



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202020067 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：108114818

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C09D1/00 (2006.01)**C09D7/45 (2018.01)****C09D11/023 (2014.01)****C09D11/30 (2014.01)****B22F9/04 (2006.01)**

(30)優先權：2018/08/31 日本

2018-163820

(71)申請人：日商花王股份有限公司(日本) KAO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉田友秀 YOSHIDA, TOMOHIDE (JP)；竹野泰陽 TAKENO, HIROTAKA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

水系金屬微粒子分散體

(57)摘要

本發明係關於一種水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法，該水系金屬微粒子分散體係含有用分散劑 B 分散之金屬微粒子 a 者，分散劑 B 含有 85 質量%以上之乙烯系聚合物 b，該乙烯系聚合物 b 包含來自疏水性單體之結構單元、來自具有羧基之單體之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體之結構單元，該微粒子 a 之累積平均粒徑為 2 ~ 50 nm，該分散體中之金屬濃度為 30 ~ 80 質量%。



202020067

【發明摘要】

【中文發明名稱】

水系金屬微粒子分散體

【中文】

本發明係關於一種水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法，該水系金屬微粒子分散體係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a者，分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體之結構單元、來自具有羧基之單體之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體之結構單元，該微粒子a之累積平均粒徑為2～50 nm，該分散體中之金屬濃度為30～80質量%。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水系金屬微粒子分散體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該水系金屬微粒子分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法。

【先前技術】

【0002】 關於金屬微粒子，因藉由將金屬微細化為奈米尺寸使用而表現之功能及物性之多樣性，而期待其跨及多方面之工業性應用之展開。

為了促進金屬微粒子之工業性利用，而對各種金屬微粒子之製造方法進行了研究。例如，作為生成金屬原子之化學法，已知將於液體中自金屬化合物溶出之金屬離子還原之方法、藉由金屬錯合物之熱分解而提取金屬原子之方法等濕式法。於使用金屬錯合物之方法中，需要高溫下之熱處理，金屬錯合物之還原所使用之還原液存在殘留有機物等之去除之相關問題，業界對工業上實用性較高之製造方法進行了研究。

【0003】 例如，日本專利特開2017-2219號(專利文獻1)中以提供一種於常溫下可形成銀鏡膜層且不會產生有害成分或腐蝕性副產物之銀鏡膜層形成用組成液等為目的，而記載了一種銀鏡膜層形成用組成液等，其包含銀奈米粒子之分散溶液，該銀奈米粒子之分散溶液係藉由使用使高分子分散劑溶解於醇溶劑中並且使選自氧化銀及碳酸銀之至少1種銀化合物分散於其中而成之醇溶液，並對上述醇溶液中照射超音波而獲得。

日本專利特開2009-74171號(專利文獻2)中以提供一種粗大粒子較少

且以高濃度包含金屬奈米粒子之長期保存穩定性優異之金屬膠體粒子等為目的，而記載了一種金屬膠體粒子等，其係包含金屬奈米粒子、及被覆該金屬奈米粒子之保護膠體者，上述保護膠體包含具有羧基之有機化合物、及高分子分散劑。

【發明內容】

【0004】 本發明係關於一種水系金屬微粒子分散體，其係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a者，

該分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，

該金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

【實施方式】

【0005】 然而，於專利文獻1及2之技術中，所獲得之分散體之金屬濃度較低，若欲獲得金屬濃度較高之分散體，則會發生金屬微粒子之凝聚。尤其是銀等金屬之比重較大，分散穩定性較差，難以獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子之水系分散體。又，若以高濃度含有金屬微粒子，則亦容易發生金屬微粒子之凝聚，專利文獻1及2之技術中金屬微粒子之作為水系分散體之保存穩定性不充分。

本發明之課題在於提供一種以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該水系金屬微粒子分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法。

【0006】 本發明人等著眼於藉由利用以特定量含有包含來自特定單

體之結構單元之乙烯系聚合物之分散劑使金屬微粒子分散而可控制金屬微粒子之凝聚之情況，發現可獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之水系顏料分散體。

【0007】 即，本發明係關於如下之[1]至[4]。

[1]一種水系金屬微粒子分散體，其係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a者，

該分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，

該金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

[2]一種如上述[1]所記載之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其包括步驟1，該步驟1係將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合。

[3]一種金屬印刷用墨水，其含有如上述[1]所記載之水系金屬微粒子分散體。

[4]一種金屬印刷方法，其使用如上述[3]所記載之金屬印刷用墨水對樹脂膜進行印刷。

【0008】 根據本發明，可提供一種以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該水系金屬微粒子分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法。

【0009】

[水系金屬微粒子分散體]

本發明之水系金屬微粒子分散體(以下，亦稱為「金屬微粒子分散體」或「分散體」)係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a(以下，亦稱為「金屬微粒子a」)者，分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b(以下，亦稱為「聚合物b」)，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)(以下，亦稱為「單體(b-1)」)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)(以下，亦稱為「單體(b-2)」)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)(以下，亦稱為「單體(b-3)」)之結構單元，金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

【0010】 本發明之金屬微粒子分散體係金屬微粒子a分散於水系介質中而成者。此處，金屬微粒子a之形態並無特別限制，只要至少由金屬微粒子及分散劑B形成粒子即可。例如包括分散劑B中內包有金屬微粒子之粒子形態、分散劑B中均勻地分散有金屬微粒子之粒子形態、金屬微粒子於分散劑B之粒子表面露出之粒子形態等，亦包括其等之混合物。

再者，於本發明中，所謂「水系」意指於水系介質中，水占最大比率。

【0011】 根據本發明，可獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之金屬微粒子分散體。其理由尚不明確，但認為如下所述。

本發明之金屬微粒子分散體含有用分散劑分散之金屬微粒子，該分散劑含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自

具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元。來自單體(b-2)之結構單元藉由羧基而對聚合物b賦予對金屬之配位能。來自單體(b-1)之結構單元由於為疏水性，故而於水系介質中不穩定，但為了儘量變得穩定而凝聚於金屬表面，其結果為，密集地集聚於金屬微粒子之表面。並且，來自單體(b-3)之結構單元之聚伸烷基二醇鏈段於水系介質中擴散，藉由其立體排斥作用而提高金屬微粒子之分散穩定性。藉由該等效果協同地發揮作用，而抑制金屬微粒子之凝聚，從而可獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子之金屬微粒子分散體，認為該金屬微粒子分散體之保存穩定性提高。

【0012】

<金屬>

構成金屬微粒子a之金屬(金屬原子)可列舉：鈦、鋯等第4族之過渡金屬；釩、鈮等第5族之過渡金屬；鉻、鉬、鎢等第6族之過渡金屬；錳、鎔、銻等第7族之過渡金屬；鐵、釘等第8族之過渡金屬；鈷、鎳、銻等第9族之過渡金屬；鎳、鈮、鉑等第10族之過渡金屬；銅、銀、金等第11族之過渡金屬；鋅、鎘等第12族之過渡金屬；鋁、鎂、銦等第13族之金屬；銻、錫、鉛等第14族之金屬等。構成金屬微粒子a之金屬可將1種以單質金屬之形式使用，亦可併用2種以上而以合金之形式使用。其中，較佳為第4族～第11族中第4～6週期之過渡金屬，更佳為銅或金、銀、鉑、鈮等貴金屬，進而較佳為選白金、銀及銅之至少1種，進而更佳為銀。

【0013】

<分散劑B>

本發明之分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之

結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元。藉此，可於水系介質中控制金屬微粒子之凝聚，提高金屬微粒子之分散穩定性，以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子，分散體之保存穩定性亦提高。

【0014】

(乙烯系聚合物b)

聚合物b係使包含疏水性單體(b-1)、具有羧基之單體(b-2)、及具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之原料單體(以下，亦簡稱為「原料單體」)共聚合而成。

聚合物b可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0015】

〔疏水性單體(b-1)〕

自金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點出發，將單體(b-1)用作聚合物b之單體成分。

於本發明中，所謂「疏水性」係指於將單體溶解於25℃之離子交換水100 g中直至飽和為止時，其溶解量未達10 g。單體(b-1)之上述溶解量就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為5 g以下，更佳為1 g以下。

作為單體(b-1)，較佳為選自含芳香族基之單體及具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯之至少1種。

於本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸酯」係選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之至少1種。以下之「(甲基)丙烯酸酯」亦為同義。

【0016】 含芳香族基之單體較佳為可具有含有雜原子之取代基之具

有碳數6以上22以下之芳香族基的乙烯系單體，更佳為選自苯乙烯系單體及含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯之1種以上。含芳香族基之單體之分子量較佳為未達500。

作為苯乙烯系單體，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-乙基基甲苯(4-甲基苯乙烯)、二乙基基苯等，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

作為含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯，較佳為(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等，更佳為(甲基)丙烯酸苄酯。

【0017】 具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯較佳為具有碳數1以上22以下之來自脂肪族醇之烴基者。例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有直鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異十二烷基酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等具有支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸環己酯等具有脂環式烷基之(甲基)丙烯酸酯等。該等中，更佳為具有碳數6以上10以下之烷基者。

單體(b-1)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0018】 單體(b-1)就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含芳香族基之單體，更佳為苯乙烯系單體，進而較佳為選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯及4-乙基基甲苯(4-甲基苯乙烯)之至少1種，進而更佳為選自苯乙烯及 α -甲基

苯乙烯之至少1種。

【0019】

〔具有羧基之單體(b-2)〕

自金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點出發，將單體(b-2)用作聚合物b之單體成分。單體(b-2)所含之羧基亦包含藉由解離並釋放氫離子而呈酸性之羧基(-COOH)、或其等之經解離之離子形(-COO⁻)等。於上述化學式中，M表示氫原子、鹼金屬、銨或有機銨。

作為單體(b-2)，具體而言，可列舉：(甲基)丙烯酸、丁烯酸、2-甲基丙烯酸鹽氧基甲基丁二酸等不飽和單羧酸；順丁烯二酸、伊康酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸等不飽和二羧酸等。再者，上述不飽和二羧酸亦可為酐。

又，單體(b-2)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0020】 單體(b-2)就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為選自(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之至少1種。

於本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸」意指選自丙烯酸及甲基丙烯酸之至少1種。以下之「(甲基)丙烯酸」亦為同義。

【0021】

〔具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)〕

自金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點出發，將單體(b-3)用作聚合物b之單體成分。

單體(b-3)就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散

體之保存穩定性之觀點而言，較佳為可導入聚伸烷基二醇鏈段作為聚合物b之側鏈之單體。作為該單體，可列舉：聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。單體(b-3)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0022】 單體(b-3)較佳為選自聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯及烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之至少1種，更佳為烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之烷氧基之碳數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下。

作為該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯，可列舉：甲氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

【0023】 單體(b-3)之聚伸烷基二醇鏈段較佳為含有來自碳數2以上4以下之環氧烷之單元。作為上述環氧烷，可列舉：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等。

上述聚伸烷基二醇鏈段中之來自環氧烷之單元數較佳為2以上，更佳為5以上，進而較佳為10以上，並且，較佳為100以下，更佳為70以下，進而較佳為50以下。

上述聚伸烷基二醇鏈段就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物。環氧乙烷單元(EO)與環氧丙烷單元(PO)之莫耳比[EO/PO]較佳為60/40以上，更佳為65/35以上，進而較佳為70/30以上，並且，較佳為90/10以下，更佳為85/15以下，進而較佳為

80/20以下。

含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0024】 作為可以商業方式獲得之單體(b-3)之具體例，可列舉：新中村化學工業股份有限公司之NK ESTER AM-90G、NK ESTER AM-130G、NK ESTER AMP-20GY、NK ESTER 230G、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G等；日油股份有限公司之BLEMMEER PE-90、BLEMMEER PE-200、BLEMMEER PE-350等、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等、PP-500、PP-800、PP-1000等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等。

【0025】

(原料單體中或聚合物b中之各單體成分或各結構單元之含量)

就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，製造聚合物b時之單體(b-1)~(b-3)之原料單體中之含量(以未中和量計之含量。以下相同)或聚合物b中之來自單體(b-1)~(b-3)之結構單元之含量如下所述。

單體(b-1)之含量較佳為50莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上，進而較佳為65莫耳%以上，並且，較佳為90莫耳%以下，更佳為85莫耳%以下，進而較佳為80莫耳%以下。

單體(b-2)之含量較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較佳為15莫耳%以上，並且，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳%以下，進而較佳為30莫耳%以下。

單體(b-3)之含量較佳為1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，進而較佳為7莫耳%以上，並且，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，進而較佳為15莫耳%以下。

【0026】 聚合物b較佳為包含來自作為單體(b-1)之苯乙烯系單體之結構單元、來自作為單體(b-2)之(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之結構單元、及來自作為單體(b-3)之烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之結構單元。

聚合物b可使用利用公知之方法合成者，亦可使用市售品。作為聚合物b之市售品，可列舉BYK公司製造之DISPERBYK-2015、DISPERBYK-190等。

【0027】 聚合物b之數量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為2,000以上，進而較佳為3,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為50,000以下，進而較佳為30,000以下，進而更佳為10,000以下，進而更佳為7,000以下。若聚合物b之數量平均分子量為上述範圍，則對金屬微粒子之吸附力充分且可表現分散穩定性。上述數量平均分子量係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0028】 聚合物b之酸值較佳為5 mgKOH/g以上，更佳為10 mgKOH/g以上，進而較佳為20 mgKOH/g以上，並且，較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為100 mgKOH/g以下，進而較佳為50 mgKOH/g以下，進而更佳為30 mgKOH/g以下。

