdatsalze, bevorzugt Lithium-, Natrium- oder Zinkmolybdat, besonders bevorzugt Lithiummolybdat eingesetzt.

[0024] Die in A) eingesetzten Lösungen haben typischerweise Konzentrationen der betreffenden gelösten Verbindung von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%.

[0025] In B) können alle üblichen organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, die mit Wasser nicht unbegrenzt mischbar sind und so mit Wasser ein Zweiphasengemisch ausbilden können. Dies sind beispielsweise Octan, Decan, Dodecan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie 1,2-Dichlorethan, aromatische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Solvesso (Markenzeichen der Exxon Mobile, Huston, USA) sowie ether- und/oder estergruppenhaltige Verbindungen.

[0026] Bevorzugt werden in B) Butylacetat, Methoxypropylacetat, Essigsäureethylester, Caprolacton, Solvesso, Toluol, Xylol oder deren Mischungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Butylacetat.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das in B) eingesetzte Lösungsmittel zuvor mit Wasser gesättigt, das heißt, es wird dem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch so viel Wasser zugegeben, bis sich bei der herrschenden Temperatur ein Zweiphasengemisch bildet. Das überstehende Lösungsmittel ist dann mit Wasser gesättigt und kann in B) eingesetzt werden.

[0028] Geeignete Stabilisatoren C) sind nichtionische Tenside, anionische Tenside und kationische Tenside sowie Blockcopolymere oder Polyelektrolyte. In Gegenwart niedermolekularer Tenside mit Molekulargewichten von weniger als 1000 g/mol können Cotenside wie Alkanole mit Kohlenstoffketten C₁-C₁₀ erforderlich sein.

[0029] Bevorzugte Stabilisatoren sind Polymere, besonders bevorzugt Blockcopolymere, die entsprechend Foerster und Antonietti (Foerster, S. & Antonietti, M., *Advanced Materials*, 10, no. 3, (1998) 195) einen Solvatblock für die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel sowie einen funktionellen Block für die Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche tragen. Solvatblöcke unterscheiden sich in ihrer Hydrophilie/Hydrophobie und können sein Poly(styrolsulfonsäure) (PSSH), Poly(N-Alkylvinylpyridinium Halogenid) (PQ2VP, PQ4VP), Poly(methacrylsäure) (PMAc, PAAc), Poly(methacrylate) (PMA), Poly(N-Vinylpyrrolidon) (PVP), Poly(Hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA), Poly(vinylether) (PVE), Poly(ethylenoxid) (PEO), Poly(propylenoxid) (PPO), Poly(vinyl methyl ether) (PVME), Poly(vinyl butyl ether) (PVBE), Polystyrol (PS), Poly(ethylenpropylen) (PEP), Poly(ethylen) (PEE), Poly(isobutylen) (PIP), Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), partiell fluoriierte Blöcke (PF).

[0030] Funktionelle Blöcke zeichnen sich durch die Fähigkeit zur spezifischen Wechselwirkung mit den zu bildenden Partikeloberflächen aus. Derartige Wechselwirkungen können vom Typ Liganden-, Säure-Base-, elektrostatische, komplexe, niederenergetische Wechselwirkungen sein, so z.B. Poly(N-Alkylvinylpyridinium Halogenid) (PQ2VP, PQ4VP), Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), partiell fluoriierte Blöcke (PF), Poly(ethylenoxid) (PEO), spezifische Liganden-haltige Blöcke (PL; bspw. Mercaptogruppen enthaltende Blöcke für Metall-Mercapto-Wechselwirkungen etc.), Poly(methacrylsäure) (PMAc), Poly(styrolsulfonsäure) (PSSH), Poly(cyclopentadienylmethylbornen) (PCp; bspw. Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen via Metallocen-Komplexierung), Poly(aminoacid) blocks (PA; e.g. „site-specific drug delivery“, Bionmineralisation).

[0031] Für das erfindungsgemäße Verfahren werden besonders bevorzugt PEO-PPO-PEO- oder PPO-PEO-PPO-Blockcopolymere, Copolymere mit Poly(ethylenoxid)-Poly(methylmethacrylat)-(PEO-PMMA) oder Poly(ethylenoxid)-Poly(n-butylacrylat)-Blöcken (PEG-nBA) oder Polyoxyalkylene-Amine (z.B. Jeffamine, Fa. Huntsman) eingesetzt. Diese weisen bevorzugt Molmassen von 400 bis 20 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 10 000 g/mol auf (Molmassen nach DIN53240 OH-Zahlbestimmung).

