

(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  
10. Mai 2013 (10.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/064502 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*B22F 9/18* (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)  
*B22F 9/24* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/071499
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
30. Oktober 2012 (30.10.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2011 085 642.0  
3. November 2011 (03.11.2011) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, CN, ID, IN, KP, KR, LA, LK, MY, NZ, PH, SG, TH, VN): **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).
- (71) **Anmelder** (nur für AU, CN, ID, IN, KP, KR, LA, LK, MY, NZ, PH, SG, TH, VN): **BAYER (SOUTH EAST ASIA) PTE LTD.** [SG/SG]; 63 Chulia Street, OCBC Centre East, #14-00, Singapur 049514 (SG).
- (72) **Erfinder:** **RUDHARDT, Daniel**; Rotdornweg 24, 50827 Köln (DE). **ANTO, Bibin, Thomas**; Blk 125, #08-32, Pending Road, Singapore 670125 (SG). **THELVANAYAGAM CHAIMAN, Deivaraj**; Blk 283, #08-245, Toh Guan Road, Singapore 600283 (SG). **KARTAWIDIALA, Fransiska, Cecilia**; Blk 404 #05-170, Clementi Avenue 1, Singapore 120404 (SG). **BAHMÜLLER, Stefan**; 12 Keppel Bay Drive #08-13, Singapore 098641 (SG).
- (74) **Anwalt:** **JACOBI, Carola**; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:**  
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A METAL NANOPARTICLE DISPERSION, METAL NANOPARTICLE DISPERSION, AND USE OF SAID METAL NANOPARTICLE DISPERSION

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER METALLNANOPARTIKELDISPERSION, METALLNANOPARTIKELDISPERSION SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a metal nanoparticle dispersion, in particular a silver nanoparticle dispersion, wherein after the production of nanoscale metal particles, stabilized by means of at least one auxiliary dispersing agent containing at least one free carboxylic acid group or salt thereof as a functional group, in at least one liquid dispersant (solvent), flocculation of the metal nanoparticles is deliberately caused, the formed metal nanoparticle flocculation is dispersed again in at least one liquid dispersant, optionally by adding a base, and the metal nanoparticle dispersion is set to a desired metal nanoparticle concentration. The invention further relates to a metal nanoparticle dispersion, in particular a silver nanoparticle dispersion, in particular produced by means of the method according to the invention, and to the use of said metal nanoparticle dispersion.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Metallnanopartikeldispersion, insbesondere einer Silbernanopartikeldispersion, bei dem nach der Herstellung nanoskaliger Metallpartikel, stabilisiert mit wenigstens einem Dispergierhilfsmittel enthaltend wenigstens eine freie Carbonsäuregruppe oder deren Salz als funktionelle Gruppe, in wenigstens einem flüssigen Dispersionsmittel (Lösungsmittel), gezielt eine Ausflockung der Metallnanopartikel herbeigeführt wird, die gebildete Metallnanopartikel-Ausflockung in wenigstens einem flüssigen Dispersionsmittel, gegebenenfalls mittels Zugabe einer Base, redispersiert und die Metallnanopartikeldispersion auf eine gewünschte Metallnanopartikel-Konzentration eingestellt wird. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Metallnanopartikeldispersion, insbesondere Silbernanopartikeldispersion, insbesondere hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, und deren Verwendung.

WO 2013/064502 A1

**Verfahren zur Herstellung einer Metallnanopartikeldispersion, Metallnanopartikeldispersion sowie deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Metallnanopartikeldispersion, insbesondere einer Silbernanopartikeldispersion, insbesondere zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen und Strukturen, auch als Metallnanopartikelöl bezeichnet, welches mit wenigstens einem Dispergierhilfsmittel stabilisierte Metallnanopartikel in einem flüssiges Dispersionsmittel auf wässriger Basis aufweist, sowie insbesondere nach diesem Verfahren hergestellte Metallnanopartikelöle und deren Verwendung.

Metallpartikelöle enthaltend Silbernanopartikel werden unter anderem zur Herstellung von leitfähigen Beschichtungen bzw. zur Herstellung von Tinten für Inkjet- und Siebdruckverfahren zwecks Herstellung von leitfähigen, strukturierten Beschichtungen, beispielsweise im Form von Mikrostrukturen, mittels Druckverfahren eingesetzt. Dabei steht vermehrt die Beschichtung flexibler Kunststoffsubstrate im Vordergrund, wie z.B. zur Herstellung flexibler RFID-Tags. Zur Erzielung einer ausreichenden Leitfähigkeit müssen die mittels der Silbernanopartikelöle aufgetragenen Beschichtungen für eine ausreichende Zeit bei erhöhten Temperaturen getrocknet und gesintert werden, was für die Kunststoffsubstrate eine erhebliche thermische Belastung darstellt.

Es existiert daher das Bestreben, die Sinterzeiten und/oder die Sintertemperaturen, die für die Erzielung ausreichender Leitfähigkeiten erforderlich sind, durch geeignete Maßnahmen derart herabzusetzen, dass eine solche thermische Belastung der Kunststoffsubstrate verringert werden kann.

Es ist weiterhin wünschenswert, dass die Metallnanopartikelöle über einen längeren Zeitraum stabil gelagert werden können und damit auch nach der Lagerung für die Anwendung, insbesondere für die Herstellung leitfähiger Beschichtungen von Substraten und/oder die Herstellung von Tinten zur Herstellung von leitfähigen, strukturierten Beschichtungen, beispielsweise mittels Tintenstrahldruck, geeignet sind.

Gautier et al. beschreiben in verschiedenen Veröffentlichungen N-Acetyl-L-Cystein (NALC) und N-Isobutyryl-Cystein geschützte Gold-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von < 2 nm und deren Herstellung (Gautier C, Bürgi T, Vibrational circular dichroism of N-acetyl-L-cysteine protected gold nanoparticles, Chem. Commun. (2005) 5393; Gautier C, Bürgi T, Chiral N-Isobutyryl-cysteine protected gold nanoparticles: preparation, size selection and optical activity in the uv-vis and infrareds, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 11079). Die beschriebene Herstellung umfasst jedoch keine Ausflockung der Nanopartikel. Die mit den chiralen Aminosäuren geschützten Goldnanopartikel wurden jeweils als schwarzes Pulver isoliert. Die Herstellung einer stabilen Metallnanopartikeldispersion oder deren Sintereigenschaften wurden nicht beschrieben.

Bieri et al. beschreiben in Absorption kinetics, orientation, and self assembling of N-acetyl-L-cysteine on Gold: A combined ATR-IR, PM-IRRAS, and QCM study, J. Phys. Chem B, 109 (2005), 22476, die Verwendung von N-Acetyl-L-Cystein als selbstorganisierende Monoschicht (self-assembled monolayer) auf Gold-beschichteten Substraten. Zur Bildung der Monoschicht wurde eine Lösung von N-Acetyl-L-Cystein in Ethanol verwendet, der das Goldsubstrat ausgesetzt wurde. Die Selbstorganisation der N-Acetyl-L-Cystein-Moleküle auf dem Goldsubstrat wurde untersucht.

In der Veröffentlichung von C. S. Weisbecker et al. Langmuir 1996, 12, 3763-3772 wird die Herstellung und Charakterisierung von selbstorganisierenden Monoschichten aus Alkanthiolaten auf Goldkolloiden in wässriger Dispersion beschrieben. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Bildung der Goldkolloide von der Chemiadsorption der Alkanthiole auf den Goldpartikeln in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht.

Keines der vorstehend genannten Dokumente gibt einen Anhaltspunkt dafür, wie die für die Erzielung ausreichender Leitfähigkeiten erforderlichen Sinterzeiten und/oder die Sintertemperaturen von Beschichtungen aus Metallnanopartikeln, insbesondere Silbernanopartikeln, herabgesetzt werden können, um die thermischen Belastung von Kunststoffsubstraten zu reduzieren.

Die Offenlegungsschrift DE 10 2008 023 882 A1 beschreibt die Herstellung einer wässrigen silberhaltigen Tintenformulierung, die neben Silberpartikeln mit einer bimodalen Größenverteilung mindestens noch ein Polymer beinhaltet. Mit dieser Formulierung gelingt es mittels Druckverfahren Oberflächen aufzutragen und durch eine Weiterbehandlung bei Temperaturen von  $\leq 140$  °C elektrisch leitfähige Strukturen zu erhalten. Das für die Herstellung der Tinte verwendete Silbernanopartikelsol wurde durch Umsetzung von Silbernitrat mit Natronlauge in Gegenwart eines polymeren Dispergierhilfsmittels und nachfolgender Reduktion mit Formaldehyd erhalten und dann abschließend durch Membranfiltration gereinigt.

Bibin T. Anto et al. beschreiben in Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 296-303 die Herstellung von Gold- und Silbernanopartikeln, die mit einer ionischen Monoschicht, beispielsweise aus verschiedenen Thiolen und  $\omega$ -Carboxyl-Alkylthiolen, geschützt sind und eine gute Dispergierbarkeit in Wasser und Glykolen zeigen. Die Herstellung der Goldnanopartikel umfasst die Reduktion von  $\text{AuCl}_4^-$  in Toluol in Gegenwart der gewünschten Thiole in einem Zwei-Phasensystem mit wässriger  $\text{NaBH}_4$ -Lösung, wobei hier die Kontrolle der Zugabegeschwindigkeit der  $\text{NaBH}_4$ -Lösung essentiell ist. Die Goldnanopartikel gehen nach ihrer Bildung in die wässrige Phase über und werden mit Tetrahydrofuran ausgefällt und durch wiederholtes mehrfaches Ausfällen und Redispersieren in Wasser gereinigt. Die isolierten Goldnanopartikel wurden dann beispielsweise in Ethylenglykol dispergiert. Silbernanopartikel konnten in analoger Weise in einem Einphasensystem aus  $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$  erhalten werden. Die hergestellten Metallnanopartikeldispersionen zeigten eine gute Stabilität. Die Dispersionen können auf ein Substrat aufgebracht und beispielsweise bei Temperaturen von ca. 145-

150°C gesintert werden, wobei Leitfähigkeiten von  $1 \times 10^5$  S/cm erzielt werden konnten. Die beschriebene Herstellung gemäß Anto et al. umfasst jedoch keine Ausflockung der Nanopartikel.

