

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533875

(P2017-533875A)

(43) 公表日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C01B 19/00 (2006.01)	C01B 19/00	G 4H001
C08F 2/48 (2006.01)	C08F 2/48	4J011
C01G 9/08 (2006.01)	C01G 9/08	
C01G 15/00 (2006.01)	C01G 15/00	B
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	G

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-507800 (P2017-507800)
(86) (22) 出願日	平成27年8月7日 (2015.8.7)
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月7日 (2017.4.7)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/068235
(87) 國際公開番号	W02016/023821
(87) 國際公開日	平成28年2月18日 (2016.2.18)
(31) 優先権主張番号	14180543.2
(32) 優先日	平成26年8月11日 (2014.8.11)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 391008825
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
 Henkel AG & Co. KGaA
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67
 Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反応性コロイド状ナノ結晶及びナノ結晶複合体

(57) 【要約】

本発明は、金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなるコア、及び少なくとも1つのポリチオール配位子を含んでなり、前記コアは少なくとも1つのポリチオール配位子により取り囲まれている、反応性コロイド状ナノ結晶に関する。本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、ワンポット合成により製造することができ、ポリマーマトリックスと直接反応し、ポリマーマトリックスと架橋して高品質で安定なナノ結晶複合体を形成することができる。さらに、本発明は、本発明のナノ結晶及びポリマーマトリックスを含んでなるナノ結晶複合体に関する。

【選択図】なし

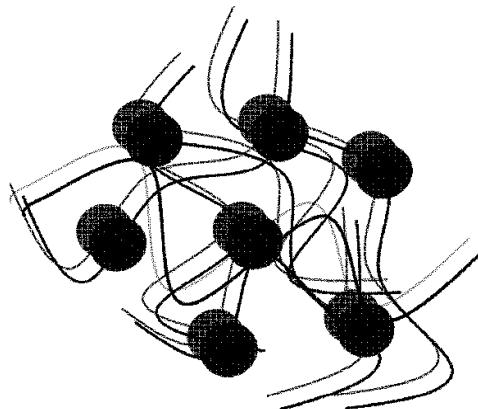


Fig. 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- a) 金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなるコア；及び
- b) 少なくとも 1 つのポリチオール配位子
を含んでなり、

前記コアは、少なくとも 1 つのポリチオール配位子により取り囲まれている、反応性コロイド状ナノ結晶。

【請求項 2】

金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなる前記コアは、周期表の 1 以上の異なる族の組み合わせから選択される元素から構成される、請求項 1 に記載の反応性コロイド状ナノ結晶。10

【請求項 3】

前記コアは、コア及び少なくとも 1 つの単層又は多層シェルを含んでなり、若しくは前記コアは、コア及び少なくとも 2 つの単層及び / 又は多層シェルを含んでなる、請求項 1 又は 2 に記載の反応性コロイド状ナノ結晶。

【請求項 4】

前記金属又は半導電性化合物は、I V 族から選択される 1 以上の元素の組み合わせ； I I 族及び V I 族から選択される 1 以上の元素； I I I 族及び V 族から選択される 1 以上の元素； I V 族及び V I 族から選択される 1 以上の元素； I 族及び I I I 族及び V I 族から選択される 1 以上の元素又はそれらの組み合わせであり、好ましくは前記金属又は半導電性化合物は、I 族及び I I I 族及び V I 族から選択される 1 以上の元素の組み合わせであり、より好ましくは前記金属又は半導電性化合物は、Z n 、I n 、C u 、S 及び S e の 1 以上の組み合わせである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の反応性コロイド状ナノ結晶。20

【請求項 5】

金属又は半導電性化合物を含んでなる前記コアは、C u I n S 、C u I n S e S 、C u Z n I n S e S 、C u Z n I n S 、C u : Z n I n S 、C u I n S / Z n S 、C u : Z n I n S / Z n S 、C u I n S e S / Z n S 、C u : Z n I n S / Z n S からなる群から選択され、好ましくは C u I n S / Z n S 、C u I n S e S / Z n S 、C u : Z n I n S / Z n S からなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の反応性コロイド状ナノ結晶。

【請求項 6】

前記ポリチオール配位子は、2 ~ 20 、好ましくは 2 ~ 10 、より好ましくは 2 ~ 8 の官能性を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の反応性コロイド状ナノ結晶。30

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのポリチオール配位子は、第 1 級チオール、第 2 級チオール、及びそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは前記少なくとも 1 つの多官能性ポリチオール配位子は、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) 、ペニタエリスリトール テトラ - 3 - メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパン

トリ (3 - メルカプトプロピオネート) 、トリス [2 - (3 - メルカプトプロピオニルオキシ) エチル] イソシアヌレート、ジペンタエリスリトール ヘキサキス (3 - メルカプトプロピオネート) 、エトキシリ化 - トリメチロールプロパン トリ - 3 - メルカプトプロピオネート、メルカプト官能性メチルアルキルシリコーンポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の反応性コロイド状ナノ結晶。40

【請求項 8】

1) 少なくとも 1 つの金属又は半導電性化合物と少なくとも 1 つのポリチオール配位子とを混合し、反応性コロイド状ナノ結晶を形成する工程
を含んでなる、反応性コロイド状ナノ結晶の製造方法。

【請求項 9】

- a) 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の反応性コロイド状ナノ結晶；及び
- b) ポリマーマトリックス

10

20

30

40

50

を含んでなり、

前記反応性コロイド状ナノ結晶は、前記ポリマーマトリックスと共有結合している、ナノ結晶複合体。

【請求項 10】

前記ポリマーマトリックスは、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイミド、ビスマレイミド、アルケン含有モノマー及び／又はオリゴマー、アルキン含有モノマー及び／又はオリゴマー、ビニルエーテル含有モノマー及び／又はオリゴマー、エポキシ含有モノマー及び／又はオリゴマー、オキセタン含有モノマー及び／又はオリゴマー、アジリジン含有モノマー及び／又はオリゴマー、イソシアネート、イソチオシアネート及びそれらの混合物からなる群から選択されるモノマー及び／又はオリゴマーから形成され、好ましくは前記ポリマーマトリックスは、アクリレート及びエポキシ含有モノマー及び／又はオリゴマー及びそれらの混合物からなる群から選択されるモノマー及び／又はオリゴマーから形成される、請求項 9 に記載のナノ結晶複合体。

10

【請求項 11】

組成物の 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 10 ~ 50 重量%、より好ましくは 20 ~ 40 重量% の前記反応性コロイド状ナノ結晶を含んでなる、請求項 9 又は 10 に記載のナノ結晶複合体。

【請求項 12】

組成物の 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 50 ~ 90 重量%、より好ましくは 60 ~ 80 重量% のポリマーマトリックスを含んでなる、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載のナノ結晶複合体。

20

【請求項 13】

1) 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の反応性コロイド状ナノ結晶を添加する工程；
 2) ポリマーマトリックスを形成するために、モノマー及び／又はオリゴマーを添加し、混合する工程；及び
 3) UV 光及び／又は電子線及び／又は温度で硬化させる工程
 を含んでなる、請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載のナノ結晶複合体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載のナノ結晶複合体を含んでなる製品であって、表示装置、発光装置、太陽電池、光検出器、エネルギー変換装置、レーザー、センサー、熱電装置、安全インキ、及び触媒又は生物医学用途からなる群から選択される、製品。

30

【請求項 15】

フォトルミネッセンス源又はエレクトロルミネッセンス源としての、請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載のナノ結晶複合体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなるコア、及び少なくとも 1 つのポリチオール配位子を含んでなり、前記コアは少なくとも 1 つのポリチオール配位子により取り囲まれている、反応性コロイド状ナノ結晶に関する。さらに、本発明はナノ結晶複合体に関する。本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、ワンポット合成により製造することができ、ポリマーマトリックスと直接反応し、ポリマーマトリックスと架橋して高品質で安定なナノ結晶複合体を形成することができる。

40

【背景技術】

【0002】

ナノ結晶 (NC) 溶液とポリマー溶液又は架橋調製物との物理的混合は、NC - ポリマーハイブリッド材料を得るために当該分野で用いられる一般的な方法である。知られているように、NC の最も一般的な有機安定化配位子は、アルキル鎖配位子、例えばオクチルアミン又はトリ - オクチルホスフィンオキシドからなる。この方法を使用して、例えば、通常は重合反応中にラジカルによって引き起こされる、NC 表面に対する化学的攻撃は回

50

避される。しかし、フォトルミネッセンス量子収率（PL - QY）は、多くの場合、相分離プロセスのため、NCの凝集によって減少する。さらに、同じ問題のために、NC含量は、マトリックス内の良好な分散を確実とするために、主に約0.1重量%である。粒子（オクチルアミン又はトリ-オクチルホスフィンオキシド又はオレイン酸）を安定化させる疎水性外部配位子は、通常、多くの一般的なポリマーマトリックスと相溶性がないため、NC含量水準は均一分散を達成する上で大きな障害となる。

【0003】

NCをポリマーマトリックスとより適合させ、より均一な分散体を得るために、有機配位子はより極性の高い基、例えばアミン、カルボン酸塩又はチオールを有する配位子と交換することができる。しかしながら、この方法は、NC表面上の欠陥の増加につながり、最終的な特性、例えばフォトルミネッセンス（PL）及びエレクトロルミネッセンス（EL）に悪影響を与える。10

