

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月31日(31.01.2019)



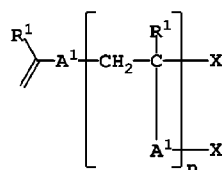
(10) 国際公開番号

WO 2019/022151 A1

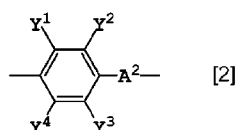
- (51) 国際特許分類:
C08L 25/18 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08F 112/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027933
- (22) 国際出願日: 2018年7月25日(25.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-143670 2017年7月25日(25.07.2017) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小島 圭介 (KOJIMA, Keisuke);
〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL FINE PARTICLE COMPOSITE BODY

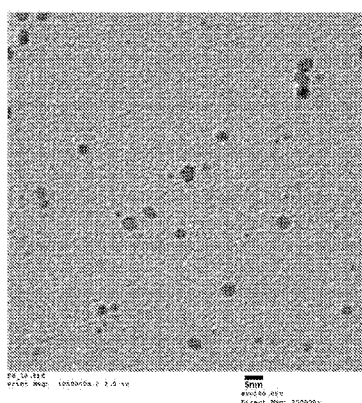
(54) 発明の名称: 金属微粒子複合体の製造方法



[1]



[図3]



(57) Abstract: [Problem] To provide a more efficient production method for the mass production of a metal fine particle composite body. [Solution] A method for producing a metal fine particle composite body, which is characterized by comprising: a step for preparing a hyperbranched polymer, which is represented by formula (4) and has an ammonium group at an end, in a reaction system; and a step for adding a metal salt into the reaction system in the presence of a reducing agent, or a step for directly adding metal fine particles into the reaction system

[続葉有]



WO 2019/022151 A1

KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

after the preparation step. (In the formula, R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group; each one of R^2 to R^4 represents a hydrogen atom, an optionally substituted alkylene group, an aryl alkyl group or the like; or alternatively, two moieties among the R^2 to R^4 moieties may combine with each other to form an alkylene group, or the R^2 to R^4 moieties may combine with each other to form a ring together with nitrogen atoms to which the R^2 to R^4 moieties are bonded; X^- represents a negative ion; n represents an integer of from 5 to 100,000; and A^1 represents a structure represented by formula (2) (wherein A^2 represents an alkylene group; and each one of Y^1 to Y^4 represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group or the like).)

(57) 要約：【課題】金属微粒子複合体の大量生産に向けて、より効率的な製造方法を提供すること。【解決手段】金属微粒子複合体の製造方法であって、式〔4〕【化1】〔式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 乃至 R^4 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はアリールアルキル基等を表すか、 R^2 乃至 R^4 のうちの2つの基が一緒になってアルキレン基を表すか、 R^2 乃至 R^4 は結合する窒素原子と一緒に環を形成してもよく、 X^- は陰イオンを表し、 n は5乃至100,000の整数を表し、 A^1 は式〔2〕で表される構造を表す。〕【化2】（式中、 A^2 はアルキレン基を表し、 Y^1 乃至 Y^4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基等を表す。）〕で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程、前記調製工程に続いて、当該反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程、あるいは、反応系内に金属微粒子を直接添加する工程、を含むことを特徴とする、製造方法。

明 細 書

発明の名称：金属微粒子複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体を効率的に製造するための製造方法に関する。

背景技術

[0002] 無電解めっき材料などとして有用な、アンモニウム基を分子末端に有するある種のハイパーブランチポリマーと金属微粒子との複合体（以下、金属微粒子複合体という）が知られている。この末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーは、例えば分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーにアミン化合物を反応させることによって得ることができる（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2008/029688号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来、金属微粒子複合体の製造過程において、アンモニウム塩（末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマー）の生成を一旦確認するべく、これをろ過・単離する工程が含まれていたが、その際のろ過性が悪い場合があり、それにより、金属微粒子複合体自体の製造に時間を要するという問題があった。このため、金属微粒子複合体の大量生産に向けて、より効率的な製造方法が求められている。

課題を解決するための手段

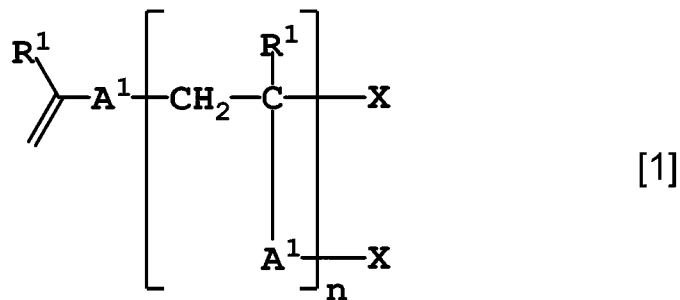
[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ハロゲン基を末端に有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物とを反応させてアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーを得た後、反応

液を精製することなく、ここに金属微粒子を直接添加して金属微粒子複合体を得たところ、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーを単離した後、これと金属微粒子との反応により複合体を得た場合と、例えば金無電解めっき下地剤として使用した場合の触媒活性などにおいて、同等の品質を有する金属微粒子複合体が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち本発明は、第 1 観点として、金属微粒子複合体の製造方法であって、

式 [1] :

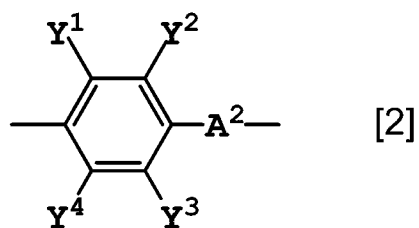
[化1]



{式 [1] 中、X はハロゲン原子を表し、R¹ は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、A¹ は

式 [2] :

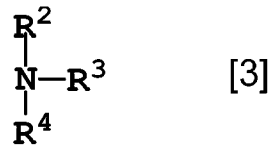
[化2]



(式中、A² はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 30 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。Y¹ 乃至 Y⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。) で表される構造を表し、n は繰り返

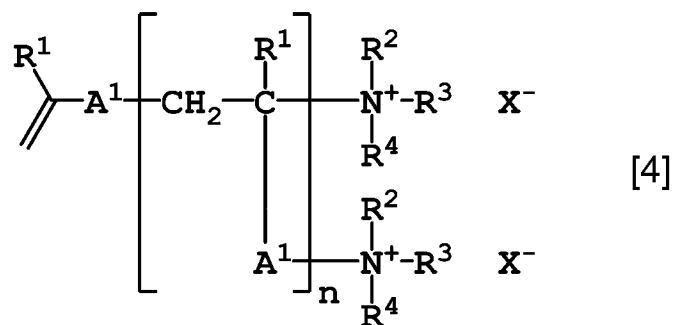
し単位構造の数であって2でないし100, 000の整数を表す。} で表される末端にハロゲン基を有するハイパーブランチポリマーを、式 [3]

[化3]