Ein Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen welches auch für die Beschichtung von Kunststoffoberflächen geeignet ist, wird in der EP-A 2 369 598 beschrieben. In diesem Verfahren werden elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel eingesetzt, die ein Zeta-Potential im Bereich von 20-50 mV im verwendeten Dispersionsmittel bei einem pH-Wert von 2-10 aufweisen. Als elektrostatischer Stabilisator werden hierin beispielsweise Di- oder Tricarbonsäuren, insbesondere Tri-Natrium-Citrat vorgeschlagen, da letzteres bereits bei 153 °C schmilzt, bzw. sich bei 175°C zersetzt. Die beschriebene Silbernanopartikeldispersion mit Tri-Natrium-Citrat als elektrostatischem Stabilisator konnte auf eine Oberfläche aufgetragen und dann beispielsweise für 10 min bei 140°C gesintert werden, wobei eine Leitfähigkeit von  $> 1,25 \cdot 10^6$  S/m erzielt werden konnte.

In der noch unveröffentlichten europäischen Anmeldung 10188779.2 wird die Herstellung von Metallpartikelsolen beschrieben, worin die zur Herstellung eingesetzte die Metallsalzlösung Ionen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, und hierdurch eine stabilisierende Dotierung der Silbernanopartikel mit diesen Ionen erfolgt. Die beschriebenen Silbernanopartikel wurden sterisch mit Disperbyk 190 (Byk GmbH) oder PVP als Dispergierhilfsmittel stabilisiert und insbesondere mit Ru dotiert. Silbernanopartikel mit derartiger Dotierung ermöglichten, im Zusammenhang mit dem gleichzeitigen Zusammengeben der eingesetzten Eduktlösungen, eine deutlich reduzierte Sinterzeit und eine deutlich niedrigere Sintertemperatur.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin ein weiteres einfaches Verfahren zur Herstellung stabiler, bzw. kolloidchemisch-stabiler Metallnanopartikelsole bereitzustellen und/oder die kolloid-chemische Stabilität und/oder die anwendungstechnischen Eigenschaften der hergestellten Metallnanopartikeldispersionen weiter zu verbessern.

Eine alternative Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Metallnanopartikelsol enthaltend Metallnanopartikel sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung aufzufinden, mit dem die für die Erzielung ausreichender Leitfähigkeiten erforderlichen Sinterzeiten und/oder die Sintertemperaturen derart herabgesetzt werden können, dass eine thermische Belastung insbesondere in Anwendungen mit Kunststoffsubstraten verringert werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Metallnanopartikelsols, das einfach durchzuführen ist und mit dem Metallnanopartikelsole mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten werden können.

Als besonders vorteilhaft hat sich dabei ein Verfahren erwiesen, bei dem nach der Herstellung stabilisierter nanoskaliger Metallpartikel in wenigstens einem flüssigen Dispersionsmittel (Lösungsmittel), gezielt eine Ausflockung der Metallnanopartikel herbeigeführt wird, die gebildete Metallnanopartikel-Ausflockung in wenigstens einem flüssigen Dispersionsmittel (Lösungsmittel),  
5 gegebenenfalls mittels Zugabe einer Base, redispergiert und die Metallnanopartikeldispersion auf eine gewünschte Metallnanopartikel-Konzentration eingestellt wird.

Ein Metallnanopartikelsol oder Metallnanopartikelkolloid wird erfindungsgemäß auch als Metallnanopartikeldispersion bezeichnet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung einer  
10 Metallnanopartikeldispersion, insbesondere einer Silbernanopartikeldispersion, insbesondere mit einem Metallnanopartikelgehalt von  $\geq 20$  Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Metallnanopartikeldispersion, in dem

- a) ein Metallsalz, wenigstens ein Dispergierhilfsmittel, enthaltend wenigstens eine freie Carbonsäuregruppe oder deren Salz als funktionelle Gruppe, und ein  
15 Reduktionsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Hydroxidionen, in Lösung zusammengegeben und unter Bildung von stabilisierten Metallnanopartikeln miteinander umgesetzt werden;
- b) in der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung eine Ausflockung der gebildeten Metallnanopartikel erzeugt wird;
- 20 c) die in Schritt b) erhaltene Ausflockung von zumindest einem Teil der übrigen Reaktionsmischung abgetrennt wird,
- d) die in Schritt c) erhaltene Ausflockung unter Zugabe wenigstens eines Dispersionsmittels, gegebenenfalls unter Zugabe einer Base, redispergiert wird
- e) optional die in Schritt d) erhaltene Metallnanopartikeldispersion gereinigt wird, und
- 25 f) die gewünschte Konzentration an stabilisierten Metallnanopartikeln für die in Schritt d) oder e) erhaltene Metallnanopartikeldispersion eingestellt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellte Metallnanopartikeldispersion, auch als Metallnanopartikelsol bezeichnet, weist bevorzugt einen Metallnanopartikelgehalt, insbesondere Silberpartikelgehalt (Ag und Dispergierhilfsmittel) von  $\geq 20$  Gew.-% bis  $\leq 60$  Gew.-%, beispielsweise  $\geq 30$  Gew.-% oder  
30  $\geq 50$  Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Metallnanopartikelsol auf. Es können jedoch gegebenenfalls auch höhere Metallnanopartikelgehalte erreicht werden.

Unter Metallnanopartikeln, insbesondere Silbernanopartikeln, werden im Rahmen der Erfindung solche mit einem  $d_{50}$ -Wert von weniger als 300 nm, bevorzugt mit einem  $d_{50}$ -Wert von 5 bis 200 nm, besonders bevorzugt von 10 bis 150 nm, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 140 nm, beispielsweise von 40 bis 80 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung zu verstehen. Für die Messung mittels dynamischer Lichtstreuung eignet sich beispielsweise ein Malvern Dynamic Light Scattering Particle Size Analyser der Fa. Malvern Instruments GmbH.

Die Metallnanopartikel sind mit Hilfe wenigstens eines Dispergierhilfsmittels stabilisiert und in wenigstens einem Lösungsmittel, auch als flüssiges Dispersionsmittel bezeichnet, dispergiert.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Erzeugung der nanoskaligen und submikroskaligen Metallpartikel, bevorzugt Silberpartikel in Schritt a) in Gegenwart wenigstens eines Dispergierhilfsmittels durchgeführt, welches wenigstens eine Carbonsäuregruppe ( $-\text{COOH}$ ) oder eine Carboxylatgruppe ( $-\text{COO}^-$ ) als ionisierbare funktionelle Gruppe aufweist. Hierdurch werden die Metallnanopartikel an ihrer Oberfläche mit dem Dispergierhilfsmittel belegt und stabilisiert. Das Dispergierhilfsmittel wird auch als Schutzkolloid bezeichnet.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Herstellung der Reaktionsmischung aus den Edukten, bzw. Eduktlösungen in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens in verschiedenen Varianten erfolgen.

In Schritt a) können beispielsweise in einem ersten Teilschritt eine Metallsalzlösung und eine Hydroxidionen enthaltende Lösung in Gegenwart wenigstens eines Dispergierhilfsmittels miteinander reagieren und die entstandene Reaktionsmischung in einem nachfolgenden Teilschritt mit einem Reduktionsmittel, bzw. einer Reduktionsmittellösung, unter Bildung von Metallnanopartikeln umgesetzt werden.

Alternativ können in Schritt a) beispielsweise auch zunächst das Reduktionsmittel, bzw. eine Reduktionsmittellösung, das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel in Lösung und gegebenenfalls eine Hydroxidionen enthaltende Lösung miteinander gemischt und vorgelegt werden. Zu dieser Reaktionsmischung kann dann eine Metallsalzlösung zugegeben werden und die Reduktion zu Metall erfolgen. Es ist erfindungsgemäß auch möglich, im Schritt a) keine Hydroxidionen, bzw. Hydroxidionen enthaltende Lösung, zu verwenden.

Vorteilhafterweise kann der Schritt a) erfindungsgemäß hinsichtlich der für die Edukte verwendeten Lösungsmittel, auch als flüssige Dispersionsmittel bezeichnet, in einem Einphasensystem durchgeführt werden. Für alle Edukte, wie Metallsalze, Hydroxidionen in Lösung, das Reduktionsmittel, und das Dispergierhilfsmittel, kann beispielsweise Wasser als flüssiges Dispersionsmittel und/oder mit Wasser mischbare Lösungsmittel verwendet werden.

Die Temperatur, bei der Verfahrensschritt a) durchgeführt wird, kann beispielsweise in einem Bereich von  $\geq 0^{\circ}\text{C}$  bis  $\leq 100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $\geq 5^{\circ}\text{C}$  bis  $\leq 70^{\circ}\text{C}$ , beispielsweise bei  $60^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $\geq 10^{\circ}\text{C}$  bis  $\leq 30^{\circ}\text{C}$  liegen.

5 Bevorzugt wählt man für die Reduktion einen äquimolares Verhältnis oder einen Überschuss der Äquivalente des Reduktionsmittels im Verhältnis zu den zu reduzierenden Metallkationen, beispielsweise ein Molverhältnis von  $\geq 1:1$  bis  $\leq 100:1$ , bevorzugt  $\geq 1,5:1$  bis  $\leq 25:1$ , besonders bevorzugt  $\geq 2:1$  bis  $\leq 5:1$ .

10 Bevorzugt kann in Schritt a) erfindungsgemäß das Verhältnis von Metall zu Dispergierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmitteln in einem Molverhältnis von  $\geq 1:0,01$  bis  $\leq 1:10$  gewählt werden. Bevorzugt kann ein Molverhältnis von Metall zu Dispergierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmitteln von  $\geq 1:0,1$  bis  $\leq 1:7$ , beispielsweise von  $\geq 1:0,25$  bis  $\leq 1:0,5$  eingesetzt werden.

15 Durch die Auswahl eines solchen Verhältnisses des Dispergierhilfsmittels zu den Metallpartikeln ist einerseits sichergestellt, dass die Metallpartikel soweit mit Dispergierhilfsmittel bedeckt werden, dass die gewünschten Eigenschaften wie Stabilität und Redispergierbarkeit erhalten werden. Es wird die optimale Belegung der Metallnanopartikel mit dem stabilisierenden Dispergierhilfsmittel erzielt und gleichzeitig unerwünschte Nebenreaktionen, beispielsweise mit dem Reduktionsmittel, vermieden. Weiterhin wird hierdurch eine möglichst gute Weiterverarbeitung erreicht.