聚合物b之酸值係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0029】 分散劑B亦可包含除聚合物b以外之其他分散劑。作為其他分散劑，可列舉：除聚合物b以外之聚合物分散劑、具有羧基之低分子量分散劑等。

作為除聚合物b以外之聚合物分散劑，可列舉：具有羥基、胺基、鹽胺基、氧伸烷基等非離子性基之聚合物分散劑；具有羧基、磺酸基、磷酸基等陰離子性之聚合物分散劑等。

作為具有非離子性基之聚合物分散劑，可列舉：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚烯丙基胺、聚伸乙基亞胺、聚丙烯鹽胺等。

作為具有陰離子性基之聚合物分散劑，可列舉：聚胺基甲酸酯及聚酯等縮合系聚合物；丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、苯乙烯-丙烯酸系樹脂、丙烯酸矽酮系樹脂等乙烯系聚合物等。

除聚合物b以外之聚合物分散劑、較佳為具有羧基等陰離子性基之聚合物分散劑或具有非離子性基之聚合物分散劑之數量平均分子量較佳為與聚合物b之數量平均分子量相同之範圍。該聚合物分散劑之數量平均分子量亦與聚合物b同樣地藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0030】 作為低分子量分散劑，可列舉：碳數1以上24以下之脂肪族(聚)羧酸、碳數2以上34以下之脂肪族羥基羧酸等。

低分子量分散劑之分子量較佳為100以上，更佳為200以上，並且，較佳為未達1,000，更佳為800以下，進而較佳為600以下。

除聚合物b以外之其他分散劑可適當使用合成者，亦可使用市售品。

【0031】 分散劑B中之聚合物b之含量就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，為85質量%以上，較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，並且，較佳為100質量%以下，進而較佳為100質量%。

【0032】 金屬微粒子分散體中之分散劑B之存在形態有分散劑B吸附於金屬微粒子之形態、分散劑B含有金屬微粒子之金屬微粒子內包(膠囊)

形態、及分散劑B未吸附於金屬微粒子之形態。就金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為分散劑B含有金屬微粒子之形態，更佳為分散劑B含有金屬微粒子之金屬微粒子內包狀態。

【0033】 金屬微粒子分散體中之分散劑B相對於分散劑B及金屬之合計量之質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{金屬})]$ 就金屬微粒子之微細化之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下。

上述質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{金屬})]$ 係由使用示差熱重量同步測定裝置(TG/DTA)並藉由實施例所記載之方法測得之分散劑B及金屬之質量算出。

【0034】 於使用聚合物b作為分散劑B之情形時，金屬微粒子分散體中之聚合物b相對於聚合物b及金屬之合計量之質量比 $[\text{聚合物b}/(\text{聚合物b} + \text{金屬})]$ 就金屬微粒子之微細化之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下。

上述質量比 $[\text{聚合物b}/(\text{聚合物b} + \text{金屬})]$ 係利用與上述質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{金屬})]$ 同樣之方法算出。

【0035】 於構成金屬微粒子a之金屬為銀之情形，即金屬微粒子分散體為銀微粒子分散體之情形時，銀微粒子分散體中之分散劑B相對於分散劑B及銀之合計量之質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{銀})]$ 就銀微粒子之微細

化之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，就提高銀微粒子之分散穩定性、提高保存穩定性之觀點，及銀微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下。上述質量比[分散劑B/(分散劑B + 銀)]與上述質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]同樣地，由使用示差熱重量同步測定裝置(TG/DTA)並藉由實施例所記載之方法測得之分散劑B及金屬(銀)之質量算出。

【0036】金屬微粒子分散體中之金屬微粒子a之累積平均粒徑就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，為2 nm以上，較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為15 nm以上，進而更佳為20 nm以上，並且，就金屬微粒子之微細化之觀點而言，為50 nm以下，較佳為40 nm以下，更佳為30 nm以下。

再者，上述累積平均粒徑係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0037】金屬微粒子分散體之金屬濃度就使下述墨水之製備變得容易之觀點而言，為30質量%以上，較佳為35質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為45質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，為80質量%以下，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

再者，金屬微粒子分散體之金屬濃度係藉由實施例所記載之方法算出。

【0038】

[水系金屬微粒子分散體之製造方法]

本發明之金屬微粒子分散體較佳為藉由如下方法製造：將包含構成金屬微粒子a之金屬之金屬原料化合物A於分散劑B之存在下在水系溶劑C中還原。認為存在於系統內之分散劑B配位及吸附至金屬離子，藉由還原反應將金屬離子還原，而形成金屬微粒子a。金屬原料化合物A之還原反應就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為使用還原劑D進行。藉此，能以較高之產率獲得微細之金屬微粒子a。

金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之混合方法並無特別限制。例如，可列舉：包括將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合之步驟的方法I(方法I)；包括將含有分散劑B及還原劑D之混合物IIA與含有金屬原料化合物A及水系溶劑C之混合物IIB混合之步驟的方法(方法II)等。其中，就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為方法I。

【0039】 方法I包括將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合之步驟1(以下，亦簡稱為「步驟1」)。混合液IA可利用公知之方法將金屬原料化合物A、分散劑B及水系溶劑C混合而獲得。

【0040】

(步驟1)

<金屬原料化合物A>

作為金屬原料化合物A，只要為包含上述金屬之化合物即可，並無特別限制，可列舉：無機酸或有機酸之金屬鹽、金屬氧化物、金屬氫氧化

物、金屬硫化物、金屬鹵化物等。作為上述金屬鹽，可列舉：硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、銨鹽、過氯酸鹽等無機酸之金屬鹽；乙酸鹽等有機酸之金屬鹽等。金屬原料化合物A可單獨使用1種，或者將2種以上混合使用。其中，較佳為選自無機酸或有機酸之金屬鹽及金屬氧化物之至少1種，更佳為無機酸之金屬鹽，進而較佳為硝酸之金屬鹽，進而更佳為硝酸銀。

【0041】

<水系溶劑C>

水系溶劑C較佳為以水為主成分者，亦可進而含有有機溶劑。作為該有機溶劑，可列舉：乙醇、2-丙醇等碳數1以上4以下之脂肪族醇；丙酮等碳數3以上8以下之酮類；四氫呋喃等醚類等。

水系溶劑C中之水之含量就環境性之觀點而言，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。

【0042】

(混合液IA中之各成分之含量)

混合液IA中之金屬原料化合物A之含量就高濃度化之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為35質量%以上，進而更佳為40質量%以上，進而更佳為45質量%以上，並且，就金屬微粒子之微細化及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下，進而更佳為60質量%以下，進而更佳為55質量%以下。

混合液IA中之分散劑B之含量就金屬微粒子之微細化之觀點而言，較

佳為0.5質量%以上，更佳為1質量%以上，進而較佳為2質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性、提高保存穩定性之觀點，及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為10質量%以下，更佳為7質量%以下，進而較佳為5質量%以下，進而更佳為4質量%以下。

混合液IA中之水系溶劑C之含量就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為5質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，進而更佳為40質量%以上，並且，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

【0043】

< 還原劑D >

還原劑D並無特別限定，可使用無機還原劑、有機還原劑中任一者。

作為有機還原劑，例如可列舉：乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺(2-(二甲胺基)乙醇)、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、三乙醇胺、丁醇胺、己醇胺等烷醇胺，丙胺、丁胺、己胺、二乙胺、二丙胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、三乙胺等烷基胺，伸乙基二胺、三伸乙基二胺、四甲基伸乙基二胺、二伸乙基三胺、二伸丙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺等(聚)伸烷基聚胺等脂肪族胺；吡啶、吡咯啉、N-甲基吡咯啉、咪啉等脂環族胺；苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、甲氧苯胺、乙氧基苯胺等芳香族胺；苄胺、N-甲基苄胺等芳烷基胺等胺類；乙二醇、丙二醇等醇類；甲醛、乙醛、丙醛等醛類；抗壞血酸、檸檬酸等酸類及其鹽等。

【0044】 作為無機還原劑，可列舉：硼氫化鈉、硼氫化銨等硼氫化

鹽；氫化鋁鋰、氫化鋁鉀等氫化鋁鹽；胼、碳酸胼等胼類；氫氣等。

再者，還原劑D可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

【0045】 還原劑D就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為有機還原劑，更佳為胺類，進而較佳為碳數2以上6以下之烷醇胺，進而更佳為碳數2以上6以下之三級烷醇胺，進而更佳為N,N-二甲基乙醇胺。

【0046】 將混合液IA與還原劑D混合之方法並無特別限制，就控制還原反應之觀點而言，較佳為於混合物IA中添加還原劑D之方法，更佳為於混合液IA中滴加還原劑D之方法。還原劑D之滴加速度可根據製造之規模而適當設定。

作為還原反應之溫度，較佳為於較佳為10℃以上、更佳為20℃以上、進而較佳為30℃以上並且較佳為70℃以下、更佳為60℃以下、進而較佳為50℃以下之範圍內進行還原反應。還原反應可為空氣氛圍下，亦可為氮氣等惰性氣體氛圍下。

【0047】

(各成分之添加量)

就金屬微粒子之微細化、高濃度化及生產性之觀點，以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，製造金屬微粒子分散體時之各成分之添加量如下所述。

金屬原料化合物A相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為20質量%以上，並且，較佳為60質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

分散劑B相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為0.5質量%以上，更佳為1質量%以上，進而較佳為1.5質量%以上，並且，較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下，進而較佳為3質量%以下。

水系溶劑C相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為20質量%以上，並且，較佳為40質量%以下，更佳為35質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

還原劑D相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為40質量%以上，並且，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

還原劑D與金屬原料化合物A之添加莫耳比[還原劑D/金屬原料化合物A]較佳為0.5以上，更佳為1以上，進而較佳為1.5以上，進而更佳為2以上，進而更佳為2.5以上，並且，較佳為10以下，更佳為7以下，進而較佳為5以下，進而更佳為4以下。

【0048】 本發明之金屬微粒子分散體可根據用途，為了防止乾燥而含有1質量%以上10質量%以下之甘油或三乙二醇等作為保濕劑，或者亦可含有防黴劑等添加劑。該添加劑可於還原反應時調配，亦可於獲得金屬微粒子分散體後調配。

【0049】

(步驟2)

本發明之製造方法就去除雜質，提高金屬微粒子之分散穩定性，提

高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為包括將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體精製之步驟2(以下，亦簡稱為「步驟2」)。

金屬原料化合物A之還原反應後之分散體中包含未反應之還原劑、金屬離子之抗衡離子、無助於金屬微粒子之分散之剩餘之分散劑B等雜質。因此，藉由經由步驟2，可去除該等雜質。

將金屬微粒子分散體精製之方法並無特別限制，可列舉：透析、超過濾等膜處理；離心分離處理等方法。其中，就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為膜處理，更佳為透析。作為用於透析之透析膜之材質，較佳為再生纖維素。

透析膜之區分分子量就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上，進而較佳為10,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為70,000以下。

【0050】 透析處理例如可藉由將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體投入至圓筒狀之透析管之中，將透析管之兩端封住後，將該管放入至充滿大量離子交換水作為緩衝液之容器中，並放置特定之時間而進行。藉此，可將具有區分分子量以下之式量之雜質離子、或具有區分分子量以下之分子量之分散劑自金屬微粒子分散體中去除。

透析處理之溫度就處理效率之觀點而言，較佳為10℃以上，更佳為15℃以上，進而較佳為20℃以上，並且，較佳為60℃以下，更佳為50℃以下，進而較佳為40℃以下。

【0051】

(步驟3)

本發明之製造方法較佳為進而包括將步驟1或步驟2中所獲得之金屬

微粒子分散體濃縮之步驟3。

金屬微粒子分散體之濃縮方法並無特別限制，只要為可將金屬微粒子分散體所含之水系介質去除之方法即可。其中，較佳為於加熱或減壓下將水系介質蒸餾去除之方法。加熱溫度就生產性之觀點而言，較佳為35℃以上，更佳為45℃以上，進而較佳為55℃以上，並且，就抑制金屬微粒子之分散穩定性及熱分解等之觀點而言，較佳為85℃以下，更佳為75℃以下，進而較佳為65℃以下。金屬微粒子分散體之濃縮較佳為一面以該分散體之固形物成分濃度成為所期望之範圍之方式加以控制一面進行。

於水系溶劑C含有有機溶劑之情形時，較佳為於步驟3中將有機溶劑與水一併去除。藉由步驟3所獲得之金屬微粒子分散體中之有機溶劑較佳為實質上被去除，但只要不損害本發明之效果，則亦可殘存。殘留有機溶劑之量較佳為0.1質量%以下，更佳為0.01質量%以下。

【0052】 本發明之金屬微粒子分散體以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子，且保存穩定性優異，故而可用於廣泛之用途。例如可列舉：各種墨水；配線材料、電極材料、MLCC(積層陶瓷電容器)等導電性材料；焊料等接合材料；各種感測器；使用近距離無線通信之自動識別技術(RFID(radio frequency identifier，射頻標識符))標籤等之天線；觸媒；光學材料；醫療材料等。

【0053】

[金屬印刷用墨水]

本發明之金屬微粒子分散體較佳為包含於水系墨水(以下，亦稱為「水系墨水」或「墨水」)中而用作金屬印刷用墨水。該金屬微粒子分散體由於金屬微粒子a之分散穩定性優異，故而可提高該水系墨水之保存穩

定性。

水系墨水就保存穩定性之觀點、及使用噴墨印刷法作為下述印刷方法之情形時之噴出穩定性之觀點而言，較佳為進而含有有機溶劑。該有機溶劑較佳為包含1種以上之沸點 90°C 以上之有機溶劑。該有機溶劑之沸點之加權平均值較佳為 150°C 以上，更佳為 180°C 以上，並且，較佳為 240°C 以下，更佳為 220°C 以下，進而較佳為 200°C 以下。