{ R^2 乃至 R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキル基、炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基、又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^5$ (式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 m は2乃至100の任意の整数を表す。)を表す。上記アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、 R^2 乃至 R^4 のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又は R^2 乃至 R^4 はそれらが結合する窒素原子と一緒になって環を形成してもよい。} で表されるアミン化合物と反応させて、式 [4]

[化4]



(R^1 、 R^2 乃至 R^4 、 A^1 及び n は前記と同じ意味を表し、 X^- はハロゲン原子の陰イオンを表す。) で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程、
前記調製工程に続いて、
当該反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程、あるいは、
当該反応系内に金属微粒子を直接添加する工程、
を含むことを特徴とする、金属微粒子複合体の製造方法に関する。

第2観点として、前記反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程を含む、第1観点到記載の金属微粒子複合体の製造方法に関する。

第3観点として、前記還元剤としてアルコール溶媒を用いることを特徴とする、第1観点または第2観点到記載の金属微粒子複合体の製造方法に関する。

第4観点として、第1観点乃至第3観点のいずれかに記載の金属微粒子複合体の製造方法を用いて得られる金属微粒子複合体に関する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、特定のハイパーブランチポリマーと金属微粒子との金属微粒子複合体の効率的な製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、製造例1で製造した塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ HP S-CI ）の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、実施例1で製造したアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーとPd粒子の複合体（ $\text{Pd [HP S-N(Me)}_2\text{Oct CI]}$ ）のTEM画像を示す図である（スケールバー：20nm）。

[図3]図3は、実施例1で製造したアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーとPd粒子の複合体（ $\text{Pd [HP S-N(Me)}_2\text{Oct CI]}$ ）のTEM画像を示す図である（スケールバー：5nm）。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明において「金属微粒子複合体」とは、式[4]で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーの末端のアンモニウム基の作用により、金属微粒子に接触又は近接した状態で両者が共存し、粒子状の形態を為すものをいう。言い換えると、「金属微粒子複合体」は、前記ハイパーブランチポリマーのアンモニウム基が金属微粒子に付着又は配位した構造を有する複合体であると表現される。

従って、本発明における「金属微粒子複合体」には、上述のように金属微粒子と末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーが結合して

一つの複合体を形成しているものだけでなく、金属微粒子と前記ハイパーブランチポリマーが結合部分を形成することなく、夫々独立して存在している態様も包含する。

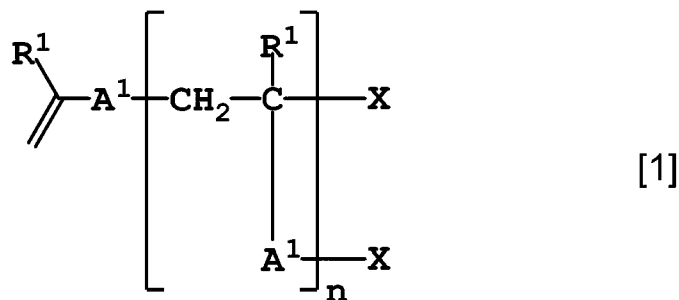
以下、本発明について詳細に説明する。

[0010] 本発明の製造方法は、式〔1〕で表される末端にハロゲン基を有するハイパーブランチポリマーを、式〔3〕で表されるアミン化合物と反応させて式〔4〕で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程と、前記調製工程に続いて、当該反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程とを含むか、あるいは、前記調製工程に続いて、当該反応系内に金属微粒子を直接添加する工程とを含む。

[0011] 〔式〔4〕で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程〕

本工程にて使用する、末端にハロゲン基を有するハイパーブランチポリマーは下記式〔1〕で表されるポリマーである。

[化5]



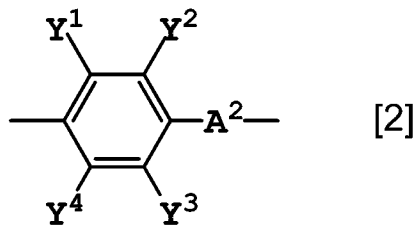
前記式〔1〕中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。

また X はハロゲン原子を表し、 n は繰り返し単位構造の数であって、2ないし100,000の整数を表す。

上記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0012] 上記式〔1〕中、 A^1 は下記式〔2〕で表される構造を表す。

[化6]