[0032] Ganz besonders bevorzugt werden Blockcopolymere mit PEO-PPO-PEO-Blöcken und Molmassen von 2 000 bis 10 000 g/mol eingesetzt (Molmassen nach DIN53240 OH-Zahlbestimmung), wie sie bei der BASF, Ludwigshafen, DE unter dem Namen Pluronic vertrieben werden.

[0033] Die Komponenten A) bis C) können in beliebiger Reihenfolge gemischt werden, bevorzugt werden die Stabilisatoren der Komponente B) zugesetzt, bevor A) und B) miteinander vermischt werden.

[0034] Die Vermischung der wässrigen mit der organischen Phase erfolgt unter Rühren bzw. unter Zufuhr erhöhter Energie bspw. durch Hochdruckhomogenisation, Rotor-Stator-Systeme, Turrax, Ultraschall, Magnetührer oder andere Dispergiervverfahren., bevorzugt unter Rühren mittels konventioneller Rührer wie Magnetührern oder Rotor-Stator-Systemen.

[0035] Bevorzugt wird das Verfahren bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, besonders bevorzugt 0°C bis 80°C, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60°C durchgeführt.

[0036] Das nach der Vermischung von A) bis C) in dem System noch enthaltene Wasser muss durch Schritt D) entfernt werden. Geeignet hierzu sind der Zusatz von Trocknungsmittel, destillative Verfahren, Erhöhung der Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase durch polare Lösungsmittelzusätze, Sprühtrocknung oder Gefrier Trocknung.

[0037] Bevorzugt wird das Wasser mittels dem Lösungsmittel entsprechenden Trocknungsmitteln wie Silicagel oder destillativen Verfahren entfernt.

[0038] Bevorzugt beträgt der Restgehalt an Wasser in den so erhaltenen stabilen Dispersionen der erfindungsgemäßen Partikel bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%.

[0039] Diese nahezu vollständige Entfernung des enthaltenen Wassers ist erfolgswesentlich, da es anderenfalls nicht zu einer Auskristallisation bzw. amorphen Fällung der im Wasser enthaltenen Salze und damit zur Partikelbildung kommt.

[0040] Wird in D) nur das Wasser und nicht auch das enthaltene organische Lösungsmittel entfernt, so wer-

den Dispersionen der gewünschten Nanopartikel in diesem organischen Medium erhalten.

[0041] Neben dem Wasser kann aber auch das enthaltene organische Lösungsmittel entfernt werden, wobei dann Pulver bzw. Gele erhalten werden. Dadurch, dass die Partikeloberflächen mit dem durch Komponente C) zugegebenen Stabilisatoren belegt ist, tritt keine irreversible Agglomeration zwischen den einzelnen Partikel auf. Daher sind solche Pulver oder Gele redispergierbar, das heißt, dass durch Zugabe organischer Lösemittel, wie sie beispielsweise in Bezug auf Komponente B) der erfindungsgemäßen Verfahrens genannt sind, zu diesen Pulvern oder Gelen wieder feinteilige Dispersionen der Nanopartikel hergestellt werden können, ohne dass der Anteil an Agglomeraten wesentlich gegenüber solchen Dispersionen ansteigt, die nach Abfolge der Verfahrensschritte A) bis D) erhalten werden.

[0042] Die erfindungsgemäß erhältlichen Partikel besitzen die vorstehend genannten mittleren Partikelgrößen, wobei weniger als 10 %, bevorzugt weniger als 5 %, besonders bevorzugt weniger als 1 der Partikel Größen von mehr als 500 nm, bevorzugt mehr als 350 nm, besonders bevorzugt mehr als 200 nm aufweisen. Die Größenverteilungen wurden entsprechend Khrenov et al. (2005, Macromolecular Chemistry and Physics 206, S. 96ff) mittels dynamischer Lichtstreuung in Teilchenzahlgewichtung und Transmissionselektronenmikroskopie über Bildauswertung ermittelt. Solche groben Partikel können unter anderem durch irreversible Agglomeration bei der Herstellung der Gele bzw. Pulver entstehen und sind daher unerwünscht, weil die Feinteiligkeit der aus solchen Partikel hergestellten Dispersionen leidet und eine homogene Einarbeitbarkeit erschwert. Solche Partikel werden daher als Grobanteil bezeichnet. Gegebenenfalls können geringfügige Mengen an Grobanteil abfiltriert werden.

