

(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
25. Oktober 2007 (25.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/118669 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003258

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2007 (12.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 017 696.0 15. April 2006 (15.04.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIJLSTRA, Johan** [NL/DE]; Quellenweg 10, 51519 Odenthal (DE). **WEUTA, Peter, H.** [DE/DE]; Dillingerstr. 6, 51375 Leverkusen

(DE). **STORCH, Dirk** [DE/DE]; Mesmerstr. 7, 51065 Köln (DE). **DUFF, Daniel** [DE/DE]; Alte Landstrasse 140, 51373 Leverkusen (DE). **HOHEISEL, Werner** [DE/DE]; Leopold-Gmelin-Str. 29a, 51061 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

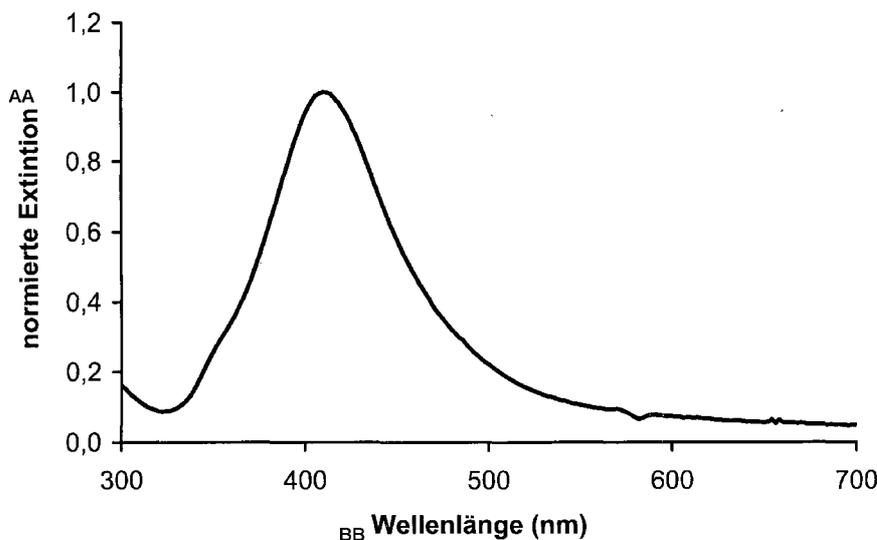
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL PARTICLES, METAL PARTICLES PRODUCED THEREBY, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLPARTIKELN, HIERAUS HERGESTELLTE METALLPARTIKEL UND DEREN VERWENDUNG



AA... standardized extinction
BB... wavelength (nm)

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing metal particle sols with a metal particle content of > 1 g/l, comprising the steps a) reaction of a metal salt solution with a solution containing hydroxide ions, b) reaction of the solution obtained from step a) with a reducing agent, wherein at least one of the solutions in step a) includes a dispersant aid. The present invention also relates to the metal particles produced by the method according to the invention and the use thereof.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/118669 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpartikelsolen mit einem Metallpartikelgehalt von > 1 g/l, umfassend die Schritte a) Reaktion einer Metallsalzlösung mit einer Hydroxidionen enthaltenden Lösung b) Reaktion der aus Schritt a) erhaltenen Lösung mit einem Reduktionsmittel, wobei mindestens eine der Lösungen in Schritt a) ein Dispergierhilfsmittel umfasst. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Metallpartikel sowie deren Verwendung.

Verfahren zur Herstellung von Metallpartikeln, hieraus hergestellte Metallpartikel und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpartikelpartikelsolen mit einem Metallpartikelgehalt von ≥ 1 g/l, umfassend die Schritte der Reaktion einer Metallsalzlösung mit einer Hydroxidionen enthaltenden Lösung sowie der Reaktion der aus dem vorangegangenen Schritt erhaltenen Lösung mit einem Reduktionsmittel. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Metallpartikel, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden sowie die Verwendung solcher Metallpartikel.

Metallpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen Nanopartikel und Submikropartikel. Nanopartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung werden als Partikel definiert, die wenigstens in einer Dimension kleiner als 100 nm sind. Als Mikropartikel gelten Partikel, die in allen drei Dimensionen zwischen 1 μm und 1000 μm groß sind. Submikropartikel werden als Partikel definiert, die in allen drei Dimensionen größer als 100 nm sind und die in mindestens einer Dimension kleiner als 1 μm sind. Ein Sol oder Kolloid ist eine Dispersion von Nano- oder Submikropartikeln in einer Flüssigkeit.

Wichtige Kriterien für die Eigenschaften und Anwendungsgebiete von nanoskaligen und submikroskaligen Metallpartikeln stellen unter anderem die Partikelmorphologie, die mittlere Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die kolloid-chemische Stabilität der Dispersions sowie die Verarbeitungseigenschaften der Partikel dar.

Metallkolloide können anhand ihrer UV/Vis-Spektren hinsichtlich bestimmter Eigenschaften charakterisiert werden. So zeigen sie einen sogenannten Plasmonpeak, der aus einer kollektiven Oszillation von Leitungselektronen als Reaktion auf ein schwingendes äußeres elektromagnetisches Feld herrührt. Die Form beziehungsweise Breite des Plasmonpeaks kann man durch das Verhältnis E_{m+100}/E_m charakterisieren, bei der E_m dem Extinktionsmaximum des Plasmonpeaks entspricht und E_{m+100} der Extinktion des Metallsols im UV/Vis-Spektrum beim Extinktionsmaximum plus 100 nm. Für Silbernanopartikel hat sich die Konvention etabliert, das Verhältnis E_{500}/E_m zu verwenden, also die Extinktion bei 500 nm und im Peakmaximum ins Verhältnis zu setzen. Dieses ist zulässig, da man bei Silbernanopartikeln von einem Extinktionsmaximum zwischen 400 und 420 nm ausgehen kann. Aus Form beziehungsweise Breite des Plasmonpeaks lassen sich nun Rückschlüsse über die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Probe ziehen. Weiterhin ändert sich auch das UV/Vis-Spektrum, wenn die Probe agglomeriert: der Plasmonpeak nimmt in seiner Intensität ab und verbreitert sich.

Im Stand der Technik werden verschiedene Verfahren zur Herstellung von metallischen Nanopartikeln offenbart. Ein bekanntes Prinzip ist die direkte chemische Reduktion von gelösten Metallionen in der Flüssigphase. Das Ziel vieler Varianten dieser Methode ist die Herstellung von kolloid-chemisch stabilen Dispersionen von metallischen Nanopartikeln mit enger Partikelgrößen-
5 verteilung und definierten Oberflächeneigenschaften. Die unterschiedlichen Varianten kennzeichnen sich durch die Auswahl der Edukte, die Reaktionsbedingungen und die Reaktionsführung. Die Herstellung der metallischen Nanopartikel nach diesem Prinzip wird in der Regel als Batchverfahren durchgeführt. Jedoch gelang bisher nicht die Synthese von solchen Dispersionen mit einem Metallpartikelgehalt von 1 g/l oder darüber, ohne einen nachträglichen Aufkonzentrierungsschritt durchführen zu müssen.
10

Der Begriff "kolloid-chemisch stabil" bedeutet hierbei, dass sich die Eigenschaften der kolloidalen Dispersion oder der Kolloide selbst während der üblichen Lagerzeiten vor der Anwendung nicht stark verändern, beispielsweise also keine wesentliche Aggregation oder Ausflockung der Kolloidteilchen stattfindet.

15 Als weiterer Weg zur Herstellung von nanoskaligen Metallpartikeln bietet sich die Synthese von nanoskaligen Metalloxidpartikeln an, welche in einem anschließenden Schritt reduziert werden.

