



(11) **EP 2 369 598 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.09.2011 Patentblatt 2011/39

(51) Int Cl.:
H01B 1/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11157252.5**

(22) Anmeldetag: **08.03.2011**

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

(30) Priorität: **12.03.2010 EP 10002605**

(71) Anmelder: **Bayer MaterialScience AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Rudhardt, Daniel**
50827 Köln (DE)
• **Eiden, Stefanie**
51371 Leverkusen (DE)
• **Storch, Dirk**
51063 Köln (DE)
• **Schädlich, Elsa Karoline**
04103 Leipzig (DE)
• **Sommerfeld, Sven**
58332 Schwelm (DE)

(54) **Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen mit Dispersion mit elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikeln**

(57) **Die vorliegende Erfindung betrifft ein** Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen mit Dispersion mit elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikeln, für dieses Verfahren besonders ge-

eignete Dispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

EP 2 369 598 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen mit Dispersion mit elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikeln, für dieses Verfahren besonders geeignete Dispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Xia et al. beschreibt in Adv. Mater., 2003, 15, No.9, 695 - 699 die Herstellung von stabilen wässrigen Dispersionen von Silber-Nanopartikeln mit Poly(vinyl-pyrrolidon) (PVP) und Natriumcitrat als Stabilisatoren. Xia erhält so monodisperse Dispersionen mit Silber-Nanopartikeln mit Partikelgrößen unterhalb von 10 nm und enger Partikelgrößenverteilung. Die Verwendung von PVP als polymerem Stabilisator führt dabei zu sterischer Stabilisierung der Nanopartikel gegen Aggregation. Solche sterischen polymeren Dispersionsstabilisatoren haben jedoch den Nachteil, dass sie in den erhaltenen leitfähigen Beschichtungen durch die Oberflächenbelegung der Silberpartikel den direkten Kontakt der Partikel zueinander und damit die Leitfähigkeit der Beschichtung verringern. Laut Xia gelingt es nicht, solche stabilen monodispersen Dispersionen ohne den Einsatz von PVP zu erhalten.

[0003] EP 1 493 780 A1 beschreibt die Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen mit einer flüssigen leitfähigen Zusammensetzung aus einem Binder und Silberpartikeln, wobei vorgenannte silberhaltige Silberpartikel Silberoxidpartikel, Silbercarbonatpartikel oder Silberacetatpartikel sein können, welche jeweils eine Größe von 10 nm bis 10 µm aufweisen können. Der Binder ist eine polyvalente Phenolverbindung oder einer von verschiedenen Harzen, d.h. in jedem Fall eine polymere Komponente. Gemäß der EP 1 493 780 A1 wird aus dieser Zusammensetzung nach Aufbringen auf eine Oberfläche unter Erhitzen eine leitfähige Schicht erhalten, wobei das Erhitzen bevorzugt bei Temperaturen von 140°C bis 200°C auszuführen ist. Die gemäß der EP 1 493 780 A1 beschriebenen leitfähigen Zusammensetzungen sind Dispersionen in einem Dispersionsmittel, ausgewählt aus Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Propanol, Isophoronen, Terpeneolen, Triethylenglykolmonobutylethern und Ethylenglykol-Monobutylether-Acetat. Hierbei wird in der EP 1 493 780 A1 noch einmal darauf hingewiesen, dass die silberhaltigen Partikel im Dispersionsmittel bevorzugt durch Zugabe von Dispersionsstabilisatoren wie Hydroxypropylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol vor einer Aggregation zu schützen sind. Auch diese Dispersionsstabilisatoren sind polymere Komponenten. Die silberhaltigen Partikel werden demnach im Dispersionsmittel stets sterisch durch die vorgenannten Dispersionsstabilisatoren oder den Binder als Dispersionsstabilisator gegen eine Aggregation stabilisiert. Solche polymeren sterisch wirkenden Dispersionsstabilisatoren haben - wie bereits oben erwähnt - jedoch den Nachteil, dass sie in den erhaltenen leitfähigen Beschichtungen durch die Oberflächenbelegung der Silberpartikel den direkten Kontakt der Partikel zueinander und damit die Leitfähigkeit der Beschichtung verringern. Die in 1 493 780 A1 als Dispersionsmittel eingesetzten organischen Lösungsmittel beschleunigen zwar die Trocknungszeit bzw. verringern die Trocknungstemperaturen der mit diesen aufgetragenen Beschichtungen, so dass damit auch temperatursensible Kunststoffoberflächen beschichtet werden können, jedoch lösen solche organischen Dispersionsmittel die Oberfläche von Kunststoffsubstraten an bzw. können in diese eindiffundieren, was zum Quellen bzw. zur Beschädigung der Substratoberfläche und etwaig darunterliegender Schichten führen kann.

[0004] US 2009/104437 A1 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mit leitfähigen Beschichtungen mittels elektrostatischem Self-Assembling. Die Beschichtung erfolgt jedoch mit einem aufwändigen zeitintensiven mehrstufigen Tauchprozess..

