

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

27. September 2012 (27.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/126865 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01G 49/06 (2006.01) C09C 1/24 (2006.01)

C01G 49/08 (2006.01) C09C 3/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/054748

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. März 2012 (19.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2011 005 867.2 21. März 2011 (21.03.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.**; Hansastraße 27c, 80686 Munich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DASCHNER DE TERCERO, Maren** [DE/DE]; Leipziger Allee 10, 76139 Karlsruhe (DE). **JENNEWEIN, Stefan** [DE/DE]; Am Burgberg 108, 52080 Aachen (DE). **FEHRENBACHER, Ulrich** [DE/DE]; Bodelschwinghstr. 55, 76185 Karlsruhe (DE). **BARNER, Leonie** [DE/DE]; Gymnasiumstraße 3a, 76297 Stutensee (DE).

(74) Anwalt: **LUX, Berhold**; Maiwald Patentanwalts GmbH, Elisenstr. 3 / Elisenhof, 80335 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: HYDROTHERMAL PRODUCTION OF NANOPARTICLES HAVING CLICKABLE LINKERS ON THE SURFACE

(54) Bezeichnung : HYDROTHERMALE HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN MIT CLICKFÄHIGEN LINKERN AN DER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: Process for producing inorganic nanoparticles which have organic linkers on the surface, where the organic linkers comprise two different functional groups, one functional group for binding to the inorganic nanoparticle and one functional group to make click reactions possible, where the process is a continuous process and comprises contacting of water, the organic linkers and the metal salts in a reactor under near-critical or supercritical conditions of water.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von anorganischen Nanopartikeln, die an der Oberfläche organische Linker aufweisen, wobei die organischen Linker zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen umfassen, eine funktionelle Gruppe zum Binden an das anorganische Nanopartikel und eine funktionelle Gruppe um Click-Reaktionen zu ermöglichen, wobei das Verfahren ein kontinuierliches Verfahren darstellt und das in Kontakt bringen von Wasser, den organischen Linkern, und den Metallsalzen in einem Reaktor bei nahkritischen oder überkritischen Bedingungen des Wassers, umfasst.



WO 2012/126865 A1

Hydrothermale Herstellung von Nanopartikeln mit clickfähigen Linkern an der Oberfläche

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt eine neuartige wässrige Suspension aus, mit reaktiven organischen Linkern versetzten, anorganischen Nanopartikeln, sowie deren Herstellung und Verwendung.

Auf vielen technischen Gebieten sind funktionalisierte Nanopartikel von Interesse.

- 10 So finden unter anderem wissenschaftliche Anstrengungen statt Nanopartikel mit organischen Molekülen so zu funktionalisieren, dass sie in medizinischen Bereichen eingesetzt werden können. Dabei spielen Reaktivität und Stabilität der Nanopartikel eine wichtige Rolle.

- 15 Anorganische Nanopartikel mit organischen Linkern sind hinlänglich bekannt. So beschreibt z.B. US 5,480,630 die Herstellung von Nanopartikeln aus Aluminiumoxiden mittels hydrothormaler Synthese.

- US 2008/0199046 beschreibt die Herstellung von Metalloxiden die in Click-
20 Reaktionen einsetzbar sind. Jedoch bietet diese Anmeldung keine Lösung dafür an, wie Metalloxide hergestellt werden können, um sie in wässriger Suspension chemisch stabil zu halten. Des Weiteren sind die dort beschriebenen Herstellungsmethoden umständlich und bedürfen aufwendiger Aufreinigungsschritte, um unerwünschte organische Lösungsmittel zu entfernen.

- 25 Demnach ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt effizient Nanopartikel zu produzieren, mit denen effizient Folgereaktionen durchgeführt werden können.

- 30 Erkenntnis der vorliegenden Anmeldung ist, dass anorganische Nanopartikel mittels Hydrothermalsynthese herzustellen sind, wobei während dieser Herstellung die

Oberfläche der Nanopartikel mit Linkern versehen werden, wobei die Linker funktionelle Gruppen aufweisen die Folgereaktionen ermöglichen.

Demnach ist die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von
5 anorganischen Nanopartikeln gerichtet, wobei die anorganischen Nanopartikel an ihrer Oberfläche organische Linker umfassen, wobei weiterhin

- jeder Linker zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2),
- 10 - jeder Linker über die erste funktionelle Gruppe (FG1) an das anorganische Nanopartikel gebunden ist, und
- die zweite funktionelle Gruppe (FG2) eine ungebundene funktionelle Gruppe darstellt,

und

15 das Verfahren das in Kontakt bringen von

- Wasser,
- organischen Linkern, die zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2), und
- 20 - Metallsalzen und/oder anorganischen Nanopartikeln in einem Reaktor, d.h. in der Reaktionszone, bei nahkritischen oder überkritischen Bedingungen des Wassers, umfasst.

Das Verfahren ist insbesondere ein kontinuierliches Verfahren im Gegensatz zu
25 einem Batch-Verfahren. Unter einem kontinuierlichen Verfahren nach vorliegender Erfindung wird insbesondere die Herstellung von anorganischen Nanopartikeln, vorzugsweise aus Metallsalzen, und das Anbringen der organischen Linker in einem Prozess verstanden.

Bei dem Verfahren handelt es sich insbesondere um ein Hydrothermalverfahren, das als Batch, Semi-Batch oder kontinuierliches Verfahren betrieben werden kann. In einer besonderen Ausführungsform richtet sich die Erfindung auf ein

5 kontinuierliches Hydrothermalverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen anorganischen Nanopartikel.

In einem Hydrothermalverfahren nach vorliegender Erfindung werden bei hohen Temperaturen und hohen Drücken anorganische Nanopartikel aus wässrigen

10 Lösungen erhalten.

Folglich liegt im Reaktor vorzugsweise eine Temperatur von mindestens 200 °C, bevorzugter von mindestens 250 °C, noch bevorzugter von mindestens 300 °C, besonders bevorzugt von mindestens 320 °C vor. Bevorzugte Temperaturbereiche

15 sind 200 bis 450 °C, noch bevorzugter 250 bis 400 °C, wie 300 bis 400 °C.

Der Druck im Reaktor ist vorzugsweise mindestens 150 bar, noch bevorzugter mindestens 200 bar. Typischerweise beträgt der Druck 200 bis 400 bar, wie z.B. 250 bis 350 bar

20

Als geeigneter Reaktor hat sich insbesondere ein Rohrreaktor in Form einer Hochdruckkapillare erwiesen.

Vorzugsweise wird eine Mischung aus anorganischen Metallsalzen (und/oder

25 anorganischen Nanopartikeln), Linkern und Wasser in den Reaktor (kontinuierlich) eingebracht.

Das Wasser in der Reaktionszone sowie insbesondere das Wasser vor Einbringen in den Reaktor, wie z.B. bei der kontinuierlichen Ausführungsform, befinden sich in nahkritischen oder überkritischen Zuständen. Folglich hat das Wasser vorzugsweise eine Temperatur von mindestens 200 °C, bevorzugter von mindestens 250 °C, noch
5 bevorzugter von mindestens 300 °C, besonders bevorzugt von mindestens 320 °C. Bevorzugte Temperaturbereiche sind 200 bis 500 °C, noch bevorzugter 250 bis 500°C, wie 300 bis 500 °C.

Der Druck des Wassers ist vorzugsweise mindestens 150 bar, noch bevorzugter
10 mindestens 200 bar. Typischerweise beträgt der Druck 200 bis 400 bar, wie z.B. 250 bis 350 bar.

Als besonders geeignetes Wasser hat sich deionisiertes Wasser erwiesen.

