



(11) **EP 2 310 157 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.04.2013 Patentblatt 2013/15

(51) Int Cl.:
B22F 9/24 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09780651.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/059088

(22) Anmeldetag: **15.07.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/010026 (28.01.2010 Gazette 2010/04)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLNANOPARTIKELN IN POLYOLEN**

METHOD FOR PRODUCING METAL NANOPARTICLES IN POLYOLS

PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES DANS DES POLYOLS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

• **MACK, Helmut**
83278 Traunstein (DE)

(30) Priorität: **23.07.2008 EP 08161011**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2007/032144 US-A1- 2004 241 430
US-A1- 2006 159 603 US-A1- 2008 034 921

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.2011 Patentblatt 2011/16

(73) Patentinhaber: **Construction Research & Technology GmbH**
83308 Trostberg (DE)

• **SWAMINATHAN IYER KET AL: "Continuous flow nano-technology: manipulating the size, shape, agglomeration, defects and phases of silver nano-particles" LAB ON A CHIP, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, Bd. 7, Nr. 12, 1. Januar 2007 (2007-01-01), Seiten 1800-1805, XP009130998 ISSN: 1473-0197 [gefunden am 2007-09-19] in der Anmeldung erwähnt**

(72) Erfinder:
• **MEZGER, Jochen**
84518 Garching an der Alz (DE)
• **MARC, Laurent**
F-77850 Hericy (FR)
• **KLAPDOHR, Simone**
83022 Rosenheim (DE)
• **WALTHER, Burkhard**
84518 Garching (DE)
• **CAI, Zhizhong**
83308 Trostberg (DE)
• **AUSTERMANN, Tobias**
48153 Münster (DE)
• **FLAKUS, Silke**
85560 Ebersberg (DE)

• **SILVERT P-Y ET AL: "Preparation of colloidal silver dispersoids by the polyol process. Part 2" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, Bd. 7, Nr. 2, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 293-299, XP002397935 ISSN: 0959-9428 in der Anmeldung erwähnt**
• **LUO C ET AL: "The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 288, no. 2, 15 August 2005 (2005-08-15), pages 444-448, XP004909445, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2005.03.005**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 310 157 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln. Bevorzugt handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung polyol-, und metallnanopartikelhaltiger (Zwischen)produkte, die direkt für die Weiterverarbeitung in Polyurethanprodukten, insbesondere in polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen, geeignet sind.

[0002] Der Bedarf nach bezüglich ihrer Größenverteilung engen und regelmäßig geformten Nanopartikeln in der Industrie hat stark zugenommen. Wichtige Anwendungsgebiete sind zum Beispiel leitfähige Tinten oder Dicht-, und Klebstoffe für die Herstellung verschiedener elektronischer Bauteile. Beispielsweise werden in der WO2007/004767 silikonbasierte Dichtmassen beschrieben, welche Nanosilberteilchen als antibakteriellen und fungiziden Zusatz enthalten.

Die Herstellung von Metallpartikeln durch den so genannte "Polyol-Prozess" wurde erstmals von Figlarz et al. in US 4 539 041 A1 beschrieben. Dabei wird eine Metallverbindung durch ein Polyol bei höherer Temperatur reduziert. Die so gewonnenen Metallpartikel besitzen eine Größe im Mikro-, bzw. Nanometerbereich. US 2006/0159603 und US 2008/0034921 offenbaren ähnliche Verfahren; wie auch der Artikel "The role of poly(ethylene glycol) in the Formation of silver nanoparticles" von C. Luo (2005).

In einer Modifikation dieser Methode wird der Prozess in Gegenwart eines Polymers wie z.B. Polyvinylpyrrolidon bei Raumtemperatur durchgeführt [P.-Y. Silvert et al., J. Mater. Chem. 1996, 6(4), 573-577; J. Mater. Chem. 1997, 7(2), 293-299].

In einer weiteren Variante, welche in der WO 2006/076612 A2 beschrieben ist, findet die Reduktion in Gegenwart einer Verbindung statt, die auf dem Nanopartikel adsorbiert werden kann und so die Agglomeration der Teilchen reduziert. Silber-Nanopartikel können auch in Polyethylenglykol (400 Da) durch Reduktion mit Wasserstoffgas bei Raumtemperatur erzeugt werden [Wenjin Yan, Rui Wang, Zhaoqing Xu, Jiangke Xu, Li Lin, Zhiqiang Shen, Yieng Zhou, Journal of Molecular Catalysis A. Chemical 2006, 255, 81-85].

In einer neueren Arbeit ist die Darstellung von Silberpartikeln in einem kontinuierlichen Prozess mittels spinning disc Reaktors beschrieben [K. Swaminathan Iyer, Colin L. Raston and Martin Saunders, Lab on a Chip 2007, 7(12), 1800-1805]. Dabei wird Silbernitrat in einer Matrix aus löslicher Stärke, Polyvinylpyrrolidon und Polyethylenglykol 400 durch Ascorbinsäure (Vitamin C) reduziert.

[0003] Metallnanopartikel als antibakterieller und fungizider Zusatz sind auch in der Polyurethanindustrie und insbesondere auf dem Gebiet polyurethanbasierter Dicht-, und Klebstoffe von Bedeutung. In der Industrie generell und besonders auf den genannten Arbeitsgebieten sind Verfahren erwünscht, welche sich in einfacher und rationeller Weise (wenige Verfahrensschritte) und unter Einsatz von möglichst wenigen Rohstoffen und Vermeidung von Abfallprodukten verwirklichen lassen. Auch sollten bevorzugt möglichst wenige "polyurethanfremde" Zusätze enthalten sein, welche die Eigenschaften der Polyurethanprodukte nachteilig verändern können.