[0043] Aufgrund dieser einzigartigen Kombination aus mittlerer Teilchengröße und geringem Grobanteil ist es möglich, Partikel der zugrunde liegenden wasserlöslichen Salze homogen in organischen Medien zu formulieren. Solche Dispersionen können sogar langzeitstabil sein, d.h. es tritt auch nach Monaten der Lagerung keinerlei Feststoffablagerung auf. Sollte doch eine Feststoffablagerung auftreten ist diese durch einfaches Schütteln oder Aufrühren des Lagergefäßes zu beseitigen, wobei die abgelagerten Partikel wieder in die disperse Phase übergehen. Ablagerung harter Bestandteile oder von Gelpartikeln, die nicht wieder redispergierbar sind, tritt nicht auf.

[0044] Die erfindungsgemäße Herstellung hat dabei den Vorteil, dass es sich um eine Art Um- oder Rekrystallisation des betreffenden Salzes handelt, wobei nebenproduktfrei die gewünschten Nanopartikel erhalten werden und nach der Abtrennung des Wassers keinerlei weitere Aufarbeitungsschritte wie Entfernung von Salzen notwendig sind.

[0045] Ein weiterer Gegenstand sind daher Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäß hergestellten wasserlöslichen Partikel, bevorzugt Molybdat-Partikel einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm.

[0046] Diese Dispersionen haben typischerweise Feststoffgehalte von 0,001 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,002 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt, 0,005 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%.

[0047] Die erfindungsgemäßen Partikel können außerdem als redispergierbare Gele oder Pulver durch vollständiges Abtrennen von Lösemittel und Wasser durch destillative Verfahren oder Filtration erhalten werden. Diese Gele bzw. Pulver haben typischerweise Feststoffgehalte von 0,1 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-% des nanopartikulären Salzes in Stabilisatormatrix. Der Restgehalt an Wasser und organischem Lösemittel beträgt typischerweise weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% bezogen auf das erhaltene Pulver bzw. Gel.

[0048] Die erfindungsgemäßen Partikel bevorzugt in Form von Dispersionen in organischen Medien können in hydrophobe Medien wie beispielsweise Isocyanate eindispersiert werden, wodurch stabile Dispersionen dieser Partikel in dem betreffenden Isocyanat erhalten werden können.

[0049] Die erfindungsgemäßen Molybdatpartikel wie deren Dispersionen sind besonders gut als Katalysatoren für wässrige Polyurethananwendungen geeignet.

[0050] Daher ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Molybdatpartikel als Katalysatoren für wässrige 2K-PUR Anwendungen.

[0051] Neben Molybdatsalzen können in Komponente A) auch andere wasserlösliche Verbindungen, die die vorstehenden Kriterien der Salze der Komponente A) erfüllen, eingesetzt werden.

[0052] Beispiele sind Natriumchlorid, Silbernitrat, Natriumglutamat, wasserlösliche, therapeutische Wirkstoffe wie Polypeptide, Polysaccharide oder Polynucleotide, wasserlösliche Korrosionsinhibitoren wie Chromate, Flammschutzadditive wie Polyphosphate, Phosphonate, Aluminiumhydroxid, Silica, wasserlösliche organische Redox- und pH-Indikatoren.

[0053] Dadurch lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren neben Molybdaten auch andere wasserlösliche Verbindungen in nanopartikulärer Form herstellen, welche dann nicht nur Anwendungen im Werk- und Kunststoffbereich sondern auch im Nahrungsmittel-, Gesundheits- oder Pflanzenschutzbereich finden können.

[0054] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäß erhältlichen Partikel oder Dispersionen in oder bei der Herstellung von Werkstoffen, Beschichtungen, Kleb- und Dichtstoffen sowie Produkten für den Nahrungsmittel-, Pflanzenschutz- und Pharmabereich.

[0055] Beispielhaft für solche weiteren Anwendungen sind an dieser Stelle genannt:

- Formulierung wasserlöslicher therapeutischer Wirkstoffe wie Polypeptide, Polysaccharide oder Polynucleotide, die ansonsten eine geringfügige Bioverfügbarkeit zeigen (siehe Patent US20030138557). Durch gezielte Stabilisierung/Funktionalisierung als Nanopartikel können die Wirkstoffe vor vorzeitiger Auflösung im wässrigen geschützt werden, gezielt über organische Medien transportiert werden (u. a. durch biologische Membranen) und können durch die Nanoskaligkeit in Zellen aufgenommen werden. Beispiele für wasserlösliche, therapeutisch wirksame Proteine, Peptide, Polynucleotide, Anticoagulantien, Krebsheilmittel, Diabetesmittel, Antibiotica u. a. sind in US20030138557 aufgeführt.
- Formulierung von Natriumchlorid, Natriumglutamat oder anderen wasserlöslichen Geschmacks- und Geruchsstoffen, bei denen eine ölige Formulierung von Interesse sein kann. So können wasserlösliche Substanzen wie bspw. Natriumchlorid und Natriumglutamat als Geschmacksstoffe in wasserfreie Lebensmittelformulierungen eingebracht werden, ohne dass die Transparenz gestört ist,
- Formulierung von antibakteriellen Wirksubstanzen
- Wasserlösliche Redox- oder pH-Indikatoren,
- Polare, anorganische Silicapartikel können über das erfindungswesentliche Verfahren gefällt werden,