Die Synthese von Silberoxid-Nanopartikeln und ihre Überführung in metallisches Silber wird beispielsweise in EP 1 493 780 A1 behandelt. Diese Schrift offenbart eine leitfähige Zusammensetzung, die in der Lage ist, eine leitfähige Farbe mit ausgezeichneter Flexibilität und einer mit der
20 von metallischem Silber vergleichbaren hohen Leitfähigkeit bereitzustellen, ohne dass zur Filmbildung hohe Temperaturen benötigt werden.

Die leitfähige Zusammensetzung umfasst eine partikuläre Silberverbindung und ein Bindemittel sowie wahlweise ein Reduktionsmittel und ein Bindemittel. Silberoxid, Silbercarbonat, Silberacetat und dergleichen werden als partikuläre Silberverbindung eingesetzt. Ethylenglykol,
25 Diethylenglykol, Ethylenglykoldiacetat und dergleichen werden als Reduktionsmittel eingesetzt. Ein feines Pulver eines thermisch härtenden Harzes wie eine polyvalente Phenolverbindung, Phenolharz, Alkydharz oder Polyesterharz oder eines thermoplastischen Harzes wie Styrolharz oder Polyethylenterephthalat mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 20 nm bis 5 µm wird als Bindemittel eingesetzt.

30 Weiterhin beträgt der durchschnittliche Teilchendurchmesser der partikulären Silberverbindung vorzugsweise 0,01 bis 10 µm.

EP 1 493 780 A1 offenbart jedoch nicht, wie konzentrierte Dispersionen von Silbernanopartikeln dargestellt werden können. Vielmehr wird die partikuläre Silberverbindung bei Temperaturen von über 150 °C in dem Bindemittel zu Silberteilchen reduziert, welche miteinander verschmelzen.

Methoden zur Herstellung konzentrierter nanoskaliger Metalloxyddispersionen sowie deren
5 Weiterverwendung in der Herstellung nanoskaliger Metallpartikel sind somit bisher nicht offenbart worden. Es existiert daher im Stand der Technik weiterhin der Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Metallpartikelnanosolen, beispielsweise aus konzentrierten nanoskaligen Metalloxyddispersionen.

Die vorliegende Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, zumindest einen der genannten Nachteile
10 im Stand der Technik zu überwinden. Insbesondere hat sie sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Metallpartikelsolen mit einem Metallpartikelgehalt von ≥ 1 g/l bereitzustellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallpartikelsolen mit einem Metallpartikelgehalt von ≥ 1 g/l gelöst, umfassend die Schritte

- a) Reaktion einer Metallsalzlösung mit einer Hydroxidionen enthaltenden Lösung
- 15 b) Reaktion der aus Schritt a) erhaltenen Lösung mit einem Reduktionsmittel,

wobei mindestens eine der Lösungen in Schritt a) ein Dispergierhilfsmittel umfasst.

Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt zu sein, wird angenommen, dass in dem Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens die in der Metallsalzlösung vorhandenen Metallkationen mit den Hydroxidionen der Hydroxidionen enthaltenden Lösung reagieren und hierbei als Metalloxyde,
20 Metallhydroxyde, gemischte Metalloxyd-Hydroxyde und/oder deren Hydrate aus der Lösung ausfallen. Man kann dieses Verhalten als eine heterogene Fällung von nanoskaligen und submikroskaligen Partikeln bezeichnen.

In dem zweiten Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösung, welche die Metalloxyd/-hydroxidpartikel enthält, mit einem Reduktionsmittel umgesetzt. Hierbei findet eine Um-
25 wandlung in der festen Phase statt.

Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren ist hierbei, dass die heterogene Fällung der nanoskaligen und submikroskaligen Partikel in Gegenwart eines Dispergierhilfsmittels, auch als Schutzkolloid bezeichnet, stattfindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber dem Stand der Technik mehrere Vorteile. So ist
30 es nun möglich, Dispersionen von Metallnanopartikeln herzustellen, welche hohe Feststoffkonzentrationen aufweisen.

trationen aufweisen, ohne aufkonzentrieren zu müssen. Im Fall von Silbernanopartikeln beispielsweise können Feststoffgehalte von ≥ 1 g/l bis $\leq 15,0$ g/l erreicht werden. Sollte doch eine Aufkonzentrierung gewählt werden, wofür die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen auch eignen, können $\leq 97,0$ g/l oder noch höhere Feststoffgehalte erreicht werden.

- 5 Zusätzlich zu den hohen Feststoffgehalten des Metallnanosols ist als weiterer Vorteil zu nennen, dass die Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung hergestellt werden können. So lassen sich Silbernanosole darstellen, deren UV/Vis-Spektren ein Verhältnis E_{500}/E_m von $\geq 0,01$ bis $\leq 0,8$, von $\geq 0,1$ bis $\leq 0,35$ und von $\geq 0,15$ bis $\leq 0,25$ aufweisen.

10 Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Metallnanosole durch eine hohe kolloid-chemische Stabilität aus, welche bei einer wahlweisen Aufkonzentrierung erhalten bleibt.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, die Partikelgrößenverteilung der Metallpartikel über die Steuerung des heterogenen Fällungsschrittes und des Reduktionsschrittes gezielt einzustellen und dabei Sole mit einer engen Partikelgrößenverteilung herzustellen.

15 Weiterhin ist es durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich, Metallnanosole bereitzustellen, die über einen weiten pH-Bereich, beispielsweise von $\text{pH} \geq 2$ bis $\text{pH} \leq 12$, stabil sind.

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäß hergestellten Metallpartikelsole beziehungsweise die Metallpartikel in den Solen nicht agglomeriert sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "nicht agglomeriert", dass in den UV/Vis-Spektren der Metallpartikelsole der Plasmonpeak ein Verhältnis E_{m+100}/E_m von $\geq 0,001$ bis $\leq 0,8$, bevorzugt von $\geq 0,01$ bis $\leq 0,75$ und 20 mehr bevorzugt von $\geq 0,02$ bis $\leq 0,7$ aufweist. Im Falle von Silberpartikeln lässt sich die gleiche Aussage für das Verhältnis E_{500}/E_m treffen.

Als Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren ist Wasser geeignet. Jedoch sind auch andere Lösungsmittel denkbar, beispielsweise wenn das Verfahren bei Temperaturen unter 0°C oder oberhalb von 100°C durchgeführt werden soll oder das erhaltene Produkt in Matrices 25 eingearbeitet werden soll, in denen die Anwesenheit von Wasser störend wäre. Beispielsweise lassen sich polar-protische Lösungsmittel wie Alkohole und Aceton, polar-aprotische Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder unpolare Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 einsetzen. Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel und -gruppen sind auch geeignet.

30 Gegebenenfalls können den Eduktlösungen, wobei hierunter auch die Lösung des Reduktionsmittels in Schritt b) verstanden wird, oder der nach Schritt a) erhaltenen Lösung noch weitere Substanzen wie niedermolekulare Additive, Salze, Fremdionen, Tenside und Komplexbildner

zugesetzt werden. Weiterhin können die Eduktlösungen vor der Reaktion entgast werden, um beispielsweise Sauerstoff und CO₂ zu entfernen. Ebenfalls ist es möglich, dass die Eduktlösungen unter Schutzgas und/oder im Dunkeln gehandhabt werden.

Der nach Schritt a) erhaltenen Lösung können zur Einstellung eines gewünschten pH-Wertes Säuren oder Basen zugefügt werden. Vorteilhaft ist es beispielsweise, den pH-Wert im sauren Bereich zu halten. Hierdurch kann die Monodispersität der Partikelverteilung im nachfolgenden Schritt b) verbessert werden.