Bei den im Stand der Technik genannten Verfahren werden niedermolekulare Polyole verwendet. Dies ist verbunden mit dem Einsatz von weiteren Hilfsreagenzien wie zum Beispiel Ascorbinsäure als Reduktionsmittel (zur Steigerung der Ausbeute) oder Stabilisatoren (hauptsächlich um kleine Partikelgrößen zu erreichen) wie beispielsweise Stärke, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin. Der Einsatz dieser in Polyurethanprodukten nicht erwünschten Stoffe verschlechtert die Eigenschaften von Polyurethanprodukten, insbesondere von polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen. Beispielsweise kann es zur Migration der Zusätze (auch oligomerer Zusätze) kommen, was in Dichtstoffen und Klebstoffen unerwünscht ist. Polyvinylpyrrolidon ist in Wasser gut löslich und hygroskopisch, was in Dichtstoffen nicht erwünscht ist. Polyvinylpyrrolidon hält aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaften Wasser zurück oder zieht es an. Die Anwesenheit von Wasser ist bei der Weiterverarbeitung der Polyole mit Isocyanaten zu Polyurethanprodukten aufgrund einschlägiger Nebenreaktionen sehr störend. Polyvinylpyridin kann auch zu unerwünschten Reaktionen mit Lewis-sauren Katalysatoren aus der Polyurethan Synthese führen. Hydroxyfunktionelle Verbindungen wie Ascorbinsäure oder Stärke sind gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv, wodurch es zu unerwünschten Nebenreaktionen mit Isocyanaten kommt. Stoffe wie zum Beispiel Stärke oder Polyvinylpyrrolidon neigen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken in zum Beispiel zur Weiterverarbeitung zu Dichtstoffsystemen bestimmten PU-Präpolymeren führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Viskosität, was sich nachteilig auf die weitere Verarbeitung, (Formulierung) auswirkt. Dies ist in Kleb-, und Dichtstoffen möglichst zu vermeiden.

[0004] Wasser ist häufig in Polyurethanrohstoffen, insbesondere den Polyolen enthalten und stellt oft ein Problem aufgrund einschlägiger Nebenreaktionen mit der Isocyanatfunktion dar. Es wäre wünschenswert ein Verfahren anzugeben, welches auch dieses Problem in einem einzigen Arbeitsschritt auf kostengünstige Weise lösen könnte.

Die im Stand der Technik angegebenen Verfahren eignen sich somit nicht gut für die Herstellung von polyol-, und metallnanopartikelhaltigen (Zwischen)produkten, die direkt für die Weiterverarbeitung in Polyurethanprodukten, insbesondere in polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen, geeignet sind. Auch stellt sich bei der Herstellung von Metallnanopartikeln nach den im Stand der Technik angegebenen Verfahren das Problem, dass es zu einem "Zusammenkleben" von Metallpartikeln kommen kann und nicht ausreichend kleine Teilchen erhalten werden. Die Folge hiervon ist, dass die Ausbeute an Metallnanopartikeln in dem gewünschten Größenbereich gering ist und die Partikelgrößenverteilung

lung relativ weit ist.

[0005] Als Aufgabe der vorliegenden Erfindung ergibt sich damit ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln anzugeben, welches die oben genannten Nachteile des Stands der Technik vermeidet, insbesondere das Zusammenkleben der Metallpartikel. Weiterhin soll eine hohe Ausbeute an Metallnanopartikeln erreicht werden.

Die Metallnanopartikel sollen bevorzugt in einem Medium hergestellt werden, welches die Herstellung der Metallnanopartikel mit den vorstehend genannten gewünschten Eigenschaften (Partikelgröße) ermöglicht und das so erhaltene Verfahrensprodukt soll zur direkten Weiterverarbeitung zu auf Polyurethan basierenden Produkten, insbesondere polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen, geeignet sein. Die Metallnanopartikel sollen weiterhin auf möglichst wirtschaftliche Weise (zum Beispiel Einsparen von Lösungsmitteln) und ohne etwaige weitere Verfahrensschritte (zum Beispiel keine Isolationsschritte oder Reinigungsschritte wie Abtrennen von Lösungsmittel(n) oder Stabilisatoren) zum Einsatz in auf Polyurethan basierenden Dichtstoffen weiterverarbeitet werden können.