Beispiele:

[0056] PEO-PPO-PEO-Blockcopolymer (Fa. BASF, Ludwigshafen, Deutschland): Pluronic PE10500, Pluronic P123, Pluronic PE 6120; PPO-PEO-PPO-Blockcopolymer (Fa. BASF, Ludwigshafen, Deutschland): Pluronic RPE 1740, Pluronic RPE 1720; PMMA-PEO-Blockcopolymer (Fa. Goldschmidt, Essen, Deutschland): Tegomer ME1010 (Fa. Tego GmbH, Essen, Deutschland); Nichtionisches Tensid Brij 30 (PEO-(4)-Laurylalkohol, Fa. Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz); aminisches Tensid Genamin T150 (EO-(2)-Talgfettamin, Fa. Clariant, Gendorf, Deutschland),

PEO-PPO-PEO-Blockcopolymer (OH-endfunktionell):

	Molare Masse des Moleküls [g/mol]	Molare Masse des Polypropylenglykolblocks [g/mol]
Pluronic PE10500	6500	3250
Pluronic P123	5780	4046
Pluronic PE 6120	2100	1750

(Molmassen nach DIN53240 über OH-Zahlbestimmung)

PPO-PEO-PPO-Blockcopolymer (OH-endfunktionell):

	Molare Masse des Moleküls [g/mol]	Molare Masse des Polypropylenglykblocks [g/mol]
Pluronic RPE 1740	2150	1720
Pluronic RPE 1720	2650	1590

(Molmassen nach DIN53240 über OH-Zahlbestimmung)

Eingesetzte Polyisocyanatkomponente (a):

(a1) Desmodur® N3300, Hexamethylendiisocyanat Trimerisat, das durch einen Polyetherrest hydrophiliert ist, NCO-Gehalt 21,8 Gew.-%, Viskosität bei 23°C 2.500 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

(a2) Bayhydur® 3100, Hexamethylendiisocyanat Trimerisat, das durch einen Polyetherrest hydrophiliert ist, NCO-Gehalt 17,4 Gew.-%, 2800 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

(a3) Bayhydur® XP2487, anionisch hydrophiliertes Polyisocyanat, NCO-Gehalt 20,6 Gew.-%, Viskosität bei 23°C 5400 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

(a4) Bayhydur® VP LS 2319, Hexamethylendiisocyanat Trimerisat, das durch einen Polyetherrest hydrophiliert ist, NCO-Gehalt 18,0 Gew.-% Viskosität bei 23°C 4.500 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

(a5) Bayhydur LPLAS 5642, anionisch hydrophiliertes Polyisocyanat, NCO-Gehalt 20,6 Gew.-%, Viskosität bei 23°C 3500 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Beispiel 1: Darstellung von Mikroemulsionen aus Wasser, Butylacetat und Stabilisator

[0057] Jeweils 50 µL Wasser wurden in 5 mL mit Wasser gesättigten Butylacetats dispergiert. Die Dispergierung erfolgte mittels Ultraschall-Desintegrator Branson 250D (3 mm-Spitze, zwei mal 30 Sek., 17 % Amplitude) unter Eiskühlung. Typ und Gehalt von Tensid- bzw. Blockcopolymer wurden variiert. Einen Hinweis auf Mikroemulsionen ergab sich aus visuell bestimmter, optischer Transparenz bzw. aus hohen Transmissionswerten (> 90 %) und niedrigen Grenzflächenspannungen (< 1 mN/m) der Emulsionen. Transparente Mikroemulsionen wurden bei folgenden ternären Mischungen und Verhältnissen Wasser/Butylacetat/Stabilisator (W/O/S in Gewichtsanteilen w/w/w) erhalten:

Stabilisator	W/O/S		
	w	O	S
Pluronic PE10500	2	/178	/1
Pluronic RPE 1740	0,2	/17,8	/1
Brij 30	0,2	/17,8	/1
Tegomer ME1010	1	/89	/1
Genamin T150	0,5	/44,5	/1

Beispiel 2:

Darstellung einer Mikroemulsion aus wässriger Lithiummolybdat-Lösung, Butylacetat und Pluronic P123