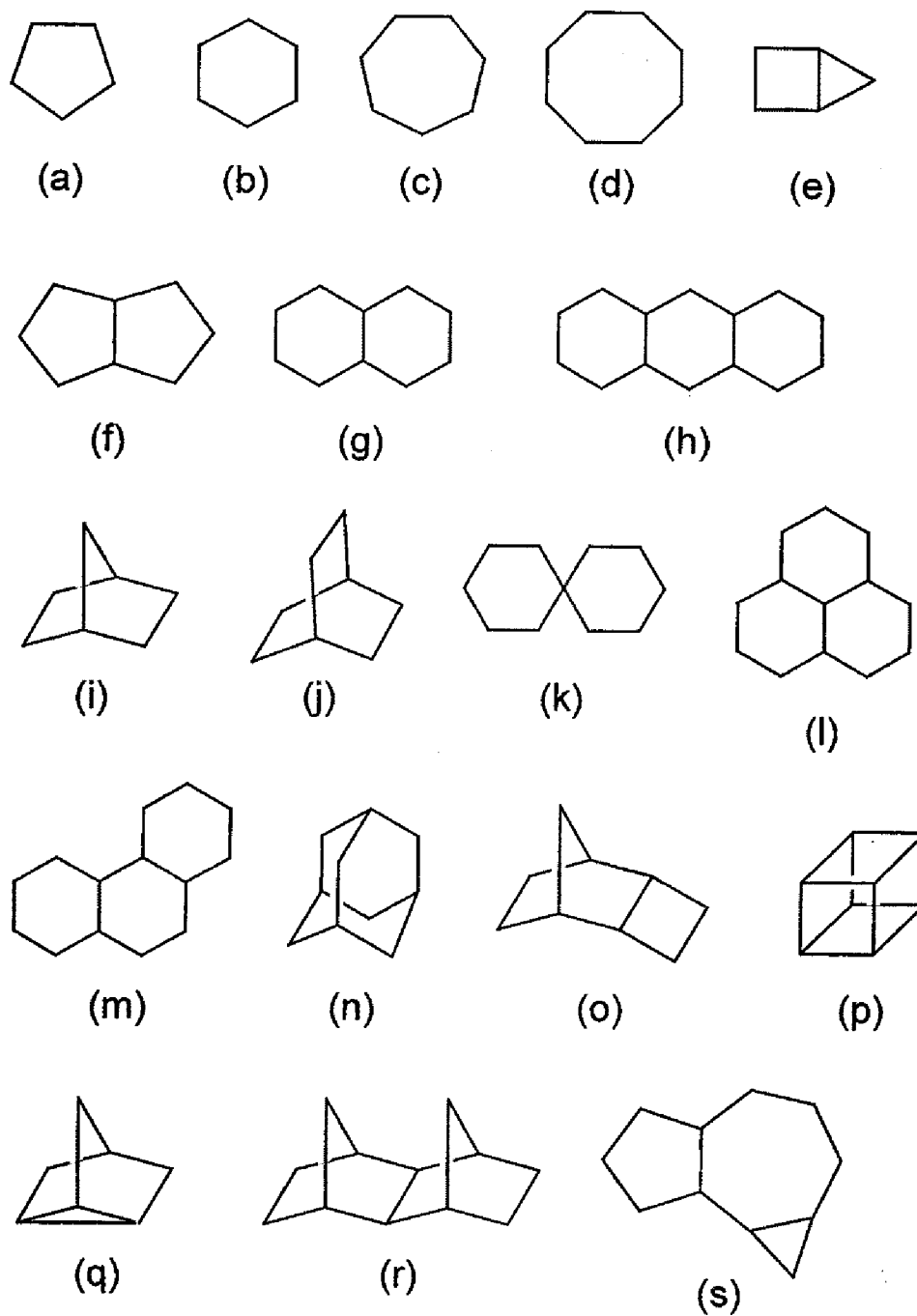


上記式〔2〕中、A²はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。

Y¹乃至Y⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原子数1乃至20のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。

[0013] 上記A²のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、2-メチルプロピレン基等の枝分かれ状アルキレン基が挙げられる。また環状アルキレン基としては、炭素原子数3乃至30の単環式、多環式及び架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数4以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。例えば、下記に脂環式脂肪族基のうち、脂環式部分の構造例（a）乃至（s）を示す。

[化7]

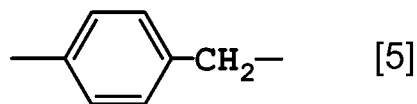


[0014] また上記式 [2] 中の Y^1 乃至 Y^4 の炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ペンチルオキシ基、シク

ロヘキシルオキシ基等が挙げられる。Y¹乃至Y⁴としては、水素原子又は炭素原子数1乃至20のアルキル基が好ましい。

[0015] なお、前記A¹は下記式〔5〕で表される構造であることが好ましい。

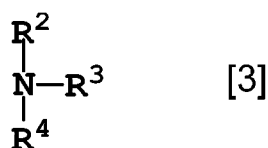
[化8]



[0016] 本発明で用いる上記式〔1〕で表される、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーは、国際公開第2008/029688号パンフレットの記載に従い、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーより製造することができる。該ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーは、市販品を用いることができ、日産化学工業（株）製のハイパーテック（登録商標）HPS-200等を好適に使用可能である。

[0017] また、本工程にて使用する、アミン化合物は下記式〔3〕で表されるアミン化合物である。

[化9]



前記式〔3〕中、R²乃至R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキル基、炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基、又は-(CH₂CH₂O)_mR⁵（式中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、mは2乃至100の任意の整数を表す。）を表す。

上記アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、R²乃至R⁴のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR²乃至R⁴はそれらが結合する窒素原

子と一緒になって環を形成してもよい。

[0018] 上記 R^2 乃至 R^4 における炭素原子数 1 乃至 20 の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基等が挙げられる。例えば、本発明の製造方法により得られた金属微粒子複合体を無電解めっきの下地剤として使用する場合、該下地剤が無電解めっき液に溶出しにくい点で、炭素原子数 8 以上の基が好ましく、特に n -オクチル基が好ましい。

枝分かれ状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

環状のアルキル基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環構造を有する基等が挙げられる。

また R^2 乃至 R^4 における炭素原子数 7 乃至 20 のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

さらに、 R^2 乃至 R^4 のうちの 2 つの基が一緒になった直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ヘキシレン基等が挙げられる。枝分かれ状のアルキレン基としては、メチルエチレン基（プロピレン基）、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基等が挙げられる。

環状のアルキレン基としては、炭素原子数 3 乃至 30 の単環式、多環式、架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数 4 以上のモノシクロ、ビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。これらアルキレン基は基中に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよい。

そして、式 [3] で表される構造において、 R^2 乃至 R^4 がそれらと結合す

る窒素原子と一緒に形成する環は、環中に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよく、例えばピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、ビピリジル環等が挙げられる。

[0019] これら R^2 乃至 R^4 の組合せとしては、例えば、[メチル基、メチル基、メチル基]、[メチル基、メチル基、エチル基]、[メチル基、メチル基、 n -ブチル基]、[メチル基、メチル基、 n -ヘキシル基]、[メチル基、メチル基、 n -オクチル基]、[メチル基、メチル基、 n -デシル基]、[メチル基、メチル基、 n -ドデシル基]、[メチル基、メチル基、 n -テトラデシル基]、[メチル基、メチル基、 n -ヘキサデシル基]、[メチル基、メチル基、 n -オクタデシル基]、[エチル基、エチル基、エチル基]、[n -ブチル基、 n -ブチル基、 n -ブチル基]、[n -ヘキシル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘキシル基]、[n -オクチル基、 n -オクチル基、 n -オクチル基]等が挙げられ、中でも[メチル基、メチル基、 n -オクチル基]、[n -オクチル基、 n -オクチル基、 n -オクチル基]の組合せが好ましい。

[0020] 本工程で利用できるアミン化合物は、第一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、 n -ペンチルアミン、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、 n -ウンデシルアミン、 n -ドデシルアミン、 n -トリデシルアミン、 n -テトラデシルアミン、 n -ペンタデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、 n -ヘプタデシルアミン、 n -オクタデシルアミン、 n -ノナデシルアミン、 n -エイコシルアミン等の脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ベンジルアミン、フェネチルアミン等のアラルキルアミン；アニリン、*p*- n -ブチルアニリン、*p*-*tert*-ブチルアニリン、*p*- n -オクチルアニリン、*p*- n -デシルアニリン、*p*- n -ドデシルアニリン、*p*- n -テトラデシルアニリンなどのアニリン類、1-ナフチルアミ

ン、2-ナフチルアミンなどのナフチルアミン類、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンなどのアミノアントラセン類、1-アミノアントラキノンなどのアミノアントラキノン類、4-アミノビフェニル、2-アミノビフェニルなどのアミノビフェニル類、2-アミノフルオレン、1-アミノ-9-フルオレノン、4-アミノ-9-フルオレノンなどのアミノフルオレン類、5-アミノインダンなどのアミノインダン類、5-アミノイソキノリンなどのアミノイソキノリン類、9-アミノフェナントレンなどのアミノフェナントレン類等の芳香族アミンが挙げられる。更に、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,2-エチレンジアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,3-プロピレンジアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,4-ブチレンジアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,5-ペンタメチレンジアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,6-ヘキサメチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N-(2-メトキシエチル)アミン、N-(2-エトキシエチル)アミン等のアミン化合物が挙げられる。

