



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2009 015 470 A1** 2010.06.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 015 470.1**

(22) Anmeldetag: **28.03.2009**

(43) Offenlegungstag: **17.06.2010**

(51) Int Cl.⁸: **B82B 3/00** (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2008 061 703.2 12.12.2008

(71) Anmelder:

BYK-Chemie GmbH, 46483 Wesel, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Gesthuysen, von Rohr & Eggert,
45128 Essen**

(72) Erfinder:

**Nolte, Ulrich, Dr., 47533 Kleve, DE; Berkei,
Michael, Dr., 45721 Haltern am See, DE;
Sawitowski, Thomas, Dr., 46485 Wesel, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US	2006/02 35 087	A1
US	2007/02 07 335	A1
DE	197 45 904	A1
US	2003/01 99 653	A1
US	2007/02 75 259	A1
EP	14 52 254	B1
WO	2006/0 50 251	A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln und auf diese Weise erhaltene Metallnanopartikel und ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln, bei dem Metallionen mittels mindestens eines Reduktionsmittels in Gegenwart mindestens eines polymeren Stabilisators reduziert und zu Metallnanopartikeln umgesetzt werden, und die auf diese Weise erhältlichen Metallnanopartikel sowie deren Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Nanotechnologie.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln und die auf diese Weise erhältlichen Metallnanopartikel sowie deren Verwendung. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel enthaltende Dispersionen. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, Gläser und glasartige Überzüge, Tinten und Druckfarben, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, Reinigungsmittel und Imprägnierstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Katalysatorsysteme, welche die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel oder die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten.

[0003] Synthesen zur Herstellung von Metallnanopartikeln sind sowohl in der wissenschaftlichen Literatur als auch in der Patentliteratur zahlreich beschrieben. In den meisten Fällen erfolgt die Herstellung über die Reduktion eines entsprechenden Metallsalzes.

[0004] Beispielsweise kann die Herstellung solcher Metallnanopartikel über die Reduktion eines Metallsalzes (z. B. eines Silbersalzes) in einer Zweiphasenreaktion mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel erfolgen. Hierbei wird zunächst das Metallsalz unter Einsatz z. B. von Tetraoctylammoniumbromid aus der wässrigen in die organische Phase (z. B. Toluol oder Chloroform) überführt und dann mittels Natriumborhydrid reduziert. Je nach Einsatz eines Stabilisators, wie z. B. Dodecanthiol, lassen sich nahezu monodisperse Metallnanopartikel synthetisieren und aufgrund der Oberflächenmodifizierung in verschiedenen Medien dispergieren. Für den Einsatz in Wasser bedarf es in den meisten Fällen eines Phasentransferkatalysators, wie z. B. 4-Dimethylamino-pyridin. Ein Nachteil bei dieser Reaktionsführung liegt unter anderem in der mangelnden Ausdehnbarkeit auf großtechnische bzw. industrielle Maßstäbe ("Upscalebarkeit"). Zudem sind die auf diese Weise hergestellten Metallnanopartikel nicht für polare Systeme modifizierbar. Weiterer Nachteil dieser Methode sind der Einsatz relativ teurer Ausgangskemikalien, die schwankenden Ausbeuten sowie die Vielzahl an entstehenden Nebenprodukten, insbesondere der hohe Grobanteil an Partikeln.

[0005] Eine Alternative stellen Reaktionen dar, bei denen die Reduktion ebenfalls im wässrigen Milieu stattfindet. Hierbei wird ein Metallsalz, insbesondere ein Goldsalz, z. B. mittels Natriumcitrat reduziert (sogenannte "Citratmethode" gemäß Turkevich, vgl. z. B. Discuss. Faraday Soc. 11 (1951), 55). Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß die erzielbaren Metall- bzw. Goldkonzentrationen während der Synthese und im späteren Sol sehr niedrig sind. Zudem sind die auf diese Weise erhaltenen Metallnanopartikel nicht bzw. allenfalls nur sehr aufwendig als Pulver isolierbar. Gleichermäßen nachteilig sind die relativ hohen Temperaturen.

[0006] Eine weitere Alternative stellt die sogenannte Polyol-Methode dar (vgl. hierzu z. B. US 2006/0090599 A1), wobei gemäß dieser Methode eine Reduktion einer Metallionenquelle in bzw. durch ein Polyol bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 100°C, im allgemeinen oberhalb von 150°C, durchgeführt wird. Das Polyol dient gleichzeitig als Stabilisator und Lösemittel, d. h. es ist kein zusätzliches Lösemittel erforderlich. Nachteilig bei dieser Methode ist jedoch, daß die erhaltenen Metallnanopartikel als solche nicht bzw. allenfalls sehr aufwendig isolierbar sind. Zudem sind die erhaltenen Metallnanopartikel nicht oder nur schwer für unpolare Systeme modifizierbar. Weiterer Nachteil sind der Einsatz relativ teurer Ausgangskemikalien sowie die relativ hohen Prozeßtemperaturen.

[0007] Daneben ist grundsätzlich auch die Herstellung von Metallnanopartikeln, insbesondere Goldnanopartikeln, durch sogenannte Sonolyse möglich, im allgemeinen jedoch nur im experimentellen Maßstab. Dieses Verfahren basiert auf einem Energieeintrag mittels Ultraschall. Dabei wird eine wässrige Lösung beispielsweise von HAuCl_4 mit Glucose zur Reaktion gebracht, wobei das eigentliche Reduktionsmittel Hydroxylradikale und Zuckerpyrolyseradikale sind, welche sich an der Grenzflächenregion zwischen den kollabierenden Kavitäten der Glucose und dem Wasser bilden. Es entstehen sogenannte Nanobänder mit Breiten von 30 bis 50 nm und Längen von einigen Mikrometern, wobei diese Bänder flexibel und zu mehr als 90° biegsam sind. Sofern Glucose durch Cyclodextrin, einem Glykoseoligomer, ersetzt wird, erhält man sphärische Goldnanopartikel. Diese Methode ist relativ aufwendig und nicht auf industrielle bzw. großtechnische Maßstäbe zu übertragen. Zudem kommen relativ kostenintensive Ausgangskemikalien zum Einsatz. Weiterhin läßt sich dieses Verfahren nur schwierig durchführen.

[0008] Die JP 2003-147418 A betrifft die Herstellung von Metallnanopartikeln (z. B. Au oder Pd) durch Reduktion in Micellen in wässrigen Medien, wobei die Micellen aus amphiphilen Blockcopolymeren hergestellt sind. Die zur Micellbildung notwendigen Blockcopolymeren sind relativ aufwendig herzustellen und fungieren gleich-

zeitig als Reduktionsmittel.

[0009] Die US 2006/0266156 A1 betrifft Metallpartikel, welche auf ihrer Oberfläche zwei voneinander verschiedene Netz- oder Dispergiermittel mit unterschiedlicher Verdampfungstemperatur umfassen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0010] Die US 2006/0266157 A1 beschreibt die Herstellung von Metallnanopartikeln durch Reduktion wäßriger Metallsalzlösungen in Gegenwart eines Netzmittels, wie z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Die auf diese Weise erhaltenen Partikel können unter Zugabe von Netz- bzw. Dispergiermitteln dispergiert und für Beschichtungen mit Bindemitteln kombiniert werden. Die Herstellung erfolgt nicht im rein wäßrigen Medium. Die Reaktion ist eine Kombination aus Citratmethode einerseits und Zweiphasenreaktion andererseits. Die Beladung der Partikeloberflächen beispielsweise mit CTAB als Netzmittel liefert in unpolaren Medien gut dispergierbare Partikel, jedoch ist CTAB relativ teuer und muß im deutlichen Überschuß eingesetzt werden. Des Weiteren ist die Zugabe von weiteren Dispergiermitteln erforderlich, um überhaupt eine gewisse Lackkompatibilität zu erreichen.

[0011] Die WO 2006/053225 A2 betrifft die Herstellung von Metallnanopartikel/Protein-Komplexen. Die Herstellung erfolgt im wäßrigen Medium unter Anwesenheit von Proteinen, wie BSA (Bovine Serum Albumin), durch Reduktion mit NaBH_4 . Auch mit Polyvinylpyrrolidon belegte Silberpartikel werden beschrieben; in diesem Fall erfolgt die Synthese in Glycerin nach der sogenannten Polyolmethode.

