

Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln aus Alkali-Metallaten in organischen Lösungsmitteln

Citation for published version (APA):

Tomović, Ž., Domke, I., Hibst, H., & Eling, B. (2009). Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln aus Alkali-Metallaten in organischen Lösungsmitteln. (Patent No. WO2009/027327).

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2009

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

(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
5. März 2009 (05.03.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/027327 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01G 1/02 (2006.01) C01B 33/18 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01) C01B 33/187 (2006.01)

Vandsburger Weg 45, 49448 Lemförde (DE). TOMOVIC,
Zeljko [RS/DE]; Hoppensack 12a, 49448 Lemförde (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/061001

(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn LLP, Theodor-Heuss-Anlage
12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. August 2008 (22.08.2008)

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AO, 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,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07114914.0 24. August 2007 (24.08.2007) EP

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

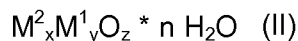
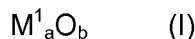
(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): DOMKE, Imme
[DE/DE]; Matthias-Grünewald-Strasse 4b, 67227 Franken-
thal (DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse
23, 69198 Schriesheim (DE). ELING, Berend [DE/DE];

(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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PRODUCTION OF METAL OXIDE NANOPARTICLES FROM ALKALI METALLATES IN ORGANIC SOLVENTS

(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG VON METALLOXID-NANOPARTIKELN AUS ALKALI-METALLATEN IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing metal or metalloid oxide nanoparticles of the general formula (I), wherein M^1 , a, and b have the following meanings: M^1 metal or metalloid selected from the groups 1 to 15 of the periodic table of elements (IUPAC) of the lanthanides, actinides, and mixtures thereof, a 1 - 4, and b 1 - 4, wherein a and b are selected based on the oxidation number of M^1 such that the compound of the general formula (I) has a neutral charge, comprising the following steps: (A) preparing a solution or dispersion of at least one compound of the general formula (II), wherein M^1 has the above meaning, and M^2 , x, y, z, and n have the following meanings: M^2 alkali or alkaline earth metal or mixtures thereof, x 0.5 - 6.30, y 0.5 - 6, z 0.5 - 4, and n 0 - 12, wherein x, y, and z are selected based on the oxidation numbers of M^1 and M^2 such that the at least one compound of the general formula (II) has a neutral charge, in at least one organic solvent or dispersant as a reaction mixture, (B) reacting the at least one compound of the general formula (II) present in the reaction mixture from step (A) with at least one acidic ion exchanger by adding the at least one acidic ion exchanger to the reaction mixture, in order to obtain the metal or metalloid nanoparticles of the general formula (I), and (C) separating the at least one acidic ion exchanger from the reaction mixture.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Halb- metalloxid-Nanopartikeln der allgemeinen Formel (I), worin M^1 , a und b die folgenden Bedeutungen haben: M^1 Metall oder Halbmetall ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 15 des Periodensystems der Elemente (IUPAC) der Lanthanoide, Actinoide und Mischungen davon, a 1 - 4 und b 1 - 4, wobei a und b in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe von M^1 so gewählt sind, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) neutral geladen ist, umfassend die folgenden Schritte: (A) Bereitstellen einer Lösung oder Dispersion wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin M^1 die oben genannte Bedeutung hat, und M^2 , x, y, z und n die folgenden Bedeutungen haben: M^2 Alkali-, Erdalkalimetall oder Mischungen davon, x 0,5 - 6,30 y 0,5 - 6, z 0,5 - 4 und n 0 - 12 wobei x, y und z in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen von M^1 und M^2 so gewählt sind, dass die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) neutral geladen ist, in wenigstens einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel als Reaktionsmischung, (B) Umsetzen der in der Reaktionsmischung aus Schritt (A) befindlichen wenigstens einen Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit wenigstens einem sauren Ionentauscher durch Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers zu der Reaktionsmischung, um die Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) zu erhalten und (C) Abtrennen des wenigstens einen sauren Ionentauschers von der Reaktionsmischung.

WO 2009/027327 A1



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Herstellung von SiO₂-Nanopartikeln aus Wasserglas in organischen Lösungsmitteln

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikeln der allgemeinen Formel M¹_aO_b durch Bereitstellen einer Lösung oder Dispersion wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel M²M¹_yO_z * n H₂O in wenigstens einem organischen Lösungsmittel als Reaktionsmischung, Umsetzen der in der Reaktionsmischung befindlichen wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit wenigstens einem sauren Ionentauscher durch
10 Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers zu der Reaktionsmischung und Abtrennen des wenigstens einen sauren Ionentauschers von der Reaktionsmischung.