【0054】作為上述有機溶劑，可列舉：多元醇、多元醇烷基醚、含氮雜環化合物、醯胺、胺、含硫化合物等。其中，較佳為選自多元醇及多元醇烷基醚之1種以上，更佳為選自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、二乙二醇二乙醚及二乙二醇單異丁醚之1種以上，進而較佳為選自丙二醇及二乙二醇單異丁醚之1種以上。

【0055】水系墨水可進而視需要添加通常用於水系墨水之聚合物粒子之分散體等之固定助劑、保濕劑、濕潤劑、滲透劑、界面活性劑、黏度調整劑、消泡劑、防腐劑、防黴劑、防銹劑等各種添加劑，進而進行利用過濾器之過濾處理。

水系墨水之各成分之含量、墨水物性如下所述。

【0056】

(水系墨水之各成分之含量)

水系墨水中之金屬之含量就印刷濃度之觀點而言，較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，並且，就降低溶劑揮發時之墨水黏度，提高保存穩定性之觀點而言，較佳為20質量%以下，更佳為17質量%以下，進而較佳為15質量%以下，進而更佳為13質量%以下，進而更佳為11質量%以下。

水系墨水中之金屬之含量可藉由實施例所記載之方法進行測定。

水系墨水中之金屬與分散劑B之合計含量就固定性之觀點而言，較佳為2質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為7質量%以上，並且，就降低溶劑揮發時之墨水黏度，提高保存穩定性之觀點而言，較佳為22質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為17質量%以下，進而更佳為15質量%以下，進而更佳為13質量%以下。

水系墨水中之金屬與分散劑B之合計含量可根據藉由實施例所記載之方法算出之水系墨水中之金屬之含量及質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]算出。

水系墨水中之有機溶劑之含量就水系墨水之保存穩定性、使用噴墨印刷法作為下述印刷方法之情形時之噴出穩定性之觀點、以及固定性及印刷濃度之觀點而言，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

水系墨水中之水之含量就水系墨水之保存穩定性、以及固定性及印刷濃度之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為40質量%以上，並且，較佳為80質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為60質量%以下。

水系墨水中之總固形物成分中之金屬之質量比[金屬/(水系墨水之總固形物成分)]就水系墨水之保存穩定性、以及固定性及印刷濃度之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.5以上，進而較佳為0.7以上，進而更佳為0.8以上，並且，較佳為0.98以下，更佳為0.96以下，進而較佳為0.94以下。

【0057】

(水系墨水之物性)

水系墨水中之金屬微粒子a之累積平均粒徑較佳為與金屬微粒子分散體中之該平均粒徑相同，較佳之該平均粒徑之態樣亦與金屬微粒子分散體中之該平均粒徑之較佳態樣相同。

水系墨水之32℃之黏度就提高保存穩定性之觀點而言，較佳為2 mPa·s以上，更佳為3 mPa·s以上，進而較佳為5 mPa·s以上，並且，較佳為12 mPa·s以下，更佳為9 mPa·s以下，進而較佳為7 mPa·s以下。水系墨水之黏度可使用E型黏度計進行測定。

水系墨水之20℃之pH值就保存穩定性之觀點而言，較佳為7.0以上，更佳為7.2以上，進而較佳為7.5以上。又，就構件耐性、皮膚刺激性之觀點而言，pH值較佳為11以下，更佳為10以下，進而較佳為9.5以下。水系墨水之pH值可藉由常規方法進行測定。

【0058】

[金屬印刷方法]

於本發明中，可將水系墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之金屬印刷物。

上述水系墨水可獲得金屬光澤優異之印刷物，因此尤其可作為軟版印刷用墨水、網版印刷用墨水、凹版印刷用墨水、或噴墨記錄用墨水而適宜地用於金屬印刷。尤其就噴出穩定性優異之觀點而言，更佳為用作噴墨記錄用墨水。

於將上述水系墨水用作噴墨記錄用墨水之情形時，可將該水系墨水裝填於公知之噴墨記錄裝置，以墨水液滴之形式噴出至印刷介質而形成圖

像等。

作為噴墨記錄裝置，有熱式及壓電式，但含有本發明之金屬微粒子分散體之水系墨水更佳為用作壓電式之噴墨記錄用水系墨水。即，作為將上述墨水塗佈於印刷介質上之方法，較佳為噴墨印刷法。

【0059】 作為使用上述水系墨水印刷之金屬印刷方法之印刷介質，可列舉：高吸水性之普通紙、低吸水性之塗料紙、非吸水性之樹脂膜。作為塗料紙，可列舉通用光澤紙、多色泡沫光澤紙等。其中，就獲得金屬光澤優異之印刷物之觀點而言，較佳為樹脂膜。作為該樹脂膜，較佳為選自聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜、及聚乙烯膜之至少1種。該樹脂膜亦可使用經電暈處理之基材。

作為通常可獲得之樹脂膜，例如可列舉：LUMIRROR T60(TORAY股份有限公司製造，聚酯)、TEONEX Q51-A4(TEIJIN FILM SOLUTIONS股份有限公司製造，聚萘二甲酸乙二酯)、PVC80B P(LINTEC股份有限公司製造，氯乙烯)、DGS-210WH(Roland DG股份有限公司製造，氯乙烯)、透明氯乙烯RE-137(Mimaki Engineering股份有限公司製造，氯乙烯)、KINATH KEE70CA(LINTEC股份有限公司製造，聚乙烯)、YUPO SG90 PAT1(LINTEC股份有限公司製造，聚丙烯)、FOR、FOA(均為FUTAMURA CHEMICAL股份有限公司製造，聚丙烯)、BONYL RX(KOHJIN Film & Chemicals股份有限公司製造，尼龍)、EMBLEM ONBC(UNITIKA股份有限公司製造，尼龍)等。

【0060】

(噴墨印刷條件)

噴墨頭之噴頭溫度就提高金屬光澤之觀點而言，較佳為15℃以上，更佳為20℃以上，進而較佳為25℃以上，並且，較佳為45℃以下，更佳為40℃以下，進而較佳為35℃以下。

噴墨頭之噴頭電壓就印刷之效率性等觀點而言，較佳為5 V以上，更佳為10 V以上，進而較佳為15 V以上，並且，較佳為40 V以下，更佳為35 V以下，進而較佳為30 V以下。

噴頭之驅動頻率就印刷之效率性等觀點而言，較佳為1 kHz以上，更佳為5 kHz以上，進而較佳為10 kHz以上，並且，較佳為50 kHz以下，更佳為40 kHz以下，進而較佳為35 kHz以下。

【0061】墨水之噴出液滴量就提高金屬光澤之觀點而言，每1滴較佳為5 pL以上，更佳為10 pL以上，並且，較佳為30 pL以下，更佳為20 pL以下。

墨水對印刷介質之賦予量以固形物成分計較佳為0.5 g/m²以上，更佳為1 g/m²以上，進而較佳為2 g/m²以上，並且，較佳為20 g/m²以下，更佳為15 g/m²以下，進而較佳為10 g/m²以下。

解像度較佳為200 dpi以上，更佳為300 dpi以上，並且，較佳為1,000 dpi以下，更佳為800 dpi以下，進而較佳為600 dpi以下。此處，本說明書中之「解像度」係指形成於印刷介質之每1英吋(2.54 cm)之點之數量。例如，「解像度為600 dpi」係指若使用噴嘴行單位長度之噴嘴孔之個數以600 dpi(點/英吋)配置之行列式頭，將墨水液滴噴出至印刷介質上，則沿與印刷介質之搬送方向垂直之方向形成與其對應之每1英吋600 dpi之點之行，並且，若一面使印刷介質沿搬送方向移動一面噴出墨水液滴，則於印刷介質上沿搬送方向亦形成每1英吋600 dpi之點之行。於本說明書

中，與印刷介質之搬送方向垂直之方向之解像度與搬送方向之解像度以相同之值表示。

【0062】

(加熱處理)

於本發明中，就提高金屬光澤之觀點而言，較佳為將上述墨水塗佈於印刷介質上後，對印刷介質上之墨水被膜進行加熱處理。

藉由該加熱處理，可使墨水被膜中之介質蒸發乾燥而形成表現金屬光澤之金屬膜。

加熱處理之方法並無特別限制，可列舉：對印刷介質上之墨水被膜面賦予熱風而進行加熱之方法、使加熱器接近印刷介質上之墨水被膜面而進行加熱之方法、使加熱器與印刷介質之與形成有墨水被膜之表面為相反側之面接觸而進行加熱之方法、於常壓或高壓下藉由使用高溫蒸氣之蒸氣固化進行加熱之方法等。

加熱處理溫度較佳為未達印刷介質變形之溫度。

【0063】 就提高金屬光澤之觀點而言，加熱處理較佳為於常壓下，於較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、進而較佳為55℃以上並且較佳為90℃以下、更佳為80℃以下、進而較佳為70℃以下進行。此情形時之加熱處理時間較佳為1分鐘以上，並且，較佳為30分鐘以下，更佳為20分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下，進而更佳為5分鐘以下。

實施例

【0064】 於以下之實施例及比較例中，「份」及「%」只要無特別記載，則為「質量份」及「質量%」。

【0065】

(1) 聚合物b之數量平均分子量之測定

以將磷酸及溴化鋰以分別成為60 mmol/L及50 mmol/L之濃度之方式溶解於N,N-二甲基甲醯胺中而成之液體作為溶離液，藉由凝膠滲透層析法〔Tosoh股份有限公司製造之GPC裝置(HLC-8320GPC)，Tosoh股份有限公司製造之管柱(TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolumn Super AW-H)，流速：0.5 mL/min〕，使用分子量已知之單分散聚苯乙烯套組〔PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)，Tosoh股份有限公司製造〕作為標準物質而進行測定。

測定試樣係使用將聚合物0.1 g與上述溶離液10 mL混合於玻璃小瓶中，於25℃下用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

【0066】

(2) 聚合物b之酸值之測定

聚合物b之酸值係基於JIS K 0070之方法進行測定。但是僅測定溶劑由JIS K 0070中規定之乙醇與醚之混合溶劑變更為丙酮與甲苯之混合溶劑(丙酮：甲苯＝4：6(體積比))。

【0067】

(3) 金屬微粒子a之累積平均粒徑之測定

使用雷射粒子解析系統「ELS-8000」(大塚電子股份有限公司製造)進行累積解析，而測定累積平均粒徑。測定條件係溫度25℃、入射光與檢測器之角度90°、累計次數100次，輸入水之折射率(1.333)作為分散溶劑之折射率。測定試樣之濃度以 $5 \times 10^{-3}\%$ (固形物成分濃度換算)進行。

【0068】

(4)金屬微粒子分散體或水系墨水之固形物成分濃度之測定

稱取在乾燥器中經恆量化之硫酸鈉10.0 g置於30 ml之聚丙烯製容器($\phi=40$ mm，高度=30 mm)中，於其中添加試樣約1.0 g並加以混合後，正確地稱量，於105℃下維持2小時，去除揮發分，進而，於室溫(25℃)之乾燥器內進而放置15分鐘後，測定質量。將去除揮發分後之試樣之質量作為固形物成分，除以所添加之試樣之質量而設為固形物成分濃度。

【0069】

(5)質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]之算出

藉由使用附有乾燥室(東京理化器械股份有限公司製造，型式：DRC-1000，東京理化器械股份有限公司製造)之冷凍乾燥機(東京理化器械股份有限公司製造，型式：FDU-2110)，於乾燥條件(於-25℃下冷凍1小時，於-10℃下減壓9小時，於25℃下減壓5小時。減壓度5 Pa)下將實施例及比較例中所獲得之金屬微粒子分散體或水系墨水冷凍乾燥，而獲得金屬乾燥粉。

針對該金屬乾燥粉，使用示差熱熱重量同步測定裝置(TG/DTA)(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名：STA7200RV)，計量試樣10 mg於鋁鍋皿中，以10℃/分鐘之升溫速度自35℃升溫至550℃，於50 mL/min之空氣氣流下測定質量減少。以自35℃至550℃之質量減少作為分散劑B之質量，以550℃下之殘留質量作為金屬之質量，而算出質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]。

【0070】

(6)金屬微粒子分散體或水系墨水中之金屬之含量(金屬濃度)之算出

由上述(5)中所獲得之質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]及上述(4)中所獲得之金屬微粒子分散體之固形物成分濃度算出金屬微粒子分散體或水系墨水中之金屬之含量(金屬濃度)。

【0071】

實施例1-1

(步驟1)

於100 mL之玻璃燒杯中投入作為金屬原料化合物A之硝酸銀14.4 g、作為分散劑B之苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/順丁烯二酸/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(環氧烷單元數量：32莫耳，莫耳比[EO/PO]=75/25)共聚物〔將固形物成分40%之該共聚物水溶液(BYK公司製造，商品名：DISPERBYK-2015，酸值：10 mgKOH/g)製成絕對乾燥狀態而成者(Mn：4500，酸值：24 mgKOH/g)〕(以下，亦稱為「BYK-2015dry」)0.8 g、及作為水系溶劑C之離子交換水13.2 g，於常溫下使用磁力攪拌器攪拌至目視下變得透明為止，而獲得混合液(IA-1)。

繼而，於100 mL之滴液漏斗中添加作為還原劑D之N,N-二甲基乙醇胺(以下，亦稱為「DMAE」)22.6 g，耗費30分鐘將DMAE滴加至利用40℃之水浴控制溫度之混合液(IA-1)中。其後，一面利用40℃之水浴控制反應液之溫度，一面進行5小時之攪拌，繼而，進行空氣冷卻，而獲得含有銀微粒子a1之深棕色液體。將所獲得之深棕色液體靜置1小時，去除沈澱分後，獲得上清液作為銀微粒子分散體(d1-1)，並進入下一步驟2。