20 Die Erzeugung einer Ausflockung der gebildeten, mit Dispergierhilfsmittel stabilisierten Metallnanopartikel in Schritt b) kann beispielsweise durch Abwarten, wie durch ungestörtes Stehenlassen der Reaktionsmischung aus a), beispielsweise durch einfaches Stehenlassen ohne Rühren über Nacht, erfolgen. Alternativ oder kumulativ kann die Ausflockung kann durch Zugabe einer Base oder einer Säure herbeigeführt und/oder unterstützt werden. Unter Ausflockung wird erfindungsgemäß verstanden, dass zumindest ein Teil der Metallnanopartikel agglomeriert, d.h. die Metallnanopartikel sich lose zu größeren Teilchen zusammenschließen. Dieser Zusammenschluss und die damit  
25 verbundene Partikelvergrößerung kann beispielsweise durch Oberflächeneigenschaften der Partikel und Grenzflächenkräfte, wie sie beispielsweise durch die funktionellen Gruppen im Dispergierhilfsmittel gegeben sind, beeinflusst werden. Erfindungsgemäß wird demnach gezielt eine reversible Agglomeration von Metallnanopartikeln abgewartet oder erzeugt.

30 In Schritt c) wird die Ausflockung der Metallnanopartikel von mindestens einem Teil der übrigen Reaktionsmischung abgetrennt. Dies kann beispielsweise durch ein mechanisches Trennverfahren, beispielsweise Filtrieren oder Dekantieren, erfolgen. Hierdurch können Verunreinigungen, beispielsweise unerwünschte, gelöste Begleitstoffen und/oder Salzen, aus der Metallnanopartikeldispersion entfernt werden. Weiterhin findet durch die Abtrennung der übrigen

Reaktionsmischung eine Aufkonzentration, gegebenenfalls sogar eine Isolierung, der ausgeflockten Metallnanopartikel statt.

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt c) erhaltene Ausflockung der Metallnanopartikel unter Zugabe wenigstens eines flüssigen Dispersionsmittels, gegebenenfalls unter  
5 Zugabe einer Base, redispergiert. Hierbei werden durch die Zugabe wenigstens eines Lösungsmittels, beispielsweise Wasser, die in Schritt b) gebildeten Zusammenschlüsse (Agglomerat) der Metallnanopartikel wieder gelöst. Insbesondere wenn in Schritt a) keine Hydroxidionen, bzw. keine Base eingesetzt wurde und die Ausflockung in Schritt b) durch eine Säure herbeigeführt oder  
10 unterstützt wurde, wird in Schritt d) das Redispergieren bevorzugt in Anwesenheit einer Base, besonders bevorzugt einer organischen Base, wie Triethylamin, durchgeführt. Durch die erfindungsgemäß vorgesehene Ausflockung und das Redispergieren in frischem Lösungsmittel können, wie vorstehend schon erläutert, Verunreinigungen, beispielsweise unerwünschte, gelöste Begleitstoffe und/oder Salze, insbesondere auch Verunreinigungen, wie Nebenprodukte, beispielsweise aus der Reduktion der Metallpartikel, überschüssiges Dispergierhilfsmittel, Ionen, oder  
15 Tenside, zumindest zu einem großen Teil entfernt werden, was vorteilhaft die Sintereigenschaften des Metallnanopartikelsol beeinflusst.

Bei dem oder den flüssigen Dispersionsmittel(n) für das Redispergieren in Schritt d) handelt es sich bevorzugt um Wasser oder Mischungen enthaltend Wasser und organische, vorzugsweise wasserlösliche organische Lösungsmittel. Jedoch sind auch andere polare Lösungsmittel denkbar,  
20 beispielsweise wenn das Verfahren bei Temperaturen unter 0°C oder oberhalb von 100°C durchgeführt werden soll oder das erhaltene Produkt in Matrices eingearbeitet werden soll, in denen die Anwesenheit von Wasser störend wäre. Beispielsweise lassen sich polar-protische Lösungsmittel wie Alkohole und Aceton, polar-aprotische Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder unpolare Lösungsmittel wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einsetzen. Vorzugsweise enthalten die Mischungen zu mindestens  
25 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% Wasser. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem oder den flüssigen Dispersionsmittel(n) um Wasser oder Mischungen aus Wasser mit Alkoholen, Aldehyden und/oder Ketonen, besonders bevorzugt um Wasser oder Mischungen aus Wasser mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol oder Ethylenglykol,  
30 Aldehyden mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Formaldehyd, und/oder Ketonen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Aceton oder Methylethylketon. Ganz besonders bevorzugtes flüssiges Dispersionsmittel ist Wasser.

In Schritt e) kann optional eine Aufreinigung der in Schritt d) erhaltenen Metallnanopartikeldispersion, beispielsweise einen Waschschriff und/oder durch Filtrieren erfolgen,  
35 wodurch weitere Verunreinigungen entfernt werden können. Hierdurch können die

anwendungstechnischen Eigenschaften des resultierenden Metallnanopartikelsole gegebenenfalls nochmals verbessert werden. Vorteilhafterweise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch ohne einen oder mehrere zusätzliche Reinigungsschritte stabile Metall- insbesondere Silbernanopartikeldispersionen, insbesondere auf wässriger Basis erhalten werden aus denen durch eine Nachbehandlung bei vorteilhaft niedrigen Temperaturen leitfähige Oberflächenbeschichtungen und -strukturen erzeugt werden können.

In Schritt f) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Einstellung der gewünschten Konzentration an stabilisierten Metallnanopartikeln für die in Schritt d) oder e) erhaltene Dispersion, insbesondere auf einen Metallnanopartikelgehalt von  $\geq 20$  Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Metallnanopartikeldispersion. Hierdurch kann die für eine bestimmte Anwendung benötigte, bzw. optimale Konzentration erhalten werden. Die Einstellung der Metallnanopartikelkonzentration kann zum Beispiel durch eine Aufkonzentration durch Entfernen von Lösungsmittel, beispielsweise mittels Membranfiltration erfolgen. Die Einstellung der gewünschten Konzentration kann aber auch dadurch erfolgen, dass in Schritt d) nur eine bestimmte Menge an Lösungsmittel zugegeben wird. Die Einstellung der gewünschten Metallkonzentration kann erfindungsgemäß auch mit einer Aufreinigung verbunden sein. Alternativ kann sich auch ein weiterer Aufreinigungsschritt anschließen. Die Einstellung der Konzentration und/oder die Aufreinigung der Metallnanopartikeldispersion in Schritt f) kann beispielsweise mittels einer Dialyse oder Direktstromfiltration durch Zentrifugieren oder mittels Mischzellen-Ultrafiltrationsapparaturen (stirred cell) oder mittels Tangentialstromfiltration erfolgen.

Vorteilhafterweise zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Metallnanopartikelsole durch eine hohe kolloid-chemische Stabilität aus, welche auch bei einer weiteren Aufkonzentrierung erhalten bleibt. Der Begriff "kolloid-chemisch stabil" bedeutet hierbei, dass sich die Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten kolloidalen Nanopartikel-Dispersion selbst während der üblichen Lagerzeiten vor der Anwendung nicht stark verändern, beispielsweise also keine wesentliche Aggregation oder sonstige Ausflockung der Kolloidteilchen stattfindet.

Darüber hinaus können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einfache Weise Metall- insbesondere Silbernanopartikelsole hergestellt werden, die zur Erzielung ausreichender Leitfähigkeiten überraschend niedrige Sintertemperaturen von  $\leq 140$  °C, bevorzugt bei  $\leq 130$  °C, beispielsweise bei  $\leq 120$  °C, bei relativ kurzen Sinterzeiten von  $\leq 30$  min, bevorzugt Sinterzeiten von wenigen Minuten, ermöglichen und damit insbesondere auch für Anwendungen mit Temperatur-empfindlichen Substraten geeignet sind.

Als geeignete Metalle für die Metallpartikelsole kommen insbesondere Silber, Gold, Kupfer, Platin und Palladium in Frage. Besonders bevorzugtes Metall ist Silber. Zusätzlich zu diesen Metallen können noch weitere Metalle in das Metallpartikelsole eingebracht werden. Hierzu kommen

insbesondere weitere Metalle wie Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin in Frage.

Vorteilhafterweise ist es erfindungsgemäß auch möglich darauf zu verzichten weitere Metalle und/oder Metallverbindungen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, 5 Palladium, Osmium, Iridium und Platin, in Form des Metalls und/oder wenigstens einer Metallverbindung, in die Reaktionsmischung und/oder das Metallnanopartikelisol einzubringen.

Im Rahmen einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, dass in Schritt a) zusätzlich zu dem Metallsalz noch ein weiteres Metallsalz bzw. Metallsalzlösung, insbesondere ein Kupfersalz, oder Goldsalz, bzw. deren Lösungen eingesetzt werden. Mit anderen Worten können die 10 erfindungsgemäß hergestellten Silbernanopartikel zusätzlich Kupfer und/oder Gold enthalten. Alternativ kann das Silbersalz durch ein Kupfer oder ein Goldsalz ersetzt werden.

Bei der Lösung enthaltend wenigstens ein Metallsalz von Gold und/oder Kupfer können beispielsweise solche enthaltend ein Kation von Gold oder Kupfer und wenigstens eines der Gegenanionen zu den Metallkationen ausgewählt aus der Gruppe Nitrat, Chlorid, Bromid, Sulfat, 15 Carbonat, Acetat, Acetylacetonat, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat oder Alkoxid-Anionen (Alkoholat-Anionen) eingesetzt werden.