【0004】

別の方法は、ポリマーの存在下での半導体NCのインサイチュ合成である。この方法では、典型的には、製造手順は2つの別個の工程に分割される。第1の工程では、NC用の有機金属前駆体を、単純な混合によってポリマーマトリックスに導入する。第2の工程では、NC前駆体とポリマーとの混合物をガス又はカルコゲナイト溶液の存在下又は非存在下で高温に曝す。無限結晶成長はポリマーマトリックスによって制限されるので、ナノメートルサイズの半導体結晶のみが得られる、すなわち、平均CdSe NCは、2~4nmのサイズを有する。このインサイチュ合成法の範囲内では、NCのサイズ及び形状の制御は達成できない。例えば、CdSe NCは1~6nmのサイズ範囲にあり、NCのフォトルミネッセンスは非常に低い。20

【0005】

さらに別の方法は、半導体NCの存在下での重合反応である。この方法では、NCの存在下での有機モノマーの直接重合が行われ、NC-ポリマーハイブリッド材料がインサイチュで形成される。しかし、この戦略では、例えば、重合反応中のラジカルからの化学攻撃及びポリマー中のNCの凝集が、ハイブリッド材料におけるフォトルミネッセンス消光の主な原因である。20

【0006】

NCを合成する別の従来の方法は、疎水性安定化配位子を用いた合成である。しかしながら、これは、配位子とマトリックスとの間の不適合性（例えば、極性-溶解度パラメータ、物理化学的相互作用）に起因するポリマーマトリックス中のNCの分散不良が、得られる材料の最終特性に悪影響を与えることに関連する。これまで、この問題を克服するために、配位子をポリマーマトリックスのより適切な配位子に置き換える方法がなされてきた。このようにして、複合体内部のNCの分散性が向上する。30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、安定で高い発光特性を示す、高充填で、よく分散されたナノ結晶複合体（NC複合体）が今なお必要とされている。40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなるコア、及び少なくとも1つのポリチオール配位子を含んでなる反応性コロイド状ナノ結晶に関する。40

【0009】

また本発明は、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶の製造方法に関する。

【0010】

本発明は、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶及びポリマーマトリックスを含んでなり、前記反応性コロイド状ナノ結晶は前記ポリマーマトリックスと共有結合している、ナノ結晶複合体も包含する。50

【0011】

また本発明は、本発明のナノ結晶複合体の製造方法に関する。

【0012】

さらに本発明は、本発明のナノ結晶複合体を含んでなる製品であって、前記製品は表示装置、発光装置、太陽電池、光検出器、エネルギー変換装置、レーザー、センサー、熱電装置、触媒用途、安全インキ、及び生物医学用途からなる群から選択される。

【0013】

最後に、本発明は、フォトルミネッセンス源又はエレクトロルミネッセンス源としての、本発明のナノ結晶複合体の使用を包含する。

【図面の簡単な説明】

10

【0014】

【図1】図1は、本発明の反応性コロイド状NCの構造を示す。

【図2】図2は、本発明のNC複合体の構造を示す。

【図3】図3は、本発明による市販のナノ結晶及び反応性コロイド状ナノ結晶のN₂雰囲気下における10 /分でのTGA曲線を示す。

【図4】図4は、85における実施例10のNC複合体の標準化されたQY変化を示す。

【図5】図5は、3つの異なる光子照度(実施例11)下でのCdS-TEMPICN複合体の標準化されたQY変化を示す。

【発明を実施するための形態】

20

【0015】

以下の節において、本発明をより詳細に説明する。このように記載された各態様は、明確に反対の指示がない限り、任意の他の態様と組み合わせることができる。特に、好ましい又は有利であると示される任意の特徴は、好ましい又は有利であると示される他の任意の特徴と組み合わせてよい。

【0016】

本発明の文脈において、使用される用語は、文脈がそうでないと指示しない限り、以下の定義に従って解釈されるべきである。

【0017】

本明細書で使用されるように、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈上他に明確に指示されない限り、単数及び複数両方の指示対象を含む。

30

【0018】

本明細書中で使用される場合、用語「含んでなる(comprising)」、「含んでなる(comprises)」及び「から構成される(comprised of)」は、「含む(including)」、「含む(includes)」又は「含有する(containing)」、「含有する(contains)」と同義語であり、包括的又は拡張可能であり、さらなる未記載の成分、要素、又は方法工程を排除しない。

【0019】

数値の端点の記載は、それぞれの範囲内に包含されるすべての数及び分数、並びに記載された端点を含む。

40

【0020】

本明細書に記載された百分率、部、比率等はすべて、他に示されない限り重量基準である。

【0021】

量、濃度又はその他の数値又はパラメータを範囲、好ましい範囲、又は好ましい上限値、及び好ましい下限値の形態で表現する場合には、得られる範囲が文脈において明確に記載されているかどうかを考慮せず、任意の上限値又は好ましい値と任意の下限値又は好ましい値との組み合わせにより得られる任意の範囲が、具体的に開示されていると理解すべきである。

【0022】

50

本明細書に引用される全ての参考文献は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0023】

他に定義されない限り、技術的及び科学的用語を含む本発明の開示に使用される全ての用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解される意味を有する。さらなる指針により、本発明の教示をより理解するために用語の定義が含まれる。

【0024】

本発明は、反応性である反応性コロイド状NC及びそれらの製造に関する。さらに、本発明は、NC複合体、及び多官能性架橋剤として反応性コロイド状ナノ結晶を使用するNC複合体の製造に関する。その結果、多官能性配位子に取り囲まれたNCは、ポリマーマトリックスと直接架橋することができる。これにより、ナノ結晶の固有の特性（例えば、フォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンス）の保持が可能となる。このようにして、良好に分散し均一なNC複合体を容易に製造し、続いて広範囲の用途に使用することができる。

10

【0025】

「ナノ結晶」という用語は、コア／シェル構造を含むことができ、コアが第1の材料を含み、シェルが第2の材料を含み、シェルは、コアの表面の少なくとも一部分を含むナノメートルスケールの結晶粒子を意味する。

【0026】

「配位子」という用語は、ナノ結晶を安定化するために使用される1以上の鎖を有する分子を意味する。配位子は、それがナノ結晶に結合する少なくとも1つの焦点と、周囲環境と相互作用するか、他の活性部位と架橋するか、又はその両方である少なくとも1つの活性部位を有する。

20

【0027】

この方法を使用して、調整可能な物理化学的特性を有するNC複合体を、ポリチオール配位子、モノマー及びオリゴマーの利用可能な構造的多様性のために製造することができる。さらに、反応性コロイド状NCの化学組成を変えることにより、適用分野、例えばフォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、磁気、熱電又は強誘電体を拡大することができる。

30

【0028】

本発明は、金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなるコアと少なくとも1つのポリチオール配位子とを含んでなり、前記コアは少なくとも1つのポリチオール配位子によって取り囲まれている、反応性コロイド状ナノ結晶を提供する。

【0029】

さらに本発明は、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶とポリマーマトリックスとを含んでなり、前記反応性コロイド状ナノ結晶は、前記ポリマーマトリックスと供給結合している、ナノ結晶複合体を提供する。

【0030】

「反応性コロイド状ナノ結晶」という用語は、好ましくは高分子材料と反応して複合構造を形成することができる少なくとも1つの官能基を主鎖に含有する配位子の層によって安定化され、溶液成長したナノメートルサイズの無機粒子を意味する。

40

【0031】

本発明は、ポリマーマトリックスとの良好な相溶性を有するために、NC中で配位子交換を必要としない。本発明の反応性コロイド状NCの官能性に起因して、NCはポリマーマトリックスと化学的に架橋され、材料内部に良好で均一な分散をもたらす。

【0032】

本発明に記載のNCは、従来技術において広く使用されているリガンド交換プロセスを起こさない。従って、合成中に存在する元の配位子のみがNCに結合される。対照的に、配位子交換プロセスを生じるNCは、少なくとも2つのタイプの配位子を有し、配位子が合成中に結合し、配位子が配位子交換の間に添加される。研究により、配位子交換プロセ

50

スの後、元の配位子の一部がN C表面に依然として付着していることが示されている。例えば、Knittelらの論文参照(Knittel, F. et al. On the Characterization of the Surface Chemistry of Quantum Dots. *Nano Lett.* 13, 5075-5078 (2013))。

【0033】

本発明の反応性コロイド状ナノ結晶及びナノ結晶複合体の各必須成分について、以下に詳細に説明する。

【0034】

<反応性コロイド状ナノ結晶>

【0035】

本発明は、金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなるコアと少なくとも1つのポリチオール配位子とを含んでなり、前記コアが少なくとも1つのポリチオール配位子により取り囲まれている、反応性コロイド状ナノ結晶を提供する。10

【0036】

金属又は半導電性化合物を含んでなるコア

【0037】

本発明の反応性コロイド状ナノ結晶のコアは、金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を含んでなる。金属又は半導電性化合物は、周期表の1以上の異なる族から選択される元素から構成される。

【0038】

前記金属又は半導電性化合物は、I V族から選択される1以上の元素の組み合わせ；I I族及びI V族から選択される1以上の元素；I I I族及びV族から選択される1以上の元素；I V族及びV I族から選択される1以上の元素；I族及びI I I族及びV I族から選択される1以上の元素又はその組み合わせであり、好ましくは前記金属又は半導電性化合物は、I族及びI I I族及びV I族から選択される1以上の元素の組み合わせである。より好ましくは前記金属又は半導電性化合物は、Z n、I n、C u、S及びS eの1以上の組み合わせである。20