[0005] WO 03/038002 A1 offenbart eine Tintenstrahldruckerzusammensetzung erhalten durch die Reduktion von Silbernitrat mit Borhydrid oder Citrat. Allerdings ist die Zusammensetzung nicht stabil und eignet sich entsprechend nicht für die Herstellung von Oberflächenbeschichtungen

[0006] Auch WO 2009/044389 A2, WO 2005/079353 A2, JOURNAL OF Materials CHEMISTRY, Bd. 17, 2007, Seiten 2459-2464, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 86; Nr. 17, Seiten 3391-3395 und JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 103, Seiten 9533-9539 offenbaren Silbernanopartikel, stabilisiert mit Citraten und Dispersionen dieser Silbernanopartikel. Jedoch läßt sich auch in keinem dieser Dokumente ein Hinweis darauf entnehmen, wie mittels solcher Dispersionen in einfacher und substratschonender Weise leitfähige Oberflächenbeschichtungen hergestellt werden können.

[0007] Es bestand demnach weiterhin Bedarf an einem Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mit leitfähigen Beschichtungen unter Einsatz von Dispersionen enthaltend Silbernanopartikel, bei dem zwar kurze Trocknungs- und Sinterzeiten und/oder niedrige Trocknungs- und Sintertemperaturen zum Einsatz kommen können, so dass auch temperaturempfindliche Kunststoffoberflächen beschichtet werden können, bei dem aber keine Beschädigung solcher Oberflächen durch das verwendete Dispersionsmittel zu befürchten ist, wobei auch bei diesem Verfahren eine vorzeitige Aggregation und damit Ausflockung der Silbernanopartikel in den eingesetzten Dispersionen durch geeignete Stabilisierung zu verhindern ist.

[0008] Ausgehend vom Stand der Technik bestand also die Aufgabe darin, ein solches Verfahren und hierfür geeignete Dispersionen aufzufinden. Die vorgenannte, nachteilige Verknüpfung von verbesserter Stabilisierung gegen Aggregation mit der Verminderung der Leitfähigkeit der aus den Dispersionen hergestellten Oberflächenbeschichtungen sollte dabei vermieden werden. In bevorzugten Ausführungsformen sollte zudem die Möglichkeit der Anwendung diese Verfahrens

für die Beschichtung von Kunststoffoberflächen durch kurze Trocknungs- und Sinterzeiten und/oder niedrige Trocknungs- und Sintertemperaturen nicht mit dem Risiko der Beschädigung der Oberflächen einhergehen.

[0009] Es wurde überraschend gefunden, dass ein Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen, bei dem eine Dispersion enthaltend wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel und elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel, wobei die Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen, auf eine Oberfläche aufgetragen wird und die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf wenigstens eine Temperatur im Bereich von 50°C unterhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels bis 150°C oberhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels der Dispersion gebracht wird, die vorstehend genannte Aufgabe löst.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren kommt dabei ohne sterische, gegebenenfalls polymere Dispersionsstabilisatoren aus und es besteht die Möglichkeit, bei Verwendung von Kunststoffsubstraten hohe Trocknungs- und Sintertemperaturen, bei denen das zu beschichtende Substrat beschädigt werden kann, zu vermeiden.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersion enthaltend

- wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel und
- elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,

wobei die elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen,

[0012] auf eine Oberfläche aufgetragen wird und die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf wenigstens eine Temperatur im Bereich von 50°C unterhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels bis 150°C oberhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels der Dispersion gebracht wird.

[0013] Bei dem oder den flüssigen Dispersionsmittel(n) handelt es sich bevorzugt um Wasser oder Mischungen enthaltend Wasser und organische, vorzugsweise wasserlösliche organische Lösungsmittel. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem oder den flüssigen Dispersionsmittel(n) um Wasser oder Mischungen aus Wasser mit Alkoholen, Aldehyden und/oder Ketonen, besonders bevorzugt um Wasser oder Mischungen aus Wasser mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol oder Ethylenglykol, Aldehyden mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Formaldehyd, und/oder Ketonen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Aceton oder Methylethylketon. Ganz besonders bevorzugtes Dispersionsmittel ist Wasser.

[0014] Unter Silbernanopartikeln im Rahmen der Erfindung sind solche mit einem d_{50} -Wert von weniger als 100 nm, bevorzugt weniger als 80 nm, besonders bevorzugt weniger als 60 nm gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung zu verstehen. Für die Messung mittels dynamischer Lichtstreuung eignet sich beispielsweise ein ZetaPlus Zeta Potential Analyzer der Fa. Brookhaven Instrument Corporation.

[0015] Eine Dispersion im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet eine Flüssigkeit umfassend diese Silbernanopartikel. Bevorzugt sind die Silbernanopartikel in der Dispersion in einer Menge von 0.1 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten.

[0016] Zur elektrostatischen Stabilisierung der Silbernanopartikel wird bei der Herstellung der Dispersionen wenigstens ein elektrostatischer Dispersionsstabilisator zugegeben. Unter einem elektrostatischen Dispersionsstabilisator im Sinne der Erfindung ist ein solcher zu verstehen, durch dessen Anwesenheit die Silbernanopartikel mit abstoßenden Kräften versehen werden und auf Basis dieser abstoßenden Kräfte nicht mehr zu einer Aggregation neigen. Es herrschen folglich durch die Anwesenheit und Wirkung des elektrostatischen Dispersionsstabilisators zwischen den Silbernanopartikeln abstoßende elektrostatische Kräfte, die den auf die Aggregation der Silbernanopartikel hin wirkenden van-der-Waals Kräften entgegenwirken.

[0017] Der elektrostatische Dispersionsstabilisator ist in den erfindungsgemäßen Dispersionen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Silbers der Silbernanopartikel in der Dispersion, enthalten.