[0021] 第二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、エチルメチルアミン、メチル-n-プロピルアミン、メチル-n-ブチルアミン、メチル-n-ペンチルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチル-n-ブチルアミン、エチル-n-ペンチルアミン、メチル-n-オクチルアミン、メチル-n-デシルアミン、メチル-n-ドデシルアミン、メチル-n-テトラデシルアミン、メチル-n-ヘキサデシルアミン、メチル-n-オクタデシルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチル-n-オクチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ドデシルアミン、ジ-n-ヘキサデシルアミン、ジ-n-オクタデシルアミン等の脂肪族アミン；ジシクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ジベンジルアミン等のアラ

ルキルアミン；ジフェニルアミン等の芳香族アミン；フタルイミド、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾール等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。更に、ビス（２－ヒドロキシエチル）アミン、ビス（３－ヒドロキシプロピル）アミン、ビス（２－エトキシエチル）アミン、ビス（２－プロポキシエチル）アミン等が挙げられる。

[0022] 第三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーｎ－プロピルアミン、トリーｎ－ブチルアミン、トリーｎ－ペンチルアミン、トリーｎ－ヘキシルアミン、トリーｎ－オクチルアミン、トリーｎ－ドデシルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルーｎ－ブチルアミン、ジメチルーｎ－ヘキシルアミン、ジメチルーｎ－オクチルアミン、ジメチルーｎ－デデシルアミン、ジエチルーｎ－デシルアミン、ジメチルーｎ－ドデシルアミン、ジメチルーｎ－テトラデシルアミン、ジメチルーｎ－ヘキサデシルアミン、ジメチルーｎ－オクタデシルアミン、ジメチルーｎ－エイコシルアミン等の脂肪族アミン；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、１－メチルイミダゾール、４，４’－ビピリジル、４－メチルー４，４’－ビピリジル等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。

[0023] 本工程で使用されるアミン化合物の使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子１モルに対して０．１～２０モル当量、好ましくは０．５～１０モル当量、より好ましくは１～５モル当量であればよい。

[0024] ＜アミン化合物との反応＞

分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物との反応は、水又は有機溶媒中で、塩基の存在下又は非存在下で行なうことができる。使用する溶媒は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物を溶解可能なものが好ましい。

本反応で使用できる溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであればよくメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N－ジメチルアセトアミ

ド (DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等のアミド類、ジメチルスルホキシド (DMSO) が使用できる。これらの溶媒は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーの質量に対して0.2~1,000倍質量、好ましくは1~500倍質量、より好ましくは5~100倍質量、最も好ましくは5~50倍質量の溶媒を使用することが好ましい。

[0025] この反応では反応開始前に反応系内の酸素を十分に除去することが好ましく、窒素、アルゴン等の不活性気体で系内を置換するとよい。反応条件としては、反応時間は0.01~100時間、反応温度は0~300℃から、適宜選択される。好ましくは反応時間が0.1~72時間で、反応温度が20~150℃である。

[0026] アミン化合物として第三級アミンを用い、これと分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとを反応させた場合、式[4]で表されるハイパーブランチポリマー（前述の定義において、 R^2 乃至 R^4 のいずれもが水素原子以外の基を表すところのポリマー）を得ることができる。

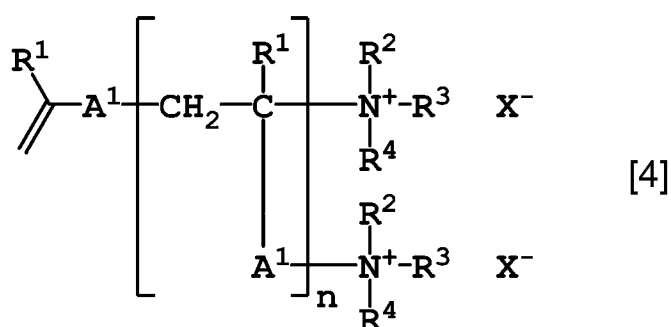
またアミン化合物として第一級アミン又は第二級アミン化合物を用い、塩基の非存在下で分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーを反応させた場合、それぞれに対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン（第二級アミノ基： $-NHR$ ）及び第三級アミン（第三級アミノ基： $-NRR'$ ）がプロトン化されたアンモニウム基末端（ $-N^+H_2R$ 、 $-N^+HRR'$ ）のハイパーブランチポリマーが得られる。また、塩基を用いて反応を行った場合においても、有機溶媒中で塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の酸の水溶液と混合することにより、対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。

[0027] 前記末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量

M_wが1,000～5,000,000であり、好ましくは1,000～500,000であり、より好ましくは2,000～200,000であり、最も好ましくは3,000～100,000である。また、分散度M_w（重量平均分子量）／M_n（数平均分子量）としては1.0～7.0であり、好ましくは1.1～6.0であり、より好ましくは1.2～5.0である。

[0028] このようなアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーは、具体的には下記式〔4〕で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

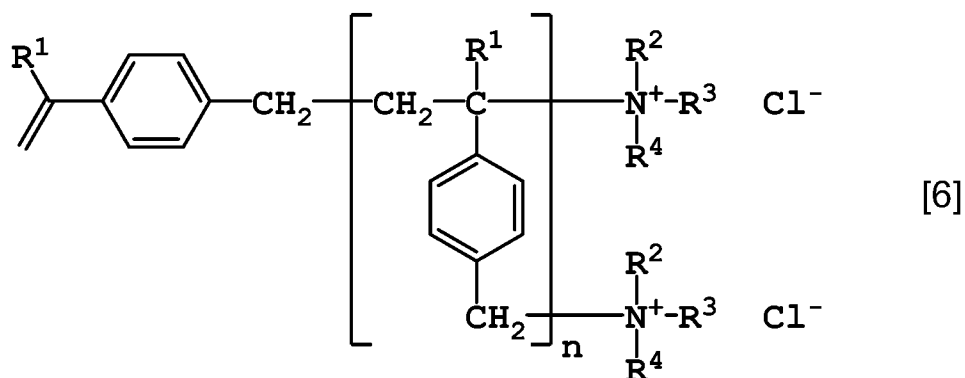
[化10]



前記式〔4〕中、R¹、R²乃至R⁴、A¹及びnは上記と同じ意味を表し、X⁻はハロゲン原子の陰イオン（ハロゲン化物イオン）を表す。

[0029] 好ましくは、このようなアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーとしては、前記A¹が上記式〔5〕で表される構造であり、X⁻が塩化物イオンである、下記式〔6〕で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[化11]



前記式〔6〕中、 R^1 、 R^2 乃至 R^4 及び n は上記と同じ意味を表す。

[0030] 〔反応系内に還元剤の存在下で金属塩を添加する工程、あるいは、当該反応系内に金属微粒子を直接添加する工程〕

本工程は、先の式〔4〕で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程に引き続いて実施され、反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加するか、或いは、金属微粒子を直接添加することにより、実施される。

すなわち本発明の製造方法は、上記末端にハロゲン基を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物との反応により、上記式〔4〕で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマー（以下、単にハイパーブランチポリマーとも称する）を得た後、当該ハイパーブランチポリマーを反応系から単離することなく、該ハイパーブランチポリマー含む反応系（反応液）に、金属微粒子複合体を構成する金属微粒子源（金属塩又は金属微粒子）を添加することを特徴とするものである。