【0039】

必要に応じて、金属又は半導電性化合物を含んでなるコアは、ドーパントをさらに含んでよい。本発明で使用されるドーパントの適当な例は、M n、A g、Z n、E u、S、P、C u、C e、T b、A u、P b、S b、S n、T l及びそれらの混合物からなる群から選択される。30

【0040】

別の好ましい実施形態では、金属又は半導電性化合物を含んでなるコアは、I族及び/又はI I族及び/又はI I I族及び/又はI V族及び/又はV族及び/又はV I族から選択される1以上の化合物と一緒に銅を含んでなるコアである。

【0041】

別の好ましい実施形態において、銅を含んでなるコアは、C u I n S、C u I n S e S、C u Z n I n S e S、C u Z n I n S、C u : Z n I n S、C u I n S / Z n S、C u : Z n I n S / Z n S、C u I n S e S / Z n Sからなる群から選択され、好ましくはC u I n S / Z n S、C u I n S e S / Z n S、C u : Z n I n S / Z n Sからなる群から選択される。40

【0042】

本発明のナノ結晶のコアは、コア単独又はコアと、コアを取り囲む1以上のシェルとを含む構造を有する。各シェルは、1以上の層を含む構造を有することができ、これは、各シェルが単層構造又は多層構造を有し得ることを意味する。各層は、单一の組成又は合金又は濃度勾配を有し得る。

【0043】

一実施形態では、本発明のナノ結晶のコアは、コアと、少なくとも1つの单層又は多層シェルとを含んでなる構造を有する。さらに別の実施形態では、本発明のナノ結晶のコアは、コアと、少なくとも2つの单層及び/又は多層シェルとを含んでなる構造を有する。50

【0044】

一実施形態では、本発明のナノ結晶のコアは、銅を含んでなるコアと少なくとも1つの単層又は多層シェルとを含んでなる構造を有する。さらに別の実施形態において、本発明のナノ結晶のコアは、銅を含んでなるコアと少なくとも2つの単層及び/又は多層シェルとを含んでなる構造を有する。

【0045】

好ましくは、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶のコアサイズは、100nm未満、より好ましくは50nm未満、より好ましくは10nm未満であるが、好ましくはコアは1nmより大きい。

【0046】

好ましくは、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶のコアの形状は、球状、棒状又は三角形状である。

10

【0047】

ポリチオール配位子

【0048】

本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、少なくとも1つのポリチオール配位子を含んでなる。

20

【0049】

本明細書において、用語ポリチオールは、分子構造中に多数のチオール基を有する配位子を意味する。さらに、本発明で使用される前記ポリチオールは、(前駆体、溶媒及び安定剤として作用するために)多数の機能を有し、このため、多官能性ポリチオールとして考えることができる。すなわち、本発明で使用されるポリチオール配位子は多官能性触媒として使用される。

【0050】

本発明で使用される適当なポリチオール配位子は、2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~8の官能性を有する。ポリチオール配位子は、構造中に2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~8のチオール基を有する。

30

【0051】

本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、前記コアが少なくとも1つのポリチオール配位子により取り囲まれている構造を有する。図1は一般的な水準の当該構造を示す。

【0052】

本発明で使用される適切なポリチオール配位子は、第1級チオール、第2級チオール及びそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、ポリチオール配位子は、トリグリコールジチオール、1,8-オクタンジチオール、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトール テトラ-3-メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパン トリ(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[2-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、エトキシリ化トリメチロールプロパン トリ-3-メルカプトプロピオネート、メルカプト官能性メチルアルキルシリコーンポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくはテトラ官能化ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトール テトラ-3-メルカプトプロピオネート、トリス[2-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート及びそれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0053】

本発明で使用する市販のポリチオール配位子は、例えば、Showa Denko製のKarenz MT(商標)PE1、Genesee Polymers Corporation製のGP-7200、SC ORGANIC CHEMICAL CO製のPEMP、及びBRUNO BOCK製のTHIOPURE(商標)TEMPICである。

【0054】

好ましくは、本発明の反応性コロイド状NCは、1nm~100nm、好ましくは1n

50

m ~ 50 nm、より好ましくは1 nm ~ 10 nmの範囲の粒径（例えば最大粒径）を有する。

【0055】

本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、有機材料及び無機材料を2 : 1 ~ 75 : 1の比率で含み得る。好ましくは、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、反応性コロイド状ナノ結晶の全重量に基づいて1 ~ 99重量%の無機材料を含み得る。好ましくは、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、反応性コロイド状ナノ結晶の全重量に基づいて1 ~ 99重量%の有機材料を含み得る。

【0056】

<ナノ結晶複合体>

10

【0057】

本発明のナノ結晶複合体（NC複合体）は、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶とポリマーマトリックスとを含んでなり、前記反応性コロイド状ナノ結晶は前記ポリマーマトリックスと共有結合している。

【0058】

適当な反応性コロイド状ナノ結晶及びその組成については上記で議論している。

【0059】

本発明のNC複合体は、アクリレート、メタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイミド、ビスマライミド、アルケン含有モノマー及び／又はオリゴマー、アルキン含有モノマー及び／又はオリゴマー、ビニルエーテル含有モノマー及び／又はオリゴマー、エポキシ含有モノマー及び／又はオリゴマー、オキセタン含有モノマー及び／又はオリゴマー、アジリジン含有モノマー及び／又はオリゴマー、イソシアネート、イソチオシアネート及びそれらの混合物からなる群から選択されるモノマー及び／又はオリゴマーから形成されるポリマーマトリックスを含んでなり、好ましくは前記ポリマーマトリックスは、アクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート及びエポキシ含有モノマー及び／又はオリゴマー及びそれらの混合物からなる群から選択されるモノマー及び／又はオリゴマーから形成される。

20

【0060】

本発明で使用される市販のモノマー及び／又はオリゴマーは、例えばSartomer製のSR238及びCN117、Hexion製のEpikote828、UBE製のOXTP及びNuSil製のPLY1-7500である。

30

【0061】

本発明のNC複合体は、複合体の0.01 ~ 99.99重量%、好ましくは10 ~ 50重量%、より好ましくは20 ~ 40重量%の反応性コロイド状ナノ結晶を含んでなる。

【0062】

本発明のNC複合体は、複合体の0.01 ~ 99.99重量%、好ましくは50 ~ 90重量%、より好ましくは60 ~ 80重量%のポリマーマトリックスを含んでなる。

【0063】

本発明のナノ結晶複合体は、室温で固体である。

40

【0064】

本発明のNC複合体は、ポリマーマトリックス中に共有結合的に架橋された反応性コロイド状ナノ結晶を有する。図2は、本発明のNC複合体の構造を示す。この構造により、反応性コロイド状NCとモノマー／樹脂との間の架橋反応によって凝集が回避される。NCは、ネットワーク構造の硬く不可欠な部分である。この構造は、反応性コロイド状NCの光学特性の保持を可能にする。さらに、この構造は、反応性コロイド状NCとモノマー／樹脂との高い相溶性により高充填を達成することを可能にする。反応性コロイド状NCは複合構造中の架橋剤として作用する。上記に加えて、この構造は、高い熱安定性及び水分安定性をもたらす。反応性コロイド状NCの化学的取り込みは、酸化及び／又は他の分解プロセスに対してより良好な保護をもたらす。

50

【0065】

反応性コロイド状NCの光学特性は、本発明のNC複合体中で保持される。本発明のNC複合体は、改善された安定性を有し、特定の条件下で少なくとも1ヶ月間安定であることが判明した（加速老化試験は、80及び80%RH下で30日間実施され、NC複合体は安定であり、光学特性はその安定性を確認するために監視される）。NC複合体の安定性も、室温で通常の雰囲気下で評価する。本発明のNC複合体は、少なくとも6ヶ月安定である。

【0066】

本発明はまた、多官能性試薬を用いたワンポット合成における反応性コロイド状ナノ結晶の製造に関する。この多官能性試薬は、前駆体、溶媒、配位子安定剤及び架橋剤として作用する。上記は、本発明で使用される適当な多官能性試薬について記載されている。結果として、多官能性配位子で取り囲まれた反応性コロイド状NCが形成され、該反応性コロイド状NCはポリマーマトリックスと直接架橋することができ、これにより固有の特性、例えばNCのフォトルミネッセンス(PL)又はエレクトロルミネッセンス(EL)の保持が可能となる。

10

【0067】

本発明の反応性コロイド状ナノ結晶は、すべての成分と一緒に混合するいくつかの方法で製造することができる。

【0068】

1つの好ましい実施形態では、反応性コロイドナノ結晶の製造は、1)少なくとも1つの金属又は半導体化合物又はそれらの混合物と少なくとも1つのポリチオール配位子とを混合して反応性コロイド状ナノ結晶を形成する工程を含んでなる。

20

【0069】

別の好ましい実施形態では、反応性コロイド状ナノ結晶の製造は、1)少なくとも1つの金属又は半導電性化合物又はそれらの混合物を、V族及び/又はVI族から選択される1以上の元素及び少なくとも1つのポリチオール配位子と混合して、反応性コロイド状ナノ結晶を形成する次の工程を含んでなる。好ましくは、金属はCu、Ag、Zn及びInからなる群から選択され、元素はSe及びSからなる群から選択される。

【0070】

1つの好ましい実施形態では、本発明の反応性コロイド状ナノ結晶を製造する方法は、1)銅と、I族及び/又はII族及び/又はIII族及び/又はIV族及び/又はV族及び/又はVI族から選択される元素、及び少なくとも1つのポリチオール配位子とを混合して、反応性コロイド状ナノ結晶を形成する工程を含んでなる。好ましくは、元素はIn、Se、S及びZnからなる群から選択される。