[0012] Die WO 2006/072959 A1 betrifft wäßrig basierte Dispersionen von Metallnanopartikeln sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung in Gegenwart eines reduzierend wirkenden wasserlöslichen Polymers, welches eine Metallbildung ermöglicht, um Metallkerne zu bilden.

[0013] Die US 2007/0034052 A1 und die US 2006/0159603 A1 beschreiben die Herstellung von Metallnanopartikeln, insbesondere Silbernanopartikeln, durch Reduktion von Metallionen mittels Polyolen.

[0014] Die US 6 992 039 B2 betrifft die Herstellung von geträgerten monodispersen Edelmetallnanopartikeln auf oxidischen Substraten. Insbesondere wird die in-situ-Herstellung von Edelmetallnanopartikeln auf porösen Keramiken beschrieben. Die Reduktion der Edelmetallsalze erfolgt in Anwesenheit von Metallalkoxiden und Netzmitteln, gefolgt von einem anschließenden Schritt des Calcinerens.

[0015] Die US 2003/0199653 A1 betrifft die Herstellung von Metallnanopartikeln in wäßrigem Milieu in Anwesenheit von schwefelhaltigen Copolymeren durch Reduktion mit NaBH_4 . Infolge der Verwendung schwefelhaltiger Stabilisatoren sind die auf diese Weise erhaltenen Partikel nicht für die Katalyse einsetzbar. Weiterhin ist die Synthese relativ aufwendig. Auch ist die Redispersierbarkeit der auf diese Weise erhaltenen Partikel nicht sehr groß.

[0016] Die WO 02/087749 A1, die CA 2 445 877 A1 und die US 2004/0147618 A1 beschreiben die Herstellung von Silbernanopartikeln in verschiedenen Medien unter Verwendung von Gammastrahlung oder Ultraschall in Anwesenheit polymerer Stabilisatoren.

[0017] Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem besteht somit in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Metallnanopartikeln, welches die zuvor geschilderten Nachteile der Verfahren des Standes der Technik zumindest weitgehend vermeidet oder aber wenigstens abschwächt.

[0018] Insbesondere ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für Metallnanopartikel zu sehen, welches flexibel in Anwendung und Durchführung ist, wirtschaftlich arbeitet und auch den ökologischen Anforderungen Rechnung trägt.

[0019] Zur Lösung des zuvor geschilderten Problems schlägt die vorliegende Erfindung ein Verfahren nach Anspruch 1 vor; weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der betreffenden Verfahrensunteransprüche.

[0020] Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallnanopartikel nach Anspruch 27 bzw. 28; weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Erfindungsaspekts sind Gegenstand der betreffenden Unteransprüche.

[0021] Des Weiteren ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem wiederum weiteren Erfindung-

saspekt die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallnanopartikel, wie sie in den betreffenden Ansprüchen definiert ist.

[0022] Gleichermaßen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Dispersionen der erfindungsgemäßen Metallnanopartikel in einem Träger- oder Dispergiermedium gemäß Anspruch 44.

[0023] Schließlich sind weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Gläser und glasartige Überzüge, Tinten und Druckfarben, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, insbesondere Nagellacke, Reinigungsmittel und Imprägnierstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Katalysatorsysteme, welche die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel bzw. die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten (Anspruch 45).

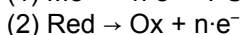
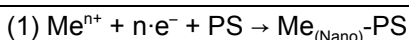
[0024] Es versteht sich von selbst, daß besondere Ausgestaltungen und Ausführungsformen, welche nur im Zusammenhang mit einem Erfindungsaspekt beschrieben sind, auch in bezug auf die anderen Erfindungsaspekte entsprechend gelten, ohne daß dies ausdrücklich beschrieben ist.

[0025] Im übrigen gilt, daß in bezug auf die nachfolgend noch genannten Werte-, Bereichs-, Mengen und Parameterangaben der Fachmann anwendungsbezogen oder einzelfallbedingt gegebenenfalls hiervon abweichen kann, ohne daß er den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

[0026] Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem ersten Erfindungsaspekt – ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln, bei dem Metallionen mittels mindestens eines Reduktionsmittels in Gegenwart mindestens eines polymeren Stabilisators reduziert und zu Metallnanopartikeln umgesetzt werden. Es resultieren Dispersionen von Metallnanopartikeln, welche an ihrer Oberfläche mit dem polymeren Stabilisator modifiziert bzw. beschichtet sind.

[0027] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bewirkt das Reduktionsmittel die Reduktion zu elementarem Metall in der Oxidationsstufe 0, während der polymere Stabilisator dafür Sorge trägt, daß die gebildeten Metallpartikel als sogenannte Nanopartikel anfallen, insbesondere nicht weiter agglomerieren bzw. sich nicht als amorpher Niederschlag abscheiden können oder dergleichen.

[0028] Der chemische Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch die folgenden Reaktions(teil)gleichungen veranschaulicht werden, wobei nachfolgend "Meⁿ⁺" eine Metallionenquelle mit einem Metall in der formalen Oxidationsstufe "n" bezeichnet, wobei "n" im allgemeinen eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 5, bezeichnet, "Me" das entsprechende elementare Metall bezeichnet, "Red" das Reduktionsmittel bezeichnet, welches im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu dem entsprechenden Oxidationsmittel ("Ox") umgesetzt wird, "PS" den polymeren Stabilisator bezeichnet, "e" ein Elektron bezeichnet und schließlich "Me_(Nano)-PS" die erhaltenen, an ihrer Oberfläche mit dem polymeren Stabilisator versehenen bzw. modifizierten Metallnanopartikel (= Verfahrensendprodukt) bezeichnet:



[0029] Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem flüssigen, vorzugsweise einem wäßrigen Medium bzw. Milieu durchgeführt. Im allgemeinen werden zu Zwecken der Reaktionsdurchführung die Metallionen in dem betreffenden Medium gelöst oder in Form von Salzen feinstverteilt. Mit anderen Worten wird das erfindungsgemäße Verfahren als Flüssigphasenverfahren, insbesondere als Einphasenreaktion, durchgeführt. Hierin ist ein entscheidender Vorteil gegenüber den eingangs im Stand der Technik geschilderten Reaktionen mit zwei flüssigen Phasen zu sehen.

[0030] Da im Rahmen der vorliegenden Erfindung, insbesondere bei Verwendung von Hydriden als Reduktionsmittel, eine nicht unbeträchtliche Schaumbildung eintreten kann (Bildung von gasförmigem Wasserstoff), kann es vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Entschäumers durchzuführen. Zu diesem Zweck können dem Fachmann an sich bekannte Entschäumer zum Einsatz kommen. Die Menge an Entschäumer kann dabei in weiten Bereichen variieren; üblicherweise wird der Entschäumer in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz, eingesetzt.

[0031] Weiterhin ist es möglich, dem Reaktionsgemisch außerdem mindestens ein Additiv zuzusetzen. Erfin-

dungsgemäß geeignete Additive sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe von pH-Stellmitteln, pH-Puffersubstanzen, Emulgatoren, Rheologiemodifizierern, Konservierungsmitteln, Tensiden oder dergleichen.

[0032] Weiterhin kann dem Reaktionsgemisch außerdem mindestens ein Co-Lösemittel zugesetzt sein. Die Menge an Co-Lösemittel(n) kann gleichermaßen in weiten Bereichen variieren; üblicherweise kommen Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, an Co-Lösemittel(n) zum Einsatz, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz. Das Co-Lösemittel kann insbesondere ausgewählt sein aus organischen, vorzugsweise polaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Glykolen (z. B. Butylglykol etc.) oder dergleichen, oder aber aus anorganischen Lösemitteln, wie Säuren und Basen. Beispielsweise können als Co-Lösemittel anorganische Säuren oder Basen für Metallsalze als Ausgangsstoffe zum Einsatz kommen, beispielsweise NH_3 zum Erreichen der Löslichkeit von AgCl in Wasser, was zur Bildung von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ führt, oder HCl für AuCl_3 als Ausgangsstoff, was wiederum zur Bildung von HAuCl_4 führt.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren kann über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Da das Verfahren als Flüssigphasenverfahren durchgeführt wird, ist der Temperaturbereich nach unten durch den Schmelzpunkt des Reaktionsmilieus und nach oben durch dessen Siedepunkt beschränkt. Im allgemeinen, insbesondere bei Verwendung eines wäßrigen Milieus, wird das Verfahren im Temperaturbereich von $> 0^\circ\text{C}$ und $< 100^\circ\text{C}$, insbesondere 5 bis 90°C , vorzugsweise 10 bis 80°C , besonders bevorzugt 10 bis 40°C , ganz besonders bevorzugt 10 bis 30°C , durchgeführt. Geringere Temperaturen haben den Vorteil, daß im allgemeinen stabilere Dispersionen erhalten werden und zudem die erhaltenen Nanopartikel im allgemeinen eine bessere Redispersierbarkeit zeigen.

