



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016020056-0 B1



(22) Data do Depósito: 03/03/2015

(45) Data de Concessão: 08/06/2021

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FORMULAÇÕES NANOMÉTRICAS DE COBRE

(51) Int.Cl.: B22F 9/24; B22F 1/00; C30B 7/14; H05K 1/09.

(30) Prioridade Unionista: 03/03/2014 GB 1403731.1.

(73) Titular(es): P.V. NANO CELL LTD..

(72) Inventor(es): FERNANDO DE LA VEGA; SEMYON MELAMED.

(86) Pedido PCT: PCT IB2015051536 de 03/03/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/132719 de 11/09/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/08/2016

(57) Resumo: FORMULAÇÕES NANOMÉTRICAS DE COBRE. Uma formulação contendo partículas nanométricas de cobre metálico de cristal único e um método de produção da formulação.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FORMULAÇÕES NANOMÉTRICAS DE COBRE"**.

[001] Este pedido reivindica a prioridade do Pedido de Patente do Reino Unido GB 1403731.1, depositado a 3 março de 2014, e intitulado "Formulações Nanométricas de Cobre", pedido o qual é neste documento por referência incorporado, como se fosse aqui totalmente divulgada.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se a formulações nanométricas de cobre e dispersões estáveis contendo partículas de cobre metálico de cristal único e a métodos de produção de tais formulações e dispersões.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[003] De acordo com alguns dos ensinamentos da presente invenção, é fornecida uma formulação que inclui matéria particulada, incluindo partículas nanométricas de cobre metálico, com pelo menos 10% da matéria particulada sendo de partículas de cobre metálico de cristal único, com a matéria particulada tendo um tamanho de partícula secundário médio (d_{50}) dentro de uma faixa de 20 a 200 nanômetros (nm), com as partículas nanométricas de cobre metálico sendo pelo menos parcialmente cobertas por pelo menos um dispersante; com a proporção entre as concentrações de óxido cuproso cristalino e partículas nanométricas de cobre metálico, no interior da matéria particulada, sendo

de, no máximo, 0,4.

[004] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo incluindo os passos de: (a) adição de um boro-hidreto a íons cúpricos em um meio aquoso ácido, na presença de um dispersante, para reduzir os íons cúpricos e para produzir as partículas nanométricas de cobre metálico em uma primeira dispersão; e (b) fornecimento das partículas nanométricas de cobre metálico em uma dispersão do produto.

[005] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecida uma formulação produzida de acordo com este processo.

[006] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para produzir a formulação contendo partículas nanométricas de cobre metálico, incluindo: (a) adição de um boro-hidreto a íons cúpricos em um meio aquoso ácido, na presença de um dispersante, para reduzir os íons cúpricos e para produzir as partículas nanométricas de cobre metálico em uma primeira dispersão; e (b) fornecimento das partículas nanométricas de cobre metálico em uma dispersão do produto.

[007] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o processo inclui, adicionalmente, restringir a adição incremental quando um pH do meio aquoso for, no máximo, igual a 7, ou quando um pH do

meio aquoso estiver dentro de uma faixa de 2,5 a 7, dentro de uma faixa de 2,5 a 6,5, ou dentro de uma faixa de 2,5 a 6.

[008] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o processo inclui, adicionalmente, tratar da primeira dispersão de modo a fornecer as partículas nanométricas de cobre metálico em uma dispersão do produto.

[009] De acordo com características adicionais das modalidades preferidas descritas, a proporção entre as concentrações é de no máximo 0,35, no máximo 0,30, no máximo 0,25, no máximo 0,20, no máximo 0,15, no máximo 0,12, no máximo 0,10, no máximo 0,08, no máximo 0,06, no máximo, 0,05, no máximo 0,04 ou no máximo 0,035.

[0010] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o tamanho de partícula secundário médio é de no máximo 180 nm, no máximo 150 nm, no máximo 120 nm, no máximo 100 nm ou no máximo 80 nm.

[0011] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o tamanho de partícula secundário médio é de pelo menos 25 nm, pelo menos de 30 nm, pelo menos de 35 nm, pelo menos de 40 nm, pelo menos de 45 nm ou pelo menos 50 nm.

[0012] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, pelo menos 15%, pelo

menos 20%, pelo menos 25%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70% ou pelo menos 80% da matéria particulada são partículas de cobre metálico de cristal único. Tipicamente, a maioria das partículas na matéria particulada pode ser partículas de cobre metálico de cristal único.

[0013] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, uma resistividade elétrica específica das partículas de cobre, após sinterização térmica padrão, é de no máximo 5×10^{-3} ohm•cm, no máximo 2×10^{-3} ohm•cm, no máximo 1×10^{-3} ohm•cm, no máximo 5×10^{-4} ohm•cm, no máximo 2×10^{-4} ohm•cm ou no máximo 1×10^{-4} ohm•cm.

[0014] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, uma resistividade elétrica específica das partículas de cobre, após sinterização térmica padrão, está dentro da faixa de 5×10^{-5} a 5×10^{-3} ohm•cm, dentro da faixa de 8×10^{-5} a 2×10^{-3} ohm•cm ou dentro da faixa de 1×10^{-4} de 1×10^{-3} ohm•cm.

[0015] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o dispersante inclui, primariamente inclui, ou compreende essencialmente polivinilpirrolidona (PVP) ou polivinilpirrolidona pura.

[0016] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o dispersante inclui,

ou primariamente inclui, pelo menos um dispersante selecionado a partir de um grupo que compreende polivinilpirrolidona (PVP), goma arábica, álcool polivinílico (APV), ácido poliacrílico (APA), polialilamina (PAAm), poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS), 3-(aminopropil)triethoxissilano (APS), um ácido graxo, laurilamina, brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) e brometo de tetraoctilamônio (BTOA).

[0017] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, uma média ponderada de peso molecular do dispersante está dentro da faixa de 8.000 a 500.000, 10.000 a 500.000, 15.000 a 500.000, 20.000 a 500.000, 30.000 a 500.000, 15.000 a 300.000, 15.000 a 200.000, 15.000 a 150.000 ou 30.000 a 150.000.

[0018] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a formulação adicionalmente inclui pelo menos um primeiro solvente, a matéria particulada e o solvente formando uma dispersão.

[0019] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a concentração da matéria particulada no interior da dispersão está dentro da faixa de 5% a 90%, 5% a 85%, 5% a 80%, 5% a 75%, 5% a 70%, 5% a 65%, 10% a 75%, 10% a 70%, 10% a 65%, 15% a 80%, 15% a 70%, 15% a 65%, 20% a 75%, 25% a 75%, 30% a 75%, 20% a 65%, 25% a 65 %, 25% a 60%, 25% a 55%, 30% a 60%, 30% a 55% ou

30% a 65%, em peso.

[0020] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a concentração da matéria particulada no interior da dispersão é de pelo menos 35%, pelo menos 40%, pelo menos 45% ou pelo menos 50%, em peso.

[0021] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o primeiro solvente inclui, ou primariamente inclui, um álcool.

[0022] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o álcool inclui pelo menos um álcool selecionado a partir do grupo que compreende metanol, etanol, isopropanol, álcool benzílico e terpineol.

[0023] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o primeiro solvente inclui, ou primariamente inclui, pelo menos um solvente selecionado a partir do grupo que compreende um glicol e um éter de glicol.

[0024] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o glicol é selecionado a partir do grupo de glicóis que compreendem um etilenoglicol, um propilenoglicol, um butilenoglicol, um pentilenoglicol e um hexilenoglicol.

[0025] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o glicol inclui, ou

primariamente inclui, pelo menos um dentre dietilenoglicol e trietilenoglicol.

[0026] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o glicol é selecionado a partir do grupo de glicóis que compreendem um éter de etilenoglicol e um éter de propilenoglicol.

[0027] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o éter de glicol inclui pelo menos um éter de glicol selecionado a partir do grupo de éteres de glicol que compreende éter monometílico de propilenoglicol, éter monoetílico de propilenoglicol, éter monopropílico de propilenoglicol, éter monobutílico de propilenoglicol, éter mono-t-butílico de propilenoglicol, éter monofenílico de propilenoglicol, éter monometílico de dipropilenoglicol, éter monoetílico de dipropilenoglicol, éter monopropílico de dipropilenoglicol, éter monopropílico de tripropilenoglicol e éter monobutílico de tripropilenoglicol.

[0028] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o éter de glicol inclui pelo menos um éter de glicol selecionado a partir do grupo de éteres de glicol que compreende éter monometílico de etilenoglicol, éter monoetílico de etilenoglicol, éter monopropílico de etilenoglicol, éter monobutílico de etilenoglicol, éter monofenílico de etilenoglicol, éter

monometílico de dietilenoglicol, éter monoetílico de dietilenoglicol, éter monopropílico de dietilenoglicol, éter monobutílico de dietilenoglicol, éter mono-t-butílico de dietilenoglicol, éter monopropílico de trietilenoglicol e éter monobutílico de trietilenoglicol.

[0029] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a proporção em peso entre o dispersante e a matéria particulada é de pelo menos 0,015, pelo menos 0,016, pelo menos 0,017, pelo menos 0,018, pelo menos 0,019 ou pelo menos 0,020.

[0030] De acordo com características adicionais das modalidades preferidas descritas, a proporção em peso entre o dispersante e a matéria particulada é de no máximo 0,2, no máximo 0,16, no máximo 0,12, no máximo 0,08, no máximo 0,05, no máximo 0,04, no máximo 0,03, no máximo 0,025, no máximo 0,022 ou no máximo 0,020.

[0031] De acordo com características adicionais das modalidades preferidas descritas, a matéria particulada é disposta no interior de uma dispersão, uma concentração da matéria particulada no interior da dispersão está dentro de uma faixa de 20% a 65%, ou uma faixa de 20% a 60%, uma quantidade do dispersante é no máximo de 4%, em peso, de um peso das partículas de cobre, uma viscosidade da dispersão é de no máximo 70cP, no máximo 60cP, no máximo 50cP ou no máximo 45cP a 25°C.

[0032] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a concentração da matéria particulada no interior da dispersão é de pelo menos 35%, pelo menos 40%, pelo menos 45% ou pelo menos 50%, em peso.

[0033] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a matéria particulada é adaptada e o dispersante e o solvente são selecionados de tal modo que uma concentração de óxido cuproso é substancialmente mantida ao longo de pelo menos 2 meses, pelo menos 3 meses, pelo menos 4 meses, pelo menos 6 meses ou pelo menos 12 meses.

[0034] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a matéria particulada é adaptada e o dispersante e o solvente são selecionados de tal modo que uma concentração de óxido cuproso é mantida, em uma base percentual absoluta, dentro de 2 por cento, dentro de 1,5 por cento ou dentro de 1 por cento, ao longo de pelo menos 2 meses, pelo menos 3 meses, pelo menos 4 meses, pelo menos 6 meses ou pelo menos 12 meses.

[0035] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o óxido cuproso cristalino tem uma concentração particular de óxido cuproso (**Cu₂O conc. (i)**) no interior da formulação, em um tempo inicial, e a matéria particulada é adaptada e o dispersante

e o solvente são selecionados de tal modo que, no interior da formulação, um aumento da concentração de óxido cuproso cristalino após o tempo inicial, normalizada por uma concentração de cobre inicial total (**% Cu total**), é mantida dentro de um valor (**V**) da concentração partícula de óxido cuproso, sendo o valor expresso como uma percentagem e definido por:

$$V = 100 \cdot (\text{Cu}_2\text{O conc. (t)} - \text{Cu}_2\text{O conc. (i)}) / (\% \text{ Cu total}),$$

com **Cu₂O conc. (t)** sendo uma concentração de Cu₂O cristalino avaliada em um tempo decorrido (t), com respeito ao tempo inicial; o valor (V) sendo de, no máximo, 3%, o tempo transcorrido (t) sendo de pelo menos 2 meses.

[0036] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o valor (**V**) é de no máximo 2%, no máximo 1,5%, no máximo 1%, no máximo 0,8%, no máximo 0,6%, no máximo 0,5% ou no máximo, 0,4%.

[0037] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o tempo decorrido é de pelo menos 3 meses, pelo menos 4 meses, pelo menos 6 meses ou pelo menos 12 meses.

[0038] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a formulação é produzida de acordo com um processo que inclui os passos de:
(a) adição de um boro-hidreto a íons cúpricos em um meio aquoso ácido, na presença de um dispersante, para reduzir os

ions cúpricos e para produzir as partículas nanométricas de cobre metálico em uma primeira dispersão; e (b) fornecimento das partículas nanométricas de cobre metálico na dispersão do produto.

[0039] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o processo inclui, adicionalmente, restringir a adição incremental quando um pH do meio aquoso for, no máximo, igual a 7.

[0040] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o processo ainda inclui: restrição da adição incremental quando o pH do meio aquoso estiver dentro de uma faixa de 2,5 a 7, dentro de uma faixa de 2,5 a 6,5 ou dentro de uma faixa de 2,5 a 6.

[0041] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o boro-hidreto primariamente inclui, ou compreende substancialmente boro-hidreto de sódio ou boro-hidreto de potássio.

[0042] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o processo ainda inclui a introdução de um segundo dispersante no interior da dispersão do produto.

[0043] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o segundo dispersante inclui, primariamente inclui, ou compreende essencialmente polivinilpirrolidona (PVP).

[0044] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a adição do boro-hidreto é realizada durante pelo menos 15 minutos, pelo menos 30 minutos ou pelo menos 60 minutos.

[0045] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, subsequentemente ao passo (a), as partículas nanométricas de cobre metálico são lavadas e concentradas.

[0046] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o meio aquoso atinge um pH abaixo de 1,5, abaixo de 1,0 ou abaixo de 0,5 durante o passo (a).

[0047] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, subsequentemente ao passo (a), o processo inclui a troca de pelo menos uma porção do meio aquoso a partir das partículas para produzir a dispersão do produto.

[0048] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, a troca inclui concentrar a matéria particulada para formar a dispersão de produto, com a dispersão do produto sendo concentrada em matéria particulada, no que diz respeito à primeira dispersão.