[0018] Bei dem oder den elektrostatischen Dispersionsstabilisator(en) handelt es sich bevorzugt um Carbonsäuren mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen, Salzen solcher Carbonsäuren oder Sulfaten oder Phosphaten. Bevorzugte elektrostatische Dispersionsstabilisatoren sind Di- oder Tri-Carbonsäuren mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen oder deren Salze. Bei Einsatz der Di- oder Tri-Carbonsäuren können diese zur Einstellung des pH-Wertes zusammen mit Aminen eingesetzt werden. Als geeignete Amine kommen Monoalkyl-, Dialkyl- oder Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, in Frage. Bei den Salzen kann es sich bevorzugt um die Alkali- oder Ammoniumsalze, vorzugsweise um die Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, wie z.B. Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetrapropylammoniumsalze handeln. **Besonders bevorzugte elektrostatische** Dispersionsstabilisatoren sind Zitronensäure oder Citrate, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumcitrat. Ganz besonders bevorzugt wird Citrat, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium- oder

Tetramethylammoniumcitrat, als elektrostatischer Dispersionsstabilisator eingesetzt. In der wässrigen Dispersion liegen die salzartigen elektrostatischen Dispersionsstabilisatoren weitestgehend in ihre Ionen dissoziiert vor, wobei die jeweiligen Anionen die elektrostatische Stabilisierung bewirken. Ein etwaig vorhandener Überschuss des oder der elektrostatischen Dispersionsstabilisatoren wird bevorzugt vor dem Auftragen der Dispersion auf die Oberfläche entfernt. Hierzu

eignen sich bekannte Reinigungsverfahren, wie beispielsweise Diafiltration, Umkehrosmose und Membranfiltration. **[0019]** Die vorgenannten elektrostatischen Dispersionsstabilisatoren sind gegenüber polymeren rein durch Oberflächenbelegung sterisch stabilisierenden Dispersionsstabilisatoren, wie z.B. PVP, vorteilhaft, weil diese die Ausbildung des genannten Zeta-Potentials der Silbernanopartikel in der Dispersion fördern, zugleich aber keine oder nur eine vernachlässigbar kleine sterische Hinderung der Silbernanopartikel in der später aus der Dispersion erhaltenen leitfähigen Oberflächenbeschichtung zur Folge haben.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Dispersion daher weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% sterisch stabilisierende Dispersionsstabilisatoren, insbesondere polymere sterisch stabilisierende Dispersionsstabilisatoren, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Dispersion keine sterisch stabilisierende Dispersionsstabilisatoren, insbesondere polymere sterisch stabilisierende Dispersionsstabilisatoren. Dabei sind unter sterisch stabilisierenden Dispersionsstabilisatoren vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe Alkoxylate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide, Alkylpolyglukoside, Alkylphenole, Arylalkylphenole, und darüber hinaus unter polymeren sterisch stabilisierenden Dispersionsstabilisatoren solche ausgewählt aus der Gruppe wasserlösliche Homopolymere, wasserlösliche statistische Copolymere, wasserlösliche Blockcopolymere, wasserlösliche Pfpolymeren, insbesondere 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), Block-Copolyether, Block-Copolyether mit Polystyrolblöcken und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid zu verstehen.

[0021] Dadurch, dass die Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen, wird die Stabilisierung der Silbernanopartikel in der Dispersion gegen Aggregation erstmalig nicht durch eine sterische Hinderung erzielt, sondern die Silbernanopartikel neigen auf Basis abstoßender Kräfte nicht mehr zu einer Aggregation. Es herrschen folglich zwischen den Silbernanopartikeln abstoßende elektrostatische Kräfte, die den auf die Aggregation der Silbernanopartikel hin wirkenden van-der-Waals Kräften entgegenwirken.

[0022] Bevorzugt weisen die Silbernanopartikel der Dispersion ein Zeta-Potential im Bereich von -25 bis - 50 mV in vorstehendem Dispersionsmittel mit elektrostatischem Dispersionsstabilisator bei einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 auf, ganz besonders bevorzugt ein Zeta-Potential im Bereich von - 28 bis -45 mV in vorstehendem Dispersionsmittel mit elektrostatischem Dispersionsstabilisator bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 10,0 auf.

[0023] Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt mittels einer pH-Elektrode, vorzugsweise in Form einer Glaselektrode in der Ausführung als Einstabmesskette, bei 20°C.

[0024] Die Messung des Zeta-Potentials erfolgt mittels Elektrophorese. Hierzu eignen sich unterschiedliche dem Fachmann bekannte Geräte, wie z.B. solche der Serie ZetaPlus oder ZetaPALS der Firma Brookhaven Instruments Corporation. Die Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit von Teilchen erfolgt dabei mittels elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS). Das von den im elektrischen Feld bewegten Partikeln gestreute Licht erfährt aufgrund des Doppler-Effektes eine Frequenzänderung, welche zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit herangezogen wird. Zur Messung sehr kleiner Potenziale oder für Messungen in unpolaren Medien oder bei hohen Salzkonzentrationen kann auch die sogenannte „Phase analysis light scattering (PALS)“-Technik (z.B. mit ZetaPALS-Geräten) angewandt werden.