15 Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikeln der oben genannten allgemeinen Formel (I) sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

Als SiO₂-Quelle kann beispielsweise mineralisches SiO₂ verwendet werden, welches durch Mahlen auf Teilchengrößen unter 1 µm gebracht wird. Die Teilchengrößenverteilung ist hierbei jedoch oft sehr breit und die Teilchenstrukturen sind nicht regelmäßig.
20

Eine andere Möglichkeit, Kieselsäuren herzustellen, ist die Flammenhydrolyse von Silizium-Halogen-Verbindungen. Dabei entstehen Teilchen sehr komplexer Morphologie mit extrem breiten Teilchengrößenverteilungen. Teilweise findet eine Agglomeration dieser so erzeugten Partikel statt. Die Methode ist zudem sehr teuer.
25

EP 0 236 945 A2 offenbart die Hydrolyse von Tetramethoxysilan bzw. Tetraethoxysilan in Alkohol/Wasser-Gemischen, wobei die alkoholische Komponente Alkohole oder Glycole sein können. Nach der Bildung der SiO₂-Partikel wird das Gemisch erhitzt, um das Wasser zu entfernen. Durch das in dem genannten Dokument offenbarten Verfahren werden SiO₂-Dispersionen in Alkoholen zugänglich, jedoch muss ein
30 zusätzlicher Schritt zum Entfernen des Wassers durchgeführt werden.

US 6,110,439 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines trockenen Silica-Gels durch In-Kontaktbringen einer flüssigen, stabilen Silica-Lösung mit einem pH von > 7,5
35 mit einem Ionenaustauscherharz, welches Metallionen aus dem Silica-System entfernt und durch Protonen ersetzt. Anschließend wird eine organische Flüssigkeit, ausgewählt aus Alkoholen, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril und Ethylenglycol in einer Menge von bis zu 80 Gew.-% zugesetzt. Durch das in US 6,110,439 offenbarte Verfahren kann ein Silica-Gel hergestellt werden, welches sich durch seinen hohen
40 Anteil an organischem Lösungsmittel auszeichnet.

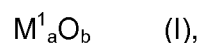
Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Teilchen aus Wasserglas ist in EP 1 236 765 A1 offenbart. Dazu wird eine wässrige Lösung von Na₂O * n SiO₂ mit einem Ionentauscher zur Reaktion gebracht, so dass das genannte Substrat zu SiO₂-Nanopartikeln kondensiert. Um konzentriertere Sole zu erhalten, muss das vorliegende
5 Wasser destillativ abgetrennt werden.

US 5,759,506 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Gelen, in dem eine wässrige Lösung von Wasserglas durch Einwirkung eines sauren Ionenaustauschers oder einer Mineralsäure auf einen pH von ≤ 3 gebracht wird, Polykondensation des
10 Wasserglases zu SiO₂-Gel und gegebenenfalls Entfernen des Wassers aus der Reaktionsmischung. Das Entfernen des Wassers kann durch Behandlung der Reaktionsmischung mit organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, geschehen, so dass ein Gel mit einem Gehalt an Wasser von < 10 Gew.-% erhalten werden kann.

In vielen Fällen werden SiO₂-Partikel in organischen Medien benötigt, so dass das aus dem Herstellungsprozess herrührende wässrige Medium durch ein geeignetes organisches Lösungsmittel ausgetauscht werden muss. Beispielsweise ist es für eine durchzuführende Funktionalisierung der SiO₂-Partikel an der Oberfläche vorteilhaft, dass diese in organischer Lösung vorliegen, da die Funktionalisierungsreagenzien oftmals
20 nur in diesen Lösungsmitteln, nicht jedoch in wässrigen Lösungsmitteln, löslich sind. So ist z.B. 3-(Glycido-oxy-propyl)trimethoxysilan nicht in Wasser, sondern nur in organischen Lösungsmitteln, z.B. Ethylenglycol, löslich. Des Weiteren ist es notwendig, SiO₂-Partikel in organischer Lösung zur Verfügung zu haben, um diese in Polymere, beispielsweise in Polyurethane oder anderen Formulierungen, basierend auf organischen
25 Lösungsmitteln, einzubringen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren bereitzustellen, welches Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel in organischer Lösung bzw. Dispersion erhältlich macht, ohne dass ein Austausch der wässrigen Phase durch die organische
30 Phase in einem zusätzlichen Verfahrensschritt notwendig ist. Des Weiteren soll ein Verfahren bereitgestellt werden, welches einen aufwendigen, kosten- und energieintensiven Trocknungsschritt zum Ende des Verfahrens erübrigt.

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metall- oder
35 Halbmetalloxid-Nanopartikeln der allgemeinen Formel (I)



worin M¹, a und b die folgenden Bedeutungen haben:

M¹ Metall oder Halbmetall ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 15 des Periodensystems der Elemente (IUPAC) der Lanthanoiden, Actinoiden und Mischungen davon,

a 1 - 4 und

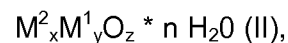
5 b 1 - 4,

wobei a und b in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe von M¹ so gewählt sind, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) neutral geladen ist,

umfassend die folgenden Schritte:

10

(A) Bereitstellen einer Lösung oder Dispersion wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



15

worin M¹ die oben genannte Bedeutung hat, und M², x, y, z und n die folgenden Bedeutungen haben:

M² Alkali, Erdalkalimetall oder Mischungen davon,

20

x 0,5 - 6,

y 0,5 - 6,

z 0,5 - 4 und

n 0 - 12

25

wobei x, y und z in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen von M¹ und M² so gewählt sind, dass die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) neutral geladen ist,

in wenigstens einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel als Reaktionsmischung,