[0006] Die vorstehend genannten Aufgaben wurden gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Anspruch 1 zur bevorzugt kontinuierlichen Herstellung von Metallnanopartikeln ausgewählt aus der Gruppe Blei, Wismut, Zink, Antimon, Indium, Gold, Nickel, Kobalt, Palladium, Platin, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium, Rhenium, Vanadium, Chrom, Mangan, Niob, Molybdän, Wolfram, Tantal, Cadmium, Silber und/oder Kupfer, bevorzugt Nickel, Platin, Ruthenium, Cobalt, Iridium und/oder Gold, insbesondere bevorzugt Silber und/oder Kupfer auf dem in Anspruch 1 definierten rotierenden Körper, bevorzugt einer rotierenden Reaktorscheibe, welche besonders bevorzugt eine Keramikscheibe oder eine Metallscheibe ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Reduktion entsprechender Metallsalze, bevorzugt von Formiaten, Trifluoracetaten, Propionaten, Oxalaten, Tartraten, Malaten und/oder Citraten, besonders bevorzugt von Nickeltetramin-, und/oder Silberdiaminkomplexen, insbesondere bevorzugt von Nitraten und Acetaten, entsprechender Metallhydroxide, bevorzugt von Nickelhydroxid, Kobalhydroxid, und/oder Kupferhydroxid und/oder entsprechender Metalloxyde, bevorzugt von Nickeloxyd, Silberoxyd, Kobaltoxyd und/oder Kupferoxyd durch die in Anspruch 1 definierten Polyole mit einem Molekulargewicht der Polyole von 2.000 bis 18.000 Da, bevorzugt von 3.000 bis 12.000 Da erfolgt. Zink ist in vorstehender Liste der Metalle am wenigsten bevorzugt. Bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein Verfahren zur Herstellung polyol-, und metallnanopartikelhaltiger (Zwischen)produkte, die direkt für die Weiterverarbeitung in Polyurethanprodukten, insbesondere in polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen, geeignet sind. Das Verfahren soll bevorzugt ohne Zusatz von Stärke und/oder Polyvinylpyrrolidon, insbesondere bevorzugt ohne Zusatz von Reduktionsmitteln wie beispielsweise Ascorbinsäure, betrieben werden können. Ganz besonders bevorzugt kann das Verfahren ohne polymere, oligomere oder sonstige Zusatzstoffe betrieben werden.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der unter dem Begriff spinning-discreactor (SDR) bekannten Technologie. Diese ist in der Fachliteratur einschlägig bekannt und wird beispielsweise in der WO 2003/008083 beschrieben. Das SDR-Verfahren wird insbesondere bevorzugt kontinuierlich unter Zuführung einer Eduktlösung auf eine rotierende Reaktorscheibe betrieben. Das nach der Reaktion auf der Scheibe erhaltene Produkt wird üblicherweise abgeführt und gesammelt. Die Reaktorscheibe kann aus jedem bei den angewandten Temperaturbereichen geeigneten Material bestehen. Bevorzugt sind Keramikscheiben und noch mehr bevorzugt sind Metallscheiben. Insbesondere bevorzugt ist eine Scheibe aus mit einem Überzug aus Chrom beschichtetem Kupfer.

Der rotierende Körper auf dem chemische Reaktionen durchgeführt werden können, kann in verschiedenen Formen ausgeführt sein, zum Beispiel scheiben-, vassen-, ring-, oder kegelförmig. Bevorzugt ist eine kreisrunde Reaktorscheibe. Die Oberfläche solcher Reaktorscheiben kann durch riffel-, oder spiralförmige Einformungen modifiziert sein, wodurch die durchschnittliche Verweilzeit beeinflusst werden kann. Bevorzugt sind Reaktorscheiben mit einer glatten Oberfläche.

[0008] Es ist auch möglich die chemische Umsetzung auf zwei hintereinander geschalteten rotierenden Körpern (bzw. rotierenden Scheiben) durchzuführen. Dazu wird die nach Auftragung auf einer ersten rotierenden Oberfläche aus dem ersten SDR Reaktor austretende Produktlösung auf den zweiten rotierenden Körper aufgetragen. Man kann in analoger Weise auch mehr als zwei Reaktorscheiben zum Einsatz bringen.

Auch ist es möglich einen Kreisprozess mit einem Reaktor durchzuführen, indem man die von dem rotierenden Körper erhaltene Produktlösung sammelt und wiederum auf diesen aufträgt. Vorteil dieser Verfahrensweisen ist, dass der Umsatz (Ausbeute an Metallnanopartikeln) erhöht werden kann.

[0009] Die Drehgeschwindigkeit des rotierenden Körpers beträgt 200 bis 3.000 Umdrehungen pro Minute.

[0010] Die mittlere Verweilzeit (Häufigkeitsmittel des Verweilspektrums) der Mischung ist von einigen Faktoren abhängig, wie beispielsweise der Art des Reaktionssubstrats (insbesondere seiner Viskosität), von der Temperatur auf der Oberfläche der Reaktorscheibe und besonders von der Rotationsgeschwindigkeit. Normalerweise beträgt sie zwischen 0,01 und 60 Sekunden, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Sekunden. Diese relativ kurzen Verweilzeiten sind in dem gewählten Verfahren besonders vorteilhaft, da damit die Zersetzung von empfindlichen Produkten, wie zum Beispiel manchen Polyesterpolyolen weitgehend vermieden werden kann.

[0011] Bevorzugterweise bildet das Reaktionssubstrat beim Auftragen auf den rotierenden Körper einen Film, welcher eine durchschnittliche Dicke von 0,1 μm bis 6,0 mm, bevorzugt von 60 bis 1000 μm , insbesondere bevorzugt von 100 bis 500 μm aufweist.

[0012] Unter Metallnanopartikeln sollen Partikelgrößen bis zu 200 nm verstanden werden, bevorzugt von 50 bis 100 nm und besonders bevorzugt Partikelgrößen von 20 bis 50 nm, vorzugsweise bestimmt mit Transmissions - Elektronen - Mikroskopie (TEM). Ziel ist möglichst kleine Nanopartikel zu erhalten.

[0013] Als zur Reduktion geeignete Metallverbindungen kommen bevorzugt Metallsalze organischer und/oder anorganischer Säuren wie zum Beispiel Nitrate, Nitrite, Sulfate, Halogenide, Carbonate, Phosphate, Borate, Tetrafluoroborate, Sulfonate, Carboxylate (wie z.B. Formiate, Acetate, Propionate, Oxalate,) und/oder substituierte Carboxylate wie zum Beispiel Halogencarboxylate, (z.B. Trifluoracetate), Hydroxycarboxylate (z.B. Tartrate, Malate und/oder Citrate) und/oder Aminocarboxylate zum Einsatz. Weiterhin ist es möglich Salze und Säuren zu verwenden in denen das Metall Bestandteil des Anions ist, wie zum Beispiel Hexachloroplatinate, Hexafluoroplatinate und/oder Tetrachloroaurate. Als geeignete Metallsalze wären bevorzugt zu nennen Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)formiat, Silbernitrat, Silberacetat, Silberformiat, Silbertetrafluoroborat, Silbernitrit, Silbercarbonat, Silberoxalat, Silberpropionat, Silberfluorid, Nickelchlorid, Nickelnitrat, Nickelsulfat, Nickeltetrafluoroborat und/oder Nickeloxalat. Unter Metallsalzen werden an dieser Stelle Metallsalze verstanden, die keine Oxyde und/oder Hydroxide darstellen.