15 Bei den verwendeten anorganischen Metallsalzen handelt es sich vorzugsweise um Salze anorganischer Säuren, wie Nitrate, Chloride, Sulfate, Borate, Sulfite und Fluoride, oder um Salze organischer Säuren, wie Formiate, Acetate, Citrate, Oxalate, und Lactate. Insbesondere handelt es sich um Salze der organischen Säuren, vorzugsweise um Salze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formiaten,
20 Acetaten, Citraten, Oxalaten, und Lactaten, von Cu, Ba, Ca, Zn, Al, Y, Si, Sn, Zr, Ti, Sb, V, Cr, Mn, Fe, Co oder Ni, insbesondere von Fe. In einer anderen Ausführungsform handelt es sich um Salze der anorganischen Säuren, vorzugsweise um Salze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitraten, Chloriden, Sulfaten, Boraten, Sulfiten und Fluoriden, von Cu, Ba, Ca, Zn, Al, Y, Si, Sn, Zr, Ti, Sb, V, Cr,
25 Mn, Fe, Co und Ni, insbesondere von Fe. Beispielsweise können Eisen(III)-Salze eingesetzt werden, wie Eisen(III)-nitrat (z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) oder Eisen(III)-citrat (z.B. $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)\text{NH}_3$).

Die Metallsalze (und/oder die anorganischen Nanopartikel) werden vorzugsweise als wässrige Lösungen eingesetzt. Die Linker sind bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur entweder flüssige Substanzen oder feste Substanzen, bei den angewendeten Verfahrensbedingungen (hoher Druck/ hohe Temperatur) jedoch
5 gasförmig oder zumindest flüssig. Folglich werden die Linker in einer bevorzugten Ausführungsform unverdünnt oder als Lösung, bevorzugt wässrig oder ethanolisch, eingesetzt.

Bezüglich der verwendeten Linkern und/oder der verwendeten anorganischen
10 Nanopartikel wird auf die unten gemachten Ausführungen verwiesen.

Alle verwendeten Edukte, d.h. Wasser, Metallsalze (oder deren Lösungen) bzw. die anorganischen Nanopartikel (oder Suspensionen davon), und Linker (oder Lösungen, die die Linker enthalten), werden vorzugsweise sauerstofffrei eingesetzt.
15

In einer Ausführungsform wird zunächst das Wasser, vorzugsweise nahkritisches oder überkritisches Wasser, mit den Metallsalzen oder mit einer wässrigen Metallsalzlösung in Kontakt gebracht. Bei diesem Verfahrensschritt können sich aus den anorganischen Metallsalzen spontan vollständig oder teilweise vor dem
20 Vermischen mit den Linkern anorganische Nanopartikel bilden, die an Stelle der Metallsalze in den Reaktor eingebracht werden. Folglich besteht im vorliegenden Verfahren auch die Möglichkeit anorganische Nanopartikel anstatt die Metallsalze einzusetzen. Jedoch sind bevorzugt, Metallsalze zu verwenden, die mittels der Hydrothermalsynthese in die anorganischen Nanopartikel umgewandelt werden.

25 Nach dem Vermischen von Wasser mit den Metallsalzen oder mit einer wässrigen Metallsalzlösung (und/oder den suspendierten (vorzugsweise in Wasser suspendierten) anorganischen Nanopartikeln) wird die erhaltene Mischung aus

Wasser und Metallsalzen (und/oder anorganischen Nanopartikeln) mit den organischen Linkern in Kontakt gebracht.

Vorzugsweise erfolgt das in Kontakt bringen in vorliegender Erfindung mittels
5 Mischer.

In einer anderen Ausführungsform wird zunächst das Wasser, vorzugsweise nahkritisches oder überkritisches Wasser, mit den organischen Linkern in Kontakt gebracht und anschließend die Mischung aus Wasser und organischen Linkern mit
10 den (vorzugsweise wässrigen) Metallsalz(lösungen) (und/oder (vorzugsweise suspendierten) anorganischen Nanopartikeln) in Kontakt gebracht. Jedoch werden auch in dieser Ausführungsform bevorzugt anorganische Metallsalze verwendet, die mittels der Hydrothermalsynthese in die anorganischen Nanopartikel umgewandelt werden. Wie oben bereits erwähnt, besteht die Möglichkeit, dass durch das Mischen
15 von Wasser und anorganischen Metallsalzen eine vollständige oder teilweise Umwandlung der anorganischen Metallsalze vor Einbringung in den Reaktor in anorganische Nanopartikel stattfinden kann.

In einer dritten Ausführungsform werden zunächst die Metallsalze (und/oder
20 anorganischen Nanopartikeln) und die organischen Linker in Kontakt gebracht und anschließend die Mischung aus Metallsalzen und organischen Linkern mit dem Wasser, vorzugsweise mit dem nahkritischen oder überkritischen Wasser, in Kontakt gebracht, d.h. vermischt. Bevorzugt werden anorganische Metallsalze eingesetzt.

25 Unabhängig von den oben genannten drei Ausführungsformen wird die Mischung aus anorganischen Metallsalzen (und/oder anorganischen Nanopartikeln), Linkern und Wasser in den Reaktor (vorzugsweise kontinuierlich) eingebracht. Denkbar ist auch, dass die einzelnen Komponenten getrennt voneinander in den Reaktor

eingespeist werden. Jedoch konnten besonders gute Ergebnisse dadurch erzielt werden, dass eine Mischung aus den drei Komponenten in den Reaktor eingebracht wurde.

- 5 Die im Reaktor hergestellten anorganischen Nanopartikel werden anschließend (kontinuierlich) als Suspension entnommen. Dabei wird die Suspension durch Außenkühlung und/oder durch Zugabe von (kaltem) Wasser, z.B. von Wasser mit einer Temperatur von rund 20 °C, vorzugsweise auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn notwendig kann der pH-Wert durch Zugabe von entsprechenden Basen oder
- 10 Säuren gesteuert werden, um z.B. unerwünschte Ausfällungen zu vermeiden. Die so erhaltene wässrige Suspension kann anschließend aufgereinigt werden. Denkbar ist eine Aufreinigung durch Membranfiltration und/oder durch Abzentrifugieren und Resuspendieren in Wasser zu erreichen und/oder durch Waschungen mit leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol. Magnetische Partikel,
- 15 wie z.B. eisenoxidische Partikel können mittels Magnetseparationsmethoden abgetrennt werden.

Die wässrige Suspension enthält die erwünschten anorganischen Nanopartikel, die an ihrer Oberfläche organische Linker aufweisen, wobei

- 20 - jeder Linker zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2),
- jeder Linker über die erste funktionelle Gruppe (FG1) an das anorganische Nanopartikel gebunden ist, und
- 25 - die zweite funktionelle Gruppe (FG2) eine ungebundene funktionelle Gruppe darstellt.

Bevorzugte anorganische Nanopartikel, die durch das beschriebene Verfahren erhalten werden, sind solche, die auch als bevorzugte anorganische Nanopartikel der wässrigen Suspension weiter unten beschrieben werden.

- 5 Diese wässrige Suspension kann ohne Aufreinigung (oder mittels oben beschriebener Aufreinigung) direkt in Folgereaktionen eingesetzt oder gelagert werden, und so zu einem späteren Zeitpunkt geeigneten Reaktionen unterworfen werden. Die wässrige Suspension kann auch getrocknet werden, so dass die anorganischen Nanopartikel in
10 Suspension als solche gelagert oder gleich, wie weiter unten beschrieben, einer Folgereaktion, d.h. einer Click-Reaktion, unterzogen. Die Folgereaktionen (d.h. Click-Reaktionen) können in separaten Apparatur(en) oder mit dem Herstellungsprozess kombiniert (in einem gekoppelten kontinuierlichen Verfahren, d.h. in situ) erfolgen.