Im Rahmen einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass das Dispergierhilfsmittel neben der wenigstens einen Carbonsäuregruppe ( $-\text{COOH}$ ) oder Carboxylatgruppe ( $-\text{COO}^-$ ), wenigstens eine weitere ionisierbare, insbesondere protonierbare oder 20 deprotonierbare funktionelle Gruppe aufweist. Diese weitere funktionelle Gruppe kann beispielsweise ausgewählt sein aus  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SH}$ , deren Salze und Derivate, sowie Mischungen aus diesen verschiedenen funktionellen Gruppen. Das Dispergierhilfsmittel kann erfindungsgemäß mehrere gleiche funktionelle Gruppen, beispielsweise mehrere Carbonsäuregruppen oder auch mehrere verschiedene funktionelle Gruppen aufweisen. Es hat sich vorteilhafterweise 25 gezeigt, dass solche Dispergierhilfsmittel die Metallnanopartikel besonders gut stabilisieren können und daher die resultierenden Metallnanopartikeldispersionen eine hohe kolloid-chemische Stabilität aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel ausgewählt sein aus niedermolekularen Aminosäuren oder deren Salze, Di- oder Tricarbonsäuren mit bis zu 8 30 Kohlenstoffatomen oder deren Salze, und/oder Mercaptocarbonsäuren mit 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatomen oder deren Salze, wobei bei chiralen Verbindungen, insbesondere Aminosäuren, erfindungsgemäß auch deren Stereoisomere, wie Enantiomere und Diastereomere, sowie deren Mischungen, beispielsweise deren Racemate, umfasst sind. Besonders bevorzugte Dispergierhilfsmittel zur Stabilisierung der Metallnanopartikel sind N-Acetyl-Cystein,

Mercaptopropionsäure, Mercaptohexansäure, Zitronensäure oder Citrate, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumcitrat. In einer wässrigen Dispersion liegen solche salzartigen Dispergierhilfsmittel in der Regel weitestgehend in ihre Ionen dissoziiert vor, wobei die jeweiligen Anionen beispielsweise eine elektrostatische Stabilisierung der Metallnanopartikel bewirken können.

- 5 Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass in Schritt a) wenigstens zwei verschiedene Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden, wobei wenigstens ein Dispergierhilfsmittel wenigstens eine Carbonsäuregruppe ( $-\text{COOH}$ ) oder eine Carboxylatgruppe ( $-\text{COO}^-$ ) als ionisierbare funktionelle Gruppe aufweist. Bevorzugt weisen wenigstens zwei oder alle eingesetzten Dispergierhilfsmittel wenigstens eine Carbonsäuregruppe ( $-\text{COOH}$ ) oder eine Carboxylatgruppe ( $-\text{COO}^-$ ) als ionisierbare funktionelle Gruppe auf. Es ist möglich, dass die verschiedenen Dispergierhilfsmittel in gleichen oder in verschiedenen Konzentrationen vorliegen.

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensvariante sind das oder die eingesetzten Dispergierhilfsmittel niedermolekulare Verbindungen (small molecules), d.h. nicht-polymere oder oligomere, Verbindungen. Diese können die Erreichbarkeit einer möglichst niedrigen Sintertemperatur bei einer möglichst kurzen Sinterzeit des resultierenden Metallnanopartikelsol zur Erreichung einer guten Leitfähigkeit unterstützen.

Im Rahmen der Erfindung ist es auch möglich, dass ein oder mehrere der genannten Dispergierhilfsmittel zusammen mit einem oder mehreren polymeren Dispergierhilfsmitteln, 20 enthaltend mindestens eine Carbonsäuregruppe oder Carboxylatgruppe als funktionelle Gruppe, eingesetzt werden. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß geeignetes polymeres Dispergierhilfsmittel ist das kommerziell unter dem Handelsnamen Byk®154 von der Fa. Byk erhältliche Dispergierhilfsmittel auf Basis eines Ammonium-Polyacrylates. Erfindungsgemäß werden bei Einsatz verschiedener Dispergierhilfsmittel diese auch als gemischte Dispergierhilfsmittelsysteme bezeichnet. 25 Bevorzugt werden das oder die niedermolekularen Dispergierhilfsmittel im Verhältnis zu dem polymeren Dispergierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmitteln in einem Gewichtsverhältnis (g/g) von 1:1 bis 10000:1, beispielsweise von 500:1 bis 1000:1 eingesetzt. Durch die Auswahl dieses Verhältnisses von kleinen Molekülen Dispergierhilfsmitteln zu polymeren Dispergierhilfsmitteln können Eigenschaften wie die optimale sterische und/oder elektrostatische Stabilisierung der Metallpartikel 30 sowie eine möglichst niedrige Sintertemperatur bei möglichst kurzen Sinterzeiten vorteilhaft abgestimmt werden.

Bei dem Metallsalz, bevorzugt dem Silbersalz, bzw. der Metallsalzlösung, bevorzugt der Silbersalzlösung handelt es sich bevorzugt um solche enthaltend Metallkationen, bevorzugt Silberkationen und Anionen ausgewählt aus der Gruppe Nitrat, Perchlorat, Fulminate, Citrat, Acetat,

Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat. Besonders bevorzugt sind Silbernitrat, Silberacetat oder Silbercitrat. Ganz besonders bevorzugt ist Silbernitrat.

Bevorzugt liegen die Metallionen in der Metallsalzlösung erfindungsgemäß in einer Konzentration von  $\geq 1,5$  Gew.-% bis  $\leq 80$  Gew.-%, besonders bevorzugt  $\geq 2$  Gew.-% bis  $\leq 75$  Gew.-%, ganz  
5 besonders bevorzugt  $\geq 2,5$  Gew.-% bis  $\leq 50$  Gew.-%, beispielsweise  $\geq 2,5$  Gew.-% bis  $\leq 5$  Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Metallsalzlösung vor. Dieser Konzentrationsbereich ist vorteilhaft, da bei geringeren Konzentrationen der erreichte Feststoffgehalt des Nanosols zu gering sein kann und hierdurch kostenträchtige Nachbehandlungsschritte nötig werden könnten, die erfindungsgemäß vermieden werden. Andererseits wird eine Aggregation der Metallpartikel, also ein  
10 irreversibler Zusammenschluss, bzw. irreversibles Ausfallen der Partikel vermieden.

Bevorzugt sind die Hydroxidionen, bzw. die Hydroxidionen enthaltende Lösung, die in Schritt a) eingesetzt wird, erhältlich aus Basen ausgewählt aus der Gruppe umfassend LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, aliphatische Amine, aromatische Amine, Alkalimetallamide und/oder Alkoxide, bzw. deren Lösungen. Besonders bevorzugte Basen sind NaOH und KOH und deren,  
15 insbesondere wässrige, Lösungen. Solche Basen weisen den Vorteil auf, dass sie kostengünstig erhalten werden können und bei einer späteren Abwasserbehandlung der Lösungen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren leicht zu entsorgen sind.

Die Konzentration der Hydroxidionen in der Hydroxidionen enthaltenen Lösung kann vorteilhafterweise und bevorzugt in einem Bereich von  $\geq 0,001$  Mol/l bis  $\leq 2$  Mol/l, besonders  
20 bevorzugt  $\geq 0,01$  Mol/l bis  $\leq 1$  Mol/l, ganz besonders bevorzugt  $\geq 0,1$  Mol/l bis  $\leq 0,7$  Mol/l liegen.

Bevorzugt ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyalkohole, Aminophenole, Aminoalkohole, Aldehyde, wie z.B. Formaldehyd, Zucker, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Thioharnstoffe, Hydroxyaceton, Eisenammoniumcitrat, Triethanolamin, Hydrochinon, Dithionite, wie z.B. Natriumdithionit, Hydroxymethansulfinsäure,  
25 Disulfite, wie z.B. Natriumdisulfit, Formamidinsulfinsäure, schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Hydroxylaminsulfat, Borhydride, wie z.B. Natriumborhydrid, Alkohole, wie z.B. Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sec-Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykoldiacetat, Glycerin und/oder Dimethylaminoethanol.. Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Formaldehyd und Natriumborhydrid.

30 Gegebenenfalls können den Eduktlösungen bzw. der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung noch weitere Substanzen wie niedermolekulare Additive, wie Salze, Fremdionen, Tenside und Komplexbildner zugesetzt werden und so die anwendungstechnischen Eigenschaften der Metallnanopartikeldispersion weiter optimiert werden.

Im Rahmen einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Ausflockung der gebildeten Metallnanopartikel in Schritt b) durch Stehenlassen der Reaktionsmischung bevorzugt über einen Zeitraum von 1 Min. bis 24 h, bevorzugt von 6 bis 18 h, besonders bevorzugt von 8-12 h, beispielsweise 10 h, beispielsweise durch Stehenlassen über Nacht, erfolgen. Alternativ oder kumulativ kann die Ausflockung kann durch Zugabe einer Base oder einer Säure herbeigeführt und/oder unterstützt werden. Unter Ausflockung wird erfindungsgemäß verstanden, dass zumindest ein Teil der Metallnanopartikel agglomeriert. Erfindungsgemäß wird demnach gezielt eine (reversible) Agglomeration von Metallnanopartikeln abgewartet oder erzeugt.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zur Erzeugung einer Ausflockung vorteilhaft mittels einer Base oder einer Säure eine Einstellung des pH-Wertes, der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung, korrespondierend zu mindestens einem pKa-Wert des Dispergierhilfsmittels bzw. dessen funktioneller Gruppe/n vorgenommen werden. So kann beispielsweise durch Ansäuern der pH-Wert der Reaktionsmischung bevorzugt derart eingestellt werden, dass er unterhalb des pKa-Werts der wenigstens einer freien Carbonsäuregruppe im Dispergierhilfsmittel liegt. Alternativ kann durch Zugabe einer Base der pH-Wert der Reaktionsmischung so eingestellt werden, dass er oberhalb des pKa-Werts einer funktionellen Gruppe, beispielsweise einer-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Gruppe in einer Aminosäure, wie N-Acetyl-Cystein, liegt.

Als Basen können hierbei anorganische und organische Basen, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, aliphatische Amine, aromatische Amine, Alkalimetallamide und/oder Alkoxide, bzw. deren Lösungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Basen sind NaOH und Triethylamin, bzw. deren wässrige Lösungen. Solche Basen weisen die schon vorgenannten Vorteile auf.

Als Säuren können beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure eingesetzt werden. Bevorzugt wird konzentrierte Salzsäure eingesetzt. Die genannten Säuren weisen den Vorteil auf, dass sie kostengünstig erhalten werden können und bei einer späteren Abwasserbehandlung der Lösungen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren leicht zu entsorgen sind.