[0025] Da das vorgenannte Zeta-Potential abhängig ist von dem die Silbernanopartikel umgebenden flüssigen Dispersionsmittel, insbesondere von dem pH-Wert des Dispersionsmittels, und da ein solches Zeta-Potential außerhalb einer solchen Dispersion stark verringert wird, bestehen die vorgenannten abstoßenden elektrostatischen Kräfte bei Entfernung des Dispersionsmittels nicht mehr fort, so dass trotz der hervorragenden Stabilisierung gegen Aggregation der Silbernanopartikel in der Dispersion die spätere Leitfähigkeit einer aus der Dispersion hergestellten leitfähigen Oberflächebeschichtung nicht beeinträchtigt wird.

[0026] Darüber hinaus wird durch die Stabilisierung mittels elektrostatischer Abstoßung erreicht, dass aus der Dispersion in vereinfachter Art und Weise leitfähige Oberflächenbeschichtungen hergestellt werden können. Mit der vorliegenden Erfindung ist es auch erstmals möglich, diese Oberflächenbeschichtungen schneller und unter geringerer thermischer Belastung der beschichteten Oberfläche zu erhalten.

[0027] Bevorzugt wird die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf wenigstens eine Temperatur im Bereich von 20°C unterhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels bis 100°C oberhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels, besonders bevorzugt auf wenigstens eine Temperatur im Bereich von 10°C unterhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels bis 60°C oberhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels beim herrschenden Druck

gebracht. Die Erwärmung dient sowohl der Trocknung der aufgetragenen Beschichtung als auch dem Sintern der Silbernanopartikel. Der Zeitraum der Erwärmung beträgt dabei bevorzugt 10 sec bis 2 Stunden, besonders bevorzugt 30 sec bis 60 min. Der zur Erreichung der gewünschten spezifischen Leitfähigkeit erforderliche Zeitraum der Erwärmung ist dabei um so kürzer, je höher die Temperatur(en) ist (sind), auf die die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche

Dispersion erwärmt werden.

[0028] Im Falle von zu beschichtenden Oberflächen auf Kunststoffsubstraten wird die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf wenigstens eine Temperatur unterhalb der Vicat-Erweichungstemperatur dieses Kunststoffsubstrates erwärmt. Bevorzugt werden dabei Temperaturen gewählt, die mindesten 5°C, besonders bevorzugt mindestens 10°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 15°C unterhalb der Vicat-Erweichungstemperatur dieses Kunststoffsubstrates liegen.

[0029] Bei der Vicat-Erweichungstemperatur B/50 eines Kunststoffs handelt es sich um die Vicat-Erweichungstemperatur B/50 nach ISO 306 (50 N; 50 °C/h).

[0030] Die vorgenannten und nachfolgend genannten Temperaturangaben beziehen sich — soweit nicht anders angegeben — auf Angaben bei Umgebungsdruck (1013 hPa). Im Rahmen der Erfindung kann jedoch die Erwärmung auch bei erniedrigtem Umgebungsdruck und entsprechend verringerten Temperaturen erfolgen, um das gleiche Ergebnis zu erzielen.

[0031] Die Verwendung von Citrat als elektrostatischem Dispersionsstabilisator ist insbesondere vorteilhaft, weil es bei Temperaturen von 153°C bereits schmilzt, bzw. sich bei Temperaturen oberhalb von 175°C zersetzt.

[0032] Für eine weitere Verbesserung der aus den Dispersionen erhaltenen leitfähigen Oberflächebeschichtungen kann es wünschenswert sein, nicht nur das Dispersionsmittel, sondern auch den elektrostatischen Dispersionsstabilisator weitestgehend aus den Beschichtungen zu entfernen, weil dieser gegenüber den Silbernanopartikeln eine verringerte Leitfähigkeit aufweist und somit die spezifische Leitfähigkeit der resultierenden Beschichtung geringfügig beeinträchtigen kann. Aufgrund der vorgenannten Eigenschaften von Citrat ist dies in einfacher Weise durch Erwärmen zu erreichen.

[0033] Insbesondere kann bei den erfindungsgemäßen Dispersionen auf den Einsatz polymerer Stoffe als Stabilisatoren verzichtet werden, die die Trocknung und/oder Sinterung der aus der Dispersion erhaltenen Oberflächenbeschichtung verlangsamen, oder sogar eine erhöhte Temperatur benötigen, bis eine Trocknung und/oder Sinterung und damit eine Leitfähigkeit der Oberflächenbeschichtung durch Versinterung der Silberpartikel eintritt.

[0034] Bei der zu beschichtenden Oberfläche handelt es sich bevorzugt um die Oberfläche eines Substrates. Dabei kann es sich um Substrate aus beliebigen einheitlichen oder unterschiedlichen Materialien und beliebiger Form handeln. Die Substrate können z.B. Glas-, Metall-, Keramik- oder Kunststoffsubstrate sein oder Substrate in denen derartige Komponenten zusammen verarbeitet wurden. Besondere Vorteile weist das erfindungsgemäße Verfahren bei der Beschichtung von kunststoffhaltigen Substratoberflächen auf, da diese aufgrund der möglichen niedrigen Trocknungs- und Sintertemperaturen und kurzen Trocknungs- und Sinterzeiten nur mäßiger thermischer Belastung ausgesetzt werden und so eine ungewünschte Verformung und/oder sonstige Beschädigung vermieden werden kann. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der zu beschichtenden Oberfläche um die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats, bevorzugt einer Kunststoffolie oder -platte oder einer Mehrschichtverbundolie oder -platte.