Zweckmäßigerweise wählt man ein molares Verhältnis zwischen der Stoffmenge an Hydroxid-
ionen und der Stoffmenge an Metallkationen von $\geq 0,5:1$ bis $\leq 10:1$, bevorzugt $\geq 0,7:1$ bis $\leq 5:1$,
10 besonders bevorzugt $\geq 0,9:1$ bis $\leq 2:1$.

Die Temperatur, bei der Verfahrensschritt a) durchgeführt wird, kann beispielsweise in einem Bereich von $\geq 0^\circ\text{C}$ bis $\leq 100^\circ\text{C}$, bevorzugt $\geq 5^\circ\text{C}$ bis $\leq 50^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 10^\circ\text{C}$ bis $\leq 30^\circ\text{C}$ liegen.

Zweckmäßigerweise wählt man beim Reduktionsschritt b) einen Überschuss der Äquivalente des
15 Reduktionsmittels von $\geq 1:1$ bis $\leq 100:1$, bevorzugt $\geq 2:1$ bis $\leq 25:1$, besonders bevorzugt $\geq 4:1$ bis $\leq 5:1$.

Die Temperatur, bei der Verfahrensschritt b) durchgeführt wird, kann beispielsweise in einem Bereich von $\geq 0^\circ\text{C}$ bis $\leq 100^\circ\text{C}$, bevorzugt $\geq 30^\circ\text{C}$ bis $\leq 95^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 55^\circ\text{C}$ bis $\leq 90^\circ\text{C}$ liegen.

20 Zur Entfernung von in der Produktdispersion, also in der Metallpartikeldispersion, gelösten Begleitstoffen und/oder Salzen und zur Aufkonzentrierung der Dispersion können die gängigen Verfahren der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung (zum Beispiel Filtration am Druckfilter oder im Zentrifugalfeld, Sedimentation im Erdschwere- oder Zentrifugalfeld), der Extraktion, der Membrantechnik (Dialyse) und der Destillation eingesetzt werden.

25 Es ist weiterhin möglich, dass die Produktdispersion mittels Standardverfahren (Ultrafiltration, Zentrifugation, Sedimentation - eventuell nach Zusatz von Flockungshilfsmitteln oder schlechtem Lösungsmittel - Dialyse und Eindampfen) aufkonzentriert und gegebenenfalls gewaschen werden.

Durch einen Waschschrift oder durch Zusatz von Additiven können gegebenenfalls die kolloid-
chemische Stabilität und die anwendungstechnischen Eigenschaften der Produktdispersion weiter
30 optimiert werden.

Durch den Einsatz des Dispergierhilfsmittels weisen die Metallpartikelnanosole und deren oxidische Vorläuferphasen eine hohe kolloid-chemische Stabilität auf. Dieses zeigt sich unter anderem dadurch, dass die kolloidalen Eigenschaften der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sole selbst bei einer nachträglichen Aufkonzentrierung erhalten bleiben. Es ist sogar
5 möglich, das Lösungsmittel zu entfernen und die Teilchen anschließend ohne Verlust ihrer kolloidalen Eigenschaften zu redispergieren.

Es ist vorgesehen, dass das Dispergierhilfsmittel ein Molekulargewicht, im Falle von Polymeren ausgedrückt als Gewichtsmittel M_w , zwischen ≥ 100 g/Mol und ≤ 1000000 g/Mol und bevorzugt zwischen ≥ 1000 g/Mol und ≤ 100000 g/Mol aufweist.

10 Die Wahl des Dispergierhilfsmittels erlaubt es auch, die Oberflächeneigenschaften der Partikel einzustellen. Auf der Partikeloberfläche haftendes Dispergierhilfsmittel kann beispielsweise den Partikeln eine positive oder negative Oberflächenladung verleihen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Dispergierhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkoxyate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide, Alkylpolyglukoside, Alkyl-
15 phenole, Arylalkylphenole, wasserlösliche Homopolymere, statistische Copolymere, Blockcopolymere, Pfropfpolymere, Polyethylenoxide, Polyvinylalkohole, Copolymere aus Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetaten, Polyvinylpyrrolidone, Cellulose, Stärke, Gelatine, Gelatine-derivate, Aminosäurepolymere, Polylysin, Polyasparaginsäure, Polyacrylate, Polyethylensulfonate, Polystyrolsulfonate, Polymethacrylate, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit
20 Formaldehyd, Naphthalinsulfonate, Ligninsulfonate, Copolymerisate acrylischer Monomere, Polyethylenimine, Polyvinylamine, Polyallylamine, Poly(2-vinylpyridine) und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

Solche Dispergierhilfsmittel können einerseits die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der Metallnanosole beeinflussen. Für einige Anwendungen ist es wichtig, dass eine enge Partikel-
25 größenverteilung vorliegt. Für andere Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn eine breite oder multimodale Partikelgrößenverteilung vorliegt, da die Partikel eine dichtere Packung einnehmen können. Als weiterer Vorteil der genannten Dispergierhilfsmittel ist zu nennen, dass sie den Partikeln, auf deren Oberflächen sie haften, gezielte Eigenschaften verleihen können. Neben den bereits erwähnten positiven und negativen Oberflächenladungen, welche durch die gegenseitige
30 Abstoßung mit zur kolloidalen Stabilität beitragen können, seien noch die Hydrophilie oder Hydrophobie der Oberfläche und die Biokompatibilität genannt. Hydrophilie und Hydrophobie der Nanopartikel sind beispielsweise wichtig, wenn die Partikel in einem bestimmten Medium dispergiert werden sollen, beispielsweise in Polymeren. Die Biokompatibilität der Oberflächen erlaubt den Einsatz der Nanopartikel in medizinischen Anwendungen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Dispergierhilfsmittel in mindestens einer Eduktlösung in einer Konzentration von $\geq 0,1$ g/l bis ≤ 100 g/l, bevorzugt ≥ 1 g/l bis ≤ 60 g/l, besonders bevorzugt ≥ 5 g/l bis ≤ 40 g/l vor. Falls beide Lösungen in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens das Dispergierhilfsmittel umfassen, ist es möglich, dass die
5 Dispergierhilfsmittel verschiedene sind und in verschiedenen Konzentrationen vorliegen.

Durch die Auswahl eines solchen Konzentrationsbereiches ist einerseits sichergestellt, dass die Teilchen bei der Fällung aus der Lösung soweit mit Dispergierhilfsmittel bedeckt werden, dass die gewünschten Eigenschaften wie Stabilität und Redispergierbarkeit erhalten bleiben. Andererseits vermeidet man eine übermäßige Umhüllung der Teilchen mit dem Dispergierhilfsmittel. Ein un-
10 nötiger Überschuss an Dispergierhilfsmittel könnte außerdem in unerwünschter Weise mit dem Reduktionsmittel reagieren. Weiterhin ist ein Zuviel an Dispergierhilfsmittel nachteilig für die kolloidale Stabilität der Teilchen und behindert die Weiterverarbeitung. Nicht zuletzt erlaubt es die Auswahl, Flüssigkeiten mit verfahrenstechnisch gut handhabbarer Viskosität zu verarbeiten.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Metallsalzlösung
15 Ionen, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Zink und/oder Cadmium. Diese Metalle fallen zuverlässig als Oxide/Hydroxide aus basischer Lösung aus und sind in reduzierter Form stabil gegenüber der Oxidation durch Luftsauerstoff. Weiterhin leiten sie den elektrischen Strom gut und weisen erwünschte katalytische Eigenschaften auf, die durch die große Oberfläche
20 noch verstärkt werden können. Silber und Gold sind weiterhin biokompatibel. Speziell das Silber weist noch antimikrobielle Eigenschaften auf.

