



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **259 000 A1**

4(51) C 22 B 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 B / 292 183 5	(22)	04.07.86	(44)	10.08.88
(31)	3520/85	(32)	18.09.85	(33)	HU

(71)	Állani Pénzverő, 1101 Budapest, Ullői ut 102, HU
(72)	Bajáki, Ágnes; Király, Gábor; Orgován, László; Szöts, Krisztina, HU
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Silberpulver

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silberpulver durch Reduktion von Silbernitrat. Das Wesentliche des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reduktion in einer wäßrigen Lösung in Gegenwart von kolloid- und komplexbildenden Stoffen durchgeführt wird. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahren liegt darin, daß sich durch Wahl geeigneter Ausgangsparameter in einfacher Weise eine gewünschte Korngröße erzielen läßt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Silberpulver durch die Reduktion von Silbernitrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion in einer wässrigen Lösung in Gegenwart von kolloid-, und komplexbildenden Stoffen durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reduktionsmittel ungesättigter Alkohol, Alkenol oder Alkinol verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reduktionsmittel eine Verbindung vom Typ Dienol, insbesondere L-Ascorbinsäure, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Schutzkolloid Gummiarabikum oder Gelatine verwendet wird, dessen Menge, auf das Silbernitrat bezogen, 10 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Schutzkolloid Gelatine und, auf das Silbernitrat bezogen, 2,5 Gew.-% PVA oder Polyäthylenglykol verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als komplexbildender Stoff p-Dimethyl-amino-benziliden-Rodamin in einer Menge von 0,02 Gew.-%, auf das Silbernitrat bezogen, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als komplexbildender Stoff 1-Nitroso-2-Naphthol oder Nitroso-R-Salz in einer Menge von 0,5 Gew.-%, auf das Silbernitrat bezogen, verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Silberpulver, das zur Erzeugung von Silberpigmenten mit geringer Korngröße, hoher spezifischer Oberfläche und speziellen Flächeneigenschaften geeignet ist, welche als Pigment von leitenden Pasten, Lacken und Klebstoffen in der elektronischen Industrie verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Silberpulver sind zahlreiche Verfahren bekannt, so z. B. Metallpulverisierung, thermische Zersetzung von Silberoxyd oder anderen bestimmten organischen Silberverbindungen sowie Reduktion von wässrigen Lösungen von Silberosalzen auf chemischem oder elektrochemischem Wege.

Bei dem Verfahren nach der US-PS 4 186 244 wird das Silberpulver durch chemische Reduktion einer wässrigen Lösung von AgNO_3 hergestellt, wobei als Reduktionsmittel Oxalsäure verwendet wird.

Nach der US-PS 3 694 254 wird die Reduktion in einem ammoniumhaltigen Medium, mit einer wässrigen Lösung von Hydrazin vorgenommen.

In der US-PS 3 814 696 sind Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Edelmetall beschrieben. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß die Reduktion in einer basischen Lösung zur Sicherung des gewünschten Abmessungsbereiches des Kolloids in Gegenwart von Fettsäuren (mit 10–22 C-Atomen) oder deren Salzen durchgeführt wird. Als Reduktionsmittel werden Alkali-Borohydride, Hypophosphite bzw. verschiedene wasserlösliche Ammin-Borane verwendet.

In der DE-AS 1 234 031 wird die Herstellung von kolloidem Silber in basischer Lösung in Gegenwart von wasserlöslichen organischen kolloidbildenden Stoffen (wie z. B. Gelatine), Alkali-Sulfiten und alkalischen Erdmetallsalzen beschrieben, wobei als Reduktionsmittel Hydrochinon verwendet wird.

In der SU-PS 3 59 282 ist eine Methode zur Herstellung von Silberpulvern hoher Dispersität beschrieben, hier wird Silbernitrat mit Natriumformiat reduziert.

Nach der in der DE-PS 1 185 821 näher erläuterten Methode wird aus AgNO_3 durch Umsetzung mit Alkali-Hydroxid zunächst Silberoxyd erzeugt, woraufhin dieses in Gegenwart von Schutzkolloiden reduziert wird, wobei als Reduktionsmittel Formaldehyd verwendet wird.

Bei den bisher bekannten Verfahren hat man zur Herstellung des Silberpulvers durch chemische Reduktion in basischem Medium Schutzkolloide verwendet, um (an der Oberfläche des reduzierten Silberkorns adsorbiert) eine Vergrößerung desselben zu verhindern.