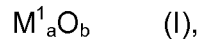
30

(B) Umsetzen der in der Reaktionsmischung aus Schritt (A) befindlichen wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit wenigstens einem sauren Ionentauscher durch Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers zu der Reaktionsmischung, um die Metall- oder Halbmetall-oxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) zu erhalten und

35

(C) Abtrennen des wenigstens einen sauren Ionentauschers von der Reaktionsmischung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I)



5

erhalten werden, in denen M^1 , a und b die folgenden Bedeutungen haben:

10 M^1 Metall oder Halbmetall, ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 15 des Periodensystems der Elemente (IUPAC) der Lanthanoiden, Actinoiden und Mischungen davon,

a 1 - 4 und

15

b 1 - 4,

wobei a und b in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe von M^1 so gewählt sind, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) neutral geladen ist.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist M^1 ausgewählt aus Metallen oder Halbmetalen ausgewählt aus den Gruppen 4 bis 15 des Periodensystems der Elemente (IUPAC). Besonders bevorzugt ist M^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ti, Zr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn und Mischungen davon. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist M^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Si und Mischungen davon.

25

a und b werden so gewählt, dass in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe von M^1 die Verbindung der allgemeinen Formel (I) neutral geladen ist. Beispielsweise, wenn M^1 ein einwertiges Metall oder Halbmetall ist, ist a 2 und b 1, ist M^1 ein zweiwertiges Metall oder Halbmetall, so ist a 1 und b 1, ist M^1 ein dreiwertiges Metall, so ist a 3 und b 2, ist M^1 ein vierwertiges Metall, ist a 1 und b 2, usw..

30

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikeln der allgemeinen Formel (I) mit den oben genannten Bedeutungen und bevorzugten Bedeutungen. Nanopartikel im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Teilchen mit einer Größe bis zu ca. 10 μm , bevorzugt bis zu 500 nm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Nanopartikel erhalten, die eine Größe von 1 bis 500 nm, ganz besonders bevorzugt 1 bis 300 nm aufweisen. Die Messung der Größe der hergestellten Nanopartikel erfolgt mittels dynamischer Lichtstreuung und/oder transmissionselektronenmikroskopischer Analyse (TEM-Analyse).

40

Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Folgenden detailliert beschrieben.

5 Schritt (A):

Schritt (A) umfasst das Bereitstellen einer Lösung oder Dispersion wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin M^1 die oben genannte Bedeutung hat, und M^2 , x, y, z und n die folgenden Bedeutungen haben:

15 M^2 Alkali-, Erdalkalimetall oder Mischungen davon,

x 0,5-6,

y 0,5-6,

20

z 0,5-4 und

n 0 bis 12,

25 wobei x, y und z in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen von M^1 und M^2 so gewählt sind, dass die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) neutral geladen ist.

Die allgemeine Formel (II) bedeutet bei einigen durch die Bedeutungen von M^1 , M^2 , x, y, z und n erfindungsgemäß einsetzbaren Ausgangsverbindungen nur eine formale Betrachtung der tatsächlich einzusetzenden Verbindungen. Wird beispielsweise $Na_2[Zn(OH)_4]$ als Ausgangsverbindung in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, so liegt nur formal die Verbindung $Na_2ZnO_2 \cdot H_2O$ vor, die jedoch in Substanz als $2 NaOH/Zn(OH)_2$ zu beschreiben ist. Im Allgemeinen werden als Ausgangsverbindungen Oxide/Hydroxyverbindungen eingesetzt, die formal mit der allgemeinen Formel (II) beschrieben werden können. Diese Oxide/Hydroxyverbindungen werden dann in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch einen Sol-Gel-Prozess in die entsprechenden Oxide der allgemeinen Formel (I) überführt.

30
35

M^2 ist ein Alkali-, Erdalkalimetall oder eine Mischung von zwei oder mehreren Alkali- oder Erdalkalimetallen oder von Alkali- und Erdalkalimetallen. M^2 bedeutet somit ein Metall ausgewählt aus den Gruppen 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente (IUPAC) und Mischungen davon. Beispiele für besonders bevorzugte M^2 sind Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Mischungen davon. Besonders bevorzugt werden Alkalimetalle eingesetzt, so dass ganz besonders bevorzugte Bedeutungen für M^2 Li, Na, K oder Rb sind.

x, y und z werden so ausgewählt, dass in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen von M^1 und M^2 die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) neutral geladen ist. Ist M^2 beispielsweise ein einwertiges Alkalimetall, und M^1 ist ein einwertiges Metall oder Halbmetall, so bedeuten x, y und z 1. Ist M^2 ein einwertiges Alkalimetall und M^1 ein zweiwertiges Metall oder Halbmetall, so bedeutet x 2, y 1 und z 2. Diese Bedeutungen für x, y und z sollen lediglich exemplarisch verstanden werden. Einem Fachmann ist es bekannt, wie, in Abhängigkeit der Oxidationsstufen von M^1 und M^2 , x, y und z bestimmt werden müssen, damit die Verbindung der allgemeinen Formel (II) neutral geladen ist.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird für die Herstellung von SiO_2 -Nanopartikeln Wasserglas der Formel $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ als Verbindung der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, oder die entsprechende Verbindung ohne Kristallwasser.