[0034] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in den relativ kurzen Verfahrensdauern zu sehen, was gerade bei großtechnischer Durchführung bzw. Durchführung im industriellen Maßstab von großem Vorteil ist. Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Reaktionszeit von < 10 Minuten, insbesondere < 5 Minuten, vorzugsweise < 1 Minute, besonders bevorzugt $< 0,5$ Minuten, durchgeführt. Vorteilhafterweise wird das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung mit einer Reaktionszeit im Bereich von 0,0001 bis 10 Minuten, insbesondere 0,0001 bis 5 Minuten, vorzugsweise 0,0001 bis 1 Minute, besonders bevorzugt 0,0001 bis 0,5 Minuten, durchgeführt. Üblicherweise ist die eigentliche Umsetzung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb von wenigen Sekunden abgeschlossen.

[0035] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in seiner hohen Flexibilität in bezug auf seine Durchführbarkeit zu sehen. So kann das erfindungsgemäße Verfahren alternativ entweder diskontinuierlich bzw. batchweise oder aber kontinuierlich betrieben werden. Bei diskontinuierlicher Verfahrensweise kann das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise in einem einfachen Rührkessel durchgeführt werden. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise dagegen kann das erfindungsgemäße Verfahren in einem kontinuierlichen Rühr- oder Rohrreaktor, einer kontinuierlichen Rührkesselkaskade oder aber in einem sogenannten Spinning-Disk-Reaktor durchgeführt werden. Insbesondere bietet die kontinuierliche Durchführung in einem sogenannten Spinning-Disk-Reaktor den zusätzlichen Vorteil einer extrem schnellen Umsetzung infolge einer sehr raschen und intensiven Durchmischung; für weitergehende Einzelheiten zur Verfahrensdurchführung in einem Spinning-Disk-Reaktor kann beispielsweise auf die WO 2006/018622 A1, die WO 2006/040566 A1 sowie die WO 2006/008500 A1 verwiesen werden, deren gesamter jeweiliger Offenbarungsgehalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

[0036] Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt werden, daß durch eine Regelung von Temperatur und/oder Volumenströmen eine zeitliche und/oder örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse erreicht wird; bei dieser besonderen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere in einer sogenannten Mikroreaktionstechnikanlage durchgeführt werden. Ein besonderer Vorteil dieser Verfahrensweise liegt darin, daß eine besonders einheitliche Morphologie und/oder Monodispersität der resultierenden Metallnanopartikel erreicht wird. Für weitergehende diesbezügliche Einzelheiten zu der entsprechenden Verfahrensdurchführung gemäß dieser besonderen Ausführungsform kann insbesondere auf die WO 2008/061632 A1 verwiesen werden, deren gesamter diesbezüglicher Offenbarungsgehalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

[0037] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß es eine hohe Flexibilität in der Einsetzbarkeit des verwendeten Reduktionsmittels aufweist. Dabei sollte das Reduktionsmittel derart ausgewählt sein, daß es das betreffende, zu reduzierende Metallion zu elementarem Metall (d. h. Oxidationsstufe: 0) zu reduzieren imstande ist. Insbesondere besitzt das Reduktionsmittel in der elektrochemischen Spannungsreihe ein geringeres Normalpotential als das Metall des zu reduzierenden Metallions.

[0038] Weiterhin sollte das Reduktionsmittel in dem Reaktionsmilieu löslich oder dispergierbar ausgewählt sein.

[0039] Erfindungsgemäß geeignete Reduktionsmittel sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von anorganischen Hydriden, wie Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid; anorganischen Thiosulfaten oder Thioschwefelsäure; anorganischen Sulfiden oder Schwefelwasserstoff; anorganischen Sulfaten; Hydrazinen; Hydroxylaminen; Wasserstoff (z. B. gasförmig oder in situ generierter Wasserstoff oder naszierender Wasserstoff); Kohlenmonoxid; Acetylen; Oxalsäure oder Oxalaten; Citronensäure oder Citraten; Weinsäure oder Tartraten; ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykol, oder aber auch hydroxyfunktionellen Polyglykolethern; Zuckern; anorganischen Phosphiden; sowie Mischungen oder Kombinationen von mindestens zwei der vorgenannten Reduktionsmittel. Besonders bevorzugt sind anorganische Hydride, insbesondere der vorgenannten Art.

[0040] Die Menge an eingesetztem Reduktionsmittel kann gleichermaßen in weiten Bereichen variieren. Insbesondere wird das Reduktionsmittel in einem Mengenverhältnis von Reduktionsmittel zu Metallionen, berechnet als für die Reduktion benötigte Menge an Elektronen, im Bereich von 1,05:1 bis 200:1, insbesondere 1,1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, eingesetzt. Je größer das vorgenannte Verhältnis ist, desto mehr Kristallisationskeime werden gebildet und desto kleinere Nanopartikel entstehen.

[0041] Was das betreffende Metall der zu reduzierenden Metallionen anbelangt, so kann dies grundsätzlich jedes beliebige Metall sein, welches unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen in gewünschter Weise umgesetzt werden kann. Insbesondere ist das Metall ausgewählt aus mindestens einem metallischen Element der Gruppen III A bis V A sowie I B bis VIII B des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise ist das Metall ausgewählt aus der Gruppe von Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se, Te, Cd, Bi, In, Ga, As, Ti, V, W, Mo, Si, Al und/oder Sn sowie Mischungen, Legierungen und Mischkristallen von mindestens zwei dieser Elemente. In besonders bevorzugter Weise ist das Metall ausgewählt aus der Gruppe von Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se und/oder Te sowie Mischungen, Legierungen und Mischkristallen von mindestens zwei dieser Elemente. Ganz besonders bevorzugt ist das Metall ausgewählt aus Edelmetallen, insbesondere Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ru, Ir und/oder Rh, ganz besonders bevorzugt Ag, Au, Pd und/oder Pt.

[0042] Alternativ können die Nanopartikel auf Basis von mindestens zwei Metallen erhalten werden, insbesondere vom Typ CdSe, CdTe, BiTe, GaAs, InAs, AgPd, CoPt und/oder AgAu. Es handelt sich also hierbei um mindestens binäre Metallnanopartikel. Derartige System sind beispielsweise für die Halbleitertechnik und die Katalysatortechnik von Interesse.

[0043] Die Metallionen können grundsätzlich in beliebigen Formen eingesetzt werden. Es sind alle Metallionenquellen einsetzbar, welche im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kompatibel sind, insbesondere in dem Reaktionsmilieu löslich oder dispergierbar sind. So können die Metallionen insbesondere in Form Metallsalzen (z. B. AgNO_3 , Na_2PtCl_4 , $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etc.), Metallsäuren und deren Hydraten (z. B. $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2PtCl_4 etc.), ionischen oder kovalenten Metallverbindungen (z. B. AuCl_3 , PtCl_2 , AgCl etc.), komplexierten Metallionen und/oder Metallelektroden (z. B. bei Elektrolyse), vorzugsweise in Form von Metallsalzen, eingesetzt werden.

[0044] Die Menge an eingesetzten Metallionen kann gleichermaßen in weiten Bereichen variieren. Insbesondere werden die Metallionen, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz und berechnet als Metall, in Mengen von 0,0001 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt.