再者，以添加金屬質量減去沈澱分質量而得之質量作為金屬微粒子a之質量，並由質量比(金屬微粒子a之質量/添加金屬質量)算出金屬微粒子a之產率。將結果示於表1中。

【0072】**(步驟2)**

將上述所獲得之銀微粒子分散體(d1-1)投入至透析管(Spectrum Laboratories公司製造，商品名：Spectra/Por 6，透析膜：再生纖維素，區分分子量(MWCO)=50K)中，並利用塞子將管上下密封。將該管浸漬於5 L玻璃燒杯中之5 L之離子交換水中，將水溫保持為20~25℃並攪拌1小時。其後，每隔1小時將離子交換水全部更換，將該作業反覆進行3次後，攪拌24小時，完成透析，而獲得經精製之銀微粒子分散體(d2-1)。

【0073】**(步驟3)**

將上述獲得之銀微粒子分散體(d2-1)以固形物成分濃度成為50%之方式於60℃減壓下進行濃縮，而獲得銀微粒子分散體(D1)。藉由上述(5)及(6)之方法測定及算出銀微粒子分散體(D1)之質量比[分散劑B/(分散劑B+金屬)]及金屬濃度，藉由上述(3)之方法測定剛製造分散體後之累積平均粒徑X(以下，亦稱為「累積平均粒徑X」)。將結果示於表2中。

【0074】**實施例1-2、1-3**

將步驟1中之水之添加量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D2)及(D3)。

【0075】**實施例1-4、1-5**

將步驟1中之DMAE之添加量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D4)及(D5)。

【0076】

實施例1-6

將實施例1-1之步驟1如下所述般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D6)。

(步驟1')

於100 mL之玻璃燒杯中投入作為分散劑B之BYK-2015dry 0.8 g、及作為還原劑D之DMAE 22.6 g，於常溫下使用磁力攪拌器攪拌至目視下變得透明為止，而獲得混合液(IIA-6)。

繼而，於100 mL之滴液漏斗中添加將作為金屬原料化合物A之硝酸銀14.4 g及作為水系溶劑C之離子交換水13.2 g溶解至目視下看不到硝酸銀之結晶為止而成之混合液(IIB-6)，耗費30分鐘將混合液(IIB-6)滴加至利用40℃之水浴控制溫度之混合液(IIA-6)中。其後，一面利用40℃之水浴控制反應液之溫度，一面進行5小時之攪拌，繼而，進行空氣冷卻，而獲得含有銀微粒子a6之深棕色液體。將所獲得之深棕色液體靜置1小時，去除沈澱分後，獲得上清液作為銀微粒子分散體(d1-6)，並進入與實施例1-1之步驟2及步驟3同樣之步驟。

【0077】

實施例1-7、1-8

將步驟1之硝酸銀之添加量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D7)及(D8)。

【0078】

實施例1-9

將DMAE變更為硼氫化鈉(以下，亦稱為「 NaBH_4 」)作為還原劑D，

除此以外，與實施例1-1同樣地進行，而獲得銀微粒子分散體(D9)。

【0079】

比較例1-1

使用膽酸代替BYK-2015dry，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC1)。

【0080】

比較例1-2

使用Joncryl 69(商品名，BASF公司製造，苯乙烯/丙烯酸聚合物)(以下，稱為「JC69」)代替BYK-2015dry，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC2)。

【0081】

比較例1-3

使用MA7323(商品名，花王股份有限公司製造，丙烯酸/聚乙二醇甲基丙烯酸酯聚合物)(以下，稱為「MA7323」)代替BYK-2015dry，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC3)。

【0082】

比較例1-4

代替BYK-2015dry 0.8 g而設為BYK-2015dry 0.64 g與膽酸0.16 g之混合物，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC4)。

【0083】

<保存穩定性之評價>

將實施例及比較例中獲得之各金屬微粒子分散體10 g放入至30 mL之玻璃小瓶中並塞緊，於70℃之恆溫槽中保存14天。其後，於常溫(25℃)下

靜置1天，利用與上述累積平均粒徑X之測定方法同樣之方法測定保存後之金屬微粒子a之累積平均粒徑Y(以下，亦稱為「累積平均粒徑Y」)。將該累積平均粒徑Y與上述累積平均粒徑X之比(Y/X)設為保存穩定性之指標。將結果示於表2中。該比(Y/X)越接近1，表示金屬微粒子分散體之保存穩定性越高。

【0084】 [表1]

表1

		金屬微粒子分散體之製造															
		金屬原料化合物A		分散劑B			水系溶劑C		還原劑D		各成分之添加量(質量%)*2				添加莫耳比 [還原劑D/ 化合物A]	方法*3	金屬微粒子a之產率(質量%)
		種類	添加量(g)	種類	聚合物b之含量(質量%)*1	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	化合物A	分散劑B	水系溶劑C	還原劑D			
實施例	1-1	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	99
	1-2	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	6.0	DMAE	22.6	33	2	14	52	3.0	I	68
	1-3	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	22.0	DMAE	22.6	24	1	37	38	3.0	I	65
	1-4	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	16.0	32	2	30	36	2.1	I	62
	1-5	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	45.0	20	1	18	61	6.0	I	70
	1-6	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	II	61
	1-7	硝酸銀	8.0	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	18	2	30	51	5.4	I	83
	1-8	硝酸銀	40.0	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	52	1	17	30	1.1	I	89
	1-9	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	NaBH ₄	22.6	28	2	26	44	7.1	I	85
比較例	1-1	硝酸銀	14.4	(膽酸)	0	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	17
	1-2	硝酸銀	14.4	(JC69)	0	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	12
	1-3	硝酸銀	14.4	(MA7323)	0	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	29
	1-4	硝酸銀	14.4	(BYK-2015dry/ 膽酸)*4	80	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	49

【0085】 再者，表1中之各表述如下所述。

*1：為分散劑B中之聚合物b之含量(質量%)。

*2：表示金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C、及還原劑D相對於各成分之合計添加量之添加量(質量%)。

*3：方法I係將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合物IA與還原劑D混合之方法，方法II係將分散劑B及還原劑D之混合物IIA與金屬原料化合物A及水系溶劑C之混合液IIB混合之方法。

*4：80質量%之BYK-2015dry、及20質量%之膽酸之混合物。

【0086】 [表2]

表2

		金屬微粒子分散體					
		序號	質量比 [分散劑B/(分散劑B+金屬)]	金屬微粒子分散體中之金屬濃度 (質量%)	累積平均粒徑 X(nm)	累積平均粒徑 Y(nm)	保存穩定性 〔比(Y/X)〕
實施例	1-1	D1	0.08	45	25	25	1.00
	1-2	D2	0.08	46	27	29	1.07
	1-3	D3	0.08	46	25	31	1.24
	1-4	D4	0.08	45	31	36	1.16
	1-5	D5	0.08	46	29	30	1.03
	1-6	D6	0.08	46	25	29	1.16
	1-7	D7	0.14	44	25	29	1.16
	1-8	D8	0.03	48	27	28	1.04
	1-9	D9	0.08	46	29	38	1.31
比較例	1-1	DC1	0.08	46	45	132	2.93
	1-2	DC2	0.08	46	36	82	2.28
	1-3	DC3	0.08	45	28	49	1.75
	1-4	DC4	0.08	46	31	81	2.61

【0087】 如表1及表2所示，可知實施例之金屬微粒子分散體與比較例中者相比，產率高，且金屬微粒子a之累積平均粒徑小。又，亦可知實施例之金屬微粒子分散體與比較例中者相比，保存穩定性優異，即便為以高濃度包含金屬微粒子者，該金屬微粒子之分散穩定性亦優異。

另一方面，可知於比較例1中，使用作為低分子量分散劑之膽酸進行分散，於比較例2及3中，不含含有來自單體(b-1)~(b-3)之全部結構單元

之聚合物b作為分散劑，因此金屬微粒子a之產率較低，亦存在金屬微粒子a之累積平均粒徑亦較大者，保存穩定性較差。

又，可知於比較例4中，雖然使用含有來自單體(b-1)～(b-3)之全部結構單元之聚合物b作為分散劑，但是與該聚合物b一併使用膽酸，分散劑B中之聚合物b之含量未達85質量%，因此金屬微粒子a之分散穩定性較差，金屬微粒子a之產率亦較低，保存穩定性較差。

【0088】

<金屬印刷用墨水>

實施例2-1

將墨水之總量設為30 g，以金屬之含量成為10%之方式調配實施例1-1中所獲得之金屬微粒子分散體(D1)，進而，以丙二醇之含量為35%、乙二醇單異丁醚(iBDG)之含量為1%、聚醚改性矽酮界面活性劑(商品名：KF-6011，信越化學工業股份有限公司製造，PEG-11甲基醚聚二甲基矽氧烷)之含量為0.5%、乙炔乙二醇系界面活性劑(商品名：Surfynol 104(2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇)，Evonik Industries公司製造，有效成分100%)之含量為0.5%、及剩餘部分為離子交換水之方式加以混合，而製備墨水1。

再者，製備係於50 mL玻璃小瓶中一面使用磁力攪拌器攪拌一面投入各成分而進行。其後，利用安裝有5 μ m之膜濾器(SARTORIUS公司製造，商品名「Minisart」)之容量25 mL之無針注射器(TERUMO股份有限公司製造)進行過濾，而獲得墨水1。

【0089】

實施例2-2～2-9及比較例2-1～2-4

將實施例2-1中金屬微粒子分散體(D1)變更為實施例1-2～1-9及比較例1-1～1-4中所獲得之金屬微粒子分散體(D2)～(D9)及(DC1)～(DC4)，除此以外，與實施例2-1同樣地進行而獲得墨水2～9及C1～C4。

【0090】

<金屬印刷>

使用所獲得之墨水1～9及C1～C4，利用下述方法進行金屬印刷。又，藉由下述方法進行墨水之噴出穩定性之評價。將結果示於表3中。

【0091】 於溫度 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $30\pm 5\%$ 之環境中，將實施例及比較例中所獲得之各墨水填充於裝備有噴墨頭(KYOCERA股份有限公司製造，商品名：KJ4B-QA06NTB-STDV，壓電式，噴嘴數2,656個)之噴墨印刷評價裝置(TRYTECH股份有限公司製造)中。

設定噴頭電壓26 V、頻率20 kHz、噴出液適量18 pl、噴頭溫度 32°C 、解像度600 dpi、噴出前沖洗次數200發、負壓-4.0 kPa，沿印刷介質之長度方向與搬送方向相同之朝向，於減壓下將印刷介質固定於搬送台。將印刷命令傳送至上述印刷評價裝置，於負載(Duty)100%下，將墨水噴出且使其附著於印刷介質後，於加熱板上於 60°C 下將印刷介質上之墨水加熱乾燥2分鐘，而獲得金屬印刷物。

再者，印刷介質係使用聚酯膜(TORAY股份有限公司製造，商品名：LUMIRROR T60，厚度 $75\text{ }\mu\text{m}$ ，吸水量 2.3 g/m^2)。

上述吸水量係使用自動掃描吸液計(例如，熊谷理機工業股份有限公司製造，商品名：KM500win)，於 23°C 、相對濕度50%之條件下，作為純水之接觸時間100 m秒下之轉移量而進行測定。

【0092】

<噴出穩定性之評價>

於利用上述噴墨印刷評價裝置印刷後，於不保護噴嘴面之情況下放置30分鐘後，將可判別來自所有噴嘴之噴出之有無之印刷檢查圖案印刷於印刷介質上，對噴嘴缺漏(未正常噴出之噴嘴)數進行計數，而對噴出穩定性進行評價。噴嘴缺漏數越少，噴出穩定性越好。

【0093】 [表3]

表3

		金屬微粒子分散體	墨水	
		序號	序號	噴出穩定性 (噴嘴缺漏數)
實施例	2-1	D1	1	0
	2-2	D2	2	10
	2-3	D3	3	15
	2-4	D4	4	14
	2-5	D5	5	10
	2-6	D6	6	15
	2-7	D7	7	7
	2-8	D8	8	2
	2-9	D9	9	5
比較例	2-1	DC1	C1	35
	2-2	DC2	C2	33
	2-3	DC3	C3	41
	2-4	DC4	C4	40

【0094】 如表3所示，實施例之墨水與比較例之墨水相比，噴出穩定性優異。

產業上之可利用性

【0095】 本發明之金屬微粒子分散體以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子，且保存穩定性優異，因此可適宜地用於各種領域中之金屬印刷。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種水系金屬微粒子分散體，其係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a者，

該分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，

該金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

【第2項】

如請求項1之水系金屬微粒子分散體，其中分散劑B相對於分散劑B及金屬之合計量之質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]為0.01以上0.3以下。

【第3項】

如請求項1或2之水系金屬微粒子分散體，其中構成金屬微粒子a之金屬為銀。

【第4項】

一種如請求項1至3中任一項之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其包括將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合之步驟1。

【第5項】

如請求項4之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其中水系溶劑C相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之

添加量為10質量%以上40質量%以下。

【第6項】

如請求項4或5之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其中金屬原料化合物A相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量為10質量%以上60質量%以下。

【第7項】

如請求項4至6中任一項之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其中還原劑D與金屬原料化合物A之添加莫耳比[還原劑D/金屬原料化合物A]為0.5以上10以下。