Im Rahmen einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Abtrennung der Ausflockung in Schritt c) von mindestens einem Teil der übrigen Reaktionsmischung durch ein mechanisches Trennverfahren, beispielsweise durch Dekantieren, Zentrifugieren (Sedimentation im Erdschwere- oder Zentrifugalfeld), oder durch Filtrieren erfolgen. Diese Trennverfahren sind einfach durchzuführen und effektiv zur Entfernung von Verunreinigungen, beispielsweise unerwünschten, gelösten Begleitstoffen und/oder Salzen, aus der Metallnanopartikeldispersion.

Im Rahmen einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die in Schritt c) von der Ausflockung abgetrennte Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter Zugabe einer Base oder

einer Säure erneut in Schritt b) eingesetzt werden. Als Basen und Säuren können die schon vorstehend genannten eingesetzt werden. Eine bevorzugte Base ist NaOH, eine bevorzugte Säure ist konzentrierte HCl. Hierdurch kann eine Ausflockung noch in der Reaktionsmischung gelöster Metallnanopartikel erreicht werden und so auf einfache Weise die Ausbeute an stabilisierten Metallnanopartikeln verbessert werden. Vorteilhafterweise können die hieraus gewonnenen Metallnanopartikel, gegebenenfalls nach einer Aufreinigung, gemeinsam mit den zuerst ausgeflockten Metallnanopartikeln weiter prozessiert werden, wobei die gleiche Qualität der resultierenden Silbernanopartikelsole erhalten werden kann. Dieser Schritt kann gegebenenfalls auch mehrfach wiederholt werden. Es hat sich überraschend gezeigt, dass die aus der abgetrennten Reaktionsmischung zusätzlich gewonnenen Metallnanopartikel ebenfalls zu kolloid-chemisch stabilen Metallnanopartikeldispersionen aufgearbeitet werden können, die auch gute anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich des Sinterverhaltens und der Erzielung guter Leitfähigkeiten, aufweisen.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann Einstellung der Konzentration der Metallnanopartikeldispersion in Schritt f) bevorzugt mittels einer Membranfiltration, besonders bevorzugt mittels einer Tangentialstromfiltration (TFF oder Cross Flow Filtration), erfolgen. Vorteilhafterweise kann erfindungsgemäß problemlos eine Konzentration von  $\geq 20$  Gew.-% an stabilisierten Metallnanopartikeln (Metallpartikel belegt mit Dispergierhilfsmittel) bezogen auf die Gesamtmenge der Metallnanopartikeldispersion erzielt werden. Tangentialstromfiltrations-Apparaturen, bzw. deren Bestandteile, sind wenig aufwändig und kommerziell erhältlich. Gewöhnlich werden lediglich eine Membran-Kassette, eine peristaltische Pumpe, Druckmessgerät/e sowie Schlauchmaterial und Anschlussstücke (Fittings) benötigt. Vorteilhafterweise kann bei der Tangentialstromfiltration (TFF) gleichzeitig eine Aufkonzentration und Reinigung der Metallnanopartikeldispersion erfolgen, so dass ein Produktverlust durch einen etwaigen separaten Reinigungsschritt vermieden werden kann. Die Tangentialstromfiltration ist für das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin vorteilhaft, da sie bei geringem apparativen Aufwand einfach, schnell und effizient durchzuführen ist. Der Abfall in der Filterleistung über die Zeit der Filtration ist bei der TFF zum Beispiel relativ gering. Zudem kann die TFF Apparatur nach einer Reinigung und gegebenenfalls einem Integritätstest wieder verwendet werden.

Hinsichtlich weiterer Merkmale und Vorteile eines erfindungsgemäßen Verfahrens wird hiermit explizit auf die Erläuterungen im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Metallnanopartikelsol und der erfindungsgemäßen Verwendung verwiesen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Metallnanopartikeldispersion, insbesondere hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren umfassend eine oder mehrere der vorstehend beschriebenen Ausgestaltungen, umfassend wenigstens

-  $\geq 20$  Gew.-% mit wenigstens einem Dispergierhilfsmittel stabilisierte Metallnanopartikel bezogen auf die Gesamtmenge der Metallnanopartikeldispersion

- wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel enthaltend wenigstens 50 Gew.-% eines polaren Lösungsmittels, bevorzugt Wasser und

5 - 0 - 3 Gew.-% Additive

wobei das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel wenigstens eine freie Carbonsäuregruppe oder deren Salz als funktionelle Gruppe, und wenigstens eine weitere ionisierbare, insbesondere protonierbare oder deprotonierbare, funktionelle Gruppe aufweist. Die Gewichtsanteile der enthaltenen Komponenten des Metallnanopartikelsol ergänzen sich insgesamt zu 100 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäßen Metallnanopartikelsole zeichnen sich vorteilhaft durch eine hohe kolloid-chemische Stabilität aus, welche auch bei einer etwaigen Aufkonzentrierung erhalten bleibt. Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen kolloidalen Nanopartikel-Dispersion verändern sich selbst während der üblichen Lagerzeiten vor der Anwendung nicht wesentlich. Eine Aggregation oder sonstige Ausflockung der Metallnanopartikelteilchen tritt beispielsweise auch nach Lagerzeiten von  
15 über drei Monaten nach der Herstellung nicht auf.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Metallnanopartikelsole, die insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, zur Erzielung ausreichender Leitfähigkeiten überraschend niedrige Sintertemperaturen von  $\leq 140$  °C, bevorzugt bei  $\leq 130$  °C, beispielsweise bei  $\leq 120$  °C, bei relativ kurzen Sinterzeiten von  $\leq 30$  min, bevorzugt Sinterzeiten von wenigen Minuten  
20 erfordern, und können damit insbesondere auch für Anwendungen mit Temperaturempfindlichen Substraten geeignet sein.

Als Additive können beispielsweise übliche Fremdionen, Tenside, Entschäumer und Komplexbildner enthalten sein, die die anwendungstechnischen Eigenschaften der Metallnanopartikeldispersion weiter verbessern können.

25 Im Rahmen einer Ausführungsform weist das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel bevorzugt wenigstens eine weitere ionisierbare, insbesondere protonierbare oder deprotonierbare, funktionelle Gruppe auf, die ausgewählt ist aus  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SH}$ , deren Salze oder Derivate. Das Dispergierhilfsmittel kann erfindungsgemäß beispielsweise mehrere gleiche funktionelle Gruppen, beispielsweise mehrere Carbonsäuregruppen oder auch mehrere verschiedene funktionelle  
30 Gruppen aufweisen. Es hat sich vorteilhafterweise gezeigt, dass solche Dispergierhilfsmittel die Metallnanopartikel besonders gut stabilisieren und daher die resultierenden Metallnanopartikel-dispersionen eine hohe kolloid-chemische Stabilität aufweisen.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel bevorzugt ausgewählt sein aus niedermolekularen Aminosäuren oder deren Salze, Di- oder Tricarbonensäuren mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder deren Salze, und Mercaptocarbonsäuren mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder deren Salze, wobei bei chiralen Verbindungen, insbesondere Aminosäuren, erfindungsgemäß auch deren Stereoisomere, wie Enantiomere und Diastereomere, sowie deren Mischungen, beispielsweise deren Racemate, umfasst sind. Besonders bevorzugte Dispersionsstabilisatoren zur Stabilisierung der Metallnanopartikel sind N-Acetyl-Cystein, Mercaptopropionsäure, Mercaptohexansäure, Zitronensäure oder Citrate, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumcitrat. In einer wässrigen Dispersion liegen solche salzartigen Dispergierhilfsmittel weitestgehend in ihre Ionen dissoziiert vor, wobei die jeweiligen Anionen eine elektrostatische Stabilisierung der Metallnanopartikel bewirken können. Vorteilhafterweise kann über die zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen die Metallnanopartikel, insbesondere Silbernanopartikel besonders effektiv stabilisiert werden.

Erfindungsgemäß können zwei oder mehrere verschiedene, insbesondere der vorgenannten, Dispergierhilfsmittel zur Stabilisierung der Metallnanopartikel eingesetzt werden.

Im Rahmen einer weiteren Ausgestaltung ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass ein oder mehrere der niedermolekularen Dispergierhilfsmittel zusammen mit einem oder mehreren polymeren Dispergierhilfsmitteln, enthaltend mindestens eine Carbonsäuregruppe oder Carboxylatgruppe als funktionelle Gruppe, eingesetzt werden. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß geeignetes polymeres Dispergierhilfsmittel ist das kommerziell unter dem Handelsnamen Byk®154 von der Fa. Byk erhältliche Dispergierhilfsmittel auf Basis eines Ammonium-Polyacrylates. Erfindungsgemäß werden bei Einsatz verschiedener Dispergierhilfsmittel diese auch als gemischte Dispergierhilfsmittelsysteme bezeichnet. Bevorzugt werden das oder die polymeren Dispergierhilfsmittel im Verhältnis zu dem oder den weiteren erfindungsgemäßen niedermolekularen Dispergierhilfsmitteln in einem Mengenverhältnis (g/g) von 1:1500 bis 1:2000, bevorzugt von 1:1000 bis 1:500, beispielsweise in einem Verhältnis von ca. 1:600 eingesetzt.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Metallnanopartikelsol handelt es sich bei dem flüssigen Dispersionsmittel um Wasser oder eine Mischung enthaltend zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% Wasser und organische, vorzugsweise wasserlösliche organische Lösungsmittel. Geeignete und bevorzugte flüssige Dispersionsmittel sind in der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens genannt. Ganz besonders bevorzugtes Dispersionsmittel ist Wasser.

Im Rahmen einer anderen Ausgestaltung kann das Verhältnis der Stoffmenge an Silber (Ag) zur Stoffmenge an niedermolekularen Dispergierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmitteln bevorzugt

(mol/mol) zwischen 1:0,25 und 1:0,75, bevorzugt zwischen 1:0,3 und 1:0,5 betragen. Hierdurch wird die optimale Belegung der Silbernanopartikel mit stabilisierenden Dispergierhilfsmittel/n erzielt und damit gegebenenfalls auf bestimmte Anwendungen abgestimmte Oberflächeneigenschaften geschaffen. Beispielsweise kann eine möglichst gute Weiterverarbeitbarkeit erreicht werden.