Wird durch das erfindungsgemäße Verfahren ein ZnO-Nanopartikel hergestellt, so wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ eingesetzt. Diese Verbindung entspricht formal betrachtet $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend der allgemeinen Formel (II).

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Verbindung der allgemeinen Formel (II) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, formal entsprechend $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt.

In Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Lösung oder Dispersion wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel als Reaktionsmischung bereitgestellt. Bevorzugt wird eine Lösung bereitgestellt.

Geeignete organische Lösungsmittel sind solche mit 1 bis 6 C-Atomen und mindestens einem O-Atom. Die Viskosität der verwendeten Lösungsmittel beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 0,2 bis 1300 mPa \cdot s, besonders bevorzugt 0,2 bis 100 mPa \cdot

- 2, ganz besonders bevorzugt sind organische Lösungsmittel, die eine niedrige Viskosität von $\leq 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ aufweisen, wobei die Untergrenze $0,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ beträgt. Die erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Lösungsmittel weisen einen Siedepunkt von wenigstens $30 \text{ }^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt wenigstens $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt wenigstens $50 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Geeignete, in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare organische Lösungsmittel weisen einen Siedepunkt von bevorzugt höchstens $300 \text{ }^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt höchstens $280 \text{ }^\circ\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt höchstens $250 \text{ }^\circ\text{C}$ auf.
- 10 Das Maß für die Polarität eines Stoffes ist dessen externes Dipolmoment. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das externe Dipolmoment des erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Lösungsmittels $1,00$ bis $20,00$ Debye, bevorzugt $1,10$ bis $12,00$ Debye, beispielsweise $1,14$ Debye für Diethylether oder $1,74$ Debye für THF.
- 15 Es ist erfindungsgemäß möglich, dass als Lösungsmittel ein einzelnes organisches Lösungsmittel eingesetzt wird. Es ist erfindungsgemäß jedoch auch möglich, dass Mischungen von mehreren geeigneten organischen Lösungsmitteln verwendet werden.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das wenigstens eine organische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Diolen, Amiden, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Ketonen und Mischungen davon.
- 20 Ganz besonders bevorzugte Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Di- oder Triole, beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Glycerin, 1,4-Butandiol, Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole wie iso-Propanol, n-Propanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, iso-Pentanole, tert.-Pentanole und Mischungen davon, Ketone, wie Aceton und Amide, wie Dimethylformamid.
- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als organisches Lösungsmittel ein Reaktivmonomer verwendet, welches in einer anschließenden Polykondensationsreaktion zum Aufbau von Polymeren als Monomer dient. Beispiele für solche Reaktivmonomere sind Di- oder Triole, beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder 1,4-Butandiol. Nach Bildung der Verbindung
- 35 der allgemeinen Formel (I) in diesen organischen Lösungsmitteln werden die erhaltenen Mischungen einer Polykondensationsreaktion unterworfen, so dass die erzeugten Nanopartikel sehr gut dispergiert in dem Polymer vorliegen. Beispiele für solche Polymere sind Polyester, Polyamide, Polyurethane. Es ist auch möglich, dass das eingesetzte organische Lösungsmittel als Startverbindung für die Bildung von Polyetherolen
- 40 durch Polyadditionsreaktion von Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid an

die Starterverbindungen fungiert. Details bezüglich der genannten Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt.

5 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass wasserfreie organische Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Gemische verwendet werden. Es ist erfindungsgemäß jedoch auch möglich, dass dem organischen Lösungsmittel Wasser in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 8 Gew.-%, zugesetzt wird. Somit wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, welches mindestens 90 Gew.-% organische Lösungsmittel enthält.

10

Die Wahl des organischen Lösungsmittels hängt von der Löslichkeit der in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Verbindung der allgemeinen Formel (II) ab. Wird beispielsweise Wasserglas ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) eingesetzt, so beträgt die Löslichkeit in Aceton 0,10 g/100 g Aceton, in 1,4-Butandiol 2,00 g/100 g 1,4-Butandiol, 15 in Glycerin 0,80 g/100 g Glycerin, in Diethylenglycol 3,10 g/100 g Diethylenglycol, in Ethylenglycol 28,00 g/100 g Ethylenglycol, in 2-Methyl-1-Propanol 0,20 g/100 g 2-Methyl-1-Propanol, in 1-Propanol und 2-Propanol 0,25 g/100 g 1-Propanol oder 2-Propanol.

20 Die Konzentration der Verbindung der allgemeinen Formel (II) liegt bevorzugt bei 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das organische Lösungsmittel.