Als Gegenionen zu den Metallkationen eignen sich beispielsweise Nitrat, Chlorid, Bromid, Sulfat, Carbonat, Acetat, Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Metallionen in der
25 Metallsalzlösung in einer Konzentration von $\geq 0,001$ Mol/l bis ≤ 2 Mol/l, bevorzugt $\geq 0,01$ Mol/l bis ≤ 1 Mol/l, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ Mol/l bis $\leq 0,5$ Mol/l vor. Dieser Konzentrationsbereich ist vorteilhaft, da bei geringeren Konzentrationen der erreichte Feststoffgehalt des Nanosols zu gering wäre und kostenträchtige Nachbehandlungsschritte nötig wären. Bei höheren Konzentrationen würde die Fällung der Oxid/Hydroxidteilchen zu schnell ablaufen, was eine ungleich-
30mäßige Partikelmorphologie zur Folge hätte. Weiterhin würden die Partikel durch die hohe Konzentration weiter aggregieren.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Hydroxidionen enthaltende Lösung erhältlich aus der Reaktion von Basen ausgewählt aus der Gruppe umfassend LiOH,

NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, aliphatische Amine, aromatische Amine, Alkalimetallamide und/oder Alkoxide. Solche Basen weisen den Vorteil auf, dass sie kostengünstig erhalten werden können und bei einer späteren Abwasserbehandlung der Lösungen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren leicht zu entsorgen sind.

- 5 Die Konzentration der Hydroxidionen in der Hydroxidionen enthaltenen Lösung kann zweckmäßigerweise in einem Bereich von $\geq 0,001$ Mol/l bis ≤ 2 Mol/l, bevorzugt $\geq 0,01$ Mol/l bis ≤ 1 Mol/l, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ Mol/l bis $\leq 0,5$ Mol/l liegen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyalkohole, Aminophenole, Aminoalkohole, Aldehyde, Zucker, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Triethanolamin, Hydrochinon, Natriumdithionit, Hydroxymethansulfinsäure, Natriumdisulfit, Formamidinsulfinsäure, schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Hydroxylaminsulfat, Natriumborhydrid, Formaldehyd, Alkohole, Ethanol, *n*-Propanol, *iso*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sec*-Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykoldiacetat, Glycerin und/oder
10 Dimethylaminoethanol.
15

Grundsätzlich ist zwar auch denkbar, dass die Metalloxid/Hydroxidteilchen mittels Anode und Kathode auf elektrochemischem Wege reduziert werden können. Jedoch ist den genannten Reduktionsmitteln der Vorzug zu geben, da diese ohne weiteren apparativen Aufwand eingesetzt werden können und bei einer späteren Abwasserbehandlung der Lösungen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren leicht zu entsorgen sind.
20

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mindestens die Schritte a) und / oder b) in kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt werden. Geeignete Reaktortypen für eine kontinuierlicher Betriebsweise sind z. B. Kontirührkessel oder deren Kaskaden bzw. Strömungsrohre und Mikroreaktoren.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mindestens die Schritte a) und/oder b) in einem Mikroreaktor durchgeführt. "Mikroreaktor" im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet hierbei miniaturisierte, vorzugsweise kontinuierlich arbeitende Reaktoren, die unter anderem unter der Bezeichnung "Mikroreaktor", "Minireaktor", "Mikromischer" oder "Minimischer" bekannt sind. Beispiele sind T- und Y-Mischer sowie die Mikromischer verschiedenster Firmen (z. B. Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Siemens AG, CPC Cellular Process Chemistry Systems GmbH).
30

Mikroreaktoren sind deshalb von Vorteil, da bei der kontinuierlichen Produktion von Mikro- und Nanopartikeln über nasschemische und heterogene Fällungsverfahren ein Einsatz von Mischeinheiten erforderlich ist. Als Mischeinheiten können die oben erwähnten Mikroreaktoren sowie Dispergierdüsen beziehungsweise Düsenreaktoren eingesetzt werden. Beispiele für Düsenreaktoren sind der MicroJetReactor (Synthesechemie GmbH) und der Strahldispergator (Bayer Technology Services GmbH). Gegenüber Batchverfahren haben kontinuierlich arbeitende Verfahren den Vorteil, dass die Hochskalierung vom Labor- auf den Produktionsmaßstab durch das "numbering up"-Prinzip anstelle des "scaling up"-Prinzips vereinfacht wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass aufgrund der gut kontrollierbaren Produkteigenschaften eine Durchführung in einem Mikroreaktor möglich ist, ohne dass dieser im kontinuierlichen Betrieb verstopft.

Es ist bevorzugt, die Durchführung des heterogenen Fällungsverfahrens zur Herstellung der Metalloxid/Hydroxid-Partikel als Mikroverfahren in einem Kapillarsystem umfassend einen ersten Verweiler, einen zweiten Verweiler, einen Mikroreaktor, einen dritten Verweiler sowie ein Druckventil durchzuführen. Besonders bevorzugt werden dabei die Eduktlösungen, also die Metallsalzlösung und die Hydroxidionen enthaltenden Lösung, über Pumpen oder Hochdruckpumpen wie zum Beispiel HPLC-Pumpen mit einer konstanten Flussrate durch die Anlage beziehungsweise das Kapillarsystem gepumpt. Über das Druckventil nach einem Kühler wird die Flüssigkeit entspannt und über eine Austrittskapillare in einem Produktbehälter gesammelt.

Der Mikroreaktor ist zweckmäßigerweise ein Mischer mit einer Mischzeit von $\geq 0,01$ s bis ≤ 10 s, bevorzugt $\geq 0,05$ s bis ≤ 5 s, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ s bis $\leq 0,5$ s.

Als Verweiler sind Kapillaren geeignet mit einem Durchmesser von $\geq 0,05$ mm bis ≤ 20 mm, bevorzugt $\geq 0,1$ mm bis ≤ 10 mm, besonders bevorzugt $\geq 0,5$ mm bis ≤ 5 mm.

Die Länge der Verweiler liegt zweckmäßigerweise zwischen $\geq 0,05$ m bis ≤ 10 m, bevorzugt $\geq 0,08$ m bis ≤ 5 m, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ m bis $\leq 0,5$ m.

Die Temperatur der Reaktionsmischung im System liegt zweckmäßigerweise zwischen $\geq 0^\circ\text{C}$ bis $\leq 100^\circ\text{C}$, bevorzugt $\geq 5^\circ\text{C}$ bis $\leq 50^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 3^\circ\text{C}$ bis $\leq 30^\circ\text{C}$.

Die Flussraten der Eduktströme pro Mikroreaktoreinheit liegen zweckmäßigerweise zwischen $\geq 0,05$ ml/min bis ≤ 5000 ml/min, bevorzugt $\geq 0,1$ ml/min bis ≤ 250 ml/min, besonders bevorzugt ≥ 1 ml/min bis ≤ 100 ml/min.

Die Erfindung betrifft weiterhin Metallpartikel, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind. Diese Metallpartikel können beispielsweise hinsichtlich ihrer Partikelgrößen d_{50} -Werte von $\geq 0,01 \mu\text{m}$ bis $\leq 0,5 \mu\text{m}$, bevorzugt $\geq 0,02 \mu\text{m}$ bis $\leq 0,4 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $\geq 0,03 \mu\text{m}$ bis $\leq 0,3 \mu\text{m}$ aufweisen. Die im UV/Vis-Spektrum gemessene Form des Plasmonpeaks E_{m+100}/E_m kann Werte von $\geq 0,01$ bis $\leq 0,8$, bevorzugt $\geq 0,1$ bis $\leq 0,35$, besonders bevorzugt $\geq 0,15$ bis $\leq 0,25$ annehmen. Im Falle von Silberpartikeln lässt sich die gleiche Aussage für das Verhältnis E_{500}/E_m treffen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von Metallpartikeln, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, zur Herstellung von Katalysatoren, Beschichtungsmaterialien, funktionellen Schichten, transparenten leitfähigen Schichten, metallurgischen Erzeugnissen, elektronischen Erzeugnissen, Elektrokeramiken, optische Materialien, Biolabel, Tinten für Inkjet- und Siebdruckverfahren, leitfähigen Mikrostrukturen, Materialien zur fälschungssicheren Markierung, Kunststoffkomposite, antimikrobielle Materialien und/oder Wirkstoff-Formulierungen.