- 5 Hinsichtlich weiterer Merkmale und Vorteile einer erfindungsgemäßen Metallnanopartikeldispersion wird hiermit explizit auf die Erläuterungen im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Verwendung verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Metallnanopartikelsole insbesondere die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metallpartikelsole eignen sich aufgrund der geringen Sinterzeit zur Erzielung  
10 ausreichender Leitfähigkeiten, insbesondere zur Herstellung von leitfähigen Drucktinten, für die Herstellung leitfähiger Beschichtungen bzw. leitfähiger Strukturen sowie zur Herstellung solcher leitfähigen Beschichtungen bzw. leitfähigen Strukturen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallpartikelsole zur Herstellung von leitfähigen Drucktinten, vorzugsweise solchen für Inkjet- und  
15 Siebdruckverfahren, leitfähigen Beschichtungen, vorzugsweise leitfähigen transparenten Beschichtungen, leitfähigen Mikrostrukturen und/oder funktionellen Schichten. Die erfindungsgemäßen Metallpartikelsole eignen sich weiterhin zur Herstellung von Katalysatoren, sonstigen Beschichtungsmaterialien, metallurgischen Erzeugnissen, elektronischen Erzeugnissen, Elektrokeramiken, optischen Materialien, Biolabeln, Materialien zur fälschungssicheren Markierung,  
20 Kunststoffkompositen, antimikrobiellen Materialien und/oder Wirkstoff-Formulierungen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, ohne sie jedoch hierdurch darauf zu beschränken.

## **Beispiele**

### Leitfähigkeitsmessungen

Durch Aufgießen von Silbernanopartikelöl wird ein Film auf ein Glassubstrat aufgebracht und für ca. 5 Min. bei 50°C vorgetrocknet. Die so vorgetrockneten Filme wurden dann bei einer bestimmten  
5 Temperatur für eine bestimmte Zeit gesintert. Der Flächenwiderstand wurde bei bekannten Filmdimensionen mittels eines Nagy sheet resistivity meter – SD 600 gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit wurde als reziproker Wert des Produkts aus Flächenwiderstand und Filmdicke berechnet.

### **Beispiel 1**

#### 10 Herstellung eines Silbernanopartikelöl mit BYK®-154 stabilisierten Silbernanopartikeln

Eine Mischung aus 6,25 g BYK®-154 100 mL einer 0,3 M NaOH wurden bei Raumtemperatur tropfenweise (0,06L/min) unter Rühren zu 10 mL einer AgNO<sub>3</sub>-Lösung (71,42 Gew.-%) zugegeben. Die Lösung färbte sich hellbraun, was die Bildung von Ag<sub>2</sub>O in der Reaktionsmischung anzeigte. Dann wurden 175 mL einer 37 Gew.-% Formaldehydlösung mit 0,1L/min unter Rühren zugegeben  
15 und eine weitere Stunde bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich dunkelbraun, was die Bildung von Byk®-54-stabilisierten Silbernanopartikeln anzeigte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ungestört stengelassen und dann 10 Min mit 3000 U/min zentrifugiert und die Silbernanopartikel in Wasser unter tropfenweiser Zugabe von Triethylamin (1-2 Mol-Äquivalenten) redispergiert. Die Mischung wurde mittels Membranfiltration gereinigt und ca. 20 Gew.-%  
20 aufkonzentriert. Es wurde ein kolloid-chemisch stabiles Silbernanopartikelöl auf wässriger Basis erhalten.

Mit der gereinigten und aufkonzentrierten Silbernanopartikeldispersion wurde auf einem Glasträger ein Film aufgetragen und gesintert. Bei einer Sintertemperatur von 220 °C konnte eine hohe spezifische Leitfähigkeit von  $3 \times 10^5$  S/m erzielt werden.

### 25 **Beispiel 2**

#### Herstellung von N-Acetyl-L-Cystein (NALC) stabilisierten Silbernanopartikeln mit einem molaren Verhältnis von NaOH : NALC von 4:1

7,23g NaBH<sub>4</sub> in 240 mL DI Wasser wurden mit 600 mL einer 0.35 M NaOH versetzt. Hierzu wurden  
30 unter Rühren (750 U/Min) 8,39 g N-Acetyl-L-Cystein in 130 mL DI Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 25g AgNO<sub>3</sub> gelöst in 350 mL DI tropfenweise (ca. 1 Tropfen/sec) zugegeben und für weitere 4 h gerührt. Demgemäß wurde ein Stoffmengenverhältnis (mol/mol) von NALC zu Silber von ca. 0,35:1 eingesetzt. demgemäß Danach wurde die Reaktionsmischung ungestört über Nacht stengelassen. Auf dem Boden des Reaktionsgemischs konnte eine Ausflockung neben dispergierten

Nanopartikeln beobachtet werden. Der pH-Wert der Reaktionsmischung war 10.1. Die überstehende Reaktionsmischung mit den noch dispergierten Silbernanopartikeln wurde vom Agglomerat durch Dekantieren abgetrennt. Das Agglomerat wurde mit der minimalen Menge DI Wasser gesammelt und darin redispergiert. Es konnten 50% Ausbeute der theoretisch berechneten Menge an Silbernanopartikel erhalten werden. Das Agglomerat wurde weiter mit frischem DI Wasser versetzt und darin redispergiert. Nicht-dispergierte Partikel wurden dann durch Filtrieren entfernt und die Lösung durch Tangentialstromfiltration (TFF) mit einer 10 kDalton Membran mit DI Wasser gewaschen bis das Filtrat einen Wert von  $7 \geq \text{pH} \leq 8$  aufwies (Pall Minimate® TFF) und auf > 30 Gew.-% an stabilisierten Silbernanopartikeln bezogen auf die Gesamtmenge der Silbernanopartikeldispersion aufkonzentriert. Es wurde eine kolloid-chemisch stabile wässrige Silbernanopartikeldispersion erhalten.

Aus der so erhaltenen Silbernanopartikeldispersion konnte durch Sintern für 10 Min. bei einer Sintertemperatur von  $T_s = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Silberfilm mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $\sigma_{d.c.} > 10^6 \text{ Sm}^{-1}$  erhalten werden.

15

### Beispiel 3

#### Herstellung von N-Acetyl-L-Cystein stabilisierten Silbernanopartikeln mit einem molaren Verhältnis von NaOH : NALC von 8:1

a) 2.9 g  $\text{NaBH}_4$  in 100 mL DI Wasser wurden mit 240 mL einer 0.7 M NaOH versetzt. Hierzu wurden unter Rühren (750 U/Min) 3,35 g N-Acetyl-L-Cystein gelöst in 50 mL DI Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 10g  $\text{AgNO}_3$  in 350 mL DI tropfenweise (ca. 1 Tropfen/sec) zugegeben und für weitere 4 h gerührt. Demgemäß wurde ein Stoffmengenverhältnis (mol/mol) von NALC zu Silber von ca. 0,35:1 eingesetzt. Danach wurde die Reaktionsmischung ungestört, also ohne Rühren oder andere Bewegung, über Nacht stengelassen. Auf dem Boden des Reaktionsgemischs konnte ein Agglomerat neben dispergierten Nanopartikeln beobachtet werden. Der pH-Wert der Reaktionsmischung betrug 12,75, der oberhalb des pKa der  $-\text{NH}_2^+$ Gruppe des N-Acetyl-L-cystein (NALC) lag. Die überstehende Reaktionsmischung mit noch dispergierten Silbernanopartikeln wurde durch Dekantieren vom Agglomerat abgetrennt. Das Agglomerat wurde mit der minimalen Menge DI Wasser gesammelt und darin redispergiert. Es konnte eine Ausbeute von 63% (6g) der theoretisch berechneten Menge (9,62 g) agglomerierter Silbernanopartikel erhalten werden. Das Agglomerat wurde mit weiterem DI Wasser redispergiert und durch einen Buchner-Filter filtriert, wobei etwa 1 g nicht-dispergierter Feststoff abgetrennt wurden.

b) Die vom Agglomerat in 3a) abgetrennte überstehende Reaktionsmischung, enthaltend dispergierte Silbernanopartikel und Verunreinigungen, wurde mit 5 g NaOH gemischt, für 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Es wurden ein Niederschlag und eine klare, überstehende Lösung erhalten, die einen pH-Wert von 13,75 aufwies, der oberhalb des pKa der  $-\text{NH}_2^+$ Gruppe des N-Acetyl-L-cystein (NALC) lag. Im folgenden Schema 1 sind die Dissoziationsstufen des NALC gezeigt. Der klare

35

Überstand wurde abdekantiert und der Niederschlag in DI Wasser redispersiert, wobei etwa die Hälfte des Niederschlags unlöslich war. Die Dispersion wurde zur Abtrennung der ungelösten Bestandteile und Verunreinigungen filtriert und mit dem redispersierten Agglomerat aus Beispiel 3a) vereint und mittels TFF mit einer 10 kDalton Membran mit DI Wasser gewaschen bis das Filtrat einen Wert von  $7 \leq \text{pH} \leq 8$  aufwies (Pall Minimate® TFF) und auf 20 Gew.% an stabilisierten Silbernanopartikeln bezogen auf die Gesamtmenge des Silbernanopartikelkollids aufkonzentriert. Es wurde ein kolloidchemisch stabiles Silbernanopartikelkollid erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab einen durchschnittlichen effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 42,6 nm. Das Silbernanopartikelkollid wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie mit einem Shimadzu 1800 UV-VIS Spektrometer untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak bei  $\text{Abs}_{\text{max}}/\text{Abs}_{500} \sim 5$ . Das Peakmaximum trat bei 395 nm auf.

Schema 1 Dissoziationsstufen von N-Acetyl-L-Cystein

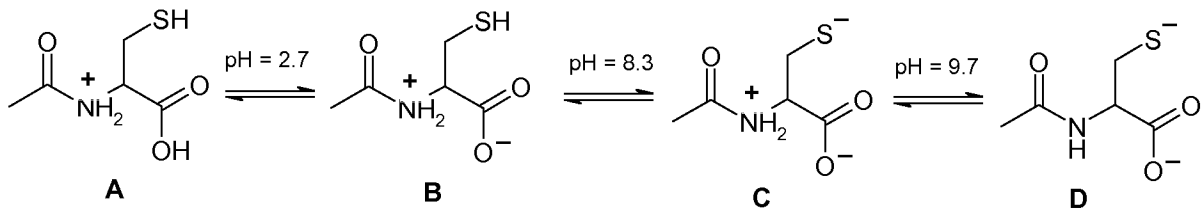


Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen für eine Beschichtung mit einem Silbernanopartikelkollid gemäß Beispiel 3 wieder.