[0045] Was die Größe der erhaltenen Metallnanopartikel anbelangt, so kann diese über weite Bereiche variieren. Insbesondere können die erhaltenen Metallnanopartikel absolute Teilchengrößen im Bereich von 0,3 bis 1.000 nm, insbesondere 0,5 bis 750 nm, vorzugsweise 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 3 bis 50 nm, aufweisen. Im allgemeinen weisen die erhaltenen Metallnanopartikel mittlere Teilchengrößen (bestimmt als sogenannter D50-Wert) im Bereich von 1 bis 500 nm, insbesondere 2 bis 200 nm, besonders bevorzugt 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 nm, auf.

[0046] Die Größe und Form der erhaltenen Metallnanopartikel läßt sich durch die entsprechende Variation der Reaktionsbedingungen variieren. So kann man beispielsweise durch Variation der Art und/oder der Menge des Reduktionsmittels und/oder der Art und/oder der Menge des polymeren Stabilisators und/oder der Reaktionstemperatur und/oder der Zugabeweise (einmalige Zugabe, etappenweise Zugabe etc.) oder dergleichen die Teilchengröße gezielt beeinflussen bzw. einstellen. Dies ist dem Fachmann als solches bekannt.

[0047] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die erhaltenen Metallnanopartikel eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen. Im Fall dieser besonderen Ausführungsform können die mittleren Teilchendurchmesser (D50) der beiden Fraktionen von Metallnanopartikeln vorteilhafterweise um mindestens 10 nm, insbesondere mindestens 25 nm, vorzugsweise mindestens 50 nm, besonders bevorzugt mindestens 75 nm, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 nm, differieren. Auf diese Weise lassen sich bei Einsatz der betreffenden Metallnanopartikel als Additive (z. B. in Lacken, Farben oder anderen Beschichtungssystemen) besondere Effekte, insbesondere Oberflächeneffekte, erreichen, insbesondere im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, wie mechanische Stabilität, Abriebfestigkeit, Oberflächenbeschaffenheit, Glanz etc. Eine bimodale Teilchengrößenverteilung läßt sich durch gezielte Variation bzw. Einstellung der Reaktionsbedingungen erreichen, beispielsweise durch die Auswahl des Verhältnisses von Reduktionsmittel zu zu reduzierenden Metallionen, durch die Menge an polymerem Stabilisator (z. B. geringere bzw. unterstöchiometrische Mengen an polymerem Stabilisator), durch etappenweise und/oder wiederholte Zugabe der Einzelreagenzien etc. Dies ist dem Fachmann als solches geläufig.

[0048] Was den polymeren Stabilisator anbelangt, so kann dieser gleichermaßen in weiten Mengenbereichen eingesetzt werden. Insbesondere kann der polymere Stabilisator in Mengen von 1 bis 1.000 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 500 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 200 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die resultierenden Metallnanopartikel, eingesetzt werden.

[0049] Was die chemische Natur des polymeren Stabilisators anbelangt, so handelt es sich insbesondere um ein polymeres Dispergiermittel oder um ein polymeres Netzmittel und/oder um ein Tensid.

[0050] Das Molgewicht des eingesetzten polymeren Stabilisators kann gleichermaßen in weiten Bereichen variieren. Üblicherweise weist der eingesetzte polymere Stabilisator ein mittleres, insbesondere gewichtsmittleres Molekulargewicht von mindestens 1.000 g/mol, vorzugsweise mindestens 1.500 g/mol, auf. Im allgemeinen weist der polymere Stabilisator ein mittleres, insbesondere gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere 1.250 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 1.500 bis 75.000 g/mol, besonders bevorzugt 2.000 bis 50.000 g/mol, auf.

[0051] Vorteilhafterweise ist der polymere Stabilisator auf Basis eines funktionalisierten, insbesondere sauer und/oder basisch funktionalisierten, Polymers, insbesondere mit polaren funktionellen Gruppen, ausgebildet. Beispielsweise kann der polymere Stabilisator aus der Gruppe von funktionalisierten Polyaminen, funktionalisierten Polyurethanen, funktionalisierten Poly(meth)acrylaten, funktionalisierten Vinylcopolymeren, funktionalisierten Polyether/Polyester-Copolymeren, funktionalisierten Polyethern, funktionalisierten Polyestern, funktionalisierten Fettsäurecopolymeren, funktionalisierten Blockcopolymeren und/oder funktionalisierten Polyalkoxylaten sowie Mischungen oder Kombinationen von mindestens zwei dieser Verbindungen ausgewählt sein.

[0052] Üblicherweise kann der polymere Stabilisator auf Basis eines funktionalisierten insbesondere sauer und/oder basisch funktionalisierten, Polymers ausgebildet sein, wobei das Polymer mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, welche insbesondere ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Hydroxyl(-OH), Thiol(-SH), Amin-, Ammonium-, Carboxyl-, Carbonyl-, Ester-, Ether-, Sulfonyl-, Phosphorsäure- und/oder Phosphorsäureester-Funktionen, vorzugsweise Hydroxyl(-OH), Thiol(-SH) und/oder Amin-Funktionen.

[0053] Im Falle einer basischen Funktionalisierung kann die betreffende Basenzahl des Polymers insbesondere mindestens 10 mg KOH/g, insbesondere mindestens 20 mg KOH/g, vorzugsweise mindestens 25 mg KOH/g, betragen, und im Fall einer sauren Funktionalisierung kann die Säurezahl insbesondere mindestens 10 mg KOH/g, vorzugsweise mindestens 25 mg KOH/g, besonders bevorzugt mindestens 50 mg KOH/g, betragen. Im Falle von Polymeren mit saurer und basischer Funktionalisierung gelten beide vorgenannten Werte.

[0054] In erfindungsgemäß bevorzugter Weise kann der polymere Stabilisator aus den nachfolgend genannten Dispergier- und/oder Netzmitteln ausgewählt sein, wie sie in den nachfolgend aufgeführten Druckschriften beschrieben sind, deren jeweiliger Offenbarungsgehalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist:

- Polyurethane gemäß EP 0 154 678 A und EP 0 318 999 A;
- Polyurethane gemäß EP 0 270 126 A;
- modifizierte Polyurethane und Polyamine gemäß EP 1 593 700 A;
- versalztes Polyamine gemäß EP 0 893 155 A;
- Phosphorsäureester gemäß EP 0 417 490 A;
- verzweigte, Imidazolgruppen enthaltende Polymere gemäß EP 1 081 169 A;
- Ethoxylate, insbesondere alkoxylierte Epoxid/Amin-Adukte, gemäß EP 1 650 246 A und Epoxid-Adukte gemäß EP 1 486 524 A;

- Copolymerisate mit Fettsäure gemäß EP 1 640 389 A;
- umgeesterte Polyacrylate gemäß EP 0 879 860 A;
- säurefunktionelle Polyester gemäß WO 2005/097872 A;
- Blockcopolymerere (Gradientencopolymerere) gemäß EP 1 416 019 A.

[0055] An die eigentliche Herstellung der Metallnanopartikel kann sich gegebenenfalls ein Schritt der Aufreinigung anschließen. Die Aufreinigung kann in dem Fachmann an sich bekannter Weise erfolgen, so daß es keiner weitergehenden diesbezüglichen Ausführung bedarf.

[0056] Im Anschluß an die Herstellung können die erhaltenen Metallnanopartikel mit an sich bekannten Methoden abgetrennt werden, woran sich gegebenenfalls ein Verfahrensschritt der Redispergierung (beispielsweise in einem anderen Medium) anschließen kann. Alternativ hierzu können aber auch die erhaltenen Metallnanopartikeldispersionen als solche, d. h. so eingesetzt werden, wie sie unmittelbar nach der Herstellung erhalten werden, da die betreffenden Metallnanopartikel in stabiler, insbesondere langzeitstabiler Dispersion vorliegen.

[0057] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln ist mit einer Vielzahl von Vorteilen verbunden, von denen nachstehend einige in nicht beschränkender Weise genannt werden sollen: Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet kostengünstig und wirtschaftlich und ist zudem auch im großtechnischen bzw. industriellen Maßstab ohne weiteres durchführbar.