30

【0071】

本発明は、架橋剤として反応性がある本発明の反応性コロイド状ナノ結晶を使用するナノ結晶複合体の製造も対象とする。この方法では、良好に分散した均一で安定なNC複合体を容易に製造することができ、これにより広範囲の用途に使用することができる。さらに、本発明の製造方法を使用する場合、NC複合体の光学性能(PL-QY)は、反応性コロイド状NC充填量が徐々に増加するにつれて向上される。さらに本発明は、非常に高い反応性コロイド状NC充填量の使用、例えばポリマーマトリックスと50重量%共有結合する使用を可能にする。

40

【0072】

本発明のナノ結晶複合体は、すべての成分と一緒に混合するいくつかの方法で製造することができる。

【0073】

一実施形態では、本発明のナノ結晶複合体の製造は、以下の工程：

- 1)本発明の反応性コロイド状ナノ結晶を添加する工程；
- 2)ポリマーマトリックスを形成するために、モノマー及び/又はオリゴマーを添加し、混合する工程；

50

3) UV光及び/又は電子線及び/又は温度で硬化させる工程を含んでなる。

【0074】

本発明のNC複合体の製造は、ワンポット反応で製造することができ、これは、NC-複合体が、開始材料から反応性コロイド状NCを合成後、次の反応で同じ容器内で製造できることを意味する。

【0075】

本発明の製造方法は、疎水性NCをポリマーマトリックス中に直接埋め込む場合には2工程の代わりに1工程、又は配位子交換プロセスが関与する場合には3工程を含む。

【0076】

本発明の製造方法は、さらなる溶媒を何も含まず、好ましくは重金属の使用を伴わない。

【0077】

本発明のNC複合体は、反応性コロイド状NCのコアの化学組成を変えるだけで広範囲の用途に使用することができる。

【0078】

例えば、反応性コロイドNC-CuInSはディスプレイ用途に適する。PbSは太陽電池に適する。CuZnSnSは太陽電池に適する。CuFeSbSは熱電用途に適する。FeSeSは磁気用途に適する。

【0079】

本発明はまた、本発明のナノ結晶複合体を含んでなる製品を包含し、この製品は、表示装置、発光装置、太陽電池、光検出器、エネルギー変換装置、レーザー、センサー、熱電装置、安全インキ、又は触媒又は生物医学用途（例えば、標的化、画像化）からなる群から選択することができる。好ましい実施態様では、製品は表示装置、照明装置及び太陽電池からなる群から選択される。

【0080】

本発明はまた、フォトoluminescence源又はエレクトロルミネッセンス源としての本発明のナノ結晶複合体の使用に関する。

【実施例】

【0081】

実施例1
エポキシ-アクリレートマトリックス中のCuInSeS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0082】

0.65gの(CuInSeS-KarenzMT(商標)PE1)(26重量%)、0.65gのKarenzMT(商標)PE1(26重量%)、0.35gのビスフェノールAのジグリシジルエーテル(14重量%)、0.85gの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(SR238)(34重量%)、0.0025gのトリエチルアミン(Et₃N)(0.1phr)及び0.025gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(1phr)を、2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合する。次いで、混合物を、1mlのプラスチックピペットを用いてテフロン型(10×2×25mm)に入れ、70mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に30秒間曝露することにより光硬化させる。最後に、試料を120℃で45分間、後硬化させる。赤色の発光半導体NC-複合体が得られる。PL-QY: 23.4%

【0083】

機能化NCの合成:

1.5gのCuI、7.5gのIn(OAc)₃及び3mlのDPPSeストック溶液を30gのKarenzMT(商標)PE1に溶解する。混合物を200℃で5分間加熱し、次いで室温(約25℃)まで冷却する。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuI

10

20

30

40

50

n S e S - KarenzMT (商標) PE 1) が得られる。

【0084】

実施例2

アクリレートマトリックス中のCuInSeS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE 1)NC

【0085】

1.25gの(CuInSeS/ZnS-KarenzMT(商標)PE 1)(50重量%)、1.25gのエポキシオリゴマークリート(CN117)(50重量%)及び0.05gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を、2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合する。次いで、混合物を、1mlのプラスチックピペットを用いてテフロン型(10×2×25mm)に入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させる。その後、試料を120℃で45分間、後硬化させる。赤色の発光半導体NC-複合体が得られる。PL-QY:22.4%

10

【0086】

機能化NC合成:

1.5gのCuI、7.5gのIn(OAc)₃及び3mlのDPPSeストック溶液を30gのKarenzMT(商標)PE 1に溶解する。混合物を200℃で5分間加熱し、次いで室温まで冷却する。この溶液から1mlを4mlのKarenzMT(商標)PE 1に溶解し、200℃で加熱する。0.25gのZnSt₂と0.4ml TOPSストック溶液との混合物を、5.0gのKarenzMT(商標)PE 1に溶解し、15分間に渡り、コア溶液に注入する。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInSeS/ZnS-KarenzMT(商標)PE 1)が得られる。

20

【0087】

実施例3

ビニルカルボシロキサンマトリックス中のCuInS/ZnS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE 1)NC

【0088】

0.5gの(CuInS/ZnS/ZnS-KarenzMT(商標)PE 1)(20wt%)、2gのビニルカルボシロキサン樹脂(80重量%)及び0.05gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を2500rpmで6分間、コンディショニングミキサーで混合する。次いで、混合物を、1mlのプラスチックピペットを用いてテフロン型(10×2×25mm)に入れ、60秒間120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に曝露することにより光硬化させる。最後に、試料を120℃で45分間、後硬化させる。赤色の発光半導体NC-複合体が得られる。

30

【0089】

機能化NCの合成:

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE 1に溶解する。混合物を230℃で10分間加熱する。25mlのKarenzMT(商標)PE 1中の1.7gのZn(OAc)₂·2H₂Oの混合物をコア溶液に添加し、混合物を230℃で45分間加熱する。続いて、25mlのKarenzMT(商標)PE 1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア/シェル溶液に添加し、230℃で45分間加熱する。混合物を室温まで冷却する。25gの該NC混合物を25mlのKarenzMT(商標)PE 1と混合し、次いで4000rpmで10分間遠心分離する。デカントした後、赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS/ZnS-KarenzMT(商標)PE 1)が得られる。

40

【0090】

実施例4

50

アクリレートマトリックス中の Cu ドープ ZnInS / ZnS / ZnS NC - トリス [2 - (3 - メルカプトプロピオニルオキシ) エチル] イソシアヌレート (TEMPIC) NC

【 0091 】

(Cu : ZnInS / ZnS / ZnS - TEMPIC) (12 重量 %) 0.30 g 、 TEMPIC (38 重量 %) 0.95 g 、エポキシオリゴマークリート (CN117) (50 重量 %) 1.25 g 、及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Darocur 1173) (2 phr) 0.05 g を、 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合する。次いで、混合物を 1 mL のプラスチックピペットを用いてテフロン型 (10 × 2 × 25 mm) に入れ、 70 mW · cm² 強度の UV 線 (UV - A 線量) に 90 秒間曝露することにより光硬化させる。その後、試料を 120 ° で 45 分間、後硬化させる。緑色の発光半導体 NC - 複合体が得られる。 PL - QY : 58.5 %

10

【 0092 】

機能化 NC の合成 :

0.01 g の CuI 、 0.3 g の Zn(OAc)₂ · 2H₂O 、 0.2 g の In(OAc)₃ を 10 mL の TEMPIC に溶解する。混合物を 220 ° で 10 分間加熱する。 5 mL の TEMPIC 中の 0.6 g の Zn(OAc)₂ · 2H₂O の混合物をコア溶液に添加し、混合物を 240 ° で 60 分間加熱する。次に、 5 mL の TEMPIC 中の 0.6 g の ZnSt₂ の混合物をコア / シエル溶液に添加し、 240 ° で 30 分間加熱する。緑色の反応性コロイド状半導体 NC (Cu : ZnInS / ZnS / ZnS - TEMPIC) が得られる。

20

【 0093 】

実施例 5

オキセタン / 無水物マトリックス中の CuInSeS - ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (KarenzMT (商標) PE1) NC

【 0094 】

アルミニウムカップ中で、必要量の 1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物 (TMA n) (すなわち、 1.3 g 、 34 重量 %) 及び 0.8 g (すなわち、 TMA n / OXT P 量に対して 20 重量 %) の KarenzMT (商標) PE1 官能化 CuInSeS NC を添加することにより混合物を製造する。次いで、無水物がチオール - NC に完全に溶解するまで、混合物を 170 ° で導入する。別のアルミニウムカップでは、 1, 4 - ベンゼンジカルボン酸、ビス ((3 - エチル - 3 - オキセタニル) メチル) (OXTP) (すなわち、 2.5 g 、 66 重量 %) を導入する。融解温度は約 30 ° であるため、 170 ° ではすぐに液体になる。 OXTP を TMA n / チオール - NC 混合物に添加し、最終的な配合物を混合し、次いで同じ温度で 4 時間硬化させる。赤色の発光半導体 NC - 複合体が得られる。

30

【 0095 】

機能化 NC の合成 :

1.5 g の CuI 、 7.5 g の In(OAc)₃ 及び 3 mL の DPPSe ストック溶液を 30 g の KarenzMT (商標) PE1 に溶解する。混合物を 200 ° まで 5 分間加熱し、次いで室温 (約 25 °) まで冷却する。赤色の反応性コロイド状半導体 NC (CuInSeS - KarenzMT (商標) PE1) が得られる。