FIG. 1 stellt ein UV/Vis-Spektrum eines Silbernanosols aus Beispiel 2 dar. Die Extinktion ist als normierte Extinktion E_λ/E_{max} gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Man erkennt einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,22$. Das Peakmaximum tritt bei 412 nm auf.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele 1 bis 11 weiter erläutert.

Zur Partikelcharakterisierung wurden die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und die Partikelmorphologie mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM 20), dynamische Lichtstreuung (hydrodynamische Partikelgröße, Brookhaven BIC-90 Plus) und UV/Vis-Spektroskopie (Hewlett Packard Diode Array Spectrophotometer 8452 A) charakterisiert. Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird das Ergebnis als normierte Extinktion als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Die normierte Extinktion bei Wellenlänge λ entspricht E_λ/E_{max} .

Beispiel 1

Herstellung von Ag₂O-Keimen in einem Batchverfahren

Es wurden eine 54 millimolare Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l AgNO₃) als Edukt 1 und eine 54 millimolare Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 10 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Lösemittel wurde demineralisiertes Wasser (aufbereitet mit Milli-Qplus, QPAK®2, Millipore Corporation) eingesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Polyvinylpyrrolidon PVP K15 (Fluka Chemie GmbH) eingesetzt. In einem Glasbecher wurden bei Raumtemperatur 250 ml des Eduktes 1 vorgelegt. Unter fortwährendem Rühren wurden 250 ml des Eduktes 2 über eine Dauer von 10 s gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Das äquivalente Verhältnis von der Base zum Silbersalz in der Eduktmischung beträgt somit 1,0. Der Ansatz wurde dann noch 10 min. nachgerührt. Man erhielt ein grau-schwarz gefärbtes kolloid-chemisch stabiles Ag₂O-Nanosol.

Beispiel 2

Reduktion der Ag₂O-Keime zu metallischen Silberpartikeln in einem Batchverfahren

Die in Beispiel 1 hergestellten 500 ml des Ag₂O-Nanosols wurden unter fortwährendem Rühren bei Raumtemperatur mit 25 ml einer 2,33 molaren wässrigen Formaldehydlösung (70 g/l) versetzt, 30 min bei 60 °C gelagert und abgekühlt. Man erhielt ein kolloid-chemisch stabiles Sol mit metallischen Silbernanopartikeln. Anschließend wurden die Partikel mittels Zentrifugation (60 min bei 30000 U/min, Avanti J 30i, Rotor JA 30.50, Beckman Coulter GmbH) isoliert und durch Eintrag von Ultraschall (Branson Digital Sonifier) in demineralisiertem Wasser redispersiert. Ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 0,92 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,4 wurde erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels Elektronenmikroskopie ergab Partikel mit einem Durchmesser zwischen 10 und 50 nm.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab kristalline Ag-Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 46 nm.

Das Silbernanosol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum ist in Fig. 1 dargestellt. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten und relativ schmalen Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,22$. Das Peakmaximum tritt bei 412 nm auf.

Beispiel 3

Herstellung und Reduzierung von Ag_2O -Keimen zu Silbernanopartikeln analog zu Beispielen 1 und 2.

Es wurden eine 300 millimolare wässrige Lösung von Silbernitrat (51,0 g/l AgNO_3) als Edukt 1 und eine 300 millimolare wässrige Lösung von NaOH (12,0 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 40 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Polyvinylpyrrolidon PVP K15 (Fluka Chemie GmbH) eingesetzt. Das Waschverfahren der Partikel (mittels Zentrifugation und Redispergierung in demineralisiertem Wasser) analog Beispiel 2 wurde einmal durchgeführt.

10 Das einmalig gewaschene Silbersol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten und relativ schmalen Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,22$. Das Peakmaximum tritt bei 400 nm auf.

Anschließend wurde analog Beispiel 2 das Silbersol zwei weitere Male gewaschen. Ein kolloidchemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 9,7 Gew.-% wurde erhalten.

15 Die Untersuchung der Partikelgröße dieses Nanosols mittels dynamischer Lichtstreuung ergab Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 78 nm.

Die UV/Vis-Untersuchung ergab einen ausgeprägten und relativ schmalen Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,09$. Das Peakmaximum tritt wieder bei 400 nm auf.

Beispiel 4

20 Herstellung und Reduzierung von Ag_2O -Keimen zu Silbernanopartikeln analog zu Beispielen 1 und 2.

Es wurden eine 54 millimolare wässrige Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l AgNO_3) als Edukt 1 und eine 54 millimolare wässrige Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 10 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Polyvinylpyrrolidon PVP K90 (Fluka Chemie GmbH) eingesetzt. Analog zu Beispielen 1 und 2 wurde ein kolloidchemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 1,5 Gew.-% erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 135 nm.

Das Silbernanosol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten und relativ schmalen Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,24$. Das Peakmaximum tritt bei 422 nm auf.

Beispiel 5

- 5 Herstellung und Reduzierung von Ag_2O -Keimen zu Silbernanopartikeln analog zu Beispielen 1 und 2.

Es wurden eine 54 millimolare wässrige Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l $AgNO_3$) als Edukt 1 und eine 54 millimolare wässrige Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 10 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Baypure DS 100 fest
10 (Lanxess) eingesetzt. Analog zu Beispiel 1 wurde ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 0,9 Gew.-% erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 62 nm.

Die UV/Vis-Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,67$. Das Peak-
15 maximum tritt bei 420 nm auf.

Beispiel 6

Herstellung und Reduzierung von Ag_2O -Keimen zu Silbernanopartikeln analog zu Beispielen 1 und 2.

Es wurden eine 54 millimolare wässrige Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l $AgNO_3$) als Edukt 1 und
20 eine 54 millimolare wässrige Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 1,0 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Tamol NH 7519 (BASF AG) eingesetzt. Analog zu Beispiel 1 wurde ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 1,2 Gew.-% erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab Partikel mit einem
25 effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 65 nm.

Die UV/Vis-Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,67$. Das Peak-
maximum tritt bei 420 nm auf.

Beispiel 7

Herstellung und Reduzierung von Ag₂O-Keimen zu Silbernanopartikeln analog zu Beispielen 1 und 2.

5 Es wurden eine 54 millimolare wässrige Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l AgNO₃) als Edukt 1 und eine 54 millimolare wässrige Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 10 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Polyvinylpyrrolidon PVP K15 (Fluka Chemie GmbH) eingesetzt. Analog zu Beispiel 1 wurden die Ag₂O-Keime hergestellt.

10 Unter fortwährendem Rühren wurden 500 ml des Ag₂O-Nanosols bei Raumtemperatur mit 25 ml einer 5,43 molaren wässrigen Glycerinlösung (500 g/l) versetzt, 30 min bei 60°C gelagert und abgekühlt. Man erhielt ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 0,7 Gew.-%.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 78 nm.

15 Das Silbernanosol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,35$. Das Peakmaximum tritt bei 402 nm auf.

Beispiel 8

Es wurden Ag₂O-Keime in einem Mikroreaktor kontinuierlich hergestellt.