15

Folglich richtet sich die vorliegende Erfindung nicht nur auf die Herstellung der anorganischen Nanopartikel, sondern auch auf die Herstellung der wässrige Suspension umfassend die anorganischen Nanopartikel, sowie auf die erhaltene wässrige Suspension umfassend die anorganischen Nanopartikel als solche.

20

Im Folgenden wird die erhaltene wässrige Suspension genauer beschrieben.

Die wässrige Suspension umfasst, vorzugsweise zu mindestens 0.01 Gew.-%, anorganische Nanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen

25

- Nanopartikel an ihrer Oberfläche organische Linker umfassen, wobei
- jeder Linker zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2),

- jeder Linker über die erste funktionelle Gruppe (FG1) an das anorganische Nanopartikel gebunden ist, und
- die zweite funktionelle Gruppe (FG2) eine ungebundene funktionelle Gruppe darstellt.

5

Vorzugsweise besteht die wässrige Suspension zu 70 Gew.-%, noch bevorzugter zu 80 Gew.-%, noch mehr bevorzugter zu 90 bis 100 Gew.-%, wie 95 bis 100 Gew.-%, aus Wasser und den anorganischen Nanopartikeln. Folglich ist es bevorzugt, dass die wässrige Suspension frei von organischen Lösungsmitteln und/oder starken Laugen ist. Lösungsmittel nach vorliegender Erfindung sind alle organischen Lösungsmittel und insbesondere halogenierte, wie fluorierte, und/oder aromatische Lösungsmittel. Starke Laugen nach vorliegender Erfindung sind Laugen mit denen ein pH-Wert von 10 oder größer eingestellt werden kann.

- 15 Anorganische Nanopartikel nach vorliegender Erfindung sind insbesondere alle Metalle und deren Verbindungen des Periodensystems (IUPAC). In einer besonderen Ausführungsform basieren die anorganischen Nanopartikel auf Metallen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, As, Te, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Mn, Eu, Y, Nb, Ce, und Ba. Insbesondere handelt es sich
- 20 bei den anorganischen Nanopartikeln um anorganische Metalloxide und insbesondere um solche, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , NiO , Eu_2O_3 , Y_2O_3 , Nb_2O_3 , InO , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , ZrO_2 , CeO_2 , $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_5(\text{Y}+\text{Tb})\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$, und AlOOH . In einer besonders bevorzugten
- 25 Ausführungsform sind die anorganischen Nanopartikel Ferrihydrit oder zweiwertige oder dreiwertige Eisenoxide, wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit), Fe_3O_4 (Magnetit).

Vorzugsweise haben die anorganischen Nanopartikel eine durch Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) bestimmte mittlere Kristallitgröße oder durch transmissionselektronische Aufnahmen bestimmte mittlere Primärpartikelgröße von weniger als 100 nm, besonders bevorzugt von weniger als 20 noch mehr bevorzugt von weniger als 10 nm.

Auf der Oberfläche der anorganischen Nanopartikel befinden sich die organischen Linker. Die organischen Linker können über van-der-Waals Bindungen, ionische Bindungen und/oder kovalente Bindungen an die anorganischen Nanopartikel gebunden sein. Es ist insbesondere bevorzugt, dass die organischen Linker über kovalente Bindungen an die anorganischen Nanopartikel gebunden sind.

Wie oben erwähnt, weisen die organischen Linker mindestens zwei funktionelle Gruppen, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2), auf. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Linker nur zwei funktionelle Gruppen aufweisen, nämlich die erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2). Die funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2) können sich an beliebiger Stelle am Linker befinden, es ist jedoch vorteilhaft, dass die erste funktionelle Gruppe (FG1) und die zweite funktionelle Gruppe (FG2) den größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen. Folglich sind in einer spezifischen Ausführungsform die funktionellen Gruppen der Linker endständig.

Die beiden funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2) müssen chemisch verschieden sein. Nur so kann sichergestellt werden, dass der Linker nur mit einer der beiden funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2) an das anorganische Nanopartikel, d.h. an die Oberfläche des anorganischen Nanopartikel, bindet. Folglich ist es bevorzugt, dass die erste funktionelle Gruppe (FG1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen (-OH), Aldehyden (-CHO), Ketonen (-CO-), Carbonsäuren (-CO₂H),

Carbonsäureestern ($-\text{CO}_2\text{R}^1$), Carbonsäureamiden ($-\text{CONR}^2\text{R}^3$), Aminen ($-\text{NR}^2\text{R}^3$), Thiolen ($-\text{SH}$), Oximen ($-\text{CR}^2=\text{N}-\text{OH}$), Phosphonsäuren und Sulfonsäuren mit

- 5 R^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, oder Phenyl,
 R^2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, und Phenyl, und
 R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, und Phenyl.

10

Es ist insbesondere bevorzugt dass die erste funktionelle Gruppe (FG1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen ($-\text{OH}$), Aldehyden ($-\text{CHO}$), und Carbonsäuren ($-\text{CO}_2\text{H}$). In einer spezifischen Ausführungsform ist die erste funktionelle Gruppe (FG1) eine Carbonsäure ($-\text{CO}_2\text{H}$). Abhängig von der
15 Oberflächenbeschaffenheit bleibt die funktionelle Gruppe (FG1) erhalten (van-der-Waals Bindung), geht eine ionische Bindung oder eine kovalente Bindung ein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Linker an die anorganischen Nanopartikel über die erste funktionelle Gruppe (FG1) kovalent gebunden.

- 20 Die zweite funktionelle Gruppe (FG2) ist chemisch verschieden zur ersten funktionellen Gruppe (FG1). Vorzugsweise handelt es sich bei der zweiten funktionellen Gruppe (FG2) um eine funktionelle Gruppe die Click-Chemie durchführen kann. Bei Click-Chemie nach vorliegender Anmeldung handelt es sich vorzugsweise um stereospezifische chemisches Reaktionen, insbesondere um
25 Cycloadditionsreaktionen, wie Huisgencycloadditionen und Diels-Alder-Reaktionen, nukleophile Substitutionen an kleinen gespannten Ringen, d.h. 3-Ring oder 4-Ring Systemen, wie Epoxiden oder Aziridinen, und Additionsreaktionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, wie beispielsweise die Epoxidierungsreaktionen. In

einer spezifischen Ausführungsform kann man mit der zweiten funktionellen Gruppe (FG2) Cycloadditionsreaktionen, wie Huisgencycloadditionen und Diels-Alder-Reaktionen, durchführen.

- 5 Folglich ist es bevorzugt, dass die zweite funktionelle Gruppe (FG2) der organischen Linker ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkenen, Alkinen, Epoxiden, Aziridinen, und Aziden, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkinen, Epoxiden, und Aziden. In einer ganz spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei der funktionellen Gruppe (FG2) um Alkine.