[0035] Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte leitfähige Oberflächenbeschichtung weist bevorzugt eine spezifische Leitfähigkeit von 10^2 bis $3 \cdot 10^7$ S/m auf. Die spezifische Leitfähigkeit wird als reziproker Wert des spezifischen Widerstandes ermittelt. Der spezifische Widerstand wird durch Ermittlung des Ohmschen Widerstandes und der Geometrie von Leiterbahnen errechnet. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können hohe spezifische Leitfähigkeiten von mehr als 10^5 S/m, bevorzugt von mehr als 10^6 S/m erreicht werden. Es kann aber je nach Anwendung durchaus ausreichend sein, Oberflächenbeschichtungen mit niedrigeren spezifischen Leitfähigkeiten herzustellen und dabei niedrigere Temperaturen und kürzere Zeiten für die Trocknung und/oder Sinterung anzusetzen als diese zur Erzielung einer höheren spezifischen Leitfähigkeit erforderlich wären.

[0036] Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte leitfähige Oberflächenbeschichtung weist bevorzugt eine Trockenfilmdicke von 50 nm bis 5 μ m, besonders bevorzugt von 100 nm bis 2 μ m auf. Die Trockenfilmdicke wird beispielsweise mittels Profilometrie bestimmt. Hierzu eignet sich beispielsweise ein MicroPro® der Firma Fries Research & Technology (FRT) GmbH.

[0037] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Dispersion um eine Tinte, vorzugsweise einer Drucktinte. Derartige Drucktinten sind vorzugsweise solche, die sich für das Drucken mittels Inkjetdruck, Gravurdruck, Flexodruck, Rotationsdruck, Aerosol Jetting, Spincoating, Rakeln oder Walzenauftrag eignen. Hierzu können der Dispersion die entsprechenden Additive, wie z.B. Bindemittel, Verdicker, Verlauffmittel, Farbpigmente, Filmbildner, Haftvermittler und/oder Entschäumer zugegeben werden. In bevorzugten Ausführungsformen kann die erfindungsgemäße Dispersion bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1 Gew.-% solcher Additive, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten. Des Weiteren können der Dispersion auch Co-Lösungsmittel zugegeben werden. In bevorzugten Ausführungsformen kann die erfindungsgemäße Dispersion bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-% solcher Co-Lösungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten.

[0038] Die Drucktinten weisen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung für das Drucken mittels Inkjetdruck

eine Viskosität von 5 bis 25 mPas (gemessen bei einer Scherrate von 1/s), für das Drucken mittels Flexodruck eine Viskosität von 50 bis 150 mPas (gemessen bei einer Scherrate von 10/s) auf. Die Viskositäten können mit einem Rheometer der Firma Physica bei der entsprechenden Scherrate bestimmt werden. auf. Diese Viskosität wird vorzugsweise durch die Zugabe der vorangehend genannten Additive erreicht.

5 **[0039]** Für den Einsatz in das erfindungsgemäße Verfahren geeignet und dementsprechend ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise solche Dispersionen, enthaltend

- wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel,
- 10 ● Silbernanopartikel und
- wenigstens einen elektrostatischen Dispersionsstabilisator
- gegebenenfalls weitere Additive,

15 **[0040]** dadurch gekennzeichnet, dass die Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel mit elektrostatischem Dispersionsstabilisator bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen, welche jedoch frei von polymeren, sterischen Dispersionsstabilisatoren sind.

20 **[0041]** Ganz besonders bevorzugt sind dies solche Dispersionen, bestehend aus

- wenigstens einem flüssigen Dispersionsmittel,
- Silbernanopartikeln und
- 25 ● wenigstens einem elektrostatischen Dispersionsstabilisator
- gegebenenfalls weiteren Additiven,

30 **[0042]** dadurch gekennzeichnet, dass die Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel mit elektrostatischem Dispersionsstabilisator bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen, welche jedoch frei von polymeren, sterischen Dispersionsstabilisatoren sind.

[0043] Dabei sind unter Additiven nur solche zusätzlichen Komponenten zu verstehen, die vorangehend zur Herstellung einer Drucktinte eingesetzt werden, jedoch keine polymeren, sterischen Dispersionsstabilisatoren umfassen.

35 **[0044]** Die vorangehend für das erfindungsgemäße Verfahren genannten Vorzugsbereiche gelten für die erfindungsgemäßen Dispersionen gleichermaßen.

[0045] Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich durch Reduktion eines Silbersalzes in einem Dispersionsmittel in Gegenwart eines elektrostatischen Dispersionsstabilisators herstellen.

40 **[0046]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach weiterhin ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Silbersalz in wenigstens einem Dispersionsmittel in Gegenwart wenigstens eines elektrostatischen Dispersionsstabilisators mit einem Reduktionsmittel zu Silber reduziert wird.

[0047] Geeignete Reduktionsmittel für den Einsatz in das vorstehend genannte erfindungsgemäße Verfahren sind bevorzugt Thioharnstoffe, Hydroxyaceton, Borhydride, Eisenammoniumcitrat, Hydrochinon, Ascorbinsäure, Dithionite, Hydroxymethansulfonsäure, Disulfite, Formamidinsulfonsäure, schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin und/oder Hydroxylaminsulfate.

45 **[0048]** Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Borhydride. Ganz besonders bevorzugtes Reduktionsmittel ist Natriumborhydrid.

[0049] Geeignete Silbersalze sind beispielsweise und bevorzugt Silbernitrat, Silberacetat, Silbercitrat. Besonders bevorzugt ist Silbernitrat.