20 Die Zuführkapillare bzw. erster Verweiler und zweiter Verweiler zu dem Mischer sowie der dritte Verweiler (nach dem Mischer) umfassen Kapillarröhren mit einem inneren Durchmesser von 2,25 mm. Die ersten, zweiten und dritten Verweiler haben eine Länge von jeweils 30 cm. Als Mischer wurde ein Multilamellenmischer (Kamm-Mischer, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) eingesetzt. Die ersten, zweiten und dritten Verweiler sowie der Mischer wurden durch Eintauchen in ein Wasserbad bei 10 °C temperiert.

25 Es wurden eine 54 millimolare Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l AgNO₃) als Edukt 1 und eine 54 millimolare Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 10 g/l als Edukt 2 angesetzt. Als Lösemittel wurde demineralisiertes Wasser (aufbereitet mit Milli-Qplus, QPAK® 2, Millipore Corporation) eingesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde das Polyvinylpyrrolidon PVP K15 (Fluka Chemie GmbH) eingesetzt.

Über Hochdruck-HPLC-Pumpen mit Drucksensoren (Shimadzu LC-7 A) wurden beide Edukte aus Eduktbehältern bei Raumtemperatur mit einer konstanten Flussrate von jeweils 3 ml/min durch die Anlage gepumpt. Der Druck in der Anlage wurde durch Regelung des Druckventils (Überströmer-ventil R3A, Nupro Company) auf 20 bar eingestellt.

- 5 Man erhielt ein grau-schwarz gefärbtes kolloid-chemisch stabiles Ag_2O -Nanosol ohne signifikante Sedimentation.

Beispiel 9

Reduktion der Ag_2O -Keime aus Beispiel 8 zu metallischen Silbernanopartikeln.

- 10 Unter fortwährendem Rühren wurden 200 ml des in Beispiel 8 hergestellten Ag_2O -Nanosols bei Raumtemperatur mit 50 ml einer 2,33 molaren wässrigen Formaldehydlösung (70 g/l) versetzt, 30 min bei 60°C gelagert und abgekühlt. Man erhielt ein Sol mit metallischen Silbernanopartikeln, das über Dialyse (Dialyseschlauch ZelluTrans Roth 25,0V, Carl Roth GmbH & Co.) gegen demineralisiertes Wasser aufbereitet wurde. Ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem Feststoffgehalt von 0,21 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von kleiner als 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wurde erhalten.

- 15 Die Untersuchung der Partikelgröße mittels Elektronenmikroskopie ergab kristalline Ag-Partikel mit einem Durchmesser von unter 10 nm.

Das Silbernanosol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,05$. Das Peakmaximum tritt bei 406 nm auf.

Beispiel 10

- 20 Reduktion der Ag_2O -Keime zu metallischen Silberpartikeln in einem Batchverfahren in Anwesenheit von Fe(II)SO_4 .

- Die in Beispiel 1 hergestellten 500 ml des Ag_2O -Nanosols wurden unter fortwährendem Rühren mit 50 ml einer 1,0 millimolaren wässrigen und Sauerstoff-freien Lösung von Fe(II)SO_4 und anschließend mit 25 ml einer 2,33 molaren wässrigen Formaldehydlösung (70 g/l) versetzt, 30 min
25 bei 60°C gelagert und abgekühlt. Man erhielt ein kolloid-chemisch stabiles Sol mit metallischen Silbernanopartikeln. Das Waschverfahren der Partikel (mittels Zentrifugieren und Redispergieren in demineralisiertem Wasser) analog zu Beispiel 2 wurde dreimal durchgeführt. Ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem pH-Wert von 7,7 wurde erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels Elektronenmikroskopie ergab Partikel mit einem Durchmesser zwischen 15 und 60 nm mit einem deutlich reduzierten Feinanteil im Vergleich zu der Probe ohne Fe(II)SO₄ aus Beispiel 2.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels Elektronenmikroskopie ergab kristalline Ag-Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 84 nm.

Das Silbernanosol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,35$. Das Peakmaximum tritt bei 414 nm auf.

Beispiel 11

Reduktion der Ag₂O-Keime zu metallischen Silbernanopartikeln in einem Batchverfahren bei einem pH-Wert von 3.

Die in Beispiel 1 hergestellten 500 ml des Ag₂O-Nanosols wurden unter fortwährendem Rühren mit einer 0,1 molaren Salpetersäurelösung auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt. Anschließend wurde das Sol unter fortwährendem Rühren mit 25 ml einer 2,33 molaren wässrigen Formaldehydlösung (70 g/l) versetzt, 30 min bei 60°C gelagert und abgekühlt. Man erhielt ein kolloid-chemisch stabiles Sol mit metallischen Silbernanopartikeln. Das Waschverfahren der Partikel (mittels Zentrifugieren und Redispergieren in demineralisiertem Wasser) analog zu Beispiel 2 wurde einmal durchgeführt. Ein kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol mit einem pH-Wert von 4,1 wurde erhalten.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels Elektronenmikroskopie ergab kristalline Ag-Partikel mit einem Durchmesser zwischen 15 und 30 nm.

Die Untersuchung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab Partikel mit einem effektiven hydrodynamischen Durchmesser von 34 nm.

Das Silbernanosol wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung ergab einen ausgeprägten Plasmonpeak mit $E_{500}/E_m = 0,12$. Das Peakmaximum tritt bei 414 nm auf.

Beispiel 12

Kontinuierliche Herstellung und Reduktion von Ag₂O-Keimen zu Silbernanopartikeln analog Beispiel 1 und 2

Es wurden Ag-Partikel nach dem in Abbildung 2 schematisch dargestellten Verfahren kontinuierlich hergestellt.

Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung der Vorrichtung zur Durchführung der kontinuierlichen Variante des Verfahrens ohne sich darauf zu begrenzen.

Bezugzeichen Abbildung 2:

- 5 1. Verweiler
- 2. Verweiler
- 3. Mischer (Fällung Silberoxid)
- 4. Verweiler
- 5. Verweiler
- 10 6. Mischer (Reduktion Silberoxid zu Silber)
- 7. Verweiler
- 8. Druckventil
- 9. Austrittkapillare
- 10. Produktbehälter

15

Die Zufuhrkapillare bzw. Verweiler (1) und (2) zu dem Mischer (3) sowie die Zufuhrkapillare bzw. Verweiler (4) und (5) zu dem Mischer (6), der Verweiler (7) bestehen aus Kapillarröhren mit einem inneren Durchmesser von 2,25 mm. Die Verweiler (1), (2), (4) und (5) haben eine Länge von jeweils 30 cm. Als Mischer wurde sowohl in der Fällungs- als auch der Reduktionsstufe ein

20 Multilamellenmischer (Kammischer, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) eingesetzt. Die Verweiler (1, 2, 4, 5 und 7) sowie die Mischer (3) und (6) wurden durch Eintauchen von (3) und (6) in ein Wasserbad bei 10 °C temperiert.

Es wurden eine 54 millimolare Lösung von Silbernitrat (9,17 g/l AgNO₃) als Edukt 1 und eine 54 millimolare Lösung von NaOH (2,14 g/l) mit einer Dispergierhilfsmittelkonzentration von 10 g/l

25 als Edukt 2 angesetzt. Edukt 3 bestand aus einer 1350 millimolaren Lösung von Formaldehyd (40,5 g/l). Als Lösemittel wurde demineralisiertes Wasser (aufbereitet mit Milli-Qplus, QPAK®2, Millipore Corporation) eingesetzt. Als Dispergierhilfsmittel wurde Polyvinylpyrrolidon PVP K15 (Fluka Chemie GmbH) eingesetzt.

Über Hochdruck-HPLC-Pumpen mit Drucksensoren (Shimadzu LC-7 A) wurden beide Edukte aus

30 Eduktbehältern bei Raumtemperatur mit einer konstanten Flußrate von jeweils 3 ml/min durch die

Anlage gepumpt. Der Druck in der Anlage wurde durch Regelung des Druckventils (Überströmerventil R3A, Nupro Company) auf 20 bar eingestellt.