Ebenfalls unter Metallsalzen sollen Metallsalzkomplexe verstanden werden. Beispielsweise können dies Komplexverbindungen aus den entsprechenden Metallen mit bevorzugt stickstoffhaltigen Liganden sein, wie zum Beispiel Ammoniak, Ethylendiamin, Diethylendiamin, Propylendiamin, Aminoalkohole, wie z.B. Ethanolamin, Aminosäuren wie z.B. Glycin, Amide wie zum Beispiel Formamid, Acetamid und/oder Benzamid. Auch Komplexverbindungen mit heterocyclischen Verbindungen wie zum Beispiel 2,2'-Bipyridin, 4,4' Dialkyl-2,2'-bipyridin, Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), o-Phenanthrolin, Tris(2-Dimethylaminoethyl)amin, TPEN (N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridinylmethyl)-1,2-ethandiamin, Pyrrolen, Aziridinen, Indolen, Piperidinen, Morpholinen, Pyridinen, Imidazolen, Piperazinen und/oder Triazolen sind verwendbar.

Als Komplexsalzbildner sind auch beispielsweise Beta-diketonate (z.B. Acetylacetonat), Thiosulfate und /oder Cyanide geeignet.

[0014] Metallsalzalkoxyde wie Metallsalze verzweigter oder unverzweigter C-1 bis C-5 Alkohole sind ebenfalls zur Ausführung der Erfindung geeignet. Beispielsweise sind Kupfermethanolat, Kupferethanolat und/oder Nickelisopropanolat zu nennen.

[0015] Auch sind Metallhydroxyde in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet, bevorzugt sind Nickelhydroxid, Kobalhydroxid und/oder Kupferhydroxid. Auch Metalloxyde sind geeignet, bevorzugt sind Nickeloxid, Silberoxid, Kobaltoxid und/oder Kupferoxid. Es ist auch möglich Mischungen von Metalloxyden und Metallhydroxiden der gleichen oder verschiedener Metalle zu verwenden.

[0016] Aus der Gruppe der Metallsalze, Metallhydroxyde und der Metalloxyde sind die nicht Hydroxyde oder Oxide darstellenden Metallsalze bevorzugt.

[0017] Als Polyole gemäß Anspruch 1 werden (Poly)alkylenoxyde, eingesetzt. Beispielsweise sind Polyetherpolyole zu nennen, welche aus Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Tetrahydrofuran in bekannter Weise durch entsprechende Polymerisationsverfahren hergestellt werden können. Es ist auch möglich entsprechende Monomermischungen zu verwenden. Bevorzugt sind Polyethylenglykol und insbesondere Polypropylenglykol. Es ist auch möglich Alkyl(poly)alkylenoxyde zu verwenden, wobei Alkyl ein verzweigter oder unverzweigter C-1 bis C-20 Alkylrest sein kann. Besonders bevorzugt sind im Falle der Alkyl(poly)alkylenoxyde Methyl(poly)alkylenoxyde.

[0018] Im Gegensatz zu Polyeesterpolyolen weisen Polyetherpolyole keine Estergruppierungen oder Säuregruppierungen auf.

[0019] Ebenfalls zur Ausführung der Erfindung geeignet sind Polyesterpolyole wie zum Beispiel Polykondensationsprodukte aus Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren (zum Beispiel Zitronensäure, Weinsäure, Sebacinsäure, Äpfelsäure und/oder Bernsteinsäure, Glutarsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure) mit Hydroxyverbindungen, welche mindestens zwei zur Esterbildung geeignete Hydroxygruppen aufweisen. Als geeignete, bevorzugt niedermolekulare Hydroxyverbindungen, kommen Diole, Triole oder Polyole in Frage. Bevorzugt sind Diole. Beispielsweise sind zu nennen Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Pentaerythrol und/oder Trimethylolpropan.

[0020] Polyetherpolyole sind gegenüber den Polyesterpolyolen bevorzugt. Ebenfalls geeignet sind Polycaprolactonpolyole, bevorzugt Polycaprolactondiole und auch Polycarbonatpolyole, besonders bevorzugt Polycarbonatdiole.

[0021] Eine weitere Gruppe bevorzugt verwendbarer Polyole stellen die oleochemischen Polyole dar. Unter oleochemischen Polyolen versteht man Polyole auf Basis natürlicher Fette und Öle, zum Beispiel die Reaktionsprodukte von epoxidierten Fettstoffen mit mono-, di - oder polyfunktionellen Alkoholen oder Glycerinester langkettiger Fettsäuren, die zumindest teilweise mit Hydroxylgruppen substituiert sind.

Eine Untergruppe dieser Verbindungen sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Triglyceride, also epoxidierter Fettsäureglycerinester, bei denen die Ringöffnung unter Erhalt der Esterbindungen ausgeführt worden ist. Zur Herstellung der Ringöffnungsprodukte kann man von einer Vielzahl epoxidierter Triglyceride pflanzlichen oder tierischen Ursprungs ausgehen. So sind beispielsweise epoxidierte Triglyceride geeignet, die bevorzugt 2 bis 10 Gewichtsprozent Epoxid-

sauerstoff aufweisen. Derartige Produkte sind durch Epoxidation der Doppelbindungen aus einer Reihe von Fetten und Ölen herstellbar, z.B. Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl. Besonders bevorzugte epoxidierte Triglyceride sind epoxidiertes Sojaöl und epoxidiertes Leinöl.