【第8項】

如請求項4至7中任一項之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其中還原劑D為胺類。

【第9項】

如請求項4至8中任一項之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其中金屬原料化合物A為硝酸銀。

【第10項】

一種金屬印刷用墨水，其含有如請求項1至3中任一項之水系金屬微粒子分散體。

【第11項】

如請求項10之金屬印刷用墨水，其進而含有有機溶劑。

【第12項】

一種金屬印刷方法，其使用如請求項10或11之金屬印刷用墨水對樹脂膜進行印刷。

【第13項】

如請求項12之金屬印刷方法，其中對樹脂膜之印刷方法為噴墨印刷法。

【第14項】

一種如請求項10或11之金屬印刷用墨水之作為噴墨記錄用墨水之用途。

【第15項】

一種如請求項1至3中任一項之水系金屬微粒子分散體於金屬印刷用墨水中之用途。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水系金屬微粒子分散體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該水系金屬微粒子分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法。

【先前技術】

【0002】 關於金屬微粒子，因藉由將金屬微細化為奈米尺寸使用而表現之功能及物性之多樣性，而期待其跨及多方面之工業性應用之展開。

為了促進金屬微粒子之工業性利用，而對各種金屬微粒子之製造方法進行了研究。例如，作為生成金屬原子之化學法，已知將於液體中自金屬化合物溶出之金屬離子還原之方法、藉由金屬錯合物之熱分解而提取金屬原子之方法等濕式法。於使用金屬錯合物之方法中，需要高溫下之熱處理，金屬錯合物之還原所使用之還原液存在殘留有機物等之去除之相關問題，業界對工業上實用性較高之製造方法進行了研究。

【0003】 例如，日本專利特開2017-2219號(專利文獻1)中以提供一種於常溫下可形成銀鏡膜層且不會產生有害成分或腐蝕性副產物之銀鏡膜層形成用組成液等為目的，而記載了一種銀鏡膜層形成用組成液等，其包含銀奈米粒子之分散溶液，該銀奈米粒子之分散溶液係藉由使用使高分子分散劑溶解於醇溶劑中並且使選自氧化銀及碳酸銀之至少1種銀化合物分散於其中而成之醇溶液，並對上述醇溶液中照射超音波而獲得。

日本專利特開2009-74171號(專利文獻2)中以提供一種粗大粒子較少

且以高濃度包含金屬奈米粒子之長期保存穩定性優異之金屬膠體粒子等為目的，而記載了一種金屬膠體粒子等，其係包含金屬奈米粒子、及被覆該金屬奈米粒子之保護膠體者，上述保護膠體包含具有羧基之有機化合物、及高分子分散劑。

【發明內容】

【0004】 本發明係關於一種水系金屬微粒子分散體，其係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a者，

該分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，

該金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

【實施方式】

【0005】 然而，於專利文獻1及2之技術中，所獲得之分散體之金屬濃度較低，若欲獲得金屬濃度較高之分散體，則會發生金屬微粒子之凝聚。尤其是銀等金屬之比重較大，分散穩定性較差，難以獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子之水系分散體。又，若以高濃度含有金屬微粒子，則亦容易發生金屬微粒子之凝聚，專利文獻1及2之技術中金屬微粒子之作為水系分散體之保存穩定性不充分。

本發明之課題在於提供一種以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該水系金屬微粒子分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法。

【0006】 本發明人等著眼於藉由利用以特定量含有包含來自特定單

體之結構單元之乙烯系聚合物之分散劑使金屬微粒子分散而可控制金屬微粒子之凝聚之情況，發現可獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之水系顏料分散體。

【0007】 即，本發明係關於如下之[1]至[4]。

[1]一種水系金屬微粒子分散體，其係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a者，

該分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，

該金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

[2]一種如上述[1]所記載之水系金屬微粒子分散體之製造方法，其包括步驟1，該步驟1係將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合。

[3]一種金屬印刷用墨水，其含有如上述[1]所記載之水系金屬微粒子分散體。

[4]一種金屬印刷方法，其使用如上述[3]所記載之金屬印刷用墨水對樹脂膜進行印刷。

【0008】 根據本發明，可提供一種以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之水系金屬微粒子分散體及其製造方法、含有該水系金屬微粒子分散體之金屬印刷用墨水、以及使用該墨水之金屬印刷方法。

【0009】

[水系金屬微粒子分散體]

本發明之水系金屬微粒子分散體(以下，亦稱為「金屬微粒子分散體」或「分散體」)係含有用分散劑B分散之金屬微粒子a(以下，亦稱為「金屬微粒子a」)者，分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b(以下，亦稱為「聚合物b」)，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)(以下，亦稱為「單體(b-1)」)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)(以下，亦稱為「單體(b-2)」)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)(以下，亦稱為「單體(b-3)」)之結構單元，金屬微粒子a之累積平均粒徑為2 nm以上50 nm以下，金屬微粒子分散體中之金屬濃度為30質量%以上80質量%以下。

【0010】 本發明之金屬微粒子分散體係金屬微粒子a分散於水系介質中而成者。此處，金屬微粒子a之形態並無特別限制，只要至少由金屬微粒子及分散劑B形成粒子即可。例如包括分散劑B中內包有金屬微粒子之粒子形態、分散劑B中均勻地分散有金屬微粒子之粒子形態、金屬微粒子於分散劑B之粒子表面露出之粒子形態等，亦包括其等之混合物。

再者，於本發明中，所謂「水系」意指於水系介質中，水占最大比率。

【0011】 根據本發明，可獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子且保存穩定性優異之金屬微粒子分散體。其理由尚不明確，但認為如下所述。

本發明之金屬微粒子分散體含有用分散劑分散之金屬微粒子，該分散劑含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之結構單元、及來自

具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元。來自單體(b-2)之結構單元藉由羧基而對聚合物b賦予對金屬之配位能。來自單體(b-1)之結構單元由於為疏水性，故而於水系介質中不穩定，但為了儘量變得穩定而凝聚於金屬表面，其結果為，密集地集聚於金屬微粒子之表面。並且，來自單體(b-3)之結構單元之聚伸烷基二醇鏈段於水系介質中擴散，藉由其立體排斥作用而提高金屬微粒子之分散穩定性。藉由該等效果協同地發揮作用，而抑制金屬微粒子之凝聚，從而可獲得以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子之金屬微粒子分散體，認為該金屬微粒子分散體之保存穩定性提高。

【0012】

<金屬>

構成金屬微粒子a之金屬(金屬原子)可列舉：鈦、鋯等第4族之過渡金屬；釩、鈮等第5族之過渡金屬；鉻、鉬、鎢等第6族之過渡金屬；錳、鎔、銻等第7族之過渡金屬；鐵、鈮等第8族之過渡金屬；鈷、鎳、銻等第9族之過渡金屬；鎳、鈮、鉑等第10族之過渡金屬；銅、銀、金等第11族之過渡金屬；鋅、鎘等第12族之過渡金屬；鋁、鎵、銦等第13族之金屬；銻、錫、鉛等第14族之金屬等。構成金屬微粒子a之金屬可將1種以單質金屬之形式使用，亦可併用2種以上而以合金之形式使用。其中，較佳為第4族～第11族中第4～6週期之過渡金屬，更佳為銅或金、銀、鉑、鈮等貴金屬，進而較佳為選白金、銀及銅之至少1種，進而更佳為銀。

【0013】

<分散劑B>

本發明之分散劑B含有85質量%以上之乙烯系聚合物b，該乙烯系聚合物b包含來自疏水性單體(b-1)之結構單元、來自具有羧基之單體(b-2)之

結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元。藉此，可於水系介質中控制金屬微粒子之凝聚，提高金屬微粒子之分散穩定性，以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子，分散體之保存穩定性亦提高。

【0014】

(乙烯系聚合物b)

聚合物b係使包含疏水性單體(b-1)、具有羧基之單體(b-2)、及具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之原料單體(以下，亦簡稱為「原料單體」)共聚合而成。

聚合物b可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0015】

〔疏水性單體(b-1)〕

自金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點出發，將單體(b-1)用作聚合物b之單體成分。

於本發明中，所謂「疏水性」係指於將單體溶解於25℃之離子交換水100 g中直至飽和為止時，其溶解量未達10 g。單體(b-1)之上述溶解量就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為5 g以下，更佳為1 g以下。

作為單體(b-1)，較佳為選自含芳香族基之單體及具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯之至少1種。

於本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸酯」係選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之至少1種。以下之「(甲基)丙烯酸酯」亦為同義。

【0016】 含芳香族基之單體較佳為可具有含有雜原子之取代基之具

有碳數6以上22以下之芳香族基的乙烯系單體，更佳為選自苯乙烯系單體及含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯之1種以上。含芳香族基之單體之分子量較佳為未達500。

作為苯乙烯系單體，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-乙基基甲苯(4-甲基苯乙烯)、二乙基基苯等，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

作為含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯，較佳為(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等，更佳為(甲基)丙烯酸苄酯。

【0017】 具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯較佳為具有碳數1以上22以下之來自脂肪族醇之烴基者。例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有直鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異十二烷基酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等具有支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸環己酯等具有脂環式烷基之(甲基)丙烯酸酯等。該等中，更佳為具有碳數6以上10以下之烷基者。

單體(b-1)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0018】 單體(b-1)就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含芳香族基之單體，更佳為苯乙烯系單體，進而較佳為選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯及4-乙基基甲苯(4-甲基苯乙烯)之至少1種，進而更佳為選自苯乙烯及 α -甲基

苯乙烯之至少1種。

【0019】

〔具有羧基之單體(b-2)〕

自金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點出發，將單體(b-2)用作聚合物b之單體成分。單體(b-2)所含之羧基亦包含藉由解離並釋放氫離子而呈酸性之羧基(-COOM)、或其等之經解離之離子形(-COO⁻)等。於上述化學式中，M表示氫原子、鹼金屬、銨或有機銨。

作為單體(b-2)，具體而言，可列舉：(甲基)丙烯酸、丁烯酸、2-甲基丙烯酸醯氧基甲基丁二酸等不飽和單羧酸；順丁烯二酸、伊康酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸等不飽和二羧酸等。再者，上述不飽和二羧酸亦可為酐。

又，單體(b-2)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0020】 單體(b-2)就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為選自(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之至少1種。

於本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸」意指選自丙烯酸及甲基丙烯酸之至少1種。以下之「(甲基)丙烯酸」亦為同義。

【0021】

〔具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)〕

自金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點出發，將單體(b-3)用作聚合物b之單體成分。

單體(b-3)就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散

體之保存穩定性之觀點而言，較佳為可導入聚伸烷基二醇鏈段作為聚合物b之側鏈之單體。作為該單體，可列舉：聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。單體(b-3)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0022】 單體(b-3)較佳為選自聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯及烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之至少1種，更佳為烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之烷氧基之碳數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下。

作為該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯，可列舉：甲氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

【0023】 單體(b-3)之聚伸烷基二醇鏈段較佳為含有來自碳數2以上4以下之環氧烷之單元。作為上述環氧烷，可列舉：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等。

上述聚伸烷基二醇鏈段中之來自環氧烷之單元數較佳為2以上，更佳為5以上，進而較佳為10以上，並且，較佳為100以下，更佳為70以下，進而較佳為50以下。

上述聚伸烷基二醇鏈段就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物。環氧乙烷單元(EO)與環氧丙烷單元(PO)之莫耳比[EO/PO]較佳為60/40以上，更佳為65/35以上，進而較佳為70/30以上，並且，較佳為90/10以下，更佳為85/15以下，進而較佳為

80/20以下。

含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0024】 作為可以商業方式獲得之單體(b-3)之具體例，可列舉：新中村化學工業股份有限公司之NK ESTER AM-90G、NK ESTER AM-130G、NK ESTER AMP-20GY、NK ESTER 230G、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G等；日油股份有限公司之BLEMMEER PE-90、BLEMMEER PE-200、BLEMMEER PE-350等、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等、PP-500、PP-800、PP-1000等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等。

【0025】

(原料單體中或聚合物b中之各單體成分或各結構單元之含量)

就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，製造聚合物b時之單體(b-1)~(b-3)之原料單體中之含量(以未中和量計之含量。以下相同)或聚合物b中之來自單體(b-1)~(b-3)之結構單元之含量如下所述。

單體(b-1)之含量較佳為50莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上，進而較佳為65莫耳%以上，並且，較佳為90莫耳%以下，更佳為85莫耳%以下，進而較佳為80莫耳%以下。

單體(b-2)之含量較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較佳為15莫耳%以上，並且，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳%以下，進而較佳為30莫耳%以下。

單體(b-3)之含量較佳為1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，進而較佳為7莫耳%以上，並且，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，進而較佳為15莫耳%以下。

【0026】 聚合物b較佳為包含來自作為單體(b-1)之苯乙烯系單體之結構單元、來自作為單體(b-2)之(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之結構單元、及來自作為單體(b-3)之烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之結構單元。

聚合物b可使用利用公知之方法合成者，亦可使用市售品。作為聚合物b之市售品，可列舉BYK公司製造之DISPERBYK-2015、DISPERBYK-190等。

【0027】 聚合物b之數量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為2,000以上，進而較佳為3,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為50,000以下，進而較佳為30,000以下，進而更佳為10,000以下，進而更佳為7,000以下。若聚合物b之數量平均分子量為上述範圍，則對金屬微粒子之吸附力充分且可表現分散穩定性。上述數量平均分子量係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0028】 聚合物b之酸值較佳為5 mgKOH/g以上，更佳為10 mgKOH/g以上，進而較佳為20 mgKOH/g以上，並且，較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為100 mgKOH/g以下，進而較佳為50 mgKOH/g以下，進而更佳為30 mgKOH/g以下。