[0049] De acordo com características ainda adicionais das modalidades preferidas descritas, o processo inclui

adicionalmente o envelhecimento da dispersão durante pelo menos 6 meses, pelo menos 9 meses, pelo menos 12 meses, pelo menos 18 meses ou pelo menos 24 meses, enquanto mantém pelo menos 10% da matéria particulada como partículas de cobre metálico de cristal único, e enquanto mantém o tamanho de partícula secundário médio da matéria particulada no interior da dispersão do produto dentro de uma faixa de 20 a 200 nm.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0050] A discussão antecedente será compreendida mais facilmente a partir da descrição detalhada da invenção a seguir, quando tomada em conjunto com as Figuras (1-6) que a acompanham, nas quais:

[0051] a Figura 1 é um diagrama de blocos esquemático de um processo para a produção de um produto de cobre nanométrico, de acordo com um aspecto da presente invenção;

[0052] a Figura 2 é uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (HRSEM) que mostra um campo típico contendo partículas nanométricas de cobre produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção, descrita no Exemplo 3;

[0053] a Figura 3 é uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) que mostra um campo típico contendo partículas nanométricas de cobre produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção, descrita no Exemplo 4;

[0054] a Figura 4 é um padrão de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) das partículas nanométricas de cobre produzidas de acordo com a modalidade descrita no Exemplo 4;

[0055] a Figura 5 fornece identificações de vários padrões de difração característicos de cobre metálico cristalino, com base no padrão DRDE fornecido na Figura 4;

[0056] a Figura 6 fornece um padrão de difração de Raios-X de pó de um produto de cobre nanométrico, de acordo com um aspecto da presente invenção;

[0057] a Figura 7 fornece um gráfico de análise termogravimétrica (TGA) de uma amostra de nanopartículas de cobre em uma atmosfera inerte; e

[0058] a Figura 8 é uma representação conceitual de uma nanopartícula de cobre envolvida por uma camada de dispersante.

DESCRIÇÃO DE MODALIDADES PREFERIDAS

[0059] Os princípios das formulações e dispersões da invenção que contêm partículas nanométricas de cobre metálico de cristal único e dos métodos de produção inventivos de tais formulações e dispersões podem ser mais bem compreendidos referindo-se aos desenhos e à descrição que os acompanham.

[0060] Antes de se explicar pelo menos uma modalidade da invenção em detalhes, deve-se entender que a invenção não está limitada na sua aplicação aos detalhes de construção e

ao arranjo dos componentes apresentados na descrição seguinte ou ilustrados nos desenhos. A invenção tem a capacidade de outras modalidades ou de ser praticada ou realizada de várias maneiras. Também, deve-se entender que a fraseologia e terminologia aqui empregadas são para efeitos de descrição e não devem ser consideradas como limitantes.

[0061] Nós descobrimos um método de produzir partículas nanométricas de cobre em que uma grande fração das partículas são partículas de cristal único. No entanto, verificamos que a produção de dispersões estáveis destas partículas nanométricas de cobre é uma matéria extremamente complexa e, às vezes, contraintuitiva. A produção de dispersões estáveis pode ser particularmente problemática quando se produzem tais dispersões diretamente em vários solventes orgânicos que podem ser usados nas dispersões de produto finais. Além disso, também se verificou que a produção de dispersões estáveis a partir de partículas nanométricas de cobre pré-fabricadas (por exemplo, disponíveis comercialmente) é extremamente difícil e imprevisível.

[0062] Não obstante estes desafios, nós descobrimos, surpreendentemente, um método de purificação de tais partículas nanométricas de cobre enquanto mantínhamos estável uma dispersão, por meio do qual partículas nanométricas de cobre de cristal único retêm a sua natureza monocristalina, mesmo durante o contato ou deslocamento com

solventes orgânicos e durante a formulação de dispersões concentradas que têm pelo menos 2%, em peso, de cobre e, mais tipicamente, pelo menos 10%, pelo menos 20%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80% ou até 90% de cobre, em peso.

[0063] Além disso, o método inventivo pode vantajosamente produzir -- sem aglomeração -- dispersões concentradas contendo matéria particulada incluindo, na sua maior parte ou predominantemente, partículas de cobre de cristal único, com a matéria particulada (e, tipicamente, as partículas de cobre de cristal único) sendo caracterizada por um tamanho de partícula secundário médio de pelo menos 20 nm, pelo menos de 25 nm, pelo menos de 30 nm, pelo menos de 35 nm, pelo menos de 40 nm, pelo menos 45 nm ou pelo menos 50 nm. A matéria particulada (e, tipicamente, as partículas de cobre de cristal único) nas dispersões podem ter um tamanho de partícula secundário médio de no máximo 200 nm ou no máximo 180 nm e, mais tipicamente, no máximo 150 nm, no máximo 120 nm, no máximo 100 nm ou no máximo 80 nm.

[0064] Acreditamos que a estrutura de cristal único das partículas de cobre é um fator decisivo para atingir, após a sinterização, baixos valores de resistividade elétrica específica. Acreditamos, ainda, que a estrutura de cristal único das partículas de cobre permite a formulação de dispersões de nanopartículas de cobre altamente

concentradas, sem sofrer aglomeração apreciável.

[0065] Embora seja possível produzir nanopartículas de cobre de cristal único de acordo com outros métodos, as dispersões da presente invenção podem distinguir-se em, pelo menos, uma dentre várias maneiras, incluindo:

1. tamanho de partícula secundário médio (d_{50});

2. concentração das partículas de cobre no interior da dispersão;

3. percentual de partículas de cobre de cristal único no interior das partículas de cobre, em peso;

4. proporção entre as concentrações de óxido cuproso cristalino e cobre metálico nanométrico cristalino;

5. resistividade eléctrica da matéria particulada, após sinterização térmica da matéria particulada; e

6. viscosidade da dispersão.

1. Tamanho de partícula médio

[0066] Nas dispersões concentradas da presente invenção, as partículas nanométricas de cobre têm um tamanho de partícula secundário médio (d_{50}) dentro de uma faixa de 20 a 200 nm. A matéria particulada nestas dispersões pode conter mais do que 10% de partículas de cobre metálico de cristal único e, mais tipicamente, partículas de cobre metálico de cristal único, na sua maior parte ou predominantemente.

[0067] Deve-se enfatizar que a produção de uma

partícula de cristal único com um diâmetro de 80 nm tem um tamanho que é de mais de 500 vezes o tamanho de uma partícula de cristal único com um diâmetro de 10 nm $[(80/10)^3 = 512]$. O crescimento de uma partícula de cristal único a partir de um diâmetro de 10 nm até 80 nm no interior de um solvente requer mais de 500 vezes a deposição de cobre supersaturado sobre uma partícula de cristal único de 10 nanômetros do que foi necessário para formar inicialmente a partícula de cristal único de 10 nanômetros.

[0068] Em processos de cristalização, mecanismos concorrentes, incluindo a nucleação e a aglomeração, podem interferir, ou até mesmo predominar, no que diz respeito ao crescimento de cristais. No caso de processos de precipitação reativos, em que os materiais pouco solúveis e similares são precipitados a partir da solução em um processo reativo, com estes processos concorrentes podendo ser francamente favorecidos, particularmente tendo em vista os níveis de supersaturação global extremamente elevados e níveis de supersaturação local ainda mais altos. Estes processos concorrentes podem ser adicionalmente favorecidos devido à presença de partículas sólidas de reagente, em torno das quais a supersaturação local pode ser ainda maior, favorecendo mais a nucleação e a aglomeração do que o crescimento de cristais. Nos métodos da presente invenção, as partículas de cobre são precipitadas a partir da solução

em um tal processo reativo. Assim, a produção de partículas de cobre que são, na sua maior parte ou predominantemente, partículas de cobre de cristal único, pareceria ser, no mínimo, inesperada. É surpreendente a produção de um produto de partículas de cobre de cristal único tendo um d_{50} de 20 nm e, tipicamente, mais que isso.

2. Concentração das partículas de cobre no interior da dispersão

[0069] A concentração de partículas nanométricas de cobre dentro das dispersões concentradas da presente invenção situa-se, tipicamente, dentro de uma faixa de 5% a 90%, em peso. A produção das nanopartículas é geralmente realizada de tal modo que é obtida uma dispersão relativamente diluída. O processamento da dispersão diluída, o que pode incluir lavagem, adição e/ou substituição de solventes, etc., pode ser um dos principais contribuintes para a aglomeração das nanopartículas de cobre. O processo inventivo, descrito a seguir, produz um alto percentual de nanopartículas de cobre de cristal único na etapa de reação e, em grande parte, preserva este alto percentual ao evitar, em grande medida, a aglomeração das nanopartículas de cobre.

3. Percentual de partículas de cobre de cristal único no interior das partículas de cobre, em peso

[0070] Nas dispersões concentradas da presente invenção, as partículas nanométricas de cobre podem ser

parcialmente, na sua maior parte ou predominantemente, partículas de cobre de cristal único, com base em peso, com base em número de partículas ou com base em corte transversal. A presença de partículas de cristal único foi qualitativamente demonstrada por meio de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD). A quantificação dos resultados foi feita realizando-se uma pluralidade de varreduras em pontos escolhidos aleatoriamente, como descrito em maior detalhe a seguir. Verificamos que, nas dispersões da nossa invenção, pelo menos 10% das partículas nanométricas de cobre são partículas de cobre metálico de cristal único e, mais tipicamente, pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 25%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70% ou pelo menos 80% das partículas nanométricas de cobre são partículas de cobre metálico de cristal único.

4. Proporção entre as concentrações de óxido cuproso cristalino e cobre metálico nanométrico

[0071] As dispersões concentradas da presente invenção podem conter um pequeno percentual de óxido cuproso (Cu_2O), resultante da reação de nanopartículas de cobre com oxigênio. A presença de óxido cuproso foi demonstrada qualitativamente por meio de Difração de Raios-X de Pó (DRX de Pó). Verificamos que, nas dispersões da nossa invenção, a proporção entre as concentrações entre óxido cuproso

cristalino e cobre metálico cristalino nanométrico é de no máximo 0,4, no máximo 0,35 ou no máximo 0,30 e, tipicamente, no máximo 0,25, no máximo 0,20, no máximo 0,15, no máximo 0,12, no máximo 0,10, no máximo 0,08, no máximo 0,06 ou no máximo 0,03.

5. Resistividade elétrica da matéria particulada na dispersão

[0072] Nas dispersões concentradas da presente invenção, a matéria particulada, e em particular das partículas de cobre, após sinterização térmica, pode ser caracterizada por intervalos específicos de resistividade elétrica. A resistividade elétrica das partículas foi medida usando-se o método da Sonda de Quatro Pontos (Four Point Probe - 4PP). Verificamos que, nas formulações da nossa invenção, após sinterização térmica padrão das matéria particulada a 300 °C durante 30 minutos, tal como descrito em maior detalhe a seguir, a resistividade elétrica é de no máximo 5×10^{-3} ohm cm e, mais tipicamente, no máximo 2×10^{-3} ohm•cm, no máximo 1×10^{-3} ohm•cm, no máximo 8×10^{-4} ohm•cm, no máximo 5×10^{-4} ohm•cm, no máximo 2×10^{-4} ohm•cm ou no máximo 1×10^{-4} ohm•cm. A resistividade elétrica específica da matéria particulada sinterizada pode estar dentro de uma faixa de 5×10^{-5} a 5×10^{-3} ohm•cm, dentro de uma faixa de 8×10^{-5} a 2×10^{-3} ohm•cm ou dentro de uma faixa de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} ohm•cm.

6. _____

0073 N

,

. P ,

5-

60 P , , 5-40 P ,

.

0074

,

,

.

0075

,

,

.

.

,

(

de dispersante), enquanto mantêm a estabilidade física e química ao longo de pelo menos seis meses, pelo menos doze meses ou pelo menos dezoito meses de armazenagem. Além disso, o uso da matéria particulada da invenção no interior de várias dispersões pode reduzir apreciavelmente a viscosidade destas dispersões em relação a dispersões semelhantes empregando partículas nanométricas de cobre da técnica anterior.

[0076] A viscosidade da dispersão foi medida para diferentes concentrações de partículas de cobre, tal como descrito aqui a seguir. Verificamos que, nas dispersões da nossa invenção, a viscosidade a 25 °C é de no máximo 10000 cP, no máximo 5000 cP ou no máximo 2000 cP e, mais tipicamente, no máximo 1000 cP, no máximo 600 cP, no máximo 300 cP, no máximo 200 cP, no máximo 120 cP, no máximo 80 cP, no máximo 60 cP, no máximo 45 cP, no máximo 35 cP, no máximo 25 cP ou no máximo 20 cP.

[0077] Com referência aos desenhos, a Figura 1 é um diagrama de blocos esquemático de um método de produção de um produto de cobre nanométrico, de acordo com um aspecto da presente invenção. O método pode incluir os seguintes passos:

[0078] Passo 1: redução dos íons cúpricos em um meio aquoso usando um boro-hidreto, na presença de um primeiro dispersante, para produzir partículas nanométricas de cobre metálico, com as partículas de cobre tendo um tamanho de

partícula secundário médio dentro de uma faixa de 20 a 200 nm;

[0079] Passo 2: purificação das partículas de cobre do Passo 1; o meio aquoso também pode ser parcialmente removido das partículas para formar um concentrado contendo a maior parte das partículas de cobre;

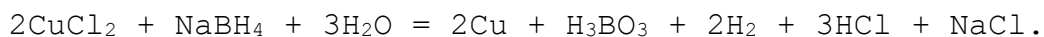
[0080] Passo 3: introdução, às partículas de cobre purificadas, de pelo menos um solvente, e substituição da maior parte ou de todo o meio aquoso pelo mesmo.

[0081] Várias modalidades do método inventivo de produção de um produto de cobre nanométrico serão agora descritas em maior detalhe.

Passo 1

[0082] Pelo menos um composto de cobre solúvel em água é dissolvido em um solvente aquoso para formar uma primeira solução aquosa contendo íons cúpricos dissolvidos. O agente redutor, um boro-hidreto alcalino (por exemplo, boro-hidreto de sódio ou boro-hidreto de potássio) pode, então, ser adicionado incrementalmente, por exemplo, de uma forma sem contínua, preferivelmente sob agitação vigorosa a esta primeira solução.

[0083] Partindo-se do princípio de que o composto de cobre solúvel é o cloreto cúprico e que o boro-hidreto alcalino é boro-hidreto de sódio, a estequiometria total da reação pode ser substancialmente como se segue:



[0084] No entanto, podem ocorrer várias reações secundárias ou concorrentes.

[0085] Um agente antiespumante pode ser introduzido para controlar, prevenir ou reduzir a formação de espuma em qualquer um dos passos do processo, conforme necessário. Tipicamente, o agente antiespumante pode ser adicionado antes da introdução do boro-hidreto alcalino à primeira solução.

[0086] Uma vez que a primeira solução seja formada e durante toda a introdução da segunda solução e reação química entre os componentes da primeira solução e da segunda solução, um gás inerte, tal como argônio, pode ser constantemente passado ou borbulhado através da solução, a fim de reduzir a oxidação das partículas de cobre no interior da dispersão.

[0087] A mistura mecânica vigorosa pode ser aplicada e pode começar dentro de uma faixa de temperatura ambiente (tipicamente entre 10°C e 35°C).

[0088] Vários dispersantes podem ser usados no interior da mistura de reação, mais notavelmente, a polivinilpirrolidona (PVP). A presença de um tal dispersante pode reduzir ou substancialmente inibir a aglomeração das partículas durante a reação e antes do processamento subsequente.