なお後述するように、系内に還元剤の存在下で金属塩を添加した場合、系内で金属塩から生じた金属イオンが還元剤の作用により還元されてハイパーブランチポリマーと金属微粒子との金属微粒子複合体の形態にて金属微粒子が得られることとなる。また還元剤を添加するかわりに、紫外線を照射するなどして、金属イオンの還元を行い、金属微粒子複合体を得ることもできる。

[0031] 上記アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーを含有する反応系（反応液）への上記金属塩又は上記金属微粒子の添加量は、上記アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー100質量部に対して（金属量に換算して）5～200質量部となる量が好ましい。金属塩（金属量換算）及び金属微粒子の添加量が5質量部未満であると、金属微粒子複合体における有機物含有量が多くなり、物性等に不具合が生じやすくなる。200質量部を超えると、上記金属微粒子（金属塩の場合は還元後の形態）の分散性が不十分である。より好ましくは、10～100質量部であ

る。なお実際には、原料である末端にハロゲン基を有するハイパーブランチポリマーの使用量より換算した値を、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーの使用量として扱うことができる。

[0032] また、前記金属微粒子の平均粒径は1～100nmが好ましい。なお、上記の「金属微粒子の平均粒径」とは、反応系内に直接添加する場合の金属微粒子の平均粒径、並びに、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子との金属微粒子複合体の形態（複合体により安定化される形態）における金属微粒子の平均粒径の双方を言及する。

上記の平均粒径が1～100nmが好ましい理由としては、該金属微粒子の平均粒径が100nmを超えると、表面積が減少し触媒活性が低下するためである。平均粒径としては、75nm以下が更に好ましく、1～30nmが特に好ましい。

[0033] 本工程に使用する金属塩及び金属微粒子としては特に限定されず、これらの金属種としては鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、スズ（Sn）、白金（Pt）及び金（Au）が挙げられ、これらの金属の1種類でもよいし2種以上の併用、また合金でも構わない。中でも好ましい金属種としてはパラジウムが挙げられる。

[0034] 前記金属塩（後述の金属微粒子の製造にも用いられる）としては、塩化金酸、硝酸銀、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化スズ、塩化第一白金、塩化白金酸、 $Pt(dba)_2$ [dba=ジベンジリデンアセトン]、 $Pt(cod)_2$ [cod=1, 5-シクロオクタジエン]、 $Pt(CH_3)_2(cod)$ 、塩化パラジウム、酢酸パラジウム ($Pd(OC(=O)CH_3)_2$)、硝酸パラジウム、 $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ 、 $Pd(dba)_2$ 、塩化ロジウム、酢酸ロジウム、塩化ルテニウム、酢酸ルテニウム、 $Ru(cod)(cot)$ [cot=シクロオクタトリエン]、塩化イリジウム、酢酸イリジウム、 $Ni(cod)_2$ 等が挙げられる。

[0035] 前記金属微粒子は、例えば先に挙げた金属塩の水溶液を高圧水銀灯により

光照射する方法や、該水溶液に還元作用を有する化合物（所謂還元剤）を添加する方法等により、金属イオンを還元することによって得られる。

金属微粒子の製造に使用される還元剤としては、特に限定されるものではなく、種々の還元剤を用いることができ、使用する金属種等により還元剤を選択することが好ましい。用いることができる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素金属塩；水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムセシウム、水素化アルミニウムベリリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウム等の水素化アルミニウム塩；ヒドラジン化合物；クエン酸及びその塩；コハク酸及びその塩；アスコルビン酸及びその塩；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン〔T M E D A〕、エチレンジアミン四酢酸〔E D T A〕等の第三級アミン類；ヒドロキシルアミン；トリ－*n*－プロピルホスフィン、トリ－*n*－ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリエトキシホスフィン、1，2－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン〔D P P E〕、1，3－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン〔D P P P〕、1，1’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〔D P P F〕、2，2’－ビス（ジフェニルホスフィノ）－1，1’－ビナフチル〔B I N A P〕等のホスフィン類などが挙げられる。

また、金属微粒子として、前記金属種に挙げた金属の酸化物を用いてもよい。

[0036] <直接還元方法による金属微粒子複合体の形成>

本発明の製造方法において、末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマ（以下、ハイパーブランチポリマー）と金属微粒子との金属微粒子複合体は、前述したように、ハイパーブランチポリマーを調製した反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程により、系内で金属塩から生

じた金属イオンが還元剤の作用により還元されて、当該金属微粒子複合体が形成される。本工程は、金属イオンを反応系内で直接還元することから「直接還元方法」とも称される。

[0037] より詳細には、ハイパーブランチポリマーを含有する反応系に、前記に挙げた還元剤、好適にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類（アルコール溶媒）の存在下で、金属イオン源となる上記金属塩と、そして所望により溶媒を添加し、前記還元剤（第一級又は第二級アルコール類）で金属イオンを還元させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

なお、先の〔式〔4〕で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程〕において、溶媒としてメタノール、エタノール、イソプロパノール等の第一級又は第二級アルコールを用いた場合、これらをそのまま本工程における還元剤としてみなすことができ、またその場合においても、本工程において改めて還元剤を添加してもよい。

使用する溶媒としては、金属イオン（金属イオン源）とハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類、環状エーテル類が挙げられ、より好ましくは、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

還元反応の温度は、通常0℃～溶媒の沸点の範囲を使用することができ、

好ましくは、室温（およそ25℃）～60℃の範囲である。

[0038] 上記以外の直接還元方法としては、ハイパーブランチポリマーを含有する反応系に、金属イオン源、そして所望により溶媒を添加し、水素ガス雰囲気下で反応させることによって、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や、ヘキサカルボニルクロム $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 、ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、オクタカルボニルジコバルト $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、テトラカルボニルニッケル $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等の金属カルボニル錯体が使用できる。また金属オレフィン錯体や金属ホスフィン錯体、金属窒素錯体等の0価の金属錯体も使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオン（金属イオン源）とハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、プロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

金属イオン源とハイパーブランチポリマーを混合する温度は、通常0℃～溶媒の沸点の範囲を使用することができる。

[0039] また、更に別の直接還元方法として、ハイパーブランチポリマーを含有する反応系に、金属イオン源と、そして所望により溶媒を添加し、熱分解反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や金属カルボニル錯体やその他の0価の金属錯体、酸化銀等の金属酸化物が使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオン（金属イオン源）とハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール

ル、エチレングリコール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくはトルエンが挙げられる。

金属イオン源とハイパーブランチポリマーを混合する温度は、通常0℃～溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは溶媒の沸点近傍、例えばトルエンの場合は110℃（加熱還流）である。