40

【 0096 】

実施例 6

シリコーンマトリックス中の CuInS / ZnS / ZnS NC - メルカプト官能性シリコーン流体 (GP - 7200) NC

【 0097 】

2 g の (CuInS / ZnS / ZnS - GP7200) (40 重量 %) 、 1 g のチオール - 官能化ジメチルシリコーンコポリマー (Genesse Polymers Cor

50

poration 製の GP - 367、20 wt %)、1 g のビニル - カルボシロキサン樹脂(20重量%)、1 g のビニル末端ポリジメチルシロキサン(Nusil 製の PLY 1 - 7500、20重量%)及び0.1 g の2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン(Darocur 1173)(2 phr)を3000 rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合する。次に、混合物を1 ml のプラスチックピペットを用いてテフロン型(10 × 2 × 25 mm)に入れ、120 mW · cm² 強度のUV線(UV-A 線量)に30秒間曝露することにより光硬化させる。その後、試料を120で45分間、後硬化させる。オレンジ色の発光半導体 NC - 複合体が得られる。

【0098】

機能化NCの合成:

0.24 g の CuI、1.46 g の In(OAc)₃ を 50 ml の GP - 7200 (Genesse Polymer Corporation 製のメルカプト官能性メチルアルキルシリコーンポリマー) に溶解する。混合物を 230 まで 10 分間加熱する。25 ml の GP - 7200 中の 1.7 g の Zn(OAc)₂ · 2H₂O の混合物をコア溶液に加え、混合物を 230 で 45 分間加熱する。次いで、25 ml の GP - 7200 中の 1.7 g の ZnSt₂ の混合物をコア / シェル溶液に加え、230 で 45 分間加熱する。混合物を室温まで冷却する。25 g の該 NC 混合物を 25 ml の GP - 7200 と混合し、次いで 4000 rpm で 10 分間遠心分離する。デカントした後、オレンジ色の反応性コロイド状半導体 NC (CuInS/ZnS/ZnS - GP7200) が得られる。

【0099】

実施例 7

先行技術で開示され使用されている方法を用いて製造された NC 複合体と本発明の製造方法との比較分析。NC 複合体の光学性能に与える NC 濃度の影響を評価する。

【0100】

架橋アクリレート又はセルローストリアセテートマトリックス中への CdSe / CdS ナノロッドに基づく NC - 複合体の製造は、Belstein J. Niotechno 1、2010、1、94 - 100 に公開されている。この方法は、比較の NC 例を製造するために使用されている。光学性能に関して最良の結果は、アクリレートマトリックスを用いて得られた。表 1 で、フォトルミネッセンス量子収率(PL-QY)に対する NC 濃度の影響が観測される。

【0101】

表 1. 疎水性配位子で取り囲まれた CdSe / CdS ナノロッドを用いた P(LMA - co - EGD M) 複合体の PL - QY。

【表 1】

NC濃度 (重量%)	PL-QY NC複合体 ^a (%)
0.008	63
0.03	52
0.05	49
0.10	40
0.16	43
0.32	37

【0102】

a. PL - QY は、室温で浜松絶対 PL 量子収率測定システム C9920 - 02 を用いて測定し、励起波長として 395 nm を用いた。

【0103】

使用された Cd 系 NC は、その高い発光拳動だけでなく、高い毒性でも有名である。こ

10

20

30

40

50

れらのNCは疎水性配位子で取り囲まれているため、ナノ結晶は添加剤としてポリマーマトリックスに埋め込まれた。NCとポリマーマトリックスとの間には化学反応はなかった。表1からわかるように、PL-QYはNCの割合を増加させることによって減少した。この現象は、PLクエンチをもたらした他のNCによる放出光子の再吸収に起因することが明らかとなった。

【0104】

この挙動を確認するために、出願人は同様のシステムを再現した。この場合、市販の疎水性で覆われたCdSe/ZnSナノ結晶を光架橋ポリエステルアクリレートマトリックスに導入した。以前のシステムと同様に、NCはポリマーマトリックスと共有結合することができなかった。NC充填量を増加させて得られたPL-QYデータを表2に示す。この場合、NCの低い割合は実験で使用された機器により検出不能な非常に低いエミッションを示した。最高濃度の材料のみを測定することができたが、PL-QYは非常に低かった（すなわち0.4%）。NCがCdに基づくことを考慮すると、液体中の最初のPL-QYは比較的高かった（例えば30%）。しかしながら、一旦NCが複合体に導入されると、NCの発光特性はほとんど失われた。さらに、疎水性NCとアクリレート系モノマーとの不適合性のため、0.05重量%を超えて充填量を増加させることはできなかった。

10

【0105】

表2. 疎水性配位子で取り囲まれたCdSe/ZnSナノ結晶を使用したポリエステルアクリレート系複合体のPL-QY。

20

【0106】

【表2】

NC濃度 (重量%)	PL-QY NC複合体 ^a (%)
0.01	検出下限以下
0.02	検出下限以下
0.05	0.4

【0107】

30

a. PL-QYは積分球を備えたJobin-Yvon Horiba Fluorolog3を用いて室温で測定し、励起波長として460nmを使用した。

【0108】

Cdを含まない反応性コロイド状NCを製造するために本発明のワンポット合成を使用すると、その挙動は全く異なるものとなった。NC割合を増加させるとPL-QYが増加することが観察された（表3参照）。最大値は37.5重量%で達成された。この傾向はこれまで一度も観察されておらず、いくつかの要因：すなわち、NC-配位子と架橋に使用されるモノマーの優れた相容性、架橋されたマトリックス内部のNCの化学的組み込み、及び複合体内部のNCの優れた分散に起因すると説明することができる。

40

【0109】

表3. 本発明のチオ-官能化CuInSeS/ZnSナノ結晶を使用したエポキシアクリレート系複合体のPL-QY。

【0110】

【表3】

反応性コロイド状 NC濃度 (重量%)	PL-QY NC複合体 ^a (%)
5	9.8
10	15.0
12.5	14.4
25	17.9
37.5	22.4
50	20.2

10

【0111】

a. PL-QYは、室温で浜松絶対PL量子収率測定システムC9920-02を用いて測定し、励起波長として460nmを用いた。

【0112】

実施例8

ナノ結晶のTGAに関する比較の熱安定性データ - 市販のNC対本発明の反応性コロイド状NC。

【0113】

図3は、市販及び本発明の反応性コロイド状ナノ結晶のN₂雰囲気下における10%/分でのTGA曲線を示す。図3から、本発明のCu系反応性コロイド状ナノ結晶(NC)は、分解の開始が200を超え、最も高い熱安定性を示すことが分かる。対照的に、市販のCu系NCの熱安定性はわずかに低い(すなわち188)。それにもかかわらず、100未満の最も低い分解開始を示す市販のCd系NCよりかは優れている。

20

【0114】

表4. 市販のCd及びCu系NCと本発明のCu系反応性コロイド状NCとの比較の熱重量データ。

【0115】

【表4】

試料の説明	T _{onset} ^a (°C)
市販のCd一系NC (CdSe/ZnS)	99
市販のCu一系NC (ZnCuInS/ZnS)	188
本発明のCuInSeS反応性コロイド状NC (ポリチオール配位子はKarenzMT (商標) PE1である)	233

30

【0116】

a. 損失重量2重量%で計測した温度

40

【0117】

商品名CANドットシリーズAでのCdSe/ZnS NCはCAN GmbH製であり、ZnCuInS/ZnS NCはEMFUTURE製である。

【0118】

実施例9

従来のNC複合体対本発明のNC複合体に関するHTAデータ。

【0119】

水分-熱加速エージングは、従来技術(すなわち、受動的なナノ結晶の実施態様)及び本発明の技術(すなわち直接的なナノ結晶の架橋)を使用して製造されたNC複合体に対して実施された。実験の条件は80及び80%の相対湿度であった。試験は中断するこ

50

となく 4 週間実施された。

【 0 1 2 0 】

加速エーディングの間、いくつかの変数を追跡した。最初に、フォトルミネッセンス量子収率（すなわち PL - QY）をモニター化した（表 5 参照）。

【 0 1 2 1 】

表 5 . 従来（左）及び新技術（右）を使用して得られた NC 複合体の、HT エーディング前後の光輝性量子収量データ。

【 0 1 2 2 】

【 表 5 】

系の説明	PL-QY	PL-QY	Δ (PL-		系の説明	PL-QY	PL-QY	Δ (PL
	(%)	(%)	QY)			(%)	(%)	-QY)
	開始	21日	(%)		開始	30日	(%)	
NC-DDT	49				NC-Karenz	20		
1重量%のNC DDT/アクリレート	16	6.5	-59		10重量%のNC Karenz/アクリレート	17	18	5
3重量%のNC DDT/アクリレート	20	7.8	-61		25重量%のNC Karenz/アクリレート	16	24	33
5重量%のNC DDT/アクリレート	21	8.8	-58		50重量%のNC Karenz/アクリレート	19	26	27

【 0 1 2 3 】

両技術を比較すると、HT エーディング後に光学的挙動が異なることが観測できる。直接ナノ結晶架橋により製造された NC 複合体の場合、PL - QY の違い（すなわち、エーディング前後）は決して消極的なものではない。これらの結果は、高温及び水分への曝露時のこれらの材料の高い安定性を示す。これに対して、パッシブ埋め込み法（passive embedding）で製造される材料は、エーディング処理後に測定された PL - QY が初期値よりもはあるかに低いため、両変数に強く影響されているようであった。