[0058] Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Hinblick auf seine Verfahrensführung äußerst flexibel ausgestaltbar. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich kontinuierlich wie diskontinuierlich betreiben. Bei diskontinuierlicher Verfahrensweise kann beispielsweise in einem Rührkessel verfahren werden. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise kann die Reaktion beispielsweise in einem kontinuierlichen Rührreaktor oder Rohrreaktor, einer kontinuierlichen Rührkesselkaskade oder in einem sogenannten Spinning-Disk-Reaktor durchgeführt werden.

[0059] Die relativ geringen Verfahrenstemperaturen tragen ebenfalls zur Verfahrenseffizienz und Verfahrensoökonomie bei und entsprechen zudem den heutigen ökologischen Anforderungen.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren wird überdies in rein wäßrigen Medien durchgeführt, es handelt sich sozusagen um einen "grünen Prozeß", welcher darüber hinaus flexibel modifizierbar ist. Das Verfahren ist somit einfach, preisgünstig und ökologisch verträglich und verzichtet weitestgehend auf organische Lösemittel.

[0061] Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Metallnanopartikel sind ohne weiteres aus der Dispersion isolierbar. Aufgrund der Stabilität der Dispersionen können die Dispersionen aber auch als solche eingesetzt werden, ohne daß eine vorangehende Isolierung der Metallnanopartikel durchgeführt werden muß.

[0062] Durch den Einsatz geeigneter Dispergier- bzw. Netzmittel als Stabilisatoren kann eine breite Verträglichkeit und Dispergierbarkeit der erhaltenen Metallnanopartikel in unterschiedlichsten Medien erreicht werden (wie z. B. Wasser, organischen Lösemitteln, Polymeren, Wachsen, Ölen, Glykolen etc.).

[0063] Die eingesetzten Dispergier- bzw. Netzmittel können, sofern gewünscht, ohne weiteres – entweder teilweise oder aber auch vollständig – entfernt werden (z. B. durch Verdrängung mit stärker bindenden Liganden oder aber durch thermischen, lichtinduzierten, physikalischen und/oder chemischen Abbau etc.). Hieraus ergeben sich neue Oberflächenfunktionalitäten, wie z. B. für die Katalyse, mit gezielter Einstellung von Aktivität und Selektivität oder aber z. B. für leitfähige Tinten, Pasten etc.

[0064] Durch die flexible Oberflächenmodifizierung kann weiterhin Einfluß auf die Bioverfügbarkeit genommen werden. Weiterhin kann hierdurch die Freisetzung von Metallionen gesteuert werden. Außerdem kann die Belegung mit geeigneten Dispergier- oder Netzmitteln Einfluß auf den Verbleib der Nanopartikel im gesamten Lebenszyklus nehmen (z. B. leichteres Agglomerieren in Abwässern, leichterer Abbau zu ungefährlichen Salzen oder Komplexen etc.).

[0065] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallnanopartikel ermöglichen eine vielfältige Verwendung, beispielsweise als Lack- und/oder Kunststoffadditive, als Pigmente, als Katalysatoren etc. Dies ist nachfolgend noch im Detail geschildert.

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert somit eine rein wässrige Synthese von Metallnanopartikeln, besonders bevorzugt Edelmetallnanopartikeln, unter Verwendung geeigneter polymerer Netz- bzw. Dispergiermittel. Die Synthese kann flexibel auf unterschiedliche Metalle angewendet werden (z. B. Silber, Gold etc.). Durch die Verwendung geeigneter Netz- bzw. Dispergiermittel läßt sich die nachfolgende Dispergierbarkeit in unterschiedlichsten Medien steuern. Durch Anpassung des Oxidationspotentials des Reduktionsmittels und Wahl eines geeigneten Stabilisators lassen sich auch Nanopartikel (oxidations-)empfindlicher Metalle herstellen.

[0067] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zudem flexibel übertragbar auf eine Vielzahl von Metallen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Konzentrationen in Dispersion an Nanopartikeln erzielen. Zudem verwendet das erfindungsgemäße Verfahren ausschließlich günstige Ausgangskemikalien bzw. Edukte. Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren auch im industriellen bzw. großtechnischen Maßstab durchführbar und somit upscalebar. Infolge der Entfernbarkeit der eingesetzten Netz- bzw. Dispergiermittel entstehen zudem keine "toten" Oberflächen auf den resultierenden Metallnanopartikeln.

[0068] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem zweiten Erfindungsaspekt – sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallnanopartikel.

[0069] Mit anderen Worten betrifft die vorliegende Erfindung gemäß diesem erfindungsgemäßen Aspekt Metallnanopartikel, welche an ihrer Oberfläche mindestens einen polymeren Stabilisator, insbesondere ein polymeres Netz- und Dispergiermittel, umfassen bzw. an ihrer Oberfläche mit mindestens einem polymeren Stabilisator, insbesondere einem polymeren Netz- oder Dispergiermittel, modifiziert und/oder beschichtet sind.

[0070] Die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel verfügen über ein ausgezeichnetes Dispergierverhalten und lassen sich auch nach Isolierung aus dem Reaktionsgemisch ohne weiteres redispergieren. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel sowohl in wässrigen wie auch in organischen Medien dispergierbar. Zudem sind die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel in polaren wie unpolaren Lösemitteln dispergierbar.

[0071] Die Dispergiereigenschaften der erfindungsgemäßen Metallnanopartikel lassen sich durch die Oberflächenmodifizierung mit dem polymeren Stabilisator gezielt einstellen bzw. sozusagen maßschneidern.

[0072] Für weitergehende Einzelheiten zu den erfindungsgemäßen Metallnanopartikeln kann auf die obigen Ausführungen zu dem erfindungsgemäßen Verfahren verwiesen werden, welche in bezug auf die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel entsprechend gelten.

[0073] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Aspekt – ist die erfindungsgemäße Verwendung der Metallnanopartikel nach der vorliegenden Erfindung.

[0074] So lassen sich die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel beispielsweise als Additive, Pigmente oder Füllstoffe, insbesondere für Lacke, Farben und Kunststoffe, einsetzen.

[0075] Des weiteren lassen sich die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel als oder in Katalysatoren bzw. Katalysatorsystemen einsetzen.

[0076] Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel auch in Beschichtungssystemen und Beschichtungssystemen, insbesondere Lacken, Farben und dergleichen, in Gläsern und glasartigen Überzügen, in Tinten und Druckfarben, in Dispersionen aller Art, in Kunststoffen, in Schaumstoffen, in Kosmetika, insbesondere Nagellacken, in Reinigungsmitteln und Imprägnierstoffen, in Klebstoffen, in Dichtungsmassen und in Katalysatoren bzw. Katalysatorsystemen einsetzen, insbesondere als Additive, Pigmente oder Füllstoffe.

[0077] Des weiteren lassen sich die erfindungsgemäßen Nanopartikel in der Optik und Optoelektronik sowie in der Elektronik, Elektrotechnik und Halbleitertechnologie einsetzen. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel zur Erhöhung von Leitfähigkeiten, insbesondere von Kunststoffen oder aber zur Herstellung von druckbaren Schaltungen eingesetzt werden.

[0078] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel auch in der Spektroskopie, insbesondere in der Raman-Spektroskopie, Verwendung finden, beispielsweise zu Zwecken der Signalverstärkung.

[0079] Gleichermaßen ist es möglich, die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel in der Glas-, Keramik- und Emailleherstellung einzusetzen, z. B. bei der Herstellung von Fenstern (beispielsweise Kirchenfenstern), insbesondere als Pigmente bzw. Farbstoffe.

[0080] Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel in der Textilherstellung einzusetzen, beispielsweise gleichermaßen als Pigmente und/oder Farbstoffe.

[0081] Für weitergehende Ausführungen zu diesem erfindungsgemäßen Aspekt kann auf die voranstehenden Ausführungen zu den übrigen Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche in bezug auf diesen erfindungsgemäßen Aspekt entsprechend gelten.

[0082] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem vierten Erfindungsaspekt – sind Dispersionen, welche die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel in einem Träger- oder Dispergiermedium enthalten.

[0083] Für weitere diesbezügliche Einzelheiten zu diesem erfindungsgemäßen Aspekt kann auf die voranstehenden Ausführungen zu den übrigen Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche entsprechend gelten.