聚合物b之酸值係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0029】 分散劑B亦可包含除聚合物b以外之其他分散劑。作為其他分散劑，可列舉：除聚合物b以外之聚合物分散劑、具有羧基之低分子量分散劑等。

作為除聚合物b以外之聚合物分散劑，可列舉：具有羥基、胺基、醯胺基、氧伸烷基等非離子性基之聚合物分散劑；具有羧基、磺酸基、磷酸基等陰離子性基之聚合物分散劑等。

作為具有非離子性基之聚合物分散劑，可列舉：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚烯丙基胺、聚伸乙基亞胺、聚丙烯醯胺等。

作為具有陰離子性基之聚合物分散劑，可列舉：聚胺基甲酸酯及聚酯等縮合系聚合物；丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、苯乙烯-丙烯酸系樹脂、丙烯酸矽酮系樹脂等乙烯系聚合物等。

除聚合物b以外之聚合物分散劑、較佳為具有羧基等陰離子性基之聚合物分散劑或具有非離子性基之聚合物分散劑之數量平均分子量較佳為與聚合物b之數量平均分子量相同之範圍。該聚合物分散劑之數量平均分子量亦與聚合物b同樣地藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0030】 作為低分子量分散劑，可列舉：碳數1以上24以下之脂肪族(聚)羧酸、碳數2以上34以下之脂肪族羥基羧酸等。

低分子量分散劑之分子量較佳為100以上，更佳為200以上，並且，較佳為未達1,000，更佳為800以下，進而較佳為600以下。

除聚合物b以外之其他分散劑可適當使用合成者，亦可使用市售品。

【0031】 分散劑B中之聚合物b之含量就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，為85質量%以上，較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，並且，較佳為100質量%以下，進而較佳為100質量%。

【0032】 金屬微粒子分散體中之分散劑B之存在形態有分散劑B吸附於金屬微粒子之形態、分散劑B含有金屬微粒子之金屬微粒子內包(膠囊)

形態、及分散劑B未吸附於金屬微粒子之形態。就金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為分散劑B含有金屬微粒子之形態，更佳為分散劑B含有金屬微粒子之金屬微粒子內包狀態。

【0033】 金屬微粒子分散體中之分散劑B相對於分散劑B及金屬之合計量之質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{金屬})]$ 就金屬微粒子之微細化之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下。

上述質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{金屬})]$ 係由使用示差熱重量同步測定裝置(TG/DTA)並藉由實施例所記載之方法測得之分散劑B及金屬之質量算出。

【0034】 於使用聚合物b作為分散劑B之情形時，金屬微粒子分散體中之聚合物b相對於聚合物b及金屬之合計量之質量比 $[\text{聚合物b}/(\text{聚合物b} + \text{金屬})]$ 就金屬微粒子之微細化之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下。

上述質量比 $[\text{聚合物b}/(\text{聚合物b} + \text{金屬})]$ 係利用與上述質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{金屬})]$ 同樣之方法算出。

【0035】 於構成金屬微粒子a之金屬為銀之情形，即金屬微粒子分散體為銀微粒子分散體之情形時，銀微粒子分散體中之分散劑B相對於分散劑B及銀之合計量之質量比 $[\text{分散劑B}/(\text{分散劑B} + \text{銀})]$ 就銀微粒子之微細

化之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，就提高銀微粒子之分散穩定性、提高保存穩定性之觀點，及銀微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下。上述質量比[分散劑B/(分散劑B + 銀)]與上述質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]同樣地，由使用示差熱重量同步測定裝置(TG/DTA)並藉由實施例所記載之方法測得之分散劑B及金屬(銀)之質量算出。

【0036】金屬微粒子分散體中之金屬微粒子a之累積平均粒徑就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，為2 nm以上，較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為15 nm以上，進而更佳為20 nm以上，並且，就金屬微粒子之微細化之觀點而言，為50 nm以下，較佳為40 nm以下，更佳為30 nm以下。

再者，上述累積平均粒徑係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0037】金屬微粒子分散體之金屬濃度就使下述墨水之製備變得容易之觀點而言，為30質量%以上，較佳為35質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為45質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，為80質量%以下，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

再者，金屬微粒子分散體之金屬濃度係藉由實施例所記載之方法算出。

【0038】

[水系金屬微粒子分散體之製造方法]

本發明之金屬微粒子分散體較佳為藉由如下方法製造：將包含構成金屬微粒子a之金屬之金屬原料化合物A於分散劑B之存在下在水系溶劑C中還原。認為存在於系統內之分散劑B配位及吸附至金屬離子，藉由還原反應將金屬離子還原，而形成金屬微粒子a。金屬原料化合物A之還原反應就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為使用還原劑D進行。藉此，能以較高之產率獲得微細之金屬微粒子a。

金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之混合方法並無特別限制。例如，可列舉：包括將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合之步驟的方法(方法I)；包括將含有分散劑B及還原劑D之混合物IIA與含有金屬原料化合物A及水系溶劑C之混合物IIB混合之步驟的方法(方法II)等。其中，就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為方法I。

【0039】 方法I包括將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合液IA與還原劑D混合之步驟1(以下，亦簡稱為「步驟1」)。混合液IA可利用公知之方法將金屬原料化合物A、分散劑B及水系溶劑C混合而獲得。

【0040】

(步驟1)

<金屬原料化合物A>

作為金屬原料化合物A，只要為包含上述金屬之化合物即可，並無特別限制，可列舉：無機酸或有機酸之金屬鹽、金屬氧化物、金屬氫氧化

物、金屬硫化物、金屬鹵化物等。作為上述金屬鹽，可列舉：硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、銨鹽、過氯酸鹽等無機酸之金屬鹽；乙酸鹽等有機酸之金屬鹽等。金屬原料化合物A可單獨使用1種，或者將2種以上混合使用。其中，較佳為選自無機酸或有機酸之金屬鹽及金屬氧化物之至少1種，更佳為無機酸之金屬鹽，進而較佳為硝酸之金屬鹽，進而更佳為硝酸銀。

【0041】

<水系溶劑C>

水系溶劑C較佳為以水為主成分者，亦可進而含有有機溶劑。作為該有機溶劑，可列舉：乙醇、2-丙醇等碳數1以上4以下之脂肪族醇；丙酮等碳數3以上8以下之酮類；四氫呋喃等醚類等。

水系溶劑C中之水之含量就環境性之觀點而言，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。

【0042】

(混合液IA中之各成分之含量)

混合液IA中之金屬原料化合物A之含量就高濃度化之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為35質量%以上，進而更佳為40質量%以上，進而更佳為45質量%以上，並且，就金屬微粒子之微細化及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下，進而更佳為60質量%以下，進而更佳為55質量%以下。

混合液IA中之分散劑B之含量就金屬微粒子之微細化之觀點而言，較

佳為0.5質量%以上，更佳為1質量%以上，進而較佳為2質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性、提高保存穩定性之觀點，及金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為10質量%以下，更佳為7質量%以下，進而較佳為5質量%以下，進而更佳為4質量%以下。

混合液IA中之水系溶劑C之含量就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為5質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，進而更佳為40質量%以上，並且，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

【0043】

< 還原劑D >

還原劑D並無特別限定，可使用無機還原劑、有機還原劑中任一者。

作為有機還原劑，例如可列舉：乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺(2-(二甲胺基)乙醇)、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、三乙醇胺、丁醇胺、己醇胺等烷醇胺，丙胺、丁胺、己胺、二乙胺、二丙胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、三乙胺等烷基胺，伸乙基二胺、三伸乙基二胺、四甲基伸乙基二胺、二伸乙基三胺、二伸丙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺等(聚)伸烷基聚胺等脂肪族胺；吡啶、吡咯啉、N-甲基吡咯啉、咪啉等脂環族胺；苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、甲氧苯胺、乙氧基苯胺等芳香族胺；苄胺、N-甲基苄胺等芳烷基胺等胺類；乙二醇、丙二醇等醇類；甲醛、乙醛、丙醛等醛類；抗壞血酸、檸檬酸等酸類及其鹽等。

【0044】 作為無機還原劑，可列舉：硼氫化鈉、硼氫化銨等硼氫化

鹽；氫化鋁鋰、氫化鋁鉀等氫化鋁鹽；胼、碳酸胼等胼類；氫氣等。

再者，還原劑D可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

【0045】 還原劑D就金屬微粒子之微細化及高濃度化之觀點、以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為有機還原劑，更佳為胺類，進而較佳為碳數2以上6以下之烷醇胺，進而更佳為碳數2以上6以下之三級烷醇胺，進而更佳為N,N-二甲基乙醇胺。

【0046】 將混合液IA與還原劑D混合之方法並無特別限制，就控制還原反應之觀點而言，較佳為於混合物IA中添加還原劑D之方法，更佳為於混合液IA中滴加還原劑D之方法。還原劑D之滴加速度可根據製造之規模而適當設定。

作為還原反應之溫度，較佳為於較佳為10℃以上、更佳為20℃以上、進而較佳為30℃以上並且較佳為70℃以下、更佳為60℃以下、進而較佳為50℃以下之範圍內進行還原反應。還原反應可為空氣氛圍下，亦可為氮氣等惰性氣體氛圍下。

【0047】

(各成分之添加量)

就金屬微粒子之微細化、高濃度化及生產性之觀點，以及提高分散體之保存穩定性之觀點而言，製造金屬微粒子分散體時之各成分之添加量如下所述。

金屬原料化合物A相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為20質量%以上，並且，較佳為60質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

分散劑B相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為0.5質量%以上，更佳為1質量%以上，進而較佳為1.5質量%以上，並且，較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下，進而較佳為3質量%以下。

水系溶劑C相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為20質量%以上，並且，較佳為40質量%以下，更佳為35質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

還原劑D相對於金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C及還原劑D之合計添加量之添加量較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為40質量%以上，並且，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

還原劑D與金屬原料化合物A之添加莫耳比[還原劑D/金屬原料化合物A]較佳為0.5以上，更佳為1以上，進而較佳為1.5以上，進而更佳為2以上，進而更佳為2.5以上，並且，較佳為10以下，更佳為7以下，進而較佳為5以下，進而更佳為4以下。

【0048】 本發明之金屬微粒子分散體可根據用途，為了防止乾燥而含有1質量%以上10質量%以下之甘油或三乙二醇等作為保濕劑，或者亦可含有防黴劑等添加劑。該添加劑可於還原反應時調配，亦可於獲得金屬微粒子分散體後調配。

【0049】

(步驟2)

本發明之製造方法就去除雜質，提高金屬微粒子之分散穩定性，提

高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為包括將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體精製之步驟2(以下，亦簡稱為「步驟2」)。

金屬原料化合物A之還原反應後之分散體中包含未反應之還原劑、金屬離子之抗衡離子、無助於金屬微粒子之分散之剩餘之分散劑B等雜質。因此，藉由經由步驟2，可去除該等雜質。

將金屬微粒子分散體精製之方法並無特別限制，可列舉：透析、超過濾等膜處理；離心分離處理等方法。其中，就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為膜處理，更佳為透析。作為用於透析之透析膜之材質，較佳為再生纖維素。

透析膜之區分分子量就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上，進而較佳為10,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為70,000以下。

【0050】 透析處理例如可藉由將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體投入至圓筒狀之透析管之中，將透析管之兩端封住後，將該管放入至充滿大量離子交換水作為緩衝液之容器中，並放置特定之時間而進行。藉此，可將具有區分分子量以下之式量之雜質離子、或具有區分分子量以下之分子量之分散劑自金屬微粒子分散體中去除。

透析處理之溫度就處理效率之觀點而言，較佳為10℃以上，更佳為15℃以上，進而較佳為20℃以上，並且，較佳為60℃以下，更佳為50℃以下，進而較佳為40℃以下。

【0051】

(步驟3)

本發明之製造方法較佳為進而包括將步驟1或步驟2中所獲得之金屬

微粒子分散體濃縮之步驟3。

金屬微粒子分散體之濃縮方法並無特別限制，只要為可將金屬微粒子分散體所含之水系介質去除之方法即可。其中，較佳為於加熱或減壓下將水系介質蒸餾去除之方法。加熱溫度就生產性之觀點而言，較佳為35℃以上，更佳為45℃以上，進而較佳為55℃以上，並且，就抑制金屬微粒子之分散穩定性及熱分解等之觀點而言，較佳為85℃以下，更佳為75℃以下，進而較佳為65℃以下。金屬微粒子分散體之濃縮較佳為一面以該分散體之固形物成分濃度成為所期望之範圍之方式加以控制一面進行。

於水系溶劑C含有有機溶劑之情形時，較佳為於步驟3中將有機溶劑與水一併去除。藉由步驟3所獲得之金屬微粒子分散體中之有機溶劑較佳為實質上被去除，但只要不損害本發明之效果，則亦可殘存。殘留有機溶劑之量較佳為0.1質量%以下，更佳為0.01質量%以下。

【0052】 本發明之金屬微粒子分散體以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子，且保存穩定性優異，故而可用於廣泛之用途。例如可列舉：各種墨水；配線材料、電極材料、MLCC(積層陶瓷電容器)等導電性材料；焊料等接合材料；各種感測器；使用近距離無線通信之自動識別技術(RFID(radio frequency identifier，射頻標識符))標籤等之天線；觸媒；光學材料；醫療材料等。

【0053】

[金屬印刷用墨水]

本發明之金屬微粒子分散體較佳為包含於水系墨水(以下，亦稱為「水系墨水」或「墨水」)中而用作金屬印刷用墨水。該金屬微粒子分散體由於金屬微粒子a之分散穩定性優異，故而可提高該水系墨水之保存穩