25 Die Lösung oder Dispersion in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch Vermengen von trockener Verbindung der allgemeinen Formel (II) ohne Kristallwasser, einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit Kristallwasser oder einer konzentrierten Lösung oder Dispersion einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) in dem verwendeten organischen Lösungsmittel oder einer sehr geringen Menge Wasser erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung oder Dispersion hergestellt, indem $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, getrocknetes Na_2SiO_3 oder eine konzentrierte wässrige 30 Lösung von Natriumsilikat mit unterschiedlichen Verhältnissen von SiO_2 zu Na_2O von 0,5 bis 8, besonders bevorzugt 0,8 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3,3, verwendet werden. Wird eine konzentrierte wässrige Lösung verwendet, so ist darauf zu achten, dass die Wassermenge die in der späteren Lösung oder Dispersion vorliegende maximale Wassermenge nicht übersteigt.

35

Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Allgemeinen bei jeder Temperatur durchgeführt werden, in der das verwendete organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel-Gemisch in flüssiger Form vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform 40 wird Schritt (A) bei einer Temperatur von 5 bis 50°C, besonders bevorzugt 15 bis 35°C

durchgeführt. Schritt (A) kann im Allgemeinen bei jedem Druck durchgeführt werden, bei dem das eingesetzte organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel-Gemisch in flüssigem Zustand vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (A) bei Normaldruck, d. h. ca. 980-1030 mbar, durchgeführt.

5

Schritt (A) kann, in Abhängigkeit von den eingesetzten Substraten, in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden. Geeignete inerte Gase sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Edelgasen wie Helium oder Argon, und Mischungen davon. Da die bevorzugt eingesetzten Substrate nicht empfindlich gegenüber Luftsauerstoff bzw. -Feuchtigkeit sind, ist es erfindungsgemäß nicht unbedingt notwendig, Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer inerten Gasatmosphäre durchzuführen.

10

Schritt (B):

15

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Umsetzen der in der Reaktionsmischung aus Schritt (A) befindlichen wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit wenigstens einem sauren Ionentauscher durch Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers zu der Reaktionsmischung, um die Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) zu erhalten.

20

Beispiele für geeignete saure Ionenaustauscher sind saure Ionenaustauscherharze wie funktionalisierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere mit Sulfonsäure-Gruppen oder vergleichbaren Säuregruppen auf der Oberfläche oder Schichtsilikate (Zeolithe), beispielsweise Zeolith A (Sasil), $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

25

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, dass zusätzlich zu dem wenigstens einen sauren Ionentauscher wenigstens eine weitere Säure zugesetzt werden kann, welche aufgrund ihrer Säurestärke dazu geeignet ist, Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in die gewünschten Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) zu überführen. Der Aggregatzustand der zusätzlich eingesetzten Säure kann fest, flüssig oder gasförmig sein. Beispiele für geeignete flüssige Säuren sind mineralische Säuren, beispielsweise HCl und/oder H_2SO_4 .

30

Die Konzentration des wenigstens einen sauren Ionentauschers und gegebenenfalls der wenigstens einen weiteren Säure wird so eingestellt, dass sie der Konzentration an wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) in der Lösung oder Dispersion, welche in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellt worden ist, entspricht. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein leichter Überschuss an Säure verwendet, so dass das Verhältnis von Konzentration an Säure zu Konzentration an

40

wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) 1,05 bis 1,5, besonders bevorzugt 1,08 bis 1,2, ganz besonders bevorzugt 1,1 beträgt. Ein Fachmann weiß, wie die Menge an saurem Ionentauscher bestimmt wird, damit eine bestimmte Menge reaktiver Säuregruppen vorliegt.

5

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt werden, wobei auf die inerten Gase Bezug genommen wird, die bezüglich Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens genannt worden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (B) jedoch nicht in einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt. Nach Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers wird die Reaktionsmischung für eine Zeit gerührt, die ausreichend ist, um die gesamte wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) in die Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) zu überführen. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Reaktionszeit in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wenigstens 0,5 Stunden, besonders bevorzugt wenigstens eine Stunde, ganz besonders bevorzugt wenigstens 2 Stunden. Die Reaktionszeit beträgt im Allgemeinen bis zu 72 Stunden, bevorzugt bis zu 48 Stunden, ganz besonders bevorzugt bis zu 24 Stunden. Ein Fachmann weiß, wie lange die Umsetzung mit dem wenigstens einen sauren Ionentauscher durchgeführt werden muss, um einen entsprechenden Umsatz zu erhalten.

20

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei jeder Temperatur durchgeführt werden, die eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Verbindung der allgemeinen Formel (II) und dem wenigstens einen sauren Ionentauscher gewährleistet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (B) bei einer Temperatur von 15°C bis 40°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 15°C bis 30°C durchgeführt.