Man erhielt ein braun gefärbtes kolloid-chemisch stabiles Ag-Nanosol ohne signifikante Sedimentation.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallpartikelsolen mit einem Metallpartikelgehalt von ≥ 1 g/l, umfassend die Schritte
 - a) Reaktion einer Metallsalzlösung mit einer Hydroxidionen enthaltenden Lösung
 - 5 b) Reaktion der aus Schritt a) erhaltenen Lösung mit einem Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Lösungen in Schritt a) ein Dispergierhilfsmittel umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Dispergierhilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Alkoxylate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide, Alkylpolyglukoside, Alkylphenole, Arylalkylphenole, wasserlösliche Homopolymere, statistische Copolymere, Blockcopolymere, Pfropfpolymere, Polyethylenoxide, Polyvinylalkohole, Copolymere aus Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetaten, Polyvinylpyrrolidone, Cellulose, Stärke, Gelatine, Gelatinederivate, Aminosäurepolymere, Polylysin, Polyasparaginsäure, Polyacrylate, Polyethylensulfonate, Polystyrolsulfonate, Polymethacrylate, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, Naphthalinsulfonate, Ligninsulfonate, Copolymerisate acrylischer Monomere, Polyethylenimine, Polyvinylamine, Polyallylamine, Poly(2-vinylpyridine) und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid.
- 10 15 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, wobei das Dispergierhilfsmittel in mindestens einer Eduktlösung in einer Konzentration von $\geq 0,1$ g/l bis ≤ 100 g/l, bevorzugt ≥ 1 g/l bis ≤ 60 g/l, besonders bevorzugt ≥ 5 g/l bis ≤ 40 g/l vorliegt.
- 20 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Metallsalzlösung Ionen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Zink und/oder Cadmium.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Metallionen in der Metallsalzlösung in einer Konzentration von $\geq 0,001$ Mol/l bis ≤ 2 Mol/l, bevorzugt $\geq 0,01$ Mol/l bis ≤ 1 Mol/l, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ Mol/l bis $\leq 0,5$ Mol/l vorliegen.
- 25 30 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Hydroxidionen enthaltende Lösung erhältlich ist aus der Reaktion von Basen ausgewählt aus der Gruppe umfassend LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, aliphatische Amine, aromatische Amine, Alkalimetallamide und/oder Alkoxide.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, wobei das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyalkohole, Aminophenole, Aminoalkohole, Aldehyde, Zucker, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Triethanolamin, Hydrochinon, Natriumdithionit, Hydroxymethansulfinsäure, Natriumdisulfit, Formamidinsulfinsäure, schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin, Ethylendiamin, Tetramethylethylen-
5 säure, Diamin, Hydroxylaminsulfat, Natriumborhydrid, Formaldehyd, Alkohole, Ethanol, *n*-Propanol, *iso*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sec*-Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykoldiacetat, Glycerin und/oder Dimethylaminoethanol.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, wobei mindestens die Schritte a) und/oder b) in einem
10 Mikroreaktor durchgeführt werden.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, wobei mindestens die Schritte a) und/oder b) in kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt werden.
10. Metallpartikel, herstellbar durch ein Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9.
11. Metallpartikel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallpartikel eine
15 Partikelgrößen d_{50} -Werte von $\geq 0,01 \mu\text{m}$ bis $\leq 0,5 \mu\text{m}$ aufweisen.
12. Verwendung von Metallpartikeln nach Anspruch 11 zur Herstellung von Katalysatoren, Beschichtungsmaterialien, funktionellen Schichten, transparenten leitfähigen Schichten, metallurgischen Erzeugnissen, elektronischen Erzeugnissen, Elektrokeramiken, optische
20 Materialien, Biolabel, Tinten für Inkjet- und Siebdruckverfahren, leitfähigen Mikrostrukturen, Materialien zur fälschungssicheren Markierung, Kunststoffkomposite, antimikrobielle Materialien und/oder Wirkstoff-Formulierungen.

FIG. 1

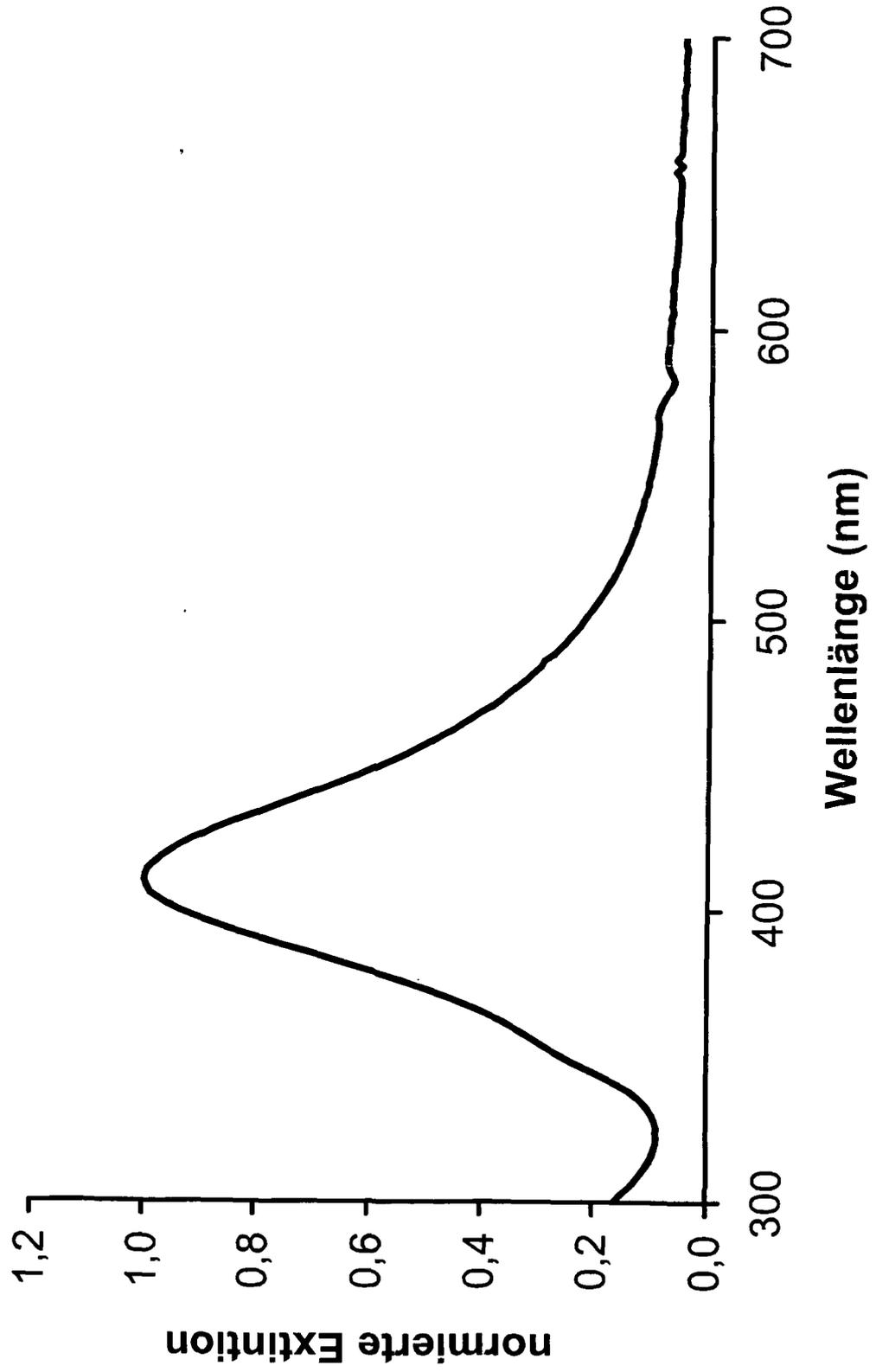
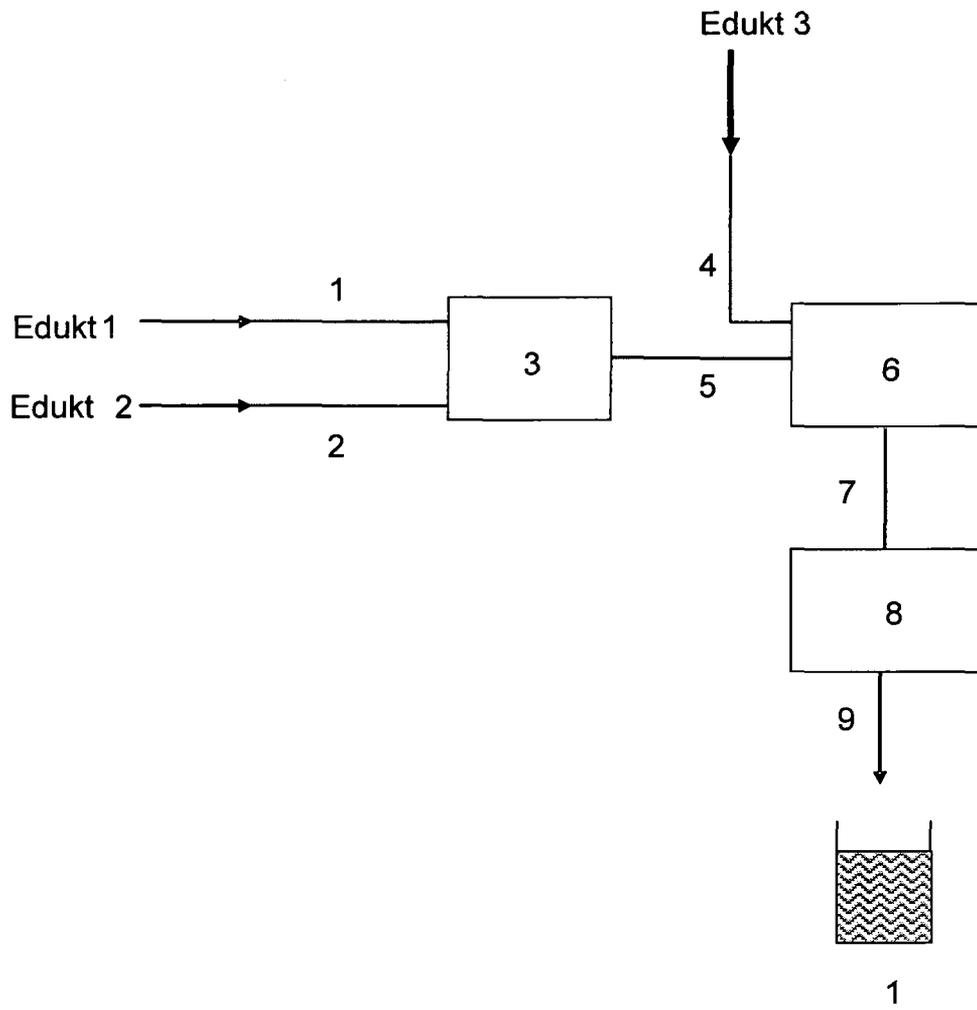