[0022] Es hat sich herausgestellt, dass überraschenderweise bei Verwendung der erfindungsgemäßen, relativ hochmolekularen Polyole besonders kleine Metallnanopartikel erhalten werden können. Für die Herstellung der Metallnanopartikel, insbesondere um kleine Partikelgrößen zu erhalten, ist es günstig in relativ großer Verdünnung zu arbeiten, das heißt bevorzugt mit einem Überschuss von Polyol. Dieser Überschuss an Polyol lässt sich in synergistischer Weise gut als Rohstoffmaterial in der Polyurethanchemie verwenden und Abfallprodukte können vermieden werden. Die erfindungsgemäßen Polyole sind aufgrund ihres nicht allzu kleinen Molekulargewichts auch gut zur Weiterverarbeitung in PU-Systemen, insbesondere in polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen, geeignet.

[0023] Bevorzugt werden die vorstehend genannten Metallverbindungen in Polyol oder in Polyol/Wasser Mischungen gelöst oder suspendiert und diese Eduktlösung oder Suspension wird auf den rotierenden Körper, bevorzugt die rotierende Reaktorscheibe aufgetragen. Das Auftragen erfolgt vorzugsweise kontinuierlich. Insbesondere bevorzugt ist es dabei Lösungen einzusetzen.

[0024] Bezüglich der vorstehend beschriebenen Metallsalze sind besonders diejenigen bevorzugt, die in Polyol oder in Polyol/Wasser Mischungen relativ gut löslich sind. Bevorzugt sollte die Löslichkeit in den genannten Solventien größer als 10 g/l sein, besonders bevorzugt größer als 50 g/l und insbesondere bevorzugt größer als 200 g/l.

[0025] Es ist möglich die Metallnanopartikel sowohl in gemischter Form als auch in Reinform herzustellen. Bei der Verwendung verschiedener Metalle können sowohl Legierungen als auch Mischungen der entsprechenden Metallnanopartikel entstehen. Bei der Herstellung gemischter Metallnanopartikel bzw. der Legierungen verwendet man dementsprechend eine Mischung von oben vorstehend aufgeführten, zu reduzierenden Metallverbindungen in der gewünschten Zusammensetzung. Bevorzugt sind die gemischten Metallnanopartikel bzw. Legierungen aus Silber/Nickel, Silber/Kupfer, Silber/Cobalt, Platin/Kupfer, Ruthenium/Platin und Iridium/Platin. Besonders bevorzugt sind Metallnanopartikel bzw. Legierungen aus Silber/Kupfer.

[0026] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Metallnanopartikeln um Kupferpartikel und/oder Silberpartikel. Insbesondere bevorzugt sind Metallnanopartikeln aus Kupfer und/oder Silber, welche aus Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)formiat und/oder Fehlingscher Lösung II, Silbernitrat, Silberacetat, Silberformiat und/oder Silbertetrafluoroborat hergestellt wurden. Insbesondere bevorzugt sind Kupfernitrat, Kupferacetat, Silbernitrat und/oder Silberacetat.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Metallsalzen um Nitrate und/oder Acetate. Diese Salze sind leicht zu reduzieren und insbesondere vorteilhaft ist ihre meist gute Löslichkeit in den Polyolen, bzw Polyol/Wasser Gemischen.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Polyole eingesetzt, deren Molekulargewicht von 4.000 bis 12.000 Da beträgt. Wie schon vorstehend erwähnt, lassen sich mit relativ hohen Molekulargewichten der Polyole besonders kleine Teilchengrößen verwirklichen.

[0029] Das Verfahren kann auch besonders vorteilhaft mit Poly(alkylenoxyden) durchgeführt werden. Poly(alkylenoxyde) sind im Vergleich zu anderen Polyolen, wie beispielsweise Polyesterpolyolen, gut beständig gegenüber thermischen Belastungen.

[0030] Als erfindungsgemäße Ausführungsform sind Poly(alkylenoxyde) zu nennen, die sich dadurch auszeichnen, dass der Anteil von C-3 bis C-12 Alkylenoxyden im Poly(alkylenoxyd) größer als 20 Gew. % ist, vorzugsweise größer als 50 Gew. %, insbesondere bevorzugt größer als 80 Gew. % ist. Insbesondere bevorzugt ist C-3 Alkylenoxyd (Propylenglykol) aus der Gruppe der C-3 bis C-12 Alkylenoxyde auszuwählen. Blockpolymere sind besonders bevorzugt. Relativ hydrophobe Polyole sind vorteilhaft, da sie sich nur schwer in Wasser lösen. Somit ist es möglich die Eigenschaften der polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen relativ hydrophob einzustellen. Dadurch wird deren Resistenz gegen die Einwirkung von Wasser erhöht.