【 0 1 2 4 】

結論として、本発明の材料及び合成手順は、従来技術を用いて製造されたものより高い水分 - 熱安定性を有する NC 複合体を得ることにつながる。

【 0 1 2 5 】

実施例 1 0

先行技術の非反応性 NC 複合体と比較した反応性 NC 複合体の熱安定性

【 0 1 2 6 】

実施例 1 0 で使用される NC の合成及び NC 複合体の処方について以下に記載する。すべての合成手順及び試験は空気条件下で行われ、規定されない限り、NC 複合体に特別な保護は適用されなかった。

【 0 1 2 7 】

< 実施例 1 0 a >

10

20

30

40

50

<アクリレートマトリックス中のCuInS/ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(PEMP)NC>

【0128】

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのPEMPに溶解した。混合物を230で10分間加熱した。25mlのPEMP中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-PEMP)が得られた。

【0129】

アクリレートマトリックス中のNC - 複合体の合成

0.5gの(CuInS/ZnS-PEMP)(25重量%)、0.5gのPEMP(25重量%)、0.9gのSartomer CN2025(45重量%)、0.1gのトリエチレングリコールジメタクリレート(5重量%)及び0.05gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。次いで、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW/cm²のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0130】

<実施例10b>

<アクリレートマトリックス中のCuInS/ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC>

【0131】

0.24gのCuI、1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0132】

アクリレートマトリックス中のNC - 複合体の合成：

(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(25重量%)0.5g、KarenzMT(商標)PE1(25重量%)0.5g、Sartomer CN2025(45重量%)0.9g、トリエチレングリコールジメタクリレート(5重量%)0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.05gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。次いで、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW/cm²のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することによって光硬化させた。その後、試料を90で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0133】

<実施例10c>

アクリレートマトリックス中のCuInS/ZnS - トリス(2-(メルカプトプロピオニルオキシ)エチル)イソシアヌレート(TEMPIC)NC

【0134】

0.24gのCuI、1.46gのIn(OAc)₃を50mlのTEMPICに溶解した。混合物を230で10分間加熱した。25mlのTEMPIC中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-TEMPIC)が得られた。

【0135】

10

20

30

40

50

アクリレートマトリックス中のNC - 複合体の合成 :

(CuInS / ZnS - TEMPIC) (25 重量 %) 0 . 5 g 、 TEMPIC (25 重量 %) 0 . 5 g 、 Sartomer CN2025 (45 重量 %) 0 . 9 g 、トリエチレングリコールジメタクリレート (5 重量 %) 0 . 1 g 及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Darocur 1173) (2 phr) 0 . 05 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、 120 mW / cm² の UV 線 (UV - A 線量) に 60 秒間曝露することによって光硬化させた。その後、試料を 90 °C で 2 時間、後硬化させた。赤色の発光半導体 NC 複合体が得られた。

【 0136 】

10

< 実施例 10 d >

アクリレートマトリックス中の CdS - トリス (2 - (メルカプトプロピオニルオキシ) エチル) イソシアヌレート (TEMPIC) NC

【 0137 】

0 . 1 g の CdO を 5 g の TEMPIC に添加した。混合物を 250 °C で 30 分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。反応性コロイド状半導体 NC (CdS - TEMPIC) が得られた。これらのナノ結晶上にシェルは成長しなかった。

【 0138 】

20

アクリレートマトリックス合成における NC - 複合体 :

(CdS - TEMPIC) (50 重量 %) 1 . 0 g 、 Sartomer CN2025 (45 重量 %) 0 . 9 g 、トリエチレングリコールジメタクリレート (5 重量 %) 0 . 1 g 及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Darocur 1173) (2 phr) 0 . 05 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、 120 mW / cm² の UV 線 (UV - A 線量) に 60 秒間曝露することによって光硬化させた。その後、試料を 90 °C で 2 時間、後硬化させた。発光半導体 NC 複合体が得られた。

【 0139 】

< 実施例 10 e >

アクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - 1 - ドデカンチオール (DDT) NC

30

【 0140 】

0 . 24 g の CuI 、 1 . 46 g の In (OAc)₃ を 50 ml の DDT に溶解した。混合物を 230 °C で 10 分間加熱した。 25 ml の DDT 中の 1 . 7 g の ZnSt₂ の混合物をコア溶液に加え、混合物を 230 °C で 30 分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。オレンジ色の反応性コロイド状半導体 NC (CuInS / ZnS - DDT) が得られた。

【 0141 】

40

アクリレートマトリックス中の NC - 複合体の合成 :

(CuInS / ZnS - DDT) (10 重量 %) 0 . 2 g 、 KarenzMT (商標) PE1 (40 重量 %) 0 . 8 g 、 Sartomer CN2025 (45 重量 %) 0 . 9 g 、トリエチレングリコールジメタクリレート (5 重量 %) 0 . 1 g 、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Darocur 1173) (2 phr) 0 . 05 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、 120 mW / cm² 強度の UV 線 (UV - A 線量) に 60 秒間曝露することによって光硬化させた。その後、試料を 90 °C で 2 時間、後硬化させた。オレンジ色の発光半導体 NC 複合体が得られた。

【 0142 】

50

< 実施例 10 f >

<アクリレートマトリックス中のCdSe/ZnS-ヘキサデシルアミン(HDA)及びトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)NC>

【0143】

<NC取得>：比較のために、トルエンに分散されたCdSe/ZnS-HDA、TOPO NCをCAN Hamburgから購入した。

【0144】

アクリレートマトリックス中のNC-複合体の合成：

(CdSe-HAD、TOPO)(0.1重量%)0.002g、KarenzMT(商標)PE1(50重量%)1.0g、Sartomer CN2025(45重量%)0.9g、トリエチレンジメタクリレート(5重量%)0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.05gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW/cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することによって光硬化させる。その後、試料を90℃で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC-複合体が得られる。

【0145】

<実施例10g>

アクリレートマトリックス中のCdSeS/ZnS-オレイン酸(OA)NC

【0146】

<NC取得>：比較のために、トルエンに分散されたCdSeS/ZnS-OA NCをSigma Aldrichから購入した。

【0147】

アクリレートマトリックス中のNC-複合体の合成：

(CdSeS/ZnS-OA)(0.1重量%)0.002g、KarenzMT(商標)PE1(50重量%)1.0g、Sartomer CN2025(45重量%)0.9g、トリエチレンジメタクリレート(5重量%)0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.05gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW/cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することによって光硬化させる。その後、試料を90℃で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0148】

<実施例10h>

アクリレートマトリックス中のInP/ZnS-オレイルアミン(OLA)NC

【0149】

<NC取得>：比較のために、トルエンに分散されたInP/ZnS-OLAナノ結晶をSigma Aldrichから購入した。

【0150】

アクリレートマトリックス中のNC-複合体の合成：

(InP/ZnS-OLA)(0.1重量%)0.002g、KarenzMT(商標)PE1(50重量%)1.0g、Sartomer CN2025(45重量%)0.9g、トリエチレンジメタクリレート(5重量%)0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.05gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW/cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することによって光硬化させた。その後、試料を90℃で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

10

20

30

40

50

【0151】

上記のNC複合体を85°のボックスオーブン中で7日間熟成させた。詳述するように、すべてのNCは同じポリマーマトリックスをホストとした。NC複合体のQYは、その初期のQY値に標準化された。図4に示すように、標準化されたQYの変化を7日間追跡した。

【0152】

ポリチオール配位子(CuInS/ZnS-PEMP; CuInS/ZnS-TEMPIC; CdS-TEMPIC; CuInS/ZnS-KarenzMT PE1)でのNC成長を含むNC-複合体は、単官能性チオール配位子(CuInS/ZnS-DDT)で合成されたNCを含有するNC複合体よりも良好な熱安定性を有し、先行技術の非反応性単官能性配位子、すなわちアミン(InP/ZnS-OLA; CdSeS/ZnS)及びカルボン酸(CdSe/ZnS-HDA、TOPO)で合成されたNCを含有するNC複合体よりも良好な熱安定性を有する。10

【0153】

実施例11

3つの異なる光子照度値でのアクリレートマトリックス中における実施例10dに記載されたNC-複合体(CdS-TEMPIC)の標準化されたQYの変化

【0154】

実施例10dに記載したアクリレートマトリックス中のNC-複合体(CdS-TEMPIC)を、その光子安定性を評価するために3つの異なる光子照度に曝露した。3つの0.5cm²片のNC複合体を1,100及び500mW/cm²に曝露した。NC複合体に熱は意図的に加えられなかった。NC複合体のQYは、その初期のQY値に標準化された。各光子照度下での標準化されたQYの変化を図5に示す。20

【0155】

CdS-TEMPIC NC-複合体のQYは、1mW/cm²への光子暴露の7日後、完全に保持された。また、NC複合体は、100mW/cm²の放射照度で6日間、初期QYの90%より多くを保持した。最後に、NC複合体は、7日間、500mW/cm²に暴露後、初期QYの80%より多くを保持した。

【0156】

実施例12

アクリレートマトリックス中のInP/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC30

【0157】

(InP/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(25重量%)0.25g、KarenzMT(商標)PE1(25重量%)0.25g、Sartomer CN2025(45重量%)0.9g、トリエチレングリコールジメタクリレート(5重量%)0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.05gをコンディショニングミキサー中、2000rpmで2分間混合した。次いで、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV照射(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。40