10

Der Linker kann jeden denkbaren organischen Aufbau haben. Bevorzugt handelt es sich bei dem Linker um Kohlenwasserstoffe, wie gesättigte kettenförmige, ungesättigt kettenförmige, gesättigte ringförmige oder ungesättigte ringförmige Kohlenwasserstoffe. Insbesondere handelt es sich bei den Linkern um verzweigte

- 15 oder unverzweigte C4 bis C30 Alkane umfassend die beiden funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2) oder um polyaromatische Kohlenwasserstoffe umfassend die beiden funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2). Besonders bevorzugt sind unverzweigte C4 bis C30 Alkane, wie C6 bis C20 Alkane, umfassend die beiden funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2) oder Biphenyle umfassend die beiden
- 20 funktionellen Gruppen (FG1) und (FG2). Folglich sind von besonderen Interesse unverzweigte C4 bis C30 Carbonsäuren, wie unverzweigte C6 bis C20 Carbonsäuren, umfassend zusätzlich die zweite funktionelle Gruppe (FG2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkenen, Alkinen, Epoxiden, Aziridinen, und Aziden, oder unverzweigte C4 bis C30 primäre Alkohole, wie unverzweigte C6
- 25 bis C20 primäre Alkohole, umfassend zusätzlich die zweite funktionelle Gruppe (FG2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkenen, Alkinen, Epoxiden, Aziridinen, und Aziden, oder unverzweigte C4 bis C30 Aldehyde, wie unverzweigte C6 bis C20 Aldehyde, umfassend zusätzlich die zweite funktionelle Gruppe (FG2)

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkenen, Alkinen, Epoxiden, Aziridinen, und Aziden. In besonderen Ausführungsformen wird auf unverzweigte C4 bis C30 Carbonsäuren, wie unverzweigte C6 bis C20 Carbonsäuren, umfassend zusätzlich als zweite funktionelle Gruppe (FG2) Alkin, Epoxid, oder Azid oder auf unverzweigte

5 C4 bis C30 primäre Alkohole, wie unverzweigte C6 bis C20 primäre Alkohole, umfassend zusätzlich als zweite funktionelle Gruppe (FG2) Alkin, Epoxid, oder Azid zurückgegriffen. Besonders bevorzugte Linker sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 5-Hexinsäure, 6-Heptinsäure, 7-Octinsäure, 9-Decinsäure, und 10-Undecinsäure.

10

Die anorganischen Nanopartikel nach vorliegender Erfindung werden insbesondere in Click-Reaktionen, wie oben definiert, verwendet. Demnach umfasst das vorliegende Verfahren nicht nur die Herstellung der anorganischen Nanopartikel, sondern auch deren anschließenden Einsatz in Click-Reaktionen. Diese Click-

15 Reaktionen können in separater/n Apparatur(en) oder mit dem Herstellungsprozess kombiniert (in einem gekoppelten kontinuierlichen Verfahren, d.h. in situ) erfolgen. Bei der Click-Reaktion nach vorliegender Erfindung werden organische Moleküle mittels der zweiten funktionellen Gruppe an die Linker und damit an die anorganischen Nanopartikel gebunden. Typischerweise können Polymere oder

20 biologisch wirksame Moleküle, wie Oligosaccharide, gebunden werden.

Im Folgenden wird die Erfindung genauer durch Beispiele erläutert.

BEISPIELE

Beispiel 1:

Das Experiment wurde in einer kontinuierlichen Hochdruckanlage durchgeführt, die
5 aus Standardhochdruckkomponenten von Sitec-Sieber (Maur, Schweiz) und
Swagelok (B.E.S.T. Fluidsystem, Karlsruhe) aufgebaut wurde (vgl. Fließbild Figur
1). Der Hauptstrom wurde aus einem Vorlagebehälter mit deionisiertem Wasser,
dessen Sauerstoffgehalt durch Einleiten von Stickstoff zuvor reduziert wurde,
gespeist. Dieser Strom wurde mit zwei gekoppelten Spritzenpumpen (Modell 500D,
10 Teledyne Isco Inc., NE, U.S.A.) bei einer Flussrate von 80 mL/min in die Anlage
gefördert und auf eine Temperatur von 394 °C bei relativen Schwankungen von ca.
0,2 °C (Standardabweichung σ) erhitzt. Die wässrigen
Eisenammoniumcitratlösungen (Fe-Gehalt von ca. 22,5% im Eisensalz) mit einer
Konzentration von 6,83 g/L, deren Sauerstoffanteil durch Einleiten von Helium
15 reduziert worden war, wurden mittels HPLC-Pumpen (SD1, AlphaCrom OHG,
Langenau) mit einer Flussrate von 20 mL/min in die Anlage gefördert und mit dem
heißen Wasserstrom im Mischer vereinigt. Die 5-Hexinsäure (Reinheit 97%) wurde
mittels einer HPLC-Pumpe (PU 2080, Jasco, Gross-Umstadt) bei einer Flussrate von
0,9 mL/min in die Anlage gefördert und mit dem heißen Hauptstrom im zweiten
20 Mischer vereinigt. T-Stücke (720.1633, Sitec-Sieber, Maur, Switzerland) wurden als
Mischer verwendet. Der Innendurchmesser dieser T-Stücke sowie die angrenzenden
Hochdruckkapillaren betrugen 1,6 mm. Nach dem Durchlaufen der Reaktionszone
(bestehend aus T-Stücken und Hochdruckkapillaren) bei einer Verweilzeit von ca.
330 ms (berechnet auf der Basis der Dichte von reinem Wasser unter den
25 herrschenden Bedingungen vom Eintritt in den zweiten Mischer bis zum Eintritt in
den Kühler) und einer Temperatur von 350 °C wurde der Strom mit Hilfe eines
Wärmetauschers auf eine Temperatur von < 25 °C gekühlt und durch eine
Filtereinheit (Porenweiten im Bereich von 10 µm, Swagelok, B.E.S.T. Fluidsystem,

Karlsruhe) sowie den Vordruckregler (Tescom Europe, Selmsdorf), der zur Regulierung des Prozessdruckes auf 300 bar diene, in Auffanggefäße gefördert.

Zur Charakterisierung der Partikel wurden die in der wässrigen Phase sich
5 befindenden Partikel abzentrifugiert, der Überstand abdekantiert und mit Wasser
gewaschen. Dieser Vorgang wurde mehrfach mit Wasser und dann mit Ethanol
wiederholt. Die Partikel wurden anschließend im Trockenschrank bei 60 °C über 24
h getrocknet. Eine Fraktion dieser Partikel wurde mittels Röntgenbeugung auf einem
Bragg-Brentano-Goniometer D8 (Bruker AXS) mit Kupferstrahlung,
10 Sekundärmonochromator, Probenwechsler und Szintillationszähler gemessen. Die
volumengewichtete mittlere Kristallitgröße wurde aus der Lorentzbreite der
Beugungsreflexe bestimmt und betrug 5 nm bei einer Struktur von Maghemit bzw.
Magnetit. Das Gerät wurde mit dem Standard Reference Material 660a (LaB6) des
National Institutes of Standards & Technology NIST kalibriert.

15

Zur Darlegung der Möglichkeit der Anbindung von Molekülen über Click-Reaktion
(hier im speziellen die Kupfer(I) katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition) an die
Partikel, wurden in Anlehnung an [1] 20 mg der Partikel zuerst in 20 ml DMSO/H₂O
(im Verhältnis von 4:1) im Ultraschallbad in einem Rundkolben dispergiert und
20 danach mit 6,5 mg Benzylazid, 12,4 mg CuSO₄ * 5H₂O und 80 mg Natriumascorbat
versetzt und für 16 h auf einem Schüttler bei Raumtemperatur gemischt.

Anschließend wurden die Partikel zunächst mehrfach mit DMSO gewaschen und
abzentrifugiert und anschließend mehrfach mit Wasser und dann mit Ethanol und in
einem Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

25

Die Bildung des [1,2,3]-Triazolringes an der Oberfläche der Partikel wurde mittels
XPS gezeigt (vgl. Figur 2 und als Referenz z.B. [2]). XPS-Messungen wurden mit
einem K-Alpha XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK)

durchgeführt. Die Datenerhebung und Datenbearbeitung unter der Verwendung der Thermo Advantage Software ist in [3] beschrieben. Die Nanopartikel wurden mit einer mikrofokussierten, monochromatischen Al K α Röntgenquelle untersucht.