[0031] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können bevorzugterweise Polyesterpolyole eingesetzt werden. Diese können auch als Schmelzklebstoffe eingesetzt werden.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Körpers, bzw. der Reaktorscheibe von 200 bis 3.000 Umdrehungen pro Minute, bevorzugt 300 bis 1.000 Umdrehungen pro Minute. Vorteilhaft ist bei den relativ hohen Rotationsgeschwindigkeiten, dass man die mittlere Verweildauer auf der Oberfläche des rotierenden Körpers relativ kurz einstellen kann, um eventuelle Zersetzungsprozesse möglichst zu minimieren.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Herstellung der Metallnanopartikel bei einer Temperatur von 140 bis 220 °C, besonders bevorzugt von 160 bis 200 °C ausgeführt. Bei den relativ hohen Temperaturen kann die Verweildauer (beispielsweise durch die Rotationsgeschwindigkeit) auf dem rotierenden Körper bzw. der rotierenden Reaktorscheibe besonders kurz eingestellt werden, ohne dass die Umsatzrate negativ beeinflusst wird. Dies ist besonders bei empfindlichen Rohstoffen von Vorteil um Zersetzungsreaktion zu vermeiden, wie zum Beispiel bei manchen Polyesterpolyolen.

Bei den hohen Temperaturen auf der SDR-Scheibe ist zu erwarten, dass Wasser größtenteils aus den Polyolen entfernt wird. Durch Anlegen von Vakuum oder Spülen mit Luft oder Stickstoff besteht die Möglichkeit diesen Effekt zu verstärken.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in einer weiteren Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion der Metallsalze bevorzugt in Abwesenheit von Reduktionsmitteln erfolgt, die nicht einem erfindungsgemäßen Polyol entsprechen.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Reduktion der Metallsalze in Abwesenheit von Stabilisierern, bevorzugt in Abwesenheit von polymeren Stabilisierern. Stabilisierer können beispielsweise Stärke, Polyvinylpyrrolidon oder andere vorzugsweise polymere Zusätze sein, die dazu beitragen können die Ausbildung von relativ großen Metallnanopartikeln zu verhindern.

[0036] Eine Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung oder Suspension eines Metallsalzes, Metallhydroxids und/oder eines Metalloxyds in dem Polyol oder in einer Polyol/Wasser Mischung, vorzugsweise kontinuierlich auf den rotierenden Körper, bevorzugt die rotierende Reaktorscheibe aufgetragen wird. Bevorzugt wird bezogen auf eine kreisrunde Reaktorscheibe mittig zudosiert. Bevorzugt sind dabei Metallsalze im Vergleich zu den Metallhydroxiden und Metalloxyden. Metallhydroxide und Metalloxyde sind meist relativ schlecht löslich.

[0037] Als Lösungsvermittler zur Steigerung der Löslichkeit der zu Metallnanopartikeln zu reduzierenden Verbindungen (Metallsalze) können in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ionische Flüssigkeiten und/oder dipolar aprotische Lösungsmittel im Polyol oder in der Polyol/Wasser Mischung enthalten sein. Zum Beispiel kommen Dimethylsulfoxyd und/oder Dimethylformamid in Betracht. Als ionische Flüssigkeiten ("ionic liquids") bezeichnet man allgemein bei niedrigen Temperaturen (< 100°C) schmelzende Salze, die eine neuartige Klasse von Flüssigkeiten mit nichtmolekularem, ionischem Charakter darstellen. Im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen, die hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien darstellen, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrigviskos (K.R. Seddon J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997, 68, 351-356).

Als ionische Flüssigkeiten kommen bevorzugt die in der WO2007/115750 genannten quartären Stickstoff-, und oder Phosphorverbindungen in Frage. Bevorzugt sind peralkylierte Guanidiniumsalze. Die zur Steigerung der Löslichkeit nötigen Mengenverhältnisse dieser Zusätze erschließen sich dem Fachmann im Rahmen seiner üblichen experimentellen Routine.

[0038] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt eine Bestrahlung der Oberfläche des rotierenden Körpers, bevorzugt der Reaktorscheibe und damit des Reaktionsgemisches mit UV-Licht. Insbesondere im Fall von Silbernitrat und bei Mischungen von Silbernitrat mit löslichen Kupfersalzen ist eine zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht vorteilhaft um die Ausbeute zu erhöhen.

[0039] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine rationelle (wenige Verfahrensschritte und kontinuierliches Verfahren) und billige Methode (wenige und billige Rohstoffe) zur Herstellung von Metallnanopartikeln entwickelt. Die erhaltenen Produkte sind zur direkten Weiterverwendung in Polyurethanprodukten, insbesondere in polyurethanbasierten Dicht-, und Klebstoffen, geeignet. Die Metallnanopartikel selbst entsprechen den Anforderungen bezüglich ihrer Größenverteilung.

Versuchsbeschreibung zur Herstellung von Metallnanopartikeln mittels SDR-Verfahren

[0040] Eine entsprechende Menge Metallsalz wird in demineralisiertem Wasser (VE - Wasser) gelöst oder suspendiert (vgl. Tabelle 1). Anschließend wird die erhaltene Lösung unter Rühren in dem entsprechenden Polyol (1000 g) eingemischt. Diese Mischung wird mit einem bestimmtem Durchfluss (im allgemeinen ca. 4 mUs) bevorzugt mittig auf die temperierte (bevorzugt ca. 200 °C) Scheibe dosiert, wobei die Drehzahl der Scheibe entsprechend eingestellt wird (bevorzugt 200, 400 oder 800 rpm). Als Polyol wurde Polypropylenglykol (PPG) entsprechender Molmassen verwandt. Nach dieser allgemeinen Vorschrift wurden mittels SDR-Verfahren die Proben B-1 (hellbraun), B-2 (dunkelbraun) und V-1 (gelblich), der Tabelle 1 hergestellt.

[0041] Batch-Verfahren (Vergleichsbeispiel V-2)

1 g Silbernitrat wird in 2 g demineralisiertem Wasser (VE - Wasser) gelöst und anschließend in 1000 g Polypropylenglykol (8.000 Da) gemischt. Diese Mischung wird bei einer Temperatur von 25 °C oder 180 °C 20 min zwei Stunden lang gerührt. Bei der Temperatur von 25 °C konnte kein Umsatz, bzw. keine Reduktion von Silbernitrat zu Silber festgestellt werden.