[0058] In einem 50 mL-Zylinder wurden 25 mL mit Wasser gesättigten Butylacetats und 0,5 mL einer 2 Gew-% wässrigen Lithiummolybdatlösung vorgelegt. In 0,1 mL-Schritten erfolgte die Zugabe von Pluronic P123-Lösung (100 g/L in Butylacetat). Nach Zugabe von insgesamt 3,8 mL zeigte sich die Emulsion klar und farblos. Eine merkliche Aufklärung war schon ab ca. 3,2 mL zu erkennen. Nach jeder Zugabe wurde die Emulsion intensiv geschüttelt. Eine transparente 2 Volumen-%ige Wasser-in-Öl Microemulsion aus wässriger Lithiummolybdatlösung in Butylacetat wurde entsprechend durch Zugabe von 0,5 ml einer 2 % w/w wässrigen Lithium-

molybdatlösung zu 25 ml Butylacetat in Gegenwart von 13,2 g Pluronic P 123/L Emulsion erhalten. Der Salzgehalt der Emulsion lag bei 390 ppm, das Wasser-Tensid-Verhältnis bei 1,32 mL wässrige Lithiummolybdatlösung (2 Gewichts %) pro Gramm Pluronic P123. Dies entspricht einer ternärer Mischung aus wässriger Lithiummolybdatlösung/Butylacetat/Stabilisator im Verhältnis: 1,3/58,6/1 (W/O/S in Gewichtsanteilen w/w/w). Aus TEM-Aufnahmen (Kohlehülleabdruck nach Gefrierätzung) wurde mittels Bildauswertung eine mittlere Tröpfchengröße von 19 ± 6 nm erhalten.

Beispiel 3:

Teilchenfällung von Lithiummolybdat-Nanopartikeln: Variation von Tensid, Blockcopolymer und Lithiummolybdatkonzentration

[0059] Die klaren Emulsionen aus Beispiel 1 wurden bei entsprechenden Tensid- bzw. Blockcopolymergehalten mit wässriger Lithiummolybdatlösung (0,05, 0,5 bzw. 5 % w/w Lithiummolybdat/Wasser) nachgestellt und das Wasser mittels Silicagel (Fa. Bohlender GmbH, Trockenperlen orange) entzogen. Zur Abtrennung von Wasser wurde für jeden 5 mL-Ansatz ca. 1,2 g Silicagelperlen eingesetzt. Die Partikelgrößenmessungen erfolgten anschließend mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven BIC90, teilchenzahlgewichtete log-normal-Auswertung) nach Filtration über einen 0,45- μ m Spritzenvorsatzfilter (Millipore, Millix HV).

Stabilisator	W/O/S	Teilchendurchmesser
	w/w/w	Teilchenzahlgew. Log normal [nm]
0,05 % Lithiummolybdat in wässriger Phase		
Tegomer ME 1010	1/88/1	152
	0,5/44/1	144
Pluronic PE 10500	2/176/1	214
	1,4/127/1	5
Brij 30	02/17,6/1	67
Pluronic RPE 1740	0,2/17,6/1	142
Genamin T150	0,5/44/1	118
0,5 % Lithiummolybdat in wässriger Phase		
Tegomer ME 1010	1/88/1	128
	0,5/44/1	177
Pluronic PE 10500	2/176/1	55
	1,4/127/1	67

Stabilisator	W/O/S	Teilchendurchmesser
	w/w/w	Teilchenzahlgew. Log normal [nm]
Brij 30	02/17,6/1	138
Pluronic RPE 1740	0,2/17,6/1	121
Genamin T150	0,5/44/1	118
5 % Lithiummolybdat in wässriger Phase		
Tegomer ME 1010	1/88/1	3
	0,5/44/1	10
Pluronic PE 10500	2/176/1	17
	1,4/127/1	21
Brij 30	02/17,6/1	432
Pluronic RPE 1740	0,2/17,6/1	198
Genamin T150	0,5/44/1	155

Beispiel 4:

Darstellung von nanoskaligem Lithiummolybdat mit Pluronic PE 10500 aus 5 Gew.-% wässriger Lithiummolybdatlösung (W/O/S: 1/17,8/1)

[0060] Eine Dispersion aus 2750 ppm nanopartikulärem Lithiummolybdat in Butylacetat wurde wie folgt hergestellt. 6 mL Butylacetat mit 50 g/L Pluronic PE10500 wurden mit 290 µL 5 Gew.-% wässriger Lithiummolybdatlösung versetzt. Die Emulsion wurde geschüttelt und drei mal auf 80°C erwärmt und bei RT wieder abgekühlt. Die Zugabe von ca. 1,5 g Silicagelperlen zur Entwässerung erfolgte bei 80°C beim letzten Erwärmen. Nach 10 min wurde die überstehende, entwässerte Dispersion von dem Trocknungsmittel entfernt. Die Wassergehalte nach Karl Fischer (DIN-ISO 17025) betragen < 0,5 Gew.-%. Die Partikelgrößenmessungen erfolgten unfiltriert mittels Dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven, BIC 90). Aus teilchenzahlgewichteter log-normal-Auswertung ergaben sich Teilchengrößen von 64 nm.