[0040] ＜配位子交換法による金属微粒子複合体の形成＞

上記の直接還元方法に替えて、反応系内に金属微粒子を直接添加することにより、金属微粒子複合体を形成することもできる。

本方法は、詳細には、低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子を合成した後に、ハイパーブランチポリマーにより配位子を交換することにより、複合体が形成される。

配位子交換法において、原料となる低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子は、Journal of Organometallic Chemistry 1996, 520, 143-162等に記載の方法で合成することができる。得られた金属微粒子の反応混合溶液と、ハイパーブランチポリマーを含有する反応系とを混合し、室温（およそ25℃）又は加熱攪拌することにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

使用する溶媒としては、金属微粒子とハイパーブランチポリマーとを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの

溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

金属微粒子の反応混合液と、ハイパーブランチポリマーを含有する反応系を混合する温度は、通常0℃～溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温（およそ25℃）～60℃の範囲である。

なお、配位子交換法において、アミン系分散剤（低級アンモニウム配位子）以外にホスフィン系分散剤（ホスフィン配位子）を用いることによっても、あらかじめ金属微粒子をある程度安定化することができる。

[0041] こうして得られるハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体は、再沈殿等の精製処理を経て、粉末などの固形物の形態とすることができる。

実施例

[0042] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

(1) GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

カラム：昭和電工（株）製 Shodex（登録商標） KF-804L
+ KF-803L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV（254nm）、RI

(2) ¹H NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-L400

溶媒：CDCl₃

内部標準：テトラメチルシラン（0.00ppm）

(3) ICP発光分析（誘導結合プラズマ発光分析）

装置：（株）島津製作所製 ICPM-8500

(4) TEM（透過型電子顕微鏡）画像

装置：（株）日立ハイテクノロジーズ製 H-8000

[0043] また使用した略号は以下のとおりである。

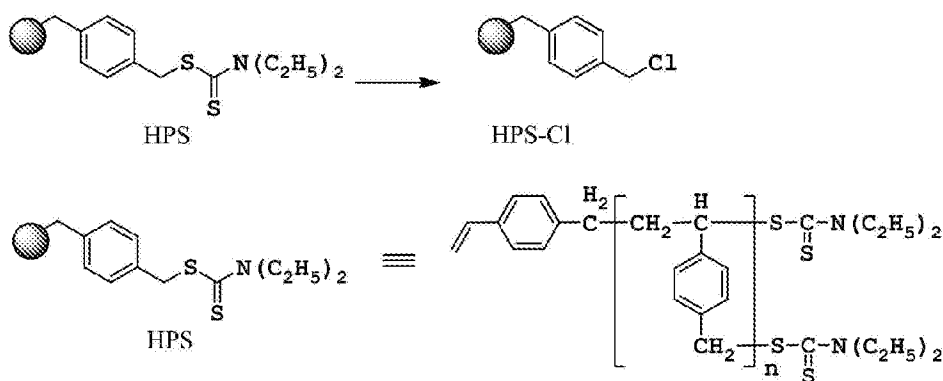
HPS：ハイパーブランチポリスチレン〔日産化学工業（株）製 ハイパーテック（登録商標）HPS-200〕

IPA：2-プロパノール

IPe：ジイソプロピルエーテル

[0044] [製造例1] HPS-Clの製造

[化12]



500 mLの反応フラスコに、塩化スルフリル〔キシダ化学（株）製〕27 g 及びクロロホルム50 gを仕込み、攪拌して均一に溶解させた。この溶液を窒素気流下0℃まで冷却した。

別の300 mLの反応フラスコに、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーHPS 15 g 及びクロロホルム150 gを仕込み、窒素気流下均一になるまで攪拌した。

前述の0℃に冷却されている塩化スルフリル／クロロホルム溶液中に、窒素気流下、HPS／クロロホルム溶液が仕込まれた前記300 mLの反応フラスコから、送液ポンプを用いて、該溶液を反応液の温度が-5～5℃となるように60分間かけて加えた。添加終了後、反応液の温度を-5～5℃に保持しながら6時間攪拌した。

さらにこの反応液へ、シクロヘキセン〔東京化成工業（株）製〕16 gをクロロホルム50 gに溶かした溶液を、反応液の温度が-5～5℃となるように加えた。添加終了後、この反応液をIPA 1, 200 gに添加してポリ

マーを沈殿させた。この沈殿をろ取して得られた白色粉末をクロロホルム 100 g に溶解し、これを IPA 500 g に添加してポリマーを再沈殿させた。この沈殿物を減圧ろ過し、真空乾燥して、塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-Cl) 8.5 g を白色粉末として得た (収率 99%)。

得られた HPS-Cl の ^1H NMR スペクトルを図 1 に示す。ジチオカルバメート基由来のピーク (4.0 ppm、3.7 ppm) が消失していることから、得られた HPS-Cl は、HPS 分子末端のジチオカルバメート基がほぼ全て塩素原子に置換されていることが明らかとなった。また、得られた HPS-Cl の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 14,000、分散度 M_w/M_n は 2.9 であった。

[0045] [実施例 1]

反応フラスコに、製造例 1 で製造した HPS-Cl (763 mg) 及びクロロホルム (2.5 g) を仕込み、均一になるまで攪拌した。この溶液へ、別途容器に調製した N, N-ジメチルオクチルアミン (825 mg) のクロロホルム (1.25 g) 溶液を添加した後、前記容器内をクロロホルム (1.25 g) を使用して、前記 HPS-Cl 含有溶液に洗い込んだ。さらに、エタノール (1.25 g) を加え、この混合物を窒素雰囲気下 60°C で 8 時間加熱攪拌した。得られた溶液を室温まで冷却した (溶液 A)。

[0046] あらかじめ、別途容器に酢酸パラジウム (1.43 g) をクロロホルム (8.45 g) に溶解した溶液を調製し、これを先に調製した溶液 A に加え、前記容器内をクロロホルム (800 mg) を使用して、前記溶液 A に洗い込んだ。この溶液を、窒素雰囲気下、50°C で 6 時間加熱攪拌した後、室温まで冷却した (溶液 B)。

[0047] IPE (185.7 g) / ヘキサン (18.6 g) 混合溶液に溶液 B を流し入れ、再沈精製した。析出した黒色粉末をろ別し、該粉末を 50°C で真空乾燥して、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーと Pd 粒子の複合体 (Pd [HPS-N(Me)₂OctCl]) 1.27 g を

黒色粉末として得た。

I C P 発光分析の結果から、得られた $\text{Pd} [\text{HPS}-\text{N}(\text{Me})_2\text{OctCl}]$ の Pd 含有量は 42.6 質量%であった。

また得られた複合体の TEM 画像を図 2、並びに図 3（図 2 の拡大図）に示す。TEM 観察により、得られた複合体により安定化される金属微粒子の粒子径は 2～5 nm であり、これは、アンモニウム塩（末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマー）を単離後に金属微粒子との反応により得た従来製法の複合体と、同程度の大きさであった。