- [1] M. A. White, J. A. Johnson, J. T. Koberstein, N. J. Turro *J. Am. Chem. Soc.*,
5 **2006**, 128, 11356-11357.
- [2] S. Ciampi, T. Böcking, K. A. Kilian, M. James, J. B. Harper, J. J. Gooding,
Langmuir, **2007**, 23, 9320.
- [3] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright,
Surf. Interface Anal., **2006**, 38, 1497.

10

Beispiel 2:

Die Herstellung von mit 10-Undecinsäure funktionalisierten eisenoxidischen Nanopartikeln wurde in einer leicht modifizierten Fahrweise zu Beispiel 1 in der ansonsten gleichen Hochdruckanlage durchgeführt. Der Wasserstrom von 80 mL/min
15 wurde auf eine Temperatur von 461 °C erhitzt zunächst mit dem wässrigen Metallsalzstrom von 20 mL/min mit einer Konzentration an Eisen(III)-nitratnonahydrat (Reinheit 99,99%) von 11,11 g/L und dann mit einem Strom von 15 mL/min, der aus in Ethanol gelöster 10-Undecinsäure (Reinheit 97%) bei einem Anteil von 9,62 Gew.-% bestand, vereinigt. Die Temperatur in der Reaktionszone
20 betrug 400 °C bei einer Verweilzeit von ca. 200 ms. Der Hauptstrom wurde direkt vor Eintritt in den Kühler mit einem Strom von 10 mL/min einer 0,82 Gew.-%igen Ammoniaklösung vermischt. Zur Förderung der ethanolischen 10-Undecinsäurelösung bzw. Ammoniaklösung wurde eine HPLC-Pumpe vom Typ SD1 (AlphaCrom OHG, Langenau) bzw. PU 2080 (Jasco, Gross-Umstadt) verwendet.

25

Zur Charakterisierung der Partikel wurden die sich in der wässrigen Phase befindenden Partikel abzentrifugiert, der Überstand abdekantiert und mit Wasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde noch einmal mit Wasser, zweimal mit Ethanol

und einmal mit einer 1 Gew.-%igen Ammoniaklösung wiederholt. Hierbei bildete sich eine Suspension, von der ein Anteil an Partikeln durch Zentrifugation abgetrennt wurde und die restlichen Partikel mit der 1 Gew.-%igen Ammoniaklösung eine stabile Suspension ausbildeten. Ein Foto dieser Suspension ist in Figur 3 links
5 gezeigt. Der Anteil der anorganischen Partikel in der Suspension betrug ca. 0,5 Gew.-%.

Zur Messung der Partikel- bzw. der Agglomeratgrößenverteilung in der Suspension, diente eine Scheibenzentrifuge (CPS Instruments, Florida, USA). Die
10 Dichtegradienten wurden aus wässrigen Saccharoselösungen (8 Gew.-%ig – 24 Gew.-%ig in neun Stufen) hergestellt. Zur Minimierung von Einflüssen der Temperatur, der Dichte, der Viskosität und des Volumens des Gradienten auf das Messergebnis diente ein Größenstandard aus PVC-Partikeln mit einem Modalwert von 226 nm (CPS Instruments), der vor jeder Messung vermessen wurde. Zur
15 Auswertung der Messergebnisse wurden eine Partikeldichte von $4,87 \text{ g/cm}^3$ (Dichte Maghemit), ein Brechungsindex von 2,42 und ein Absorptionswert von 5 angenommen. In Figur 3 rechts ist eine charakteristische Partikel- bzw. Agglomeratgrößenverteilung der Suspension als Dichte- und Summenverteilung bezogen auf die Masse (Q_3 und q_3) der Partikel gezeigt.

20 Zur Darlegung der Möglichkeit der Anbindung von Molekülen über Click-Reaktionen an die Partikel wurde wie in Beispiel 1 Benzylazid an die Partikel gebunden. Es wurden jedoch anstelle von getrockneten Partikeln, Partikel in suspensierter Form verwendet und Benzylazid in großem Überschuss eingesetzt. Die
25 Bildung des [1,2,3]-Triazolringes durch Kupfer(I) katalysierte Cycloaddition zwischen der Alkin-Gruppe an der Oberfläche und der Azid-Gruppe des Benzylazids wurde mittels XPS gezeigt (siehe Figur 4; Vorgehensweise vgl. Beispiel 1).

- Eine andere Fraktion wurde zunächst mehrfach mit Wasser und dann mehrfach mit Ethanol gewaschen und abzentrifugiert und anschließend bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Die so erhaltenen Partikel wurden mittels Röntgenbeugung untersucht (vgl. Beispiel 1). Mit Hilfe von Strukturdaten aus der
- 5 Literatur und der Rietveld-Analyse wurde außerdem die Phasenzusammensetzung quantifiziert. Hiernach bestehen die Partikel aus zwei verschiedenen Anteilen und zwar Hämatit (25%) und Magnetit bzw. Maghemit (75%) mit mittleren Kristallitgrößen von 50 nm bzw. 5 nm.

ANSPRÜCHE

1. Wässrigen Suspension umfassend anorganische Nanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Nanopartikel an ihrer Oberfläche organische Linker umfassen, wobei
 - jeder Linker zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2),
 - jeder Linker über die erste funktionelle Gruppe (FG1) an das anorganische Nanopartikel gebunden ist, und
 - die zweite funktionelle Gruppe (FG2) eine ungebundene funktionelle Gruppe darstellt.
2. Wässrigen Suspension nach Anspruch 1, worin die anorganischen Nanopartikel
 - (a) Metalloxide sind, und/oder
 - (b) eine durch Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) bestimmte mittlere Kristallitgröße und/oder mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmte Primärpartikelgröße von weniger als 100 nm aufweisen.
3. Wässrigen Suspension nach Anspruch 1 oder 2, worin die erste funktionelle Gruppe (FG1) der organischen Linker
 - (a) kovalent an das anorganische Nanopartikel gebunden ist, und/oder
 - (b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkohol (-OH), Aldehyd (-CHO), Keton (-CO-), Carbonsäure (-CO₂H), Carbonsäureester (-CO₂R¹), Carbonsäureamide (-CONR²R³), Amine (-NR²R³), Thiol (-SH), und Oxime (-CR²=N-OH), Phosphonsäure, Sulfonsäure mit

- R^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, oder Phenyl,
 R^2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, und Phenyl, und
5 R^3 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, und Phenyl.
4. Wässrigen Suspension nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die zweite funktionelle Gruppe (FG2) der organischen Linker
10 (a) geeignet ist Click-Chemie mit ihr durchzuführen, und/oder
(b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkenen, Alkinen, Epoxiden, Aziridinen, und Aziden.
- 15 5. Wässrigen Suspension nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Linker ausgewählt sind aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.
6. Wässrigen Suspension nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die wässrige Suspension frei von organischen Lösungsmitteln und/oder starken
20 Laugen ist.
7. Verfahren zur Herstellung von anorganischen Nanopartikeln, wobei die anorganischen Nanopartikel an ihrer Oberfläche organische Linker umfassen, wobei weiterhin
25 - jeder Linker zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, nämlich eine erste funktionelle Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2),