Beispiel 5:

Darstellung von nanoskaligem Lithiummolybdat mit Pluronic PE 10500 aus 20 Gew.-% wässriger Lithiummolybdatlösung (W/O/S: 1,27/17,8/1)

[0061] Eine Dispersion aus 14390 ppm nanopartikulärem Lithiummolybdat in Butylacetat wurde wie folgt hergestellt. 10 mL Butylacetat mit 50 g/L Pluronic PE10500 wurden mit 633 µL 20 Gew.-% wässriger Lithiummolybdatlösung versetzt und entsprechend Beispiel 4 weiterverarbeitet. Die Partikelgrößenmessungen erfolgten mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven, BIC 90). Aus teilchenzahlgewichteter log-normal-Auswertung ergaben sich Teilchengrößen von 101 nm.

Beispiel 6:

Darstellung von nanoskaligem Lithiummolybdat mit Pluronic PE 10500 aus 2 Gew.-% wässriger Lithiummolybdatlösung (W/O/S: 1,27/17,8/1)

[0062] Eine Dispersion aus 1436 ppm nanopartikulärem Lithiummolybdat in Butylacetat wurde wie folgt hergestellt. 25 mL Butylacetat mit 50 g/L Pluronic PE10500 wurden mit 1580 µL 2 Gew.-% wässriger Lithiummolybdatlösung versetzt. Die Emulsion wurde kurz geschüttelt und zwei mal auf ca. 60°C erwärmt und bei RT wieder abgekühlt. Das Wasser wurde bei 40°C und ca. 30 mbar im Rotationsverdampfer entfernt und das Volumen auf ca. ein Drittel eingeeengt. Wassergehalte nach Karl Fischer (DIN-ISO 17025) betragen < 0,5 Gew.-%. Die Partikelgrößenmessungen erfolgten mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven, BIC 90). Aus teilchen-

zahlgewichteter log-normal-Auswertung ergaben sich Teilchengrößen von 110 nm (unverdünnt gemessen), 54 nm (nach Verdünnung in Butylacetat durch Auffüllen auf 25 ml Ausgangsvolumen).

Beispiel 7: Nanoskaliges Lithiummolybdat in Isocyanaten

[0063] Zwei Stammdispersionen A und B wurden entsprechend Beispiel 6 hergestellt. Hierbei wurde Stammdispersion A bei einer Konzentration von 1400 ppm Lithiummolybdat in Butylacetat hergestellt und mittels Rotationsverdampfer bei 40°C und ca. 30 mbar entwässert. Stammdispersion B wurde bei einer Konzentration von 1000 ppm Lithiummolybdat in Butylacetat hergestellt und mittels Rotationsverdampfer bei 40°C und ca. 30 mbar sowie nachträglich durch Zusatz von Silicagel (12 g, 15 min Einwirkzeit) entwässert. Die Wassergehalte nach Karl Fischer (DIN-ISO 17025) betragen < 0,5 Gew.-%.

[0064] Je 0,5 g der Stammdispersionen A und B wurde zu je 4,5g Isocyanat gegeben und mittels Vortex-Homogenisator (IKA, MS 2) bei RT homogenisiert. Nach 1 Woche wurden die Transmissionen mittels Photometer (Dr. Lange Digital-Photometer LP 1 W, 1 cm Küvettendurchmesser, 650 nm) und die Teilchengrößen mittels DLS (Brookhaven, BIC 90) vermessen und der Teilchenzahldurchmesser ermittelt (lognormal-Darstellung, Teilchenzahlgewichtung). Die Teilchengrößenmessungen erfolgten aus 10-fachen Verdünnungen der Isocyanat/Lithiummolybdat-Dispersionen in Butylacetat nach 30 min Ultraschallbad-Behandlung.

