

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】令和 2 年 9 月 17 日 (2020.9.17)

【公表番号】特表 2019-527770 (P2019-527770A)

【公表日】令和 1 年 10 月 3 日 (2019.10.3)

【年通号数】公開・登録公報 2019-040

【出願番号】特願 2019-502196 (P2019-502196)

【国際特許分類】

B 2 2 F 9/00 (2006.01)

B 2 2 F 9/24 (2006.01)

B 2 2 F 1/00 (2006.01)

B 2 2 F 1/02 (2006.01)

B 8 2 Y 30/00 (2011.01)

B 8 2 Y 40/00 (2011.01)

B 0 1 J 13/00 (2006.01)

【F I】

B 2 2 F 9/00 B

B 2 2 F 9/24 B

B 2 2 F 1/00 L

B 2 2 F 1/02 A

B 8 2 Y 30/00

B 8 2 Y 40/00

B 0 1 J 13/00 B

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 8 月 5 日 (2020.8.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体であって、

前記ナノ粒子が、均一で平均粒径が 2.9 nm 未満の純金属、金属ナノ合金、または金属コアシェル粒子であり、前記ナノ粒子が、少なくとも 2 つの窒素原子を安定化する芳香族官能基を有する金属を含み、前記コロイド分散体が、液相合成方法により合成され、合成が、摂氏 60 度未満の温度で 60 分未満の時間で起こり、

前記方法が：

アミノアルコールまたはジアミン部分と金属塩との金属カチオンの塩電荷移動錯体（C T 錯体）を形成するステップと；

前記 C T 錯体を 2 または 3 個の窒素原子を含む有機還元剤を含む溶液と反応させて、金属ナノ粒子を形成するステップと；

前記金属ナノ粒子をアニリンまたは二座のヘテロ原子を含むルイス塩基アミン安定剤で安定化して、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を形成するステップと；

を備え、

前記 C T 錯体が、水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1, 2-ジアミノプロパノール、1, 3-アミノプロパノール、およびこれらの

組み合わせからなる群から選択された少なくとも二つの溶媒中に溶解させた、金属ギ酸塩、酢酸塩、アルコキシド、またはクエン酸塩の反応に由来し；

前記2または3個の窒素原子を含有する還元剤が、ジエチレントリアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ヒドラジン、有機基置換ヒドラジン分子、またはフェニドン様分子からなる群から選択され；

前記二座ヘテロ原子含有アミン安定剤が、ジメチルグリオキシム、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、オルト-フェニレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、尿素、8-ヒドロキシキノリン、置換尿素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される；

ことを特徴とする安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項2】

請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記金属ナノ粒子が銅であり；前記銅塩電荷移動錯体（CT錯体）が、銅塩を伴うアミノアルコールまたはジアミン部分で形成されており；前記CT錯体を2または3個の窒素原子含有有機還元剤を含む溶液と反応させるステップが、銅粒子を形成し；及び、前記安定化ステップが、アニリンまたは二座窒素原子含有ルイス塩基アミン安定剤を用いて銅粒子を安定化して、安定で完全に還元された金属銅ナノ粒子含有コロイド分散体を形成するステップを備え；前記CT錯体が、エタノールアミンおよび1, 2または1, 3-アミノプロパノールに溶解させた銅のギ酸塩、酢酸塩またはクエン酸塩の反応に由来することを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項3】

請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記ステップが、金属ナノ粒子をホウ酸、有機ホウ酸塩およびこれらの組み合わせからなる群から選択されたルイス酸と反応させる最終ステップを備えることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項4】

請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記金属有機塩が、周期律表の第4周期および第5周期の金属からなる群から選択された少なくとも1つの金属からなることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項5】

請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、少なくとも2つの溶媒が存在し、溶媒の1つが水を含み、他の溶媒の少なくとも1つが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1, 2アミノプロパノール、1, 3アミノプロパノール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項6】

請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記金属有機塩が、共晶溶融合金を形成できる2又はそれ以上の遷移金属の混合塩組成物であることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項7】

請求項6に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、請求項6の混合金属有機塩が、アンチモン、アルミニウム、銅、クロム、コバルト、鉄、スズ、亜鉛、ニッケル、チタン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項8】

請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記CT錯体を形成するステップが、ジアミン、1, 2または1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノシクロヘキサンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択された溶媒に溶解させた金属ギ酸塩、酢酸塩、アルコキシドまたはクエン酸塩の反応を備えることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記方法が、揮発性低分子量溶媒の少なくとも一部を除去することによって、前記安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を濃縮するステップをさらに備えることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記方法が、ワンポット法であることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記二座有機アミンおよびジアミンの少なくとも一方が、還元中に存在することを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記二座有機アミンおよびジアミンの少なくとも一方が、還元後に導入されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記ルイス酸が、還元後に導入されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記溶媒が、部分真空蒸留、限外濾過、他の相への化学抽出、錯化およびこれらの組み合わせからなる群から選択された方法によって除去されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記反応、還元、安定化および濃縮ステップの少なくとも 1 つが、摂氏 60℃より低い温度で起こることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記還元剤が、空間的に近接した 4 個未満の原子が除去された少なくとも 2 個の窒素原子を有することを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記還元剤が、隣接して位置する少なくとも 2 つの窒素原子を有することを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記低分子量溶媒が、水、メタノール、エタノール、エタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メトキシプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される低分子量溶媒であることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 19】

請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記分散体が基材上に堆積され、前記基材-分散体の組み合わせが、光学素子のための 1 つ又は複数のコーティング、酸化防止用のバリア、あるいは、アンテナ、無線周波数識別 (RFID) タグ、および電気装置の能動部品からなる群から選択される電氣的又は熱的伝導性部品を形成することを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 20】

均一で 2.9 nm 未満の平均粒径を有する、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を製造する方法であって、

前記ナノ粒子が、少なくとも 2 つの窒素原子を安定化する芳香族官能基を有する金属を含み、前記コロイド分散体が、液相合成方法により合成され、合成が、摂氏 210 度未満の温度で 60 分未満の時間で起こり、

前記方法が：

アミノアルコールまたはジアミン部分と金属塩との金属塩電荷移動錯体（CT 錯体）を形成するステップと；

前記 CT 錯体を、2 個または 3 個の窒素原子を含む有機還元剤を含む溶液と反応させて金属粒子を形成するステップと；

前記金属粒子を、アニリンまたは二座ヘテロ原子含有アミン安定剤（ルイス塩基）で安定化させて、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を形成するステップと；を備え、

前記 CT 錯体が、水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1, 2-アミノプロパノール、1, 3-アミノプロパノール、およびこれらの組み合わせから選択された少なくとも二つの溶媒中に溶解させた、金属ギ酸塩、酢酸塩、アルコキシドまたはクエン酸塩の反応に由来し；

前記 2 または 3 個の窒素原子含有還元剤が、ジエチレントリアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ヒドラジン、有機基置換ヒドラジン分子またはフェニドン様分子からなる群から選択され；

前記二座ヘテロ原子含有アミン安定剤が、ジメチルグリオキシム、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、オルト-フェニレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、尿素、8-ヒドロキシキノリン、置換尿素、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される；
ことを特徴とする方法。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の方法において、前記 CT 錯体を形成するステップが、ジアミン、1, 2 もしくは 1, 3-ジアミノプロパンまたは 1, 2-ジアミノシクロヘキサンに溶解させた金属ギ酸塩、酢酸塩、アルコキシドまたはクエン酸塩の反応を備えることを特徴とする方法。

【請求項 22】

請求項 20 に記載の方法において、前記方法が、揮発性低分子量溶媒の少なくとも一部を除去することによって、前記安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を濃縮するステップをさらに備えることを特徴とする方法。

【請求項 23】

請求項 20 に記載の方法において、前記方法が、ワンポット法であることを特徴とする方法。

【請求項 24】

請求項 20 に記載の方法において、前記二座有機アミンおよびジアミンの少なくとも一方が、還元中に存在することを特徴とする方法。

【請求項 25】

請求項 20 に記載の方法において、前記二座有機アミンおよびジアミンの少なくとも一方が、還元後に導入されることを特徴とする方法。

【請求項 26】

請求項 20 に記載の方法において、前記ルイス酸が、還元後に導入されることを特徴とする方法。

【請求項 27】

請求項 20 に記載の方法において、前記溶媒が、部分真空蒸留、限外濾過、他の相への化学抽出、錯化およびこれらの組み合わせからなる群から選択された方法によって除去さ

れることを特徴とする方法。

【請求項 28】

請求項 20 に記載の方法において、反応、還元、安定化および濃縮ステップの少なくとも 1 つが、摂氏約 60 度より低い温度で起こることを特徴とする方法。

【請求項 29】

請求項 20 に記載の方法において、前記還元剤が、空間的に近接した 4 個未満の原子が除去された少なくとも 2 個の窒素原子を有することを特徴とする方法。

【請求項 30】

請求項 29 に記載の方法において、前記還元剤が、隣接して位置する少なくとも 2 つの窒素原子を有することを特徴とする方法。

【請求項 31】

請求項 20 に記載の方法において、前記低分子量溶媒が、水、メタノール、エタノール、エタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メトキシプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される低分子量溶媒であることを特徴とする方法。

【請求項 32】

安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体であって、前記ナノ粒子が、純金属、金属ナノ合金、または均一で平均粒径が 2.9 nm 未満の金属コアシェル粒子であり、前記ナノ粒子が、金属と少なくとも 2 つの窒素官能基を有する芳香性安定化剤とを含むことを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 33】

請求項 32 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記金属が、周期律表の第 4 周期および第 5 周期の金属からなる群から選択されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 34】

請求項 32 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において、前記金属が、アンチモン、アルミニウム、銅、コバルト、クロム、鉄、スズ、亜鉛、ニッケル、チタン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする金属ナノ粒子含有コロイド分散体。