[0089] Verificou-se que o uso de PVP é particularmente vantajoso. Enquanto o peso molecular médio de PVP pode situar-se na faixa de cerca de 2.000 a cerca de 3.000.000 gramas/mol, os inventores verificaram que são particularmente efetivas, na maioria dos casos, as moléculas de PVP com uma média ponderada de peso molecular de cerca de 8.000 a 700.000 gramas/mol, 10.000 a 500.000 gramas/mol, 10.000 a 350.000 gramas/mol, 10.000 a 250.000 gramas/mol, 10.000 a 200.000 gramas/mol, 10.000 a 150.000 gramas/mol ou 10.000 a 100.000 gramas/mol. Mais tipicamente, o peso molecular médio da PVP é de pelo menos 15.000 gramas/mol, pelo menos 20.000 gramas/mol, pelo menos 25.000 gramas/mol, pelo menos 30.000 gramas/mol ou pelo menos 35.000 gramas/mol.

[0090] Durante a produção de várias formulações e dispersões da presente invenção, os inventores verificaram ser vantajoso formar partículas de cobre metálico de cristal único, sem que estas partículas sofram aglomeração ou aglomeração apreciável. A reação de formação de nanopartículas de cobre, descrita em detalhe a seguir, pode ser vantajosamente realizada em uma solução ácida contendo pelo menos um sal de cobre dissolvido.

[0091] O pH da solução pode ser monitorado durante toda a reação. Os inventores observaram que o pH pode primeiro baixar à medida que o boro-hidreto é adicionado de forma incremental à mistura de reação. À medida que a adição

incremental de boro-hidreto continua, o pH pode, subsequentemente, subir de uma maneira basicamente monotônica, a partir de um pH altamente ácido, o qual pode estar próxima de zero, até um pH de pelo menos 2, e até cerca de 10.

[0092] Os inventores verificaram, surpreendentemente, que, quando se deixa o pH subir acima de um determinado ponto de corte, pode-se seguir, desvantajosamente, aglomeração das partículas de cobre. Mais particularmente, à medida que o pH de corte foi aumentado acima de 7, acima de 7,5, acima de 8, acima de 8,5 ou acima de 9, foi observado aumento da aglomeração em vários experimentos. Em geral, um pH básico mais alto foi correlacionado com um maior grau de aglomeração. Portanto, de acordo com a presente invenção, a adição incremental do boro-hidreto é restringida, concluindo-se a reação de formação de nanopartículas de cobre, em um ponto final correspondente a um pH de mistura de reação de no máximo 7, no máximo 6,5, no máximo 6, no máximo 5,5, no máximo 5, no máximo 4,5, no máximo 4, no máximo 3,5, no máximo 3 ou no máximo 2,5. Os inventores verificaram, no entanto, que a um pH abaixo de cerca de 2,5, todavia, a conversão dos valores de cobre a cobre metálico pode estar comprometida.

Passo 2

[0093] Tipicamente, água ou um solvente aquoso pode ser

usado para purificar a dispersão resultante do Passo 1 em um sistema de purificação adequado. A introdução de água ou solvente aquoso no sistema de purificação pode ser controlada para substituir o licor aquoso exaurido, mantendo-se a concentração da matéria particulada (ou das partículas de cobre), a qualquer tempo, abaixo de um valor predeterminado (abaixo de 90%, em peso e, preferivelmente, abaixo de 80%, abaixo de 70% ou abaixo de 60%), para assegurar que aglomerações desvantajosas não ocorram ou sejam apreciavelmente reduzidas. Como resultado, todos os sais e a maior parte do dispersante no licor aquoso são substancialmente removidos, sem que se alterem, prejudicialmente, as formas ou a aglomeração das partículas de cobre.

[0094] O solvente aquoso pode conter, além de água, um solvente orgânico tal como um solvente orgânico polar. Os fluxos produzidos no Passo 2 incluem, tipicamente, um concentrado que contém a maior parte das partículas nanométricas de cobre, e um fluxo relativamente diluído que contém uma menor concentração das nanopartículas de cobre, e que, preferivelmente, contém substancialmente nenhuma das nanopartículas de cobre. No Passo 2, todos os sais, parte do dispersante, os materiais que não reagiram, impurezas produzidas como subprodutos e parte do líquido presente com as partículas de cobre formados são substancialmente

removidos. Muitas vezes, valores particulares da concentração final dos sais (baseados no peso de cobre), do dispersante (baseados no peso de cobre) e das partículas de cobre (baseados no peso de dispersão) são predefinidos, sendo que a operação do Passo 2 é considerada concluída quando estes valores predefinidos sejam cumpridos.

[0095] Como descrito acima com referência ao Passo 1, a fim de prevenir ou, pelo menos, reduzir a oxidação das nanopartículas de cobre e a formação de óxidos de cobre, o Passo 2 pode ser, vantajosamente, efetuado sob um fluxo constante de um gás inerte, tal como argônio.

[0096] Verificamos que o Passo 2 pode ser realizado em um sistema de microfiltração, tal como um sistema de purificação por membrana com, pelo menos, uma membrana que tem a capacidade de separar as partículas de cobre a partir do licor aquoso, sem perder uma fração das partículas de cobre na fase aquosa, o que faria com que o processo fosse economicamente inviável.

[0097] Alternativamente, o Passo 2 pode ser realizado usando-se um sistema de centrifugação. No entanto, este método de purificação é menos preferível, uma vez que o procedimento de centrifugação pode causar apreciável aglomeração das partículas de cobre metálico. Além disso, as nanopartículas centrifugadas devem ser redispersas para formar a dispersão do produto, sendo que as operações e o

manuseio adicionais podem causar oxidação adicional do cobre metálico.

[0098] Um sistema de microfiltração e método de relevância geral para a presente invenção é descrito por Pagana et al., "Applied Pilot-Scale Studies on Ceramic Membrane Processes for the Treatment of Wastewater Streams" (Global NEST Journal, Vol. 8, No. 1, pp 23-30, 2006), e é incorporado na sua totalidade ao relatório descritivo por referência, como se fosse aqui completamente apresentado.

[0099] Pelo menos uma membrana do sistema de purificação por membrana deve ter a capacidade de remover por filtração as partículas nanométricas de cobre da dispersão. Para este fim, o tamanho de poro característico desta membrana pode estar dentro de uma faixa que seja adequada para reter as partículas nanométricas de cobre. As membranas podem ser feitas de um material metálico, material cerâmico, material polimérico ou de outros materiais que possam ser conhecidos dos peritos na técnica.

Passo 3

[00100] Pelo menos um solvente orgânico pode substituir a maior parte do licor aquoso da dispersão purificada obtida no Passo 2, em um método semelhante ao método utilizado no Passo 2. O mesmo sistema de purificação pode ser usado. Deslocando-se o licor aquoso, uma purificação adicional das partículas de cobre é alcançada, o que pode

ser essencial para vários produtos e aplicações.

[00101] No entanto, o solvente orgânico pode substituir o licor aquoso em um sistema de evaporação em que o licor aquoso é evaporado, com uma adição concomitante do solvente orgânico desejado a fim de manter uma concentração de matéria particulada (ou partículas de cobre) abaixo de um valor particular desejado. Tipicamente, a concentração dos sólidos é de no máximo 90%, no máximo 85%, ou no máximo 80%, em peso.

[00102] Opcionalmente, um passo adicional de decantação pode ser adicionado entre a lavagem da dispersão no Passo 2 e a mudança do solvente da dispersão no Passo 3 a fim de remover por separação as partículas grandes da dispersão.

[00103] O solvente orgânico pode vantajosamente ser solúvel em água e facilmente dissolver o dispersante ou dispersantes restantes do Passo 2. Vários solventes podem ser apropriados como solventes para o Passo 3 do processo, quer sozinhos, quer misturados com pelo menos um solvente adicional. Estes solventes incluem, mas não estão limitados a glicóis, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol e hexilenoglicol; álcoois, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, tais como 1-butanol, álcool benzílico e terpineol; éteres de glicol. Estes solventes podem também ser utilizados como

cossolventes.

[00104] Éteres de glicol adequados, que podem ser utilizados como solventes, incluem, mas não estão limitados a, éter monometílico de etileno- ou propilenoglicol, éter monoetílico de etileno- ou propilenoglicol, éter monopropílico de etileno- ou propilenoglicol, éter monobutílico de etileno- ou propilenoglicol, éter mono-t-butílico de etileno- ou propilenoglicol, éter monofenílico de etileno- ou propilenoglicol, éter monometílico de dietileno- ou dipropilenoglicol, éter monoetílico de dietileno- ou dipropilenoglicol, éter monopropílico de dietileno- ou dipropilenoglicol, éter monobutílico de dietileno- ou dipropilenoglicol, éter metílico de trietilenoglicol ou éter metílico de tripropilenoglicol (MTP), éter monopropílico de trietileno- ou tripropilenoglicol e éter monobutílico de trietileno- ou tripropilenoglicol.

[00105] Vários solventes podem ser menos adequados ou inadequada para uso no Passo 3, incluindo acetatos, tais como acetato de éter metílico de propilenoglicol (PMA), ou acetona.

Prazo de Validade

[00106] Ao se prepararem as partículas nanométricas de cobre, como descrito no Passo 1, e ao se realizar o procedimento de preparo, tal como descrito nos Passos 2 e 3,

as dispersões nanométricas de cobre da presente invenção podem alcançar uma estabilidade excepcional (tendo um prazo de validade garantida de pelo menos 6 meses e, mais tipicamente, pelo menos 12 meses, pelo menos, 18 meses ou pelo menos 24 meses).

[00107] As dispersões da invenção podem ser caracterizadas por valores de resistividade específica muito baixos (no máximo 5×10^{-3} ohm•cm, no máximo 2×10^{-3} ohm•cm, no máximo 1×10^{-3} ohm•cm, no máximo 8×10^{-4} ohm•cm, no máximo 5×10^{-4} ohm•cm, no máximo 2×10^{-4} ohm•cm, no máximo 1×10^{-4} ohm•cm, no máximo 8×10^{-5} ohm•cm, no máximo 5×10^{-5} ohm•cm, no máximo 2×10^{-5} ohm•cm, ou no máximo 1×10^{-5} ohm•cm), conforme medido usando-se o método da Sonda de Quatro Pontos (Four Point Probe - 4PP).

[00108] As dispersões da invenção podem ser caracterizadas pelo fato de a matéria particulada ter um tamanho de partícula secundário médio (d_{50}) dentro de uma faixa de 20 a 200 nm. A matéria particulada nestas dispersões pode conter, primariamente, partículas de cobre metálico de cristal único. A fração de sólidos (ou "matéria particulada") dentro das dispersões da invenção pode conter pelo menos 10%, pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 25%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50% , pelo menos 60%, ou pelo menos 70% de partículas de cobre metálico de cristal único, conforme medido por DRDE.

[00109] Os inventores verificaram que, na produção da dispersão de partículas nanométricas de cobre da presente invenção, pode ser observada oxidação parcial das partículas de cobre metálico a óxido cuproso. Contudo, sob fluxo constante de um gás inerte, tal como argônio, a reação de oxidação pode ser reduzida ou evitada em grande medida. Assim, uma proporção entre as concentrações de óxido cuproso e de cobre metálico dentro da matéria particulada pode ser de no máximo 0,4 ou no máximo 0,35, e, mais tipicamente, de no máximo 0,30, no máximo de 0,25, no máximo 0,20, no máximo 0,15, no máximo 0,12, ou no máximo 0,10.

[00110] Mais particularmente, os inventores verificaram que as dispersões da invenção podem ser caracterizadas por uma baixa proporção entre as concentrações de óxido cuproso cristalino e cobre metálico cristalino nanométrico de no máximo 0,4, no máximo 0,35, e, mais tipicamente, de no máximo 0,3, no máximo 0,2, no máximo 0,15, no máximo 0,2, no máximo 0,10, no máximo 0,09, no máximo 0,08, no máximo 0,06 ou no máximo 0,03, conforme medido usando-se difração de raios-X de pó (XRD).

[00111] Como pode ser visto nas Figuras 2 e 3, as quais são abaixo descritas em maior detalhe com referência aos Exemplos 3 e 4, as partículas de cobre metálico de cristal único têm uma forma geométrica distinta e superfícies mais lisas do que aglomerados ou partículas de cobre metálico

de múltiplos cristais.

[00112] Sem estarem limitadas pela teoria, as superfícies lisas das nanopartículas de cobre metálico de cristal único das formulações e dispersões da invenção podem contribuir para a baixa concentração de área superficial oxidada. Sem desejarem se limitar pela teoria, os inventores acreditam que, devido às superfícies lisas das nanopartículas de cobre de cristal único, as moléculas de oxigênio e de água podem ser fracamente adsorvidas sobre a superfície do cristal e podem facilmente desorver, reduzindo apreciavelmente a oportunidade de reagirem com átomos de cobre adjacentes para produzir o óxido de cobre. Por contraste, os aglomerados de nanopartículas de cobre ou as nanopartículas de cobre metálico de múltiplos cristais podem, caracteristicamente, ter uma relativa abundância de sítios de adsorção estabilizados, levando a taxas aceleradas de ataque à superfície de cobre e a maiores proporções entre óxido de cobre e cobre.

[00113] As superfícies lisas das nanopartículas de cobre de cristal único e a formação reduzida de óxidos cuproso, conforme aqui descrito mais acima, contribuem adicionalmente para a estabilidade das dispersões da invenção aqui revelados. Conforme descrito a seguir com referência ao Exemplo 17, as dispersões da invenção podem manter-se estáveis durante pelo menos 12 meses, durante os

quais a concentração de óxido cuproso ou óxido cuproso cristalino na dispersão aumenta em menos do que 7 por cento, menos do que 5 por cento, menos do que 3 por cento, e, mais tipicamente, menos do que 1,5 por cento. Em alguns casos, os inventores verificaram que a concentração de óxido cuproso ou óxido cuproso cristalino na dispersão não aumenta em absoluto, mesmo ao longo de períodos de 15 meses ou 18 meses.

[00114] A concentração das dispersões da invenção é altamente dependente do volume de solvente adicionado no Passo 3 e da aplicação específica para a qual a dispersão será usada. Dito isto, as dispersões da invenção podem ser caracterizadas por valores de viscosidade levemente baixos (de no máximo 10000 cP, e, mais tipicamente, no máximo 5000 cP, no máximo 2000 cP, no máximo 1000 cP, no máximo 600 cP, no máximo 300 cP, no máximo 200 cP, no máximo 120 cP, no máximo 80 cP, no máximo 60 cP, no máximo 45 cP, no máximo 35 cP, no máximo 25 cP ou no máximo 20 cP), conforme medidos a 25°C.