- jeder Linker über die erste funktionelle Gruppe (FG1) an das anorganische Nanopartikel gebunden ist, und
 - die zweite funktionelle Gruppe (FG2) eine ungebundene funktionelle Gruppe darstellt,
- 5 und
- das Verfahren das in Kontakt bringen von
- Wasser,
 - organischen Linkern, die zumindest zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, nämlich eine erste funktionelle
- 10 Gruppe (FG1) und eine zweite funktionelle Gruppe (FG2), und
- Metallsalzen und/oder anorganischen Nanopartikeln
- in einem Reaktor, bei nahkritischen oder überkritischen Bedingungen des Wassers, umfasst.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das Verfahren ein kontinuierliches Verfahren ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin
- (a) die anorganischen Nanopartikel
- 20 (a1) Metalloxide sind,
- und/oder
- (a2) eine durch Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) bestimmte mittlere Kristallitgröße und/oder mittels
- Transmissionselektronenmikroskopie bestimmte
- 25 Primärpartikelgröße von weniger als 100 nm aufweisen,
- und/oder
- (b) die erste funktionelle Gruppe (FG1) der organischen Linker
- (b1) kovalent an das anorganische Nanopartikel gebunden ist,

und/oder

(b1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkohol (-OH), Aldehyd (-CHO), Keton (-CO-), Carbonsäure (-CO₂H), Carbonsäureester (-CO₂R¹), Carbonsäureamide (-CONR²R³), Amine (-NR²R³), Thiol (-SH), und Oxime (-CR²=N-OH), Phosphonsäure, Sulfonsäure

mit

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, oder Phenyl,

R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, und Phenyl, und

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Benzyl, und Phenyl,

und/oder

(c) die zweite funktionelle Gruppe (FG2) der organischen Linker

(c1) geeignet ist Click-Chemie mit ihr durchzuführen,

und/oder

(c2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkenen, Alkinen, Epoxiden, Aziridinen, und Aziden.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 9, worin die organischen Linker ausgewählt sind aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 10, worin in der Reaktionszone

(a) zumindest vorübergehend eine Temperatur von mindestens 300 °C

und/oder

- (b) ein Druck von mindestens 150 bar
vorliegt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 11, worin das
5 Wasser vor Einbringen in die Reaktionszone nahkritisches oder überkritisches
Wasser ist, vorzugsweise das Wasser eine Temperatur von mindestens 300 °C
und einen Druck von mindestens 150 bar aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 12, worin
10 (a) eine Mischung aus Wasser, Metallsalzen und/oder anorganischen
Nanopartikeln und organischen Linkern in die Reaktionszone
eingebracht wird,
und/oder
(b) die im Reaktor hergestellten anorganischen Nanopartikel als
15 Suspension entnommen werden und optional anschließend auf
Raumtemperatur abgekühlt werden.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 13, worin vor
dem Einbringen in den Reaktor
20 (a) zunächst das Wasser mit den Metallsalzen und/oder anorganischen
Nanopartikeln in Kontakt gebracht wird und anschließend die
Mischung aus Wasser und anorganischen Metallsalzen und/oder
anorganischen Nanopartikeln mit den organischen Linkern in Kontakt
gebracht wird,
25 oder
(b) zunächst das Wasser mit den organischen Linkern in Kontakt gebracht
wird und anschließend die Mischung aus Wasser und organischen

Linkern mit den Metallsalzen und/oder anorganischen Nanopartikeln
in Kontakt gebracht wird,

oder

- 5 (c) zunächst die Metallsalze und die organischen Linker in Kontakt
gebracht werden und anschließend die Mischung aus Metallsalzen und
organischen Linkern mit dem Wasser in Kontakt gebracht wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 14, worin die
gewonnenen anorganischen Nanopartikel,
- 10 (a) in einem kombinierten Herstellungsprozess einer Click-Reaktion
ausgesetzt werden,
- oder
- (b) in einer separaten Apparatur einer Click-Reaktion ausgesetzt werden.