[0084] Schließlich sind weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß eine fünften erfindungsgemäßen Aspekt – Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, insbesondere Nagellacke, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Katalysatorsysteme, welche die erfindungsgemäßen Metallnanopartikel oder die sie enthaltenden Dispersionen umfassen.

[0085] Für weitergehende Einzelheiten zu diesem Erfindungsaspekt kann auf die vorangehenden Ausführungen zu den übrigen Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche in bezug auf diesen Erfindungsaspekt entsprechend gelten.

[0086] Weitere Ausgestaltungen, Abwandlungen und Variationen sowie Vorteile der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

[0087] Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen lediglich der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:

Beispiel 1: Herstellung von Goldnanopartikeln mittels Citratsynthese (Vergleich, Stand der Technik)

[0088] Goldnanopartikel werden nach der von Turkevich et al. entwickelten Methode mittels Citratsynthese wie folgt hergestellt. 10 ml einer wäßrigen Lösung von $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden auf 95°C erhitzt. Anschließend werden 417 μl einer 20 mmol/l Trisodiumcitratlösung unter heftigem Rühren hinzugegeben, worauf die Lösung langsam ihre Farbe nach Rot ändert. Das Au/Citrat-Verhältnis beträgt 0,3. Die Lösung wird 15 Minuten nahe des Siedepunktes belassen, anschließend läßt man das Ganze abkühlen.

[0089] Das Beispiel wird wiederholt, wobei jedoch 312 μl einer 20 mmol/l Trisodiumcitratlösung hinzugegeben werden, was einem Au/Citrat-Verhältnis von 0,4 entspricht.

[0090] Die vorgenannten Au/Citrat-Verhältnisse beeinflussen die resultierenden Größen der erhaltenen Au-Nanopartikel.

Beispiel 2: Herstellung von Silbernanopartikeln mittels Zweiphasensynthese in Gegenwart von NaBH_4 als Reduktionsmittel (Vergleich, Stand der Technik)

[0091] 9 mmol (1,53 g) Silbernitrat werden in einem 1-Liter-Dreihalskolben in 300 ml Wasser gelöst. In einem Becherglas werden 40 mmol (21,86 g) Tetra-n-octylammoniumbromid in 204 ml CHCl_3 gelöst.

[0092] Unter N_2 -Strom wird die CHCl_3 -Lösung zur Silbernitrat-Lösung gegeben. Nach ca. 1 Minute wird der N_2 -Strom ausgestellt. Die CHCl_3 -Phase färbt sich grün und wird trüb. Die Wasserphase wird milchig, enthält aber kein Zielprodukt.

[0093] Nach 1 Stunde rühren werden in einem Schütteltrichter die Phasen getrennt. Die CHCl_3 -Phase wird zurück in den 1-Liter-Kolben gegeben, und die Wasserphase wird verworfen. Unter N_2 -Strom werden 7,86 mmol (1,89 ml) Dodecanthiol zugegeben und 15 Minuten gerührt. Der N_2 -Strom wird nach 1 Minute ausgestellt.

[0094] In der Zwischenzeit werden 103 mmol (3,97 g) Natriumborhydrid in 240 ml Wasser gelöst. Anschließend wird unter N_2 -Strom die NaBH_4 -Lösung langsam (innerhalb von 2 bis 3 Minuten) zugegeben, da es stark schäumt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei es sich nach einiger Zeit dunkelbraun/silbrig verfärbt.

[0095] Nach 3 Stunden Reaktionszeit erfolgt eine Phasentrennung, wobei die wäßrige Phase verworfen wird. Anschließend wird das CHCl_3 an einem Rotationsverdampfer mit einer Membranpumpe bei 30°C abgezogen und der Rückstand in einem Kolben über Nacht in einem Exsikkator im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[0096] Das so erhaltene Pulver muß noch mit Ethanol gewaschen werden, um Verunreinigungen zu entfernen, und ist dann in unpolaren Solventien bis zu 0,2% dispergierbar. Die Partikelgröße liegt bei 10 nm, weist jedoch einen Grobanteil (10%) von > 100 nm auf. Die Reaktion ist sehr empfindlich und nicht immer reproduzierbar.

Beispiel 3A: Herstellung von Silbernanopartikeln nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Erfindung)

[0097] Zunächst wird eine Lösung aus 3,5 Gew.-Teilen AgNO_3 , 100 Gew.-Teilen Wasser, 7,2 Gew.-Teilen eines polymeren Netz- bzw. Dispergiermittels (z. B. Disperbyk® 2001 der BYK-Chemie GmbH, Wesel, Deutschland) und gegebenenfalls 0,6 Gew.-Teilen eines Entschäumers (z. B. BYK028 der BYK-Chemie GmbH, Wesel, Deutschland) ("Lösung A") hergestellt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz ist eine trübe Mischung.

[0098] Des weiteren wird eine weitere Lösung ("Lösung B") aus 3 Gew.-Teilen NaBH_4 und 50 Gew.-Teilen Wasser hergestellt.

[0099] Lösung B wird bei Raumtemperatur langsam in Lösung A geben. Es entsteht starker Schaum und Schwarzfärbung. Es resultiert eine Dispersion von Ag-Nanopartikeln in Wasser.

[0100] Die entstandenen Nanopartikel können je nach Verwendungszweck entweder z. B. mit PMA (Methoxypropylacetat) extrahiert werden, was zu Nanopartikeln hoher Reinheit führt, welche z. B. für Katalysezwecke eingesetzt werden können, oder aber zentrifugiert, getrocknet und redispersiert werden (z. B. in PMA).

[0101] In einem zweiten Ansatz wird der vorangehende Versuch wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß die Lösung B schnell zur Lösung A gegeben wird. Durch schnelle Zugabe der Lösung B zur Lösung A entstehen kleinere Nanopartikel. Durch die Zugabegeschwindigkeit kann somit die Partikelgröße der resultierenden Nanopartikel gezielt gesteuert werden.

Beispiel 3B: Herstellung von Silbernanopartikeln nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Erfindung)

[0102] Beispiel 3A wird wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß ein anderes Netzmittel (konkret: Disperbyk® 194 der BYK-Chemie GmbH, Wesel, Deutschland) eingesetzt wird. Die so erhaltenen Ag-Nanopartikel sind sowohl in Wasser als auch in PMA redispersierbar. Diese Dispersion von Ag-Nanopartikeln kann somit direkt als Additiv verwendet werden, gegebenenfalls nach einem entsprechenden Aufbereitungs- und/oder Aufkonzentrationsschritt.

Beispiel 3C: Herstellung von Goldnanopartikeln nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Erfindung)

[0103] Analog zu Beispiel 3A wird HAuCl_4 anstelle von AgNO_3 verwendet. Es resultieren die entsprechenden Au-Nanopartikel.

Beispiel 3D: Reduktion von AgNO_3 in Wasser ohne Anwesenheit eines Netz- bzw. Dispergiermittels (Vergleich)

[0104] Beispiel 3A wird wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß kein Netz- oder Dispergiermittel als Stabilisator eingesetzt wird. Es erfolgt keine Bildung von Ag-Nanopartikeln, sondern eine Durchreaktion zu einem Ag-Schlamm.

Beispiel 4: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens (Erfindung)

[0105] Es wird die Temperaturabhängigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens an verschiedenen Ansätzen untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

Ansatznummer	T [°C]	Eigenschaften	dest. Wasser	Ethylacetat	PMA	1,3 Propan-diol
Bsp. 4A	10	Dispergierbarkeit	gut	gut	gut	gut
Bsp. 4B	20	Dispergierbarkeit	gut	gut	gut	gut
Bsp. 4C	40	Dispergierbarkeit	nicht dispergierbar	gut	gut	schlecht dispergierbar
		Bemerkungen	Bodensatz dunkelbraun, Überstand farblos	es bildet sich an der Glasflaschenwandung ein Silberspiegel		Bodensatz dunkelbraun, Überstand ist hellbraun
Bsp. 4D	60	Dispergierbarkeit	nicht dispergierbar	gut	gut	nicht dispergierbar
		Bemerkungen	Bodensatz braun, Überstand farblos	es bildet sich an der Glasflaschenwandung ein Silberspiegel		Bodensatz braun, Überstand farblos
Bsp. 4E	80	Dispergierbarkeit	nicht dispergierbar	gut	gut	nicht dispergierbar
		Bemerkungen	Bodensatz braun, Überstand farblos	es bildet sich an der Glasflaschenwandung ein Silberspiegel		Bodensatz braun, Überstand farblos

[0106] Es zeigt sich, daß die bei Temperaturen bis 40°C hergestellten Silberpartikel wesentlich bessere Redispergierbarkeiten in polaren Lösemitteln, wie Wasser und 1,3-Propandiol, aufweisen. Das Dispergierverhalten in Ethylacetat ist zunächst bei allen Versuchen gut, jedoch weisen die Dispersionen der Nanopartikel ab 60°C eine geringere Stabilität in Ethylacetat auf, was sich durch Ausbildung eines Silberspiegels auf der Glaswand verdeutlicht. Die Redispergierbarkeit in PMA ist bei allen Temperaturen gleichermaßen gut.

