



EP 3 825 440 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.05.2021 Patentblatt 2021/21

(51) Int Cl.:
C23C 18/16 (2006.01) **C23C 18/44** (2006.01)
C23C 18/48 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 20204367.5

(22) Anmeldetag: 28.10.2020

(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
KH MA MD TN**

(71) Anmelder: Heraeus Deutschland GmbH & Co KG
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **GOCK, Michael**
63450 Hanau (DE)

- **BÄUML, Marcel**
63450 Hanau (DE)
- **KARTE, Eva**
63450 Hanau (DE)
- **WALTER, Richard**
63450 Hanau (DE)

(74) Vertreter: Heraeus IP
Heraeus Holding GmbH
Intellectual Property
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT ELEMENTAREM SILBER UND ELEMENTAREM RUTHENIUM AUSGESTATTETEN PARTIKELFÖRMIGEN TRÄGERMATERIALS**

(57) Verfahren zur Herstellung eines mit Silber und Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterials, umfassend die Schritte:
a) Bereitstellen eines wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials und jeweils wässrig gelöstem Silber- und Rutheniumvorläufer,
b) Inkontaktbringen des wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials mit wässriger Lösung der Vorläufer

unter Ausbildung eines Intermediats,
c) Inkontaktbringen des Intermediats mit einer wässrigen einen pH-Wert von >7 bis 14 aufweisenden Hydrazinlösung unter Bildung einer Silber und Ruthenium umfassenden Masse,
d) gegebenenfalls Waschen der erhaltenen Masse, und
e) Entfernen von Wasser und anderen eventuellen flüchtigen Bestandteilen aus der Masse.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein effizientes Verfahren zur Herstellung eines mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterials.

[0002] WO 2007/139735 A2 offenbart eine Methode zur Herstellung von Nano/Mikropartikeln mit Kern-Schale-Aufbau. Die Partikel umfassen einen nichtmetallischen Kern mit einer Übergangsmetall/Edelmetallhülle. Die Übergangsmetalle/Edelmetalle sind ausgewählt aus Kupfer, Nickel, Silber, Palladium, Platin, Ruthenium, Gold, Osmium und Rhodium. Die Herstellung kann erfolgen durch Bereitstellung einer Übergangsmetallsalz/Edelmetallsalzlösung, Dispergieren von Nano/Mikropartikeln in der Salzlösung, Verdampfen des Lösungsmittels unter Erhalt einer Slurry umfassend beschichtete Nano/Mikropartikel, Zugabe eines Reduktionsmittels zu der Slurry, und Trocknen der Slurry.

[0003] WO 2007/142579 A1 offenbart eine Polymermatrix umfassend einen Elektronendonator und Metallpartikel umfassend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Gold, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin. Der Elektronendonator kann mindestens ein unedleres Metall sein, beispielsweise Silber. Als Herstellungsverfahren wird die sequenzielle Abscheidung von Silber und mindestens eines weiteren Metalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Gold, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin offenbart. Die Abscheidung erfolgt jeweils aus einer Suspension der betreffenden Metallpartikel durch in Kontakt bringen mit der Polymermatrix.

[0004] WO 2009/044146 A1 offenbart ein Material umfassend auf einem porösen Polysaccharidderivat geträgerte metallische Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1 bis 30 nm. Das Metall der Nanopartikel kann ein Edelmetall sein. Das Material kann hergestellt werden durch Zugabe des porösen Polysaccharids zu einem Lösungsmittel, Zugabe eines Salzes des betreffenden Metalls, Rühren der Mischung bei erhöhter Temperatur und Abtrennen der geträgerten Nanopartikel aus der Mischung.

[0005] Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines effizienten und in einen Produktionsmaßstab skalierbaren Verfahrens zur Herstellung eines mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterials. So ausgestattete Trägermaterialien können als Additive zur antimikrobiellen Ausrüstung verschiedenster Materialien und Werkstoffe Anwendung finden, beispielsweise in bzw. auf Metalloberflächen, Beschichtungsmitteln, Putzen, Formmassen, Kunststoffen, Kunstharzprodukten, Silikonprodukten, Schaumstoffen, Textilien, Kosmetika, Hygieneartikeln und vielem anderen mehr.

[0006] Die Aufgabe kann gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterials, umfassend die aufeinanderfolgen-

den Schritte:

- a) Bereitstellen eines wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials und (i) einer wässrigen Lösung A umfassend gelöst vorliegenden Silbervorläufer (der Kürze halber nachfolgend in der Beschreibung und in den Ansprüchen auch nur als "wässrige Lösung A" bezeichnet) sowie einer wässrigen Lösung B umfassend gelöst vorliegenden Rutheniumvorläufer (der Kürze halber nachfolgend in der Beschreibung und in den Ansprüchen auch nur als "wässrige Lösung B" bezeichnet) oder (ii) einer wässrigen Lösung umfassend sowohl gelöst vorliegenden Silbervorläufer als auch gelöst vorliegenden Rutheniumvorläufer (der Kürze halber nachfolgend in der Beschreibung und in den Ansprüchen auch nur als "wässrige Lösung C" bezeichnet),
- b) Inkontaktbringen des wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials (i) mit der wässrigen Lösung A und der wässrigen Lösung B oder bevorzugt (ii) mit der wässrigen Lösung C unter Ausbildung eines Intermediats, bevorzugt eines Intermediats in Form eines frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials,
- c) Inkontaktbringen des Intermediats mit einer wässrigen Lösung einer pH-Wert im Bereich von >7 bis 14, bevorzugt von >11 bis 14 aufweisenden und Hydrazin umfassenden Lösung unter Bildung einer elementaren Silber und elementaren Ruthenium umfassenden Masse,
- d) gegebenenfalls Waschen der nach Beendigung von Schritt c) erhaltenen Masse, und
- e) Entfernen von Wasser und anderen eventuellen flüchtigen Bestandteilen aus der nach Beendigung von Schritt c) oder d) erhaltenen Masse.

[0007] Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet kann das erfindungsgemäße Verfahren auch verstanden werden als Verfahren zur Ausstattung eines partikelförmigen Trägermaterials mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium, umfassend die aufeinanderfolgenden Schritte a) bis e).

[0008] Bei den Schritten a) bis e) handelt es sich um aufeinanderfolgende Schritte, und es kann sich dabei um direkt aufeinanderfolgende Schritte ohne Zwischen-schritte handeln.

[0009] In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden ein wasserunlösliches partikelförmiges Trägermaterial und (i) besagte wässrige Lösungen A und B oder (ii) besagte wässrige Lösung C bereitgestellt. Bevorzugt ist die Bereitstellung der wässrigen Lösung C. Für den Fachmann an sich überflüssig zu erwähnen, das partikelförmige Trägermaterial liegt im festen Aggregatzustand vor.

[0010] Die Trägermaterialpartikel können verschiedenste Partikelformen aufweisen. Beispielsweise können sie unregelmäßig geformt sein oder sie können eine definierte Form haben, beispielsweise kugelig, oval,

plättchenförmig oder stäbchenförmig sein. Die Trägermaterialpartikel können porös sein und/oder Hohlräume aufweisen oder nichts von beiden. Sie können eine glatte oder raua oder strukturierte äußere Oberfläche besitzen. Die Trägermaterialpartikel können eine mittlere Partikelgröße (d50) beispielsweise im Bereich von 20 bis 100 μm aufweisen. Der Begriff "mittlere Partikelgröße" bedeutet den mittels Laserbeugung bestimmmbaren mittleren Partikeldurchmesser (d50). Laserbeugungsmessungen können mit einem entsprechenden Partikelgrößenmessgerät, beispielsweise einem Mastersizer 3000 von Malvern Instruments durchgeführt werden. Die absoluten Partikelgrößen unterschreiten im Allgemeinen 1 μm nicht und sie überschreiten im Allgemeinen 1000 μm nicht. Das wasserunlösliche partikelförmige Trägermaterial besitzt eine mehr oder minder große Wasseraufnahmefähigkeit zwischen den Partikeln und gegebenenfalls auch innerhalb der Partikel, beispielsweise innerhalb von Poren und/oder in Vertiefungen der Partikelloberfläche. Das wasserunlösliche partikelförmige Trägermaterial kann mit Wasser quellfähig oder sogar zur Bildung eines Hydrogels befähigt sein.

[0011] Für den Fachmann folgt schon aus dem Begriff "wasserunlösliches Trägermaterial", dass das wasserunlösliche eigentliche Trägermaterial nicht nur gegenüber Wasser, sondern auch gegenüber den im erfindungsgemäßen Verfahren mit ihm in Kontakt kommenden Chemikalien unempfindlich ist; anderenfalls könnte es die Funktion eines Trägermaterials respektive die eines wasserunlöslichen Trägermaterials prinzipiell nicht erfolgreich wahrnehmen. Es wird so ausgewählt, dass es weder durch Wasser noch durch besagte Chemikalien oder Chemikalienkombination angegriffen, gelöst oder in seiner Eigenschaft als Trägermaterial beeinträchtigt wird. Das wasserunlösliche eigentliche Trägermaterial als solches ist bevorzugt ein nicht wasserabstoßendes Material. Bevorzugt ist es hydrophil, jedoch wie gesagt in jedem Falle wasserunlöslich. Bei dem eigentlichen Trägermaterial kann es sich um ein aus anorganischen oder organischen Stoffen oder Materialien ausgewähltes Material handeln, jeweils in Partikelform, beispielsweise als Pulver. Um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, es handelt sich bei dem Trägermaterial um einen silber- und rutheniumfreien Stoff bzw. um ein silber- und rutheniumfreies Material. Beispiele umfassen Glas; Nitride wie beispielsweise Aluminiumnitrid, Titannitrid, Siliziumnitrid; hochschmelzende Oxide wie beispielsweise Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid beispielsweise als Kieselsäure oder Quarz; Silikate wie beispielsweise Natriumaluminumsilikat, Zirkonsilikat, Zeolithe; Kunststoffe wie beispielsweise (Meth)acrylhomo- und -copolymere und Polyamide; modifizierte oder unmodifizierte Polymere natürlichen Ursprungs wie beispielsweise Polysaccharide und - derivate, insbesondere Cellulose und Cellulosederivate; Kohlenstoffsubstrate, insbesondere poröse Kohlenstoffsubstrate; und Holz.

[0012] Cellulosepulver ist ein bevorzugtes partikelförmiges Trägermaterial, insbesondere in Form linearer

Cellulosefasern mit einer Faserlänge im Bereich von beispielsweise 10 bis 1000 μm .

[0013] Die in Schritt a) (i) bereitgestellte wässrige Lösung A umfasst gelöst vorliegenden Silbervorläufer und die ebenfalls in Schritt a) (i) bereitgestellte wässrige Lösung B umfasst gelöst vorliegenden Rutheniumvorläufer.

[0014] Für den Fachmann folgt schon aus dem Begriff "wässrige Lösung A", dass es sich um eine Lösung und nicht etwa um ein disperses System handelt; mit anderen Worten, die wässrige Lösung A umfasst typischerweise keine ungelösten Stoffe, d.h. auch keine Ausfällungen oder Niederschläge. Die wässrige Lösung A zeichnet sich dadurch aus, neben Wasser als Lösemittel zugleich eine oder mehrere darin gelöste Silber(I)verbindungen zu umfassen. Die Silber(I)verbindungen als auch eventuelle gewollt oder ungewollt in der wässrigen Lösung A anwesende Substanzen werden typischerweise so ausgewählt, dass die wässrige Lösung A als solche und bevorzugt auch bei Kombination oder Kontakt mit der wässrigen Lösung B keine Niederschläge oder Ausfällungen aufweist bzw. dass es nicht zur Bildung solcher kommt.

[0015] Für den Fachmann folgt schon aus dem Begriff "wässrige Lösung B", dass es sich um eine Lösung und nicht etwa um ein disperses System handelt; mit anderen Worten, die wässrige Lösung B umfasst typischerweise keine ungelösten Stoffe, d.h. auch keine Ausfällungen oder Niederschläge. Die wässrige Lösung B zeichnet sich dadurch aus, neben Wasser als Lösemittel zugleich eine oder mehrere darin gelöste Rutheniumverbindungen zu umfassen. Die Rutheniumverbindungen als auch eventuelle gewollt oder ungewollt in der wässrigen Lösung B anwesende Substanzen werden typischerweise so ausgewählt, dass die wässrige Lösung B als solche und bevorzugt auch bei Kombination oder Kontakt mit der wässrigen Lösung A keine Niederschläge oder Ausfällungen aufweist bzw. dass es nicht zur Bildung solcher kommt.

[0016] Die in Schritt a) (ii) bevorzugt bereitgestellte wässrige Lösung C umfasst sowohl gelöst vorliegenden Silbervorläufer als auch gelöst vorliegenden Rutheniumvorläufer. Für den Fachmann folgt schon aus dem Begriff "wässrige Lösung C", dass es sich um eine Lösung und nicht etwa um ein disperses System handelt; mit anderen Worten, die wässrige Lösung C umfasst keine ungelösten Stoffe, d.h. auch keine Ausfällungen oder Niederschläge. Die wässrige Lösung C zeichnet sich dadurch aus, neben Wasser als Lösemittel zugleich eine oder mehrere darin gelöste Silber(I)verbindungen und eine oder mehrere darin gelöste Rutheniumverbindungen zu umfassen. Die Silber(I)verbindungen und die Rutheniumverbindungen als auch eventuelle gewollt oder ungewollt in der wässrigen Lösung C anwesende Substanzen werden so ausgewählt, dass die wässrige Lösung C keine Niederschläge oder Ausfällungen aufweist bzw. dass es nicht zur Bildung solcher kommt.

[0017] Bei Silbervorläufer und Rutheniumvorläufer handelt es sich um eine oder mehrere Silber(I)verbindungen und eine oder mehrere Rutheniumverbindungen

gen. Die eine oder die mehreren Rutheniumverbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium(II)verbindungen, Ruthenium(III)verbindungen und Ruthenium(IV)verbindungen; insbesondere handelt es sich um Ruthenium(III)verbindungen.

[0018] Bei den als Silbervorläufer und als Rutheniumvorläufer dienenden Silber(I)- und Rutheniumverbindungen handelt es sich um solche, aus denen mittels des Reduktionsmittels Hydrazin elementares Silber respektive elementares Ruthenium erzeugt werden kann. Beispiele umfassen Silberacetat, Silbernitrat, Silbersulfat, Rutheniumacetat und Rutheniumnitrosylnitrat. Rutheniumchlorid ist als Bestandteil der wässrigen Lösung B geeignet, jedoch auch dort nicht bevorzugt; es eignet sich nicht als Bestandteil der wässrigen Lösung C. Eine besonders bevorzugte Kombination besagter Vorläufer ist die von Silbernitrat mit Rutheniumnitrosylnitrat, sowohl gemeinsam in der wässrigen Lösung C als auch in der Kombination der wässrigen Lösung A mit der wässrigen Lösung B.

[0019] Die separat bereitgestellten wässrigen Lösungen A und B werden in Schritt b) in Kombination verwendet, innerhalb dieser Kombination beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 bis 2000 Gewichtsteilen Silber: 1 Gewichtsteil Ruthenium.

[0020] Der Silber-Gewichtsanteil in der wässrigen Lösung A liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% (Gewichts-%).

[0021] Der Ruthenium-Gewichtsanteil in der wässrigen Lösung B liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%.

[0022] Das Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis in der wässrigen Lösung C liegt beispielsweise im Bereich von 1 bis 2000 Gewichtsteilen Silber: 1 Gewichtsteil Ruthenium und dabei im Allgemeinen deutlich zugunsten des Silbers gelagert. Dieses Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis findet sich auch im nach Beendigung von Schritt e) erhaltenen Verfahrensprodukt, d.h. dem mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterial wieder.

[0023] Der Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil in der wässrigen Lösung C liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%.

[0024] In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das wasserunlösliche partikelförmige Trägermaterial und (i) die wässrigen Lösungen A und B oder bevorzugt (ii) die wässrige Lösung C unter Ausbildung eines Intermediats, bevorzugt eines Intermediats in Form eines frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials miteinander in Kontakt gebracht.

[0025] Bei dem Intermediat handelt es sich um eine Mischung aus dem wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterial und (i) der wässrigen Lösungen A und B oder bevorzugt (ii) der wässrigen Lösung C. Je nach Mischungsverhältnis kann das Intermediat verschiedene Gestalt aufweisen, beispielsweise die einer brei-, pasten- oder teigförmigen Masse oder die einer Aufschlämmung (Slurry). In einer bevorzugten Ausführungsform jedoch

handelt es sich bei dem Intermediat um ein frei fließfähiges imprägniertes partikuläres Material und Schritt b) wird dementsprechend gestaltet.

[0026] Der hierin verwendete Ausdruck "frei fließfähiges imprägniertes partikuläres Material" beschreibt ein Material in Gestalt (i) mit den wässrigen Lösungen A und B oder bevorzugt (ii) mit der wässrigen Lösung C imprägnierter Körner oder Flocken, welche jeweils ein oder mehrere Partikel des ursprünglichen partikelförmigen Trägermaterials umfassen oder daraus bestehen können. Das frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material ist nicht flüssig, es handelt sich nicht um eine flüssige Dispersion oder Suspension; vielmehr handelt es sich um ein frei fließfähiges Material nach der Art von frei fließfähigem Pulver.

[0027] Die freie Fließfähigkeit des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials kann mittels Rotations-Pulver-Analyse untersucht werden. Eine zylindrische Messtrommel kann dazu mit einem definierten Volumen des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials gefüllt werden. Die Messtrommel weist einen definierten Durchmesser und eine definierte Tiefe auf. Die Messtrommel rotiert um die horizontal orientierte Zylinderachse mit einer definierten konstanten Geschwindigkeit. Eine der beiden Stirnflächen des Zylinders, die zusammen das eingefüllte frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material in der zylindrischen Messtrommel einschließen, ist transparent. Vor Beginn der Messung wird die Messtrommel 60 Sekunden gedreht. Für die eigentliche Messung werden anschließend entlang der Drehachse der Messtrommel mit einer Kamera mit einer hohen Bildrate von beispielsweise 5 bis 15 Bildern pro Sekunde Aufnahmen von dem frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material während der Rotation gemacht. Die Kameraparameter können dabei so gewählt werden, dass ein möglichst hoher Kontrast an der Material-Luft-Grenzfläche erzielt wird. Während der Rotation der Messtrommel wird das frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material entgegen der Schwerkraft bis zu einer bestimmten Höhe mitgeschleppt, bevor es wieder in den unteren Teil der Trommel zurückfließt. Das Zurückfließen erfolgt rutschartig (diskontinuierlich) und wird auch als Lawine bezeichnet. Eine Messung ist beendet, wenn das Abrutschen einer statistisch relevanten Anzahl von Lawinen, beispielsweise 200 bis 400 Lawinen, registriert wurde. Anschließend werden die Kamerabilder des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials mittels digitaler Bildanalyse ausgewertet. Bei der Rotations-Pulver-Analyse können als für die freie Fließfähigkeit charakteristische Parameter der sogenannte Lawinenwinkel (engl. "avalanche angle") als auch die Zeitdauer zwischen zwei Lawinen (engl. "avalanche time") bestimmt werden. Der Lawinenwinkel ist der Winkel der Materialoberfläche beim Ausbrechen der Lawine und stellt so ein Maß für die Höhe der Auftürmung des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials dar, bevor diese Auftürmung lawinenartig einstürzt. Die Zeitdauer zwischen zwei Lawinen entspricht der zwischen dem

Auftreten zweier Lawinen vergehenden Zeit. Ein geeignetes Werkzeug zur Durchführung besagter Rotations-Pulver-Analyse und zur Bestimmung von Lawinenwinkel und Zeitdauer zwischen zwei Lawinen ist der Revolution Powder Analyzer der Firma PS Prozesstechnik GmbH, Neuhausstrasse 36, CH-4057 Basel. Es empfiehlt sich die dem Gerät beigefügten Bedienungsanweisungen und -empfehlungen zu beachten. Üblicherweise wird die Messung bei Raumtemperatur oder 20°C durchgeführt. Das in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildete frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material kann einen anhand einer 100 mL-Testmenge davon mit diesem Gerät bei 0,5 Umdrehungen pro Minute und unter Verwendung eines Zylinders mit einer inneren Tiefe von 35 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm bestimmten Lawinenwinkel beispielsweise im Bereich von 40 bis 80 Grad aufweisen; die Zeitdauer zwischen zwei Lawinen kann dabei beispielsweise im Bereich von 2 bis 5 Sekunden liegen und ein weiteres Charakterisierungsmerkmal für die freie Fließfähigkeit des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials darstellen.

[0028] Es kann das partikelförmige Trägermaterial zur wässrigen Lösung A und/oder zur wässrigen Lösung B zugegeben werden oder umgekehrt. Bevorzugt ist die sequentielle, alternierende oder gleichzeitige Zugabe der wässrigen Lösungen A und B zum vorgelegten partikelförmigen Trägermaterial. Im Allgemeinen wird während und auch noch nach der Zugabe vermischt, beispielsweise durch Rühren.

[0029] Im bevorzugten Fall des Arbeitens mit der wässrigen Lösung C, kann das partikelförmige Trägermaterial zur wässrigen Lösung C zugegeben werden oder umgekehrt. Bevorzugt ist dabei die Zugabe der wässrigen Lösung C zum vorgelegten partikelförmigen Trägermaterial. Im Allgemeinen wird während und auch noch nach der Zugabe vermischt, beispielsweise durch Rühren.

[0030] Bei der bevorzugten Ausführungsform der Ausbildung eines Intermediats in Form eines frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials ist es wichtig, in Schritt b) so vorzugehen, dass nach Beendigung von Schritt b) keine brei-, pasten- oder teigförmige Masse und auch keine Aufschlämmung erhalten, sondern eben das frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material in Form eines makroskopisch betrachtet homogenen Produktes gebildet wird. Die freie Fließfähigkeit des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials kann beispielsweise abhängig sein von seiner Körnung, der Oberflächenbeschaffenheit seiner Partikel und dem Gehalt letzterer an wässriger Lösung A plus wässriger Lösung B oder an wässriger Lösung C.

[0031] Bei der Durchführung von Schritt b) ist es zweckmäßig, dem Vermischen von partikelförmigem Trägermaterial und (i) wässriger Lösung A und wässriger Lösung B oder (ii) wässriger Lösung C hinreichend Zeit zu gewähren. Beispielsweise kann es zweckmäßig sein, nach beendetem Zugabe hinreichend lange zu vermischen, insbesondere zu rühren. Im Falle der bevorzugten Ausführungsform mit der Ausbildung des Intermediats in

Form eines frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials erfolgt das Vermischen zweckmäßig, bis besagter makroskopisch betrachtet homogener, insbesondere visuell homogener Zustand des Mischgutes erreicht ist.

5 Die eigentliche Zugabe kann beispielsweise als Zudosieren unter Vermischen erfolgen. Allgemeingültige Zeitangaben für Dosiergeschwindigkeiten und Mischdauern können hier wegen der Abhängigkeit von der jeweiligen Ansatzgröße und der Art der zu vermischenden 10 Komponenten, insbesondere der Art des partikelförmigen Trägermaterials, nicht angegeben werden.

[0032] Bei der Durchführung von Schritt b) gemäß der bevorzugten Ausführungsform kann das Volumen (i) der wässrigen Lösung A und der wässrigen Lösung B oder 15 (ii) der wässrigen Lösung C über die jeweilige Konzentration an die damit in Kontakt zu bringende Menge des partikelförmigen Trägermaterials und dessen Aufnahmeverhalten für die wässrige(n) Lösung(en) angepasst gewählt werden. Eine solche Vorgehensweise kann dazu beitragen, dass sich das elementare Silber und das elementare Ruthenium im Folgeschritt c) möglichst vollständig im und/oder am partikelförmigen Trägermaterial anhaftend abscheiden kann. Bei zu groß gewähltem Volumen respektive zu groß gewählten Volumina entstehen 20 die vorerwähnten weniger bevorzugten oder sogar unerwünschten Breie, Teige, Pasten oder Aufschlämmungen und nicht das Intermediat in der bevorzugten Form des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials. Der Fachmann kann das Aufnahmeverhalten eines 25 betreffenden partikelförmigen Trägermaterials für eine betreffende wässrige Lösung in orientierenden Laborversuchen leicht ermitteln und so die Obergrenze in Liter wässriger Lösung pro Kilogramm partikelförmigen Trägermaterials bestimmen, ohne dass ein Verlust der freien 30 Fließfähigkeit eintritt. Allgemeingültige Angaben zum Aufnahmeverhalten des partikelförmigen Trägermaterials für (i) die wässrigen Lösungen A und B oder (ii) die wässrige Lösung C lassen sich hier nicht machen wegen der Abhängigkeit von der Art der zu vermischenden Komponenten, insbesondere dabei abhängig von der Art des 35 partikelförmigen Trägermaterials.

[0033] Bevorzugt handelt es sich bei den aufeinanderfolgenden Schritten b) und c) um direkt aufeinanderfolgende Schritte ohne Zwischenschritte, insbesondere ohne eine dazwischen stattfindende Entfernung von Wasser aus dem Intermediat, welches bevorzugt in Gestalt des frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials vorliegt.

40

[0034] In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach Beendigung von Schritt b) erhaltene Intermediat respektive das bevorzugte frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material mit einer wässrigen einen pH-Wert im Bereich von >7 bis 14, bevorzugt von >11 bis 14 aufweisenden und Hydrazin umfassenden Lösung 45 (der Kürze halber nachfolgend in der Beschreibung und in den Ansprüchen auch nur als "wässrige Hydrazinlösung" bezeichnet) unter Bildung einer elementaren Silber und elementaren Ruthenium umfassenden Masse in

50

55

Kontakt gebracht.

[0035] Besonders bevorzugt liegt der pH-Wert der wässrigen Hydrazinlösung im Bereich von 12 bis 14.

[0036] Der basische pH-Wert der wässrigen Hydrazinlösung kann mit einer starken Base, insbesondere mit einer entsprechenden Menge Alkalihydroxid, speziell Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden.

[0037] Das Hydrazin kann als solches, genauer gesagt als Hydrazinhydrat bei der Bereitung der wässrigen Hydrazinlösung zugegeben werden oder als Hydraziniumsalz, beispielsweise als Hydraziniumchlorid oder bevorzugt als Hydraziniumsulfat, aus welchem mit der starken Base Hydrazin freigesetzt wird.

[0038] Die Hydrazinkonzentration der wässrigen Hydrazinlösung liegt im Allgemeinen beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, typischerweise im Bereich von 0,2 bis 1 Gew.-%.

[0039] Im Allgemeinen umfasst die wässrige Hydrazinlösung neben Wasser, Hydrazin und Base keine weiteren Inhaltstoffe. Falls das Hydrazin einem Hydraziniumsalz entstammt, ist auch noch das entsprechende aus Base und Hydraziniumsalz gebildete Salz umfasst.

[0040] 1 mol des Reduktionsmittels Hydrazin kann 4 mol reduzierend wirkende Elektronen liefern und setzt dementsprechend bei einer Reduktion 1 mol N_2 frei. Dementsprechend benötigt man beispielsweise zur Reduktion von 1 mol Ag^+ 0,25 mol Hydrazin und zur Reduktion von 1 mol Ru^{3+} 0,75 mol Hydrazin.

[0041] Die wässrige Hydrazinlösung wird in zur vollständigen Reduktion der im Intermediat respektive der im frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material enthaltenen Silber- und Rutheniumvorläufer stöchiometrisch notwendigen Menge oder mehr, bevorzugt jedoch in nicht mehr als 110% der stöchiometrisch notwendigen Menge, mit dem Intermediat respektive mit dem frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material in Kontakt gebracht.

[0042] Dabei kann die wässrige Hydrazinlösung zum Intermediat respektive zum frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material zugegeben werden oder umgekehrt. Bevorzugt ist die Zugabe der wässrigen Hydrazinlösung zum vorgelegten Intermediat respektive zum vorgelegten frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material. Die Zugabe kann bei einer Temperatur beispielsweise im Bereich von 15 bis 50 °C erfolgen. Dabei findet die Reduktion der Silber- und Rutheniumvorläufer zum elementaren Silber und elementaren Ruthenium unmittelbar beim Kontakt mit dem Hydrazin statt. Die Reduktion der Silber- und Rutheniumvorläufer findet zugleich statt. Während und bevorzugt auch noch nach Beendigung der Zugabe, beispielsweise noch bis zu 1 Stunde nach Ende der Zugabe, wird üblicherweise vermischt, beispielsweise durch Kneten und/oder Rühren. Im Allgemeinen lässt sich das Ende der Reduktion erkennen am Ausbleiben der Freisetzung von Stickstoff.

[0043] Es kann so gearbeitet werden, dass die in Schritt c) gebildete elementares Silber und elementares Ruthenium umfassende Masse eine Suspension oder ei-

ne Aufschlämmung ist. Es ist aber auch möglich so zu arbeiten, dass die in Schritt c) gebildete elementares Silber und elementares Ruthenium umfassende Masse nur wenig freie Flüssigkeit umfasst oder sogar frei von freier Flüssigkeit ist; beispielsweise kann dazu mit einem über die Konzentration angepassten Volumen der wässrigen Hydrazinlösung gearbeitet werden. "Frei von freier Flüssigkeit" bedeutet, dass die elementares Silber und elementares Ruthenium umfassende Masse im Ruhezustand auch nach 10 Minuten keine Phasentrennung im Sinne einer sich als Überstand oberhalb der elementares Silber und elementares Ruthenium umfassenden Masse ausbildenden separaten wässrigen Phase erleidet.

[0044] Im optionalen, jedoch bevorzugt stattfindenden Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die nach Beendigung von Schritt c) erhaltene elementares Silber und elementares Ruthenium umfassende Masse gewaschen werden, insbesondere durch Waschen mit Wasser. Dabei können wasserlösliche Bestandteile entfernt werden, beispielsweise Base, gegebenenfalls überschüssiges Hydrazin und andere wasserlösliche Bestandteile.

[0045] In Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Wasser und eventuell vorhandene andere flüchtige Bestandteile aus der nach Beendigung von Schritt c) erhaltenen Masse oder aus der nach Beendigung von Schritt d) erhaltenen gewaschenen Masse entfernt.

[0046] Das Entfernen des Wassers kann im Sinne einer praktisch vollständigen Befreiung von Wasser oder im Sinne einer Wasserentfernung bis zum Erreichen eines gewünschten Restfeuchtegehalts erfolgen. Dazu kann zunächst der Großteil des Wassers nach üblichen Verfahren wie Auspressen, Pressfiltration, Abnutschen, Zentrifugieren oder ähnlich wirkenden Verfahren entfernt werden, bevor man eine gegebenenfalls durch verminderten Druck unterstützte Trocknung bei Temperaturen beispielsweise im Bereich von 20 bis 150 °C anschließt.

[0047] Als unmittelbares Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens, d.h. nach Beendigung von Schritt e) erhält man ein mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestattetes partikelförmiges Material bzw. Trägermaterial. Das Silber und das Ruthenium kann dabei je nach Art des ursprünglich eingesetzten partikelförmigen Trägermaterials auf inneren Oberflächen (innerhalb von Poren und/oder Hohlräumen) und/oder auf der äußeren Oberfläche der ursprünglich silber- und rutheniumfreien Trägermaterialpartikel vorliegen und dabei beispielsweise eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Schicht und/oder kleine Silberrespektive Rutheniumpartikel ausbilden. Das Silber und das Ruthenium liegen dabei nicht legiert, sondern statistisch verteilt vor. Der Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil des Verfahrensproduktes kann in weiten Grenzen variieren, beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% und das Verfahrensprodukt kann dabei zugleich ein Silber- Ruthenium-Gewichtsverhältnis beispielsweise im Bereich von 1 bis 2000 Gewichtsteilen

Silber: 1 Gewichtsteil Ruthenium aufweisen. Der Fachmann wird nach Lektüre des hierin Offenbarten verstehen, welche variablen Parameter und welche Variationsmöglichkeiten ihm somit bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verfügung stehen, um Verfahrensprodukte mit einem gewünschten Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil und dabei mit gewünschtem Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis in einer gewünschten Ansatzgröße, beispielsweise im einstelligen Tonnenmaßstab, herzustellen. Am Beispiel des bevorzugten Arbeitens mit der wässrigen Lösung C umfassen solche variablen Parameter insbesondere:

- Art und Menge des in Schritt b) verwendeten partikelförmigen Trägermaterials,
- Volumen der in Schritt b) verwendeten wässrigen Lösung C,
- Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis in der wässrigen Lösung C,
- Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil in der wässrigen Lösung C, und
- Restfeuchte des nach Beendigung von Schritt e) erhaltenen Verfahrensproduktes. Erster Schritt des Fachmanns wird daher zunächst die Auswahl der Art des partikelförmigen Trägermaterials und die Festlegung von Zielwerten für den Silber- und Rutheniumanteil im Endprodukt sein. Danach wird der Fachmann die Ansatzgröße bestimmen und eine dementsprechende Menge an partikelförmigem Trägermaterial auswählen, welches gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensweise mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestattet werden soll. Sobald diese Auswahlen getroffen sind, kann er die anderen variablen Parameter entsprechend festlegen und das erfindungsgemäße Verfahren mit der wässrigen

[0048] Lösung C durchführen. Beim Arbeiten mit den wässrigen Lösungen A und B gelten analoge Überlegungen.

[0049] Beispielsweise bei der Verwendung von Cellulosepulver als partikelförmiges Trägermaterial können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestattete Cellulosepulver mit einem Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% bei einem Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis beispielsweise im Bereich von 1 bis 2000 Gewichtsteilen Silber: 1 Gewichtsteil Ruthenium effizient und in Ansatzgrößen im Umfang von beispielsweise bis zu 5 Tonnen erzeugt werden.

[0050] Die Erfindung betrifft auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte und deren Verwendung als Additive zur antimikrobiellen Ausstattung von Metalloberflächen, Beschichtungsmitteln, Putzen, Formmassen, Kunststoffen, Kunstharzprodukten, Ionenaustauscherharzen, Silikonprodukten, Schaumstoffen, Textilien, Kosmetika, Hygieneartikeln

und vielem anderen mehr.

Ausführungsbeispiel 1 (Herstellung eines mit 18,3 Gew.-% elementarem Silber und 0,2 Gew.-% elementarem Ruthenium ausgestatteten Cellulosepulvers):

[0051] 132,45 g wässrige Silbernitratlösung (Silberanteil 36,24 Gew.-%; 445 mmol Ag) und 2,60 g wässrige Rutheniumnitrosylnitratlösung (Rutheniumanteil 19,0 Gew.-%; 4,9 mmol Ru) wurden in 364,5 g VE-Wasser gegeben und die so erhaltene wässrige Vorläuferlösung wurde mit 211,2 g Cellulosepulver (Vitacel® L-600 von J.Rettenmaier und Söhne GmbH & Co KG) homogen zu einem orangefarbenen, frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material vermischt. 100 mL dieses Materials wurden bei 20°C einer Rotations-Pulver-Analyse mittels des Revolution Powder Analyzers der Firma PS Prozess-technik GmbH, Neuhausstrasse 36, CH-4057 Basel bei 0,5 Umdrehungen pro Minute und unter Verwendung eines Zylinders mit einer inneren Tiefe von 35 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm unterworfen; die Bildrate betrug 10 Bilder pro Sekunde und es wurden 300 Lawinen registriert. Der so bestimmte Lawinenwinkel betrug 75 Grad und die Zeitspanne zwischen zwei Lawinen betrug 3,6 Sekunden. Zu dem frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material wurden bei Raumtemperatur 705 mL einer einen pH-Wert von 14 aufweisenden wässrigen Hydrazinlösung [3,68 g (115 mmol) Hydrazin und 71,82 g einer 32 Gew.-%igen Natronlauge (575 mmol NaOH), Rest: Wasser] mit einer Dosiergeschwindigkeit von 30 mL/min unter Rühren zudosiert. Über die Zeit bildete sich ein immer besser rührbar werdender schwarzer homogener Brei. Nach Beendigung der Zudosierung wurde 30 Minuten nachgerührt, bis auch keine Stickstofffreisetzung mehr beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Material abgenutscht, mit insgesamt 1000 mL Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 105°C/300 mbar bis auf einen Restfeuchtegehalt von 15 Gew.-% getrocknet. Mittels ICP-OES wurde ein Silbergehalt von 18,3 Gew.-% und ein Rutheniumgehalt von 0,19 Gew.-% des Endproduktes (bezogen auf 0 Gew.-% Restfeuchte) bestimmt.

Ausführungsbeispiel 2 (Herstellung eines mit 10,9 Gew.-% elementarem Silber und 0,2 Gew.-% elementarem Ruthenium ausgestatteten Cellulosepulvers):

[0052] 97,96 g wässrige Silbernitratlösung (Silberanteil 36,24 Gew.-%; 329 mmol Ag) und 3,68 g wässrige Rutheniumnitrosylnitratlösung (Rutheniumanteil 19,0 Gew.-%; 6,9 mmol Ru) wurden in 554,9 g VE-Wasser gegeben und die so erhaltene wässrige Vorläuferlösung wurde mit 299,2 g Cellulosepulver (Vitacel® L-600 von J.Rettenmaier und Söhne GmbH & Co KG) homogen zu einem orangefarbenen, frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material vermischt. 100 mL dieses Materials wurden bei 20°C einer Rotations-Pulver-Analyse mittels des Revolution Powder Analyzers der Firma PS Prozess-

technik GmbH, Neuhausstrasse 36, CH-4057 Basel bei 0,5 Umdrehungen pro Minute und unter Verwendung eines Zylinders mit einer inneren Tiefe von 35 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm unterworfen; die Bildrate betrug 10 Bilder pro Sekunde und es wurden 300 Lawinen registriert. Der so bestimmte Lawinenwinkel betrug 68 Grad und die Zeitdauer zwischen zwei Lawinen betrug 3,0 Sekunden. Zu dem frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material wurden bei Raumtemperatur 999,9 mL einer einen pH-Wert von 13,8 aufweisenden wässrigen Hydrazinlösung [2,80 g (88 mmol) Hydrazin und 54,66 g einer 32gew.-%igen Natronlauge (437 mmol NaOH), Rest: Wasser] mit einer Dosiergeschwindigkeit von 30 mL/min unter Rühren zudosiert. Über die Zeit bildete sich ein immer besser rührbar werdender schwarzer homogener Brei. Nach Beendigung der Zudosierung wurde 30 Minuten nachgerührt, bis auch keine Stickstofffreisetzung mehr beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Material abgenutscht, mit insgesamt 1000 mL Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 105°C/300 mbar bis auf einen Restfeuchtegehalt von 15 Gew.-% getrocknet. Mittels ICP-OES wurde ein Silbergehalt von 10,88 Gew.-% und ein Rutheniumgehalt von 0,21 Gew.-% des Endproduktes (bezogen auf 0 Gew.-% Restfeuchte) bestimmt.

Ausführungsbeispiel 3 (Herstellung eines mit 18,9 Gew.-% elementarem Silber und 1,0 Gew.-% elementarem Ruthenium ausgestatteten Cellulosepulvers):

[0053] 75,6 g (445 mmol) festes Silbernitrat und 13,94 g Rutheniumnitrosylnitrat-Lösung (Rutheniumanteil 19,0 Gew.-%; 26,2 mmol Ru) wurden in 416,8 g VE-Wasser gelöst und die so erhaltene wässrige Vorläuferlösung wurde mit 211,2 g Cellulosepulver (Vitacel® L-600 von J.Rettenmaier und Söhne GmbH & Co KG) homogen zu einem orangefarbenen, frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material vermischt. 100 mL dieses Materials wurden bei 20°C einer Rotations-Pulver-Analyse mittels des Revolution Powder Analyzers der Firma PS Prozess-technik GmbH, Neuhausstrasse 36, CH-4057 Basel bei 0,5 Umdrehungen pro Minute und unter Verwendung eines Zylinders mit einer inneren Tiefe von 35 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm unterworfen; die Bildrate betrug 10 Bilder pro Sekunde und es wurden 300 Lawinen registriert. Der so bestimmte Lawinenwinkel betrug 73 Grad und die Zeitdauer zwischen zwei Lawinen betrug 3,5 Sekunden. Zu dem frei fließfähigen imprägnierten partikulären Material wurden bei Raumtemperatur 705 mL einer einen pH-Wert von 13,9 aufweisenden wässrigen Hydrazinlösung [4,19 g (131 mmol) Hydrazin und 81,81 g einer 32gew.-%igen Natronlauge (654,51 mmol NaOH), Rest: Wasser] mit einer Dosiergeschwindigkeit von 30 mL/min unter Rühren zudosiert. Über die Zeit bildete sich ein immer besser rührbar werdender schwarzer homogener Brei. Nach Beendigung der Zudosierung wurde 30 Minuten nachgerührt, bis auch keine Stickstofffreisetzung mehr beobachtet werden

konnte. Anschließend wurde das Material abgenutscht, mit insgesamt 1000 mL Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 105°C/300 mbar bis auf einen Restfeuchtegehalt von 15 Gew.-% getrocknet. Mittels ICP-OES wurde ein Silbergehalt von 18,9 Gew.-% und ein Rutheniumgehalt von 1,0 Gew.-% des Endproduktes (bezogen auf 0 Gew.-% Restfeuchte) bestimmt.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterials, umfassend die aufeinanderfolgenden Schritte:
 - a) Bereitstellen eines wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials und (i) einer wässrigen Lösung A umfassend gelöst vorliegenden Silbervorläufer sowie einer wässrigen Lösung B umfassend gelöst vorliegenden Rutheniumvorläufer oder (ii) einer wässrigen Lösung C umfassend sowohl gelöst vorliegenden Silbervorläufer als auch gelöst vorliegenden Rutheniumvorläufer,
 - b) Inkontaktbringen des wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials (i) mit der wässrigen Lösung A und der wässrigen Lösung B oder bevorzugt (ii) mit der wässrigen Lösung C unter Ausbildung eines Intermediats, bevorzugt eines Intermediats in Form eines frei fließfähigen imprägnierten partikulären Materials,
 - c) Inkontaktbringen des Intermediats mit einer wässrigen einen pH-Wert im Bereich von >7 bis 14 aufweisenden und Hydrazin umfassenden Lösung unter Bildung einer elementares Silber und elementares Ruthenium umfassenden Masse,
 - d) gegebenenfalls Waschen der nach Beendigung von Schritt c) erhaltenen Masse, und
 - e) Entfernen von Wasser und anderen eventuellen flüchtigen Bestandteilen aus der nach Beendigung von Schritt c) oder d) erhaltenen Masse.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Intermediat ein frei fließfähiges imprägniertes partikuläres Material ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material die Gestalt von (i) mit der wässrigen Lösung A und der wässrigen Lösung B oder bevorzugt (ii) mit der wässrigen Lösung C imprägnierten Körnern oder Flocken hat.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei das frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material einen mittels Rotations-Pulver-Analyse mit 100 mL des frei

- fließfähigen imprägnierten partikulären Materials unter Verwendung des Revolution Powder Analyzers der Firma PS Prozesstechnik GmbH bei 0,5 Umdrehungen pro Minute und unter Verwendung eines Zylinders mit einer inneren Tiefe von 35 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm bei 20°C bestimmten Lawinenwinkel im Bereich von 40 bis 80 Grad aufweist.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei sich das frei fließfähige imprägnierte partikuläre Material ferner durch eine Zeitdauer zwischen zwei Lawinen im Bereich von 2 bis 5 Sekunden auszeichnet. 10
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wasserunlösliche partikelförmige Trägermaterial mit Wasser quellfähig oder zur Bildung eines Hydrogels befähigt ist. 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Material des wasserunlöslichen partikelförmigen Trägermaterials ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glas, Nitriden, hochschmelzenden Oxiden, Silikaten, Kunststoffen, modifizierten oder unmodifizierten Polymeren natürlichen Ursprungs, Kohlenstoffsubstraten und Holz. 20 25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das wasserunlösliche partikelförmige Trägermaterial Cellulosepulver ist. 30
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei Silbervorläufer und Rutheniumvorläufer um eine oder mehrere Silber(I)verbindungen und eine oder mehrere Rutheniumverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium(II)verbindungen, Ruthenium(III)verbindungen und Ruthenium(IV)verbindungen handelt. 35
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis in der Kombination der in Schritt b) verwendeten wässrigen Lösungen A und B oder in der wässrigen Lösung C im Bereich von 1 bis 2000 Gewichtsteilen Silber: 1 Gewichtsteil Ruthenium liegt. 40 45
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil in der wässrigen Lösung C im Bereich von 0,5 - 20 Gew.-% liegt. 50
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Hydrazinkonzentration der wässrigen Hydrazinlösung im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% liegt. 55
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Hydrazinlösung in zur vollständigen Reduktion der im Intermediat enthaltenen Silber- und Rutheniumvorläufer stöchiometrisch notwendigen Menge oder mehr mit dem Intermediat in Kontakt gebracht wird.
14. Nach einem Verfahren eines der vorhergehenden Ansprüche hergestelltes mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestattetes partikelförmiges Trägermaterial.
15. Mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestattetes partikelförmiges Trägermaterial nach Anspruch 14 mit einem Silber-plus-Ruthenium-Gewichtsanteil im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-% bei einem Silber: Ruthenium-Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 bis 2000 Gewichtsteilen Silber: 1 Gewichtsteil Ruthenium.
16. Verwendung eines mit elementarem Silber und elementarem Ruthenium ausgestatteten partikelförmigen Trägermaterials nach Anspruch 14 oder 15 oder hergestellt nach einem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 13 als Additiv zur antimikrobiellen Ausrüstung von Metalloberflächen, Beschichtungsmitteln, Putzen, Formmassen, Kunststoffen, Kunstharzprodukten, Ionenaustauscherharzen, Silikonprodukten, Schaumstoffen, Textilien, Kosmetika und/oder Hygieneartikeln.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 20 20 4367

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
10	X LI RONGRONG ET AL: "Bimetallic Ag-Ru/[gamma]-Al ₂ O ₃ nanoparticles for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde", MICRO & NANO LETTERS, THE INSTITUTION OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY, MICHAEL FARADAY HOUSE, SIX HILLS WAY, STEVENAGE, HERTS. SG1 2AY, UK, Bd. 13, Nr. 2, 1. Februar 2018 (2018-02-01), Seiten 243-247, XP006065493, DOI: 10.1049/MNL.2017.0275	14,15	INV. C23C18/16 C23C18/44 C23C18/48	
15				
20	Y * Zusammenfassung * * Abschnitt 2 *	1-13		
25	X SIVARANJAN K. ET AL: "Insights into the catalytic reduction of organic dyes and antibacterial activity of graphene oxide supported mono and bimetallic nanocomposites", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, Bd. 41, Nr. 11, 1. Januar 2017 (2017-01-01), Seiten 4348-4359, XP055795493, GB ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/C6NJ03467E	14,16	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)	
30	* Zusammenfassung; Abbildung 1 * * Experimental methods *		C23C B22F C22C	
35	-----	-/-		
40				
45				
50	2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
55	EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 16. April 2021	Prüfer Telias, Gabriela
	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 Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 20 20 4367

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10 X	VENKATARAMAN R. ET AL: "Development of New CO Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 150, Nr. 3, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seite A278, XP055795676, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1543567	14	
15 Y	* Zusammenfassung * * Preparation of ternary catalysts *	1-13	
20 Y	----- KR 2015 0142276 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 22. Dezember 2015 (2015-12-22) * Absatz [0021] - Absatz [0036] * * Absatz [0051] - Absatz [0058] *	1-13	
25 A	----- SLAVINSKAYA E M ET AL: "Low-temperature oxidation of carbon monoxide on Pd(Pt)/CeOcatalysts prepared from complex salts", KINETICS AND CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, B0, Bd. 52, Nr. 2, 7. April 2011 (2011-04-07), Seiten 282-295, XP019894300, ISSN: 1608-3210, DOI: 10.1134/S0023158411020182 * Catalyst preparation methods *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
30			
35			
40			
45			
2	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
50	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 16. April 2021	Prüfer Telias, Gabriela
55	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 Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503.03.82 (P04CC03)

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

EP 20 20 4367

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

16-04-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	KR 20150142276 A	22-12-2015	KEINE	
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

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

- WO 2007139735 A2 [0002]
- WO 2007142579 A1 [0003]
- WO 2009044146 A1 [0004]