[0042] Analytik

[0043] Die Analyse der vom SDR - Gerät austretenden Proben erfolgte jeweils mittels UV-Vis Spektroskopie, Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmissions - Elektronen - Mikroskopie (TEM).

[0044] Die Bestimmung der Teilchengröße mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) erfolgte mittels des Geräts Sta-biSizer®- Nanotracer® ULTRA (Messbereich von 0,8 nm bis 6,5 µm). Um messbare Proben zu erhalten, wurden jeweils 2,8 g der aus dem SDR - Gerät austretenden Proben in 20 ml Isopropanol verdünnt. Die Verdünnung dient hauptsächlich

zur Erniedrigung der Viskosität. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

[0045] Im Falle der Transmissions - Elektronen - Mikroskopie (TEM) wurden die zu analysierenden Proben der Metallnanopartikel mittels Ethanol zwischen Glasobjektträgern dispergiert und auf einem üblichen TEM-Grid präpariert. Anschließend erfolgte die Analyse der Teilchengröße mit dem Messgerät CM120 der Firma Philips (FEI) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV.

[0046] Tabelle 1:

Bsp.	Metallsalz	Lösen in Versuchssparameter	Polyol	Partikelgröße (nm); DLS
		$T_{\text{Scheibe}} = 200\text{ °C}; V/s = 4\text{ ml/s}$		
B-1	10 g AgNO ₃	5gH ₂ O	PPG 8000	50-80
B-2	10 g AgNO ₃	5gH ₂ O	PPG 12000	15-30
V-1	10 g AgNO ₃	5gH ₂ O	PPG 400	400-500
V-2	1 g AgNO ₃	2gH ₂ O	PPG 8.000	> 1000
		(180 °C, 2 h Reaktionszeit)		

[0047] Die Partikelgröße der Proben der Tabelle 1 zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Molekularmasse der verwendeten Polypropylyenglykole. Bei Verwendung von PPG 8000 (B-1) und noch ausgeprägter bei PPG 12000 (B-2), werden wie gewünscht sehr kleine Partikelgrößen erhalten. Das Vergleichsbeispiel V-1 mit PPG 400 dagegen, lieferte nur sehr große Silberpartikel (400 bis 500 nm). Beim Vergleichsbeispiel V-2 (Batch -Verfahren) wurden nur sehr grobe Partikel beobachtet (mit dem Auge), wobei ein hoher Anteil in einer Partikelgröße deutlich größer als 1 µm vorlag. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem spinning disc Verfahren und unter Einsatz von Polyolen mit großem Molekulargewicht sehr kleine Nanopartikel erhalten werden können. Im Gegensatz dazu führen Batch - Verfahren und der Einsatz niedermolekularer Polyole zu einem nicht befriedigenden Ergebnis.

Die Ergebnisse der DLS Messungen bezüglich der Teilchengröße wurden durch die Transmissions - Elektronen - Mikroskopie (TEM) Aufnahmen in ihrer Tendenz voll bestätigt (Teilchengröße B-2 < B-1 < V-1).

[0048] Weiterhin wurde der relative Umsatz der Reduktionsreaktion zu Silber für die drei Proben B-1, B-2 und V-1 näherungsweise durch DLS - Messungen bestimmt. Der Umsatz der Probe V-1 wird zu 1 normiert. Der relative Umsatz von B-1 ist ca. um den Faktor 6 größer, bei B-2 ist der relative Umsatz ca. um den Faktor 26 größer. Die Verwendung von hochmolekularen Polyolen gemäß der Erfindung hat folglich auch den zusätzlichen Vorteil, dass relativ hohe Umsätze erreicht werden können.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln, ausgewählt aus der Gruppe Blei, Wismut, Zink, Antimon, Indium, Gold, Nickel, Kobalt, Palladium, Platin, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium, Rhenium, Vanadium, Chrom, Mangan, Niob, Molybdän, Wolfram, Tantal, Cadmium, Silber und/oder Kupfer, auf einem rotierenden Körper, wobei die Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Körpers von 200 bis 3.000 Umdrehungen pro Minute beträgt und **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Reduktion entsprechender Metallsalze, entsprechender Metallsalzkomplexe, entsprechender Metallhydroxide und/oder entsprechender Metalloxyde durch Polyole mit einer Anzahl von Hydroxylgruppen im Polyol von 1 bis 10 und einem Molekulargewicht der Polyole von 2.000 bis 18.000 Da, erfolgt, wobei die Polyole Poly(alkylenoxyde) sind und der Anteil von C-3 bis C-12 Alkylenoxyden im Poly(alkylenoxyd) größer als 20 Gewichtsprozent ist, bevorzugt größer als 80 Gew. % ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil von C-3 Alkylenoxyden im Poly(alkylenoxyd) größer als 80 Gew. % ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Metallnanopartikeln um Kupferpartikel und/oder Silberpartikel handelt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metallsalze Nitrate und/oder Acetate eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molekulargewicht der Polyole von 4.000 bis 12.000 Da beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Metallnanopartikel bei einer Temperatur von 140 bis 220 °C ausgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reduktion der Metallsalze in Abwesenheit von Reduktionsmitteln erfolgt, die nicht einem Polyol gemäß Anspruch 1 oder gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7 entsprechen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reduktion der Metallsalze in Abwesenheit von Stabilisierern erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Lösung oder Suspension eines Metallsalzes, Metallsalzkomplexes, Metallhydroxids und/oder eines Metalloxyds im Polyol oder in einer Polyol/Wasser Mischung auf den rotierenden Körper zudosiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Lösungsvermittler ionische Flüssigkeiten und/oder dipolare aprotische Lösungsmittel im Polyol oder in der Polyol/Wasser Mischung enthalten sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Bestrahlung der Oberfläche des rotierenden Körpers mit UV-Licht erfolgt.