[00115] Em uma outra modalidade da presente invenção, descobrimos que o passo de purificação (Passo 2) pode, vantajosamente, ser efetuado por microfiltração de fluxo cruzado, usando-se membranas de microseparação. Tais processos podem ser excessiva e impraticavelmente lentos quando o tamanho das espécies do filtrado se aproxima do tamanho do poro ou da abertura da membrana. Além disso,

processos de microfiltração por membrana podem até ser substancialmente impossíveis quando o tamanho das espécies do filtrado é igual ao, ou excede o, tamanho da abertura da membrana. Um impeditivo adicional, talvez até mais significativo, ao uso de tais processos de separação refere-se ao tamanho relativo entre as partículas ou espécies impedidas pelos microseparadores (tais como micromembranas) e as espécies que supostamente devem passar através dos microseparadores. Nós descobrimos que determinados agentes dispersantes, tais como PVP, são efetivos na implementação de purificação por microfiltração.

[00116] Assim, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o dispersante PVP tem pelo menos uma dimensão/diâmetro característica limitada no que diz respeito às partículas de cobre e ao diâmetro característico das aberturas da membrana. Esta dimensão/diâmetro característica e limitada do dispersante é, de preferência, menor do que metade do tamanho de partícula secundário médio das partículas de cobre.

[00117] Assim, enquanto o peso molecular médio da polivinilpirrolidona deve tipicamente ter uma média ponderada de peso molecular (PM) menor do que 1.000.000, a fim de passar através de várias micromembranas adequadas, o PM da polivinilpirrolidona deve preferivelmente exceder cerca de 8.000 para evitar reatividade e/ou problemas de

compatibilidade em um ou ambos os passos de reação. Apesar da reduzida eficiência de separação, é geralmente preferível que a PVP tenha um PM de pelo menos 20.000, pelo menos, 30.000, pelo menos 40.000, ou pelo menos 50.000.

[00118] Membranas de microfiltração de fibras ocas foram vantajosamente empregadas, mas outras membranas de microfiltração cerâmicas, poliméricas e/ou metálicas também podem ser fundamentalmente adequadas. Os sistemas de membrana podem ser estáticos ou dinâmicos (por exemplo, possuindo um mecanismo de vibração para facilitar a separação).

[00119] Membranas de microsseparação ou microfiltração típicas para uso em conjunto com o método da presente invenção têm um ou mais poros que são tipicamente cilíndricos, com uma alta proporção entre comprimento e largura, por meio do qual água/solvente e matéria fina podem passar. Em muitos casos, a membrana tem, tipicamente, a forma de um cilindro longo, mas podem ser práticas outras geometrias.

[00120] Verificamos que membranas com um diâmetro de poro inferior a 200 nm podem ser adequadas para uso no processo da presente invenção. Em algumas aplicações, o diâmetro de poro preferido é inferior a 100 nm. Geralmente, o diâmetro dos poros ou o diâmetro nominal dos poros da membrana pode ser de pelo menos 20 nm, e, muitas vezes, pelo

menos 40 nm, de modo a permitir que várias espécies passem através das aberturas da membrana e de modo que a cinética de separação não seja proibitivamente lenta.

[00121] De acordo com uma outra modalidade preferida da presente invenção, o tamanho do dispersante e a forma e o tamanho das aberturas da membrana podem ser selecionados de tal modo que as moléculas de dispersante passem através das aberturas, enquanto que a passagem das nanopartículas de cobre através das aberturas é impedida ou substancialmente prevenida.

EXEMPLOS

[00122] É feita agora referência aos seguintes Exemplos, os quais, em conjunto com a descrição acima, ilustram a invenção de uma forma não limitante.

[00123] Os produtos químicos usados na execução desses Exemplos e, mais geralmente, no relatório descritivo, são aqui identificados a seguir:

CuCl₂.2H₂O, 99% - Sigma-Aldrich

NaBH₄ - Acros Organics

polivinilpirrolidona (PVP), PM=55.000 - Sigma-Aldrich.

agente antiespumante Contraspum 1012 - Zschimmer & Schwarz (Alemanha)

etilenoglicol (EG) - Sigma-Aldrich

propilenoglicol (PG) - Sigma-Aldrich

hexilenoglicol (HG) - Sigma-Aldrich

éter monometílico de tripropilenoglicol (MTP) - Sigma-Aldrich

éter monometílico de dietilenoglicol (EMDG) - Sigma-Aldrich

etanol - Sigma-Aldrich

ácool benzílico (AB)

[00124] As soluções aquosas foram preparadas usando-se água deionizada, utilizando-se um sistema de purificação de água Ionex (Puritech, Dessel, Bélgica). Todos os reagentes e solventes foram usados sem purificação adicional.

[00125] Os instrumentos usados em conjunto com os Exemplos são identificados abaixo a seguir:

[00126] As análises do tamanho de partícula (d_{50}) foram realizadas usando-se um analisador de tamanho de partículas Brookhaven 90Plus (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, Nova Iorque).

[00127] As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEVAR) foram obtidas utilizando um MEVAR SUPRA-40 (Zeiss). Padrões de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) foram obtidos usando-se um anexo para Microscopia de Imagem de Orientação (OIM) channel 5 (Oxford Instruments). Condições típicas de operação para DRDE: E = 20 kV, distância de trabalho - 15 mm, a resolução do feixe é de aproximadamente 30-40nm, o tamanho do feixe ("spot size") é 4,5, a corrente da sonda é de cerca de 0,5 nA, o

tempo de coleta para o padrão DRDE - 300 ms, integração - 50. A imagem por DRDE foi registrada usando-se elétrons retrodispersos.

[00128] As amostras para medições por MEV foram preparadas colocando-se 1 gota de dispersão de Cu (1% p/p) diluída em um pequeno pedaço de bolacha de Si ("Si-wafer") com secagem posterior sob vácuo (0,1 mbar) à temperatura ambiente.

[00129] Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR) foram obtidas, geralmente, usando-se um equipamento JEOL JEM- 2100 (LaB6) a 200 kV, integrado a um dispositivo de varredura digital (MEVT) compreendendo detectores anulares de Campo Escuro (CE) e Campo Claro (CC) e a um sistema de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) Thermo Scientific para análise elementar. As observações de MET foram feitas registrando-se imagens em CC e CE, imagens de METAR e padrões de difração de elétrons em área selecionada (DEAS).

[00130] As amostras para medições por MET foram preparadas colocando-se uma gota de dispersão de Cu diluída (de fator de ~ 25.000) em uma grelha de níquel revestida de carbono de 400 mesh.

[00131] As medições de DRX geralmente foram realizadas por um difratômetro D5000 (Siemens, Alemanha) operando com radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) filtrada com Ni,

a 40 kV, 40 mA, faixa 2θ de 20-80°, passo de varredura de 0,03°, passo temporal de 2 s.

[00132] As amostras para medições por DRX foram preparadas como se segue: nanopartículas de cobre (cerca de 0,5-1 grama) foram precipitadas a partir de dispersão usando-se um excesso de acetona e centrifugação sob argônio, lavadas diversas vezes com acetona, e secas com sopro de argônio; então, o pó obtido foi misturado com graxa apizone-M para evitar possível oxidação durante o manuseio seguinte.

[00133] A Análise Termogravimétrica (ATG) foi realizada usando-se um Universal V4.5A da TA Instruments®.

[00134] A evaporação foi realizada usando-se um evaporador R-215 Rotavapor® equipado com uma bomba de vácuo a seco (20 mbar) (BÜCHI Labortechnik AG, Flawil, Suíça).

[00135] A purificação (filtração) das dispersões foi realizada usando-se um sistema de membrana de fluxo cruzado que incluiu membranas de fibras ocas (Hyflux Membrane Manufacturing Ltd., Singapura).

EXEMPLO 1

[00136] 102 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,6 mol) e 18,5 g de PVP (PM=55.000) foram dissolvidos em 900 ml água deionizada (solução A). Dez gotas de um agente antiespumante (FOAMASTER® NXZ) também foram adicionadas. Durante todo o procedimento, argônio foi borbulhado para na fase líquida dentro do frasco de 3L. 45 g de NaBH_4 foram dissolvidos em 300 ml de água

deionizada (solução B) A solução B foi, muito gradualmente, adicionada à solução A (~ 7cc/min), sob vigorosa agitação mecânica (500-600 rpm). A temperatura inicial foi de cerca de 25 °C e a temperatura final foi inferior a 70 °C. Formaram-se nanopartículas de cobre metálico e terminou-se a adição de solução B quando o pH da mistura reacional era de 5,1. A dispersão foi agitada durante um adicional de 10 minutos e, então, transferida a um tanque de armazenamento para aguardar tratamento posterior. A cor da dispersão obtida era vermelho-escuro, a qual é característica de dispersões de nanopartículas de cobre.

[00137] Uma análise do tamanho de partículas (Brookhaven 90Plus analisador de tamanho de partículas) da mistura de reação após purificação usando microfiltração tangencial (descrito a seguir), produziu um tamanho de partícula médio (d_{50}) de cerca de 40 nm.

EXEMPLO 2A

[00138] A dispersão produzida no Exemplo 1 foi usada e quantidades adicionais da solução B foram gradualmente adicionadas à dispersão. O pH da solução de dispersão atingiu 10,0. Neste pH, as partículas de cobre metálico estavam altamente aglomeradas.

EXEMPLO 2B

[00139] O Exemplo 1 foi repetido, usando-se 4,62 g de PVP. Sob estas condições, uma porção significativa das

partículas de cobre metálico produzidas aglomerou-se.

EXEMPLO 2C

[00140] O Exemplo 1 foi repetido, usando-se 9,25 g de PVP. Sob estas condições, uma porção das partículas de cobre metálico produzidas aglomerou-se.

EXEMPLO 2D

[00141] O Exemplo 1 foi repetido, usando-se 55,5 g de PVP. Sob estas condições, verificou-se que as partículas de cobre metálico produzidas eram cristais únicos, mas muito menores do que as obtidas no Exemplo 1.

EXEMPLO 2E

[00142] O Exemplo 1 foi repetido, usando-se 37,0 g de PVP. Sob estas condições, verificou-se que as partículas de cobre metálico produzidas eram cristais únicos, mas muito menores do que as obtidas no Exemplo 1.

EXEMPLO 3:

Purificação da Dispersão de Cu em Água

[00143] 1300 ml da dispersão a partir da mistura de reação do Exemplo 1, contendo cerca de 37 g de partículas nanométricas de cobre, foram purificados (lavados) em um sistema de microfiltração de fluxo cruzado, usando-se cerca de 50 L de água deionizada.

[00144] Prosseguiu-se com processo de lavagem até que os sais na dispersão fossem praticamente eliminados e o dispersante fosse reduzido a uma concentração predeterminada

de 3% do peso das partículas de cobre. A cor final da dispersão obtida era vermelho-escuro, a qual é característica de dispersões de nanopartículas de cobre.

[00145] A carga de metal da dispersão de nanopartículas de cobre lavada resultante na água foi de cerca de 5% p/p (calculado para o metal Cu^0). O % de carga de metal da dispersão de cobre foi determinado pela queima da pequena amostra (0,5 g) a 600 °C; e foi re-calculado para Cu metálico, assumindo-se que todo o Cu foi convertido CuO durante a queima.

[00146] Uma análise do tamanho de partículas das partículas de cobre lavadas resultou em um tamanho de partícula médio (d_{50}) de cerca de 40 nm usando-se um analisador de tamanho de partículas Brookhaven 90Plus.

[00147] Uma imagem MEVAR das partículas nanométricas obtidas é fornecida na Figura 2 (ampliação de 100.000x). Nesta imagem, estão presentes vários tipos de partículas não aglomeradas possuindo a morfologia de cristal único, tais como triângulos facilmente observáveis e hexágonos, octaedros truncados, tetraedros truncados e outras formas geométricas que podem ser típicas de partículas de cristal único. No exemplo de campo de área de 3,3 cm por 3,3 cm mostrado no canto inferior esquerdo da imagem MEVAR, os inventores identificaram positivamente pelo menos 27 partículas que têm uma geometria de cristal único clara,

dentre um total de 110 partículas (24,5% com base no número de partículas). Alguns destes cristais identificados estão marcados (pontilhados). Estima-se que, com uma imagem mais clara (ou uma resolução mais alta), muitas das outras 83 partículas também poderiam ser positivamente identificadas como sendo cristais únicos.

[00148] De fato, em alguns campos ou quadros de imagem MEVAR, contendo pelo menos 20, pelo menos 30, pelo menos 50, ou pelo menos 100 partículas, os inventores identificaram positivamente pelo menos 25%, pelo menos 35%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, ou pelo menos 60% das partículas como tendo uma geometria de cristal única clara, com base no número de partículas.

**EXEMPLO 4: Substituição de Água por um Solvente Orgânico
(Troca de solvente: Água-Etilenoglicol**

[00149] Uma porção de 600 ml de uma dispersão de partículas de cobre em água, contendo cerca de 30 g de partículas de cobre, a qual foi preparada de um modo semelhante ao do Exemplo 3, foi colocada em um frasco de 2 L sob borbulhamento constante de argônio e cerca de 60 g de etilenoglicol foram adicionados ao frasco. O frasco foi, então, ligado ao evaporador R-215 Rotavapor®, e depois de aproximadamente 10 minutos de aquecimento, o vácuo foi gradualmente aumentado até que a destilação da água começasse, a 160 mbar. As condições de vácuo foram mantidas

até que a destilação estivesse completa. A dispersão de cobre resultante de 60 ml continha cerca de 24,4 g de cobre nanométrico e pesava cerca de 84 g no total. A carga de metal da dispersão resultante em etileno glicol foi de 29% (cobre metálico); a viscosidade foi de 34cP (a 25°C).

[00150] Uma análise do tamanho de partículas da dispersão de cobre após a troca de água-glicol-etileno resultou em um tamanho de partículas médio (d_{50}) de cerca de 40 nm.

[00151] A Figura 3 fornece uma imagem de METAR das partículas nanométricas de cobre obtidas como exemplo. Estas partículas foram armazenadas ("envelhecidas") em etilenoglicol por mais de 18 meses antes de serem submetidas à caracterização por METAR. A maior parte das partículas era de Cu de cristal único FCC, tendo formas geométricas características, entre elas partículas triangulares e hexagonais (ou seja, possuindo morfologias triangulares e hexagonais, respectivamente). A análise detalhada de imagens de METAR mostrou que as partículas de cristal único permaneceram quase completamente não oxidadas e que uma fina camada de óxido de Cu se formou principalmente na superfície de partículas que não eram de cristal único.

[00152] Os inventores verificaram que a matéria particulada nas formulações da invenção pode requerer menos dispersante por unidade de peso da matéria particulada em

relação a várias outras partículas nanométricas de cobre. Como mostrado na Figura 3, as faces dos cristais únicos são extremamente lisas, com um desvio máximo de achatamento de apenas 1.54 nm no cristal medido como exemplo. Os inventores acreditam que esta característica estrutural contribui para a capacidade de as dispersões da invenção requererem concentrações relativamente baixas de dispersante, enquanto mantêm a estabilidade física e química ao longo de pelo menos seis meses, pelo menos doze meses ou pelo menos dezoito meses de armazenagem. Além disso, o uso da matéria particulada da invenção no interior de várias dispersões pode reduzir apreciavelmente a viscosidade destas dispersões em relação a dispersões semelhantes empregando partículas nanométricas de cobre da técnica anterior.