【0158】

機能化NCの合成:

0.4gのInCl₃、0.24gのZnCl₂を8gのオレイルアミンに溶解した。混合物を220°で10分間加熱し、0.5mlのトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンを迅速に注入した後、4分後2.5gのKarenzMT(商標)PE1をゆっくりと注入した。反応物を200°でさらに15分間攪拌した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(InP/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0159】

10

20

30

40

50

実施例 13

アクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - トリメチロールプロパントリス (3 - メルカプトブチレート) (KarenzMT (商標) TPMB) NC

【0160】

(CuInS / ZnS - KarenzMT (商標) TPMB) (25重量%) 0.25g、KarenzMT (商標) TPMB (25重量%) 0.25g、Sartomer CN2025 (45重量%) 0.9g、トリエチレンジメタクリレート (5重量%) 0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (Darocur 1173) (2phr) 0.05gを2000rpmで2分間コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV照射 (UV-A線量) に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。33.8%のQYを有する赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

10

【0161】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT (商標) TPMBに溶解した。混合物を230°で10分間加熱する。25mlのKarenzMT (商標) TPMB中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱する。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC (CuInS / ZnS - KarenzMTTM TPMB) が得られた。

20

【0162】

実施例 14

アクリレートマトリックス中のCuInS / ZnS - 1, 3, 5 - トリス (3 - メルカプトブチルオキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリオン (KarenzMT (商標) NR1) NC

【0163】

(CuInS / ZnS - KarenzMT (商標) NR1) (25重量%) 0.25g、KarenzMT (商標) NR1 (25重量%) 0.25g、Sartomer CN2025 (45重量%) 0.9g、トリエチレンジメタクリレート (5重量%) 0.1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (Darocur 1173) (2phr) 0.05gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV線 (UV-A線量) に曝露することによって光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。22.8%のQYを有する赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

30

【0164】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT (商標) NR1に溶解した。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT (商標) NR1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱する。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC (CuInS / ZnS - KarenzMT (商標) NR1) が得られた。

40

【0165】

実施例 15

アクリレートマトリックス中のCuInS / ZnS - 1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン (KarenzMT (商標) BD1) NC

【0166】

(CuInS / ZnS - KarenzMT (商標) BD1) (25重量%) 0.25g、KarenzMT (商標) BD1 (25重量%) 0.25g、Sartomer CN2025 (45重量%) 0.9g、トリエチレンジメタクリレート (5重量%

50

) 0.1 g、及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Daro cur 1173) (2 phr) 0.05 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。次いで、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120 mW · cm² 強度の UV 線 (UV-A 線量) に 60 秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を 90 °C で 2 時間、後硬化させた。44.4 % の QY を有する赤色の発光半導体 NC 複合体が得られた。

【0167】

機能化 NC の合成 :

0.24 g の CuI 及び 1.46 g の In(OAc)₃ を 50 ml の Karenz MT (商標) BD1 に溶解した。混合物を 230 °C で 10 分間加熱した。25 ml の Karenz MT (商標) BD1 中の 1.7 g の ZnS_t₂ の混合物をコア溶液に加え、混合物を 230 °C で 30 分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体 NC (CuInS / ZnS - Karenz MT (商標) BD1) が得られた。

10

【0168】

実施例 16

アミンアクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (Karenz MT (商標) PE1) NC

【0169】

(CuInS / ZnS - Karenz MT (商標) PE1) (10 重量%) 0.2 g、Karenz MT (商標) PE1 (40 重量%) 0.8 g、Genomer 5271 (50 重量%) 1 g、及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Daro cur 1173) (2 phr) 0.04 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。次いで、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120 mW · cm² 強度の UV 照射 (UV-A 線量) に 60 秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を 90 °C で 2 時間、後硬化させた。

20

【0170】

機能化 NC の合成 :

0.24 g の CuI 及び 1.46 g の In(OAc)₃ を 50 ml の Karenz MT (商標) PE1 に溶解した。混合物を 230 °C で 10 分間加熱した。25 ml の Karenz MT (商標) PE1 中の 1.7 g の ZnS_t₂ の混合物をコア溶液に加え、混合物を 230 °C で 30 分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体 NC (CuInS / ZnS - Karenz MT (商標) PE1) が得られた。

30

【0171】

実施例 17

メラミンアクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (Karenz MT (商標) PE1) NC

【0172】

(CuInS / ZnS - Karenz MT (商標) PE1) (10 重量%) 0.2 g、Karenz MT (商標) PE1 (40 重量%) 0.8 g、Sartomer CN890 (50 wt%) 1 g 及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Daro cur 1173) (2 phr) 0.04 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120 mW · cm² 強度の UV 照射 (UV-A 線量) に 60 秒間曝露することにより光硬化させる。その後、試料を 90 °C で 2 時間、後硬化させた。赤色の発光半導体 NC 複合体が得られた。

40

【0173】

機能化 NC の合成 :

0.24 g の CuI 及び 1.46 g の In(OAc)₃ を 50 ml の Karenz MT (商標) PE1 に溶解した。混合物を 230 °C で 10 分間加熱した。25 ml の Karenz MT (商標) PE1 が得られた。

50

n z M T (商標) P E 1 中の 1 . 7 g の Z n S t₂ の混合物をコア溶液に加え、混合物を 230 で 30 分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体 N C (CuInS / ZnS - Karenz M T (商標) P E 1) が得られた。

【0174】

実施例 18

ウレタンアクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (Karenz M T (商標) P E 1) N C

【0175】

(CuInS / ZnS - Karenz M T (商標) P E 1) (10重量%) 0 . 2 g、Karenz M T (商標) P E 1 (40重量%) 0 . 8 g、Sartomer CN 991 (50重量%) 1 g 及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Darocur 1173) (2 phr) 0 . 04 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120 mW · cm² 強度の UV 線 (UV - A 線量) に 60 秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を 90 で 2 時間、後硬化させた。赤色の発光半導体 N C 複合体が得られた。

【0176】

機能化 N C の合成 :

0 . 24 g の CuI 及び 1 . 46 g の In (OAc)₃ を 50 ml の Karenz M T (商標) P E 1 に溶解した。混合物を 230 で 10 分間加熱した。25 ml の Karenz M T (商標) P E 1 中の 1 . 7 g の ZnS t₂ の混合物をコア溶液に加え、混合物を 230 で 30 分間加熱する。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体 N C (CuInS / ZnS - Karenz M T (商標) P E 1) が得られた。

【0177】

実施例 19

アミン変性ポリエーテルアクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (Karenz M T (商標) P E 1) N C

【0178】

(CuInS / ZnS - Karenz M T (商標) P E 1) (10重量%) 0 . 2 g、Karenz M T (商標) P E 1 (40重量%) 0 . 8 g、アミン変性ポリエーテルアクリレートオリゴマー (50重量%) 1 g、及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (Darocur 1173) (2 phr) 0 . 04 g を 2000 rpm で 2 分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を 3 ml のプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120 mW · cm² 強度の UV 線 (UV - A 線量) に 60 秒間曝露することにより光硬化させる。その後、試料を 90 で 2 時間、後硬化させた。赤色の発光半導体 N C 複合体が得られた。

【0179】

機能化 N C の合成 :

0 . 24 g の CuI 及び 1 . 46 g の In (OAc)₃ を 50 ml の Karenz M T (商標) P E 1 に溶解する。該混合物を 230 で加熱してコア溶液に加え、混合物を 230 で 30 分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色反応性コロイド状半導体 N C (CuInS / ZnS - Karenz M T (商標) P E 1) が得られた。

【0180】

実施例 20

アクリルアミド / ディアクリレートマトリックス中の CuInS / ZnS - ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (Karenz M T (商標) P E 1) N C

【0181】

0 . 2 g の (CuInS / ZnS - Karenz M T (商標) P E 1) (6 . 7 重量% 50

)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(26.7重量%)、1gのn-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド(33.3重量%)、1gの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(Sartomer SR238)(33.3重量%)及び0.04gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0182】

10

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0183】

実施例21

ビスマレイミドマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトルテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

20

【0184】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(6.7重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(26.7重量%)、1gのBMI 1500(33.3重量%)、1gの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(Sartomer SR238)(33.3重量%)、及び0.04gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、60秒間120mW・cm²強度のUV線(UV-A線量)に曝露することによって光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。白色の発光半導体NC複合体が得られた。

30

【0185】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230°で10分間加熱する。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0186】

実施例22

マレイミドノジアクリレートマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトルテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

40

【0187】

(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)0.2g、KarenzMT(商標)PE1(40重量%)0.8g、b-メチル-マレイミド(25重量%)0.5g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(Sartomer SR238)(25重量%)0.5g及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.04gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90°で2

50

時間、後硬化させた。オレンジ色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0188】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230℃で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230℃で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0189】

実施例23

ステレン/ジビニルベンゼン/ジアクリレートマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0190】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(6.7重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(26.7重量%)、0.5gのステレン(16.7重量%)、0.5gのジビニルベンゼン-ステレン(16.7重量%)、1gの1.6-ヘキサンジオールジアクリレート(Sartomer SR238)(33.3重量%)及び0.04gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を、2000rpmで2分間、コンディショニングミキサー中で混合した。続いて、該混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90℃で2時間、後硬化させた。ピンク色の発光半導体NC-複合体が得られた。

【0191】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230℃で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230℃で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0192】