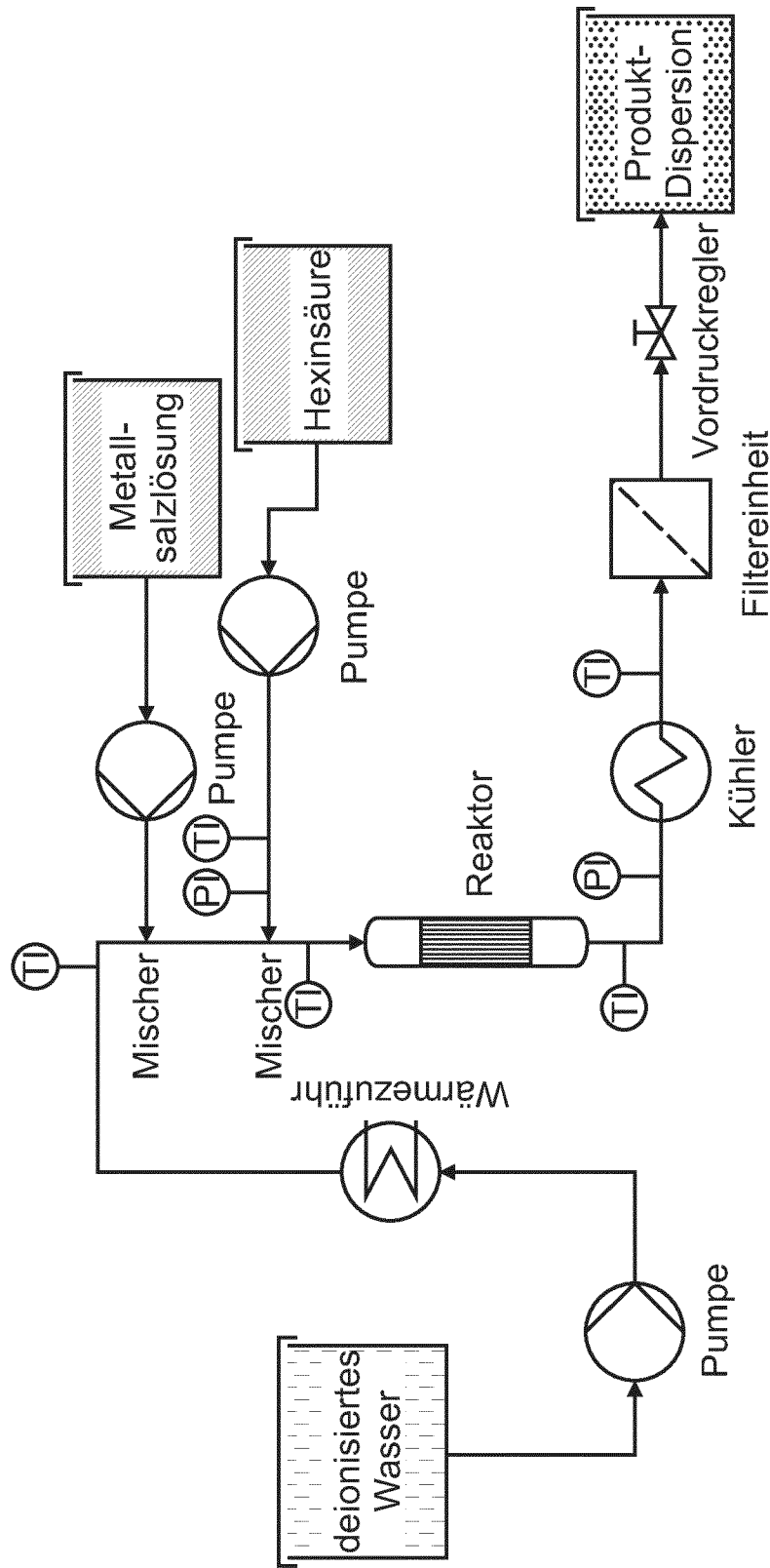


Fig. 1

2/4

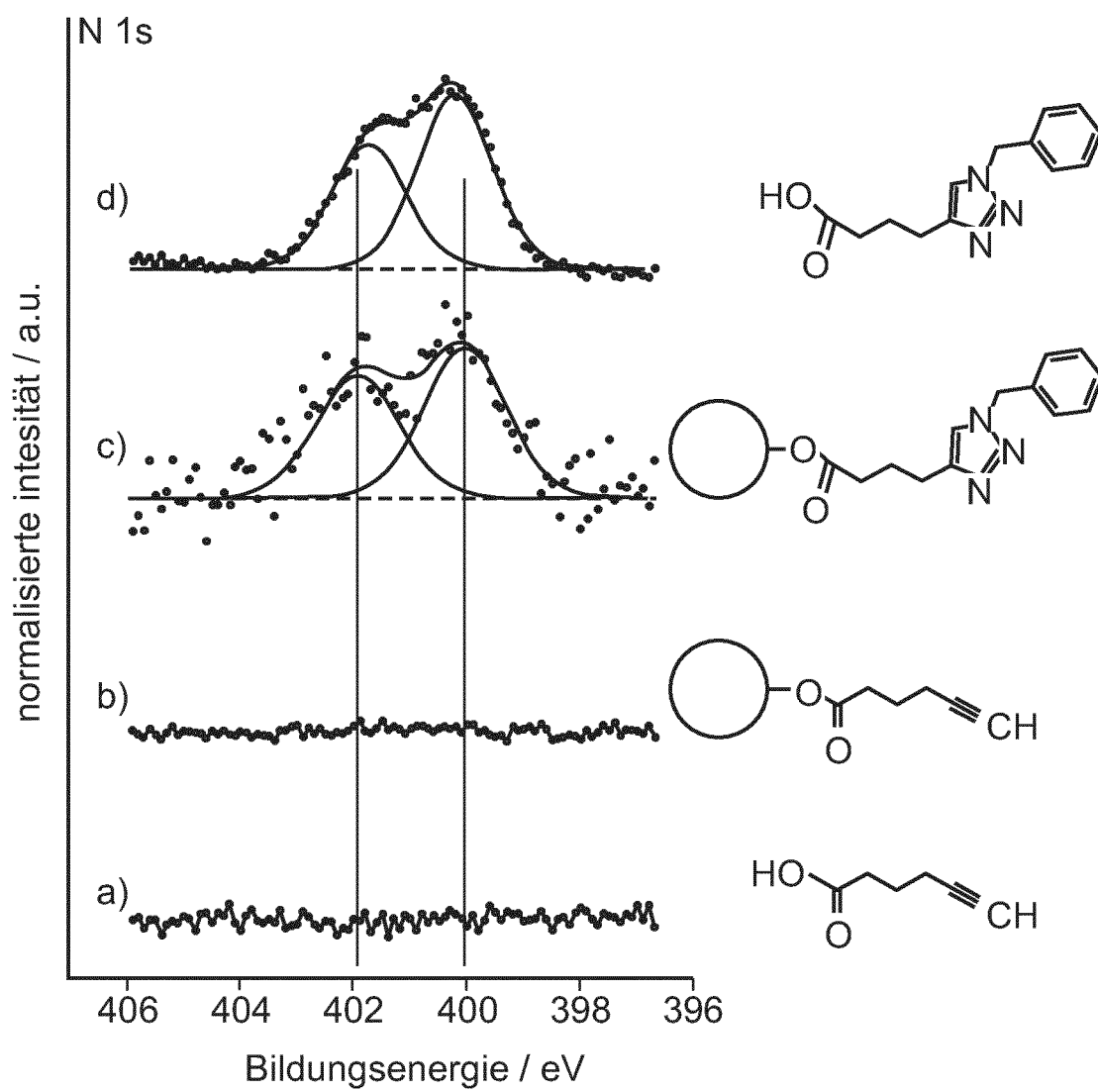


Fig. 2

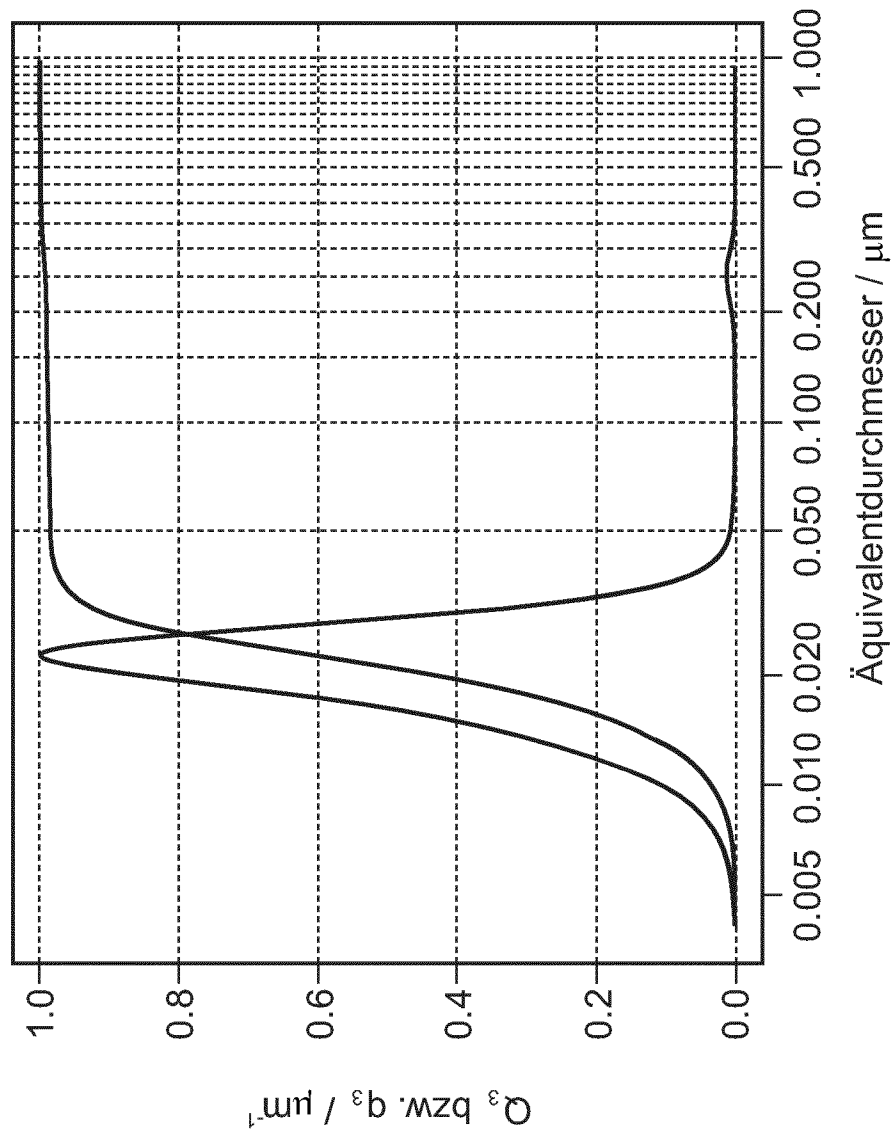
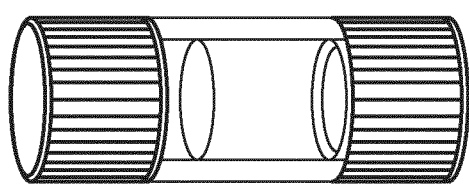