25

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der wenigstens eine saure Ionentauscher durch dem Fachmann bekannte Verfahren von der Reaktionsmischung abgetrennt. Beispiele für geeignete Verfahren sind Filtrieren, Abdekantieren und/oder Zentrifugieren. Dem Fachmann ist bekannt, welche der genannten Methoden eingesetzt werden können, was wiederum abhängig ist von der Viskosität der Reaktionsmischung.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt sich an Schritt (C) Schritt (D) an. Schritt (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Einstellen der Reaktionsmischung aus Schritt (C) auf einen pH-Wert > 7. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der pH-Wert auf einen Wert von 7 bis 12 eingestellt. Da die Reaktionsmischung, welche aus Schritt (C) erhalten wird, einen sauren pH-Wert von < 7 aufweist, erfolgt das Einstellen des pH-Wertes in Schritt

40

(D) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Zugabe einer Base. Es können alle dem Fachmann bekannten Basen eingesetzt werden, bevorzugt werden Basen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH, KOH und Mischungen davon, bevorzugt als wässrige und/oder alkoholische Lösungen, verwendet.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktionsmischung, welche aus Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens herrührt, in zwei gleich große Teile aufgeteilt, wovon nur einer der beiden Teile in Schritt (D) eingesetzt wird. Nach Einstellen des pH-Wertes auf > 7 gemäß Schritt (D) wird die zweite Hälfte der Reaktionsmischung, die noch einen sauren pH-Wert aufweist, zu der in Schritt (D) behandelten Hälfte, bevorzugt tropfenweise, zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung-Hälfte, welche auf einen basischen pH-Wert eingestellt worden ist, beträgt dabei vorzugsweise 25 bis 90°C, besonders bevorzugt 50 bis 70°C.

15

Nach Zugabe der einen Hälfte der Reaktionsmischung zu der zweiten Hälfte der Reaktionsmischung wird die vereinigte Reaktionsmischung in einer bevorzugten Ausführungsform für einen Zeitraum von 0,5 bis 48 Stunden, bevorzugt 1 bis 12 Stunden, besonders bevorzugt 2 Stunden, gerührt. Dabei wird die Mischung auf 0 - 180°C, bevorzugt 50 bis 110 °C, temperiert.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt sich an Schritt (C) oder (D) Schritt (E) an. Schritt (E) umfasst die Funktionalisierung der Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I).

25

Diese optionale Funktionalisierung der Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel kann gemäß allen dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen zugegeben, welche das gleiche Metall M^1 enthalten, und funktionelle Gruppen aufweisen. Beispiele für solche Verbindungen sind Trimethoxy- bzw. Triethoxy-Silane.

30

Bezüglich der Menge an Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikeln der allgemeinen Formel (I) werden diese Funktionalisierungsreagenzien bevorzugt in einer Menge von 5 bis 200 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 100 Gew.-% zugegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Funktionalisierung in dem optionalen Schritt (E) in dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt, in dem auch bereits die Schritte (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) durchgeführt worden sind. Zur Vervollständigung der Funktionalisierungsreaktion wird die erhaltene Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, bevorzugt Raumtemperatur bis 180°C für eine Dauer von 2 bis 48 Stunden, bevorzugt 6 bis 18 Stunden, gerührt. Dem Fachmann ist bekannt, wie die Reaktions-

40

temperatur in Abhängigkeit von dem eingesetzten Lösungsmittel, dem Funktionalisierungsreagenz und der gewünschten Teilchengröße gewählt werden muss.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform schließt sich an Schritt (C), (D) oder (E) Schritt (F) an. Schritt (F) umfasst das Abtrennen der Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) von der Reaktionsmischung.

Geeignete Verfahren zum Abtrennen von festen Stoffen aus Lösungen oder Dispersionen sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind Abdekantieren, Abfiltrieren und/oder Zentrifugieren. Besonders bevorzugt werden die Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) von der Reaktionsmischung abfiltriert. Dies kann unter Verwendung eines erhöhten Druckes oder Vakuums geschehen. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

15 **Beispiele:**

Beispiel 1:

Es werden 5,00 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesa), gelöst in 45 L Wasser, in 450 mL 1-Propanol eingerührt, so dass eine Lösung mit einem Gehalt an SiO_2 von 0,34 Gew.-% entsteht. Dieses Gemisch wird in einer offenen Rührapparatur gerührt und 600 g stark saurer Ionentauscher (Amberlyst TM 15 Wet; Fa. Rohm & Haas) zugegeben. Es wird 1 h bei 15°C gerührt. Anschließend wird der Ionentauscher abdekantiert, mit 1 M NaOH auf $\text{pH} = 10$ gebracht und 3 h auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT werden Partikel der Größe von 4 – 6 nm erhalten (TEM-Analyse).

Beispiel 2:

30 mL einer Wasserglaslösung (Konzentration 36 Gew.-% SiO_2 , Natriumsilikat 38/40, Fa. Woellner) wird in 120 mL Wasser gelöst und anschließend 1350 mL Ethylenglycol zugegeben. Man erhält eine Lösung von 0,68 Gew.-% SiO_2 . Das Gemisch wird in einer offenen Rührapparatur gerührt und 550 g Ionentauscher (Amberlyst TM 15 Wet; Fa. Rohm & Haas) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wird der Ionentauscher abdekantiert, mit 1 M NaOH auf $\text{pH} = 8,5$ gebracht und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Der Ansatz wird in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird bei RT gerührt und der zweite Teil innerhalb 30 min. zugetropft. Es wird noch 1 h nachgerührt. Nach Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung werden Partikel mit einer Größe von 195,3 nm ($D_{50} = 195,3 / D_{90} = 284,3$ nm) erhalten.