定性。

水系墨水就保存穩定性之觀點、及使用噴墨印刷法作為下述印刷方法之情形時之噴出穩定性之觀點而言，較佳為進而含有有機溶劑。該有機溶劑較佳為包含1種以上之沸點 90°C 以上之有機溶劑。該有機溶劑之沸點之加權平均值較佳為 150°C 以上，更佳為 180°C 以上，並且，較佳為 240°C 以下，更佳為 220°C 以下，進而較佳為 200°C 以下。

【0054】作為上述有機溶劑，可列舉：多元醇、多元醇烷基醚、含氮雜環化合物、醯胺、胺、含硫化合物等。其中，較佳為選自多元醇及多元醇烷基醚之1種以上，更佳為選自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、二乙二醇二乙醚及二乙二醇單異丁醚之1種以上，進而較佳為選自丙二醇及二乙二醇單異丁醚之1種以上。

【0055】水系墨水可進而視需要添加通常用於水系墨水之聚合物粒子之分散體等之固定助劑、保濕劑、濕潤劑、滲透劑、界面活性劑、黏度調整劑、消泡劑、防腐劑、防黴劑、防銹劑等各種添加劑，進而進行利用過濾器等之過濾處理。

水系墨水之各成分之含量、墨水物性如下所述。

【0056】

(水系墨水之各成分之含量)

水系墨水中之金屬之含量就印刷濃度之觀點而言，較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，並且，就降低溶劑揮發時之墨水黏度，提高保存穩定性之觀點而言，較佳為20質量%以下，更佳為17質量%以下，進而較佳為15質量%以下，進而更佳為13質量%以下，進而更佳為11質量%以下。

水系墨水中之金屬之含量可藉由實施例所記載之方法進行測定。

水系墨水中之金屬與分散劑B之合計含量就固定性之觀點而言，較佳為2質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為7質量%以上，並且，就降低溶劑揮發時之墨水黏度，提高保存穩定性之觀點而言，較佳為22質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為17質量%以下，進而更佳為15質量%以下，進而更佳為13質量%以下。

水系墨水中之金屬與分散劑B之合計含量可根據藉由實施例所記載之方法算出之水系墨水中之金屬之含量及質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]算出。

水系墨水中之有機溶劑之含量就水系墨水之保存穩定性、使用噴墨印刷法作為下述印刷方法之情形時之噴出穩定性之觀點、以及固定性及印刷濃度之觀點而言，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

水系墨水中之水之含量就水系墨水之保存穩定性、以及固定性及印刷濃度之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為40質量%以上，並且，較佳為80質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為60質量%以下。

水系墨水中之總固形物成分中之金屬之質量比[金屬/(水系墨水之總固形物成分)]就水系墨水之保存穩定性、以及固定性及印刷濃度之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.5以上，進而較佳為0.7以上，進而更佳為0.8以上，並且，較佳為0.98以下，更佳為0.96以下，進而較佳為0.94以下。

【0057】

(水系墨水之物性)

水系墨水中之金屬微粒子a之累積平均粒徑較佳為與金屬微粒子分散體中之該平均粒徑相同，較佳之該平均粒徑之態樣亦與金屬微粒子分散體中之該平均粒徑之較佳態樣相同。

水系墨水之32℃之黏度就提高保存穩定性之觀點而言，較佳為2 mPa·s以上，更佳為3 mPa·s以上，進而較佳為5 mPa·s以上，並且，較佳為12 mPa·s以下，更佳為9 mPa·s以下，進而較佳為7 mPa·s以下。水系墨水之黏度可使用E型黏度計進行測定。

水系墨水之20℃之pH值就保存穩定性之觀點而言，較佳為7.0以上，更佳為7.2以上，進而較佳為7.5以上。又，就構件耐性、皮膚刺激性之觀點而言，pH值較佳為11以下，更佳為10以下，進而較佳為9.5以下。水系墨水之pH值可藉由常規方法進行測定。

【0058】

[金屬印刷方法]

於本發明中，可將水系墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之金屬印刷物。

上述水系墨水可獲得金屬光澤優異之印刷物，因此尤其可作為軟版印刷用墨水、網版印刷用墨水、凹版印刷用墨水、或噴墨記錄用墨水而適宜地用於金屬印刷。尤其就噴出穩定性優異之觀點而言，更佳為用作噴墨記錄用墨水。

於將上述水系墨水用作噴墨記錄用墨水之情形時，可將該水系墨水裝填於公知之噴墨記錄裝置，以墨水液滴之形式噴出至印刷介質而形成圖

像等。

作為噴墨記錄裝置，有熱式及壓電式，但含有本發明之金屬微粒子分散體之水系墨水更佳為用作壓電式之噴墨記錄用水系墨水。即，作為將上述墨水塗佈於印刷介質上之方法，較佳為噴墨印刷法。

【0059】 作為使用上述水系墨水印刷之金屬印刷方法之印刷介質，可列舉：高吸水性之普通紙、低吸水性之塗料紙、非吸水性之樹脂膜。作為塗料紙，可列舉通用光澤紙、多色泡沫光澤紙等。其中，就獲得金屬光澤優異之印刷物之觀點而言，較佳為樹脂膜。作為該樹脂膜，較佳為選自聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜、及聚乙烯膜之至少1種。該樹脂膜亦可使用經電暈處理之基材。

作為通常可獲得之樹脂膜，例如可列舉：LUMIRROR T60(TORAY股份有限公司製造，聚酯)、TEONEX Q51-A4(TEIJIN FILM SOLUTIONS股份有限公司製造，聚萘二甲酸乙二酯)、PVC80B P(LINTEC股份有限公司製造，氯乙烯)、DGS-210WH(Roland DG股份有限公司製造，氯乙烯)、透明氯乙烯RE-137(Mimaki Engineering股份有限公司製造，氯乙烯)、KINATH KEE70CA(LINTEC股份有限公司製造，聚乙烯)、YUPO SG90 PAT1(LINTEC股份有限公司製造，聚丙烯)、FOR、FOA(均為FUTAMURA CHEMICAL股份有限公司製造，聚丙烯)、BONYL RX(KOHJIN Film & Chemicals股份有限公司製造，尼龍)、EMBLEM ONBC(UNITIKA股份有限公司製造，尼龍)等。

【0060】

(噴墨印刷條件)

噴墨頭之噴頭溫度就提高金屬光澤之觀點而言，較佳為 15°C 以上，更佳為 20°C 以上，進而較佳為 25°C 以上，並且，較佳為 45°C 以下，更佳為 40°C 以下，進而較佳為 35°C 以下。

噴墨頭之噴頭電壓就印刷之效率性等觀點而言，較佳為 5 V 以上，更佳為 10 V 以上，進而較佳為 15 V 以上，並且，較佳為 40 V 以下，更佳為 35 V 以下，進而較佳為 30 V 以下。

噴頭之驅動頻率就印刷之效率性等觀點而言，較佳為 1 kHz 以上，更佳為 5 kHz 以上，進而較佳為 10 kHz 以上，並且，較佳為 50 kHz 以下，更佳為 40 kHz 以下，進而較佳為 35 kHz 以下。

【0061】墨水之噴出液滴量就提高金屬光澤之觀點而言，每1滴較佳為 5 pL 以上，更佳為 10 pL 以上，並且，較佳為 30 pL 以下，更佳為 20 pL 以下。

墨水對印刷介質之賦予量以固形物成分計較佳為 0.5 g/m^2 以上，更佳為 1 g/m^2 以上，進而較佳為 2 g/m^2 以上，並且，較佳為 20 g/m^2 以下，更佳為 15 g/m^2 以下，進而較佳為 10 g/m^2 以下。

解像度較佳為 200 dpi 以上，更佳為 300 dpi 以上，並且，較佳為 $1,000\text{ dpi}$ 以下，更佳為 800 dpi 以下，進而較佳為 600 dpi 以下。此處，本說明書中之「解像度」係指形成於印刷介質之每1英吋(2.54 cm)之點之數量。例如，「解像度為 600 dpi 」係指若使用噴嘴行單位長度之噴嘴孔之個數以 600 dpi (點/英吋)配置之行列式頭，將墨水液滴噴出至印刷介質上，則沿與印刷介質之搬送方向垂直之方向形成與其對應之每1英吋 600 dpi 之點之行，並且，若一面使印刷介質沿搬送方向移動一面噴出墨水液滴，則於印刷介質上沿搬送方向亦形成每1英吋 600 dpi 之點之行。於本說明書

中，與印刷介質之搬送方向垂直之方向之解像度與搬送方向之解像度以相同之值表示。

【0062】

(加熱處理)

於本發明中，就提高金屬光澤之觀點而言，較佳為將上述墨水塗佈於印刷介質上後，對印刷介質上之墨水被膜進行加熱處理。

藉由該加熱處理，可使墨水被膜中之介質蒸發乾燥而形成表現金屬光澤之金屬膜。

加熱處理之方法並無特別限制，可列舉：對印刷介質上之墨水被膜面賦予熱風而進行加熱之方法、使加熱器接近印刷介質上之墨水被膜面而進行加熱之方法、使加熱器與印刷介質之與形成有墨水被膜之表面為相反側之面接觸而進行加熱之方法、於常壓或高壓下藉由使用高溫蒸氣之蒸氣固化進行加熱之方法等。

加熱處理溫度較佳為未達印刷介質變形之溫度。

【0063】 就提高金屬光澤之觀點而言，加熱處理較佳為於常壓下，於較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、進而較佳為55℃以上並且較佳為90℃以下、更佳為80℃以下、進而較佳為70℃以下進行。此情形時之加熱處理時間較佳為1分鐘以上，並且，較佳為30分鐘以下，更佳為20分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下，進而更佳為5分鐘以下。

實施例

【0064】 於以下之實施例及比較例中，「份」及「%」只要無特別記載，則為「質量份」及「質量%」。

【0065】

(1) 聚合物b之數量平均分子量之測定

以將磷酸及溴化鋰以分別成為60 mmol/L及50 mmol/L之濃度之方式溶解於N,N-二甲基甲醯胺中而成之液體作為溶離液，藉由凝膠滲透層析法〔Tosoh股份有限公司製造之GPC裝置(HLC-8320GPC)，Tosoh股份有限公司製造之管柱(TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolumn Super AW-H)，流速：0.5 mL/min〕，使用分子量已知之單分散聚苯乙烯套組〔PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)，Tosoh股份有限公司製造〕作為標準物質而進行測定。

測定試樣係使用將聚合物0.1 g與上述溶離液10 mL混合於玻璃小瓶中，於25℃下用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

【0066】

(2) 聚合物b之酸值之測定

聚合物b之酸值係基於JIS K 0070之方法進行測定。但是僅測定溶劑由JIS K 0070中規定之乙醇與醚之混合溶劑變更為丙酮與甲苯之混合溶劑(丙酮：甲苯＝4：6(體積比))。

【0067】

(3) 金屬微粒子a之累積平均粒徑之測定

使用雷射粒子解析系統「ELS-8000」(大塚電子股份有限公司製造)進行累積解析，而測定累積平均粒徑。測定條件係溫度25℃、入射光與檢測器之角度90°、累計次數100次，輸入水之折射率(1.333)作為分散溶劑之折射率。測定試樣之濃度以 $5 \times 10^{-3}\%$ (固形物成分濃度換算)進行。

【0068】**(4)金屬微粒子分散體或水系墨水之固形物成分濃度之測定**

稱取在乾燥器中經恆量化之硫酸鈉10.0 g置於30 ml之聚丙烯製容器($\phi=40$ mm，高度=30 mm)中，於其中添加試樣約1.0 g並加以混合後，正確地稱量，於105℃下維持2小時，去除揮發分，進而，於室溫(25℃)之乾燥器內進而放置15分鐘後，測定質量。將去除揮發分後之試樣之質量作為固形物成分，除以所添加之試樣之質量而設為固形物成分濃度。

【0069】**(5)質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]之算出**

藉由使用附有乾燥室(東京理化器械股份有限公司製造，型式：DRC-1000)之冷凍乾燥機(東京理化器械股份有限公司製造，型式：FDU-2110)，於乾燥條件(於-25℃下冷凍1小時，於-10℃下減壓9小時，於25℃下減壓5小時。減壓度5 Pa)下將實施例及比較例中所獲得之金屬微粒子分散體或水系墨水冷凍乾燥，而獲得金屬乾燥粉。

針對該金屬乾燥粉，使用示差熱熱重量同步測定裝置(TG/DTA)(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名：STA7200RV)，計量試樣10 mg於鋁鍋皿中，以10℃/分鐘之升溫速度自35℃升溫至550℃，於50 mL/min之空氣氣流下測定質量減少。以自35℃至550℃之質量減少作為分散劑B之質量，以550℃下之殘留質量作為金屬之質量，而算出質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]。

【0070】**(6)金屬微粒子分散體或水系墨水中之金屬之含量(金屬濃度)之算出**

由上述(5)中所獲得之質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]及上述(4)中所獲得之金屬微粒子分散體之固形物成分濃度算出金屬微粒子分散體或水系墨水中之金屬之含量(金屬濃度)。

【0071】

實施例1-1

(步驟1)

於100 mL之玻璃燒杯中投入作為金屬原料化合物A之硝酸銀14.4 g、作為分散劑B之苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/順丁烯二酸/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(環氧烷單元數量：32莫耳，莫耳比[EO/PO]=75/25)共聚物〔將固形物成分40%之該共聚物水溶液(BYK公司製造，商品名：DISPERBYK-2015，酸值：10 mgKOH/g)製成絕對乾燥狀態而成者(Mn：4500，酸值：24 mgKOH/g)〕(以下，亦稱為「BYK-2015dry」)0.8 g、及作為水系溶劑C之離子交換水13.2 g，於常溫下使用磁力攪拌器攪拌至目視下變得透明為止，而獲得混合液(IA-1)。