Claims

1. Process for the preparation of metal nanoparticles, selected from the group consisting of lead, bismuth, zinc, antimony, indium, gold, nickel, cobalt, palladium, platinum, iridium, osmium, rhodium, ruthenium, rhenium, vanadium, chromium, manganese, niobium, molybdenum, tungsten, tantalum, cadmium, silver and/or copper, on a rotating body, where the rotational speed of the rotating body is 200 to 3000 revolutions per minute and **characterized in that** a reduction of corresponding metal salts, corresponding metal salt complexes, corresponding metal hydroxides and/or corresponding metal oxides by polyols having a number of hydroxyl groups in the polyol of 1 to 10 and a molecular weight of the polyols of 2000 to 18 000 Da is effected, the polyols being poly(alkylene oxides) and the proportion of C-3 to C-12 alkylene oxides in the poly(alkylene oxide) being greater than 20 percent by weight, preferably being greater than 80% by weight.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the proportion of C-3 alkylene oxides in the poly(alkylene oxide) is greater than 80% by weight.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the metal nanoparticles are copper particles and/or silver particles.
4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the metal salts used are nitrates and/or acetates.
5. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the molecular weight of the polyols is 4000 to 12 000 Da.
6. Process according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the preparation of the metal nanoparticles is carried out at a temperature of 140 to 220°C.
7. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the reduction of the metal salts is effected in the absence of reducing agents which do not correspond to a polyol according to Claim 1 or according to any of Claims 4 to 7.
8. Process according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the reduction of the metal salts is effected in the absence of stabilizers.
9. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** a solution or suspension of a metal salt, metal salt complex, metal hydroxide and/or a metal oxide in the polyol or in a polyol/water mixture is metered onto the rotating body.

10. Process according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** ionic liquids and/or dipolar aprotic solvents are present as solubilizers in the polyol or in the polyol/water mixture.

5 11. Process according to any of Claims 1 to 10, **characterized in that** irradiation of the surface of the rotating body with UV light is effected.

Revendications

- 10 1. Procédé pour la production de nanoparticules métalliques, choisies dans le groupe constitué par le plomb, le bismuth, le zinc, l'antimoine, l'indium, l'or, le nickel, le cobalt, le palladium, le platine, l'iridium, l'osmium, le rhodium, le ruthénium, le rhénium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le niobium, le molybdène, le tungstène, le tantale, le cadmium, l'argent et/ou le cuivre, sur un corps en rotation, la vitesse de rotation du corps en rotation valant de 200 à 3 000 tours par minute et
- 15 **caractérisé en ce que** s'effectue une réduction des sels métalliques correspondants, complexes de sels métalliques correspondants, hydroxydes métalliques correspondants et/ou oxydes métalliques correspondants par des polyols avec un nombre de groupes hydroxy dans le polyol valant de 1 à 10 et une masse moléculaire des polyols de 2 000 à 18 000 Da, les polyols étant des poly(oxyde d'alkylène)s et la proportion des oxydes d'alkylène en C₃-C₁₂ dans le poly(oxyde d'alkylène) étant supérieure à 20 pour cent en poids, de préférence supérieure à 80 % en poids.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la proportion des oxydes d'alkylène en C₃ dans le poly(oxyde d'alkylène) est supérieure à 80 % en poids.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les nanoparticules métalliques consistent en particules de cuivre et/ou particules d'argent.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme sels métalliques des nitrates et/ou des acétates.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la masse moléculaire des polyols vaut de 4 000 à 12 000 Da.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la production des nanoparticules métalliques s'effectue à une température de 140 à 220 °C.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la réduction des sels métalliques s'effectue en absence de réducteurs qui ne correspondent pas à un polyol selon la revendication 1 ou selon l'une quelconque des revendications 4 à 7.
- 40 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la réduction des sels métalliques s'effectue en absence de stabilisants.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'on** dépose de façon réglée sur le corps en rotation une solution ou suspension d'un sel métallique, complexe de sel métallique, hydroxyde métallique et/ou d'un oxyde métallique dans le polyol ou dans un mélange de polyol/eau.
- 45 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** des liquides ioniques et/ou des solvants aprotiques dipolaires sont contenus en tant que tiers-solvant dans le polyol ou dans le mélange de polyol/eau.
- 50 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** s'effectue une irradiation avec de la lumière UV de la surface du corps en rotation.

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- WO 2007004767 A [0002]
- US 4539041 A1, Figlarz [0002]
- US 20060159603 A [0002]
- US 20080034921 A [0002]
- WO 2006076612 A2 [0002]
- WO 2003008083 A [0007]
- WO 2007115750 A [0037]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P.-Y. SILVERT et al.** *J. Mater. Chem.*, 1996, vol. 6 (4), 573-577 [0002]
- *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7 (2), 293-299 [0002]
- **WENJIN YAN ; RUI WANG ; ZHAOQING XU ; JIANGKE XU ; LI LIN ; ZHIQIANG SHEN ; YIENG ZHOU.** *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 2006, vol. 255, 81-85 [0002]
- **K. SWAMINATHAN IYER ; COLIN L. RASTON ; MARTIN SAUNDERS.** *Lab on a Chip*, 2007, vol. 7 (12), 1800-1805 [0002]
- **K.R. SEDDON.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, vol. 68, 351-356 [0037]