50 **[0050]** Die vorangehend für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen genannten Vorzugsbereiche gelten für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dispersionen gleichermaßen.

[0051] Der oder die elektrostatische(n) Dispersionsstabilisator(en) werden dabei vorzugsweise im molaren Überschuss zum Silbersalz eingesetzt und entsprechende Überschüsse vor dem Einsatz der Dispersionen zur Beschichtung von Oberflächen entfernt. Hierzu eignen sich bekannte Reinigungsverfahren, wie beispielsweise Diafiltration, Umkehrosmose und Membranfiltration.

55 **[0052]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Dispersionen wird demnach nach der Reduktion des Silbersalzes das erhaltene Reduktionsprodukt einer Reinigung unterzogen. Reinigungsverfahren, die hierfür Verwendung finden können, sind etwa die dem Fachmann allgemein bekannten Ver-

EP 2 369 598 A1

fahren, wie z.B. Diafiltration, Umkehrosmose und Membranfiltration.

[0053] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und Abbildungen näher erläutert, ohne sie jedoch hierdurch darauf zu beschränken.

5 Beispiele:

Messung der spezifischen Leitfähigkeiten:

10 **[0054]** Zur Messung der im Folgenden genannten spezifischen Leitfähigkeiten wurden vier Linien der gleichen Länge und in verschiedenen Breiten gedruckt:

1. Linie: Länge 9 cm, Breite 3 mm
2. Linie: Länge 9 cm, Breite 2,25 mm
- 15 3. Linie: Länge 9 cm, Breite 2 mm
4. Linie: Länge 9 cm, Breite 1 mm

Nach der Trocknung und Sinterung bei konstanter Temperatur von 140°C für 10 min in einem Trockenofen wurde der ohmsche Widerstand mittels eines Multimeters (Benning MM6) bestimmt. Die Messung wurde an den äußeren Punkten der jeweiligen Linien durchgeführt, d.h. an den beiden Enden der Linie, was einem Abstand von 9 cm entsprach.

[0055] Danach erfolgt eine Schichtdickenbestimmung durch einen Surfaceprofiler Veeco Dektak 150. Dabei wurden zwei Messungen je Linie - jeweils eine nach einem Drittel der Länge und eine nach zwei Dritteln der Länge der jeweiligen Linie - durchgeführt und der Mittelwert berechnet. Falls die Schichtdicke zu inhomogen war erfolgt eine zusätzliche Messung in der Mitte der Linie. Aus den erhaltenen Werten wurde die spezifische Leitfähigkeit κ wie folgt berechnet:

$$\kappa = 1 / (((\text{Breite der Linie} \cdot \text{Schichtdicke in mm}) \cdot \text{gemessener Widerstand in Ohm}) / \text{Länge der Linie in m})$$

Die erhaltenen Werte sind Angaben in S/m ■ 10⁶.

Beispiel 1: Herstellen einer erfindungsgemäßen Dispersion

35 **[0056]** In einen Kolben mit 2 l Fassungsvermögen wurde 1 l destilliertes Wasser vorgelegt. Es wurden anschließend 100 ml einer 0,7 Gew.-%-igen Tri-Natrium-Citrat-Lösung und hiernach 200 ml einer 0,2-Gew.-%-igen Natriumborhydrid-Lösung unter Rühren zu gegeben. Zu der erhaltenen Mischung wurde unter Rühren eine 0,045 molare Silbernitrat-Lösung langsam über einen Zeitraum von einer Stunde mit einem Volumenstrom von 0,2 l/h zudosiert. Hierbei bildete sich die erfindungsgemäße Dispersion, welche anschließend durch Diafiltration aufgereinigt und auf 20 Gew.-% Feststoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, aufkonzentriert wurde. Der Gehalt an Citrat bezogen auf das Gewicht an Silber in dieser Dispersion betrug 1,76 Gew.-%.

[0057] Die resultierende Dispersion wurde hiernach im Verhältnis von 1/200 mit destilliertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe verdünnt und es wurde der pH-Wert der erhaltenen, verdünnten Dispersion durch Zugabe von konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung bzw. konzentrierter Salzsäure auf verschiedene Werte gemäß der nachstehenden Tabelle eingestellt.

[0058] Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einer Glaselektrode in der Ausführung als Einstabmesskette bei 20°C.

Tab. 1

Probe [#]	pH [-]
1	10
2	8,8
3	7,5
4	6,3
5	4,9
6	3,8

EP 2 369 598 A1

(fortgesetzt)

Probe [#]	pH [-]
7	2,4

Anschließend wurde das Zeta-Potential der so erhaltenen Proben 1 bis 7 gemäß Beispiel 2 bestimmt.

Beispiel 2: Messung des Zeta-Potentials der Dispersionen gemäß Beispiel 1

[0059] Es wurden die folgenden Zeta-Potentiale der Dispersionen aus dem Beispiel 1 gemäß der nachstehenden Tabelle gemessen. Alle Messungen der Proben wurden je dreimal ausgeführt und eine dabei resultierende Standardabweichung von $\pm 0,5$ ermittelt. Die Messung des Zeta-Potentials erfolgt mit einem Brookhaven Instruments Corporation 90 Plus, ZetaPlus Particle Sizing Software Version 3.59 gemessen in einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 0,05 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu vermessenden Probe.