Die Regelung der Korngröße unter Anwendung dieser Methode kann nur unter Schwierigkeiten beherrscht werden, da:

- a) der Einfluß der Metallausscheidung und der Adsorptionsgeschwindigkeit verschiedene, oft gegensätzliche technologische Maßnahmen erfordert;
- b) die Vergrößerung der Korngröße mit dem Schutzkolloid nur innerhalb gewisser Grenzen geregelt werden kann, weil eine zu große Menge des kolloidbildenden Stoffes die Metallausscheidung verhindern kann oder das an der Kornoberfläche in einem zu großen Maße adsorbierte Schutzkolloid nur schwer entfernbar ist, wodurch die elektrische Leitfähigkeit und dadurch der Nutzwert bedeutend beeinträchtigt werden.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen die Mängel des Standes der Technik beseitigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Regelung der Korngröße mittels zweier voneinander prinzipiell abweichender, aber sich in ihrer Wirksamkeit gegenseitig fördernder Systeme vorgenommen werden kann.

Das erste System hält das Metall teilweise im Komplex und ermöglicht dadurch die Regelung der Reduktion. Bei einem in einem Komplex überführten Metall kann nämlich die Geschwindigkeit der Ablösung durch die Stabilität des Komplexes geregelt werden, während die Stabilität durch eine Einstellung der Reduktionsbedingungen beeinflußt werden kann.

Das zweite System wird von einem Schutzkolloid mit hoher Polarität gebildet, das insbesondere an den vom Standpunkt der Kornvergrößerung aktivsten Stellen, also z. B. an den Ecken und Kanten, adsorbiert wird, und so bei einer durch ein komplexbildendes Mittel geregelten Reduktionsgeschwindigkeit auch in kleinen Mengen wirksam ist.

Erfindungsgemäß wird die Reduktion in einem einzigen Verfahrensschritt durchgeführt, wobei der das Schutzkolloid und das Reduktionsmittel enthaltenden Lösung eine wässrige Lösung des teilweise in einen Komplex überführten Silbernitrats unter ständigem Rühren kontinuierlich zugegeben wird. Als Schutzkolloid kann Gummiarabikum, Gelatine, Polyäthylenglykol oder Polyvinylalkohol verwendet werden.

Als Reduktionsmittel können ungesättigte Alkohole des Ethylen- oder Acetylentyps verwendet werden, so Alkenole, wie z. B. Allylalkohol, Metallylalkohol, Crotylalkohol, Oleilalkohol, Linolilalkohol, oder Alkinole, z. B. Propargylalkohol, Zitronellol. Außerdem können leicht oxydierbare „Dienol“ — Moleküle enthaltende organische Verbindungen als Reduziermittel verwendet werden, z. B. Ascorbinsäure.

Zur Verringerung der Reduktionsgeschwindigkeit können als organische komplexbildende Medien verwendet werden: Rodanin und dessen Derivate (so z. B. p-Dimethyl-benziliden-Rodanin) oder Nitrozo-Naphtholderivate (z. B. 1-Nitrozo-2-Naphthol Nitrozo-R-Salz: Dinatriumsalz von 1-Nitrozo-2-Naphthol-3,6-Sulfonsäure).

Bei dem Verfahren wird im allgemeinen Wasser als Lösungsmittel verwendet. In einigen Fällen kann das Reduktionsmittel selbst bzw. ein Gemisch aus Wasser und Reduktionsmittel — vorzugsweise in einem Verhältnis 1:1 — als Lösungsmittel verwendet werden.

Reaktionstemperatur kann innerhalb weiter Grenzen geändert werden. Im allgemeinen wird im Bereich zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 30°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels gearbeitet.

Wenn als Reduktionsmittel Ascorbinsäure verwendet wird, muß die Reaktionstemperatur unter 60°C gehalten werden, da die Ascorbinsäure bei einer Temperatur über 60°C zerfällt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die einzelnen Reaktionskomponenten in beliebiger Reihenfolge zugegeben.

Ein Pulver mit besonders feiner Korngröße wird erhalten, wenn ein Gemisch aus Kolloid und Reduktionsmittel dem Gemisch aus Silbernitrat und komplexbildendem Mittel zugefügt wird.