Fig. 2:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J13/00

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)
B01J

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 practical, 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	US 2 902 400 A (VACLAV MOUDRY ZDENEK ET AL) 1 September 1959 (1959-09-01) column 2, line 40 - line 58 -----	1-11
X	US 2 806 798 A (CLAY WEAVER) 17 September 1957 (1957-09-17) column 1, line 15 - line 21 column 4, line 35 - line 40 -----	10-12
X	US 3 615 789 A (SCHALLER HEINRICH) 26 October 1971 (1971-10-26) column 3, line 1 - line 3 column 3, line 20 - line 28 -----	1-12
A	US 4 652 311 A (GULLA MICHAEL [US] ET AL) 24 March 1987 (1987-03-24) example 1 -----	1-12
	-/--	

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 document 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

16 July 2007

Date of mailing of the international search report

23/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarallo, Anthony

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003258

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 201 223 A (BOHUSLAV CUHRA ET AL) 17 August 1965 (1965-08-17) the whole document -----	1-11
A	EP 1 084 746 A (YOKOHAMA TOWN SERVICE CO LTD [JP]) 21 March 2001 (2001-03-21) page 4, line 35 - page 5, line 15 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/003258

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2902400	A	01-09-1959	NONE	
US 2806798	A	17-09-1957	GB 739851 A	02-11-1955
US 3615789	A	26-10-1971	AT 274751 B	25-09-1969
			BE 700589 A	27-12-1967
			CH 467475 A	15-01-1969
			DE 1547661 A1	20-11-1969
			FR 1605075 A	12-01-1973
			GB 1152506 A	21-05-1969
			NL 6708943 A	29-12-1967
US 4652311	A	24-03-1987	NONE	
US 3201223	A	17-08-1965	AT 244217 B	27-12-1965
			CH 434588 A	30-04-1967
			DE 1185821 B	21-01-1965
			GB 1066799 A	26-04-1967
EP 1084746	A	21-03-2001	CN 1307928 A	15-08-2001
			JP 2001079382 A	27-03-2001
			KR 20010070070 A	25-07-2001
			TW 496801 B	01-08-2002
			US 6455594 B1	24-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003258

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J13/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J

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	US 2 902 400 A (VACLAV MOUDRY ZDENEK ET AL) 1. September 1959 (1959-09-01) Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 58 -----	1-11
X	US 2 806 798 A (CLAY WEAVER) 17. September 1957 (1957-09-17) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 21 Spalte 4, Zeile 35 - Zeile 40 -----	10-12
X	US 3 615 789 A (SCHALLER HEINRICH) 26. Oktober 1971 (1971-10-26) Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 3 Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 28 -----	1-12
A	US 4 652 311 A (GULLA MICHAEL [US] ET AL) 24. März 1987 (1987-03-24) Beispiel 1 ----- -/--	1-12

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

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Juli 2007	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/07/2007
---	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Tarallo, Anthony
---	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 201 223 A (BOHUSLAV CUHRA ET AL) 17. August 1965 (1965-08-17) das ganze Dokument	1-11
A	EP 1 084 746 A (YOKOHAMA TOWN SERVICE CO LTD [JP]) 21. März 2001 (2001-03-21) Seite 4, Zeile 35 - Seite 5, Zeile 15	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/003258

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2902400	A	01-09-1959	KEINE		
US 2806798	A	17-09-1957	GB	739851 A	02-11-1955
US 3615789	A	26-10-1971	AT	274751 B	25-09-1969
			BE	700589 A	27-12-1967
			CH	467475 A	15-01-1969
			DE	1547661 A1	20-11-1969
			FR	1605075 A	12-01-1973
			GB	1152506 A	21-05-1969
			NL	6708943 A	29-12-1967
US 4652311	A	24-03-1987	KEINE		
US 3201223	A	17-08-1965	AT	244217 B	27-12-1965
			CH	434588 A	30-04-1967
			DE	1185821 B	21-01-1965
			GB	1066799 A	26-04-1967
EP 1084746	A	21-03-2001	CN	1307928 A	15-08-2001
			JP	2001079382 A	27-03-2001
			KR	20010070070 A	25-07-2001
			TW	496801 B	01-08-2002
			US	6455594 B1	24-09-2002