Tab. 2

Probe [#]	pH [-]	Zeta-Potential [mV]
1	10	- 43,9 \pm 0,5
2	8,8	- 34,2 \pm 0,5
3	7,5	- 38,3 \pm 0,5
4	6,3	- 29,1 \pm 0,5
5	4,9	- 28,6 \pm 0,5
6	3,8	- 23,3 \pm 0,5
7	2,4	- 23,7 \pm 0,5

Man erkennt, dass die elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikel der erfindungsgemäßen Dispersionen ein Zeta-Potential im Bereich von -23 mV bis -44 mV aufweisen.

Beispiel 3: Herstellen einer leitfähigen Oberflächenbeschichtung mit der Dispersion gemäß

Beispiel 1

[0060] Von der Dispersion gemäß dem Beispiel 1 (Probe 3) wurde eine 2 mm breite Linie auf eine Polycarbonat-Folie (Bayer MaterialScience AG, Makrolon® DE1-1) aufgetragen und für zehn Minuten in einem Ofen bei 140°C und Umgebungsdruck (1013 hPa) getrocknet und gesintert. Die Oberflächenbeschichtung war hiernach bereits trocken, so dass ein Wischen zu keinem sichtbaren Abtrag an Oberflächenbeschichtung führte.

[0061] Anschließend wurde direkt die spezifische Leitfähigkeit mittels Vierpunkt Widerstandsbestimmung bestimmt, wobei der Abstand zwischen den Kontaktstelle jeweils 1 cm betrug. Die berechnete spezifische Leitfähigkeit betrug 1,25 $\cdot 10^6$ S/m.

Vergleichsbeispiel: Nicht erfindungsgemäße Dispersion und Oberflächenbeschichtung

[0062] Zum Vergleich wurde eine Dispersion mit sterisch stabilisierten Silbernanopartikeln hergestellt. Hierzu wurden eine 0,054 molare Silbernitratlösung mit einer Mischung aus einer 0,054 molaren Natronlauge und dem Dispergierhilfsmittel Disperbyk® 190 (Hersteller BYK Chemie) (1 g/l) in einem Volumenverhältnis von 1:1 versetzt und 10 min gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde unter Rühren eine wässrige 4,6 molare wässrige Formaldehyd-Lösung zugesetzt, so dass das Verhältnis Ag^+ zu Reduktionsmittel 1:10 beträgt. Diese Mischung wurde auf 60°C erwärmt, 30 min bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt. Die Partikel wurden in einem ersten Schritt mittels Diafiltration von den nicht umgesetzten Edukten getrennt und anschließend wurde das Sol aufkonzentriert, dazu wurde eine Membran mit 30000 Dalton benutzt. Es entstand ein kolloidstabilisiertes Sol mit einem Feststoffgehalt von bis zu 10 Gew.-% (Silberpartikel und Dispergierhilfsmittel). Der Anteil an Disperbyk® 190 betrug laut Elementaranalyse nach der Membranfiltration 6 Gew.-% bezogen auf den Silbergehalt. Eine Untersuchung mittels Laserkorrelationsspektroskopie ergab einen effektiven Partikeldurchmesser von 78 nm.

[0063] In der resultierenden Dispersion sind die Silberpartikel durch die polymeren sterischen Stabilisatoren PVP K 15 und Disperbyk® 190 stabilisiert.

[0064] Aus dieser Dispersion wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben, eine Oberflächenbeschichtung auf eine Polycarbonat-Folie aufgebracht. Die analog zu dem Beispiel 3 bestimmte spezifische Leitfähigkeit konnte erst nach einer Stunde Trocknungs- und Sinterzeit bei 140°C und Umgebungsdruck (1013 hPa) bestimmt werden,

[0065] Die spezifische Leitfähigkeit betrug nach dieser Stunde Trocknungs- und Sinterzeit etwa 1 S/m. Erst nach einer Gesamttrocknungs- und Sinterzeit von vier Stunden konnte eine höhere spezifische Leitfähigkeit von 10^6 S/m bestimmt werden.

[0066] Die mit der erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellte Oberflächenbeschichtung weist demnach bei niedriger Trocknungs- und Sintertemperatur bereits nach deutlich kürzerer Trocknungs- und Sinterzeit eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf. Die mit der Dispersion mit sterisch stabilisierten Silbernanopartikeln hergestellte Oberflächenbeschichtung bedarf zur Erzielung einer vergleichbaren spezifischen Leitfähigkeit erheblich längerer Trocknungs- und Sinterzeit.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Dispersion enthaltend

- wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel und
- elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,

wobei die elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen, auf eine Oberfläche aufgetragen wird und die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf wenigstens eine Temperatur im Bereich von 50°C unterhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels bis 150°C oberhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels der Dispersion gebracht wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf wenigstens eine Temperatur im Bereich von 20°C unterhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels bis 100°C oberhalb des Siedepunktes des Dispersionsmittels der Dispersion beim herrschenden Druck gebracht wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche und/oder die auf dieser befindliche Dispersion auf für einen Zeitraum von 10 sec bis 2 h, bevorzugt von 30 sec bis 60 min auf die genannte (n) Temperatur(en) gebracht wird.

4. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silbernanopartikel der Dispersion ein Zeta-Potential im Bereich von -25 bis -50 mV in vorstehendem Dispersionsmittel mit elektrostatischem Dispersionsstabilisator bei einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 aufweisen.

5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das es sich bei dem Dispersionsmittel um Wasser oder eine Mischung aus Wasser mit Alkoholen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, Aldehyden mit bis zu vier Kohlenstoffatomen und/oder Ketonen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen handelt.

6. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silbernanopartikel mittels Einsatz wenigstens eines elektrostatischen Dispersionsstabilisators ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen, Salzen einer solchen Carbonsäure oder Sulfaten oder Phosphaten elektrostatisch stabilisiert wurden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem elektrostatischen Dispersionsstabilisator um wenigstens eine Di- oder Tri-Carbonsäure mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen oder deren Salz handelt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem elektrostatischen Dispersionsstabilisator um Zitronensäure oder Citrat handelt.

9. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Dispersion um eine Tinte handelt.

EP 2 369 598 A1

10. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähige Oberflächenbeschichtung spezifische Leitfähigkeit von 10^2 bis $3 \cdot 10^7$ S/m aufweist.

5 11. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähige Oberflächenbeschichtung eine Trockenfilmdicke von 50 nm bis 5 μ m aufweist.

10 12. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Oberfläche um die Oberfläche einer Kunststoffsubstrats, bevorzugt einer Kunststoffolie oder eines Mehrschichtverbundes handelt.

13. Dispersionen enthaltend

- wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel,
- elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel und
- gegebenenfalls weitere Additive,

15 **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikel ein Zeta-Potential im Bereich von -20 bis -55 mV in vorstehendem Dispersionsmittel bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 aufweisen.

20 14. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Silbersalz in wenigstens einem Dispersionsmittel in Gegenwart wenigstens eines elektrostatischen Dispersionsstabilisators mit einem Reduktionsmittel zu Silber reduziert wird.

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 15 7252

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	US 2009/104437 A1 (BORTNER MICHAEL JEREMIAH [US] ET AL) 23. April 2009 (2009-04-23) * Absatz [0040] - Absatz [0045]; Ansprüche 1,6,7 *	1-14	INV. H01B1/22
X,D	WO 03/038002 A1 (YISSUM RES DEV CO [IL]; MAGDASSI SHLOMO [IL]; KAMYSHNY ALEXANDER [IL];) 8. Mai 2003 (2003-05-08) * Seite 17, Absatz 1; Ansprüche 1,5,34,41 *	1-14	
X,D	WO 2009/044389 A2 (NAT UNIV IRELAND [IE]; TRINITY COLLEGE DUBLIN [IE]; BRENNAN FOURNET MA) 9. April 2009 (2009-04-09) * Seite 9, Zeile 26 - Zeile 33; Ansprüche 1,40,41 *	13,14	
X,D	WO 2005/079353 A2 (VIRGINIA TECH INTELL PROP [US]; LU GUO-QUAN [US]; BAI JOHN G [US]; CAL) 1. September 2005 (2005-09-01) * Seite 10, Absatz 3 - Absatz 4 *	13,14	
X,D	LEDWITH D M ; WHELAN A M; KELLY J M: "A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Bd. 17, 2007, Seiten 2459-2464, XP002584395, DOI: 10.1039/b702141k * Seite 2459, Spalte 2 - Seite 2460, Spalte 1 *	13,14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) H01B
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		12. Mai 2011	Lehnert, Andreas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 15 7252

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	LEE P C ET AL: "ADSORPTION AND SURFACE-ENHANCED RAMAN OF DYES ON SILVER AND GOLD SOLS", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US LNKD- DOI:10.1021/J100214A025, Bd. 86, Nr. 17, 19. August 1982 (1982-08-19), Seiten 3391-3395, XP001118070, ISSN: 0022-3654 * Seite 3391, Spalte 2 *	13,14	
X,D	HENGLEIN A; GIERSIG M: "Formation of colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 103, 10. Dezember 1999 (1999-12-10), Seiten 9533-9539, XP002584396, * das ganze Dokument *	13,14	
A	EP 1 916 671 A2 (XEROX CORP [US]) 30. April 2008 (2008-04-30) * Absatz [0026] *	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. Mai 2011	
		Prüfer Lehnert, Andreas	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 15 7252

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-05-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2009104437 A1	23-04-2009	KEINE	
WO 03038002 A1	08-05-2003	CA 2465124 A1 EP 1468054 A1 JP 2005507452 T	08-05-2003 20-10-2004 17-03-2005
WO 2009044389 A2	09-04-2009	US 2010224026 A1	09-09-2010
WO 2005079353 A2	01-09-2005	CN 1961381 A EP 1716578 A2 JP 2007527102 T	09-05-2007 02-11-2006 20-09-2007
EP 1916671 A2	30-04-2008	BR PI0703700 A CA 2604754 A1 CN 101157127 A JP 2008095194 A KR 20080031811 A US 2009110812 A1 US 2008085594 A1	27-05-2008 05-04-2008 09-04-2008 24-04-2008 11-04-2008 30-04-2009 10-04-2008

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1493780 A1 [0003]
- US 2009104437 A1 [0004]
- WO 03038002 A1 [0005]
- WO 2009044389 A2 [0006]
- WO 2005079353 A2 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- XIA et al. *Adv. Mater.*, 2003, vol. 15 (9), 695-699 [0002]
- *JOURNAL OF Materials CHEMISTRY*, 2007, vol. 17, 2459-2464 [0006]
- *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, vol. 86, 3391-3395 [0006]
- *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, vol. 103, 9533-9539 [0006]