Die relative Menge der Reaktionskomponenten kann sich innerhalb weiter Grenzen ändern. Im allgemeinen werden — auf die als Ausgangsstoff dienende Menge des Silbernitrats bezogen — 5–10 Gew.-%, vorzugsweise 10–12 Gew.-% Schutzkolloid und 0,01–1 Gew.-%, vorzugsweise 0,07–0,5 Gew.-% komplexbildender Stoff verwendet.

Erfolgt das Vermischen nicht allein durch mechanisches Rühren sondern allein oder zusätzlich durch Ultraschall, wird eine intensivere Vermischung erreicht, darüber hinaus werden die Körner gleichmäßiger sein.

Die Form des durch chemische Reduktion erzeugten Pigmentkorns ist annähernd isometrisch, so erfordert das Erreichen einer laminaren Struktur eine nachträgliche Flächenbehandlung, was in einer Kugel- oder Perlenmühle durch Naßmahlen erfolgen kann. Für das gewünschte Ergebnis ist das entsprechende Mahlmedium von großer Bedeutung, desgleichen ist die richtige Wahl des Verhältnisses zwischen Pigment und Mahlkugeln von großer Bedeutung. Werden nämlich zu viele Kugeln in die Mühle gegeben, wird das Pigment aufgeraut und es klebt zusammen. Ist die Zahl der Kugeln hingegen gering, üben die Kugeln nicht die gewünschte abflächende Wirkung aus. Als Mahlmedium werden aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester und Säureamide und aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe in Form eines Gemisches verwendet. Die primäre Aufgabe des Mediums liegt darin, die Verklebung der Lamellen zu verhindern.

Ausführungsbeispiele:

An einigen Beispielen soll die Erfindung nachfolgend näher erläutert werden.

Beispiel 1

Eine Lösung aus 40 g/l AgNO_3 , 1 g/l Polyvinylalkohol und 0,08 g/l p-Dimethyl-amino-benziliden-Rodamin wird einer 16 g/l Ascorbinsäurelösung zugegeben. Ein äußerst feines Präzipitat von 0,1 μm steht zur Verfügung.

Beispiel 2

Eine Lösung von 200 g/l AgNO_3 wird einer 80 g/l Ascorbinsäurelösung zugegeben, die 5 g/l Polyvinylalkohol und 0,3 g/l p-Dimethyl-amino-benziliden-Rodamin enthält. Das Silberpulver weist eine Korngröße von 1 μm auf, es bildet ein Präzipitat mit schwammiger Struktur.

Beispiel 3

Eine Lösung von 200 g/l AgNO_3 wird einer 80 g/l Ascorbinsäurelösung zugegeben, die 10 g/l Gelatine und 0,5 g/l 1-Nitrozo-2-Naphthol enthält. Nach der Zugabe wird noch 15 Minuten lang gerührt. Es entsteht ein gut dispergiertes sich langsam absetzendes Präzipitat mit einer Korngröße von 1 μm , das während der Lagerung seine Farbe in einigen Stunden von dunkelgrau in das Krappfarbig ändert.

Beispiel 4

Eine Lösung von 200g/l AgNO_3 und 5g/l Polyvinylalkohol wird einer 80g/l Ascorbinsäurelösung zugegeben, die 10g/l Gelatine und 1,0g/l 1-Nitroso-2-Naphthol enthält.

Man erhält ein feines völlig dispergiertes, sich sehr langsam absetzendes Silberpulver mit einer Korngröße unter $1\ \mu\text{m}$.

Beispiel 5

Eine Lösung von 400g/l AgNO_3 und 5g/l Polyvinylalkohol wird einer 160g/l Ascorbinsäurelösung zugegeben, welche 10g/l Gelatine und 1g/l Nitroso-Salz enthält. Man erhält ein gut dispergiertes Silberpulver in homogener Verteilung mit einer Korngröße von $1\ \mu\text{m}$.

Beispiel 6

Einer Lösung von 400g/l AgNO_3 , 40g/l Gummiarabikum und 1g/l 1-Nitroso-2-Naphthol wird ein Gemisch aus Propargylalkohol und Wasser (Mischungsverhältnis 1:1) zugegeben. Es entsteht ein dunkelgraues, sich langsam absetzendes Silberpulver mit einer Korngröße unter $1\ \mu\text{m}$.