実施例24

ビニルトリメトキシシランマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0193】

(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)0.2g、KarenzMT(商標)PE1(40重量%)0.8g、ビニルトリメトキシシラン(50重量%)1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.04gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサー中で混合した。続いて、該混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90℃で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0194】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230℃で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230℃で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導

10

20

30

40

50

体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0195】

実施例25

ジビニルアジペートマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0196】

(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)0.2g、KarenzMT(商標)PE1(40重量%)0.8g、アジピン酸ジビニル(50重量%)1g、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)0.04gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。
10

【0197】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解する。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。
20

【0198】

実施例26

ビニルエーテルマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0199】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(40重量%)及び1gの1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(50重量%)を2000rpmで2分間、コンディショニングミキサー中で混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90°で2時間、後硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。
30

【0200】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。
40

【0201】

実施例27

ビフェニルオキセタンマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0202】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(40wt%)、1gのOXBP(50wt%)、0.04gのジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(PC2506)(2phr)、0.014gのイソプロピルチオキサントン(ITX)(0.7phr)及び0.01gのトリエチルアミン(0.5phr)を2000rpmで2分間、
50

コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を150°で4時間熱硬化させた。

【0203】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。10

【0204】

実施例28

ビスフェノールA/Fエポキシマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトルテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0205】

(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)0.2g、KarenzMT(商標)PE1(40重量%)0.8g、エポキシ樹脂Epikote232(50wt%)1g、トリエチルアミン(0.1phr)0.002g及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(1phr)0.02gを2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を110°で5時間熱硬化させた。20

【0206】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230°で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。30

【0207】

実施例29

アミンエポキシマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトルテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0208】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(40重量%)、0.86gのポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(43重量%)、0.14gのJeffamineEDR 176(7重量%)、及び0.02gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(1phr)を2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW・cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を110°で5時間熱硬化させた。40

【0209】

機能化NCの合成：

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解する。混合物を230°で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を50

230で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0210】

実施例30

オキセタンメタクリレートマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトルテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0211】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(40wt%)、1gのOXMA(50wt%)、0.04gのジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(PC2506)(2phr)、0.014gのイソプロピルチオキサントン(ITX)(0.7phr)及び0.04gの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(Darocur 1173)(2phr)を2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を150で4時間熱硬化させた。

【0212】

機能化NCの合成:

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

【0213】

実施例31

イソシアネートマトリックス中のCuInS/ZnS-ペンタエリスリトルテトラキス(3-メルカプトブチレート)(KarenzMT(商標)PE1)NC

【0214】

0.2gの(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)(10重量%)、0.8gのKarenzMT(商標)PE1(40重量%)、1gのDesmodur N330(50重量%)及び0.002gのトリエチルアミン(0.1phr)を、2000rpmで2分間、コンディショニングミキサーで混合した。続いて、混合物を3mlのプラスチックピペットを用いてアルミニウムカップに入れ、120mW·cm²強度のUV線(UV-A線量)に60秒間曝露することにより光硬化させた。その後、試料を90で2時間熱硬化させた。赤色の発光半導体NC複合体が得られた。

【0215】

機能化NCの合成:

0.24gのCuI及び1.46gのIn(OAc)₃を50mlのKarenzMT(商標)PE1に溶解した。混合物を230で10分間加熱した。25mlのKarenzMT(商標)PE1中の1.7gのZnSt₂の混合物をコア溶液に加え、混合物を230で30分間加熱した。混合物を室温まで冷却した。赤色の反応性コロイド状半導体NC(CuInS/ZnS-KarenzMT(商標)PE1)が得られた。

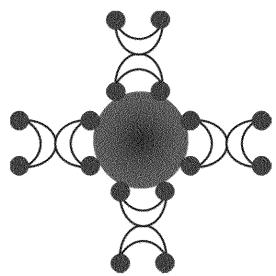
10

20

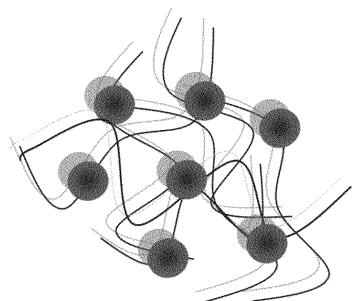
30

40

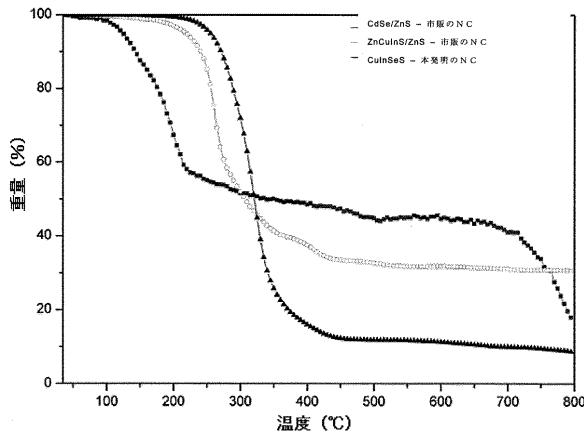
【図 1】



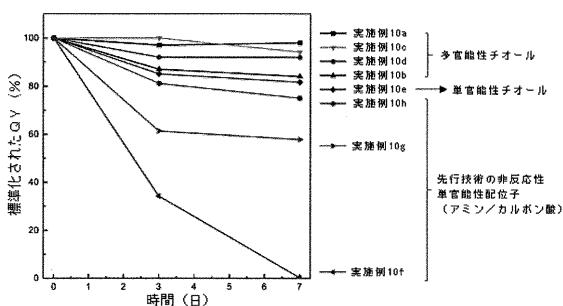
【図 2】



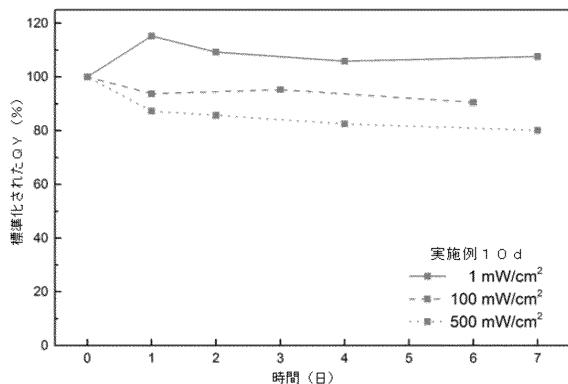
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/068235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/02 C09K11/56 C09K11/62 C09K11/88
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/231170 A1 (MASATO FUKUDOME [JP] ET AL) 25 September 2008 (2008-09-25) paragraph [0141] - paragraph [0146]; claims 1-21; figure 4; examples 1-3 -----	1-4,6-15
Y	US 2006/054863 A1 (DAI SHENG [US] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) paragraph [0086]; figures 1-2; example 1 -----	5
X	US 2010/006775 A1 (GIBSON CHARLES PHILLIP [US]) 14 January 2010 (2010-01-14) paragraph [0024]; claims 1-21; example VIII -----	1-4,6-15
Y	WO 2013/057702 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 25 April 2013 (2013-04-25) claim 2 -----	5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 October 2015

22/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/068235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008231170 A1	25-09-2008	JP 4653662 B2 TW 200531315 A US 2008231170 A1 WO 2005071039 A1	16-03-2011 16-09-2005 25-09-2008 04-08-2005
US 2006054863 A1	16-03-2006	NONE	
US 2010006775 A1	14-01-2010	NONE	
WO 2013057702 A1	25-04-2013	CN 103890134 A EP 2768925 A1 JP 2015505860 A KR 20140064996 A US 2014326949 A1 WO 2013057702 A1	25-06-2014 27-08-2014 26-02-2015 28-05-2014 06-11-2014 25-04-2013

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/62 (2006.01)	C 0 9 K 11/62	C P C
C 0 9 K 11/88 (2006.01)	C 0 9 K 11/88	C Q G

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(特許序注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71)出願人	514056229 ヘンケル アイピー アンド ホールディング ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 40589 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーセ 67
(74)代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74)代理人	100084146 弁理士 山崎 宏
(74)代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(74)代理人	100162710 弁理士 梶田 真理奈
(72)発明者	エリサベト・トレス・カノ スペイン、エ-08022バルセロナ、パセイグ・サント・ヘルバシ87番
(72)発明者	ファウアド・サルヒ スペイン、エ-08193バルセロナ、キャンパス・ユーエイビー・バリヤテラ、エウレカ・ビルディング、セカンド・フロア
(72)発明者	ヨーゼフ・レーンデルト・ミンナル オランダ、エヌエル-4328ゼーラント、ブルフ・ハームステーデ、ト・ラーゲ・ブルフ24番
(72)発明者	アルベルト・アルマルサ・マルティネス スペイン、エ-08027バルセロナ、カリエ/インドウストゥリア、ヌメロ360、セゴン・ブリメラ
(72)発明者	ミレイア・モレル・ベル スペイン、エ-17190サルト、フランセスク・マシア、ヌメロ49、ブリメラ、ブリメル
(72)発明者	カミーユ・マリー フランス、エフ-14390カブル、アブニュ・ドゥ・ラ・ディヴェット4番
(72)発明者	パス・カレラス スペイン、エ-08029バルセロナ、アベニダ・サリア28番、ブイテ・クアルト
F ターム(参考)	4H001 CC13 XA16 XA29 XA30 XA34 XA49 YA29 4J011 AC04 CC10 DB22 QA12 QA39 QB20 QB24 QB25 QB28 SA14 SA16 WA01 WA10