Tabelle 1

Spezifische Leitfähigkeit von gesinterten N-Acetyl-L-Cystein stabilisierten Ag Nanopartikeln

Sintertemp. =110°C 8,9 µm Filmdicke		Sintertemp =125°C 4,18 µm Filmdicke		Sintertemp =140°C 10,82 µm Filmdicke		Sintertemp =180°C 8.67 µm Filmdicke	
Sinterzeit (min)	Spezifische Leitfähigkeit (S/m)	Sinterzeit (min)	Spezifische Leitfähigkeit (S/m)	Sinterzeit (min)	Spezifische Leitfähigkeit (S/m)	Sinterzeit (min)	Spezifische Leitfähigkeit (S/m)
0	697.63	0	NA	0	1832.6	0	1647.8
10	2.25E+05	1	1.4368	1	9.94E+05	1	1.17E+06
20	9.99E+05	10	6.30E+05	3	1.22E+06	2	1.31E+06
35	1.36E+06	20	7.15E+05	8	1.56E+06	7	1.40E+06
50	1.54E+06	30	7.22E+05	28	1.76E+06	17	1.40E+06
		40	7.07E+05	48	1.88E+06	40	1.82E+06
		50	7.64E+05				

**Beispiel 4a und 4b**Herstellung von N-Acetyl-L-Cystein stabilisierten Silbernanopartikeln mit einem molaren Verhältnis von NaOH : NALC von 8:1

4a) Das Beispiel 3 wurde mit der doppelten Konzentration an Silber, d. h. mit 20g AgNO<sub>3</sub> wiederholt, wobei am Ende der Reaktion der pH-Wert 12,94 betrug. Es wurde eine kolloid-chemisch stabile Silbernanopartikeldispersion erhalten, die in den anwendungstechnischen Eigenschaften mit der unter Beispiel 3 erhaltenen Silbernanopartikeldispersion vergleichbar waren. Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung (Malvern Dynamic Light Scattering Particle Size Analyser) ergab einen durchschnittlichen effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 73,8 nm. Das Silbernanopartikelsol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie mit einem Shimadzu 1800 UV-VIS Spektrometer untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak bei  $Abs_{max}/Abs_{500} \sim 5$ . Das Peakmaximum trat bei 395 nm auf.

4b) Das Beispiel 4a) wurde nochmals wiederholt und die Ergebnisse waren reproduzierbar. Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab einen durchschnittlichen effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 70,4 nm. Das Silbernanopartikelsol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie mit einem Shimadzu 1800 UV-VIS Spektrometer untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak bei  $Abs_{max}/Abs_{500} \sim 5$ . Das Peakmaximum trat bei 395 nm auf.

Die höhere Konzentration der Edukte in Beispiel 4a und 4b führte demnach zu einer höheren, durchschnittlichen Partikelgröße.

N-Acetyl-Cystein weist eine Thiolgruppe und eine zusätzliche Carbonsäuregruppe auf die eine starke Bindung an die Oberfläche der Silbernanopartikel bewirken können. Dies kann positiv zur Stabilität der Silbernanopartikel beitragen. Zusätzlich handelt es sich bei NALC um ein kleines, niedermolekulares Molekül, welches sich vorteilhafterweise bei relativ niedrigen Temperaturen zersetzt und demgemäß zur Bereitstellung einer ausreichenden Leitfähigkeit eine vorteilhaft niedrige Sintertemperatur ( $\leq 130^\circ\text{C}$ ) ermöglicht. Zudem handelt es sich bei N-Acetyl-L-Cystein um eine Verbindung, die nicht toxisch ist und auch aus Sicht des Gesundheitsschutzes, der Arbeitssicherheit, des Umweltmanagements und Qualitätsmanagements (HSEQ) unproblematisch zu handhaben ist. NALC wird in verschiedenen Arzneimitteln und Nahrungsergänzungsmitteln verwendet.

Die aus den Beispielen 3, 4a und 4b erhaltenen Silbernanopartikeldispersionen waren überraschend kolloid-chemisch stabil und wiesen beispielsweise nach drei Monaten Lagerzeit in einer braunen Flasche unter Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck) keine wesentliche Agglomeration der N-Acetyl-L-Cystein stabilisierten Silbernanopartikel auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Herstellung N-Acetyl-L-Cystein stabilisierter Silbernanopartikel in Schritt a) mit einem molaren Verhältnis von NaOH : NALC zwischen 4:1 und 8:1 in der Reaktionsmischung durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass mit den erfindungsgemäß hergestellten NALC-stabilisierten Silbernanopartikeln hohe spezifische Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^6$  S/m vorteilhafterweise sogar bei besonders niedrigen Sinteremperatur von 110°C innerhalb einer Sinterzeit von weniger als 30 Min. erhalten werden können. Es war möglich eine etwa gleiche spezifische Leitfähigkeit bei einer Sinteremperatur von 140 °C innerhalb einer Sinterzeit von weniger als 3 Min. zu erreichen. Durch höhere Sintertemperaturen konnte keine weitere Verbesserung der spezifischen Leitfähigkeit des Silberfilms erhalten werden, wie durch die Werte bei 180°C zu erkennen ist.

### Beispiel 5

#### Herstellung von stabilisierten Silbernanopartikeln mit BYK®154 und Natriumcitrat als Dispergierhilfsmitteln

Eine Mischung aus 8 mg BYK®154, 188 mg NaOH und 4,85 g Natriumcitrat in 100 mL Wasser wurde mit 8 g Silbernitrat (5 Gew.-% in Wasser) gemischt und dann mit 30 mL Formaldehyd (37%ig in Wasser) versetzt. Das Gewichtsverhältnis von BYK®154 zu Natriumcitrat betrug hierbei 1:606. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ungestört stengelassen und das erhaltene Agglomerat von Silbernanopartikeln wurde in DI-Wasser unter tropfenweiser Zugabe von Triethylamin redispersiert. Dann wurde mittels TFF mit einer 30 kDalton Membran die Dispersion mit DI Wasser gewaschen bis das Filtrat einen Wert von  $7 \geq \text{pH} \leq 8$  aufwies (Pall Minimate® TFF) und auf 20 Gew.-% an stabilisierten Silbernanopartikeln bezogen auf die Gesamtmenge des Silbernanopartikelsols aufkonzentriert. Es wurde ein kolloid-chemisch stabiles Silbernanopartikelsol auf wässriger Basis erhalten. Aus diesem Silbernanopartikelsol konnte auf einem Glasträger nach einem Vortrocknen für 5 Min bei 50 °C durch Sintern für 10 Min. bei einer Temperatur von 130°C ein Silberfilm mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $> 10^6$ S/erzeugt werden konnte.

### Beispiel 6

#### Herstellung von stabilisierten Silbernanopartikeln mit Natriumcitrat als Dispergierhilfsmittel

Eine Mischung aus 188 mg NaOH und 4,85 g Natriumcitrat in 100 mL Wasser wurde mit 8 g Silbernitrat (5 Gew.-% in Wasser) gemischt und dann mit 30 mL Formaldehyd (37%ig in Wasser) versetzt. Das molare Verhältnis von Silbernitrat zu Natriumcitrat (mol/mol) betrug hierbei 1:0,35. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ungestört stengelassen und das erhaltene Agglomerat von Silbernanopartikeln wurde in DI-Wasser unter tropfenweiser Zugabe von Triethylamin redispersiert.

Dann wurde mittels TFF mit einer 10 kDalton Membran die Dispersion mit DI Wasser gewaschen bis das Filtrat einen Wert von  $7 \geq \text{pH} \leq 8$  aufwies (Pall Minimate® TFF) und auf 20 Gew.-% an stabilisierten Silbernanopartikeln bezogen auf die Gesamtmenge des Silbernanopartikelsols aufkonzentriert. Es wurde ein kolloid-chemisch stabiles Silbernanopartikelsol auf wässriger Basis erhalten. Aus diesem Silbernanopartikelsol konnte auf einem Glaträger nach einem Vortrocknen für 5 Min bei 50 °C durch Sintern für 10 Min. bei einer Temperatur von 130°C ein Silberfilm mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $> 10^6 \text{S/m}$  erzeugt werden.

### Beispiel 7

10 Herstellung von stabilisierten Silbernanopartikeln mit Mercaptohexansäure und Mercaptopropionsäure (1:6 mol/mol) als Dispergierhilfsmittel

Zu 2.4 g  $\text{NaBH}_4$  in 400 mL DI Wasser wurden unter Rühren 500 mg Mercaptohexansäure und 2,15 g Mercaptopropionsäure gelöst in 100 mL DI Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 8 g  $\text{AgNO}_3$  (5 Gew.-% in Wasser) tropfenweise (ca. 1 Tropfen/sec) zugegeben. Das molare Verhältnis von Silber zu Thiol betrug hierbei 1:0,5 (mol/mol) Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren tropfenweiser Zugabe von konzentrierter Salzsäure (1N) angesäuert Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ungestört stengelassen und das erhaltene Agglomerat von Silbernanopartikeln wurde in DI-Wasser unter tropfenweiser Zugabe von Triethylamin redispergiert. Dann wurde mittels TFF mit einer 10 kDalton Membran die Dispersion mit DI Wasser gewaschen bis das Filtrat einen Wert von  $7 \geq \text{pH} \leq 8$  aufwies (Pall Minimate® TFF) und auf 20 Gew.-% an stabilisierten Silbernanopartikeln bezogen auf die Gesamtmenge des Silbernanopartikelsols aufkonzentriert. Es wurde ein kolloid-chemisch stabiles Silbernanopartikelsol auf wässriger Basis erhalten. Aus diesem Silbernanopartikelsol konnte auf einem Glaträger nach einem Vortrocknen für 5 Min bei 50 °C durch Sintern für 10 Min. bei einer Temperatur von 170°C ein Silberfilm mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $> 10^6 \text{S/m}$  erhalten werden.