[0107] Durch Variation der Reaktionstemperatur läßt sich somit Einfluß auf die Polarität der Partikeloberfläche und die Dispergierbarkeit in unterschiedlichen Solventien nehmen. Weiterhin bieten sich hierdurch Möglichkeiten zum Abtrennen der Silberpartikel aus dem Reaktionsgemisch.

[0108] Die Bildung eines Silberspiegels kann auch vorteilhaft genutzt werden zur Verspiegelung bzw. Bildung leitfähiger Schichten. Die Destabilisierung bewirkt ein Näherkommen der Partikel zueinander und gegebenenfalls einen Plasmonenübergang.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2006/0090599 A1 [0006]
- JP 2003-147418 A [0008]
- US 2006/0266156 A1 [0009]
- US 2006/0266157 A1 [0010]
- WO 2006/053225 A2 [0011]
- WO 2006/072959 A1 [0012]
- US 2007/0034052 A1 [0013]
- US 2006/0159603 A1 [0013]
- US 6992039 B2 [0014]
- US 2003/0199653 A1 [0015]
- WO 02/087749 A1 [0016]
- CA 2445877 A1 [0016]
- US 2004/0147618 A1 [0016]
- WO 2006/018622 A1 [0035]
- WO 2006/040566 A1 [0035]
- WO 2006/008500 A1 [0035]
- WO 2008/061632 A1 [0036]
- EP 0154678 A [0054]
- EP 0318999 A [0054]
- EP 0270126 A [0054]
- EP 1593700 A [0054]
- EP 0893155 A [0054]
- EP 0417490 A [0054]
- EP 1081169 A [0054]
- EP 1650246 A [0054]
- EP 1486524 A [0054]
- EP 1640389 A [0054]
- EP 0879860 A [0054]
- WO 2005/097872 A [0054]
- EP 1416019 A [0054]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Citratmethode" gemäß Turkevich, vgl. z. B. Discuss. Faraday Soc. 11 (1951), 55 [0005]
- Turkevich et al. [0088]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß Metallionen mittels mindestens eines Reduktionsmittels in Gegenwart mindestens eines polymeren Stabilisators reduziert und zu Metallnanopartikeln umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem flüssigen, vorzugsweise wäßrigen Medium durchgeführt wird, insbesondere wobei die Metallionen in dem Medium dispergiert oder gelöst sind, und/oder daß das Verfahren als Flüssigphasenverfahren, insbesondere als Einphasenreaktion, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Entschäumers durchgeführt wird, insbesondere in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgemisch außerdem mindestens ein Additiv zugesetzt ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von pH-Stellmitteln, pH-Puffersubstanzen, Emulgatoren, Rheologiemodifizierern Konservierungsmitteln, Tensiden oder dergleichen.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgemisch mindestens ein Co-Lösemittel zugesetzt ist, insbesondere in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz, insbesondere wobei das Co-Lösemittel ausgewählt ist aus organischen, vorzugsweise polaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Glykolen oder dergleichen, oder anorganischen Lösemitteln, wie Säuren und Basen.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren im Temperaturbereich von $> 0^{\circ}\text{C}$ und $< 100^{\circ}\text{C}$, insbesondere 5 bis 90°C , vorzugsweise 10 bis 80°C , besonders bevorzugt 10 bis 40°C , ganz besonders bevorzugt 10 bis 30°C , durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren mit einer Reaktionszeit von < 10 Minuten, insbesondere < 5 Minuten, vorzugsweise < 1 Minute, besonders bevorzugt $< 0,5$ Minuten, durchgeführt wird und/oder daß das Verfahren mit einer Reaktionszeit im Bereich von 0,0001 bis 10 Minuten, insbesondere 0,0001 bis 5 Minuten, vorzugsweise 0,0001 bis 1 Minute, besonders bevorzugt 0,0001 bis 0,5 Minuten, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren diskontinuierlich, insbesondere in einem Rührkessel, oder aber kontinuierlich, insbesondere in einem kontinuierlichen Rühr- oder Rohrreaktor, einer kontinuierlichen Rührkesselkaskade oder einem Spinning-Disk-Reaktor, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren derart durchgeführt wird, daß durch eine Regelung von Temperatur und/oder Volumenströmen eine zeitliche und/oder örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse erreicht, insbesondere wobei das Verfahren in einer Mikroreaktionstechnikanlage durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel derart ausgewählt ist, daß es das betreffende Metallion zu elementarem Metall (Oxidationsstufe: 0) zu reduzieren imstande ist und/oder daß das Reduktionsmittel in der elektrochemischen Spannungsreihe ein geringeres Normalpotential als das Metall des zu reduzierenden Metallions besitzt.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel in dem Reaktionsmilieu löslich oder dispergierbar ist.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von anorganischen Hydriden, insbesondere Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid; anorganischen Thiosulfaten oder Thioschwefelsäure; anorganischen Sulfiden oder Schwefelwasserstoff; anorganischen Sulfaten; Hydrazinen; Hydroxylaminen; Wasserstoff; Kohlenmonoxid;

Acetylen; Oxalsäure oder Oxalaten; Citronensäure oder Citraten; Weinsäure oder Tartraten; ein- oder mehrwertigen Alkoholen; hydroxyfunktionellen Ethern, insbesondere Polyglykolethern; Zuckern; anorganischen Phosphiden; sowie Mischungen oder Kombinationen von mindestens zwei der vorgenannten Reduktionsmittel; sowie Mischungen oder Kombinationen von mindestens zwei der vorgenannten Reduktionsmittel.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel in einem Mengenverhältnis von Reduktionsmittel zu Metallionen, berechnet als für die Reduktion benötigte Menge an Elektronen, im Bereich von 1,05:1 bis 200:1, insbesondere 1,1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall ausgewählt ist aus mindestens einem metallischen Element der Gruppen III A bis V A sowie I B bis VIII B des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise aus der Gruppe von Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se, Te, Cd, Bi, In, Ga, As, Ti, V, W, Mo, Si, Al und/oder Sn sowie Mischungen, Legierungen und Mischkristallen von mindestens zwei dieser Elemente, besonders bevorzugt aus der Gruppe von Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se und/oder Te sowie Mischungen, Legierungen und Mischkristallen von mindestens zwei dieser Elemente, ganz besonders bevorzugt aus Edelmetallen, insbesondere Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ru, Ir und/oder Rh, ganz besonders bevorzugt Ag, Au, Pd und/oder Pt.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Metallnanopartikel auf Basis von mindestens zwei Metallen erhalten werden, insbesondere vom Typ CdSe, CdTe, BiTe, GaAs, InAs, AgPd, CoPt und/oder AgAu.

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen in Form von Metallsalzen, Metallsäuren und deren Hydraten, ionischen Metallverbindungen, komplexierten Metallionen und/oder Metallelektroden, vorzugsweise in Form von Metallsalzen, eingesetzt werden, insbesondere wobei die Verbindungen wasserlöslich oder wasserdispergierbar ausgebildet sind.

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz und berechnet als Metall, in Mengen von 0,0001 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Metallnanopartikel absolute Teilchengrößen im Bereich von 0,3 bis 1.000 nm, insbesondere 0,5 bis 750 nm, vorzugsweise 1 bis 500, besonders bevorzugt 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 3 bis 50 nm, aufweisen und/oder daß die erhaltenen Metallnanopartikel mittlere Teilchengrößen (D50) im Bereich von 1 bis 500 nm, insbesondere 2 bis 200, besonders bevorzugt 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 nm, aufweisen.