[0048] [参考例 1] 無電解ニッケルめっき液の調製

2 L のビーカーに、カニゼン（登録商標）ブルーシューマー [日本カニゼン（株）製] 40 mL を仕込み、さらに純水を加えて溶液の総量を 200 mL とした。この溶液を攪拌し無電解ニッケルめっき液とした。

[0049] [参考例 2：無電解めっき下地剤としての使用]

実施例 1 で得られたアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーと Pd 粒子の複合体 ($\text{Pd} [\text{HPS}-\text{N}(\text{Me})_2\text{OctCl}]$) (100 mg) を 1-プロピルアルコール (10 g) に溶解し、無電解めっき下地剤を得た。得られた無電解めっき下地剤を PET フィルム（東洋紡 コスモシャイン A-400）上にバーコートで塗布した。これを 80℃ で乾燥し、PET フィルムの片面に下地層を具備した PET フィルムを得た。

この PET フィルムを、90℃ に加熱した参考例 1 で調製した無電解ニッケルめっき液中に 2 分間浸漬した。取り出した PET フィルムを目視にて観察したところ、下地剤（触媒）塗布面にニッケルめっき層が得られたことを確認した。

[0050] 以上の通り、本発明の製造方法にて得られた金属微粒子複合体は、TEM 観察により、およそ 2～5 nm 程度の粒子径を有していた。また本発明の製造方法にて得られた金属微粒子複合体は、アンモニウム塩を単離後に金属微粒子との反応により得た従来製法の複合体を用いた場合と同様に、無電解めっき下地剤の材料として用いた場合にめっき層を得ることができ、従来製法

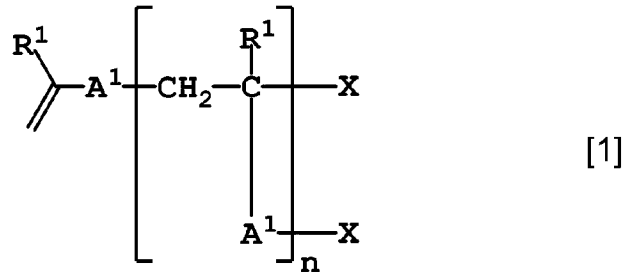
による複合体と同等の触媒活性を有することが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 金属微粒子複合体の製造方法であって、

式 [1] :

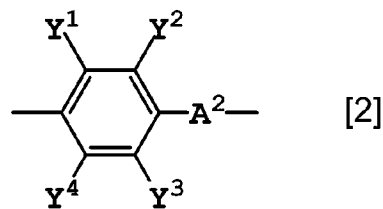
[化1]



{式 [1] 中、Xはハロゲン原子を表し、R¹は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、A¹は

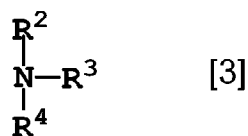
式 [2] :

[化2]



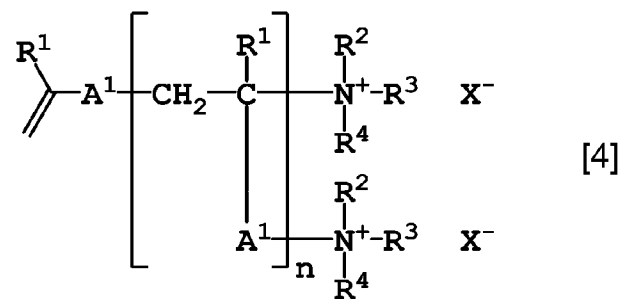
(式中、A²はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。Y¹乃至Y⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原子数1乃至20のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。)で表される構造を表し、nは繰り返し単位構造の数であって2ないし100,000の整数を表す。}で表される末端にハロゲン基を有するハイパーブランチポリマーを、式 [3]

[化3]



{ R^2 乃至 R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキル基、炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基、又は $-(CH_2CH_2O)_mR^5$ （式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 m は2乃至100の任意の整数を表す。）を表す。上記アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、 R^2 乃至 R^4 のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又は R^2 乃至 R^4 はそれらが結合する窒素原子と一緒になって環を形成してもよい。} で表されるアミン化合物と反応させて、式〔4〕

〔化4〕



（ R^1 、 R^2 乃至 R^4 、 A^1 及び n は前記と同じ意味を表し、 X^- はハロゲン原子の陰イオンを表す。）で表される末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを反応系内で調製する工程、前記調製工程に続いて、当該反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程、あるいは、当該反応系内に金属微粒子を直接添加する工程、を含むことを特徴とする、金属微粒子複合体の製造方法。

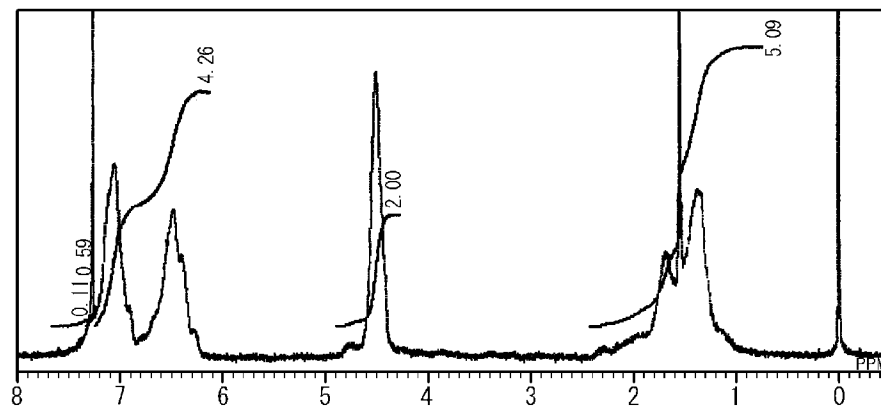
〔請求項2〕 前記反応系内に、還元剤の存在下で金属塩を添加する工程を含む、請求項1に記載の金属微粒子複合体の製造方法。

〔請求項3〕 前記還元剤としてアルコール溶媒を用いることを特徴とする、請求項

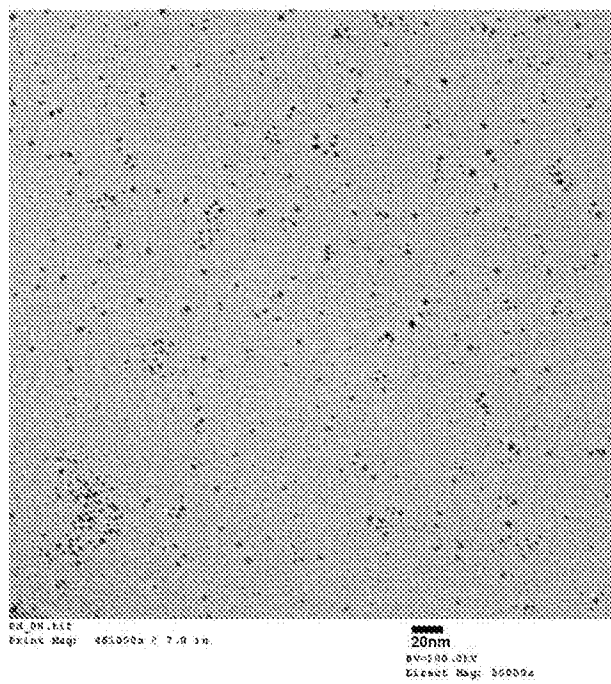
1 または 2 に記載の金属微粒子複合体の製造方法。

[請求項4] 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の金属微粒子複合体の製造方法を用いて得られる金属微粒子複合体。