Fig. 3



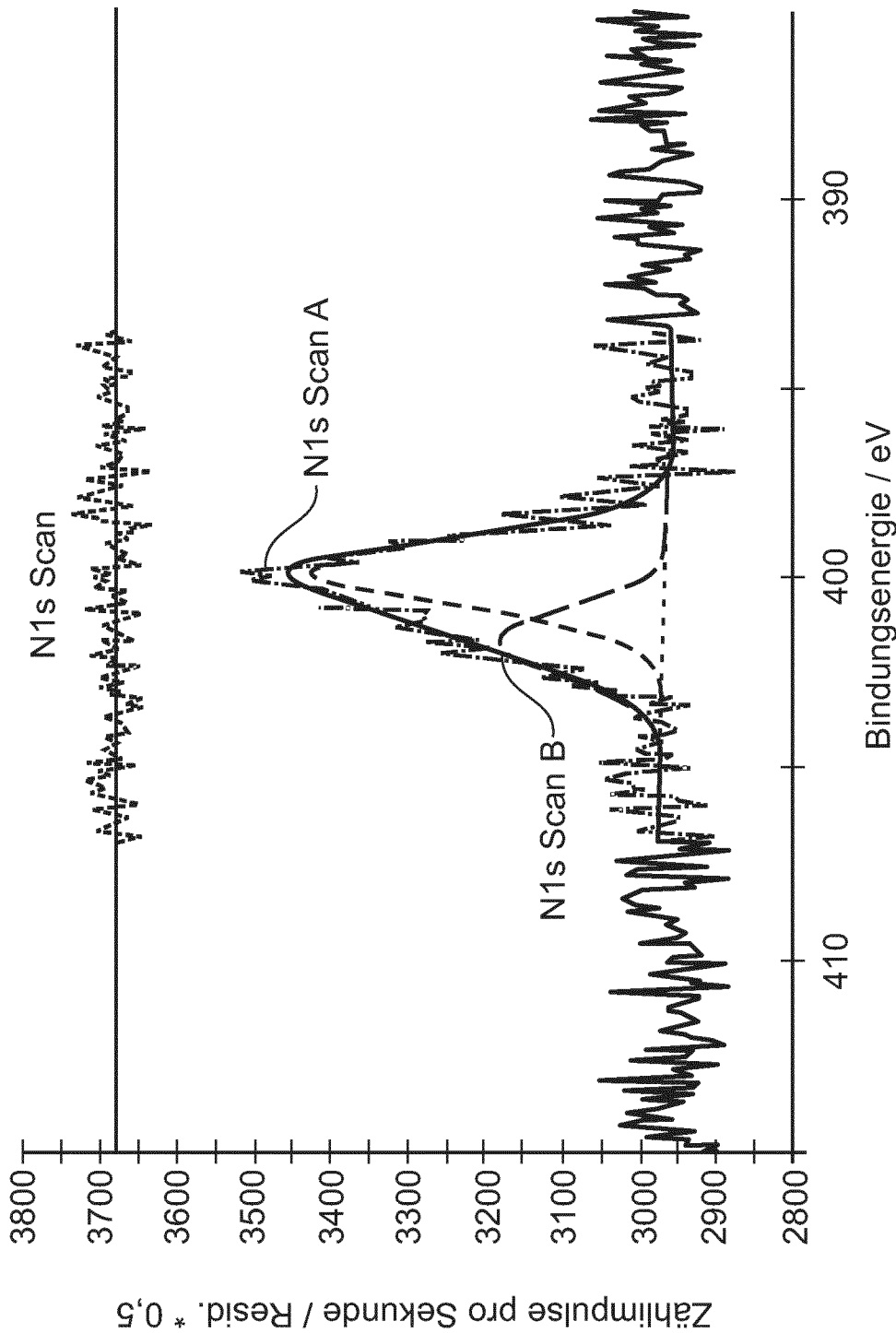


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G49/06 C01G49/08 C09C1/24 C09C3/08
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G C09C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/120846 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; TIEFENBRUCK GRANT F [US]; ARCHIBALD) 1 October 2009 (2009-10-01) claims 1-40 page 5, lines 12-14 page 6, line 11 - page 7, line 22 page 9, line 4 - page 11, line 8 page 11, line 17 - page 17, line 21 -----	1-15
X	EP 1 739 139 A1 (TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD [JP]) 3 January 2007 (2007-01-03) claims 1-31 paragraphs [0019] - [0022], [0037] - [0040], [0054] - [0060] ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2012

Date of mailing of the international search report

31/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/054748

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/131910 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; NELSON JAMES M [US]; ARCHIBALD MATTH) 29 October 2009 (2009-10-29) claims 1-21 page 3, line 21 - page 10, line 19 -----	1-15
X	MEGHANN A WHITE ET AL: "Toward the Syntheses of Universal Ligands for Metal Oxide Surfaces: Controlling Surface Functionality through Click Chemistry", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 128, no. 35, 16 August 2006 (2006-08-16), pages 11356-11357, XP008148653, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA064041S	1-6
A	the whole document -----	7-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009120846 A2	01-10-2009	CN 102037083 A EP 2274383 A2 JP 2011515569 A KR 20110017848 A US 2011021797 A1 WO 2009120846 A2	27-04-2011 19-01-2011 19-05-2011 22-02-2011 27-01-2011 01-10-2009
EP 1739139 A1	03-01-2007	AT 483768 T EP 1739139 A1	15-10-2010 03-01-2007
WO 2009131910 A2	29-10-2009	CN 102015913 A EP 2283081 A2 JP 2011518919 A KR 20110015572 A US 2011048923 A1 WO 2009131910 A2	13-04-2011 16-02-2011 30-06-2011 16-02-2011 03-03-2011 29-10-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01G49/06 C01G49/08 C09C1/24 C09C3/08
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01G C09C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/120846 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; TIEFENBRUCK GRANT F [US]; ARCHIBALD) 1. Oktober 2009 (2009-10-01) Ansprüche 1-40 Seite 5, Zeilen 12-14 Seite 6, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 22 Seite 9, Zeile 4 - Seite 11, Zeile 8 Seite 11, Zeile 17 - Seite 17, Zeile 21 -----	1-15
X	EP 1 739 139 A1 (TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD [JP]) 3. Januar 2007 (2007-01-03) Ansprüche 1-31 Absätze [0019] - [0022], [0037] - [0040], [0054] - [0060] ----- -/-	1-15

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerwann, Jochen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/131910 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; NELSON JAMES M [US]; ARCHIBALD MATTH) 29. Oktober 2009 (2009-10-29) Ansprüche 1-21 Seite 3, Zeile 21 - Seite 10, Zeile 19 -----	1-15
X	MEGHANN A WHITE ET AL: "Toward the Syntheses of Universal Ligands for Metal Oxide Surfaces: Controlling Surface Functionality through Click Chemistry", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, Bd. 128, Nr. 35, 16. August 2006 (2006-08-16), Seiten 11356-11357, XP008148653, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA064041S	1-6
A	das ganze Dokument -----	7-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009120846	A2	01-10-2009	CN	102037083 A		27-04-2011
			EP	2274383 A2		19-01-2011
			JP	2011515569 A		19-05-2011
			KR	20110017848 A		22-02-2011
			US	2011021797 A1		27-01-2011
			WO	2009120846 A2		01-10-2009

EP 1739139	A1	03-01-2007	AT	483768 T		15-10-2010
			EP	1739139 A1		03-01-2007

WO 2009131910	A2	29-10-2009	CN	102015913 A		13-04-2011
			EP	2283081 A2		16-02-2011
			JP	2011518919 A		30-06-2011
			KR	20110015572 A		16-02-2011
			US	2011048923 A1		03-03-2011
			WO	2009131910 A2		29-10-2009