[00153] Os inventores acreditam que o método de reação da invenção e, mais particularmente, a introdução lenta e gradual de boro-hidreto ao meio ácido, sob agitação vigorosa, contribuem apreciavelmente para a formação dos cristais únicos e para a lisura das faces cristalinas.

[00154] Os inventores observaram a estabilidade física das dispersões, tal como descrito no Exemplo 4, verificaram que tais dispersões são fisicamente estáveis tanto fisicamente como do ponto de vista da oxidação. Tais dispersões conservam a sua cor vermelho-escuro e não mostram evidência de aglomeração.

[00155] Neste exemplo de quadro de imagem de METAR, podem ser observadas 13 partículas individuais e um grande aglomerado que estão inteiramente ou em grande parte dentro do quadro. Das 14 partículas, 6 podem ser identificadas como cristais únicos por suas formas geométricas definitivas (marcadas com x). Destas, pelo menos 2 são triangulares e pelo menos uma é hexagonal (truncado). Assim, a proporção observada entre partículas de cobre de cristal único e o número total de partículas é de 6/14, ou mais de 40%. A proporção observada entre partículas de cobre de cristal único com morfologia triangular ou hexagonal e o número total de partículas é de 3/14, ou mais de 20%.

EXEMPLO 5

[00156] A presença de nanopartículas de cristal único foi qualitativamente demonstrada por meio de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD).

[00157] A DRDE produz um padrão de difração a partir da superfície da amostra de matéria particulada na dispersão. O procedimento, que será prontamente entendido pelos peritos na técnica de DRDE, é como se segue:

1. A amostra é analisada usando-se um feixe de elétrons focalizado e o padrão de difração é obtido.

2. A interpretação da imagem de difração é realizada usando-se o software do instrumento (comparando-se os dados cristalográficos básicos do cobre);

3. A "solução" da difração é emparelhada, descrevendo-se a orientação do cristal, correlacionando-se cada linha de Kikuchi ao seu plano cristalográfico correspondente no retículo. Se houver uma correspondência perfeita entre as linhas de Kikuchi e os planos cristalográficos (de acordo com os dados teóricos), a difração determina a orientação de um cristal único.

[00158] No caso de partículas nanométricas de cobre, uma solução perfeita nem sempre pode ser obtida; às vezes, não há solução em absoluto. Isto pode indicar que o feixe está localizado no limite de um grão. Alternativamente, uma solução perfeita pode não ser obtida quando o feixe está localizado entre dois grãos.

EXEMPLO 6

[00159] Seguindo-se o procedimento básico do Exemplo 5, quantificamos a presença de nanopartículas de cobre metálico de cristal único no interior de uma amostra de cobre nanométrico. A quantificação foi alcançada realizando-se de uma pluralidade de varreduras (pelo menos 5 e, preferivelmente, pelo menos 10) em pontos escolhidos aleatoriamente.

[00160] A Figura 4 é um padrão de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) das partículas nanométricas de cobre produzido de acordo com a modalidade descrita no Exemplo 4; a Figura 5 fornece identificações de vários

padrões de difração característicos de cobre metálico cristalino, baseados no padrão DRDE fornecido na Figura 4.

[00161] Para todos os pontos analisados, escolhidos aleatoriamente, foram obtidas difrações e soluções correspondentes para cristais únicos de cobre. Cada um dos padrões de difração obtidos determinou uma orientação de cristal diferente. A análise da distribuição de orientações incorretas obtida mostrou que a distribuição era muito próxima da distribuição aleatória teórica e que não havia nenhuma orientação preferencial dos cristais na amostra; os cristais são "independentes".

[00162] Para amostras com partículas nanométricas, há uma limitação na obtenção da difração a partir da própria partícula. Nem em todos os lugares, onde a sonda está posicionada, é possível a obtenção de um padrão de difração perfeito que tenha uma solução conhecida. No caso em que os grãos/cristais únicos são um pouco menores do que 30-40 nm, pode ser problemática a obtenção de padrões de difração nítidos. Portanto, estatisticamente falando, o fato de termos obtido padrões de difração com soluções para diferentes pontos da nossa amostra indica que o tamanho do grão é de, pelo menos, ~30-40 nm. Este valor corresponde ao tamanho médio das partículas na nossa amostra, obtido a partir da imagem de MEVAR (Figura 2) e a partir das medições de DTP. É, assim, evidente que as partículas de cobre na

nanodispersão da invenção sejam principalmente cristais simples.

[00163] Testando-se as várias formulações nanométricas contendo cobre da presente invenção usando-se DRDE, pelo menos 10%, pelo menos 20%, pelo menos 30% ou pelo menos 50% das varreduras produzem uma correspondência substancialmente perfeita para uma nanopartícula de cobre de cristal único. Mais tipicamente, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, ou pelo menos 90% das varreduras produzem uma correspondência substancialmente perfeita para uma nanopartícula de cobre de cristal único.

[00164] Verificamos que, se pelo menos 30% das varreduras produzem uma correspondência substancialmente perfeita para uma nanopartícula de cobre de cristal único, então a maioria das partículas nanométricas de cobre são, na realidade, partículas de cristal único (com base no número de partículas). Se pelo menos 50% das varreduras produzem uma correspondência substancialmente perfeita para uma nanopartícula de cobre de cristal único, então pelo menos 60% e, tipicamente, pelo menos 70% das partículas nanométricas de cobre são partículas de cristal único

[00165] Em teoria, estes métodos de varredura por DRDE quantitativos podem fornecer uma avaliação quantitativa de uma camada do topo ou de uma seção transversal da amostra. Na prática, no entanto, esta avaliação quantitativa reflete

fielmente a fração de partículas de cobre caracterizadas como partículas de cobre de cristal único, particularmente para amostras que não têm uma distribuição de tamanho de partículas extremamente ampla.

EXEMPLO 7

[00166] A Figura 2 é uma imagem de MEV de uma amostra que contém partículas nanométricas de cobre, produzidas de acordo com a presente invenção. Locais aleatoriamente escolhidos na amostra foram analisados em seis locais. Usando-se DRDE como descrito acima, uma combinação perfeita para um cristal único de cobre foi obtida em cinco dos seis locais.

[00167] Cada uma das difrações produzidas no Exemplo 6 tinha uma orientação diferente. Além disso, a distribuição de orientações obtida foi muito próxima da distribuição aleatória teórica, indicando nenhuma orientação preferencial para as partículas nanométricas de cobre da amostra.

EXEMPLO 8

[00168] As dispersões de partículas de cobre da invenção foram depositadas e preparadas termicamente para o ensaio de resistividade específica, como se segue:

[00169] A dispersão foi impressa na forma linhas estreitas sobre uma lâmina de vidro de microscópio por meio de um dispensador operado a ar. As lâminas com linhas de Cu foram preaquecidas (no ar) a 100 °C durante 10 minutos,

seguindo-se aquecimento em estufa a 300 °C durante 30 minutos, em uma atmosfera de argônio. Tipicamente, a largura da linha é de cerca de 1 mm e a espessura é de cerca de 10 micrômetros.

[00170] Usando-se uma sonda de medição de quatro pontos, a resistividade específica é obtida.

EXEMPLO 9

[00171] Uma dispersão de partículas de cobre da invenção em etileno glicol (EG) foi preparada para testes de resistividade específica de acordo com o procedimento fornecido no Exemplo 8. A amostra tinha uma carga de metal de cerca de 25-29%.

[00172] A resistividade específica, determinada de acordo com o procedimento fornecido no Exemplo 8, foi de cerca de 9×10^{-5} ohm•cm (50x a resistividade global).

EXEMPLO 10A

[00173] A presença de óxido cuproso no interior das formulações de nanopartículas de cobre da presente invenção foi qualitativa e quantitativamente demonstrada por meio de Difração de Raios-X de Pó (DRX de Pó) usando-se a dispersão de cobre produzida no Exemplo 4.

[00174] O produto de cobre nanométrico foi preparado para análise por difração de Raios-X de acordo com o procedimento aqui acima descrito.

[00175] A Figura 6 fornece um padrão de difração de

Raios-X de pó do produto de cobre nanométrico da invenção. As posições dos picos e a largura total à meia altura (FWHM), como uma função de 2-teta, são fornecidas na Tabela 1.

TABELA 1

No. do Pico	2-teta (graus)	FWHM (graus)
1	36,803	0,48 (2)
2	43,703	0,240
3	50,803	0,447
4	74,453	0,42

[00176] Uma vez que o óxido cuproso tem um valor 2-teta de cerca de 36,8 graus, e o cobre metálico tem um valor 2-teta de cerca de 43,7 graus, a presença de dois picos no varrimento de XRD é indicativo da presença de óxido cuproso na dispersão inventiva; a intensidade relativa destes picos é indicativo da concentração relativa do metal de cobre e o óxido cuproso na dispersão.

[00177] O teor de Cu_2O cristalino foi quantitativamente avaliado calculando-se a proporção entre as áreas dos picos dos principais picos característicos entre Cu metálico ($2\theta=43,7$ graus) e Cu_2O ($2\theta = 36,8$ graus).

[00178] A avaliação quantitativa do teor de Cu_2O cristalino usando-se DRX foi realizada em muitas amostras, incluindo as dispersões descritas nos Exemplos 4, 11, 12, 13, 14 e 15. Alguns dos resultados são fornecidos na Tabela 2 aqui abaixo. A proporção entre os teores de Cu_2O cristalino e de cobre metálico (entre a área do pico 1 e a área do pico

2) estava, para todos os exemplos, significativamente abaixo de 0,4, abaixo de 0,35, abaixo de 0,3, abaixo de 0,25, abaixo de 0,2 ou abaixo de 0,15. Em muitos casos, a proporção ponderada entre os teores de Cu₂O cristalino e de cobre metálico era de, no máximo, 0,12, no máximo 0,10, no máximo 0,08, no máximo 0,06, no máximo 0,05, no máximo 0,04 ou, no máximo 0,035.

[00179] De modo semelhante, a concentração Cu₂O é definida como a proporção entre a área do pico 1 e a área total do pico 1 e do pico 2.

EXEMPLO 10B

[00180] Uma estimativa dos tamanhos de grão médios dos cristalitos na matéria particulada da dispersão e, particularmente, das nanopartículas de cobre na dispersão pode ser obtida a partir das varreduras por DRX. O tamanho de grãos médio, em nm, pode ser calculado usando-se os dados fornecidos no Quadro 1 e usando-se a equação de Debye-Scherrer:

$$D=0,9 \cdot \lambda / \text{FWHM}(\text{rad}) \cdot \cos(\text{teta})$$

[00181] onde:

[00182] λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X, que, no instrumento específico usado, foi de 0,1541nm;

[00183] FWHM é a largura total à meia altura do pico (em rad), sendo igual a:

$$\text{FWHM(deg)} \times 3,14:180 = 0,24 \times 3,14:180 \text{ (rad)};$$

[00184] "teta" é o ângulo de difração;
"teta"=43,702:2;

[00185] Assumiu-se um fator de forma de cristalito de 0,9. Assim, o tamanho de grão **D** (nm) de nanopartículas de Cu é calculado como:

$$D = 0,9 \times 0,1541 / [(0,24 \times 3,14:180) \cdot \cos(43,702:2)] = \sim \mathbf{36nm}.$$

[00186] A forte concordância entre este valor, o tamanho médio de partículas de 40 nm medido por análise do tamanho de partículas (analisador do tamanho de partículas Brookhaven 90Plus) e o tamanho aproximado de partículas normativas observado nas imagens de MEVAR sugere que a nanodispersão cobre é composta de partículas que são principalmente cristais únicos.

EXEMPLO 11

Dispersão de Cu em Etilenoglicol com Carga de Metal de 60%

[00187] Cerca de 900 ml de uma dispersão de cobre em água contendo cerca de 42 g de partículas de cobre, a qual foi preparada como no Exemplo 3, foram colocados em um frasco de 2 L sob borbulhamento constante de argônio e cerca de 25 gramas de etileno glicol foram adicionados ao frasco. O frasco foi, então, ligado ao evaporador Rotavapor e a água foi destilada tal como no Exemplo 4. Os 52 gramas de dispersão de cobre (~ 20 mL) resultantes continham 31 gramas

de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 60% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 1400 cP a 25 °C.

EXEMPLOS 12A e 12B

Dispersão de Cu em Etilenoglicol com % Aumentado de Dispersante

EXEMPLO 12A

[00188] 1300 ml da dispersão a partir da mistura de reação do Exemplo 1, contendo cerca de 37 g de partículas nanométricas de cobre, foram purificados (lavados) em um sistema de microfiltração de fluxo cruzado, até que os sais fossem praticamente eliminados da dispersão.

[00189] O modo de lavagem aplicado foi realizado como se segue: em cada ciclo de lavagem, 4 L de água deionizada "fresca" foram adicionados a 1,3 L de dispersão concentrada; o fator de diluição de cada ciclo foi, por conseguinte, $5,3:1,3 \approx 4$.

[00190] A concentração de íons cloreto na mistura reacional era de aproximadamente 42 g/1300 ml \approx 32000 ppm; concentração final desejada - abaixo de 10 ppm; fator de diluição requerido: $32000:10=3200$. Portanto, a fim de eliminar por lavagem os sais, 6 ciclos de lavagem ($4^6 \approx 4100$) foram aplicados para se atingir o fator de diluição necessário (>3200), ou 24 L de água.

[00191] Nesse ponto do processo de lavagem, após a

aplicação de somente 24 L de água, o nível de dispersantes foi reduzido apenas a uma concentração de 10% do peso das partículas de cobre. A cor final da dispersão da amostra da dispersão lavada obtida era vermelho-escuro, a qual é a cor característica de dispersões de nanopartículas de cobre. A dispersão final foi concentrada a 600 ml.

[00192] A 600 ml de dispersão de cobre purificada em água com uma proporção dispersante/Cu de 10%, contendo ~28 g de cobre, foram adicionados 56 gramas de etilenoglicol, sob borbulhamento de argônio. A água foi, então, destilada em um evaporador Rotavapor, tal como no Exemplo 4. Os 82 gramas de dispersão de cobre (~ 60 ml) resultantes continham 24 gramas de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 29% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 130 cP a 25 °C (em comparação com 34 cP da amostra com 3% de dispersante no Exemplo 4), excedendo o limite máximo de viscosidade para impressão com jato de tinta.

EXEMPLO 12B

[00193] 1300 ml da dispersão a partir da mistura de reação do Exemplo 1, contendo cerca de 37 gramas de partículas nanométricas de cobre, foram purificados (lavados) em um sistema de microfiltração de fluxo cruzado.

[00194] Foram aplicados 8 ciclos de lavagem, correspondendo a cerca de 32 L de água deionizada. Em cada

ciclo de lavagem, 4 L de água "fresca" foram adicionados a 1,3 L de dispersão concentrada, semelhante ao Exemplo 12A.

[00195] Após os ciclos de lavagem, o nível de dispersante foi reduzido a uma concentração de 6% do peso das partículas de cobre. A cor final da dispersão lavada obtida era vermelho escuro. A dispersão final foi concentrada para 600 mL.

[00196] A 600 ml de dispersão de cobre purificada em água com uma proporção dispersante/Cu de 6%, contendo ~27 g de cobre, foram adicionados 54 gramas de etilenoglicol, sob borbulhamento de argônio. A água foi, então, destilada em um evaporador Rotavapor, tal como no Exemplo 4. Os 79 gramas de dispersão de cobre (~ 55 ml) resultantes continham 23 gramas de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 29% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 70 cP a 25 °C.

EXEMPLO 12C

Determinação da proporção dispersante/Cu

[00197] A proporção dispersante (PVP)/peso de Cu/peso, normalmente fornecida como % de PVP/Cu p/p, pode ser medida usando-se análise termogravimétrica (ATG).

[00198] A Figura 7 fornece um gráfico de análise termogravimétrica (ATG) para a nanodispersão do Exemplo 12(B), realizada em uma atmosfera inerte (argônio) a fim de se evitar a oxidação do metal cobre durante a análise. Antes

de se realizarem as medições de ATG, as nanopartículas de cobre foram secas a partir de solvente (sob argônio) e uma amostra de 8,75 mg de partículas de cobre secas foi analisada. A amostra foi aquecida gradualmente até 600 °C, com monitoramento das mudanças de peso. O dispersante orgânico decompôs-se totalmente entre 300 °C e 500 °C, deixando apenas cobre metálico limpo a 600 °C. A perda de peso correspondente na faixa de temperaturas entre 300 °C e 500 °C, dividida pelo peso final do metal cobre, resultou em uma proporção dispersante/Cu de cerca de 5%.

[00199] Análises semelhantes foram realizadas para as outras amostras de nanodispersão de cobre.

EXEMPLO 12D

Cálculo da espessura da camada de dispersante

[00200] A fim de demonstrar os valores aproximados da espessura da camada de dispersante (PVP) para diferentes proporções PVP/Cu, a nanopartícula de cobre é, muitas vezes, representada como uma partícula esférica com um núcleo de metal cobre recoberto por uma casca polimérica orgânica, tal como mostrado na Figura 8.

[00201] Nesta representação, o diâmetro do núcleo de cobre é **d**, a espessura (largura) da camada de dispersante (daqui por diante, PVP como um exemplo não limitante) é **S**, o diâmetro da partícula inteira é **D**, de modo que **D=d+2S**.

[00202] Os valores aproximados de **S** para diferentes

proporções PVP/Cu são calculados de acordo com o seguinte:

(1) A proporção PVP/Cu é medida para diferentes partículas, de acordo com o procedimento mostrado no Exemplo 12(C) e é designada por K (%PVP/Cu=100K):

$$K = W_{PVP}/W_{Cu}$$

(2) Assumindo-se que as densidades das duas camadas são substancialmente iguais aos valores da literatura - densidade Cu é $\rho_{Cu}=8,96g/ml$, densidade PVP é $\rho_{PVP}=1,207g/ml$ - a proporção entre as densidades é:

$$\rho_{Cu}/\rho_{PVP} = 8,96/1,207 = 7,4$$

(3) Definindo-se V_{Cu} como o volume do núcleo de cobre e V_{PVP} como o volume da casca externa de PVP:

$$W_{pvp}/W_{Cu} = K = V_{PVP} \times \rho_{PVP} / V_{Cu} \times \rho_{Cu}$$

(4) A partir de (3):

$$V_{Cu} / V_{PVP} = (\rho_{PVP} / \rho_{Cu}) / K = 1/7,4K \text{ ou } V_{PVP} = 7,4KV_{Cu}$$

(5) O volume da partícula inteira é $V_D=V_{Cu}+V_{PVP}$ ou combinando-se com (4):

$$V_D=V_{Cu} + 7,4KV_{Cu} = (1+7,4K)V_{Cu}$$

(6) A partir de (5), segue-se que:

$$V_D/V_{Cu}=1+7,4K$$

(7) Como a proporção entre diâmetros D/d para duas esferas é igual a $(V_D/V_{Cu})^{1/3}$, e usando-se (6):

$$D/d=(1+7,4K)^{1/3} \text{ ou } D/d=\sqrt[3]{(1+7,4K)}$$

(8) Portanto, para qualquer diâmetro d de núcleo de Cu

e proporção **K**, PVP/Cu, medida:

$$D = \sqrt[3]{(1 + 7.4K)d}, \text{ e } S = (D - d) / 2$$

[00203] Deve-se enfatizar que a proporção **S/d** neste modelo depende do valor de **K** e que, para um **K** dado, **S/d** é a mesma para partículas que têm diferentes diâmetros de núcleo.

[00204] Os resultados dos cálculos para os Exemplos 3, 12(A) e 12(B) estão resumidos na Tabela 2:

TABELA 2: Exemplos de cálculos para a largura da camada de PVP (S) e diâmetro total de partícula (D) para diferentes proporções PVP/Cu e diferentes diâmetros de núcleo de Cu (d)						
Diâmetro do núcleo de Cu, d , nm	%PVP/Cu=3% K=0,03		%PVP/Cu=5% K=0,05		%PVP/Cu=10% K=0,10	
	S , nm	D , nm	S , nm	D , nm	S , nm	D , nm
20	0,7	21,4	1,1	22,2	2,0	24
50	1,75	53,5	2,75	55,5	5,0	60,0
100	3,5	107	5,5	111	10	120
150	5,25	160,5	8,25	166,5	15	180

EXEMPLO 13

Dispersão de Cu em Propilenoglicol (PG)

[00205] A 600 ml de uma dispersão de cobre em água contendo cerca de 28 gramas de partículas de cobre, a qual foi preparada como no Exemplo 3, foram adicionados 60 gramas de propilenoglicol, sob borbulhamento de argônio. O frasco foi, então, ligado ao evaporador Rotavapor e a água foi destilada tal como no Exemplo 4. Os 80 gramas de dispersão de cobre (~ 60 mL) resultantes continham 21 gramas de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 26% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 40 cP a 25 °C.

EXEMPLO 14**Dispersão de Cu em Hexilenoglicol (HG)**

[00206] A 600 ml de uma dispersão de cobre em água contendo cerca de 28 gramas de partículas de cobre, a qual foi preparada como no Exemplo 3, foram adicionados 60 gramas de hexilenoglicol, sob borbulhamento de argônio. O frasco foi, então, ligado ao evaporador Rotavapor e a água foi destilada tal como no Exemplo 4. Os 82 gramas de dispersão de cobre (~ 60 mL) resultantes continham 24 gramas de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 29% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 180 cP a 25 °C.

EXEMPLO 15A**Dispersão de Cu em Éter Monometílico de Tripropilenoglicol (MTP)**

[00207] Em um primeiro passo, a troca de solvente água-etanol foi realizada usando-se um sistema de membrana de fluxo cruzado. Para isso, 600 ml da dispersão de cobre em água, preparada como no Exemplo 3, e contendo cerca de 30 gramas de partículas nanométricas de cobre, foram "lavadas" usando-se 2,5 L de etanol.

[00208] Num segundo passo, realizou-se a troca de solvente etanol-MTP. A 400 ml de uma dispersão de cobre em etanol, contendo cerca de 24 gramas das partículas de cobre, foram adicionados 58 gramas de MTP, sob borbulhamento de

argônio. O etanol foi, então, destilado usando-se um evaporador Rotavapor, tal como feito para a água no Exemplo 4. Os 80 gramas de dispersão de cobre (~60 ml) resultantes continham 23 gramas de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 29% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 15 cP a 25 °C.

EXEMPLO 15B

Dispersão de Cu em Éter Monometílico de Dietilenoglicol (EMDG)

[00209] O procedimento do Exemplo 15A foi repetido, porém usando-se éter monometílico de dietilenoglicol (EMDG). A 400 ml de uma dispersão de cobre em etanol, contendo cerca de 24 gramas das partículas de cobre, foram adicionados 16 gramas de EMDG, sob borbulhamento de argônio. A dispersão de cobre obtida (38 gramas) continha 23 gramas de cobre nanométrico, correspondendo a uma carga de metal de cerca de 60,5% (cobre metálico). A viscosidade era de cerca de 40 cP a 25 °C.

EXEMPLO 16

Dispersão de Cu em Álcool Benzílico (AB)

[00210] A 100 ml de uma dispersão de cobre em água contendo cerca de 5 gramas de partículas de cobre, a qual foi preparada como no Exemplo 3, foram adicionados 10 gramas de álcool benzílico, sob borbulhamento de argônio. Formou-se uma mistura de duas fases. A água foi, então, destilada

em um evaporador Rotavapor, como no Exemplo 4. A dispersão final obtida (12 gramas) foi de uma coloração vermelho-escuro a violeta (característica de nanodispersões de Cu) e verificou-se ser (inclusive por inspeção visual e por observação ao microscópio óptico) uma nanodispersão estável.

EXEMPLO 17

Estabilidade à oxidação ("envelhecimento")

[00211] Os exemplos de dispersões descritos nos Exemplos 4, 11, 12, e 15 foram submetidos a um teste de estabilidade à oxidação ("envelhecimento") a cerca de 20 °C. Os resultados são fornecidos na Tabela 3. Em várias amostras, a concentração do óxido cuproso cristalino (ou "concentração de óxido cuproso" -- a proporção entre a área do pico 1 e a área total do pico 1 e do pico 2, usando-se DRX de pó) foi substancialmente mantida ao longo de pelo menos 1 mês, pelo menos 2 meses, pelo menos 3 meses, ou pelo menos 12 meses.

[00212] A matéria particulada foi adaptada e o dispersante e o solvente foram selecionados de tal modo que a concentração de óxido cuproso no interior da matéria particulada se manteve dentro de 2 por cento, dentro de 1,5 por cento, dentro de 1,2 por cento ou dentro de 1,0 por cento, em uma base de "percentagem absoluta", ao longo de pelo menos 1 mês, pelo menos 2 meses, pelo menos 3 meses, ou pelo menos 12 meses (por exemplo, Exemplo 15: [(8,5%-8,3%) = 0,2%]).

[00213] Especificamente, a quantidade de dispersante foi mantida a pelo menos 2%, pelo menos 2,2%, pelo menos 2,4%, ou pelo menos 2,6% do peso das partículas de cobre. A matéria particulada foi produzida de acordo com o método da invenção, a fim de produzir uma grande fração de cristais únicos, assim como cristais únicos que têm faces particularmente lisas. A fim de se obter uma viscosidade adequada para jato de tinta, a quantidade de dispersante pode ser mantida a no máximo 5%, no máximo 4,5%, no máximo 4%, ou no máximo 3,5%, do peso das partículas de cobre. Para dispersões que contêm quantidades relativamente elevadas de dispersante e/ou sólidos, solventes que contribuam para atingir uma baixa viscosidade (por exemplo, MTP) podem ser preferidos.

TABELA 3

Amostra	% Dispersante	% Cu total (expresso como %Cu ⁰ na dispersão)	Viscosidade cP (25°C)	Quantidade de Cu ₂ O (%p/p) baseada em dados de DRX	
				Tal como preparado, ou (Cu ₂ O (i))	Após intervalo de tempo (Cu ₂ O (t))
Exemplo 4 (em EG)	3%	29%	34 cP	Tal como preparado	Após 1 mês
				7,4%	6,3%
Exemplo 11 (em EG)	3%	60%	1400 cP	Tal como preparado	Após 12 meses
				5,5%	5,8%
Exemplo 12 (em EG)	10%	29%	130 cP	Tal como preparado	Após 2 meses
				3,2%	3,2%
Exemplo 11 (em MTP)	3%	29%	15 cP	Tal como preparado	Após 3 meses
				8,3%	8,5%

[00214] Em uma outra representação da estabilidade oxidativa, a matéria particulada foi adaptada, e o dispersante e o solvente foram selecionados de tal modo que o aumento da concentração de óxido cuproso ao longo do tempo, normalizada pela concentração de cobre total inicial ou anteriormente medida (**% Cu total**), foi mantida dentro de um valor V, sendo o valor V expresso como uma percentagem e definido por:

$$V = 100 \cdot (\text{conc. Cu}_2\text{O (t)} - \text{conc. Cu}_2\text{O (i)}) / (\% \text{ Cu total}),$$

onde:

conc. Cu₂O (i) é a concentração inicial ou anteriormente medida de Cu₂O; e

conc. Cu₂O (t) é a concentração de Cu₂O avaliada no tempo t.

[00215] A título de exemplo: no Exemplo 15: $V = [100 \cdot (8,5\% - 8,3\%) / (29\%) = 0,69\%]$, ao longo de 3 meses.

[00216] De modo mais geral, o aumento da concentração de óxido cuproso ao longo do tempo, normalizada pela concentração total inicial ou anteriormente medida de cobre, foi mantida dentro de um valor V de 3%, 2%, 1,5%, 1%, 0,8%, 0,6%, 0,5 % ou 0,4% ao longo de pelo menos 2 meses, pelo menos 3 meses, ou pelo menos 12 meses.

[00217] Em um exemplo adicional, a dispersão do Exemplo 15 foi envelhecida à temperatura ambiente durante um

total de 7 meses e verificou-se que a concentração de óxido cuproso após 7 meses (conc. Cu_2O ($t=7$)) era de 8,6%. Para o período de 4 meses após o período inicial de 3 meses,

$$V=100 \cdot (8,6\% - 8,5\%) / (29\%) = 0,34\%,$$

onde 29% é a concentração total de cobre (% Cu total) na dispersão, expressa como % Cu^0 na dispersão.

EXEMPLO 18

Reação "Reversa"

[00218] As mesmas proporções de reagentes foram usadas tal como no Exemplo 1, mas, neste caso, a solução de CuCl_2 foi adicionada à solução de NaBH_4 .

[00219] 10,2 gramas de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,06 mol) e 1,8 gramas de PVP (PM=55.000) foram dissolvidos em 90 ml água deionizada (solução A). 4,5 gramas de NaBH_4 e 0,6 gramas de PVP foram dissolvidos em 30 ml água deionizada (solução A). Três gotas de um agente antiespumante também foram adicionadas à solução B. A solução A foi gradualmente adicionada à solução B (~2 cc/min), sob agitação mecânica (400 rpm). Durante o procedimento, borbulhou-se argônio através da mistura reacional. A temperatura inicial foi de cerca de 25 °C e a temperatura final foi inferior a 60 °C. Após o término da adição da solução A, o pH da mistura reacional era de 6,0. A cor da dispersão obtida era amarelo, a cor característica de nanopartículas de Cu_2O , indicando que o Cu_2O era o principal produto da reação "reversa".

[00220] Nas formulações da presente invenção, a proporção em peso entre PVP e a matéria particulada na dispersão pode situar-se dentro da faixa de 0,01 a 0,5, 0,015 a 0,4, 0,015 a 0,4, 0,015 a 0,3, ou 0,015 a 0,2. Mais tipicamente, a proporção em peso entre PVP e a matéria particulada é de no máximo 0,18, no máximo 0,16, no máximo 0,12, no máximo 0,08, no máximo 0,05, no máximo 0,04, no máximo 0,03, no máximo 0,025, no máximo 0,022, ou no máximo 0,020.

[00221] Tipicamente, as formulações da presente invenção são isentos ou substancialmente isentos de materiais organometálicos, tais como carboxilatos de metais. Em algumas modalidades, tais materiais constituem no máximo 8%, no máximo 6%, no máximo 4%, no máximo 2%, ou no máximo 0,5% do peso total da matéria particulada.

[00222] Tal como é aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "tamanho de partícula secundário médio", que diz respeito à matéria particulada, refere-se a um diâmetro médio da matéria particulada e é usado especificamente com o intuito de incluir os diâmetros das partículas aglomeradas bem como os diâmetros de cristais únicos.

[00223] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "diâmetro médio", usado no que diz respeito à matéria particulada seca,

refere-se ao diâmetro médio da matéria particulada, conforme determinado por medições de tamanho usando-se uma imagem de MEVAR representativa que contenha, pelo menos, 50 partículas e de acordo com técnicas robustas usadas pelos peritos na técnica.

[00224] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "diâmetro médio", usado no que diz respeito à matéria particulada no interior de uma dispersão, refere-se a um tamanho equivalente de partículas esféricas (d_{50}), calculado usando-se a equação de Stokes-Einstein, por um analisador de tamanhos de partículas Brookhaven 90Plus (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, Nova Iorque), ou, caso indisponível, por um analisador de tamanhos de partículas funcionalmente equivalente adequado para a medição de tamanhos de partículas esféricas equivalentes ao longo da faixa de 5 a 2000 nm.

[00225] Ao determinar este diâmetro médio, a análise do tamanho de partículas é realizada de forma profissional e reprodutível usando-se o analisador de tamanho de partículas, por pessoal treinado e qualificado para operar o analisador de tamanho de partículas, e sob as seguintes condições:

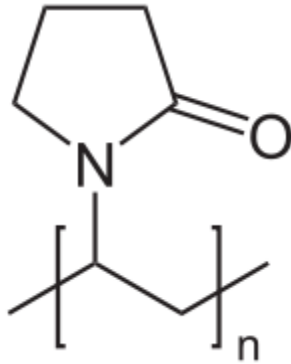
(1) toma-se uma amostra representativa da matéria particulada;

(2) realiza-se a análise sobre uma dispersão da matéria particulada no seu respectivo líquido;

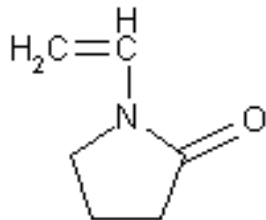
(3) conduz-se a análise à temperatura ambiente;

(4) o ângulo de espalhamento é de 90 graus.

[00226] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "polivinilpirrolidona", também conhecido como PVP, refere-se a um polímero solúvel em água que tem ou inclui a seguinte estrutura molecular:



a PVP é normalmente feita a partir do monômero vinilpirrolidona, o qual tem a seguinte estrutura:



[00227] O mercado de dispersantes PVP inclui polímeros produzidos pela junção (por exemplo, enxertia) de

PVP em outras porções. Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "polivinilpirrolidona" inclui tais dispersantes. O termo "polivinilpirrolidona pura" é usado com o intuito de se excluírem tais dispersantes.

[00228] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "cristal único", e semelhantes, em relação a partículas de cobre metálico no interior da matéria particulada, refere-se a (a menos que designado de outra forma) uma partícula de cobre de cristal único conforme determinada pelo método padrão de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) aqui descrito no Exemplo 5 acima. Qualquer avaliação quantitativa de uma fração ou percentagem de partículas de cristal único no interior de uma amostra, tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, é realizada de acordo com o método quantitativo de determinação por DRDE descrito no Exemplo 6, a menos que designado de outra forma. Embora, em teoria, este método quantitativo de varredura por DRDE forneça uma avaliação quantitativa de uma camada do topo ou seção transversal da amostra, na prática, esta avaliação quantitativa reflete fielmente a fração de partículas de cobre metálico com caráter monocristalino, particularmente para amostras que não têm uma distribuição de tamanho de partículas extremamente ampla.

[00229] Assim, tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "maioria", em relação às partículas de cobre metálico, refere-se a pelo menos um dos seguintes: pelo menos 30% das varreduras por DRDE, aleatoriamente selecionadas, produzem uma correspondência substancialmente perfeita para um cristal único de cobre, de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 6, ou mais do que 50% das partículas de cobre, com base no número de partículas de cobre.

[00230] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "% Cu total", "concentração total de cobre", "concentração de cobre inicial total", e semelhantes, em relação a uma formulação ou dispersão, refere-se à quantidade total de cobre, nas formas metálica e de óxido, na formulação ou na dispersão, e quantitativamente expresso como %Cu⁰ na formulação ou na dispersão.

[00231] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "sinterização padrão" ou "sinterização térmica padrão" refere-se ao procedimento de sinterização descrito no Exemplo 8.

[00232] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "proporção entre as concentrações", em relação ao óxido cuproso

cristalino e partículas de cobre metálico e semelhantes, refere-se à proporção entre as áreas do óxido cuproso cristalino e do cobre metálico, usando-se DRX de pó, tal como descrito no Exemplo 10A.

[00233] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "concentração de Cu_2O " ou "concentração de óxido cuproso" refere-se à proporção entre a área do pico 1 e a área total do pico 1 e do pico 2, usando-se DRX de pó, tal como descrito no Exemplo 10A.

[00234] Tal como aqui usado no relatório descritivo e na seção de reivindicações que se segue, o termo "primariamente" ou "primário", em relação à fase, dispersante ou solvente no interior da formulação ou dispersão, refere-se ao maior componente, em peso, no interior daquela fase, dispersante ou solvente.

[00235] Estima-se que, certas características da invenção, as quais, para maior clareza, são descritas no contexto de modalidades separadas, também possam ser fornecidas em combinação em uma única modalidade. Por outro lado, várias características da invenção, as quais são, para brevidade, descritas no contexto de uma única modalidade, também podem ser fornecidas separadamente ou em qualquer subcombinação adequada. De modo semelhante, o teor de uma reivindicação dependendo de uma ou mais reivindicações

particulares pode geralmente depender das outras reivindicações, não especificadas, ou ser combinado com o teor da mesma, na ausência de qualquer incompatibilidade específica, manifesta entre as mesmas.

[00236] Apesar de a invenção ter sido descrita em conjunto com modalidades específicas da mesma, é evidente que muitas alternativas, modificações e variações ficarão claras para os peritos na técnica. Por conseguinte, pretende-se abarcar todas essas alternativas, modificações e variações que caem dentro do espírito e do âmbito amplo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de uma formulação que compreende matéria particulada, incluindo partículas nanométricas de cobre metálico, o processo **caracterizado pelo** fato de que compreende as etapas de:

(a) adição de um boro-hidreto a íons cúpricos em um meio aquoso ácido, na presença de um primeiro dispersante, para reduzir os referidos íons cúpricos e para produzir as referidas partículas nanométricas de cobre metálico em uma primeira dispersão; e

(b) fornecimento das referidas partículas nanométricas de cobre metálico em uma dispersão do produto cuja matéria particulada contenha pelo menos 10% de partículas metálicas de cobre de cristal único com base no peso;

a referida matéria particulada com um tamanho de partícula secundário médio (d_{50}) dentro de uma faixa de 20 a 200 nanômetros (nm), o referido d_{50} calculado usando a equação de Stokes-Einstein, por um analisador dinâmico de tamanho de partículas por espalhamento de luz adequado para medir o tamanho de partícula esférica equivalente em uma faixa de 5 a 2000nm;

as referidas partículas nanométricas de cobre metálico sendo pelo menos parcialmente cobertas por pelo menos um dispersante;

em que a proporção entre a concentração de óxido cuproso

cristalino e as referidas partículas nanométricas de cobre metálico, no interior da referida matéria particulada, é, no máximo, 0,4;

a adição do referido boro-hidreto sendo efetuada como uma adição incremental;

e em que a referida adição incremental do referido boro-hidreto é reduzida quando um pH do referido meio aquoso é no máximo 7.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a referida adição incremental é reduzida quando um pH do referido meio aquoso está dentro de uma faixa de 2,5 a 7.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a referida adição incremental é reduzida quando um pH do referido meio aquoso está dentro de uma faixa de 2,5 a 6,5.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a referida adição incremental é reduzida quando um pH do referido meio aquoso está dentro de uma faixa de 2,5 a 6,0.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que a etapa (a) é realizada de modo que o referido meio aquoso atinja um pH abaixo de 1,5.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que a etapa (a) é realizada de modo que o referido meio aquoso atinja um pH abaixo de 1,0.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que uma concentração da referida matéria particulada no interior da referida dispersão do produto está dentro de uma faixa de 15% a 70%, 15 % a 65%, 20% a 75%, 25% a 75%, 30% a 75%, 20% a 65%, 25% a 65% ou 30% a 65%, em peso.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que um primeiro solvente dentro da referida dispersão do produto inclui um álcool.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que um primeiro solvente dentro da referida dispersão do produto inclui um glicol.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que um primeiro solvente dentro da referida dispersão do produto inclui um éter de glicol.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que a proporção em peso entre o referido dispersante e a referida matéria particulada é de no máximo 0,04, no máximo 0,03, no

máximo 0,025, no máximo 0,022 ou no máximo 0,020 e de pelo menos 0,015, pelo menos 0,016, pelo menos 0,017, pelo menos 0,018, pelo menos 0,019 ou pelo menos 0,020.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizada pelo** fato de que compreende adicionalmente o envelhecimento da dispersão durante pelo menos 6 meses, enquanto mantém pelo menos 10% da referida matéria particulada como partículas de cobre metálico de cristal único, e enquanto mantém o referido tamanho de partícula secundário médio da referida matéria particulada no interior da dispersão do produto dentro de uma faixa de 20 a 200 nm.

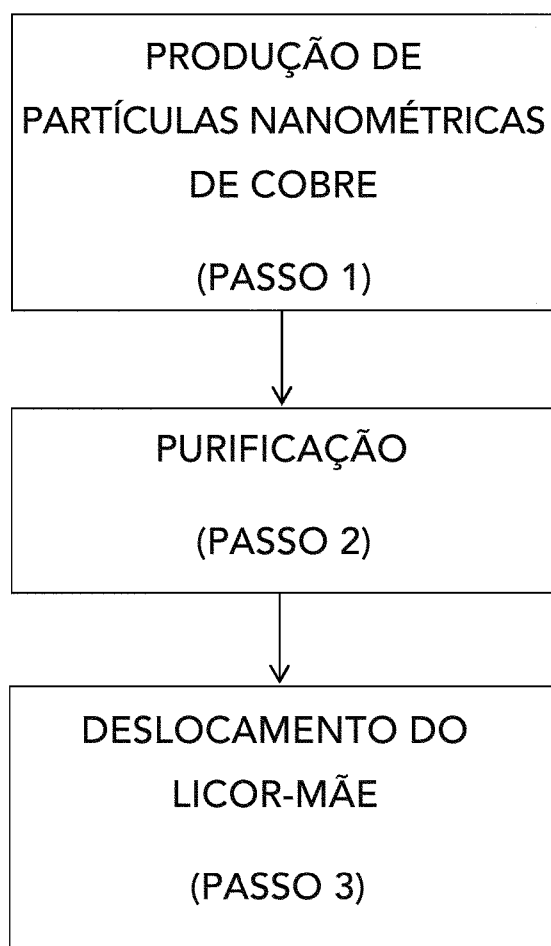
13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o referido dispersante é um dispersante polimérico, o referido dispersante opcionalmente incluindo, incluindo principalmente ou consistindo em polivinilpirrolidona (PVP), um peso molecular médio em peso do referido dispersante, opcionalmente, sendo dentro de uma gama de 15.000 a 150.000 g/mol.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de que pelo menos 10%, ou pelo menos 15% da referida matéria particulada são partículas de cobre metálico de cristal único possuindo uma morfologia triangular, conforme determinado pela

contagem manual de partículas em um campo de imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR) que tem pelo menos 10 partículas.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado pelo** fato de que a concentração da referida matéria particulada dentro da referida dispersão do produto está dentro de uma faixa de 20% a 65%, uma quantidade do referido dispersante sendo no máximo 4%, em peso, de um peso das referidas partículas de cobre, uma viscosidade da referida dispersão do produto sendo no máximo 70cP a 25°C.

FIG. 1



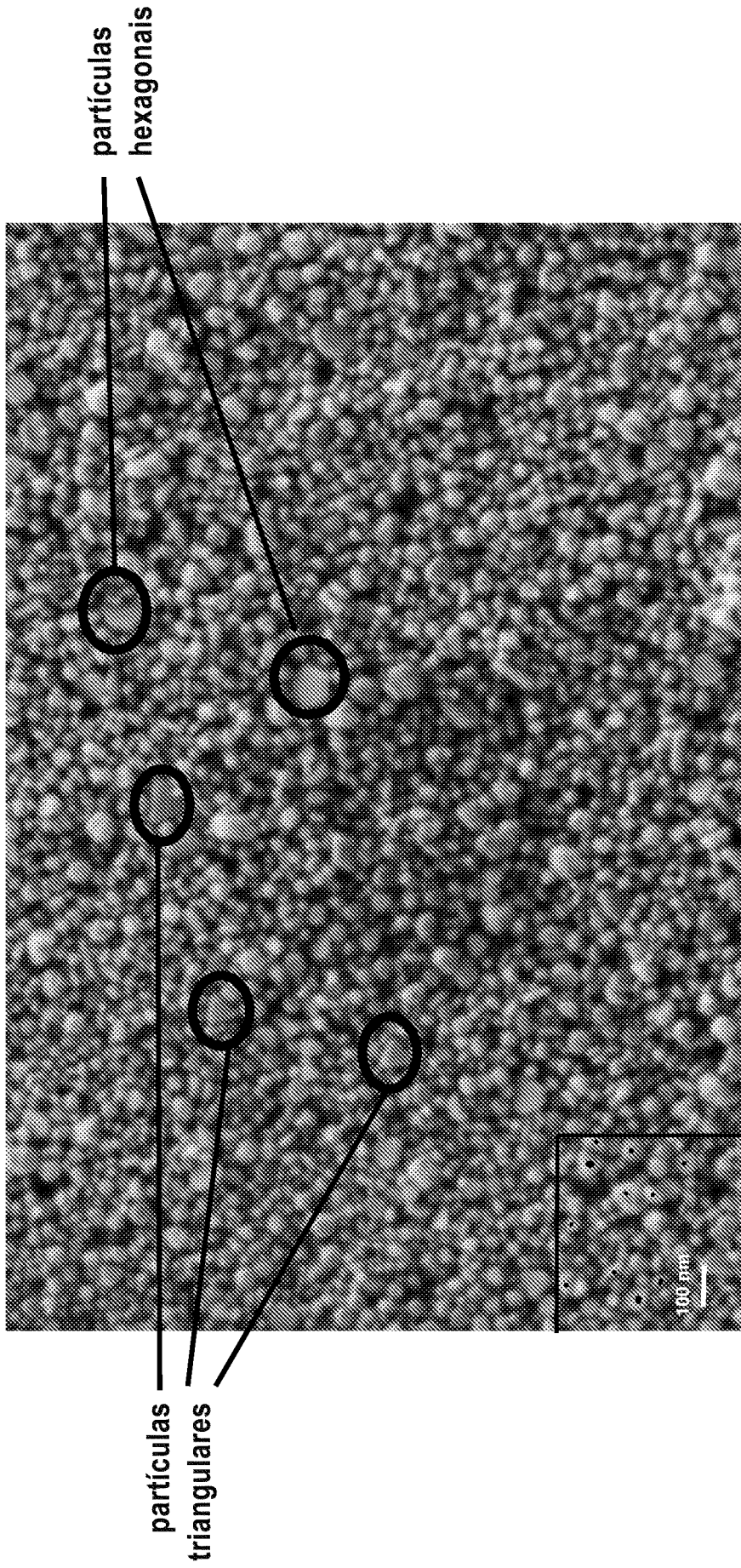


FIG. 2

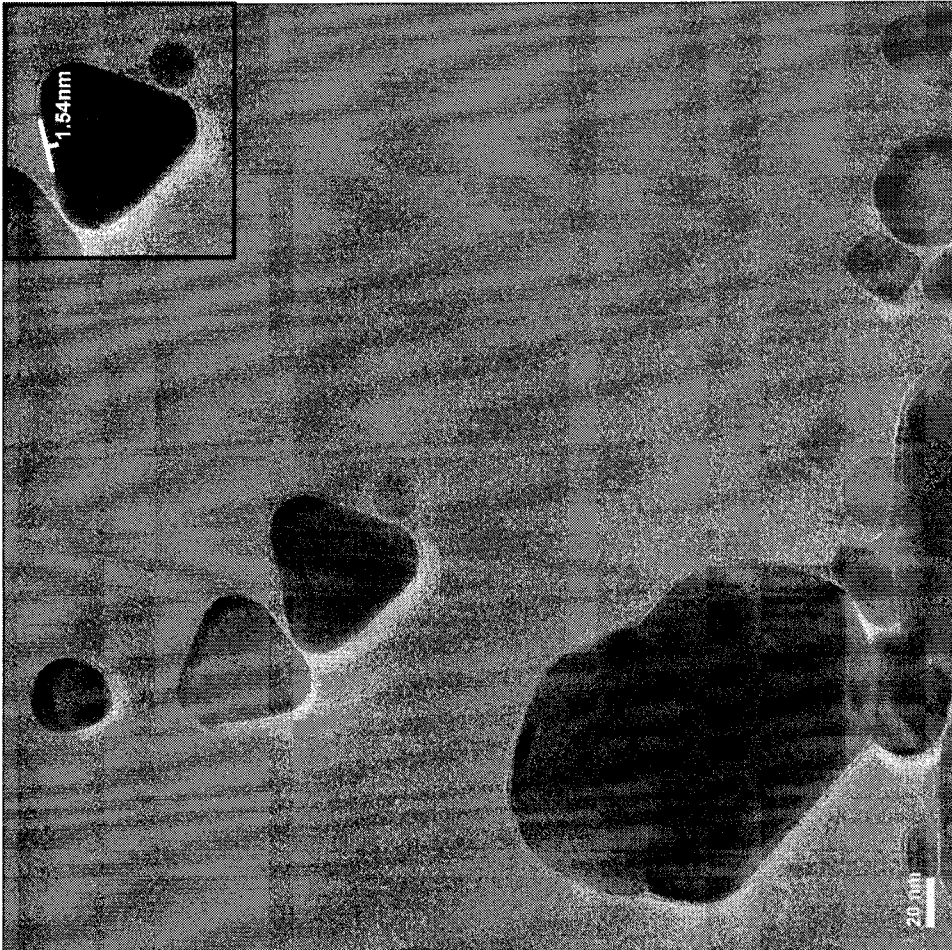


FIG. 3

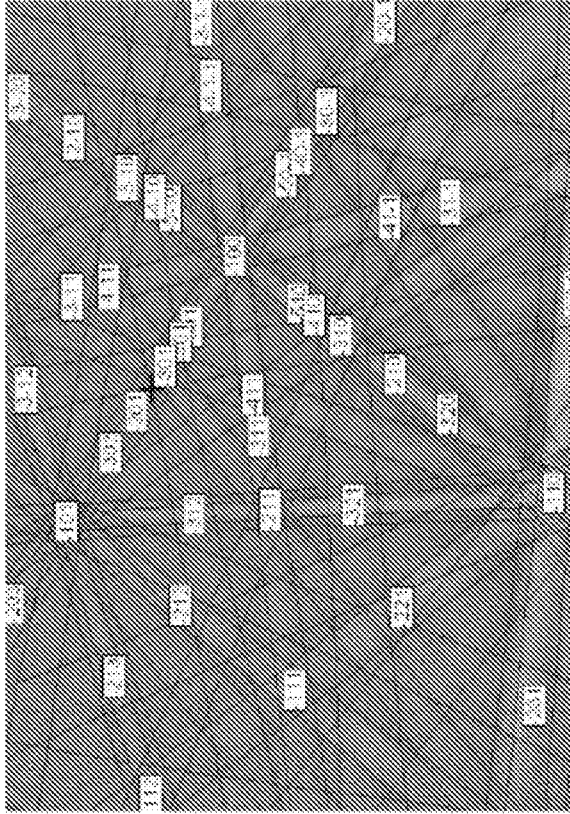


FIG. 5

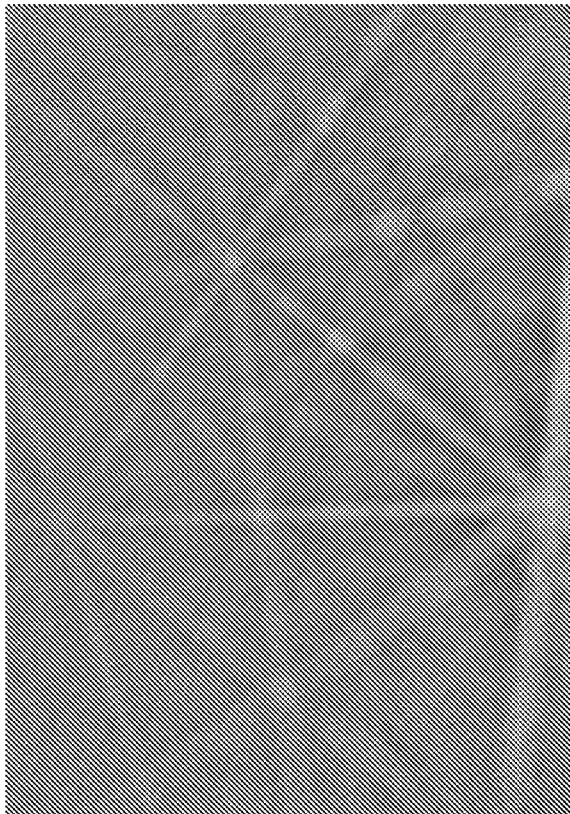


FIG. 4

FIG. 6

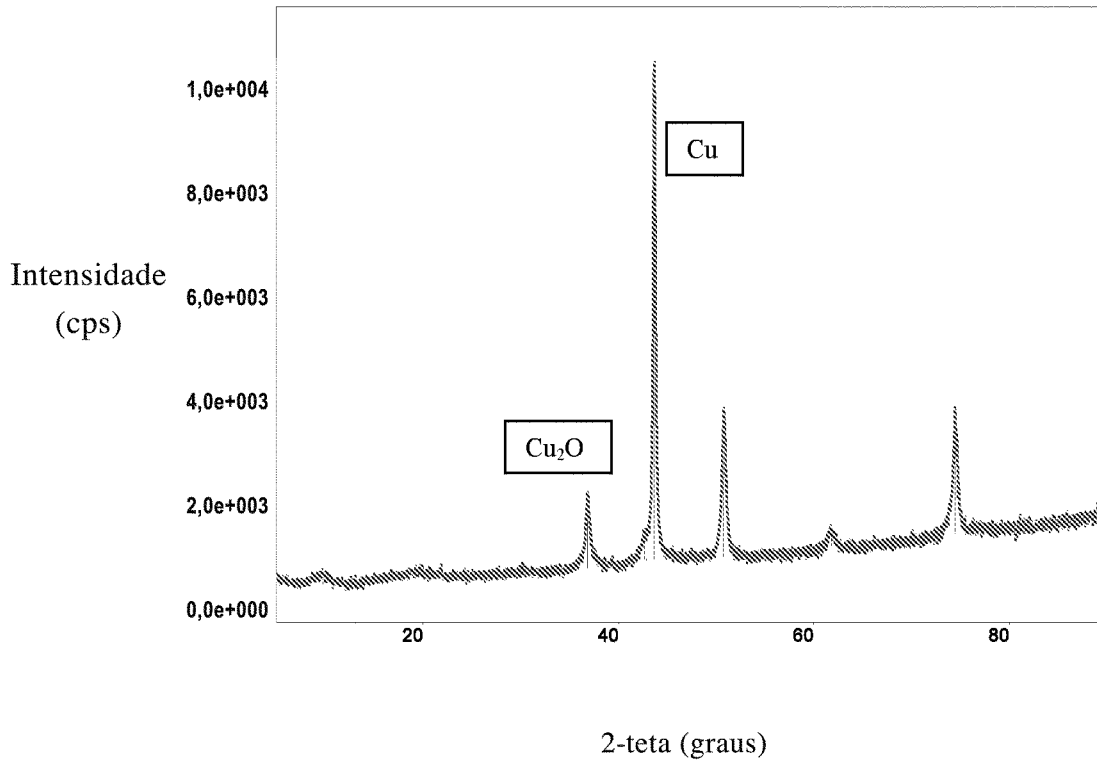
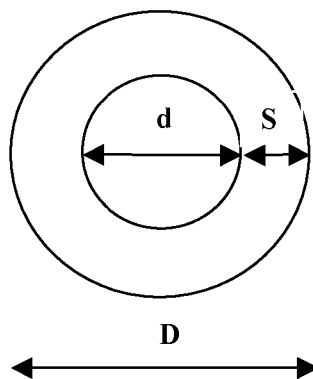


FIG. 8



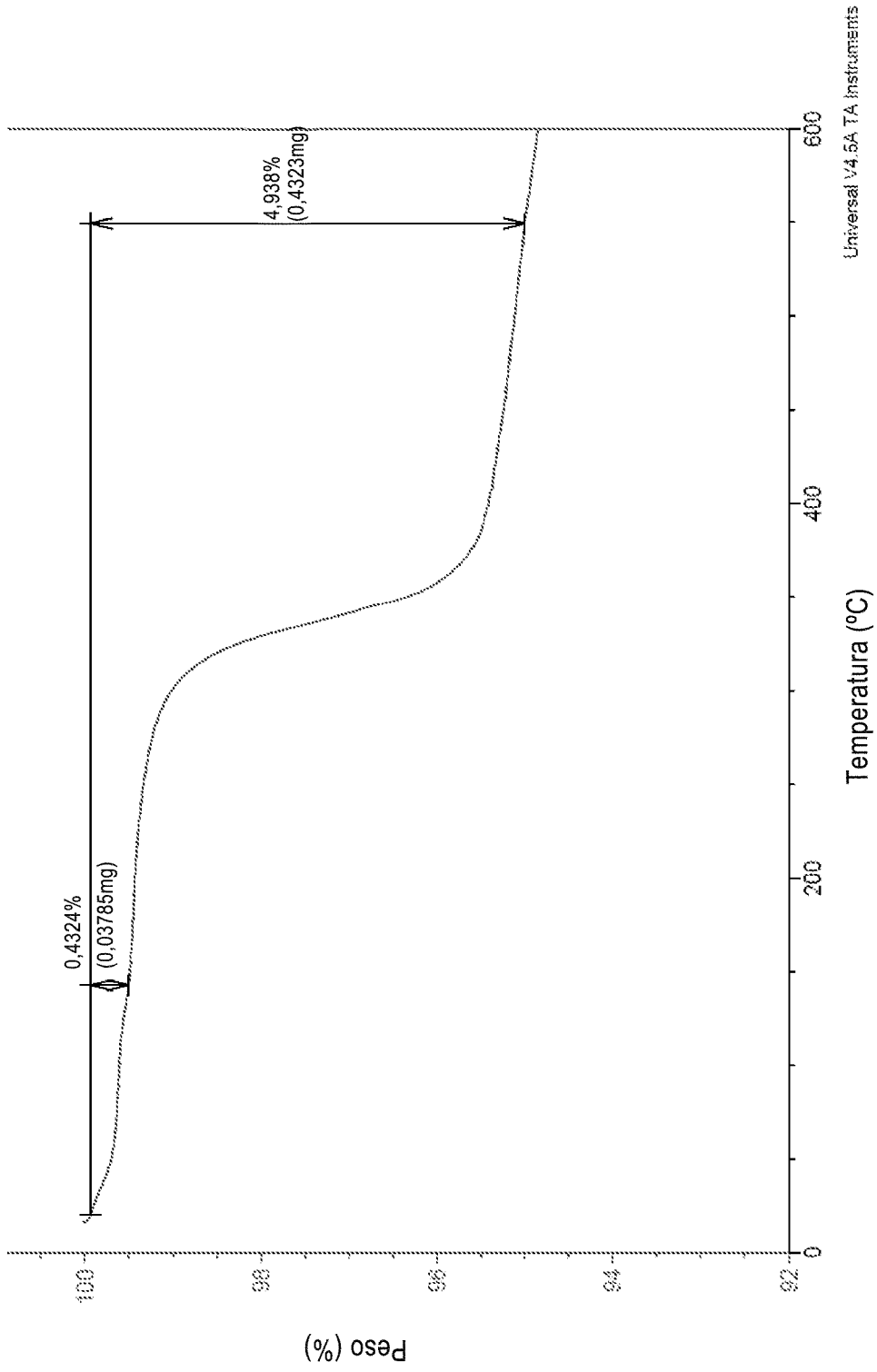


FIG. 7