	Teilchendurchmesser	
	Probe A [nm]	Probe B [nm]
Desmodur N 3300	145	151
Bayhydur 3100	174	106
Bayhydur XP 2487	80	94
Bayhydur VPLS 2319	130	117
Bayhydur LPLAS 5642	195	295

Beispiel 8: Wiederholbarkeit

[0065] Entsprechend Beispiel 6 wurde eine Microemulsion in dem Verhältnis W/O/S von 1,26/17,8/1 hergestellt. Hierzu wurden in einem 50 mL Meßzylinder 25 mL Butylacetat mit 1,25 g Pluronic PE 10500 (50 g/l) und 1,58 mL 2 Gew. % wässriger Lithiummolybdatlösung gemischt, zwei mal bei 70°C für 2 min im Wasserbad erwärmt und per Hand geschüttelt. Das Wasser wurde bei 40°C und < 30 mbar im Rotationsverdampfer entfernt, die Dispersion auf ca. 8 mL eingengt und mittels Pipette in einen 50 mL Messzylinder überführt. Nach dem Auffüllen auf das Ausgangsvolumen von 25 ml mit Butylacetat wurde eine Lithiummolybdatdispersion mit 1400 ppm Lithiummolybdat erhalten. Die Teilchengrößenmessung (Dynamische Lichtstreuung, Teilchenzahlgewichtung lognormal) wurde bei einer Konzentration von ca. 280 ppm durchgeführt. Die Herstellung wurde sechs mal wiederholt.

Wiederholung	Teilchendurchmesser	
	nm	
1	52	
2	60	
3	39	
4	49	
5	48	
6	38	
Mittelwert	48	
Stabw	+ -8	

Beispiel 9: Fällung von NaCl

[0066] 1,58 mL einer 2 Gew.-%igen Natriumchloridlösung in Wasser wurden zu einer Lösung aus 50 g/L Pluronic PE10500 in 25 mL Butylacetat gegeben. Nach temperieren der Emulsion auf 70°C unter gelegentlichem Schütteln und Abkühlung auf RT wurde bei 40°C im Rotationsverdampfer auf ca. 3 ml eingengt und dann mit Butylacetat auf 25 mL aufgefüllt. Bei einer Lithiummolybdatkonzentration von 1400 ppm wurde mittels Dynamischer Lichtstreuung (Teilchenzahlgewichtung lognormal-Auswertung) eine Teilchengröße von 196 nm erhalten.

Beispiel 10: Aushärtungskinetik, Lackeigenschaften

[0067] Anwendungstechnisches Beispiel für die Wirkungsweise des nanoskaligen Katalysators zur Beschleunigung der 2K-PUR Reaktion in einem wässrigen 2K-PUR Klarlack.

Tabelle 1: Formulierung eines wässrigen 2K-PUR Klarlackes

Komponente 1	Vergleich (Gew.-Teile)	Erfindungsgemäß (Gew.-Teile)
Polyolkomponente (b): Bayhydrol® A145 ⁴ (OH-Gehalt 3,3%, 45% FK)	61,2	61,2
Surfynol® 104 ¹	1,4	1,4
Borchigel® PW 25 ²	0,2	0,2
Baysilone® VP AI 3468 ³	1,1	1,1
Verhältnis von Isocyanat zuPolyol	1,5 : 1	1,5 : 1
Komponente 2		
Polyisocyanatkomponente (a): Bayhydur® VP LS 2319 (80 Gew.-%ig in Butylacetat)	18,4	18,4
Gesamt Komp.1 + Komp.2	23	23
Butylacetat	4,6	4,6
Zugabe von Wasser zur Auslaufzeiteinstellung von 25 sec. gem. DIN 4 bezogen auf 100,0 g FK	46,5	46,5

MV = Massenverhältnis

¹⁾ Air Products N.L., Additiv zur Verbesserung von Verlauf, Untergrundbenetzung, Entschäumung;

²⁾ Borchers GmbH, Monheim, PUR-Verdicker,

³⁾ Borchers GmbH, Monheim, Slip-Additiv

⁴⁾ Bayhydrol® A145 Wasserverdünnbare, OH-funktionelle Polyacrylatdispersion, ca. 45 %ig in Wasser/Solvent-naphtha 100/2-Butoxyethanol, neutralisiert mit Dimethylethanolamin, Verhältnis ca. 45,6 : 4 : 4 : 1,4, Viskosität bei 23°C, D ca. 40 s⁻¹ 950 ± 550 mPa·s, nach DIN EN ISO 3219/A.3, OH-Gehalt, Festharz (berechnet)ca. 3,3 %. Bayer MaterialScience AG.

[0068] Der Katalysator Lithiummolybdat (c) wurde als grobkristallines Salz von der Firma Aldrich bezogen und nach erfindungsgemäßer Herstellung der nanopartikulären Form in der angegebenen Menge Butylacetat im erfindungsgemäßen Beispiel eingesetzt. Er ist im erfindungsgemäßen Beispiel in der Menge Butylacetat enthalten. Bezogen auf den Festkörpergehalt des Lacksystems betrug die Menge an Lithiummolybdat 250 ppm im erfindungsgemäßen Beispiel.

[0069] Sämtliche Komponenten des Stammlackes (Komponente 1) wurden miteinander vermischt und ent-

gast. Anschließend wurden die Lackkomponenten (Komponente 1 und 2) mittels eines Dissolvers bei 2000 U/Min. für 2 Minuten vermischt. Der Katalysator in Butylacetat wurde vor der Applikation zur fertigen Lackmischung hinzu gegeben und dann wie oben beschrieben mechanisch eingearbeitet. Der Lackfilm wurde auf eine Glasplatte mit einem Rakel aufgerakelt.

[0070] Folgende Trockenzeiten wurden beobachtet:

Trocknung	Vergleich	Erfindungsgemäß
RT	2,5	$\frac{3}{4}$
T1	3,5	2
T2	6	3
T3	>7,5	5,5
T4		

[0071] Man ließ die Proben bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 min ablüften und vernetzte dann bei einer Temperatur von 60°C über einen Zeitraum von 30 min.

[0072] Die Messung erfolgte gemäß DIN 53150.

[0073] Im erfindungsgemäßen Beispiel führt der Katalysator zu einer deutlich beschleunigten Trocknung, die z.T. 2 bis 3 mal schneller erfolgt als ohne Katalysator. Somit wird die Wirkung des Katalysators erwiesen.

Patentansprüche

1. Nanopartikulär dispergierbare Partikel wasserlöslicher Verbindungen mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm (mittels dynamischer Lichtstreuung in Teilchenzahlgewichtung gemessen).

2. Nanopartikulär dispergierbare Partikel wasserlöslicher Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine mittlere Partikelgröße von weniger als 150 nm aufweisen.

3. Nanopartikulär dispergierbare Partikel wasserlöslicher Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Lithium-Molybdat-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 5 bis 60 nm handelt.

4. Verfahren zur Herstellung von nanopartikulär dispergierbaren Partikeln wasserlöslicher Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus
A) einer wässrigen Lösung einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen,
B) einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und
C) Stabilisatoren,
hergestellt wird und, anschließend
D) das enthaltene Wasser bis zu einem Restgehalt von maximal 2 Gew. % bezogen auf das Endprodukt entfernt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in A) eingesetzten wasserlöslichen Verbindungen Löslichkeiten von 1 bis 89,6 g/100 g Wasser bei 25°C aufweisen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in A) Lithium-, Natrium- oder Zinkmolybdat eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in B) Butylacetat, Methoxypropylacetat, Essigsäureethylester, Caprolacton, Solvesso, Toluol, Xylol oder deren Mischungen eingesetzt werden.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in C) als Stabilisatoren Blockcopolymere mit PEO-PPO-PEO-Blöcken und Molmassen von 2 000 bis 10 000 g/mol (Molmassen nach DIN 53240 OH-Zahlbestimmung) eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nach den Schritten A) bis C) erhaltene Gemisch eine Zusammensetzung von 2 bis 10 Gew. % Wasser, 79 bis 97 Gew. % organisches Lösungsmittel, 0,01 bis 1 Gew. % in Form von Nanopartikel ausgefälltes Salz und 0,1 bis 10 Gew. % Stabilisator aufweist.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt D) die so erhaltenen Dispersionen einen Gehalt an Wasser von weniger als 0,5 Gew. % aufweisen.
11. Nanopartikulär dispergierbarer Partikel wasserlöslicher Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Partikel von Natriumchlorid, Silbernitrat, Natriumglutamat, Polypeptide, Polysaccharide, Polynucleotide, Korrosionsinhibitoren, Flammenschutzadditive, Redox- oder pH-Indikatoren handelt.
12. Dispersionen enthaltend nanopartikulär dispergierbare Partikel wasserlöslicher Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und 11.
13. Dispersionen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese Isocyanate enthalten.
14. Verwendung nanopartikulär dispergierbarer Partikel wasserlöslicher Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und 11 in oder bei der Herstellung von Werkstoffen, Beschichtungen, Kleb- und Dichtstoffen sowie Produkten für den Nahrungsmittel-, Pflanzenschutz- und Pharmabereich.
15. Beschichtungen erhältlich unter Verwendung von nanopartikulär dispergierbaren Partikeln wasserlöslicher Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und 11.
16. Substrate beschichtet mit Beschichtungen gemäß Anspruch 15.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen