



(51) МПК
B01J 13/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011142630/05, 17.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 17.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 24.03.2009 EP 09156050.8

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 20.02.2015 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 20080295646 A1 04.12.2008; . WO
 2008035996 A1 27.03.2008; . US 20030180511
 A1 25.09.2003; . RU 2312741 C1 20.12.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 24.10.2011

(86) Заявка РСТ:
 EP 2010/053473 (17.03.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/108837 (30.09.2010)

Адрес для переписки:
 105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
 Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**ГРИГОРЕНКО Николай А. (СН),
 МЮЛЕБАХ Андреас (СН)**

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к формованным частицам переходных металлов, в частности в виде дисперсии в водной и/или органической среде, к их получению и их применению в качестве агента, поглощающего инфракрасное излучение (ИК), ИК-отверждающего агента для покрытий, добавки в проводящих композициях, печатных красках и покрывающих композициях, противомикробного средства или для обнаружения органических и/или неорганических соединений. Кроме того, изобретение относится к дисперсиям, содержащим указанные формованные частицы и водные и/или органические среды, таким как термопластичный

или сшиваемый полимер, а также к противомикробным композициям и продуктам. Получают дисперсию наночастиц переходных металлов в форме нанопластин. Металл выбирают из группы, состоящей из Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt. К охлажденной водной смеси, содержащей соль переходного металла и полимерный диспергирующий агент, добавляют водный раствор восстанавливающего агента. Полученную коллоидную дисперсию обрабатывают пероксидом. В другом варианте получения дисперсии наночастиц вода частично заменена органической средой. По существу,

дисперсия состоит из полученных частиц переходных металлов и термопластичного

полимера или сшиваемого полимера. 6 н. и 15 з.п. ф-лы, 6 ил., 2 табл., 24 пр.

R U 2 5 4 2 2 3 8 C 2

R U 2 5 4 2 2 3 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 13/00 (2006.01)*B22F 9/24* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011142630/05, 17.03.2010**(24) Effective date for property rights:
17.03.2010

Priority:

(30) Convention priority:
24.03.2009 EP 09156050.8(43) Application published: **27.04.2013** Bull. № 23(45) Date of publication: **20.02.2015** Bull. № 5(85) Commencement of national phase: **24.10.2011**(86) PCT application:
EP 2010/053473 (17.03.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/108837 (30.09.2010)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**GRIGORENKO Nikolaj A. (CH),
MJuLEBAKh Andreas (CH)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)(54) **PRODUCING MOULDED METAL PARTICLES AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to moulded particles of transition metals, particularly in the form of a dispersion in an aqueous and/or organic medium, to production thereof and to use thereof as an agent which absorbs infrared radiation, an infrared curing agent for coatings, an additive in conducting compositions, printing ink and coating compositions, an antimicrobial agent or for detecting organic and/or inorganic compounds. A dispersion of transition metal nanoparticles is obtained in the form of nanoplates. The metal is selected from a group consisting of Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt. An aqueous solution of a reducing agent is added

to the cooled aqueous mixture containing a transition metal salt and a polymer dispersing agent. The obtained colloidal dispersion is treated with peroxide. In another version of producing a dispersion of nanoparticles, water is partially replaced with an organic medium. The dispersion substantially consists of the obtained transition metal particles and a thermoplastic polymer or a cross-linkable polymer.

EFFECT: invention relates to dispersions containing said moulded particles and aqueous and/or organic media, such as a thermoplastic or cross-linkable polymer, as well as antimicrobial compositions and products.

21 cl, 6 dwg, 2 tbl, 24 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения формованных частиц переходных металлов в форме нанопластин, в частности в виде дисперсии в водной и/или органической среде, и к применению указанных частиц в качестве агента, поглощающего инфракрасное излучение (ИК), ИК отверждающего агента для покрытий, добавки в проводящих композициях, печатных красках и покрывающих композициях, противомикробного средства или для обнаружения органических и/или неорганических соединений. Кроме того, изобретение относится к дисперсиям, содержащим указанные формованные частицы и водные и/или органические среды, таким как термопластичный или сшиваемый полимер, а также к противомикробным композициям и продуктам.

Металлические наночастицы и нанокластеры уже применялись для различных целей в области химического и биообнаружения, катализа, оптики и хранения данных. Наноструктуры золота и серебра представляют особый интерес благодаря их незаурядным оптическим свойствам, которые зависят от размера и формы.

Например, в US 2008/0295646 раскрывается термический способ получения металлических, в частности серебряных, нанопризм, имеющих однородное распределение по размеру и заранее заданную толщину, в форме коллоидной суспензии. Фотохимический способ получения нанопризм серебра с длиной кромки, контролируемой с помощью модуляцию длины волны, раскрывается в WO 2004/089813. В WO 2006/099312 описывается синтез нанопризм золота. Серебряные призмы, покрытые диоксидом кремния, которые могут быть диспергированы в различных органических растворителях, раскрываются в S. Xue et al., Adv. Mater. 19, 2007, 4071. Покрытия на основе нанопризм серебра, нанесенные на подложки из оптического стекла, раскрываются в Torres et al., Microelectronic Engineering 84, 2007, 1665-1668.

В US 2003/0180511 раскрывается способ получения тонкой дисперсии частиц благородных металлов, содержащий стадию агломерации, в ходе которой раствор гидразина добавляется к дисперсии, в которой первичные частицы благородных металлов агломерируются в форме цепочек, и стадию стабилизации, в ходе которой раствор перекиси водорода добавляется к указанной дисперсии для разложения и удаления гидразина, при этом достигается стабилизация дисперсности цепочечных агломератов сферических частиц в дисперсии, то есть перекись водорода применяется в различных целях.

В WO 09/056401 раскрываются формованные наночастицы переходных металлов, в частности наночастицы, отличающиеся поверхностным плазменным резонансом в ближней области спектра инфракрасного излучения (ближняя ИК-область спектра), и их получение. Эти частицы применяются в качестве ИК-поглотителей в теплозащитном архитектурном остеклении, автомобильном остеклении или сельскохозяйственных пленках, при лазерной сварке, лазерной печати, печати с защитой от подделок и отверждении покрытий в ближней области спектра инфракрасного излучения.

Известно, что ряд ионов металлов показывает противомикробную активность, например серебро, медь, цинк, золото, никель, железо, титан, палладий или платина. Источник, из которого ион металла высвобождается с течением времени, может представлять собой металл или соединение металла. В случае серебра чистый металл серебро относительно нерастворим в большинстве жидкостей, и Ag^+ будет высвобождаться только в очень малых количествах при контакте с влагой посредством процесса окисления, то есть продолжительность противомикробного эффекта металлического серебра является, по существу, очень высокой.

До настоящего времени получение металлических частиц, формованных в виде призм, требовало относительно низких концентраций соли металла, около 0.1 мМ (ммоль на

литр) или менее. Поэтому существует необходимость в получении металлических частиц в большем объеме и более экономически эффективным образом.

Был обнаружен улучшенный способ получения формованных частиц переходных металлов.

5 Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения формованных частиц переходных металлов в форме нанопластин, выбранных из группы, состоящей из Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt, причем способ содержит стадии:

- а) добавления восстанавливающего агента к водной смеси, содержащей соль переходного металла и полимерный диспергирующий агент, и затем
- 10 б) обработки полученной коллоидной дисперсии пероксидом, где водная смесь на стадии а) содержит соль переходного металла при концентрации более чем 2 ммоль на литр.

Предпочтительным вариантом выполнения настоящего изобретения является способ, 15 содержащий стадии:

- а) смешивания раствора восстанавливающего агента с водной смесью, содержащей соль переходного металла и полимерный диспергирующий агент, и при необходимости добавки, с получением дисперсии сферических металлических частиц, и затем
- б) обработки указанной дисперсии пероксидом, при которой индуцируется 20 контролируемая агломерация указанных сферических частиц с образованием металлических частиц, формованных в виде пластин.

Формованные частицы переходных металлов по изобретению обозначаются далее как формованные частицы.

Переходным металлом предпочтительно является Ag, Cu или Au, более 25 предпочтительно Ag. Формованные частицы могут быть получены из двух вышеупомянутых переходных металлов с формированием частиц типа ядро-оболочка или сплав.

Соль металла, применяемая на стадии а) по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой соль серебра (I), выбранную из группы, состоящей 30 из AgNO_3 ; AlClO_4 ; Ag_2SO_4 ; AgCl ; AgBr ; AgI ; AgOH ; Ag_2O ; AgBF_4 ; AgIO_3 ; AgPF_6 ; $\text{R}^1\text{CO}_2\text{Ag}$, $\text{R}^1\text{SO}_3\text{Ag}$, где R^1 представляет собой незамещенный или замещенный C_1 - C_{18} алкил, незамещенный или замещенный C_5 - C_8 циклоалкил, незамещенный или замещенный C_7 - C_{18} аралкил, незамещенный или замещенный C_6 - C_{18} арил или незамещенный или 35 замещенный C_2 - C_{18} гетероарил; серебряных солей дикарбоновых кислот, трикарбоновых кислот, поликарбоновых кислот, полисульфоновых кислот, фосфорсодержащих кислот и их смесей.

Подходящие примеры серебряных солей моно-, ди-, три- или поликарбоновых кислот 40 включают серебряные соли уксусной кислоты, пропионовой кислоты, 4-циклогексилмасляной кислоты, щавелевой кислоты, малоновой кислоты, сукциновой кислоты, яблочной кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, лимонной кислоты и полиакриловой кислоты.

Подходящие примеры серебряных солей сульфоновой или полисульфоновой кислот 45 включают серебряные соли метансульфоновой кислоты, трифторметансульфоновой кислоты, винилсульфоновой кислоты, бензолсульфоновой кислоты, толуолсульфоновой кислоты, стиролсульфоновой кислоты и сульфонируемого полистирола.

Подходящие примеры серебряных солей фосфорсодержащих кислот включают

серебряные соли фосфорной кислоты, метафосфорной кислоты, фосфористой кислоты, пиррофосфорной кислоты, гипофосфорной кислоты и их органозамещенных производных, фенолфосфатные смолы, полиакрильные фосфаты и фосфонаты.

Предпочтительные соли серебра (I) представляют собой AgNO_3 , Ag_2O , AgClO_4 , Ag_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, моно-, ди- или трисеребра цитрат, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, где AgNO_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ и Ag_2O особенно предпочтительны.

Примеры подходящих солей золота представляют собой $\text{KAu}(\text{CN})_2$; AuI ; AuBr ; AuCl ; $\text{R}^1\text{CO}_2\text{Au}$, где R^1 имеет такое же значение, как описано для $\text{R}^1\text{CO}_2\text{Ag}$; HAuCl_4 ; AuBr_3 ; AuBr_4K ; AuBr_4Na ; AuCl_3 ; AuCl_4K ; AuCl_4Li ; AuCl_4Na и их смеси, где HAuCl_4 является особенно предпочтительным.

Примеры подходящих солей меди представляют собой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{KCu}(\text{CN})_2$; меди(II) ацетилацетонат; $\text{Cu}(\text{R}^1\text{CO}_2)_2$, где R^1 имеет такое же значение, как описано для $\text{R}^1\text{CO}_2\text{Ag}$; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; CuBr , CuBr_2 , CuCl , CuCl_2 , CuI , CuSO_4 и их смеси.

Алкил, например, C_1 - C_4 алкил, C_1 - C_8 алкил, C_1 - C_{12} алкил, C_1 - C_{18} алкил, C_8 - C_{24} алкил или C_1 - C_{25} алкил, может быть линейным или разветвленным. Примерами являются метил, этил, пропил, изопропил, бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, 2-пентил, 3-пентил, гексил, 2,2-диметилпропил, 1,1,3,3-тетраметилпентил, 1-метилгексил, 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексил, гептил, изогептил, 1,1,3,3-тетраметилбутил, 1-метилгептил, 3-метилгептил, октил, 2-этилгексил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, гептадецил и октадецил. Алкокси-группа представляет собой алкил-О-; алкилтио-группа представляет собой алкил-S-.

C_5 - C_8 циклоалкил может представлять собой циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, метилциклопентил, диметилциклопентил, метилциклогексил и диметилциклогексил, предпочтительно циклогексил.

C_7 - C_{18} аралкил может представлять собой бензил, 2-бензил-2-пропил, β -фенилэтил (фенэтил), α,α -диметилбензил, ω -фенилбутил, ω,ω -диметил- ω -фенилбутил, ω -фенилдодецил, в которых как алифатическая, так и ароматическая углеводородная группа может быть незамещенной или замещенной. Предпочтительные примеры представляют собой бензил, фенэтил и α,α -диметилбензил.

C_1 - C_{12} галоалкил обозначает алкил, замещенный галогеном; сюда относится пергалогенированный алкил, такой как перфторалкил, особенно C_1 - C_4 перфторалкил, который является разветвленным или неразветвленным радикалом, таким как, например, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, и $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$.

C_6 - C_{18} арил может представлять собой фенил, нафтил, дифенил, терфенил, фенантрил или фторенил. Предпочтительные примеры представляют собой фенил, 1-нафтил и 2-нафтил.

C_2 - C_{18} гетероарил может представлять собой фуранил, пирролил, тиенил, пиридил и индолил. Предпочтительные примеры представляют собой фуранил, пирролил, тиенил и пиридил.

C_1 - C_{18} алкокси может представлять собой разветвленные или неразветвленные алкокси группы, например, метокси, этокси, н-пропокси, изопропокси, н-бутокси, втор-бутокси, изобутокси, трет-бутокси, амилокси, изоамилокси или трет-амилокси, гептилокси, октилокси, изооктилокси, нонилокси, децилокси, ундецилокси, додецилокси,

тетрадецилокси, пентадецилокси, гексадецилокси, гептадецилокси и октадецилокси. Термин "алкилтио-группа" означает такие же группы, как алкокси-группы, за исключением того, что атом кислорода простоэфирной связи замещен атомом серы.

C_2-C_{1000} алкокси-группа, прерывающаяся по меньшей мере одной группой NR^4 и/или атомом кислорода (O), может представлять собой неразветвленные или разветвленные алкокси-группы, которые предпочтительно основываются на полиэтиленоксидных, полипропиленоксидных, полибутиленоксидных или полиэтилениминных единицах.

C_5-C_{11} гетероциклоалкил может представлять собой алифатические гетероциклические составляющие, а также их ненасыщенные варианты, где имеются по меньшей мере 1, особенно 1-3 гетеросоставляющие, как правило, выбранные из O, S, NR^{10} , где R^{10} представляет собой H или C_1-C_8 алкил, например пиперидил, тетрагидрофуранил, пиперазинил и морфолинил. Ненасыщенные варианты могут быть получены из этих структур путем удаления атома водорода при двух соседних кольцевых членах с образованием двойной связи между ними.

Алкенильные группы, например C_8-C_{24} алкенил, могут быть неразветвленными или разветвленными. Примерами являются н-окт-2-енил, н-додец-2-енил, изододеценил, олеил, н-додец-2-енил или н-октадец-4-енил. Термин алкенил также охватывает остатки с более чем одной двойной связью, которая может быть сопряженной или несопряженной, например он может содержать одну двойную связь.

C_1-C_{12} алкилен может быть получен из вышеуказанного алкила путем отделения атома водорода при любом терминальном атоме углерода алкила. Когда указывается как прерывающаяся, любая алкиленовая составляющая из более чем одного, особенно более двух атомов углерода может прерываться группой, такой как -O-, -CO-, -COO-, -OCNR⁸-, -NR⁸-, -CR⁹=CR¹⁰-, или -C≡C-, где R⁸, R⁹ и R¹⁰ в каждом случае независимо представляют собой H, C_1-C_{12} алкил, C_5-C_{12} циклоалкил или фенил. Они могут прерываться одной или более из их этих спейсерных групп, причем одна группа в каждом случае является вставленной, в общем, в одну связь углерод-углерод. Когда указывается как замещенный, любой алкилен может быть замещен кетоном, сложным эфиром или амидной группой. В случае, когда прерывающийся алкилен является, кроме того, замещенным, заместители, в общем, не находятся в α -положении по отношению к гетероатому. Если две или более прерывающие группы типа -O-, -NR⁸- встречаются в одном радикале, они часто являются идентичными.

Возможные заместители вышеуказанных групп представляют собой C_1-C_8 алкил, OH, SH, галоген, такой как F, Cl, Br, I, C_1-C_8 алкокси, C_1-C_8 алкилтио, CN, COR, COOR¹¹, CONHR¹¹, CONR¹¹R¹², NHR¹¹, NR¹¹R¹², SiR¹¹R¹²R¹³ или нитрогруппу, где R¹¹, R¹² и R¹³ независимо выбираются из H, C_1-C_{12} алкила, C_1-C_{12} галоалкила, C_5-C_{10} арила, C_3-C_{12} циклоалкила, предпочтительно из C_1-C_6 алкила, фенила, циклопентила, циклогексила.

Термин (мет)акрил относится к акрилу или метакрилу или их комбинации. Термин акриловая смола(ы) относится к акриловой смоле(ам) или метакриловой смоле(ам) или их комбинации.

Диспергирующий агент может представлять собой полимер, который предотвращает агломерацию или агрегацию сферических и формованных частиц. Диспергирующий

агент может быть неионным, анионным или катионным полимером, имеющим среднемассовую молекулярную массу от 500 до 2,000,000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 1,000,000, который образует раствор или эмульсию в водной смеси. Как правило, полимеры могут содержать полярные группы. Подходящие полимерные диспергирующие агенты часто обладают двухкомпонентной структурой, содержащей полимерную цепь и якорную группу. Их конкретная комбинация приводит к их эффективности.

Полимерными диспергирующими агентами могут быть полиэлектролиты, такие как поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилпропионат, поливинилпирролидон, поливинилпирролидин, сложные полиэфиры, полиэтиленимин, поливинилпиридин и их сополимеры или смеси; полимеры, случайные сополимеры, АВ-блок-сополимеры и тому подобное, гребенчатые сополимеры и тому подобное, основанные на простом полиэфире, полиуретане, полиакриловых смолах, сложном полиэфире, полиамиде, полиалкиленгликолях, например полиэтилен, полипропилен или полибутиленгликолях, виниловых полимерах, ароматических виниловых полимерах и тому подобном, при необходимости частично нейтрализованные, кватернизованные и/или модифицированные полярными группами, выбранными из карбоксилата, сульфоната, фосфоната, гидроксигруппы, просто эфирной, сложноэфирной и/или аминной групп.

Вышеупомянутые полимеры также могут представлять собой сополимеры, полученные из соответствующих мономеров или любого другого подходящего мономера, известные в данной области техники. Подходящие полимеры представляют собой, например, описанные в Примерах в WO 00/40630, WO 01/51534, WO 99/03938 и WO 01/44332. Предпочтительными являются акриловые сополимеры, которые раскрываются в WO 04/045755, который включен в настоящий документ посредством ссылки.

Например, полимерный диспергирующий агент может быть получен из акрилата формулы (I)



где R^2 представляет собой водород или CH_3 ,

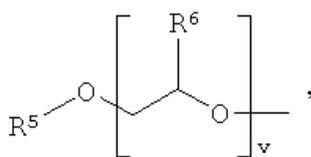
R^3 представляет собой NH_2 , OH , $\text{O}^-(\text{M}^+)$, глицидил, незамещенный C_1 - C_{18} алкокси, C_2 - C_{1000} алкокси, прерывающийся по меньшей мере одной группой NR^4 и/или атомом кислорода, или гидроксизамещенный C_1 - C_{18} алкокси, незамещенный C_1 - C_{18} алкиламино, ди(C_1 - C_{18} алкил)амино, C_5 - C_{11} гетероциклоалкил, гидроксизамещенный C_1 - C_{18} алкиламино или гидроксизамещенный ди(C_1 - C_{18} алкил)амино, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ или остаток ди- или трициклического углеводорода;

R^4 представляет собой H или C_1 - C_{18} алкил;

An^- представляет собой анион моновалентной органической или неорганической кислоты, и

M^+ представляет собой катион металла или ион аммония, который может быть замещен одним или более C_1 - C_4 алкилом.

Примеры R^3 , когда C_2 - C_{1000} алкокси прерван по меньшей мере одним атомом кислорода, представляют собой формулу:



где R^5 представляет собой C_1 - C_{25} алкил, фенил или фенил, замещенный C_1 - C_{18} алкилом,

R^6 представляет собой H, метил, этил или пропил, и

v представляет собой целое число от 1 до 1000.

Эти мономеры, например, получают из неионных поверхностно-активных веществ путем акрилирования соответствующих алкоксилированных спиртов или фенолов.

Повторяющиеся единицы могут быть получены из C_2 - C_6 алкиленоксида, например этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида или их смесей.

Поли(мет)акрилат может быть получен из мономера или смеси мономеров по формуле (I). Другие сомомеры могут представлять собой любой акрилат или метакрилат, как описывается ниже.

Примерами подходящих сомономеров могут быть алкил(мет)акрилаты, например метил, этил, бутил; изоборнил(мет)акрилат; норборнил(мет)акрилат; тетрагидрофурурил(мет)акрилат; изофорил(мет)акрилат; 2-феноксипропил(мет)акрилат; (мет)акрилонитрил; (мет)акриламид; или ароматические виниловые мономеры, такие как стирол или *p*-метилстирол.

Также возможными сомономерами могут быть высокомолекулярные (олигомерные) полиненасыщенные соединения, такие как акрилированные эпоксистолы, акрилированные сложные полиэфиры, полиуретаны и простые полиэфиры.

Следующими примерами сомономеров могут быть винилакрилат, триметилпропан три(мет)акрилат, триметилэтан, три(мет)акрилат, тетраметилгликоль ди(мет)акрилат, триэтиленгликоль ди(мет)акрилат, пентаэритрита ди(мет)акрилат, пентаэритрита три(мет)акрилат, пентаэритрита тетра(мет)акрилат, дипентаэритрита ди(мет)акрилат, дипентаэритрита три(мет)акрилат, дипентаэритрита тетра(мет)акрилат, дипентаэритрита пента(мет)акрилат, дипентаэритрита гекса(мет)акрилат, трипентаэритрита окта(мет)акрилат, пентаэритрита диитаконат, дипентаэритрита триситаконат, дипентаэритрита пентаитаконат, дипентаэритрита гексаитаконат, этиленгликоль диакрилат, пропиленгликоль диакрилат, 1,3-бутандиол ди(мет)акрилат, неопентилгликоль диакрилат, гексаметиленгликоль диакрилат, бисфенол-А диакрилат, 4,4'-бис(2-акрилоилоксиэтокси)-дифенилпропан, сорбитол триакрилат, сорбитол тетра(мет)акрилат, триакрилат, модифицированный пентаэритритом, сорбитол пентаакрилат, сорбитол гексаакрилат, олигоэфир(мет)акрилаты, глицерина ди- и триакрилат, 1,4-циклогексан диакрилат, бис(мет)акрилаты полиэтиленгликоля, имеющего молекулярную массу от 200 до 1500, метиленбисакриламид, 1,6-гексаметилен бисакриламид, диэтилентриамин трисметакриламид, бис(метакриламидопропокси)этан, β -метакриламидоэтил метакрилат и *N*-[(β -гидроксиэтокси)этил]-акриламид и их смеси.

Подходящие коммерчески доступные полимерные диспергирующие агенты представляют собой, например, EFKA[®] 4046, 4047, 4060, 4300, 4330, 4580, 4585, 8512, Disperbyk[®] 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 169, 170, 2000, 2001, 2050, 2090, 2091, 2095, 2096, 2105, 2150, Ajinomoto Fine Techno's PB[®] 711, 821, 822, 823, 824, 827, Lubrizol's Solsperse[®] 24000, 31845, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000,

41090, 44000, 53095, ALBRITECT® CP30 (сополимер акриловой кислоты и акрилфосфоната) и их комбинации.

Предпочтение отдается полимерам, полученным из гидроксиалкил(мет)акрилатов и/или полигликоль(мет)акрилатов, таких как гидроксиэтил и гидроксипропил(мет) акрилат, полиэтиленгликоль(мет)акрилатов, причем (мет)акрилаты включают аминную функциональную группу, например, N-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламид или 2-(N,N-диметиламино)этил(мет)акрилат.

В частности, неионные сополимерные диспергирующие агенты, содержащие аминную функциональную группу, являются предпочтительными. Такие диспергирующие агенты являются коммерчески доступными, например, как EFKA 4300, EFKA 4580 или EFKA 4585.

Следующие подходящие диспергирующие агенты представляют собой, например, продукты конденсации ароматических сульфоновых кислот и формальдегида, продукты конденсации ароматических сульфоновых кислот с незамещенными или хлорированными дифенилами или дифеилоксидами и при необходимости формальдегидом, (моно-/ди-) алкил-нафталинсульфонаты, полимеризованные органические сульфоновые кислоты и их соли, такие как полимеризованные алкилнафталинсульфоновые кислоты, полимеризованные алкилбензолсульфоновые кислоты, сульфаты алкилового полигликолевого простого эфира, полиалкилированные полициклические арилсульфонаты, метилен-связанные продукты конденсации арилсульфоновых кислот и гидроксиарилсульфоновых кислот, натриевые соли диалкилсульфосукциновых кислот, сульфаты натриевых солей алкилдигликолевых простых эфиров, натриевые соли полинафталин метансульфонатов, лигно- или оксилigno-сульфонаты или гетероциклические полисульфоновые кислоты.

Особенно предпочтительные диспергирующие агенты представляют собой натриевые соли сульфонируемого полистирола и продукты конденсации с формальдегидом.

Другие карбоксилаты простых алкиловых эфиров соответствуют формуле $R^7-(OCH_2CH_2)_xO-L-CO_2M$, где

R^7 представляет собой C_8-C_{24} алкильную или C_8-C_{24} алкенильную группу;

x представляет собой 2-8;

L представляет собой C_1-C_{12} алкиленовую группу, которая может прерываться -O-, -CO-, -COO-, -OCNR⁸-, -NR⁸-, -CR⁹=CR¹⁰- или -C≡C- и/или быть замещена кетоном, сложноэфирной или амидной группой, где R⁸, R⁹ и R¹⁰ представляет собой H, C_1-C_{12} алкил, C_5-C_{12} циклоалкил или фенил; и

M представляет собой H, ион аммония, который может быть замещен C_1-C_4 алкилом, или катион металла.

Следующие полимерные диспергирующие агенты могут представлять собой ациллактилаты, соответствующие формуле $R^7-CO-[O-CH(CH_3)-CO]_y-CO_2M$, где

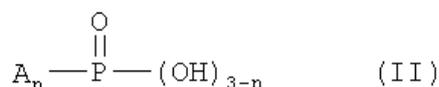
R^7 представляет собой C_8-C_{24} алкильную или C_8-C_{24} алкенильную группу;

y равно 3-10, и

M представляет собой H, ион аммония, который может быть замещен C_1-C_4 алкилом, или катион металла.

Примером является кооиллактилат натрия.

Органические фосфаты общей формулы



также являются подходящими полимерными диспергирующими агентами, которые могут быть получены из вышеупомянутых карбоксилатов простых алкиловых эфиров, где А представляет собой $R^7-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{-O-}$, и ациллактлаты, где А представляет собой $R^7\text{-CO-[O-CH(CH}_3\text{)-CO]}_y\text{-}$; n равно 1 или 2. Соответствующие соли также возможны.

Следующие примеры полимерных диспергирующих агентов включают простые алкиловые эфиры полиоксиэтилена, такие как лауриловый простой эфир полиоксиэтилена, стеариловый простой эфир полиоксиэтилена и олеиловый простой эфир полиоксиэтилена; алкилфениловые простые эфиры полиоксиэтилена, такие как октилфениловый простой эфир полиоксиэтилена и нонилфениловый простой эфир полиоксиэтилена; сложные диэфиры полиэтиленгликоля, такие как полиэтиленгликоля дилаурат и полиэтиленгликоля дистеарат; сложные эфиры сорбитана и жирных кислот; сложные полиэфиры, модифицированные жирными кислотами; полиуретаны, модифицированные третичными аминами, и тому подобное.

Следующими примерами подходящих диспергирующих агентов являются продукты конденсации $\text{O-(C}_8\text{-C}_{20}\text{алкил)полиалкиленгликоля}$, например, полученного из соответствующего полиэтиленгликоля, полипропилена или полибутиленгликоля, и циклического ангидрида, такого как янтарный ангидрид или глутаровый ангидрид. Эти соединения могут также применяться в виде солей металла, таких как соли натрия или калия.

Полимерные диспергирующие агенты могут применяться сами по себе или в смеси из двух или более.

Подходящие восстанавливающие агенты могут выбираться из группы, состоящей из боранов и их комплексов, боранатов, гидридов, алюминатов металлов, альдегидов, карбоновых кислот, гидразинов, гидросульфитов, станнанов, станнатов, силанов, фосфинов, фосфитов и силоксанов.

Примерами боранов и их комплексов являются диборан; комплексы борана с сульфидами, например комплекс борана с диметилсульфидом; комплексы борана с аминами, например комплексы с диметиламином, диэтиламином, триметиламином, триэтиламином, диэтиланилином, трет-бутиламином, морфолином или пиридином; комплекс борана и тетрагидрофурана; метилоксазаборолдин, диизопинокамфеилхлорборан, метоксидиэтилборан, трифлат дибутилбора, трифлат дициклогексилбора, дициклогексилхлорборан.

Примерами боранатов металлов являются боргидрид натрия (NaBH_4), цианоборгидрид натрия (NaBH_3CN), триацетоксиборгидрид натрия (NaHB(OAc)_3), три-втор-бутилборгидрид натрия, три-втор-бутилборгидрид калия, триэтилборгидрид калия, триэтилборгидрид лития, три-втор-бутилборгидрид лития, боргидрид никеля.

Примерами алюминатов являются гидрид диизобутилалюминия, литий алюминий гидрид и натрий бис(2-метоксиэтокси)алюминий гидрид.

Следующими примерами подходящих восстанавливающих агентов являются аскорбиновая кислота, щавелевая кислота, муравьиная кислота, формальдегид, гидразин, замещенные гидразины, например 1,1-диметилгидразин или 1,2-диметилгидразин, гидросульфит натрия, трибутилстаннан, гидрид трибутилолова, трифенилфосфин, трифенилфосфит, трихлорсилан, триэтилсилан, трис(триметисилил)силан и

полиметилгидросилоксан.

Предпочтение отдается боргидриду натрия, комплексам борана с сульфидами и аминами, гидразину и аскорбиновой кислоте.

Примеры подходящих пероксидов выбираются из группы, состоящей из H_2O_2 ,
 5 C_1 - C_8 алкилпероксикилот, например перуксусной кислоты,
 ацетилциклогексансульфонилпероксида, диизопропилпероксидикарбоната, трет-
 амилпернеодеканата, трет-бутилпернеодеканата, трет-бутилперпивалата, трет-
 амилперпивалата, бис(2,4-дихлорбензоил)пероксида, диизононаноилпероксида,
 10 дидеканоилпероксида, диоктаноилпероксида, дилауроилпероксида, бис(2-метилбензоил)
 пероксида, перекиси дисукциновой кислоты, диацетилпероксида, дибензоилпероксида,
 трет-бутилпер-2-этилгексаноата, бис(4-хлорбензоил)-пероксида, трет-
 бутилперизобутирата, трет-бутилпермалеината, 1,1-бис(трет-бутилперокси)3,5,5-
 триметилциклогексана, 1,1-бис(трет-бутилперокси)циклогексана, трет-бутилперокси-
 15 изопропилкарбоната, трет-бутилперизононаноата, 2,5-диметилгексан 2,5-добензоата,
 трет-бутилперацетата, трет-амилпербензоата, трет-бутилпербензоата, 2,2-бис(трет-
 бутилперокси)бутана, 2,2 бис(трет-бутилперокси)пропана, дикамилпероксида, 2,5-
 диметилгексан-2,5-ди-трет-бутилпероксида, 3-трет-бутилперокси 3-фенилфталида, ди-
 трет-амилпероксида, α,α' -бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, 3,5-бис(т-
 20 трет-бутилперокси)3,5-диметил 1,2-диоксолана, ди-трет-бутилпероксида, 2,5-диметилгексин-
 2,5-ди-трет-бутилпероксида и 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5-тетраоксациклононана, где
 H_2O_2 является предпочтительным.

При необходимости смесь на стадии а) по настоящему изобретению содержит
 кэпирующий агент. Если кэпирующий агент присутствует, он, как правило,
 25 применяется при концентрации до 50 мМ, предпочтительно от 0.01 до 30 мМ.

Примеры подходящих кэпирующих агентов включают соли поликарбонатовых
 кислот, такие как соли лимонной кислоты, соли этилентетрааминтетрауксусной кислоты
 (EDTA) и соли полиаминокарбонатовых кислот, такие как соли
 30 диэтилентриаминпентауксусной кислоты, соли N-гидроксиэтил-
 этилендиаминтриуксусной кислоты и соли нитрилотриуксусной кислоты. Цитраты
 тринатрия и трикалия являются предпочтительными.

Альтернативно способ по настоящему изобретению может осуществляться в
 отсутствии кэпирующего агента, такого как тринатрия и трикалия цитраты.
 Предпочтительный вариант выполнения настоящего изобретения направлен на способ,
 35 в котором не присутствует никакая добавка, содержащая карбоновую кислоту или
 карбоксилат, в частности никакая добавка, содержащая поликарбонатовую кислоту или
 поликарбоксилат. Этот вариант выполнения настоящего изобретения включает, в
 основном, отсутствие как кэпирующих агентов, упомянутых выше, так и полимерных
 диспергирующих агентов, имеющих группы карбоновой кислоты или карбоксилата.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения по меньшей
 40 мере одна дополнительная добавка, особенно растворимая в воде добавка может
 присутствовать на стадии а) по настоящему изобретению.

Например, S-содержащие добавки, такие как тиолы, дисульфиды, полисульфиды,
 ксантогенаты, дитиокарбаматы и тому подобное, могут быть добавлены в качестве
 45 растворимой в воде добавки или по меньшей мере частично растворимой в воде добавки.
 Смеси одной или более S-содержащих добавок могут также применяться.
 Предпочтительно, применяется тиол, необязательно в комбинации с другим тиолом,
 дисульфидом, ксантогенатом или дитиокарбаматом.

Примерами подходящих тиолов могут быть тиолы, полученные из полиалкиленгликолей, таких как полиэтилен или полипропиленгликоли, имеющие среднюю молекулярную массу от 500 до 10,000, предпочтительно от 1000 до 6000.

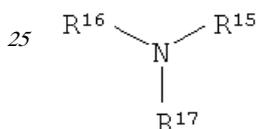
Предпочтительные тиолы имеют формулу $R^{14}-X-SH$, где R^{14} представляет собой C_1-C_{25} алкил, особенно метил или этил, фенил или фенил, замещенный C_1-C_{18} алкилом, и X представляет собой полиэтиленгликоль или полипропиленгликоль, имеющий среднюю молекулярную массу от около 1000 до около 6000, предпочтительно около 5000. Примеры подходящих тиолов, которые по меньшей мере частично растворимы в воде, представляют собой 2-меркаптоэтанол, меркаптобутанола, меркаптогексанола, 3-меркаптопропионовую кислоту, 11-меркаптоундекановую кислоту, цистеин, гомоцистеин и тому подобное.

Примеры растворимых в воде или по меньшей мере частично растворимых в воде дисульфидов представляют собой цистамин, меркаптоэтанол дисульфид, циклодителиотреитол, липоевую кислоту и тому подобное.

Примерами растворимых в воде или по меньшей мере частично растворимых в воде ксантогенатов являются метилксантогенат калия, этилксантогенат калия, гексилксантогенат калия, ксантогенатова камедь, ксантогенат целлюлозы, ксантогенаты полиэтиленгликоля, ксантогенаты полипропиленгликоля и тому подобное.

Примерами растворимых в воде или частично растворимых в воде дитиокарбаматов являются диэтилдитиокарбаматные соли, дибензилдитиокарбаматные соли, дитиокарбаматы пиперидина, дитиокарбаматы полиэтиленмина и тому подобное.

Другим классом подходящих растворимых в воде добавок являются амины. Примеры подходящих аминов имеют формулу:



где R^{15} , R^{16} и R^{17} независимо друг от друга представляют собой H, C_1-C_{18} алкил, C_2-C_{18} алкенил, C_2-C_{18} алкинил, фенил, фенил, замещенный C_1-C_{18} алкилом, радикал полиэтиленгликоля, радикал полипропиленгликоля или радикал полибутиленгликоля. Предпочтительно амин представляет собой аммиак, метиламин, диметиламин, диэтиламин, аллиламин, бутиламин или гексиламин, более предпочтительно аммиак.

Кроме того, R^{15} , R^{16} и R^{17} могут независимо друг от друга содержать одну или более функциональных групп, таких как гидроксигруппы, карбоксигруппы, аминогруппы, сложный эфир, простой эфир, фосфин, тиол, дисульфид, ксантогенат, ди-тиокарбамат, группы сульфоновой кислоты и/или фосфоновой кислоты, где эти группы могут повышать растворимость в воде и/или влиять на стабильность комплекса с ионами и/или атомами переходных металлов. Примерами таких соединений могут быть этилендиамин, 1,3-пропандиамин, аминоэтанол, диэтанолламин, бис- и трис-оксиметиламины, глицин, аланин, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли, 1,5-диамино-3-оксопентан, цистамин, цистеамин, ксантогенаты N,N-диметиламиноэтанола, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, тетраэтиленпентамин и высшие олигомеры этиленмина, полиэтиленмин. Предпочтительными являются этилендиамин, олигомеры этиленмина, полиэтиленмин, более предпочтительно полиэтиленмин с $M_n < 1000$.

Следующим классом подходящих растворимых в воде добавок являются спирты, такие как многоатомные спирты. Примерами многоатомных спиртов являются диолы, гликоли, глицерин, сахарные спирты, такие как глюцитол или инозитол, пентаэритрит,

триметилпропан, полиалкиленгликоли и их смеси. Предпочтительно могут применяться этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль или триэтиленгликоль, более предпочтительно этиленгликоль.

Следующим классом подходящих добавок являются пеногасители, такие как коммерчески доступный TEGO Foamex 1488, 1495, 3062, 7447, 800, 8030, 805, 8050, 810, 815 N, 822, 825, 830, 835, 840, 842, 843, 845, 855, 860, 883, K 3, K 7, K 8, N, Antifoam SE-15 от Sigma и тому подобное.

Соответственно, в предпочтительном варианте настоящее изобретение относится к способу, в котором на стадии а) присутствует по меньшей мере одна добавка, выбранная из группы, состоящей из серосодержащих добавок, таких как тиол, дисульфид, ксантогенат или дитиокарбамат, спирта, амина и пеногасителя. Более предпочтительно добавка выбирается из тиола, ксантогената, дитиокарбамата, этиленгликоля, аммиака, полиэтиленimina и пеногасителя.

В частности, водная смесь на стадии а) содержит тиол и спирт, особенно многоатомный спирт или тиол и амин.

Пеногаситель может быть добавлен в любые растворы, применяемые на стадиях а) и б) способа по настоящему изобретению, предпочтительно в раствор, содержащий восстанавливающий агент или соль переходного металла, или может быть добавлен после смешивания растворов.

В еще одном варианте выполнения настоящего изобретения рН в любых растворах, применяемых на стадиях а) и б), может быть установлена, применяя растворимые в воде протонные кислоты или основания, такие как серная кислота, фтористоводородная кислота, уксусная кислота, гидросульфаты и другие кислотные соли, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, гидроксиды четвертичного аммония и тому подобное, предпочтительно серную или уксусную кислоту, или гидроксид натрия или калия.

Один вариант выполнения настоящего изобретения относится к способу получения формованных частиц переходных металлов в форме наночастиц, где металл выбирается из группы, состоящей из Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt, и где способ содержит стадии:

а) добавления восстанавливающего агента к водной смеси, содержащей соль переходного металла и полимерный диспергирующий агент, и затем

б) обработки полученной коллоидной дисперсии пероксидом,

при условии, что водорастворимый амин не добавляется после добавления пероксида.

В общем, способ по настоящему изобретению исключает способ, описанный в WO 09/056401; таким образом, исключается способ синтеза, выделения и повторного диспергирования в органических смесях наноформованных частиц переходных металлов, выбранных из группы, состоящей из Zn, Ag, Cu, Au, Ta, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, и Ti, содержащий

а) добавление акрилатного или метакрилатного мономера или олигомера, или полиакрилата или полиметакрилата, и восстанавливающего агента к водному раствору соли переходного металла;

б1) обработку коллоидного раствора пероксидом; или

б2) воздействие на коллоидный раствор ультрафиолетовым или видимым светом;

с) добавление растворимого в воде амина; и

д) выделение формованных наночастиц переходного металла или повторное диспергирование формованных наночастиц переходного металла вместе с диспергирующим агентом в жидком акрилатном или метакрилатном мономере.

Согласно способу по настоящему изобретению смесь, полученная на стадии а), при необходимости может быть облучена светом достаточной длины волны и в течение достаточного количества времени, для увеличения размера полученных частиц. Когда на смесь воздействуют ультрафиолетовым или видимым светом, свет может иметь
5 длину волны из всей области от 250 нм до 750 нм или, предпочтительно, длину волны, выбранную из области от 300 до 370 нм или от 500 до 700 нм. Выбранный период времени облучения может составлять от около 200 миллисекунд до 100 часов; предпочтительно применяется пролонгированное облучение от 20 до 100 часов; короткие периоды облучения могут быть более подходящими, если применяются
10 высокоинтенсивные источники света. Также возможно применение источников монохроматического света и воздействие монохроматического света. Источники света, такие как лазеры или ртутные лампы, являются подходящими и коммерчески доступными. При облучении дисперсии температура не должна превышать 80°C, предпочтительно она должна удерживаться в интервале от 40 до 70°C. Однако
15 предпочтительно не применять облучение в ходе способа по изобретению.

Как правило, способ осуществляется в воде или в смеси воды и смешиваемого с водой органического растворителя, предпочтительно в воде. Подходящие органические растворители представляют собой, например, спирты, такие как, например, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, этиленгликоль или пропиленгликоль,
20 тетрагидрофуран, 1,4-диоксан и тому подобное. Предпочтительно, применяется избыток воды. Альтернативно способ может осуществляться в чистом спирте или в смеси спиртов.

Способ предпочтительно осуществляется путем растворения или диспергирования соли переходного металла в воде и при необходимости в спирте, в присутствии диспергирующего агента и при необходимости кэппирующего агента. Полученный
25 раствор или дисперсию хранят при температуре менее 20°C, предпочтительно охлаждают до 5°C или менее, например, до температуры от около 0 до 5°C, а затем медленно добавляют водный раствор восстанавливающего агента. По завершении восстановления соли металла добавляют пероксид до тех пор, пока не будет достигнут желательный спектральный профиль. Эта стадия может быть осуществлена при температуре от около
30 -10°C до около 100°C. Предпочтительно пероксид добавляется при температуре от 20 до 50°C, более предпочтительно от 20 до 40°C.

Способ может также осуществляться путем растворения или диспергирования соли переходного металла в воде при концентрации более 2 мМ, в присутствии диспергирующего агента и при необходимости по меньшей мере одной из
35 вышеупомянутых добавок, и растворения или диспергирования восстанавливающего агента и по меньшей мере одной из вышеупомянутых растворимых в воде добавок в воде. Добавки, при необходимости содержащиеся в первой или второй смеси, могут быть одинаковыми или различными. Полученные растворы или дисперсии хранятся при температуре ниже 20°C, предпочтительно они охлаждаются до температуры 5°C
40 или менее, например, до температуры от около 0 до 5°C. Эти два раствора или дисперсии смешиваются либо путем добавления одного раствора к другому, непрерывно или в виде одной или более порций, или предпочтительно они могут быть смешаны путем непрерывной подачи обоих растворов или дисперсий в камеру смешения, причем указанная камера имеет дополнительное выходное отверстие для сбора полученной
45 дисперсии сферических частиц, например тройниковый соединитель любой формы. По завершении восстановления соли металла к дисперсии сферических частиц добавляется пероксид, предпочтительно его раствор в воде, непрерывно или в виде одной или более порций, до достижения желательного спектрального профиля реакционной смеси. В

частности, никакие дополнительные восстанавливающие агенты, такие как гидразин и тому подобное, не добавляются перед добавлением пероксида. Стадия добавления пероксида может осуществляться при температуре от около 0°C до около 100°C. Предпочтительно, пероксид добавляется при температуре от около 10 до 80°C, более предпочтительно от 20 до 70°C. Полученные металлические частицы в форме пластин выделяются средствами, известными в данной области техники, например путем центрифугирования и/или обратимой агломерации, применяя соответствующие поверхностно-модифицирующие агенты и/или путем фазового перехода в органический растворитель.

10 Термин "желательный спектральный профиль" означает, что максимум поглощения смеси составляет от 450, предпочтительно 500, до 2000 нм. Реакцию можно контролировать путем измерения UV-VIS-NIR поглощения.

Типичное время реакции для стадии а) может составлять от около 1 минуты до около 10 часов, предпочтительно от 5 минут до около 4 часов. Типичное время реакции для 15 стадии б) может составлять от около 5 минут до около 24 часов. Как правило, реакция проводится при нормальном давлении, нормальной атмосфере и при необходимости в отсутствии света. Однако в некоторых случаях может быть предпочтительным использовать атмосферу инертного газа. Подходящими газами являются аргон и азот.

Концентрации компонентов не являются особенно критическими. Общая 20 концентрация переходного металла (включая как ионы, так и незаряженные атомы) в конечной смеси на стадии а) (т.е. в дисперсии сферических металлических частиц после добавления восстанавливающего агента) составляет, например, по меньшей мере 0.5 мМ, предпочтительно более 2 мМ и может составлять до около 500 мМ, более 25 предпочтительно от 2.5 мМ до 300 мМ, и наиболее предпочтительно от 3 мМ до 200 мМ, и особенно от 5 до 200 мМ. Особенно предпочтительной является концентрация от 50 до 200 мМ.

В общем, полимерный диспергирующий агент присутствует в конечной смеси на стадии а) в концентрации от около 0.001 до около 20 мас.%, предпочтительно от 0.005 до 15 мас.%, и более предпочтительно от 0.01 до 10 мас.%, от общей массы смеси на 30 стадии а). То есть концентрация относится к смеси, полученной после добавления восстанавливающего агента.

Если серосодержащая добавка, особенно тиол, ксантогенат или дитиокарбамат, присутствует в смеси на стадии а), молярное отношение серосодержащих групп, особенно в форме тиольных, ксантогенатных или дитиокарбаматных групп, к соли 35 переходного металла может варьироваться от 0.0001:1 до 2:1, предпочтительно от 0.001:1 до 1:1 и более предпочтительно от 0.005:1 до 1:2.

Молярное отношение гидроксильных групп спирта к соли переходного металла может варьироваться от 0.0001:1 до 1000:1, предпочтительно от 0.001:1 до 100:1 и более предпочтительно от 0.01:1 до 50:1.

40 Молярное отношение аминогрупп амина к соли переходного металла может варьироваться от 0.0001:1 до 100:1, предпочтительно от 0.001:1 до 10:1 и более предпочтительно от 0.005:1 до 5:1.

Значение рН в любых растворах, применяемых на стадиях а) и б), может при необходимости быть установлено в интервале значений от около 1 до 13, 45 предпочтительно от 2 до 12 и более предпочтительно от 3 до 11.

Количество пеногасителя, если присутствует, как правило, варьируется в зависимости от концентраций других компонентов, таких как, например, полимерный диспергирующий агент и соль переходного металла. Он может присутствовать в

интервале от 0.00001% до 5 мас.% от общей массы реакционной смеси до добавления пероксида, предпочтительно от 0.0001% до 3%, и более предпочтительно от 0.001% до 2 мас.%.

5 Как правило, восстанавливающий агент может применяться на стадии а) в эквивалентном количестве, соответствующем соли переходного металла или выше, до 100 эквивалентов. В общем, молярное отношение восстанавливающего агента к соли переходного металла составляет от около 0.2:1 до около 20:1, предпочтительно от 0.25:1 до 4:1.

10 Молярное отношение пероксида к восстанавливающему агенту может, в общем, составлять от 1:1 до 100000:1, предпочтительно от 10:1 до 10000:1.

Пероксид предпочтительно не добавляется в виде одной порции к смеси, полученной на стадии а), то есть добавление осуществляется медленно и постадийно, например, путем прикапывания или впрыскивания, особенно в виде водного раствора. Как правило, концентрация раствора пероксида может варьироваться в интервале от 0.05% до 70
15 мас.% от общей массы раствора пероксида.

Кроме того, важным является то, что стадии осуществляются в данном порядке, то есть пероксид добавляется после добавления восстанавливающего агента, предпочтительно после того как восстановление было полностью осуществлено, что можно наблюдать по изменению спектра поглощения реакционной смеси или путем
20 измерения концентрации ионов переходного металла, применяя способ, известный в данной области техники. Такой порядок позволяет получить существенно более высокую исходную концентрацию соли переходного металла по сравнению с уровнем техники.

Способ по настоящему изобретению позволяет сначала получить на стадии а) сферические частицы переходного металла, которые последовательно превращаются
25 в формованные частицы в форме пластин на стадии б). Термин "последовательно" означает, что стадия б) следует вслед за стадией а), то есть между стадиями а) и б) нет подготовительной стадии или тому подобного. В частности, гидразин не добавляется перед добавлением пероксида.

Формованные частицы переходного металла, полученные согласно способу по
30 настоящему изобретению, как правило, присутствуют в форме тригональных, усеченных тригональных, гексагональных призм или их смесей, то есть они отличаются от правильных сфер. Альтернативно параметры и условия способа могут быть выбраны таким образом, чтобы обеспечить нанопластины с неправильными контурами формы или многоугольники, имеющие ребра различной длины.

35 Например, наиболее длинный размер формованных частиц переходного металла может варьироваться от около 15 нм до около 3000 нм, предпочтительно от 15 нм до 1000 нм. Толщина формованных частиц может варьироваться от около 2 до около 100 нм, предпочтительно от 2 до 30 нм.

Предпочтительно формованные частицы переходных металлов находятся в форме
40 пластин, особенно имеющих наиболее длинный размер длины кромки от 15 нм до 3000 нм, предпочтительно от 15 до 1000 нм, более предпочтительно от 30 нм до 700, наиболее предпочтительно от 30 до 600 нм и особенно от 40 нм до 500 нм, и толщину от 2 нм до 100 нм, предпочтительно от 2 до 50 нм, более предпочтительно от 2 до 30 нм и особенно от 4 до 20 нм. Более предпочтительно формованные частицы находятся в форме
45 тригональных и/или гексагональных призм.

Формованные частицы по настоящему изобретению предпочтительно являются монокристаллическими.

Если желательно, формованные частицы, полученные на стадии б), могут быть

выделены известными способами, такими как фильтрация, центрифугирование, обратимая или необратимая агломерация, фазовый переход с применением органического растворителя, их комбинацией или тому подобным. Формованные частицы могут быть выделены в виде влажной пасты или дисперсии в воде. Содержание переходного металла в конечном препарате указанных частиц может составлять до 5 около 99 мас.% от общей массы препарата, предпочтительно от 5 до 99 мас.%, более предпочтительно 10-95 мас.%.

Предпочтительный вариант выполнения настоящего изобретения относится к способу, который дополнительно содержит стадию с), в ходе которой по меньшей мере частично вода замещается, по существу, органической средой или матриксом. В частности, вода полностью удаляется.

Предпочтительно органической средой или матриксом может быть подходящий органический растворитель, жидкий мономер или олигомер, или полимер, эмульсия типа вода-в-масле (в/м), эмульсия типа масло-в-воде (м/в) или их комбинации.

При необходимости дополнительный(ые) диспергирующий(ие) агент(ы) и/или поверхностно модифицирующие агенты могут быть добавлены на стадии с) перед удалением воды. Диспергирующий(ие) агент(ы) и/или поверхностно-модифицирующие агенты могут быть такими же или отличными от тех, которые применялись на стадии а), но, как правило, они являются такими же. В общем, может применяться количество от около 10 мас.% до количества, стократного количеству, применяемому на стадии а).

Органическая среда или матрикс может содержать или может представлять собой подходящий органический растворитель, то есть вода частично или полностью заменена органическим растворителем, в котором диспергированы формованные частицы. Примерами органических растворителей являются C₁-C₄спирты, C₂-C₄олиолы, C₃-C₆ кетоны, C₄-C₈ простые эфиры, C₁-C₈ сложные эфиры, нитрометан, диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, сульфолан, полиэтиленгликоль и полипропиленгликоль или их смеси, где C₁-C₄спирты и C₁-C₄ полиолы могут быть замещены C₁-C₄алкокси. Примерами C₁-C₄спиртов являются этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, втор-бутанол и трет-бутанол. Примерами их C₁-C₄алкокси производных являются 2-этоксиэтанол и 1-метокси-2-пропанол. Примерами C₂-C₄полиолов являются этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль и глицерин. Примерами C₃-C₆кетонов являются ацетон и метилэтилкетон. Примерами C₄-C₈ простых эфиров являются диметоксиэтан, простой диизопропиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, диметиловый простотой эфир диэтиленгликоля и диэтиловый простой эфир диэтиленгликоля. Примерами C₁-C₈ сложных эфиров являются этилацетат, бутилацетат, n-пропил-n-пропионат, n-гексил-n-гексаноат.

Органическая среда также может содержать один или более жидких мономеров и/или олигомеров, которые могут быть полимеризованы в присутствии формованных частиц. Примеры подходящих мономеров включают любой этиленненасыщенный мономер, например акриловые мономеры, такие как (мет)акрилаты, ди- или три(мет) акрилаты, такие как упомянутые выше в качестве мономерного компонента полимерного диспергирующего агента; эпоксизамещенные (мет)акрилаты, такие как глицидил(мет)акрилат, 2-метилглицидил(мет)акрилат, 3,4-эпоксибутил (мет)акрилат, 6,7-эпоксигептил(мет)акрилат; (мет)акрилаты или ди(мет)акрилаты полиэтиленгликоля

с молекулярной массой от 200 до 1500; эпоксизамещенные полиэтиленгликоли, имеющие молекулярную массу от 200 до 1500; или виниловые ароматические соединения, такие как стирол, α -метилстирол, винилтолуол, п-хлорстирол, полихлорстирол, фторстирол, бромстирол, этоксиметилстирол, метоксистиро́л, 4-метокси-3-метилстирол, диметоксистиро́л. Особенно предпочтительным является метилметакрилат.

Органическая среда может также содержать термопластический или сшиваемый полимер для применения в высокомолекулярных органических материалах или покрывающих композициях.

Органическая среда также может содержать эмульсию типа вода-в-масле или масло-в-воде, которая подходит для применения в композициях или продуктах для ухода за домом или личной гигиены, особенно в косметических композициях, как описано ниже.

Соответственно, настоящее изобретение также относится к формованным частицам переходных металлов, которые получают, как описано выше, особенно в форме дисперсии указанных формованных частиц переходного металла в водной и/или органической среде. В зависимости от дальнейшего применения содержание указанных частиц в дисперсии может составлять до 95 мас.% от общей массы дисперсии, предпочтительно от 0.0001 до 90 мас.%, более предпочтительно 1-70 мас.%.

Формованные частицы по настоящему изобретению могут применяться в нескольких областях в зависимости от поглощения в ближней ИК-области, проводимости и/или противомикробных свойств.

Следовательно, следующим объектом настоящего изобретения является композиция, состоящая, по существу, из:

- a) формованных частиц переходного металла, полученных как описано выше, и
- b) термопластического или сшиваемого полимера.

Термин "по существу, состоящий из" означает, что оба компонента могут составлять до по меньшей мере 90 мас.% от общей массы компонентов a) и b), предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%.

Термопластичный или сшиваемый полимер предпочтительно является прозрачным или просвечивающимся. Количество света, проходящего через данные материалы, то есть степень прозрачности или просвечиваемости, в основном, зависит от хорошо известных параметров, таких как загрузка частиц, дополнительные применяемые добавки, уровень мутности полимерного матрикса и толщина материала. Материалы согласно настоящему изобретению являются прозрачными на по меньшей мере 60% в каждой части диапазона видимого света (400-750 нм); предпочтительные материалы обладают хорошей прозрачностью и в основном выбираются из чисто прозрачных листов и пленок, толщиной менее 10 мм (например, от 0.01 до 5 мм) или толстых листов всех возможных размеров.

Предпочтительные материалы обладают одним или более из следующих предпочтительных свойств:

- полный коэффициент пропускания солнечного излучения (340-1800 нм) менее 60%,
- низкое значение мутности и
- полный коэффициент пропускания видимого света (400-750 нм) более 60%.

Может применяться большое разнообразие полимеров. Примеры пластичных полимеров включают поликарбонат (PC) или покрывающий или соэкструдированный слой на поликарбонате, сложные полиэфиры, полиолефины, галогенированные полимеры, ароматические гомополимеры и сополимеры, полученные из виниловых ароматических мономеров, и их графтсополимеры, акриловые смолы и поливинилацетали, включая смеси, сплавы и сополимеры.

Полимеры, полезные согласно настоящему изобретению, включают следующие:

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, например, полипропилен, полиизобутилен, полибут-1-ен, поли-4-метилпент-1-ен, поливинилциклогексан, полиизопрен или полибутадиен, а также полимеры на основе циклоолефинов, например циклопентен или норборнен, полиэтилен (который при необходимости может быть сшитым), например полиэтилен высокой плотности (HDPE), полиэтилен высокой плотности и высокой молекулярной массы (HDPE-HMW), полиэтилен высокой плотности и ультравысокой молекулярной массы (HDPE-UHMW), полиэтилен средней плотности (MDPE), полиэтилен низкой плотности (LDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), (VLDPE) и (ULDPE).

2. Смеси полимеров, упомянутых в п.1), например смеси полипропилена с полиизобутиленом, полипропилена с полиэтиленом (например, PP/HDPE, PP/LDPE) и смеси различных типов полиэтилена (например, LDPE/HDPE).

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов друг с другом или с другими виниловыми мономерами, например этилен/пропилен сополимеры, линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) и его смеси с полиэтиленом низкой плотности (LDPE), пропилен/бут-1-ен сополимеры, пропилен/изобутилен сополимеры, этилен/бут-1-ен сополимеры, этилен/гексен сополимеры, этилен/метилпентен сополимеры, этилен/гептен сополимеры, этилен/октен сополимеры, этилен/винилциклогексан сополимеры, этилен/циклоолефин сополимеры (например, этилен/норборнен, такой как СОС), этилен/1-олефины сополимеры, где 1-олефин получают in-situ; пропилен/бутадиен сополимеры, изобутилен/изопрен сополимеры, этилен/винилциклогексен сополимеры, этилен/алкилакрилат сополимеры, этилен/алкилметакрилат сополимеры, этилен/винилацетат сополимеры или этилен/акриловая кислота сополимеры и их соли (ионсодержащие полимеры), а также терполимеры этилена с пропиленом и диеном, таким как гексадиен, дициклопентадиен или этилиден-норборнен; и смеси таких сополимеров друг с другом и с полимерами, упомянутыми в пункте 1), выше, например, полипропилен/этиленпропилен сополимеры, LDPE/этиленвинилацетат сополимеры (EVA), LDPE/этиленакриловая кислота сополимеры (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA и чередующиеся или случайные полиалкилен/монооксид углерода сополимеры и их смеси с другими полимерами, например полиамидами.

4. Ароматические гомополимеры и сополимеры, полученные из виниловых ароматических мономеров, включая стирол, α -метилстирол, все изомеры винилтолуола, особенно п-винилтолуол, все изомеры этилстирола, пропилстирола, винилдифенила, винилнафталина и винилантрацена и их смеси. Гомополимеры и сополимеры могут иметь любую стереоструктуру, включая синдиотактическую, изотактическую, полуизотактическую или атактическую, где атактические полимеры являются предпочтительными. Стереоблок-полимеры также включаются.

5. Сополимеры, включающие вышеупомянутые виниловые ароматические мономеры и сомономеры, выбранные из этилена, пропилена, диенов, нитрилов, кислот, малеиновых ангидридов, малеимидов, винилацетата и винилхлорида или их акриловых производных и смесей, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил (SAN), стирол/этилен (интерполимеры), стирол/алкилметакрилат, стирол/бутадиен/алкилакрилат, стирол/бутадиен/алкилметакрилат, стирол/малеиновый ангидрид, стирол/акрилонитрил/метилакрилат; смеси с высокой ударной вязкостью сополимеров стирола и другого полимера, например, полиакрилата, диенового полимера или этилен/пропилен/диенового терполимера; и блок-сополимеры стирола, такие как стирол/бутадиен/стирол, стирол/изопрен/стирол, стирол/этилен/бутилен/стирол или стирол/этилен/пропилен/стирол.

6. Графт-сополимеры виниловых ароматических мономеров, таких как стирол или α -метилстирол, например стирол на полибутадиене, стирол на полибутадиенстироле или полибутадиенакрилонитриловые сополимеры; стирол и акрилонитрил (или метакрилонитрил) на полибутадиене; стирол, акрилонитрил и метилметакрилат на полибутадиене; стирол и малеиновый ангидрид на полибутадиене; стирол, акрилонитрил и малеиновый ангидрид или малеимид на полибутадиене; стирол и малеимид на полибутадиене; стирол и алкилакрилаты или метакрилаты на полибутадиене; стирол и акрилонитрил на этилен/пропилен/диеновых терполимерах; стирол и акрилонитрил на полиалкилакрилатах или полиалкилметакрилатах, стирол и акрилонитрил на акрилат/бутадиеновых сополимерах, а также их смеси с сополимерами, перечисленными в пункте 4), например сополимерные смеси, известные как ABS, MBS, ASA или AES полимеры.

7. Галогенсодержащие полимеры, такие как полихлоропрен, хлорированные каучуки, хлорированные и бромированные сополимеры изобутилен-изопрен (галобутил-каучук), хлорированный или сульфохлорированный полиэтилен, сополимеры этилена и хлорированного этилена, гомо- и сополимеры эпихлоргидрина, особенно полимеры галогенсодержащих виниловых соединений, например поливинилхлорид (PVC), поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид (PVDF), а также их сополимеры, такие как винилхлорид/винилиденхлорид, винилхлорид/винилацетат или винилиденхлорид/винилацетат сополимеры.

8. Полимеры, полученные из α,β -ненасыщенных кислот и их производных, такие как полиакрилаты и полиметакрилаты; полиметилметакрилаты (PMMA), полиакриламиды и полиакрилонитрилы, модифицированные бутилакрилатом для придания ударопрочности.

9. Сополимеры мономеров, упомянутых в пункте 8), друг с другом или с другими ненасыщенными мономерами, например акрилонитрил/бутадиен сополимеры, акрилонитрил/алкилакрилат сополимеры, акрилонитрил/алкоксиалкилакрилат или акрилонитрил/винилгалогенид сополимеры или акрилонитрил/алкилметакрилат/бутадиен терполимеры.

10. Полимеры, полученные из ненасыщенных спиртов и аминов или их ацильных производных или ацеталей, например поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилстеарат, поливинилбензоат, поливинилмалеат, поливинилбутираль, полиаллилфталат или полиаллилмеламин; а также их сополимеры с олефинами, упомянутыми в приведенном выше пункте 1).

11. Сложные полиэфиры, полученные из дикарбоновых кислот и диолов и/или из гидроксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, например полиэтилентерефталат (PET), полибутилентерефталат (PBT), поли-1,4-диметилциклогексантерефталат, полиалкиленнафталат (PAN) и полигидроксibenзоаты, а также блок-сополимеры простых полиэфиров и сложных эфиров, полученные из простых полиэфиров с терминальными гидроксильными группами; а также сложные полиэфиры, модифицированные поликарбонатами или MBS.

12. Поликарбонаты и полиэфиркарбонаты.

13. Проводящие полимеры, такие как полипиррол, политиофен, полианилин, полиацетилен и их производные.

45 Включение формованных частиц в полимерную матрицу позволяет получить пластиковые изделия, которые являются весьма прозрачными; они могут быть бесцветными (например, для прозрачных остеклений или пленок) или окрашенными, например, путем добавления пигмента или смеси пигментов, например, для применений,

в которых желательны светофильтрация или экранирование от солнца. Формованные частицы по настоящему изобретению позволяют высокую нагрузку, обеспечивающую экранирующее действие от тепловых эффектов, а также высокую противомикробную активность.

5 Количество формованных частиц предпочтительно составляет от 0.0001 до 90%, более предпочтительно от 0.0003 до 70%, наиболее предпочтительно от 0.0003 до 10%, особенно от 0.0003 до 5 мас.% от общей массы полимерной композиции. В случае серебра количество, как правило, составляет от 0.0005 до 70%, предпочтительно от 0.005 до 10 мас.% от общей массы полимерной композиции.

10 Настоящая композиция может также применяться для получения пластмассовых пленок, волокон или изделий, которые содержат формованные частицы.

Также возможно включать формованные частицы в отверждаемую/сшиваемую покрывающую композицию, которая наносится на прозрачную подложку, такую как стекло, на полимеры, упомянутые выше, или светонепроницаемые подложки, например, бумагу. Примеры отверждаемых/сшиваемых полимеров приводятся ниже:

1. Сшиваемые полимеры, полученные из альдегидов, с одной стороны, и фенолов, мочевины и меламина - с другой стороны, такие как фенол/формальдегидные смолы, мочевины/формальдегидные смолы и меламин/формальдегидные смолы.

2. Ненасыщенные сложнополиэфирные смолы, полученные из сложных сополиэфиров насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами и виниловыми соединениями, такими как сшивающие агенты, а также их галогенсодержащие модификации с низкой воспламеняемостью.

3. Сшиваемые акриловые смолы, полученные из замещенных акрилатов, например эпоксиакрилаты, уретанакрилаты или полиэфиракрилаты.

25 4. Алкидные смолы, сложнополиэфирные смолы и акрилатные смолы, сшитые с меламинами, полимочевинами, изоцианатами, изоциануратами, полиизоцианатами или эпокисмолами.

5. Сшитые эпокисмолы, полученные из алифатических, циклоалифатических, гетероциклических или ароматических глицидильных соединений, например продукты диглицидильных простых эфиров бисфенола А и бисфенола F, которые сшиты с обычными отверждающими веществами, такими как ангидриды или амины, с или без усилителей.

В общем, предпочтительными являются термопластичные полимеры.

Предпочтительно термопластичным или сшиваемым полимером является поликарбонат, покрывающий или соэкструдированный слой на поликарбонате, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат (PET, PET-G), поливинилхлорид, поливинилиденфторид, прозрачный ABS, стирол-акрилонитрил сополимер, полипропилен, полиэтилен, а также их смеси, сплавы и сополимеры. Среди этих полимеров предпочтительными являются полиакрилаты, в частности полиметилметакрилат, поликарбонат и поливинилацеталь, в частности поливинилбутираль.

Композиция, описанная выше, может содержать в качестве следующих компонентов одну или более обычных добавок, выбранных из антиоксидантов, ингибиторов горения, кларификаторов, УФ-абсорберов и/или стерически затрудненных аминов, пигментов и поглотителей в ближней инфракрасной области, таких как оксид сурьмы олова (ATO), индия-олова оксид (ITO), LaB₆, WO_x, легированные WYO_x, ZnO или легированный ZnYO, цианины, фталоцианины, Lumogen 788 или другие кватеррилены, дитиолены и другие комплексы металлов.

Также в композиции могут присутствовать другие противомикробные агенты,

например простые ди- или тригалогено-гидроксифенилэферы, такие как диклозан или триклозан, 3,5-диметил-тетрагидро-1,3,5-2Н-тиодиазин-2-тион, бис(трибутилолово) оксид, 4,5-дихлор-2-н-октил-4-изотиазолин-3-он, N-бутилбензизотиазолин, 10,10'-оксибисфеноксиарсин, цинк-2-пиридинтиол-1-оксид, 2-метилтио-4-циклопропиламино-6-(α,β -диметилпропиламино)-s-триазин, 2-метилтио-4-циклопропиламино-6-трет-бутиламино-s-триазин, 2-метилтио-4-этиламино-6-(α,β -диметилпропиламино)-s-триазин, 2,4,4'-трихлор-2'-гидроксифениловый простой эфир, IPBC, карбендазим или тиабендазол.

Следующие полезные добавки могут быть выбраны из веществ, перечисленных ниже, или их смесей:

1. Антиоксиданты:
 - 1.1. Алкилированные монофенолы, например, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол,
 - 1.2. Алкилтиометилфенолы, например 2,4-диоктилтиометил-6-трет-бутилфенол,
 - 1.3. Гидрохиноны и алкилированные гидрохиноны, например 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифенол, 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон,
 - 1.4. Токоферолы, например α -токоферол,
 - 1.5. Гидроксильированные тиодифенильные простые эфиры, например 2,2'-тиобис(6-трет-бутил-4-метилфенол),
 - 1.6. Алкилиденбисфенолы, например 2,2'-метиленбис(6-трет-бутил-4-метилфенол),
 - 1.7. O-, N- и S-бензильные соединения, например 3,5,3',5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксидибензильный простой эфир,
 - 1.8. Гидроксibenзилированные малонаты, например, диоктадецил-2,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксibenзил)малонат,
 - 1.9. Ароматические гидроксibenзильные соединения, например 1,3,5-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,4,6-триметилбензол,
 - 1.10. Триазиновые соединения, например 2,4-бис(октилмеркапто)-6-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин,
 - 1.11. Бензилфосфонаты, например диметил-2,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
 - 1.12. Ациламинофенолы, например 4-гидроксилауранилид,
 - 1.13. Сложные эфиры β -(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты с моно- или полиосновными спиртами,
 - 1.14. Сложные эфиры β -(5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилфенил)пропионовой кислоты с моно- или полиосновными спиртами,
 - 1.15. Сложные эфиры β -(3,5-дициклогексил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты с моно- или полиосновными спиртами,
 - 1.16. Сложные эфиры 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилуксусной кислоты с моно- или полиосновными спиртами,
 - 1.17. Амиды β -(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, например N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексаметилендиамид,
 - 1.18. Аскорбиновая кислота (витамин C),
 - 1.19. Аминовые антиоксиданты, например N,N'-ди-изопропил-п-фенилендиамин.
2. УФ-абсорберы и светостабилизаторы:
 - 2.1. 2-(2'-Гидроксифенил)бензотриазолы, например 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензотриазол,
 - 2.2. 2-ГидроксibenзоФеноны, например 4-гидрокси-производные,
 - 2.3. Сложные эфиры замещенных и незамещенных бензойных кислот, например, 4-трет-бутилфенилсалицилат,

- 2.4. Акрилаты, например этил α -циано- β,β -дифенилакрилат,
 2.5. Соединения никеля, например, никелевые комплексы с 2,2'-тио-бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенолом],
 2.6. Стерически затрудненные амины, например бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат.
 2.7. Оксамиды, например 4,4'-диоктилоксиоксанилид,
 2.8. 2-(2-Гидроксифенил)-1,3,5-триазины, например 2,4-бис(2,4-диметилфенил)-6(2-гидрокси-4-октилоксифенил [или-4-додецил/тридецил-оксифенил])-1,3,5-триазин.
 3. Деактиваторы металлов, например N,N'-дифенилоксамид.
 4. Фосфиты и фосфониты, например трифенилфосфит.
 5. Гидроксиламины, например, N,N-дипропилидгидроксиламин.
 6. Нитроны, например, N-бензил-альфа-фенилнитрон.
 7. Тиосинергисты, например дилаурилтиодипропионат.
 8. Пероксидные поглотители, например сложные эфиры β -тиодипропионовой кислоты.
 10. Основные стабилизаторы, например меламина.
 11. Нуклеирующие агенты, например неорганические вещества, такие как тальк, оксиды металлов.
 12. Наполнители и усиливающие агенты, например карбонат кальция, силикаты.
 13. Другие добавки, например пластификаторы, смазывающие вещества, эмульгаторы, пигменты, реологические добавки, катализаторы, агенты, контролирующие текучесть, оптические осветлители, противогорючие средства, антистатики и пенообразующие средства.
 14. Бензофураноны и индолиноны, например, раскрытые в US 4,325,863; US 4,338,244; US 5,175,312; US 5,216,052; US 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384.

Более подробно стабилизаторы и добавки раскрываются US 2006/252857 (в абзацах [0132]-[0174]), который включен в настоящий документ посредством ссылки.

Одна или более из этих дополнительных добавок, как правило, содержатся в количестве от 0.01 до около 20 мас.% от общей массы композиции, часто от около 0.1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0.1 до 5.0 мас.%. Важными являются, например, антиоксиданты (например, фенольные антиоксиданты и/или фосф(он)иты, перечисленные выше) и в случае многих применений антипирены. Кларификаторы/нуклеирующие агенты могут быть добавлены для обеспечения или улучшения прозрачности, особенно в полиолефиновых композициях. Особенно предпочтительной является комбинация со светостабилизаторами, такими как УФ-абсорберы, и/или стерически затрудненными аминами (HALS).

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, в дополнение к формованным частицам, в качестве дополнительных компонентов в композиции могут присутствовать твердые наноразмерные частицы толщиной менее 200 нм, которые состоят из оксида цинка и/или нитрида переходного металла группы III, IV, V, VI Периодической системы, каждый из которых легирован одним или более элементами, принадлежащими группам III и IV Периодической системы, или состоят из нелегированного нитрида ванадия или нитрида скандия.

В частности, нитрид выбирается из нитридов скандия, иттрия, лантана, включая лантаниды, титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и вольфрама; легирующие элементы выбираются из бора, алюминия, галлия, индия, таллия, углерода, кремния, германия, олова и свинца.

Предпочтительные примеры частиц, полезных согласно настоящему изобретению, представляют собой легированный алюминием оксид цинка (AZO), легированный индием оксид цинка (IZO), легированный галлием оксид цинка (GaZO), легированный алюминием нитрид титана (AlTiN), легированный индием нитрид титана (InTiN),
 5 легированный галлием нитрид титана (GaTiN), легированный алюминием нитрид ванадия (AlVN), легированный индием нитрид ванадия (InVN), легированный галлием нитрид ванадия (GaVN), нитрид ванадия (VN), легированный алюминием нитрид скандия (ALScN), легированный индием нитрид скандия (InScN), легированный галлием нитрид скандия (GaScN) и нитрид скандия (ScN).

10 Обычный оксид цинка не показывает поглощение в ближней области спектра инфракрасного поглощения: легирование превращает непроводящий материал в проводящий материал, который показывает поглощение в ближней области спектра инфракрасного поглощения.

В отношении степени легирования оксиды и нитриды могут быть представлены
 15 формулами:



где X представляет один или более элементов, принадлежащих группе III и/или IV Периодической системы, Y представляет собой переходный металл, принадлежащий
 20 группе III, IV, V и/или VI (выше более подробно приведены элементы, принадлежащие этим группам); нижние индексы a-e показывают численность компонентов, причем формула (II) отвечает условию $a < b < c$, а формула (III) отвечает условию $a < d$ менее или равно e. Степени легирования, например Al, Ga и/или In в ZnO или TiN, часто находятся
 25 в интервале от 0.01 до около 20, особенно от 0.1 до 10 мас.% относительно массы конечного материала частиц. Наночастицы являются твердыми и часто, но необязательно, кристаллическими. Они могут быть получены согласно способам, известным в данной области техники, например, применяя распыление, термовакуумное испарение, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), пиролиз пульверизованного
 30 слоя и золь-гелевые процессы; материалы часто являются коммерчески доступными.

Предпочтительными материалами являются оксид цинка, легированный Al, Ga, In; нитрид титана, легированный Al; нитрид ванадия или особенно нитрид скандия; или нитрид ванадия или особенно нитрид скандия, легированные Al, Ga, In. Особое значение
 в качестве легирующих элементов имеют Ga или особенно Al.

35 Также особый интерес представляют следующие вещества: АТО (оксид олова, легированный сурьмой), ИТО (оксид олова, легированный индием), AZO (оксид цинка, легированный алюминием), IZO (оксид цинка, легированный индием), GaZO (оксид цинка, легированный галлием), LaB₆ и легированные оксиды вольфрама (YWO_x).

Такие легированные оксиды и их применение в защите от инфракрасного излучения
 40 раскрываются, например, в US 2003/0122114 и US 7,074,351.

Может применяться один или более из этих материалов.

Наночастицы оксидов или нитридов, применяемых в качестве дополнительных
 45 компонентов по настоящему изобретению, как обнаружено, не взаимодействуют со светом в качестве отражателей, но действуют в качестве поглотителей (рассеивание присутствует, но дает только маленький вклад).

Пластиковые материалы, особенно пленки по настоящему изобретению, содержащие полимеры и формованные частицы, как описано выше, преимущественно могут также
 применяться в областях технического применения, таких как архитектурное остекление,

остекление в зданиях и конструкциях, автомобильное остекление, остекление транспортных средств, сельскохозяйственные пленки и структуры. Материалами могут быть твердые листы, монолитные листы, листы с двойниковыми стенками, многостенные листы, плоские листы, гофрированные листы, пленки, ориентированные или моно- или биаксиально-ориентированные пленки, ламинированные пленки, многослойные пленки.

5 Специфические области применения включают постройки в зимних садах и на верандах, фасады зданий, верхний свет, покрытия для бассейнов и ограждения, конструкции покрытия, подвалы, пешеходные дорожки, навесы, вывески, элементы внутреннего и внешнего дизайна, козырек ветрового стекла, боковое окно, заднее окно, панорамную крышу, теплицы.

10 Основными применениями являются теплозащита, управление светом, управление теплом, управление энергией, контроль солнечной энергии; а также важное значение имеют лазерная сварка, элементы защиты, маркировка, индикаторы, теплопередача и отверждение покрытий в ближней ИК-области.

15 Формованные частицы и необязательные дополнительные добавки могут быть добавлены к полимерному материалу по отдельности или в виде смеси друг с другом. Если желательно, отдельные компоненты добавки могут быть смешаны друг с другом перед включением в полимер, например, путем сухого смешивания, прессования или в виде расплава.

20 Согласно другому объекту настоящего изобретения обеспечивает твердую пасту из нанокompозитов формованный металл/полимер.

Включение формованных частиц согласно настоящему изобретению и необязательных следующих добавок в полимер осуществляется известными способами, такими как сухое смешивание в форме порошка, или влажное смешивание в форме растворов, дисперсий или суспензий, например, в инертном растворителе, воде или масле, например минеральном масле или силиконовом масле. Формованные частицы и необязательные следующие добавки могут быть включены, например, перед или после формования, или также путем нанесения растворенной или диспергированной добавки или смеси добавок на полимерный материал, с последующим испарением растворителя или без него. Они могут быть добавлены непосредственно в устройства для обработки (например, экструдеры, закрытые смесители и т.д.), например, в виде сухой смеси или порошка, или в виде раствора, или дисперсии, или суспензии, или расплава.

30 Добавление формованных частиц при необходимости с дополнительными добавками или в виде смеси добавок к термопластичному полимеру может осуществляться во всех обычных смешивающих устройствах, в которых полимер расплавляется и смешивается с добавками. Подходящие устройства известны в данной области техники.

Преимущественно они представляют собой смесители, пластикаторы и экструдеры. Способ предпочтительно осуществляется в экструдере путем введения добавки в ходе обработки.

40 Особенно предпочтительными устройствами для обработки являются одночервячные экструдеры, двухчервячные экструдеры с вращением в разных направлениях и вращением в одном направлении, экструдеры с планетарной передачей, кольцевые экструдеры и сопластикаторы. Также возможно применять устройства для обработки с по меньшей мере одним отделением для отвода газа, в котором может применяться вакуум.

45 Подходящие экструдеры и пластикаторы описываются, например, в Hand-buch der Kunststoffextrusion, vol.1 Grundlagen, Editors F.Hensen, W.Knappe, H.Potente, 1989, pp.3-7, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol.2 Extrusion-sanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7). Например, длина

червяка составляет 1-60 диаметров червяка, предпочтительно 20-48 диаметров червяка. Скорость вращения червяка предпочтительно составляет 1-800 оборотов в минуту (об/мин), более предпочтительно 25-400 оборотов в минуту.

5 Максимальная производительность зависит от диаметра червяка, скорости вращения и движущей силы. Способ по настоящему изобретению также может быть осуществлен на более низком уровне, чем максимальная производительность, путем изменения упомянутых параметров или применения взвешивающих устройств для подачи дозированных количеств.

10 Если добавляется множество компонентов, то они могут быть предварительно смешены или добавлены по отдельности.

Формованные частицы и необязательные дополнительные добавки могут также быть добавлены в полимер в форме маточной смеси ("концентрата"), которая содержит все компоненты вместе, при концентрации, например, от около 1% до около 95%, предпочтительно от 1% до около 90% и более предпочтительно от 2% до около 80 мас.% от общей массы полимерной композиции. Содержание переходного металла составляет от около 8 частей на миллион до 80 мас.% от общей массы полимерной композиции. Полимер необязательно должен иметь структуру, идентичную полимеру, в котором добавки добавлены в конце. В таких операциях полимер может применяться в форме порошка, гранул, растворов, суспензий или в форме латексов.

20 Включение может происходить до или в ходе операции формования, или путем нанесения растворенных или диспергированных формованных частиц на полимер, с последующим выпариванием растворителя или без него. Формованные металлические частицы и необязательные дополнительные добавки также могут быть добавлены перед, в ходе или сразу после полимеризации соответствующих мономеров или до сшивания. В этом контексте формованные металлические частицы могут быть добавлены как есть или в инкапсулированной форме (например, в восках, маслах или полимерах).

30 Материалы, содержащие формованные частицы по настоящему изобретению, описанные в данной заявке, могут применяться для получения формованных изделий, ротоформованных изделий, изделий, полученных литьем под давлением, изделий, полученных литьем с раздувом, пленок, лент, поверхностных покрытий, тканых и нетканых материалов и тому подобного.

Еще одним объектом настоящего изобретения является применение формованных частиц переходных металлов, полученных согласно способу, описанному выше, в качестве поглотителя в ИК, особенно ближней ИК-области, в теплозащитном архитектурном или автомобильном остеклении, или сельскохозяйственных пленках, при лазерной сварке, лазерной печати или печати с защитой от подделок.

40 Кроме того, формованные частицы по настоящему изобретению могут применяться в качестве отверждающих агентов для покрытий, поглощающих в ИК или ближней ИК-области, в качестве добавки в проводящих композициях, например проводящих красках, в частности в качестве компонента низкотемпературных проводящих красок, в печатных красках, покрывающих композициях или для обнаружения органических и/или неорганических соединений.

Соответственно, настоящее изобретение относится к печатной краске или покрывающей композиции, содержащей формованные частицы переходного металла, предпочтительно как описано выше.

Формованные частицы по настоящему изобретению могут также применяться в любых областях, в которых необходимо подавлять развитие и пролиферацию микроорганизмов.

Следовательно, следующим объектом настоящего изобретения являются противомикробные продукты или композиции, содержащие вышеупомянутые формованные частицы в противомикробно-эффективном количестве.

5 Пластмассовые пленки, волокна и изделия по настоящему изобретению преимущественно применяются, когда требуется долгосрочная противомикробная активность на поверхности, например, медицинских приборов, поручней, дверных ручек, мобильных телефонов, клавиатур и т.д. Формованные частицы по настоящему изобретению также подходят для обработки, особенно для придания пластмассе противомикробных свойств или обеспечения защиты. Противомикробные
10 пластмассовые пленки, волокна и изделия по настоящему изобретению применяются, например, в лечебных учреждениях, в домашнем хозяйстве, в государственных учреждениях, вентиляционных системах, системах очищения воздуха и кондиционирования воздуха, и системах захоронения отходов. Пластиковые изделия, подвергающиеся внешним атмосферным условиям, которые могут иметь включения
15 формованных частиц по настоящему изобретению, представляют собой, например, контейнеры для отходов, оборудование для плавательных бассейнов, внешнее оборудование для детских игровых комплексов, подвижные рабочие органы, оборудование на спортивных площадках, емкости для воды, внешнюю фурнитуру и тому подобное, и сиденья на стадионах.

20 Таким образом, формованные частицы по настоящему изобретению полезны для дезинфекции и общей противомикробной обработки, как, например, дезодорирование, кожи, слизистой оболочки и волос, предпочтительно для дезинфекции рук и ран.

Формованные частицы по настоящему изобретению могут применяться в качестве противомикробного агента в различных продуктах или композициях для личной гигиены
25 или для ухода за домом, или в продуктах промышленного и медицинского назначения, включая, но без ограничения к этому:

- композиции для ухода за кожей и волосами, например лосьоны, крема, масла, гели, порошки, салфетки, дезодоранты в виде спреев, стиков и шарикового аппликатора, очищающие средства, такие как гели для душа, добавки для ванной, жидкие и твердые
30 мыла (на основе синтетических поверхностно-активных веществ и солей насыщенных и/или ненасыщенных жирных кислот), водные и/или спиртовые очищающие растворы, например очищающие растворы для кожи; влажные протирачные материалы, дезинфикаторы для рук, шампуни, ополаскиватели и т.д.;

- продукты гигиены полости рта, например, в форме геля, пасты, крема или водного
35 препарата (жидкость для полоскания рта);

- средства для чистки твердых поверхностей, например дезинфицирующие спреи, жидкости или порошки; средства для мытья посуды или стиральные порошки (жидкие или твердые), пасты для натирки полов и очищающие средства для стекол, и т.д.; и

- продукты промышленного и медицинского назначения (например, стерилизация
40 инструментов, медицинское оборудование, перчатки; контактные линзы, контейнер для контактных линз, раствор для хранения контактных линз, раствор для очищения контактных линз).

Таким образом, следующим объектом настоящего изобретения является противомикробная косметическая композиция, содержащая формованные частицы
45 переходного металла, особенно как описано выше, в противомикробно эффективном количестве, и один или более компонентов, выбранных из группы, состоящей из косметически приемлемых носителей и адъювантов.

Косметическая композиция по настоящему изобретению может содержать

формованные частицы в противомикробно эффективном количестве, которое, как правило, составляет от 0.0001 до 15 мас.%, предпочтительно от 0.0003 до 2 мас.%, от общей массы композиции. Особенно предпочтительны частицы серебра, золота, меди, цинка и их комбинации.

5 В зависимости от формы косметической композиции она содержит в дополнение к формованным частицам по изобретению один или более следующих компонентов в качестве косметически приемлемых носителей и адъювантов, например, связывающие соединения, красящие вещества, парфюмерные масла, загустители или отверждающие
10 агенты (регуляторы консистенции), смягчающие средства, УФ-абсорберы, средства для защиты кожи, антиоксиданты, добавки, которые улучшают механические свойства, такие как дикарбоновые кислоты и/или алюминийевые, цинковые, кальциевые или магниевые соли C₁₄-C₂₂ жирных кислот и при необходимости консерванты. Кроме того, косметическая композиция по настоящему изобретению может содержать одно или более дополнительных противомикробных средств, таких как перечислены выше.

15 Препараты личной гигиены согласно настоящему изобретению могут находиться в форме эмульсии типа вода-в-масле или масло-в-воде, спиртовой или содержащей спирт композиции, везикулярной дисперсии ионного или неионного амфифильного липида, геля, твердого стика, аэрозольной композиции или композиции на основе поверхностно-активного вещества, такой как мыло или средство для очищения кожи.

20 В виде эмульсии типа вода-в-масле или масло-в-воде косметически приемлемый адъювант предпочтительно содержит от 5 до 50% масляной фазы, от 5 до 20% эмульгатора и от 30 до 90% воды. Масляная фаза может содержать любое масло, подходящее для косметических композиций, например одно или более углеводородных масел, воск, природное масло, силиконовое масло, сложный эфир жирной кислоты или
25 жирный спирт. Предпочтительные спирты, полезные в препаратах личной гигиены, представляют собой этанол, изопропанол, пропиленгликоль, гексиленгликоль, глицерин и сорбит.

Любые обычно применяемые диспергирующие агенты могут применяться для косметической композиции по настоящему изобретению, например один или более
30 этоксилированных сложных эфиров природных производных, например полиэтоксилированных сложных эфиров гидрогенизированного касторового масла; или эмульгатор на основе силиконового масла, например, силиконовый полиол; мыло на основе необязательно этоксилированной жирной кислоты; этоксилированный жирный спирт; необязательно этоксилированный сложный эфир сорбитана; этоксилированная
35 жирная кислота; или этоксилированный глицерид.

Получение косметической композиции может быть осуществлено путем физического смешивания формованных частиц с примесями обычными способами, например путем простого смешивания отдельных компонентов вместе. Частицы могут быть подходящим образом включены в косметическую композицию в виде дисперсии в одном или более
40 компонентах конечной композиции.

Далее приводятся примеры различных композиций, содержащих формованные частицы по настоящему изобретению. Очевидно, что в данной области техники известны простые базовые композиции и широкое разнообразие подобных композиций, в которые легко включаются формованные частицы по настоящему изобретению при различных
45 концентрациях.

Противомикробное мыло имеет, например, следующий состав: от 0.0003 до 5 мас.% формованных частиц, от 0.3 до 1 мас.% диоксида титана, от 1 до 10 мас.% стеариновой кислоты, мыльная основа добавляется до 100%, например натриевая соль таловой

жирной кислоты или кокосовой жирной кислоты, или глицерин.

Дезодорант имеет, например, следующий состав: от 0.0003 до 5 мас.% формованных частиц, 60 мас.% этанола, 0.3 мас.% парфюмерного масла и воду до 100%.

5 Следующий объект настоящего изобретения относится к способу защиты пластмасс, покрытий, продуктов для ухода за домом или личной гигиены, и композициям, таким как косметические композиции против действия микроорганизмов, который содержит добавление эффективного количества формованных частиц по изобретению к композиции пластмассы, покрывающей композиции, композиции для ухода за домом или применяемой в целях личной гигиены.

10 Формованные частицы по настоящему изобретению также подходят для обработки текстильных волокнистых материалов. Такие материалы представляют собой неокрашенные и окрашенные или набивные волокнистые материалы, например шелк, шерсть, полиамид или полиуретаны, и особенно целлюлозные волокнистые материалы всех видов. Такими волокнистыми материалами являются, например, природные
15 целлюлозные волокна, такие как волокна хлопка, льна, джута и конопли, а также целлюлоза и регенерированная целлюлоза.

Бумаге, например бумаге, применяемой в гигиенических целях, можно также придавать противомикробные свойства, применяя формованные частицы по настоящему изобретению.

20 Согласно настоящему изобретению также возможно придавать противомикробные свойства нетканым материалам, например, пеленкам/подгузникам, санитарным полотенцам, гигиеническим прокладкам, и тканям для гигиенических целей и для ухода за домом.

Соответственно один объект настоящего изобретения относится к
25 противомикробному продукту, содержащему формованные частицы переходных металлов, полученные, как описано выше, где продукт выбирается из группы, состоящей из продуктов личной гигиены, как, например, косметические композиции для ухода за кожей и волосами, такие как лосьоны, крема, масла, гели, порошки, салфетки, дезодоранты, очищающие средства, добавки для ванной, жидкие и твердые мыла,
30 водные и/или спиртовые очищающие растворы, влажные протирочные материалы, дезинфекаторы для рук, шампуни, ополаскиватели, и продуктов гигиены полости рта, таких как зубные пасты или жидкости для полоскания рта; продуктов для ухода за домом, таких как очищающие средства для твердых поверхностей, моющие средства для очищения посуды, стиральные порошки, очищающие средства для стекол и пасты
35 для натирки полов; и продуктов промышленного и медицинского назначения, таких как медицинские приборы и перчатки, контактные линзы, контейнер для контактных линз, раствор для хранения контактных линз, раствор для очищения контактных линз; текстильных изделий; волоконных материалов; бумажных материалов; бумажных покрытий; связующих веществ; покрытий и красок.

40 Следующий объект настоящего изобретения относится к противомикробной косметической композиции, содержащей частицы переходного металла, формованные в форме пластин, особенно пластин в форме призмы, и косметически приемлемые носители и/или адьюванты в противомикробно-эффективном количестве.

Более того, настоящее изобретение относится к применению частиц переходного
45 металла, формованных в виде пластин, особенно в форме тригональных и/или гексагональных призм, в качестве поглощающего инфракрасное излучение и/или противомикробного агента в косметической композиции.

Предпочтительно формованные в виде пластин частицы переходного металла

представляют собой формованные частицы серебра, в частности, полученные как описано выше.

Было обнаружено, что способ по настоящему изобретению обеспечивает получение формованных частиц переходных металлов в подходящем для промышленности масштабе. Исходная концентрация применяемой соли металла существенно выше, чем известные из уровня техники, что приводит к эффективно меньшим количествам отходов.

Может быть достигнута высокая концентрация соли переходного металла на стадии а), до 50 мМ или выше, даже до 500 мМ, также высококонцентрированные дисперсии и пасты формованных частиц могут быть получены без агломерации. Концентрации, которые могут быть достигнуты, могут составлять по меньшей мере 20 мас.% от общей массы дисперсии, предпочтительно до 97 мас.%. Кроме того, монодисперсность формованных частиц в дисперсии может быть увеличена и можно эффективно контролировать спектральный профиль дисперсии. Обработка и выделение полученных пластин в виде дисперсии может быть значительно усовершенствована. Могут быть получены пластины, которые имеют максимум поглощения 900 нм или выше, предпочтительно 1000 нм или выше.

Другое преимущество состоит в том, что формованные металлические частицы могут быть легко и гомогенно диспергированы в различных органических материалах, по существу, без какой-либо существенной агрегации и агломерации частиц, что позволяет избежать нежелательного ухудшения прозрачности полимерных материалов. Более того, необходимо затрачивать меньше энергии для включения формованных частиц в материал. Возможность получить гомогенные дисперсии в метилметакрилате позволяет применять дисперсию как таковую в целях радикальной полимеризации мономера до РММА для получения конечного продукта.

Полученные пластиковые изделия и покрытия обладают более высокой прозрачностью, и продукты являются почти бесцветными или слегка голубоватыми, что приемлемо для таких продуктов.

Способ по настоящему изобретению обеспечивает формованные частицы, которые сохраняют их особую морфологию и сохраняют их оптические свойства в дисперсии в любом органическом веществе.

Формованные частицы обладают сильной способностью к поглощению инфракрасного поглощения, особенно в к поглощению ближней области к поглощению.

Пластиковые изделия, пленки и волокна, содержащие формованные частицы переходных металлов по настоящему изобретению, проявляют высокую продолжительную противомикробную активность на поверхности.

Все определения и предпочтительные варианты, приведенные выше для способа, равным образом относятся к другим объектам изобретения.

На Фиг. 1 приводится схематическое изображение способа получения формованных частиц серебра.

На Фиг.2а-с приводятся примеры изображений ТЕМ (трансмиссионной электронной микроскопии) формованных частиц серебра. Фиг.2а относится к частицам, полученным согласно Примеру 1, Фиг.2b относится к частицам, полученным согласно Примеру 13, Фиг.2с относится к частицам, полученным согласно Примеру 14, и Фиг.2d относится к частицам, полученным согласно Примеру 17.

На Фиг.3 показан спектр поглощения формованных частиц серебра. На данной фигуре показано восстановление оптических свойств после диспергирования формованных частиц серебра в метилметакрилате.

Следующие примеры приводятся только в иллюстративных целях и не должны

истолковываться как ограничивающие настоящее изобретение каким-либо образом. Если иного не указано, части или проценты, упоминаемые в описании или формуле изобретения, являются массовыми, и комнатная температура означает температуру в интервале 20-25°C.

5 Примеры

Общая методика получения для примеров 1-16

В круглодонной колбе, оборудованной эффективной магнитной мешалкой, в условиях атмосферы окружающей среды смешивают деионизированную воду, при необходимости кэспирующий агент, диспергирующий агент и соль переходного металла, и смесь
10 охлаждают до 0°C. Добавляют водный раствор восстанавливающего агента, и полученную дисперсию частиц переходного металла перемешивают при 0°C в течение 1 часа, а затем еще один час при 20°C. Медленно добавляют водный раствор пероксида до тех пор, пока не будет достигнут желательный спектральный профиль.

Пример 1

15 1 г ЕФКА 4580 (раствор в воде, концентрация 40 мас.%) растворяют в 79 мл деионизированной воды в круглодонной колбе, объемом 250 мл, оборудованной эффективной магнитной мешалкой. Добавляют 340 мг (2 ммоль) AgNO₃, полученный раствор охлаждают до 0°C, и добавляют 20 мл свежеприготовленного ледяного раствора NaBH₄ (200 мМ), в виде одной порции, при интенсивном перемешивании. Полученную
20 дисперсию коричневого цвета перемешивают при 0°C в течение 1 часа, нагревают до 20°C в течение 5 минут (мин) и перемешивают при этой температуре в течение 1 часа. Добавляют 20 мл H₂O₂ (50% мас/мас раствора в воде) при скорости 0.1 мл/мин к полученной дисперсии пластин серебра темно-синего цвета.

25 Примеры 2-16 осуществляют согласно методике, описанной в Примере 1, и условиям, перечисленным в Таблицах 1 и 2. Каждая концентрация, приведенная в Таблице 1, относится к концентрации отдельных компонентов перед добавлением пероксида.

Таблица 1

Пр.	AgNO ₃ конц. [мМ]	Диспергирующий агент		Кэспирующий агент		Восстанавливающий агент	
			конц. мас./мас. %		конц. [мМ]		конц. [мМ]
1	20	ЕФКА 4580	0.4	-	-	NaBH ₄	40
2	2.5	PVP ^a	0.05	цитрат тринатрия	16	NaBH ₄	8.0
3	2.5	PVP	0.05	цитрат тринатрия	26	NaBH ₄	8.0
3a	2.5	PVP	0.05	цитрат тринатрия	26	NaBH ₄	8.0
4	2.5	PVP	0.05	цитрат тринатрия	20	NaBH ₄	6.0
5	3.0	PVP	0.15	цитрат тринатрия	30	NaBH ₄	9.0
6	2.5	PVP	0.1	цитрат тринатрия	2.0	NaBH ₄	8.0
6b	2.5	PVP	0.1	цитрат тринатрия	2.0	NaBH ₄	8.0
7	3.0	PVP	0.1	цитрат тринатрия	1.0	NaBH ₄	8.0
8	4.0	PVP	0.1	цитрат тринатрия	1.0	NaBH ₄	12
9	5.0	PVP	0.1	цитрат тринатрия	1.0	NaBH ₄	12
10	10	PVP	0.1	цитрат тринатрия	2.0	NaBH ₄	20
11	10	PSS ^b	0.09	цитрат тринатрия	1.0	NaBH ₄	20
12	20	PVP	0.2	цитрат тринатрия	1.0	NaBH ₄	40
13	20	Пример 20	1.75	-	-	NaBH ₄	40
14	20	ЕФКА 4580	1.6	-	-	NaBH ₄	40
15	30	ЕФКА 4580	0.4	-	-	NaBH ₄	60
16	30	ЕФКА 4580	0.8	-	-	NaBH ₄	60

^a поливинилпирролидон; ^b натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты

Таблица 2

Пр.	Время перемешивания перед добавлением H ₂ O ₂ [мин]	H ₂ O ₂ конц. мас./мас. %	H ₂ O ₂ скорость [мл/мин]	H ₂ O ₂ объем [мл]	Максимум поглощения [нм] ¹	$\epsilon_{\max}^m \Gamma^* \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1}$
1	120	50	0.1	20	895	6880
2	180	1.0	0.33	40	>900	4250
3	180	1.0	0.33	40	758	2970
3a	180	1.0	∞^c	40	405	н.о. ^d
4	180	1.0	0.165	40	889	4740
5	60	3.4	0.33	80	>900	5210
6	120	3.4	0.33	40	>900	6080
6b	0 ^e	3.4	∞	40	410	н.о.
7	120	30	0.1	17	896	6720
8	120	30	0.1	17	894	5460
9	120	30	0.1	20	890	5790
10	120	30	0.1	24	>900	5420
11	120	30	0.1	15	>900	5980
12 ^f	120	30	0.1	2	-	-
13	120	30	0.1	22	>900	5140
14	120	50	0.1	40	>900	3900
15	120	30	0.1	25	>900	2470
16	120	30	0.1	30	>900	3740

^c H₂O₂ добавляется в виде одной порции после добавления восстанавливающего агента; ^d не определено;
^e H₂O₂ добавляется в виде одной порции перед добавлением восстанавливающего агента; ^f коагуляция частиц

Пример 17

20 г сополимера, полученного согласно Примеру 2 из WO 2004/045755 (дисперсия в воде, концентрация 40 мас./мас.), 20 г этиленгликоля и 6 г MPEG-5000-тиола растворяют в 1950 мл деионизированной воды в термо-стабилизированном реакторе, объемом 10 л, оборудованном эффективной мешалкой. После охлаждения до -1°C добавляют 10.2 г (60 ммоль) AgNO₃, и полученный раствор плавно перемешивают в течение 15 минут. 4.54 г (120 ммоль) NaBH₄ растворяют в 1 л деионизированной воды в отдельном сосуде и охлаждают до 0°C. Этот раствор быстро добавляют в виде одной порции к вышеописанному раствору AgNO₃ при интенсивном перемешивании (500 оборотов в минуту). Реакционную смесь интенсивно перемешивают (500 оборотов в минуту) в течение 5 минут при 0°C и затем нагревают до 20°C при плавном перемешивании в течение 1 часа. 150 мл H₂O₂ (раствор в воде, концентрация 50% мас/мас) добавляют при скорости 3 мл/мин при интенсивном перемешивании (350 оборотов в минуту), с получением дисперсии пластин серебра темно-синего цвета.

Воду выпаривают до объема 200 мл, и оставшуюся дисперсию подвергают центрифугированию при 8000 g в течение 30 минут. Супернатант декантируют; осадок растворяют в деионизированной в воде (2×40 мл) и повторно диспергируют в 200 мл 1,4-диоксана при озвучивании ультразвуком. Дисперсию центрифугируют при 8000 G, супернатант отбрасывают, и осадок повторно диспергируют в желательном растворителе, с получением дисперсии 6.3 г пластин серебра.

Пример 18

Получают два раствора:

Раствор А: 7 г сополимера, полученного согласно Примеру 2 из WO 2004/045755 (дисперсия в воде, концентрация 40% мас./мас.), и 1.2 г MPEG-5000-тиола растворяют

в 20 мл деионизированной воды и охлаждают до 0°C. Затем раствор 2.04 г (12 ммоль) AgNO₃ в 23 мл деионизированной воды добавляют при перемешивании, и полученную смесь охлаждают до 0°C.

5 Раствор В: 0.908 г (24 ммоль) NaBH₄ и 0.07 мл (около 1.15 ммоль) раствора аммиака в воде (28% мас./мас.) растворяют в 49 мл деионизированной воды и охлаждают до 0°C.

10 Синтез: Растворы А и В прокачивают при равных скоростях потока (30 мл/мин) в тройниковый соединитель (внутренний диаметр входов 1 мм). Полученную дисперсию сферических частиц Ag непрерывно сливают из третьего выхода (внутренний диаметр 3 мм) соединителя в колбу, объемом 1 л, предварительно охлажденную до 0°C, содержащую 0.05 мл пеногасителя TEGO Foamex 1488 и перемешивают в течение 10 минут при этой температуре. Смесь затем нагревают до 45°C и обрабатывают 20 мл H₂O₂ (раствор в воде, концентрация 50% мас/мас) при скорости 0.6 мл/мин и при 15 интенсивном перемешивании, с получением дисперсии пластин серебра темно-синего цвета. Дисперсию центрифугируют при 8000 g в течение 30 минут, с последующей декантацией супернатанта, и растворением осадка в деионизированной воде (2×40 мл). Осадок повторно диспергируют в 200 мл 1,4-диоксана при обработке ультразвуком. Дисперсию центрифугируют при 8000 G, супернатант отбрасывают, и осадок повторно 20 диспергируют в желательном растворителе, с получением дисперсии 1.23 г пластин серебра.

Пример 19

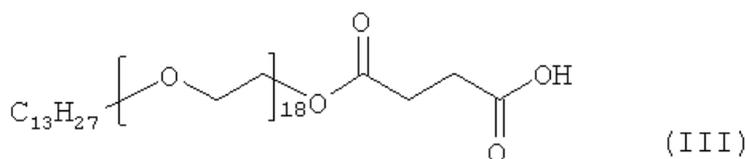
Получают два раствора:

25 Раствор А: 12 г сополимера, полученного согласно Примеру 2 из WO 2004/045755 (дисперсия в воде, концентрация 40% мас/мас), и 1.0 г MPEG-5000-тиола растворяют в 15 деионизированной воды и охлаждают до 0°C. Затем добавляют раствор 3.4 г (20 ммоль) AgNO₃ в 22 мл деионизированной воды при перемешивании, и полученную смесь охлаждают до 0°C.

30 Раствор В: 1.51 г (40 ммоль) NaBH₄ и 0.25 мл (около 1.98 ммоль) 7.9 М раствора диметиламина в воде диспергируют в 49 мл деионизированной воды и охлаждают до 0°C.

35 Синтез: Растворы А и В прокачивают при равных скоростях (30 мл/мин) в тройниковый соединитель (внутренний диаметр входов 1 мм). Полученную дисперсию сферических частиц Ag непрерывно сливают из третьего выхода (внутренний диаметр 3 мм) соединителя в колбу, объемом 1 л, предварительно охлажденную до 0°C, содержащую 0.1 мл пеногасителя TEGO Foamex 1488, и перемешивают в течение 10 минут при этой температуре. Смесь затем нагревают до 50°C и обрабатывают 25 мл H₂O₂ (раствор в воде, концентрация 50% мас/мас) при скорости 1.0 мл/мин и при 40 интенсивном перемешивании, с получением дисперсии пластин серебра темно-синего цвета. Дисперсию центрифугируют при 8000 g в течение 30 минут, с последующей декантацией супернатанта, и растворением осадка в деионизированной воде (2×40 мл). Осадок повторно диспергируют в 200 мл 1,4-диоксана при обработке ультразвуком. Дисперсию центрифугируют при 8000 G, супернатант отбрасывают, и осадок повторно 45 диспергируют в желательном растворителе, с получением дисперсии 2.08 г пластин серебра.

Пример 20: Синтез подходящего диспергирующего агента (соединение формулы (III)):



5 Смесь 11.6 г (15 ммоль) О-(тридецил)полиэтиленгликоля (среднечисловая молекулярная масса около 780) и 1.5 г (15 ммоль) янтарного ангидрида перемешивают при 80°C в течение 48 часов, с получением соединения формулы (III) в виде бесцветного вязкого масла.

10 **Пример 21**

4 г ЕФКА 4580 добавляют к дисперсии, полученной в Примере 1, а затем добавляют 60 мл простого диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим). Воду удаляют путем выпаривания, с получением 28 г дисперсии пластин в диглиме с концентрацией серебра 7.7 мг/г.

15 **Пример 22**

2 г дисперсии, полученной в Примере 18, смешивают с 98 г метилметакрилата, добавляют 100 мг азобисизобутиронитрила (0.1% мас./мас.), и смесь подвергают полимеризации при 70°C в условиях обработки ультразвуком для предотвращения агломерации частиц. Получают композитный материал серебро/полиметилметакрилат.

20 **Пример 23**

10 г поликарбоната (Makrolon®) растворяют в 80 мл кипящего толуола. Добавляют 2 г дисперсии, полученной в Примере 18, и смесь быстро охлаждают до температуры окружающей среды (20-25°C). Тoluол удаляют выпариванием с получением композитного материала серебро/поликарбонат.

25 **Пример 24**

2 г поливинилбутираля (среднечисловая молекулярная масса 170000-250000) растворяют в 16 г этанола, затем добавляют 2 г дисперсии, полученной в Примере 18, с получением вязкого раствора композитного материала серебро/поливинилбутираль.

30 **Формула изобретения**

1. Способ получения дисперсии наночастиц переходных металлов в форме нанопластин, где металл выбирается из группы, состоящей из Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt, включающий стадии:

35 а) медленного добавления водного раствора восстанавливающего агента к охлажденной до 5°C или менее водной смеси, содержащей соль переходного металла и полимерный диспергирующий агент, и затем после завершения восстановления соли металла

б) обработки полученной коллоидной дисперсии пероксидом до тех пор, пока не будет достигнут желательный спектральный профиль,

40 где водная смесь на стадии а) содержит соль переходного металла в концентрации выше 2 ммоль на литр.

2. Способ по п.1, где на стадии а) присутствует по меньшей мере одна добавка, выбранная из группы, состоящей из тиола, дисульфида, ксантогената, дитиокарбамата, спирта, амина и пеногасителя.

45 3. Способ по п.1, где соль переходного металла представляет собой соль серебра (I), в частности, выбранную из группы, состоящей из AgNO₃; AgClO₄; Ag₂SO₄; AgCl; AgBr; AgI; AgBF₄; AgIO₃; AgPF₆; R¹CO₂Ag, R¹SO₃Ag, где R¹ представляет собой незамещенный

или замещенный C₁-C₁₈алкил, незамещенный или замещенный C₅-C₈циклоалкил, незамещенный или замещенный C₇-C₁₈аралкил, незамещенный или замещенный C₆-C₁₈арил или незамещенный или замещенный C₂-C₁₈гетероарил; серебряных солей дикарбоновых кислот, трикарбоновых кислот, поликарбоновых кислот, полисульфоновых кислот, фосфорсодержащих кислот и их смесей.

4. Способ по п.1, где полимерный диспергирующий агент представляет собой полимер, содержащий полярные группы, где полимер является неионным или ионным.

5. Способ по п.1, где полимерный диспергирующий агент выбирается из группы, состоящей из поливинилового спирта, поливинилацетата, поливинилпропионата, поливинилпирролидона, поливинилпирролидина, сложных полиэфиров, полиэтиленimina, поливинилпиридина и их сополимеров или смесей; полимеров, случайных сополимеров, АВ-блоксополимеров, гребенчатых сополимеров, основанных на простом полиэфире, полиуретане, полиакриловых смолах, сложном полиэфире, полиамиде, полиалкиленгликолях, виниловых полимерах, ароматических виниловых полимерах, причем полимеры или сополимеры при необходимости частично нейтролизованы, кватернизованы и/или модифицированы полярными группами, выбранными из карбоксилата, сульфоната, фосфоната, гидроксигруппы, простого эфира, сложноэфирной и/или аминной групп, или их смесей.

6. Способ по п.1, где полимерный диспергирующий агент присутствует в смеси на стадии а) в концентрации от 0,001 до 10 мас.% от общей массы композиции.

7. Способ по п.1, где восстанавливающий агент выбирается из группы, состоящей из боранов и их комплексов, боранатов, гидридов, алюминатов металлов, альдегидов, карбоновых кислот, гидразинов, гидросульфитов, станнанов, станнатов, силанов, фосфинов, фосфитов и силоксанов.

8. Способ по пп.1-7, где наночастицы переходных металлов находятся в форме нанопластин, имеющих наибольший размер длины кромки от 15 до 1000 нм и толщину от 2 до 100 нм.

9. Способ получения дисперсии наночастиц переходных металлов в форме нанопластин, где металл выбирается из группы, состоящей из Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt, включающий стадии:

а) медленного добавления водного раствора восстанавливающего агента к охлажденной до 5°C или менее водной смеси, содержащей соль переходного металла и полимерный диспергирующий агент, и затем после завершения восстановления соли металла

б) обработки полученной коллоидной дисперсии пероксидом до тех пор, пока не будет достигнут желательный спектральный профиль,

с) по меньшей мере частичного замещения воды органической средой, где водная смесь на стадии а) содержит соль переходного металла в концентрации выше 2 ммоль на литр.

10. Способ по п.9, где на стадии а) присутствует по меньшей мере одна добавка, выбранная из группы, состоящей из тиола, дисульфида, ксантогената, дитиокарбамата, спирта, амина и пеногасителя.

11. Способ по п.9, где соль переходного металла представляет собой соль серебра (I), в частности, выбранную из группы, состоящей из AgNO₃; AgClO₄; Ag₂SO₄; AgCl; AgBr; AgI; AgBF₄; AgIO₃; AgPF₆; R¹CO₂Ag, R¹SO₃Ag, где R¹ представляет собой незамещенный или замещенный C₁-C₁₈алкил, незамещенный или замещенный

C₅-C₈циклоалкил, незамещенный или замещенный C₇-C₁₈аралкил, незамещенный или замещенный C₆-C₁₈арил или незамещенный или замещенный C₂-C₁₈гетероарил; серебряных солей дикарбоновых кислот, трикарбоновых кислот, поликарбоновых кислот, полисульфоновых кислот, фосфорсодержащих кислот и их смесей.

12. Способ по п.9, где полимерный диспергирующий агент представляет собой полимер, содержащий полярные группы, где полимер является неионным или ионным.

13. Способ по п.9, где полимерный диспергирующий агент выбирается из группы, состоящей из поливинилового спирта, поливинилацетата, поливинилпропионата, поливинилпирролидона, поливинилпирролидина, сложных полиэфиров, полиэтиленimina, поливинилпиридина и их сополимеров или смесей; полимеров, случайных сополимеров, АВ-блоксополимеров, гребенчатых сополимеров, основанных на простом полиэфире, полиуретане, полиакриловых смолах, сложном полиэфире, полиамиде, полиалкиленгликолях, виниловых полимерах, ароматических виниловых полимерах, причем полимеры или сополимеры при необходимости частично нейтрализованы, кватернизованы и/или модифицированы полярными группами, выбранными из карбоксилата, сульфоната, фосфоната, гидроксигруппы, простоефирной, сложноэфирной и/или аминной групп, или их смесей.

14. Способ по п.9, где полимерный диспергирующий агент присутствует в смеси на стадии а) в концентрации от 0,001 до 10 мас.% от общей массы композиции.

15. Способ по п.9, где восстанавливающий агент выбирается из группы, состоящей из боранов и их комплексов, боранатов, гидридов, алюминатов металлов, альдегидов, карбоновых кислот, гидразинов, гидросульфитов, станнанов, станнатов, силанов, фосфинов, фосфитов и силоксанов.

16. Способ по п.9, где органическая среда содержит органический растворитель, мономер, олигомер, полимер, эмульсию и их комбинации.

17. Способ по пп.9-16, где наночастицы переходных металлов находятся в форме нанопластин, имеющих наибольший размер длины кромки от 15 до 1000 нм и толщину от 2 до 100 нм.

18. Дисперсия, по существу, состоящая из:

а) частиц переходных металлов, полученных согласно способу по пп.1-17, и

б) термопластичного полимера или сшиваемого полимера, где термопластичный или сшиваемый полимер выбирается из поликарбоната, покрывающего или соэкструдированного слоя на поликарбонате, полиметилметакрилата, полиэтилентерефталата (PET, PET-G), поливинилхлорида, поливинилиденфторида, прозрачного ABS, стирол-акрилонитрил-сополимера, полипропилена, полиэтилена, а также их смесей, сплавов и сополимеров, полиакрилатов или поливинилацетата.

19. Противомикробный продукт, содержащий частицы переходных металлов, полученные согласно способу по одному из пп.1-17, где продукт выбирается из группы, состоящей из продуктов личной гигиены, как, например, косметические композиции для ухода за кожей и волосами, такие как лосьоны, кремы, масла, гели, порошки, салфетки, дезодоранты, очищающие средства, добавки для ванн, жидкие и твердые мыла, водные и/или спиртовые очищающие растворы, влажные протирочные материалы, дезинфекторы для рук, шампуни, ополаскиватели, и продуктов гигиены полости рта, таких как зубные пасты или жидкости для полоскания рта; продуктов для ухода за домом, таких как очищающие средства для твердых поверхностей, моющие средства для очищения посуды, стиральные порошки, очищающие средства для стекол и пасты для натирки полов; и продуктов промышленного и медицинского назначения, таких как медицинские приборы и перчатки, контактные линзы, контейнер для контактных

линз, раствор для хранения контактных линз, раствор для очищения контактных линз; текстильных изделий; волоконных материалов; бумажных материалов; бумажных покрытий; связующих веществ; покрытий и красок.

5 20. Применение частиц переходных металлов, полученных согласно способу по одному из пп.1-17, в качестве агента, поглощающего в ближней области спектра инфракрасное излучение, в теплозащитном архитектурном или автомобильном остеклении или сельскохозяйственных пленках, при лазерной сварке, лазерной печати, печати с защитой от подделок, в качестве отверждающего агента, поглощающего в ближней области спектра инфракрасное излучение, в качестве добавки в проводящих
10 композициях или печатных красках, или покрывающих композициях, в качестве противомикробного средства или для обнаружения органических и/или неорганических соединений.

15 21. Печатная краска или покрывающая композиция, содержащая частицы переходных металлов, полученные согласно способу по одному из пп.1-17.

20

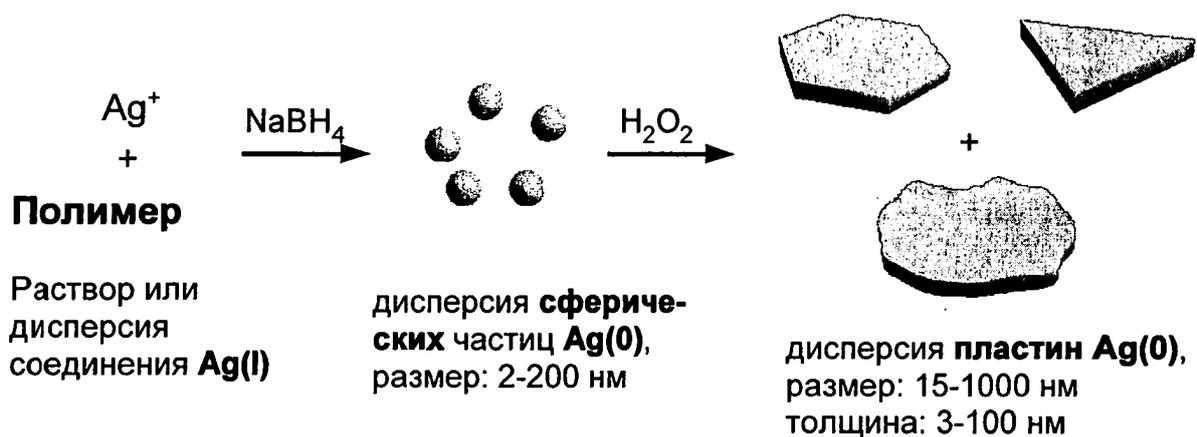
25

30

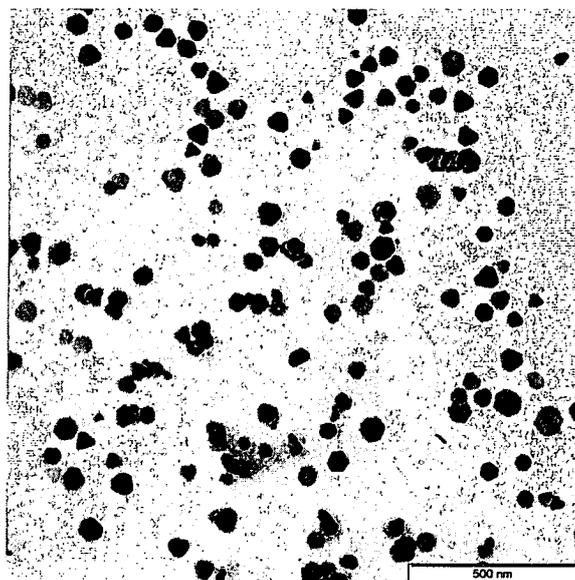
35

40

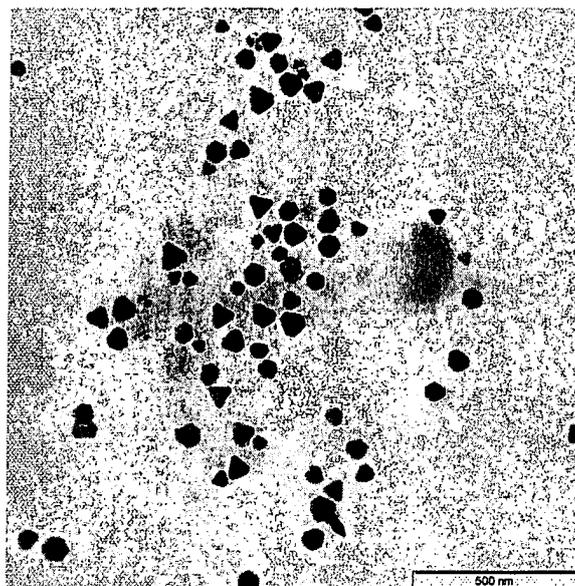
45



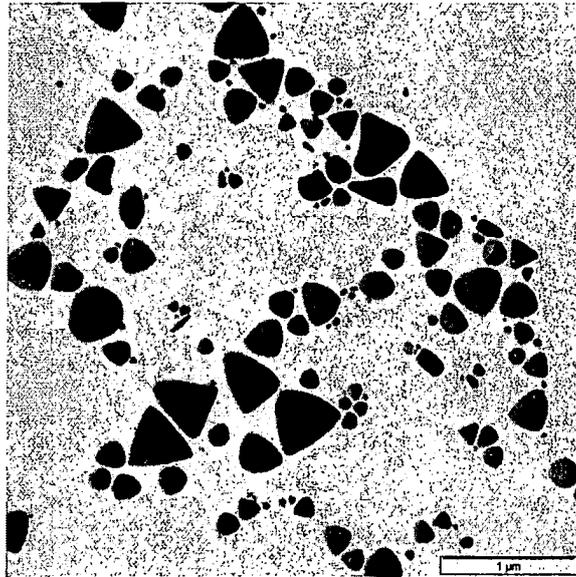
Фиг. 1



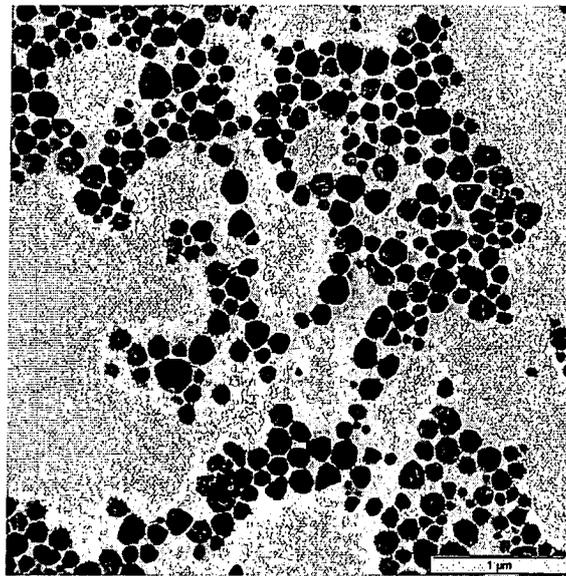
Фиг. 2а



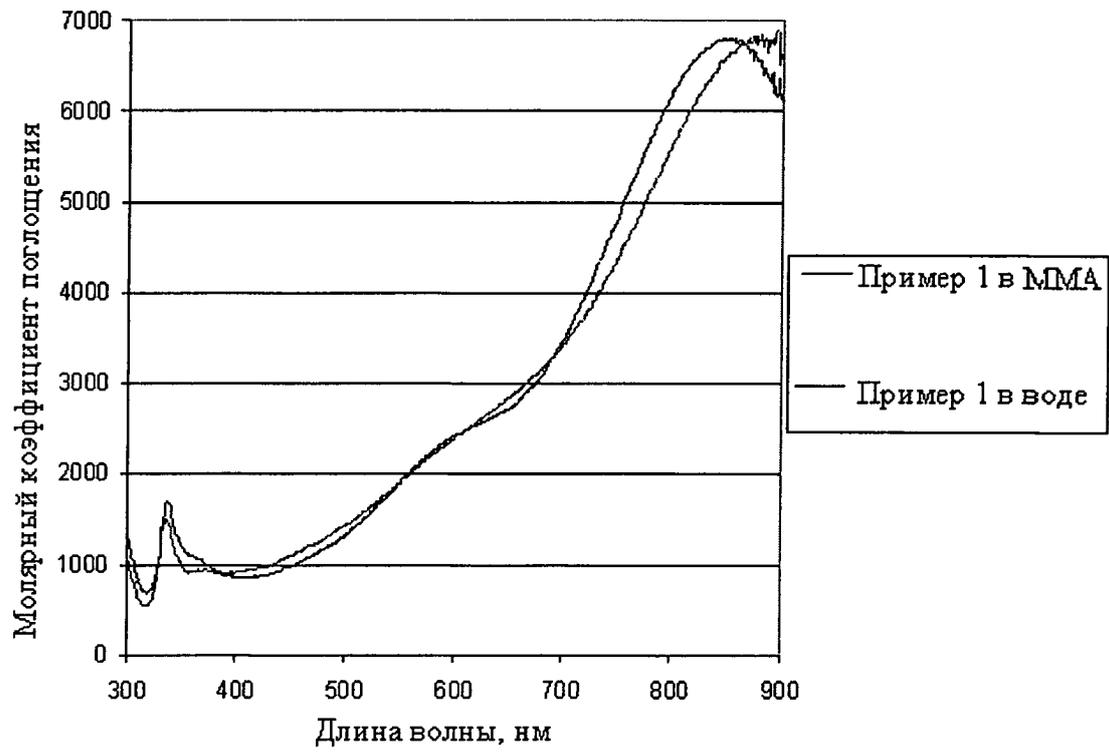
Фиг. 2б



Фиг. 2с



Фиг. 2d



Фиг. 3