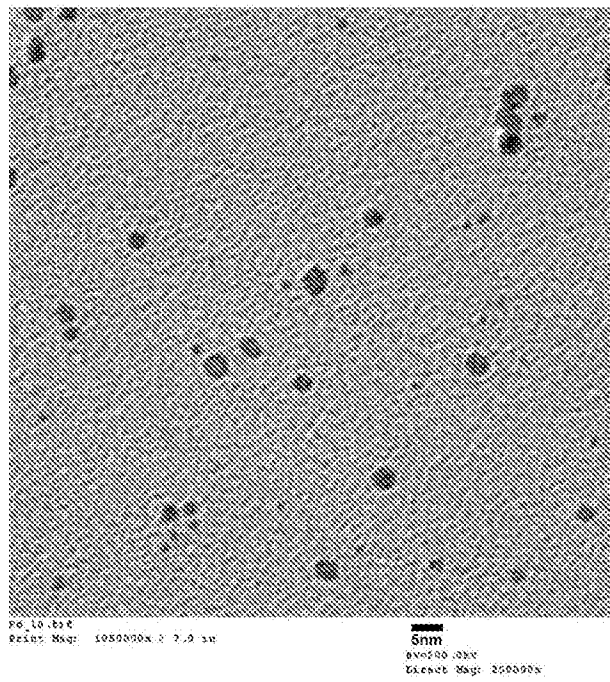
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L25/18 (2006.01)i, C08F112/14 (2006.01)i, C08K3/08 (2006.01)i

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)

Int.Cl. C08L25/18, C08F112/14, C08K3/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/021386 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 25 February 2010, examples & US 2011/0183837 A1, examples & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A	4 1-3
X A	JP 2012-196666 A (KYUSHU UNIVERSITY) 18 October 2012, examples (Family: none)	4 1-3



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

"I" 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
21 September 2018 (21.09.2018)

Date of mailing of the international search report
09 October 2018 (09.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027933

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/141215 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 October 2012, examples & US 2014/0072822 A1, examples & EP 2698448 A1 & CN 103476966 A & KR 10-2014-0018306 A & TW 201307395 A	4 1-3
X A	WO 2012/141216 A1 (KYUSHU UNIVERSITY) 18 October 2012, examples (Family: none)	4 1-3
X A	WO 2013/122136 A1 (GUNMA UNIVERSITY) 22 August 2013, examples & US 2015/0030967 A1, examples	4 1-3
X A	WO 2014/042215 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 March 2014, examples & US 2016/0010215 A1, examples & EP 2896720 A1 & CN 104641017 A & KR 10-2015-0054851 A & TW 201418299 A	4 1-3
X A	JP 2014-159620 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 September 2014, examples (Family: none)	4 1-3
X A	WO 2015/088008 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 June 2015, examples (Family: none)	4 1-3
X A	JP 2015-166084 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 24 September 2015, examples & US 2011/0183837 A1, examples & WO 2010/021386 A1 & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A	4 1-3
X A	WO 2016/017625 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 February 2016, examples & EP 3187622 A1, examples & KR 10-2017-0040126 A & CN 107532301 A & TW 201627059 A	4 1-3
X A	WO 2016/035896 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 10 March 2016, examples & US 2017/0260400 A1, examples & EP 3190207 A1 & KR 10-2017-0052593 A & CN 106687619 A & TW 201623467 A	4 1-3
X A	WO 2016/035897 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 10 March 2016, examples & US 2017/0240764 A1, examples & EP 3190463 A1 & CN 106662812 A & KR 10-2017-0053634 A & TW 201623483 A	4 1-3
X A	JP 2016-138314 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION UNIVERSITY OF FUKUI) 04 August 2016, examples (Family: none)	4 1-3
X A	WO 2016/158949 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2016, examples & CN 107532302 A & KR 10-2017-0132804 A & TW 201708607 A	4 1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L25/18(2006.01)i, C08F112/14(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L25/18, C08F112/14, C08K3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2010/021386 A1（日産化学工業株式会社）2010.02.25, 実施例 & US 2011/0183837 A1, 実施例 & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A	4 1-3
X A	JP 2012-196666 A（国立大学法人九州大学）2012.10.18, 実施例（ファミリーなし）	4 1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.09.2018

国際調査報告の発送日

09.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9121

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/141215 A1 (日産化学工業株式会社) 2012. 10. 18, 実施例 & US 2014/0072822 A1, 実施例 & EP 2698448 A1 & CN 103476966 A & KR 10-2014-0018306 A & TW 201307395 A	4 1-3
X A	WO 2012/141216 A1 (国立大学法人九州大学) 2012. 10. 18, 実施例 (ファミリーなし)	4 1-3
X A	WO 2013/122136 A1 (国立大学法人群馬大学) 2013. 08. 22, 実施例 & US 2015/0030967 A1, 実施例	4 1-3
X A	WO 2014/042215 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 03. 20, 実施例 & US 2016/0010215 A1, 実施例 & EP 2896720 A1 & CN 104641017 A & KR 10-2015-0054851 A & TW 201418299 A	4 1-3
X A	JP 2014-159620 A (日産化学工業株式会社) 2014. 09. 04, 実施例 (ファミリーなし)	4 1-3
X A	WO 2015/088008 A1 (日産化学工業株式会社) 2015. 06. 18, 実施例 (ファミリーなし)	4 1-3
X A	JP 2015-166084 A (日産化学工業株式会社) 2015. 09. 24, 実施例 & US 2011/0183837 A1, 実施例 & WO 2010/021386 A1 & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A	4 1-3
X A	WO 2016/017625 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 02. 04, 実施例 & EP 3187622 A1, 実施例 & KR 10-2017-0040126 A & CN 107532301 A & TW 201627059 A	4 1-3
X A	WO 2016/035896 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 03. 10, 実施例 & US 2017/0260400 A1, 実施例 & EP 3190207 A1 & KR 10-2017-0052593 A & CN 106687619 A & TW 201623467 A	4 1-3
X A	WO 2016/035897 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 03. 10, 実施例 & US 2017/0240764 A1, 実施例 & EP 3190463 A1 & CN 106662812 A & KR 10-2017-0053634 A & TW 201623483 A	4 1-3
X A	JP 2016-138314 A (国立大学法人福井大学) 2016. 08. 04, 実施例 (ファミリーなし)	4 1-3
X A	WO 2016/158949 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 10. 06, 実施例 & CN 107532302 A & KR 10-2017-0132804 A & TW 201708607 A	4 1-3