Beispiel 3:

65,00 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesa) werden in 500 mL Ethylenglycol gelöst, so dass
5 man eine 0,34 Gew.-%-ige Lösung an SiO_2 erhält. Die Mischung wird in einer offenen
Rührapparatur gerührt, es werden 400 g Ionentauscher (Amberlyst TM 15 Wet; Fa.
Rohm & Haas) zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die überstehen-
de Lösung (pH = 2,5) abdekantiert und halbiert. Der eine Teil der Lösung wird in eine
geschlossene Rührapparatur überführt und auf pH = 8,5 eingestellt und auf 60°C er-
10 hitzt. Die zweite Hälfte wird bei dieser Temperatur langsam zugetropft und anschlie-
ßend die Temperatur noch zwei weitere Stunden gehalten. Nach Analyse mittels dy-
namischer Lichtstreuung werden Partikel mit einer Größe von 65,4 nm ($D_{50} = 65,4 / D_{90}$
= 170,0 nm) erhalten.

15 Beispiel 4:

10,00 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesa) werden in 500 g Diethylenglycol gelöst, indem das
Gemisch über Nacht gerührt wird. Anschließend wird zu der Lösung 700 g Ionentau-
scher (Amberlyst TM 15 Wet; Fa. Rohm & Haas) gegeben; es wird ein pH-Wert von 3
20 detektiert. Es wird 1 h nachgerührt und anschließend der Ionentauscher abdekantiert
und filtriert. Die klare Lösung wird halbiert und die eine Hälfte in eine offene Rührappa-
ratur gegeben und anschließend mit 1 M NaOH ein pH von 10 eingestellt. Es wird auf
80°C erhitzt und nach Erreichen der Temperatur die andere Hälfte der Ursprungslö-
sung zugetropft (innerhalb von 30 min.). Nach Analyse mittels dynamischer Lichtstreu-
25 ung werden Partikel mit einer Größe von 156,3 nm ($D_{50} = 164,7 / D_{90} = 487,0$ nm) er-
halten.

Beispiel 5:

30 140,00 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesa) werden in 500 g Ethylenglycol gelöst; es wird
eine 5,5 Gew.-%-ige Lösung an SiO_2 erhalten. Das Gemisch wird in eine offene Rühr-
apparatur überführt und anschließend mit 900 g Ionentauscher (Amberlyst TM 15 Wet;
Fa. Rohm & Haas) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wird die überstehende Lö-
sung abdekantiert und in zwei gleich große Teile aufgeteilt. Die eine Lösung wird mit 1
35 M NaOH auf einen pH-Wert von 10 gebracht und auf 80°C erhitzt. Nach Erreichen die-
ser Temperatur wird der zweite Teil der Lösung zugetropft. Nach 30 min. Reaktionszeit
wird 0,167 M 3-(Glycidoxipropyl)-trimethoxysilan, verdünnt in 100 g Ethylenglycol, in-
nerhalb von 30 min. zugetropft. Es wird für 12 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen der
Reaktionsmischung wird das System filtriert. Mittels dynamischer Lichtstreuung werden
40 Partikel der Größe von 3,80 nm ($D_{50} = 3,80 / D_{90} = 6,00$ nm) erhalten.

Beispiel 6:**i) Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$**

- 5 4,87 M NaOH (Riedel de Haen), 11,11 M demineralisiertes Wasser und 0,85 M ZnO (Umicore NL) werden miteinander verrührt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird für 24 h bei 2 °C gelagert, und anschließend werden die Kristalle abgetrennt. Diese werden noch 2 Mal mit Toluol gewaschen.

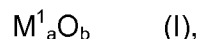
10 ii) Darstellung von ZnO aus $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

- 0,14 M $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ werden über Nacht in 500 g Ethylenglycol gelöst (detektierter pH = 11,8). Anschließend wird das Zinkat mit einem stark sauren Ionentauscher auf pH = 3 gebracht und dann 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und in zwei gleich große Teile geteilt. Die eine Hälfte wird mit 18 mL einer
- 15 0,1 M NaOH auf pH 9,03 gestellt und anschließend auf 60 °C erwärmt. Die andere Hälfte wird zugetropft. Das Gemisch wird 12 h bei 60 °C gerührt.

Mittels dynamischer Lichtstreuung werden Partikel der Größe von 37 nm ($D_{50} = 22 / D_{90} = 59 \mu\text{m}$) erhalten.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikeln der allgemeinen Formel (I)



10 worin M^1 , a und b die folgenden Bedeutungen haben:

M^1 Metall oder Halbmetall ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 15 des Periodensystems der Elemente (IUPAC) der Lanthanoide, Actinoide und Mischungen davon,

15 a 1 - 4 und

b 1 - 4,

wobei a und b in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe von M^1 so gewählt sind, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) neutral geladen ist,

20 umfassend die folgenden Schritte:

(A) Bereitstellen einer Lösung oder Dispersion wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin M^1 die oben genannte Bedeutung hat, und M^2 , x, y, z und n die folgenden Bedeutungen haben:

30 M^2 Alkali-, Erdalkalimetall oder Mischungen davon,

x 0,5 - 6,

y 0,5 - 6,

z 0,5 - 4 und

n 0 - 12

35

wobei x, y und z in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen von M^1 und M^2 so gewählt sind, dass die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) neutral geladen ist,

in wenigstens einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel als Reaktionsmischung,

- 5 (B) Umsetzen der in der Reaktionsmischung aus Schritt (A) befindlichen wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit wenigstens einem sauren Ionentauscher durch Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers zu der Reaktionsmischung, um die Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) zu erhalten und
- 10 (C) Abtrennen des wenigstens einen sauren Ionentauschers von der Reaktionsmischung.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Zn und Mischungen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der allgemeinen Formel (II) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, formal entsprechend $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine organische Lösungs- oder Dispersionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Diolen, Amiden, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Ketonen und Mischungen davon.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (B) nach Zugabe des wenigstens einen sauren Ionentauschers die Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 5 bis 35 °C gerührt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich an Schritt (C) Schritt (D) anschließt:
- (D) Einstellen des pH-Wertes der Reaktionsmischung aus Schritt (C) auf > 7 .
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich an Schritt (C) oder (D) Schritt (E) anschließt:
- (E) Funktionalisierung der Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I).
- 40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sich an Schritt (C), (D) oder (E) Schritt (F) anschließt:

5 (F) Abtrennen der Metall- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der allgemeinen Formel (I) von der Reaktionsmischung.

10

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/061001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G1/02 C01G9/02 C01B33/18 C01B33/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 529 807 A (NITTO DENKO CORP [JP]) 11 May 2005 (2005-05-11) paragraph [0019]	1-8
A	EP 1 236 765 A (HANSE CHEMIE GMBH [DE]) 4 September 2002 (2002-09-04) cited in the application paragraphs [0040] - [0043]	1-8
A	WO 96/14266 A (HOECHST AG [DE]; JANSEN ROLF MICHAEL [DE]; ZIMMERMANN ANDREAS [DE]) 17 May 1996 (1996-05-17) cited in the application the whole document	1-8
A	EP 0 690 023 A (HOECHST AG [DE] CABOT CORP [US]) 3 January 1996 (1996-01-03) claim 1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2008

Date of mailing of the international search report

26/11/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/061001

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1529807	A	11-05-2005	CN 1621482 A	01-06-2005
			KR 20050036813 A	20-04-2005
			US 2005082691 A1	21-04-2005
EP 1236765	A	04-09-2002	AT 271580 T	15-08-2004
			CA 2442369 A1	24-10-2002
			DE 50200666 D1	26-08-2004
			WO 02083776 A1	24-10-2002
			US 2004147029 A1	29-07-2004
WO 9614266	A	17-05-1996	DE 4439217 A1	09-05-1996
			EP 0789667 A1	20-08-1997
			JP 3951307 B2	01-08-2007
			JP 10508569 T	25-08-1998
			US 5759506 A	02-06-1998
EP 0690023	A	03-01-1996	CA 2152977 A1	31-12-1995
			CN 1124229 A	12-06-1996
			DE 4422912 A1	11-01-1996
			ES 2134377 T3	01-10-1999
			JP 3808115 B2	09-08-2006
			JP 8059224 A	05-03-1996
			NO 952618 A	02-01-1996
			US 5647962 A	15-07-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01G1/02 C01G9/02 C01B33/18 C01B33/187

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01G C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 529 807 A (NITTO DENKO CORP [JP]) 11. Mai 2005 (2005-05-11) Absatz [0019]	1-8
A	EP 1 236 765 A (HANSE CHEMIE GMBH [DE]) 4. September 2002 (2002-09-04) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0040] - [0043]	1-8
A	WO 96/14266 A (HOECHST AG [DE]; JANSEN ROLF MICHAEL [DE]; ZIMMERMANN ANDREAS [DE]) 17. Mai 1996 (1996-05-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8
A	EP 0 690 023 A (HOECHST AG [DE] CABOT CORP [US]) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Anspruch 1	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1529807	A	11-05-2005	CN 1621482 A	01-06-2005
			KR 20050036813 A	20-04-2005
			US 2005082691 A1	21-04-2005
EP 1236765	A	04-09-2002	AT 271580 T	15-08-2004
			CA 2442369 A1	24-10-2002
			DE 50200666 D1	26-08-2004
			WO 02083776 A1	24-10-2002
			US 2004147029 A1	29-07-2004
WO 9614266	A	17-05-1996	DE 4439217 A1	09-05-1996
			EP 0789667 A1	20-08-1997
			JP 3951307 B2	01-08-2007
			JP 10508569 T	25-08-1998
			US 5759506 A	02-06-1998
EP 0690023	A	03-01-1996	CA 2152977 A1	31-12-1995
			CN 1124229 A	12-06-1996
			DE 4422912 A1	11-01-1996
			ES 2134377 T3	01-10-1999
			JP 3808115 B2	09-08-2006
			JP 8059224 A	05-03-1996
			NO 952618 A	02-01-1996
			US 5647962 A	15-07-1997