### 25 Beispiel 8

Herstellung von stabilisierten Silbernanopartikeln mit Mercaptopropionsäure als Dispergierhilfsmittel

Zu 4.4 g  $\text{NaBH}_4$  in 400 mL DI Wasser wurden unter Rühren 1,5 g Mercaptopropionsäure gelöst in 100 mL DI Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 8 g  $\text{AgNO}_3$  (2,5Gew.-% in Wasser) tropfenweise (ca. 1 Tropfen/sec) zugegeben. Das molare Verhältnis von Silber zu Thiol betrug hierbei 1:0,3 (mol/mol). Reaktionsmischung wurde unter Rühren und tropfenweiser Zugabe von konzentrierter Salzsäure (1N) angesäuert Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ungestört stengelassen und das erhaltene Agglomerat von Silbernanopartikeln wurde in DI-Wasser unter tropfenweiser Zugabe von Triethylamin redispergiert. Dann wurde mittels TFF mit einer 10 kDalton

Membran die Dispersion mit DI Wasser gewaschen bis das Filtrat einen Wert von  $7 \geq \text{pH} \leq 8$  aufwies (Pall Minimate® TFF) und auf 20 Gew.-% an stabilisierten Silbernanopartikeln bezogen auf die Gesamtmenge des Silbernanopartikelsols aufkonzentriert. Es wurde ein kolloid-chemisch stabiles Silbernanopartikelsol auf wässriger Basis erhalten. Aus diesem Silbernanopartikelsol konnte auf  
5 einem Glasträger nach einem Vortrocknen für 5 Min bei 50 °C durch Sintern für 10 Min. bei einer Temperatur von 120°C ein Silberfilm mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $> 10^6 \text{S/m}$  erhalten werden.

Erfindungsgemäß konnte damit ein Verfahren bereitgestellt werden, mit dem kolloid-chemisch stabile Metallnanopartikeldispersionen, insbesondere Silbernanopartikeldispersionen auf wässriger Basis  
10 erhalten werden konnten. Vorteilhafterweise können die mit den Verfahren hergestellten Silbernanopartikeldispersionen leitfähige Beschichtungen mit einer spezifischen Leitfähigkeit in der Größenordnung von  $> 10^6 \text{S m}$  durch Sintern für wenige Minuten ( $< 30 \text{min}$ ) bei einer Temperatur von  $\leq 140 \text{ °C}$  erzeugt werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit den erfindungsgemäß hergestellten Silbernanopartikeldispersionen spezifische Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^6 \text{ S/m}$  sogar  
15 bei besonders niedrigen Sintertemperaturen  $\leq 120 \text{ °C}$  und sogar 110°C innerhalb einer Sinterzeit von weniger als 30 Min. erhalten werden können. Diese können damit insbesondere auch für Anwendungen mit Temperatur-empfindlichen Substraten geeignet sein.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer Metallnanopartikeldispersion enthaltend mit wenigstens einem Dispergierhilfsmittel stabilisierte Metallnanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass
  - a) ein Metallsalz, wenigstens ein Dispergierhilfsmittel, enthaltend wenigstens eine freie Carbonsäuregruppe oder deren Salz als funktionelle Gruppe, und ein Reduktionsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Hydroxidionen, in Lösung zusammengegeben und unter Bildung von stabilisierten Metallnanopartikeln miteinander umgesetzt werden;
  - b) in der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung eine Ausflockung der gebildeten Metallnanopartikel erzeugt wird;
  - c) die in Schritt b) erhaltene Ausflockung von zumindest einem Teil der übrigen Reaktionsmischung abgetrennt wird,
  - d) die in Schritt c) erhaltene Ausflockung unter Zugabe wenigstens eines Dispersionsmittels, gegebenenfalls unter Zugabe einer Base, redispersiert wird
  - e) optional die in Schritt d) erhaltene Metallnanopartikeldispersion gereinigt wird, und
  - f) die gewünschte Konzentration an stabilisierten Metallnanopartikeln für die in Schritt d) oder e) erhaltene Metallnanopartikeldispersion eingestellt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel zusätzlich wenigstens eine weitere ionisierbare, insbesondere protonierbare oder deprotonierbare, funktionelle Gruppe aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispergierhilfsmittel ausgewählt ist aus niedermolekularen Aminosäuren, Di- oder Tricarbonsäuren mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Mercaptocarbonsäuren mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, deren Salzen, Stereoisomeren und Derivaten.
4. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausflockung der gebildeten Metallnanopartikel in Schritt b) durch Stehenlassen der Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 1 Minute bis 24 h erzeugt und/oder die Ausflockung durch Zugabe einer Base oder einer Säure herbeigeführt und/oder unterstützt wird.

5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, die Ausflockung der Metallnanopartikeln in Schritt b) durch die Einstellung des pH-Wertes der Reaktionsmischung, korrespondierend zu einem pKa-Wert einer funktionellen Gruppe im Dispergierhilfsmittel erfolgt.
- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Ausflockung in Schritt c) von mindestens einem Teil der übrigen Reaktionsmischung durch ein mechanisches Trennverfahren erfolgt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt c) von der Ausflockung abgetrennte Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter Zugabe einer Base oder einer Säure erneut in Schritt b) eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Konzentration in Schritt f) und/oder eine Aufreinigung der Metallnanopartikeldispersion mittels einer Tangentialstromfiltration erfolgt.
9. Metallnanopartikeldispersion, hergestellt mit einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 wenigstens enthaltend
- 15 -  $\geq 20$  Gew.-% mit wenigstens einem Dispergierhilfsmittel stabilisierte Metallnanopartikel bezogen auf die Gesamtmenge der Metallnanopartikeldispersion
- wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel enthaltend wenigstens 50 Gew.-% eines polaren Lösungsmittels, bevorzugt Wasser und
- 20 - 0 - 3 Gew.-% Additive
- dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Dispergierhilfsmittel wenigstens eine freie Carbonsäuregruppe oder deren Salz als funktionelle Gruppe, und wenigstens eine weitere ionisierbare, insbesondere protonierbare oder deprotonierbare, funktionelle Gruppe aufweist.
10. Metallnanopartikeldispersion, gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine weitere ionisierbare funktionelle Gruppe ausgewählt ist aus  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SH}$ , deren Salze oder deren Derivate.
- 25 11. Metallnanopartikeldispersion, gemäß wenigstens einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei wenigstens einem Dispergierhilfsmittel um eine niedermolekulare Aminosäure, Di- oder Tricarbonsäure mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und/oder eine Mercaptocarbonsäure mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen handelt.
- 30

12. Metallnanopartikeldispersion, gemäß wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein polymeres Dispergierhilfsmittel enthaltend wenigstens eine freie Carbonsäuregruppe oder deren Salz als funktionelle Gruppe, enthalten ist.
- 5 13. Metallnanopartikeldispersion, gemäß wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Stoffmenge an Metall (Ag) zur Stoffmenge an Dispergierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmitteln 1:0.01 bis 1:10 beträgt.
14. Verwendung einer Metallnanopartikeldispersion, gemäß wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Herstellung von leitfähigen Drucktinten.
- 10 15. Verwendung einer Metallnanopartikeldispersion, gemäß wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Herstellung von leitfähigen Beschichtungen oder leitfähigen Strukturen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/071499
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B22F9/18                      B22F9/24                      B22F1/00 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F				
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2011/183128 A1 (MAGDASSI SHLOMO [IL] ET AL) 28 July 2011 (2011-07-28) paragraphs [0250] - [0253], [0288] - [0289], [0297] -----	1-5,7-15		
X	JP 2009 030111 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 12 February 2009 (2009-02-12) paragraphs [0002], [0022], [0023] - [0027], [0030] - [0032], [0041] - [0044] -----	1-15		
X	US 2009/321689 A1 (HARADA TAKUYA [JP] ET AL) 31 December 2009 (2009-12-31)  paragraph [0217] claims 1-4  -----  -/--	1,2,9, 10,12, 14,15		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents :  <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier application or patent 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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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	Date of mailing of the international search report			
12 February 2013	21/02/2013			
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  Forestier, Gilles			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/071499

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/087912 A1 (UNIV UTAH RES FOUND [US]; PRESTWICH GLENN D [US]; SKARDAL ALEKSANDER []) 5 August 2010 (2010-08-05) page 21, paragraph 3 - page 22, paragraph 1 <p style="text-align: center;">-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/071499
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011183128 A1	28-07-2011	CN 102131602 A EP 2303492 A1 KR 20110028632 A US 2011183128 A1 WO 2009156990 A1	20-07-2011 06-04-2011 21-03-2011 28-07-2011 30-12-2009
-----			
JP 2009030111 A	12-02-2009	NONE	
-----			
US 2009321689 A1	31-12-2009	KR 20090043499 A TW 200815097 A US 2009321689 A1 WO 2008013198 A1	06-05-2009 01-04-2008 31-12-2009 31-01-2008
-----			
WO 2010087912 A1	05-08-2010	EP 2384439 A1 US 2011280914 A1 WO 2010087912 A1	09-11-2011 17-11-2011 05-08-2010
-----			



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071499

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/087912 A1 (UNIV UTAH RES FOUND [US]; PRESTWICH GLENN D [US]; SKARDAL ALEKSANDER []) 5. August 2010 (2010-08-05) Seite 21, Absatz 3 - Seite 22, Absatz 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011183128 A1	28-07-2011	CN 102131602 A	20-07-2011
		EP 2303492 A1	06-04-2011
		KR 20110028632 A	21-03-2011
		US 2011183128 A1	28-07-2011
		WO 2009156990 A1	30-12-2009
-----			
JP 2009030111 A	12-02-2009	KEINE	
-----			
US 2009321689 A1	31-12-2009	KR 20090043499 A	06-05-2009
		TW 200815097 A	01-04-2008
		US 2009321689 A1	31-12-2009
		WO 2008013198 A1	31-01-2008
-----			
WO 2010087912 A1	05-08-2010	EP 2384439 A1	09-11-2011
		US 2011280914 A1	17-11-2011
		WO 2010087912 A1	05-08-2010
-----			