



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217070 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100108208

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B05D5/12 (2006.01)**

H01B13/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/12 歐洲專利局

10002605.3

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：魯德哈德特 丹尼爾 RUDHARDT, DANIEL (DE)；伊登 史蒂芬妮 EIDEN,
STEFANIE (DE)；史朵奇 德克 STORCH, DIRK (DE)；沙得里奇 艾爾沙
SCHAEDLICH, ELSA KAROLINE (DE)；索莫菲德 斯凡 SOMMERFELD, SVEN
(DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

使用含經靜電穩定的銀奈米粒子之分散體製造導電表面塗層

PRODUCTION OF CONDUCTIVE SURFACE COATINGS USING A DISPERSION CONTAINING
ELECTROSTATICALLY STABILISED SILVER NANOPARTICLES

(57)摘要

本發明關於一種方法，其包括：提供具有表面的基材；將分散體施塗到該表面上，其中該分散體包括：至少一種液體分散劑，和在該分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55mV 的 ζ 電位之經靜電穩定的銀奈米粒子；和將該表面和施塗在該表面上的分散體當中的一個或兩者加熱到從比該分散劑的沸點低 50°C 到比該分散劑的沸點高 150°C 之間的溫度，以便在表面上形成導電塗層。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217070 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100108208

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B05D5/12 (2006.01)**

H01B13/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/12 歐洲專利局

10002605.3

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：魯德哈德特 丹尼爾 RUDHARDT, DANIEL (DE)；伊登 史蒂芬妮 EIDEN, STEFANIE (DE)；史朵奇 德克 STORCH, DIRK (DE)；沙得里奇 艾爾沙 SCHAEDLICH, ELSA KAROLINE (DE)；索莫菲德 斯凡 SOMMERFELD, SVEN (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

使用含經靜電穩定的銀奈米粒子之分散體製造導電表面塗層

PRODUCTION OF CONDUCTIVE SURFACE COATINGS USING A DISPERSION CONTAINING ELECTROSTATICALLY STABILISED SILVER NANOPARTICLES

(57)摘要

本發明關於一種方法，其包括：提供具有表面的基材；將分散體施塗到該表面上，其中該分散體包括：至少一種液體分散劑，和在該分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55mV 的 ζ 電位之經靜電穩定的銀奈米粒子；和將該表面和施塗在該表面上的分散體當中的一個或兩者加熱到從比該分散劑的沸點低 50°C 到比該分散劑的沸點高 150°C 之間的溫度，以便在表面上形成導電塗層。

六、發明說明：

相關申請的交叉引用

本申請案主張 2010 年 3 月 12 日申請的歐洲專利申請案第 10002605.3 號的權益，對於全部有用的目的以全部內容引入這裏供參考。

【發明所屬之技術領域】

發明背景

本發明涉及使用含有經靜電穩定的銀奈米粒子之分散體製造導電性表面塗層的方法，涉及特別適合此方法的分散體，和涉及它們的製備方法。

【先前技術】

Xia 等人在 *Adv. Mater.*, 2003, 15, No. 9, 695-699 中描述了用聚(乙烷基吡咯啉酮)(PVP)和檸檬酸鈉作為穩定劑製備銀奈米粒子的穩定水性分散體的方法。Xia 因此獲得了含有具有低於 10 nm 的粒度和窄粒度分佈的銀奈米粒子的單分散型分散體。PVP 作為聚合物穩定劑的使用會導致奈米粒子抵抗聚集的立體(steric)穩定化。然而，該立體聚合物分散體穩定劑具有以下缺點：在所得到的導電性塗層中，因為在銀顆粒上的表面塗層，它們減少顆粒彼此之間的直接接觸和因此降低塗層的電導率。根據 Xia，不可能在沒有使用 PVP 的情況下獲得該穩定的單分散型分散體。

EP 1 493 780 A1 描述了藉由使用黏結劑和銀粒子的液

體導電性組成物製造導電性表面塗層的方法，其中上述含銀的銀粒子能夠是氧化銀粒子，碳酸銀粒子或乙酸銀粒子，它們在各情況下具有 10 nm 到 10 μ m 的粒度。該黏結劑是多價酚化合物或各種樹脂中的一種，即在任何情況下是聚合物組分。根據 EP 1 493 780 A1，在施塗到表面上之後藉由加熱從此組成物獲得導電層，因此該加熱首選是在 140°C 到 200°C 的溫度下進行的。根據 EP 1 493 780 A1 描述的導電性組成物是在選自醇類如甲醇、乙醇和丙醇，異佛酮，萸品醇，三甘醇單丁基醚和乙二醇單丁基醚醋酸酯中的分散劑中的分散體。EP 1 493 780 A1 再次提到，在分散劑中的含銀的粒子首選是藉由分散穩定劑如羥基丙基纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮和聚乙烯基醇的添加來防止聚集。這些分散穩定劑也是聚合物組分。含銀的粒子因此總是藉由上述分散穩定劑或作為分散穩定劑的黏結劑進行立體穩定化以防止在分散劑中的聚集。然而，具有立體作用的此類聚合物分散穩定劑具有以上早已提及的缺點：在所得到的導電性塗層中，因為在銀粒子上的表面塗層，它們減少粒子彼此的直接接觸和因此降低塗層的電導率。雖然在 1 493 780 A1 中用作分散劑的有機溶劑會加速用該溶劑所施塗的塗層的乾燥時間，或降低其乾燥溫度，因此甚至能夠用其塗覆溫度敏感型塑膠表面，但是此有機分散劑會侵蝕或能夠擴散進入塑膠基材的表面中，這能夠導致基材表面和任何底塗層的溶脹或損害。

US 2009/104437 A1 揭示了利用靜電自組裝法為表面

施塗導電性塗層的方法。然而，其利用昂貴、費時的多階段浸漬方法進行塗覆。

WO 03/038002 A1 揭示了藉由用硼氫化物 (boron hydride) 或檸檬酸鹽還原硝酸銀所獲得的噴墨式印表機組成物。然而，組成物是不穩定的和因此不適合於表面塗層的製造。

WO 2009/044389 A2, WO 2005/079353 A2, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY (材料化學期刊), Vol. 17, 2007, 第 2459-2464 頁, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY (物理化學期刊), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (美國化學學會), Vol. 86; No. 17, 第 3391-3395 頁和 JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B (物理化學期刊 B), Vol. 103, 第 9533-9539 頁也揭示用檸檬酸鹽穩定化的銀奈米粒子以及這些銀奈米粒子的分散體。然而，在這些文件的任何一個中都沒有說明如何利用此分散體簡單並按照對基材而言有利的方式來製造導電性表面塗層。

因此，仍然需要使用含有銀奈米粒子的分散體為表面塗覆導電性塗層的方法，在該方法中有可能使用短的乾燥和燒結時間和/或低的乾燥和燒結溫度，因此甚至能夠塗覆溫度敏感性塑膠表面，但是其中所用分散劑對此類表面的損害作用不必擔心，其中同樣在該方法中，過早的聚集和因此在所用的分散體中銀奈米粒子的絮凝藉由合適的穩定作用來防止。

從先前技術開始，該目的因此是發現這樣的方法和適

合於該方法的分散體。針對聚集的改進穩定化與從該分散體製造的表面塗層的降低電導率兩者的上述不利的組合因此得以避免。在優選的具體實例中，使用這一方法以短的乾燥和燒結時間和/或低的乾燥和燒結溫度塗覆該塑膠表面的可能性不會伴隨有對表面損害的風險。

【發明內容】

本發明的具體實例是包括以下步驟的方法
提供具有表面的基材，

將分散體施塗到該表面上，其中該分散體包括

a) 至少一種液體分散劑，和

b) 在該分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位之經靜電穩定的銀奈米粒子，和

將該表面和施塗在該表面上的分散體當中的一個或兩者加熱到從比該分散劑的沸點低 50°C 到比該分散劑的沸點高 150°C 之間的溫度，以便在該表面上形成導電塗層。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該表面和/或位於其上的分散體在現存 (prevailing) 的壓力下被加熱到至少在比該分散劑的沸點低 20°C 到比該分散體的分散劑的沸點高 100°C 的範圍內的溫度。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該表面和/或位於其上的分散體被加熱到該溫度 10 秒至 2 小時的期間。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該表面和/

或位於其上的分散體被加熱到該特定溫度 30 秒至 60 分鐘的期間。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中分散體的銀奈米粒子在 4 至 10 範圍內的 pH 值下在有靜電分散穩定劑的上述分散劑中具有 -25 至 -50 mV 的 ζ 電位。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該分散劑是水或水與選自由下列所組成之群組的化合物之混合物：具有至多四個碳原子的醇，具有至多四個碳原子的醛，具有至多四個碳原子的酮，和其混合物。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該銀奈米粒子已經藉由至少一種選自由具有至多 5 個碳原子的羧酸類、該羧酸的鹽、該羧酸的硫酸鹽和該羧酸的磷酸鹽所組成之群組的靜電分散穩定劑而被靜電穩定化。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該靜電分散穩定劑是至少一種具有至多五個碳原子的二-或三-羧酸或其鹽。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該靜電分散穩定劑是檸檬酸或檸檬酸鹽。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中分散體是油墨。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該導電性表面塗層具有 10^2 至 $3 \cdot 10^7$ S/m 的比導電率。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中該導電性表面塗層具有 50 nm 到 5 μ m 的乾膜厚度。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中表面是塑膠基材的表面。

本發明的另一個具體實例是以上方法，其中塑膠基材是塑膠膜或多層複合材料。

本發明的又一個具體實例是分散體，其包括

- a) 至少一種液體分散劑，
- b) 在上述分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位的經靜電穩定的銀奈米粒子，和
- c) 視情況的其他添加劑。

本發明的又一個具體實例是以上分散體的製備方法，其包括在至少一種分散劑中在至少一種靜電分散穩定劑存在下用還原劑將銀鹽還原成銀。

本發明的詳細說明

已經吃驚地發現，上述目的是藉由導電性表面塗層的製備方法來實現的，其中含有至少一種液體分散劑和經靜電穩定的銀奈米粒子（該銀奈米粒子在以上分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位）的分散體被施塗在表面上，然後該表面和/或位於其上的分散體被帶到至少在比分散劑的沸點低 50°C 到比分散體的分散劑的沸點高 150°C 的範圍內的溫度。

根據本發明的方法不使用立體的、視情況聚合物的分散穩定劑，並且當使用塑膠基材時有可能避免高的乾燥和燒結溫度（在該溫度下所要塗覆的基材可能被損害）。

因此，本發明提供了導電性表面塗層的製造方法，其特徵在於含有

- 至少一種液體分散劑和
- 經靜電穩定的銀奈米粒子

（該經靜電穩定的銀奈米粒子在以上分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位）的一種分散體被施塗在表面上，以及該表面和/或位於其上的分散體被帶到至少在比分散劑的沸點低 50°C 到比分散體的分散劑的沸點高 150°C 的範圍內的溫度。

該液體分散劑優選是水或是含有水和有機溶劑（優選水溶性有機溶劑）的混合物。該液體分散劑特別優選是水或水與醇、醛和/或酮的混合物，特別優選是水或水與具有至多 4 個碳原子的一元或多元醇類（例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇或乙二醇）、具有至多四個碳原子的醛類（例如甲醛）、和/或具有至多四個碳原子的酮類（例如丙酮或甲基乙基酮）的混合物。最特別優選的分散劑是水。

在本發明的範圍內，銀奈米粒子被理解為是具有低於 100 nm，優選低於 80 nm，特別優選低於 60 nm 的 d_{50} 值的那些，由動態光散射法所測量。例如 Brookhaven Instrument Corporation 的 ZetaPlus ζ 電位分析儀適合於利用動態光散射的測量。

在本發明範圍內的分散體表示包括那些銀奈米粒子的液體。優選，該銀奈米粒子是以 0.1 至 65 重量%，特別優選 1 至 60 重量%，最特別優選 5 至 50 重量%的量存在於

分散體中，其以分散體的總重量為基準。

為了銀奈米粒子的靜電穩定，在分散體的製備過程中添加至少一種靜電分散穩定劑。在本發明的範圍內的靜電分散穩定劑被理解為是這樣一種穩定劑：由於該穩定劑的存在，使得該銀奈米粒子具有排斥力並且以該排斥力為基礎，不再具有聚集的趨勢。因此，由於該靜電分散穩定劑的存在和作用，在銀奈米粒子之間現存(*prevail*)的排斥靜電力，這抵消了凡德瓦力，該凡德瓦力的作用會引起銀奈米粒子的聚集。

該靜電分散穩定劑是優選以 0.5 至 5 重量%，特別優選以 1 至 3 重量%的量存在於本發明的分散體中，其以分散體中銀奈米粒子的銀之重量為基準。

該靜電分散穩定劑優選是具有至多五個碳原子的羧酸類，該羧酸的鹽或硫酸鹽或磷酸鹽。優選的靜電分散穩定劑是具有至多 5 個碳原子的二-或三-羧酸類或其鹽。當使用二-或三-羧酸類時，它們能夠與胺一起使用以便調節 pH 值。合適的胺是單烷基-、二烷基-或二烷醇-胺，例如二乙醇胺。該鹽優選是鹼金屬鹽或銨鹽，優選鋰，鈉，鉀或銨鹽，例如四甲基-、四乙基-或四丙基-銨鹽。特別優選的靜電分散穩定劑是檸檬酸或檸檬酸鹽，例如鋰，鈉，鉀或四甲基銨的檸檬酸鹽。檸檬酸鹽，例如鋰，鈉，鉀或四甲基銨檸檬酸鹽，最特別優選用作該靜電分散穩定劑。呈鹽形式的該靜電分散穩定劑存在於水分散體中，盡可能離解成它們的離子，各陰離子產生靜電穩定作用。所存在的任何

過量的靜電分散穩定劑優選在分散體施塗於表面上之前被除去。已知的純化過程例如透析過濾法、逆滲透和膜濾法都適合於這一目的。

上述靜電分散穩定劑比聚合物分散穩定劑例如 PVP（這些藉由表面塗層純粹在立體上(sterically)發揮穩定化作用）更有利，因為這些靜電分散穩定劑促進在分散體中銀奈米粒子的所述 ζ 電位的產生但同時在隨後從分散體獲得的導電性表面塗層中沒有導致或導致僅僅可以忽略的銀奈米粒子的立體阻礙。

因為該銀奈米粒子在上述分散劑中在 2 至 10 範圍的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位，為了防止聚集所需要的在分散體中銀奈米粒子的穩定化首次不是藉由立體阻礙來實現的，而是由於以下事實的結果：該銀奈米粒子以排斥力為基礎不再具有聚集的趨勢。排斥性的靜電力因此在銀奈米粒子之間現存(prevail)，該排斥性靜電力抵消凡德瓦力，該凡德瓦力的作用會導致銀奈米粒子的聚集。

優選，分散體的銀奈米粒子在有靜電分散穩定劑的上述分散劑中在 4 至 10 範圍的 pH 值下具有在 -25 至 -50 mV 範圍的 ζ 電位，最特別優選在有靜電分散穩定劑的上述分散劑中在 4.5 至 10.0 範圍的 pH 值下具有 -28 至 -45 mV 的 ζ 電位。

pH 值的測定是利用 pH 電極在 20°C 下來進行的，該 pH 電極優選是作為單棒條測量池(measuring cell)的玻璃電極形式。

ζ電位的測量藉由電泳來進行。本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的各種設備適合於該目的，如從 Brookhaven Instruments Corporation 獲得的 ZetaPlus 或 ZetaPALS 系列的那些設備。粒子的電泳遷移率的測量是利用電泳光散射(ELS)來進行的。藉由在電場中移動的粒子所散射的光因為多普勒(Doppler)效應而發生頻率變化，這一變化用於測定遷移的速度。為了測量非常小的電位或為了在非極性介質中或在高的鹽濃度下的測量，也能夠使用所謂的相分析光散射(PALS)(例如使用 ZetaPALS 設備)。

因為上述 ζ電位取決於包圍該銀奈米粒子的液體分散劑，尤其取決於分散劑的 pH 值，和因為在該分散體外部 ζ電位大大地降低，當分散劑被除去時上述排斥性靜電力不再繼續存在，這樣，儘管對於在分散體中的銀奈米粒子的聚集有突出的穩定作用，但是，從該分散體製備的導電性表面塗層的後續電導率不受損害。

此外，利用靜電排斥的穩定化具有以下影響：導電性表面塗層能夠以簡單化的方式從分散體製備。根據本發明，還首次有可能更快速地和塗覆表面上具有較低的熱負荷下獲得該表面塗層。

優選，表面和/或位於其上的分散體在現存的壓力下被帶到至少在比分散劑的沸點低 20°C 至比分散劑的沸點高 100°C 的範圍內的溫度，特別優選帶到至少在比分散劑的沸點低 10°C 至比分散劑的沸點高 60°C 的範圍內的溫度。加熱同時用於乾燥所施塗的塗層和燒結該銀奈米粒子。加熱期

間優選是 10 秒至 2 小時，特別優選 30 秒至 60 分鐘。表面和/或位於其上的分散體被加熱到的溫度越高，為了實現所需的比導電率所需要的加熱期間越短。

分散體的沸點是在標準大氣壓(1013 hPa)下測定的。分散體的沸點能夠藉由在不同的壓力下操作而改變。

對於在塑膠基材上待塗覆的表面，該表面和/或位於其上的分散體被加熱至至少比塑膠基材的維卡(Vicat)軟化溫度低的溫度。優選，選擇比塑膠基材的維卡軟化溫度低至少 5°C，特別優選低至少 10°C，最特別優選低至少 15°C 的溫度。

塑膠材料的維卡軟化溫度 B/50 是根據 ISO 306(50 N；50°C/小時)的維卡軟化溫度 B/50。

除非另外有說明，否則，在上文和在下文提到的溫度是指在環境壓力(1013 hPa)下的溫度。然而，在本發明的範圍內，該加熱也能夠在降低的環境壓力和相應降低的溫度下進行，以便獲得相同的結果。

檸檬酸鹽作為靜電分散穩定劑的使用是特別有利的，因為它在僅僅 153°C 的溫度下熔化或在高於 175°C 的溫度下分解。

為了進一步改進從分散體獲得的導電性表面塗層，希望盡可能從塗層中不僅除去分散劑而且除去靜電分散穩定劑，因為分散穩定劑具有與銀奈米粒子相比而言降低的電導率並且因此會稍微地損害所得塗層的比導電率。鑒於檸檬酸鹽的上述性能，這能夠藉由加熱以簡單方式實現。

對於本發明的分散體，尤其有可能無需將聚合物用作穩定劑，該穩定劑減慢從分散體獲得的表面塗層的乾燥和/或燒結或甚至需要升高的溫度來進行乾燥和/或燒結，和因此藉由銀粒子的燒結的發生來獲得表面塗層的電導率。

待塗覆的表面優選是基材的表面。基材能夠由任何所欲的材料（這些可以是相同或不同）製成，並且能夠具有任何所欲形狀。基材能夠例如是玻璃，金屬，陶瓷或塑膠基材或其中此類組分被加工在一起的基材。根據本發明的方法在含塑膠的基材表面的塗層上顯示出特別的優點，因為，由於可能低的乾燥和燒結溫度和短的乾燥和燒結時間，它們僅僅暴露於中等的熱負荷，並且不希望有的變形和/或其他損害因此能夠避免。待塗覆的表面特別優選是塑膠基材的表面，優選為塑膠薄膜或片的表面或多層複合膜或片的表面。

由根據本發明的方法製造的導電性表面塗層優選具有 10^2 至 $3 \cdot 10^7$ S/m的比導電率。比導電率是作為比電阻的倒數值測定的。該比電阻是藉由測定歐姆電阻和條形導線的幾何結構來計算的。借助於根據本發明的方法，有可能實現大於 10^5 S/m，優選大於 10^6 S/m的高的比電導率。然而，取決於應用，製造具有較低的比電導率的表面塗層可能是完全滿足需要的，因此對於乾燥和/或燒結採用與為了實現更高的比導電率所需要的溫度和時間相比更低的溫度和更短的時間。

由根據本發明的方法製造的導電性表面塗層優選具有

50 nm 至 5 μ m，特別優選 100 nm 至 2 μ m 的乾膜厚度。乾燥膜厚度例如藉由輪廓測定法來測定。例如從 Fries Research & Technology(FRT) GmbH 獲得的 MicroProf®適合於此目的。

在本發明的優選具體實例中，分散體是油墨，優選印刷油墨。該印刷油墨優選是適合於利用噴墨列印、照相凹版印刷(gravure printing)、膠版印刷(flexographic printing)、旋轉印刷、氣溶膠噴射、旋塗、刀塗或輥塗法進行印刷的那些油墨。為此，合適的添加劑例如黏結劑，增稠劑，流動改進劑，著色顏料，成膜劑，黏著促進劑和/或防沫劑，能夠被添加到分散體中。在優選的具體實例中，根據本發明的分散體能夠含有至多 2 重量%，優選至多 1 重量%的此類添加劑，其以分散體的總重量為基準。此外，共溶劑也能夠被添加到分散體中。在優選的具體實例中，根據本發明的分散體能夠含有至多 20 重量%，優選至多 15 重量%的此類共溶劑，其以分散體的總重量為基準。

在本發明的優選具體實例中，該印刷油墨具有為利用噴墨列印的印刷所需的 5 至 25 mPas(在 1/s 的剪切速率下測量)的黏度和為利用膠版印刷的印刷所需要的 50 至 150 mPas(在 10/s 的剪切速率下測量)的黏度。該黏度能夠藉由使用從 Physica 獲得的流變儀在合適的剪切速率下測定。該黏度優選藉由上述添加劑的添加來實現。

適合用於根據本發明的方法中和因此同樣由本發明提供的優選是這樣的分散體，其含有：

至少一種液體分散劑，
銀奈米粒子和
至少一種靜電分散穩定劑，
視情況的其他添加劑，

其特徵在於該銀奈米粒子在有靜電分散穩定劑的上述分散劑中在 2 至 10 範圍內的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位，但是它們不含有聚合物的、立體的分散穩定劑。

最特別優選地，它們是由下列組成的分散體：

至少一種液體分散劑，
銀奈米粒子和
至少一種靜電分散穩定劑，
視情況的其他添加劑，

其特徵在於該銀奈米粒子在有靜電分散穩定劑的上述分散劑中在 2 至 10 範圍內的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位，但是它們不含有聚合物的、立體的分散穩定劑。

添加劑被理解為僅僅是以前用於製造印刷油墨但不包括聚合物的、立體的分散穩定劑的此類附加組分。

在本發明的優選具體實例中，分散體含有低於 2 重量%，優選低於 1 重量%的立體分散穩定劑，其以分散體的總重量為基準，尤其是聚合物的、立體的分散穩定劑。在本發明的優選具體實例中分散體不包含立體的分散穩定劑，尤其沒有聚合物的、立體的分散穩定劑。此類立體分散穩定劑尤其是選自烷氧基化物、烷基醇醯胺、酯、氧化胺、烷基多葡萄糖苷、烷基酚、芳基烷基酚之群組的化合

物。此類聚合物立體分散穩定劑尤其是選自於水溶性均聚物、水溶性無規共聚物、水溶性嵌段共聚物、水溶性接枝聚合物、尤其聚乙烯醇、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯的共聚物、聚乙烯基吡咯啉酮、纖維素、澱粉、明膠、明膠衍生物、胺基酸的聚合物、聚離胺酸、聚天冬胺酸、聚丙烯酸酯、聚乙烯磺酸鹽、聚苯乙烯磺酸鹽、聚甲基丙烯酸酯、芳族磺酸和甲醛的縮合產物、萘磺酸鹽、木素磺酸鹽、丙烯酸單體的共聚物、聚乙烯亞胺、聚乙烯基胺、聚烯丙基胺、聚(2-乙烯基吡啶)、嵌段共聚醚、有聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚醚和/或聚二烯丙基二甲基銨氯化物之群組的化合物。

以上對於根據本發明的方法所提及的優選範圍同樣地適用於本發明的分散體。

根據本發明的分散體能夠藉由銀鹽在分散劑中在靜電分散穩定劑存在下的還原來製造。

因此，本發明進一步提供一種方法，其特徵在於在至少一種分散劑中在至少一種靜電分散穩定劑存在下用還原劑將銀鹽還原成銀。

用於根據本發明的上述方法中的合適還原劑優選是硫脲，羥基丙酮，硼氫化物，檸檬酸鐵銨，氫醌，抗壞血酸，連二亞硫酸鹽(dithionites)，羥基甲烷亞磺酸，二亞硫酸鹽(disulfites)，甲脒亞磺酸，亞硫酸，肼，羥胺，乙二胺，四甲基乙二胺和/或羥胺硫酸鹽。

特別優選的還原劑是硼氫化物。最特別優選的還原劑

是硼氫化鈉。

合適的銀鹽例如和優選是硝酸銀，乙酸銀，檸檬酸銀。硝酸銀是特別優選的。

以上對於製造導電性表面塗層的本發明方法所提及的優選範圍同樣地適用於本發明的製備分散體的方法。

該靜電分散穩定劑優選以相對於銀鹽而言的莫耳過量來使用，並且在分散體用來塗覆表面之前除去相應的過量。已知的純化過程適合於此目的，例如透析過濾法、逆滲透和膜濾法。

在製備分散體的根據本發明的方法的優選具體實例中，在銀鹽的還原之後獲得的還原產物相應地進行純化。能夠用於此目的的純化方法例如是本發明所屬技術領域中具有通常知識者一般已知的方法，例如透析過濾法、逆滲透法和膜濾法。

本發明在下文借助於實施例來更詳細解釋，但是本發明不限於這些實施例和附圖。

全部如上所述的參考文獻對於全部有用的目的以它們的全部內容被引入供參考。

儘管已經呈現和描述了實施本發明的某些特定結構，但是對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者顯而易見的是，在不脫離本發明概念的精神和範圍的前提下能夠對各個部分作各種改進和重排，並且本發明不限於這裏呈現和描述的具體形式。

【實施方式】

實施例

比電導率的測量：

為了測量在下文提到的比電導率，印刷相等長度和不同寬度的四條線：

第一條線：長度 9 cm，寬度 3 mm

第二條線：長度 9 cm，寬度 2.25 mm

第三條線：長度 9 cm，寬度 2 mm

第四條線：長度 9 cm，寬度 1 mm

在乾燥烘箱中在 140°C 的恆溫下乾燥和燒結 10 分鐘之後，利用萬用表(Benning MM6)測定歐姆電阻。在每一條線的外點即在這些線的兩端(對應於 9 cm 的間距)進行測量。

層厚度然後藉由使用 Veeco Dektak 150 表面剖面測量儀來進行測定。每條線進行兩次測量—在沿著線的長度方向的路線的三分之一處進行一次測量和沿著線的長度方向的路線的三分之二處進行另一次測量—並且計算平均值。如果該層厚度太不均勻，線上的中間進行另外的測量。比導電率 κ 是按照如下公式由得到的值計算的：

$\kappa = 1 / (((\text{以 mm 計線的寬度} \cdot \text{層厚度}) \cdot \text{以歐姆計的測量電阻}) / \text{以米計的線長度})$ 結果值是以 $\text{S/m} \cdot 10^6$ 給出。

實施例 1：根據本發明的分散體的製備

將 1 升的蒸餾水加入到容量 2 升的燒瓶中。在攪拌下添加 100 ml 的 0.7 重量%檸檬酸三鈉溶液，此後添加 200 ml 的 0.2 重量%硼氫化鈉溶液。在攪拌下經過 1 小時的期間以 0.2 l/h 的體積流速將 0.045 莫耳濃度(molar)的硝酸銀溶

液慢慢地計量加入到所得混合物中。因此形成根據本發明的分散體並且隨後藉由透析過濾法純化，然後濃縮至 20 重量%的固體含量，其以分散體的總重量為基準。以在分散體中銀的重量為基準，檸檬酸鹽的含量是 1.76 重量%。

所得分散體隨後用蒸餾水按照 1/200 的比率稀釋到 0.05 重量%的固體含量（以樣品的總重量為基準），並將所得到的稀分散體的 pH 值藉由濃氫氧化鈉溶液或濃鹽酸的添加，根據下表調節到不同的值。

使用玻璃電極作為單棒條測量池在 20°C 下測量 pH 值。

表 1

樣品 [#]	pH [-]
1	10
2	8.8
3	7.5
4	6.3
5	4.9
6	3.8
7	2.4

所獲得的樣品 1 至 7 的 ζ 電位然後根據實施例 2 測定。

實施例 2：根據實施例 1 的分散體的 ζ 電位的測量

測量根據下表的實施例 1 的分散體的下列 ζ 電位。樣品的全部測量進行三次並確定 ± 0.5 的所得到的標準偏差。在具有 0.05 重量%的固體含量的分散體（以所要測量的樣

品的總重量為基準) 中，使用 Brookhaven Instruments Corporation 90 Plus，ZetaPlus Particle Sizing Software Version 3.59 進行 ζ 電位的測量。

表 2

樣品 [#]	pH [-]	ζ 電位 [mV]
1	10	-43.9 \pm 0.5
2	8.8	-34.2 \pm 0.5
3	7.5	-38.3 \pm 0.5
4	6.3	-29.1 \pm 0.5
5	4.9	-28.6 \pm 0.5
6	3.8	-23.3 \pm 0.5
7	2.4	-23.7 \pm 0.5

將會看出，根據本發明的分散體的經靜電穩定的銀奈米粒子具有在 -23 至 -44 mV 範圍內的 ζ 電位。

實施例 3： 使用根據實施例 1 的分散體製造導電性表面塗層

在聚碳酸酯膜 (Bayer MaterialScience AG, Makrolon® DE1-1) 上施塗根據實施例 1 的分散體(樣品 3)的 2 mm 寬度線條，然後在烘箱中在 140°C 和環境壓力(1013 hPa)下乾燥和燒結 10 分鐘。表面塗層已乾燥，這樣擦拭無法看見除去任何的表面塗層。

比導電率然後直接利用四點電阻測定法來進行測定，在各情況下在接觸點之間間距是 1 cm。計算的比導電率

是 $1.25 \cdot 10^6$ S/m。

對比實施例：不是根據本發明的分散體和表面塗層

為了對比，製備含有立體上經穩定的銀奈米粒子的分散體。為此，將 0.054 莫耳濃度氫氧化鈉溶液和分散助劑 Disperbyk[®] 190(製造廠家:BYK Chemie) (1 g/l)的混合物(按照 1:1 的體積比)添加到 0.054 莫耳濃度硝酸銀溶液中，並攪拌進行 10 分鐘。在攪拌下將 4.6 莫耳濃度甲醛水溶液添加到該反應混合物中，使得 Ag^+ 與還原劑的比率是 1:10。這一混合物被加熱至 60°C ，在該溫度下保持 30 分鐘，然後冷卻。在第一步驟中利用透析過濾法將粒子與未反應的起始材料分離，溶膠然後濃縮，為此使用 30,000 道爾頓膜。形成了具有至多 10 重量%的固體含量(銀粒子和分散助劑)的膠態穩定的溶膠。根據元素分析，在膜濾之後 Disperbyk[®] 190 的含量是 6 重量%，其以銀含量為基準。利用雷射相關光譜學的分析得到 78 nm 的有效粒徑。

在所得分散體中，該銀粒子藉由聚合物立體穩定劑 PVP K 15 和 Disperbyk[®] 190 來穩定化。

在如描述在實施例 3 的同樣方法中，在聚碳酸酯膜上施塗分散體的表面塗層。與實施例 3 類似地測定的比導電率只能在 140°C 和環境壓力(1013 hPa)下 1 小時的乾燥和燒結時間之後測定。

在 1 小時的乾燥和燒結時間之後，比導電率是大約 1 S/m。 10^6 S/m 的更高的比導電率只能在四小時的總乾燥和燒結時間後測得。

用本發明的分散體製造的表面塗層因此甚至在明顯更短的乾燥和燒結時間之後在較低的乾燥和燒結溫度下具有顯著更高的電導率。使用含有立體的經穩定之銀奈米粒子的分散體所製造的表面塗層需要明顯更長的乾燥和燒結時間來達到可比的比導電率。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100108208

B05D 5/12 (2006.01)

※申請日：100.3.11

※IPC 分類：H01B 13/00

一、發明名稱：(中文/英文)

使用含經靜電穩定的銀奈米粒子之分散體製造導電表面塗層

PRODUCTION OF CONDUCTIVE SURFACE COATINGS
USING A DISPERSION CONTAINING
ELECTROSTATICALLY STABILISED SILVER
NANOPARTICLES

二、中文發明摘要：

本發明關於一種方法，其包括：提供具有表面的基材；將分散體施塗到該表面上，其中該分散體包括：至少一種液體分散劑，和在該分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位之經靜電穩定的銀奈米粒子；和將該表面和施塗在該表面上的分散體當中的一個或兩者加熱到從比該分散劑的沸點低 50°C 到比該分散劑的沸點高 150°C 之間的溫度，以便在表面上形成導電塗層。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process which comprises: providing a substrate having a surface; applying a dispersion to the surface, wherein the dispersion comprises at least one liquid dispersant, and electrostatically stabilised silver nanoparticles having a zeta potential of from -20 to -55 mV in the dispersant at a pH value of from 2 to 10; and heating one or both of the surface and the dispersion applied thereon to a temperature of from 50°C below the boiling point of the dispersant to 150°C above the boiling point of the dispersant, to form a conductive coating on the surface.

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，其包括：
提供具有表面的基材，
將分散體施塗到該表面上，其中該分散體包括
 - c) 至少一種液體分散劑，和
 - d) 在該分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 的 ζ 電位之經靜電穩定的銀奈米粒子，和將該表面和施塗在該表面上的分散體當中的一個或兩者加熱到從比該分散劑的沸點低 50°C 到比該分散劑的沸點高 150°C 之間的溫度，以便在該表面上形成導電塗層。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該表面和/或位於其上的分散體在現存(prevaling)的壓力下被加熱到至少在比該分散劑的沸點低 20°C 到比該分散劑的沸點高 100°C 的範圍內的溫度。
3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該表面和/或位於其上的分散體被加熱到該特定溫度 10 秒至 2 小時的期間。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該表面和/或位於其上的分散體被加熱到該特定溫度 30 秒至 60 分鐘的期間。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該分散體的銀奈米粒子在具有靜電分散穩定劑的上述分散劑中在 4 至 10 範圍內的 pH 值下具有 -25 至 -50 mV 的 ζ 電位。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該分散劑是水或水與選自由下列所組成之群組的化合物之混合物：具有至多四個碳原子的醇，具有至多四個碳原子的醛，具有至多四個碳原子的酮，和其混合物。
7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該銀奈米粒子已經藉由至少一種選自由具有至多 5 個碳原子的羧酸類、該羧酸的鹽、該羧酸的硫酸鹽和該羧酸的磷酸鹽及其混合物所組成之群組的靜電分散穩定劑而被靜電穩定化。
8. 根據申請專利範圍第 7 項的方法，其中該靜電分散穩定劑是至少一種具有至多五個碳原子的二-或三-羧酸或其鹽。

9. 根據申請專利範圍第 7 項的方法，其中該靜電分散穩定劑是檸檬酸或檸檬酸鹽。
10. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該分散體是油墨。
11. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該導電性表面塗層具有 10^2 至 $3 \cdot 10^7$ S/m 的比導電率。
12. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該導電性表面塗層具有 50 nm 到 $5\mu\text{m}$ 的乾膜厚度。
13. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該表面是塑膠基材的表面。
14. 根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中該塑膠基材是塑膠膜或多層複合材料。
15. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該分散體包括低於 2 重量%的立體分散穩定劑 (steric dispersion stabilizers)，其以該分散體的總重量為基準。

16. 根據申請專利範圍第 15 項的方法，其中該分散體包括低於 1 重量%的立體分散穩定劑，其以該分散體的總重量為基準。
17. 根據申請專利範圍第 15 項的方法，其中該立體分散穩定劑是聚合物的、立體的分散穩定劑。
18. 一種分散體，其包括
 - a) 至少一種液體分散劑，
 - b) 在上述分散劑中在 2 至 10 的 pH 值下具有 -20 至 -55 mV 範圍的 ζ 電位的經靜電穩定的銀奈米粒子，和
 - c) 視情況的其他添加劑。
19. 一種製備根據申請專利範圍第 18 項的分散體的方法，其包括在至少一種分散劑中在至少一種靜電分散穩定劑存在下用還原劑將銀鹽還原成銀。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無