繼而，於100 mL之滴液漏斗中添加作為還原劑D之N,N-二甲基乙醇胺(以下，亦稱為「DMAE」)22.6 g，耗費30分鐘將DMAE滴加至利用40℃之水浴控制溫度之混合液(IA-1)中。其後，一面利用40℃之水浴控制反應液之溫度，一面進行5小時之攪拌，繼而，進行空氣冷卻，而獲得含有銀微粒子a1之深棕色液體。將所獲得之深棕色液體靜置1小時，去除沈澱分後，獲得上清液作為銀微粒子分散體(d1-1)，並進入下一步驟2。

再者，以添加金屬質量減去沈澱分質量而得之質量作為金屬微粒子a之質量，並由質量比(金屬微粒子a之質量/添加金屬質量)算出金屬微粒子a之產率。將結果示於表1中。

【0072】**(步驟2)**

將上述所獲得之銀微粒子分散體(d1-1)投入至透析管(Spectrum Laboratories公司製造，商品名：Spectra/Por 6，透析膜：再生纖維素，區分分子量(MWCO)=50K)中，並利用塞子將管上下密封。將該管浸漬於5 L玻璃燒杯中之5 L之離子交換水中，將水溫保持為20~25℃並攪拌1小時。其後，每隔1小時將離子交換水全部更換，將該作業反覆進行3次後，攪拌24小時，完成透析，而獲得經精製之銀微粒子分散體(d2-1)。

【0073】**(步驟3)**

將上述獲得之銀微粒子分散體(d2-1)以固形物成分濃度成為50%之方式於60℃減壓下進行濃縮，而獲得銀微粒子分散體(D1)。藉由上述(5)及(6)之方法測定及算出銀微粒子分散體(D1)之質量比[分散劑B/(分散劑B + 金屬)]及金屬濃度，藉由上述(3)之方法測定剛製造分散體後之累積平均粒徑X(以下，亦稱為「累積平均粒徑X」)。將結果示於表2中。

【0074】**實施例1-2、1-3**

將步驟1中之水之添加量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D2)及(D3)。

【0075】**實施例1-4、1-5**

將步驟1中之DMAE之添加量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D4)及(D5)。

【0076】

實施例1-6

將實施例1-1之步驟1如下所述般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D6)。

(步驟1')

於100 mL之玻璃燒杯中投入作為分散劑B之BYK-2015dry 0.8 g、及作為還原劑D之DMAE 22.6 g，於常溫下使用磁力攪拌器攪拌至目視下變得透明為止，而獲得混合液(IIA-6)。

繼而，於100 mL之滴液漏斗中添加將作為金屬原料化合物A之硝酸銀14.4 g及作為水系溶劑C之離子交換水13.2 g溶解至目視下看不到硝酸銀之結晶為止而成之混合液(IIB-6)，耗費30分鐘將混合液(IIB-6)滴加至利用40℃之水浴控制溫度之混合液(IIA-6)中。其後，一面利用40℃之水浴控制反應液之溫度，一面進行5小時之攪拌，繼而，進行空氣冷卻，而獲得含有銀微粒子a6之深棕色液體。將所獲得之深棕色液體靜置1小時，去除沈澱分後，獲得上清液作為銀微粒子分散體(d1-6)，並進入與實施例1-1之步驟2及步驟3同樣之步驟。

【0077】

實施例1-7、1-8

將步驟1之硝酸銀之添加量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(D7)及(D8)。

【0078】

實施例1-9

將DMAE變更為硼氫化鈉(以下，亦稱為「 NaBH_4 」)作為還原劑D，

除此以外，與實施例1-1同樣地進行，而獲得銀微粒子分散體(D9)。

【0079】

比較例1-1

使用膽酸代替BYK-2015dry，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC1)。

【0080】

比較例1-2

使用Joncryl 69(商品名，BASF公司製造，苯乙烯/丙烯酸聚合物)(以下，稱為「JC69」)代替BYK-2015dry，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC2)。

【0081】

比較例1-3

使用MA7323(商品名，花王股份有限公司製造，丙烯酸/聚乙二醇甲基丙烯酸酯聚合物)(以下，稱為「MA7323」)代替BYK-2015dry，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC3)。

【0082】

比較例1-4

代替BYK-2015dry 0.8 g而設為BYK-2015dry 0.64 g與膽酸0.16 g之混合物，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得銀微粒子分散體(DC4)。

【0083】

<保存穩定性之評價>

將實施例及比較例中獲得之各金屬微粒子分散體10 g放入至30 mL之玻璃小瓶中並塞緊，於70℃之恆溫槽中保存14天。其後，於常溫(25℃)下

靜置1天，利用與上述累積平均粒徑 X 之測定方法同樣之方法測定保存後之金屬微粒子 a 之累積平均粒徑 Y (以下，亦稱為「累積平均粒徑 Y 」)。將該累積平均粒徑 Y 與上述累積平均粒徑 X 之比(Y/X)設為保存穩定性之指標。將結果示於表2中。該比(Y/X)越接近1，表示金屬微粒子分散體之保存穩定性越高。

【0084】 [表1]

表1

		金屬微粒子分散體之製造															
		金屬原料化合物A		分散劑B			水系溶劑C		還原劑D		各成分之添加量(質量%)*2				添加莫耳比 [還原劑D/ 化合物A]	方法*3	金屬微粒子a之產率(質量%)
		種類	添加量(g)	種類	聚合物b之含量(質量%)*1	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	化合物A	分散劑B	水系溶劑C	還原劑D			
實施例	1-1	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	99
	1-2	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	6.0	DMAE	22.6	33	2	14	52	3.0	I	68
	1-3	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	22.0	DMAE	22.6	24	1	37	38	3.0	I	65
	1-4	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	16.0	32	2	30	36	2.1	I	62
	1-5	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	45.0	20	1	18	61	6.0	I	70
	1-6	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	II	61
	1-7	硝酸銀	8.0	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	18	2	30	51	5.4	I	83
	1-8	硝酸銀	40.0	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	52	1	17	30	1.1	I	89
	1-9	硝酸銀	14.4	BYK-2015dry	100	0.8	水	13.2	NaBH ₄	22.6	28	2	26	44	7.1	I	85
比較例	1-1	硝酸銀	14.4	(膽酸)	0	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	17
	1-2	硝酸銀	14.4	(JC69)	0	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	12
	1-3	硝酸銀	14.4	(MA7323)	0	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	29
	1-4	硝酸銀	14.4	(BYK-2015dry/ 膽酸)*4	80	0.8	水	13.2	DMAE	22.6	28	2	26	44	3.0	I	49

【0085】 再者，表1中之各表述如下所述。

*1：為分散劑B中之聚合物b之含量(質量%)。

*2：表示金屬原料化合物A、分散劑B、水系溶劑C、及還原劑D相對於各成分之合計添加量之添加量(質量%)。

*3：方法I係將含有金屬原料化合物A、分散劑B、及水系溶劑C之混合物IA與還原劑D混合之方法，方法II係將分散劑B及還原劑D之混合物IIA與金屬原料化合物A及水系溶劑C之混合液IIB混合之方法。

*4：80質量%之BYK-2015dry、及20質量%之膽酸之混合物。

【0086】 [表2]

表2

		金屬微粒子分散體					
		序號	質量比 [分散劑B/(分散劑B+金屬)]	金屬微粒子分散體中之金屬濃度 (質量%)	累積平均粒徑 X(nm)	累積平均粒徑 Y(nm)	保存穩定性 〔比(Y/X)〕
實施例	1-1	D1	0.08	45	25	25	1.00
	1-2	D2	0.08	46	27	29	1.07
	1-3	D3	0.08	46	25	31	1.24
	1-4	D4	0.08	45	31	36	1.16
	1-5	D5	0.08	46	29	30	1.03
	1-6	D6	0.08	46	25	29	1.16
	1-7	D7	0.14	44	25	29	1.16
	1-8	D8	0.03	48	27	28	1.04
	1-9	D9	0.08	46	29	38	1.31
比較例	1-1	DC1	0.08	46	45	132	2.93
	1-2	DC2	0.08	46	36	82	2.28
	1-3	DC3	0.08	45	28	49	1.75
	1-4	DC4	0.08	46	31	81	2.61

【0087】 如表1及表2所示，可知實施例之金屬微粒子分散體與比較例中者相比，產率高，且金屬微粒子a之累積平均粒徑小。又，亦可知實施例之金屬微粒子分散體與比較例中者相比，保存穩定性優異，即便為以高濃度包含金屬微粒子者，該金屬微粒子之分散穩定性亦優異。

另一方面，可知於比較例1中，使用作為低分子量分散劑之膽酸進行分散，於比較例2及3中，不含含有來自單體(b-1)～(b-3)之全部結構單元

之聚合物b作為分散劑，因此金屬微粒子a之產率較低，亦存在金屬微粒子a之累積平均粒徑亦較大者，保存穩定性較差。

又，可知於比較例4中，雖然使用含有來自單體(b-1)～(b-3)之全部結構單元之聚合物b作為分散劑，但是與該聚合物b一併使用膽酸，分散劑B中之聚合物b之含量未達85質量%，因此金屬微粒子a之分散穩定性較差，金屬微粒子a之產率亦較低，保存穩定性較差。

【0088】

<金屬印刷用墨水>

實施例2-1

將墨水之總量設為30 g，以金屬之含量成為10%之方式調配實施例1-1中所獲得之金屬微粒子分散體(D1)，進而，以丙二醇之含量為35%、乙二醇單異丁醚(iBDG)之含量為1%、聚醚改性矽酮界面活性劑(商品名：KF-6011，信越化學工業股份有限公司製造，PEG-11甲基醚聚二甲基矽氧烷)之含量為0.5%、乙炔乙二醇系界面活性劑(商品名：Surfynol 104(2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇)，Evonik Industries公司製造，有效成分100%)之含量為0.5%、及剩餘部分為離子交換水之方式加以混合，而製備墨水1。

再者，製備係於50 mL玻璃小瓶中一面使用磁力攪拌器攪拌一面投入各成分而進行。其後，利用安裝有5 μm之膜濾器(SARTORIUS公司製造，商品名「Minisart」)之容量25 mL之無針注射器(TERUMO股份有限公司製造)進行過濾，而獲得墨水1。

【0089】

實施例2-2～2-9及比較例2-1～2-4

將實施例2-1中金屬微粒子分散體(D1)變更為實施例1-2～1-9及比較例1-1～1-4中所獲得之金屬微粒子分散體(D2)～(D9)及(DC1)～(DC4)，除此以外，與實施例2-1同樣地進行而獲得墨水2～9及C1～C4。

【0090】

<金屬印刷>

使用所獲得之墨水1～9及C1～C4，利用下述方法進行金屬印刷。又，藉由下述方法進行墨水之噴出穩定性之評價。將結果示於表3中。

【0091】 於溫度 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $30\pm 5\%$ 之環境中，將實施例及比較例中所獲得之各墨水填充於裝備有噴墨頭(KYOCERA股份有限公司製造，商品名：KJ4B-QA06NTB-STDV，壓電式，噴嘴數2,656個)之噴墨印刷評價裝置(TRYTECH股份有限公司製造)中。

設定噴頭電壓26 V、頻率20 kHz、噴出液滴量18 pl、噴頭溫度 32°C 、解像度600 dpi、噴出前沖洗次數200發、負壓-4.0 kPa，沿印刷介質之長度方向與搬送方向相同之朝向，於減壓下將印刷介質固定於搬送台。將印刷命令傳送至上述印刷評價裝置，於負載(Duty)100%下，將墨水噴出且使其附著於印刷介質後，於加熱板上於 60°C 下將印刷介質上之墨水加熱乾燥2分鐘，而獲得金屬印刷物。

再者，印刷介質係使用聚酯膜(TORAY股份有限公司製造，商品名：LUMIRROR T60，厚度 $75\text{ }\mu\text{m}$ ，吸水量 2.3 g/m^2)。

上述吸水量係使用自動掃描吸液計(例如，熊谷理機工業股份有限公司製造，商品名：KM500win)，於 23°C 、相對濕度50%之條件下，作為純水之接觸時間100 m秒下之轉移量而進行測定。

【0092】

＜噴出穩定性之評價＞

於利用上述噴墨印刷評價裝置印刷後，於不保護噴嘴面之情況下放置30分鐘後，將可判別來自所有噴嘴之噴出之有無之印刷檢查圖案印刷於印刷介質上，對噴嘴缺漏(未正常噴出之噴嘴)數進行計數，而對噴出穩定性進行評價。噴嘴缺漏數越少，噴出穩定性越好。

【0093】 [表3]

表3

		金屬微粒子分散體	墨水	
		序號	序號	噴出穩定性 (噴嘴缺漏數)
實施例	2-1	D1	1	0
	2-2	D2	2	10
	2-3	D3	3	15
	2-4	D4	4	14
	2-5	D5	5	10
	2-6	D6	6	15
	2-7	D7	7	7
	2-8	D8	8	2
	2-9	D9	9	5
比較例	2-1	DC1	C1	35
	2-2	DC2	C2	33
	2-3	DC3	C3	41
	2-4	DC4	C4	40

【0094】 如表3所示，實施例之墨水與比較例之墨水相比，噴出穩定性優異。

產業上之可利用性

【0095】 本發明之金屬微粒子分散體以高濃度含有微細地分散之金屬微粒子，且保存穩定性優異，因此可適宜地用於各種領域中之金屬印刷。