19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Metallnanopartikel eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, insbesondere wobei die mittleren Teilchendurchmesser (D50) der beiden Fraktionen um mindestens 10 nm, insbesondere mindestens 25 nm, vorzugsweise mindestens 50 nm, besonders bevorzugt mindestens 75 nm, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 nm, differieren.

20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Stabilisator in Mengen von 1 bis 1.000 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 500 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 200 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die resultierenden Metallnanopartikel, eingesetzt wird.

21. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Stabilisator ein Dispergiermittel und/oder ein Netzmittel ist.

22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Stabilisator ein mittleres, insbesondere gewichtsmittleres Molekulargewicht von mindestens 1.000 g/mol, vorzugsweise mindestens 1.500 g/mol, aufweist und/oder daß der polymere Stabilisator ein mittleres, insbesondere gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere 1.250 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 1.500 bis 75.000 g/mol, besonders bevorzugt 2.000 bis 50.000 g/mol, aufweist.

23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere

Stabilisator auf Basis eines funktionalisierten, insbesondere sauer und/oder basisch funktionalisierten, Polymers, insbesondere mit polaren funktionellen Gruppen, ausgebildet ist, insbesondere aus der Gruppe von funktionalisierten Polyaminen, funktionalisierten Polyurethanen, funktionalisierten Poly(meth)acrylaten, funktionalisierten Vinylcopolymeren, funktionalisierten Polyether/Polyester-Copolymeren, funktionalisierten Polyethern, funktionalisierten Polyester, funktionalisierten Fettsäurecopolymeren, funktionalisierten Blockcopolymeren und/oder funktionalisierten Polyalkoxylaten sowie Mischungen oder Kombinationen von mindestens zwei dieser Verbindungen.

24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Stabilisator auf Basis eines funktionalisierten, insbesondere sauer und/oder basisch funktionalisierten, Polymers ausgebildet ist, wobei das Polymer mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, welche insbesondere ausgewählt ist aus Hydroxyl(-OH), Thiol(-SH), Amin-, Ammonium-, Carboxyl-, Carbonyl-, Ester-, Ether-, Sulfon-, Phosphorsäure- und/oder Phosphorsäureester-Funktionen, vorzugsweise Hydroxyl(-OH), Thiol(-SH) und/oder Amin-Funktionen.

25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Herstellung der Metallnanopartikel ein Schritt der Aufreinigung anschließt.

26. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Metallnanopartikel abgetrennt werden, gegebenenfalls gefolgt von einem Schritt der Redispersierung.

27. Metallnanopartikel, erhältlich durch das Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche

28. Metallnanopartikel, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallnanopartikel an ihrer Oberfläche mindestens einen polymeren Stabilisator, insbesondere ein polymeres Netz- oder Dispergiermittel, umfassen und/oder daß die Metallnanopartikel an ihrer Oberfläche mit mindestens einem polymeren Stabilisator, insbesondere einem polymeren Netz- oder Dispergiermittel, modifiziert und/oder beschichtet sind.

29. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall ausgewählt ist aus mindestens einem metallischen Element der Gruppen III A bis V A sowie I B bis VIII B des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise aus der Gruppe von Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se, Te, Cd, Bi, In, Ga, As, Ti, V, W, Mo, Si, Al und/oder Sn sowie Mischungen, Legierungen und Mischkristallen von mindestens zwei dieser Elemente, besonders bevorzugt aus der Gruppe von Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se und/oder Te sowie Mischungen, Legierungen und Mischkristallen von mindestens zwei dieser Elemente, ganz besonders bevorzugt aus Edelmetallen, insbesondere Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ru, Ir und/oder Rh, ganz besonders bevorzugt Ag, Au, Pd und/oder Pt.

30. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Metallnanopartikel auf Basis von mindestens zwei Metallen erhalten werden, insbesondere vom Typ CdSe, CdTe, BiTe, GaAs, InAs, AgPd, CoPt und/oder AgAu.

31. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallnanopartikel absolute Teilchengrößen im Bereich von 0,3 bis 1.000 nm, insbesondere 0,5 bis 750 nm, vorzugsweise 1 bis 500, besonders bevorzugt 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 3 bis 50 nm, aufweisen und/oder daß die Metallnanopartikel mittlere Teilchengrößen (D50) im Bereich von 1 bis 500 nm, insbesondere 2 bis 200, besonders bevorzugt 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 nm, aufweisen.

32. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallnanopartikel eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, insbesondere wobei die mittleren Teilchendurchmesser (D50) der beiden Fraktionen um mindestens 10 nm, insbesondere mindestens 25 nm, vorzugsweise mindestens 50 nm, besonders bevorzugt mindestens 75 nm, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 nm, differieren.

33. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Stabilisator ein mittleres, insbesondere gewichtsmittleres Molekulargewicht von mindestens 1.000 g/mol, vorzugsweise mindestens 1.500 g/mol, aufweist.

34. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Stabilisator ein mittleres, insbesondere gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere 1.250 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 1.500 bis 75.000 g/mol, besonders be-

vorzugt 2.000 bis 50.000 g/mol, aufweist.

35. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Stabilisator auf Basis eines funktionalisierten, insbesondere sauer und/oder basisch funktionalisierten, Polymers, insbesondere mit polaren funktionellen Gruppen, ausgebildet ist, insbesondere aus der Gruppe von funktionalisierten Polyaminen, funktionalisierten Polyurethanen, funktionalisierten Poly(meth)acrylaten, funktionalisierten Vinylcopolymeren, funktionalisierten Polyether/Polyester-Copolymeren, funktionalisierten Polyethern, funktionalisierten Polyester, funktionalisierten Fettsäurecopolymeren, funktionalisierten Blockcopolymeren und/oder funktionalisierten Polyalkoxylaten sowie Mischungen oder Kombinationen von mindestens zwei dieser Verbindungen.

36. Metallnanopartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Stabilisator auf Basis eines funktionalisierten, insbesondere sauer und/oder basisch funktionalisierten, Polymers ausgebildet ist, wobei das Polymer mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, welche insbesondere ausgewählt ist aus Hydroxyl(-OH), Thiol(-SH), Amin-, Ammonium-, Carboxyl-, Carbonyl-, Ester-, Ether-, Sulfonyl-, Phosphorsäure- und/oder Phosphorsäureester-Funktionen, vorzugsweise Hydroxyl(-OH), Thiol(-SH) und/oder Amin-Funktionen.

37. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen als Additive, Pigmente oder Füllstoffe, insbesondere für Lacke, Farben und Kunststoffe.

38. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen als oder in Katalysatoren und/oder Katalysatorsystemen.

39. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen in Beschichtungsstoffen und Beschichtungssystemen, insbesondere Lacken, Farben und dergleichen, Gläsern und glasartigen Überzügen, Tinten und Druckfarben, in Dispersionen aller Art, in Kunststoffen, in Schaumstoffen, in Kosmetika, insbesondere Nagellacken, in Reinigungsmitteln und Imprägnierstoffen, in Klebstoffen, in Dichtungsmassen und in Katalysatoren und/oder Katalysatorsystemen, insbesondere als Additive, Pigmente oder Füllstoffe.

40. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen in der Optik und Optoelektronik sowie in der Elektronik, Elektrotechnik und Halbleitertechnologie, insbesondere zur Erhöhung von Leitfähigkeiten insbesondere von Kunststoffen oder zur Herstellung von druckbaren Schaltungen.

41. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen in der Spektroskopie, insbesondere zur Signalverstärkung, insbesondere in der Raman-Spektroskopie.

42. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen in der Glas-, Keramik- und Emailleherstellung.

43. Verwendung von Metallnanopartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen in der Textilherstellung.

44. Dispersionen, enthaltend Metallnanopartikel nach den vorangehenden Ansprüchen in einem Träger- oder Dispergiermedium.

45. Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Gläser und glasartige Überzüge Tinten und Druckfarben, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, insbesondere Nagellacke, Reinigungsmittel und Imprägnierstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Katalysatorsysteme, enthaltend Metallnanopartikel oder Dispersionen nach den vorangehenden Ansprüchen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen