

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-511820

(P2017-511820A)

(43) 公表日 平成29年4月27日 (2017.4.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/52 (2014.01)	C09D 11/52 ZNM	4E351
C08F 220/12 (2006.01)	C08F 220/12	4J039
H05K 1/09 (2006.01)	H05K 1/09 A	4J100
H01B 1/22 (2006.01)	H01B 1/22 A	5G301
H01B 1/00 (2006.01)	H01B 1/00 H	5G323
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-549773 (P2016-549773)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成27年1月30日 (2015.1.30)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成28年10月3日 (2016.10.3)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/013830		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02015/116960		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成27年8月6日 (2015.8.6)		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(31) 優先権主張番号	61/935,108		ウィルミントン, センターロード974.
(32) 優先日	平成26年2月3日 (2014.2.3)		ピー・オー・ボックス2915, チェスナ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ット・ラン・プラザ
(31) 優先権主張番号	61/944,088	(74) 代理人	110001243
(32) 優先日	平成26年2月25日 (2014.2.25)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ウィリアム ブラウン ファーンハム
			アメリカ合衆国 19707 デラウェア
			州 ホッケシン デューベリー ドライブ
			123
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子回路部品タイプの適用のための導電材料の高速印刷用の組成物、および関連する方法

(57) 【要約】

本発明は、電子回路部品タイプの適用のための導電材料の高速印刷のための組成物に関する。これらの組成物は、連続した（例えば、溶媒）相および不連続相を有する分散体である。不連続相は、熱分解性安定剤で安定化された複数のナノ粒子を含有する。熱分解性安定剤は、 ϕ -b- θ -Yブロックコ-ポリマーまたはオリゴマー（ここで、i、 ϕ が、連続相中に膨潤および懸濁するポリマーブロックまたはポリマーブロック系であり、ii、bが、 ϕ と θ の間の共有結合を示し、iii、 θ が、第三アミン、電子豊富な芳香族化合物、アクリレート、メタクリレートおよびそれらの組合せからなる群からの少なくとも1つの部分を含み、およびiv、Yが、ジチオエステル、キサンテート、ジチオカルバメート、トリチオカーボネートまたはそれらの組合せである）である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A．連続相と、

B．熱分解性安定剤で安定化された複数のナノ粒子を含む不連続相であって、

a．前記ナノ粒子が、i．前記粒子の表面に少なくとも20重量パーセントの銀を含み、ii．1～3：1のアスペクト比、およびiii．1～100ナノメートルの粒度を構成し、

b．前記熱分解性安定剤が、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)合成による ϕ -b- θ -Yブロックコ-ポリマーまたはオリゴマーであり、前記ブロックコポリマーまたはオリゴマーが、i．Yの還元を生じるための十分な還元剤、ii．Yの加水分解を生じるための十分なpHの増加、iii．前記ナノ粒子またはナノ粒子先駆体上の弱い界面活性剤、またはiv．i、ii、およびiiiのうちの2つ以上の組合せの存在下で前記ナノ粒子またはナノ粒子先駆体に適用されるものである、不連続相

(ここで、

I． ϕ が、前記連続相中に膨潤および懸濁するポリマーブロックまたは一連のポリマーブロックであり、 ϕ が、1000～150,000の範囲の重量平均分子量を有し、

II．bが、 ϕ と θ の間の共有結合を示し、

III． θ が、第三アミン、アミド、複素環式アミン、ピリジン、電子豊富な芳香族化合物およびそれらの組合せからなる群からの官能基を有する少なくとも1つのアクリレートまたはメタクリレート部分を含み、 θ が、前記熱分解性安定剤の5重量パーセント～20重量パーセントであり、

IV．Yが、ジチオエステル、キサンテート、ジチオカルバメート、トリチオカーボネートまたはそれらの組合せであり、

V．前記不連続相を、0.01～5分の範囲内の時間の間、100を超えて加熱したとき、Y内またはYと θ の間に十分な結合の切断が生じて前記ナノ粒子の少なくとも20重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させて、1000hms未満の抵抗を有するナノ粒子凝集体を生じる)

とを有する分散体から本質的になる、電子回路部品タイプの適用のための導電材料の高速印刷用の組成物。

【請求項 2】

前記不連続相を0.01～5分の範囲内の時間の間、110を超えて加熱したとき、Y内またはYと θ の間に十分な結合の切断が生じて前記ナノ粒子の少なくとも50重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させて、1000hms未満の抵抗を有するナノ粒子凝集体を生じる、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記不連続相を0.01～5分の範囲内の時間の間、120を超えて加熱したとき、Y内またはYと θ の間に十分な結合の切断が生じて前記ナノ粒子の少なくとも50重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させて、1000hms未満の抵抗を有するナノ粒子凝集体を生じる、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記不連続相を0.01～5分の範囲内の時間の間、130を超えて加熱したとき、Y内またはYと θ の間に十分な結合の切断が生じて前記ナノ粒子の少なくとも50重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させて、1000hms未満の抵抗を有するナノ粒子凝集体を生じる、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記不連続相を0.01～5分の範囲内の時間の間、140を超えて加熱したとき、Y内またはYと θ の間に十分な結合の切断が生じて前記ナノ粒子の少なくとも50重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させて、1000hms未満の抵抗を有するナノ粒子凝集体を生じる、請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】

前記不連続相を 0.01 ~ 5 分の範囲内の時間の間、150 を超える温度に加熱したとき、Y 内または Y と θ の間に十分な結合の切断が生じて前記ナノ粒子の少なくとも 50 重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させて、1000 hms 未満の抵抗を有するナノ粒子凝集体を生じる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記連続相が、水と、ヒドロキシル(-OH)、アミド、エーテル、エステル、スルホン、およびそれらの組合せからなる群からの 1 つまたは複数の官能基を有する有機溶媒とからなる群からの溶媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記連続相がアルコール化合物(functionality)を含み、任意選択により水をさらに含み、前記熱分解性安定剤が、前記不連続相の全重量の 0.1 ~ 10 重量パーセントの範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 9】

前記連続相が、前記連続相および不連続相の全重量の 80 重量%未満である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記連続相と不連続相との間の界面張力を低下させるための界面活性剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

a. 請求項 1 に記載の組成物を基材上に堆積させる工程と、
b. 請求項 1 に記載の組成物の前記不連続相を 0.1 ~ 30 分の範囲の時間の間、100 ~ 150 の範囲の温度に加熱して前記ナノ粒子の少なくとも 50 重量%を懸濁液から沈降させて、ナノ粒子凝集体を形成する工程と、
c. 熱エネルギーを使用して前記連続相の少なくとも一部を除去する工程と、
d. 任意選択により、前記ナノ粒子凝集体を加熱して前記ナノ粒子凝集体をさらに焼結し、それによって前記ナノ粒子凝集体の抵抗率を低下させる工程とを含む、導電性機能物を印刷する方法。

20

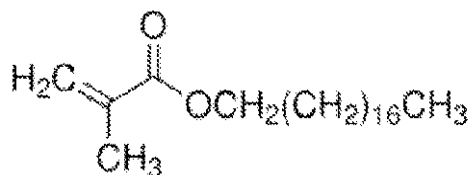
【請求項 12】

前記熱分解性安定剤が、ステアリル - MA / MMA - b - DEAE MA - t t c (式中、

30

i. ステアリル - MA が

【化 1】



であり、

i i. MMA がメチルメタクリレートであり、

40

i i i. MA がメタクリレートであり、

i v. ステアリルが $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2$ であり、

v. t t c がトリチオカーボネートであり、

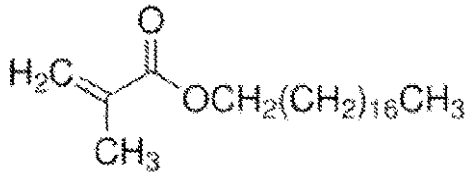
v i. DEAE がジエチルアミノエチルである)を含むかまたはそれから誘導される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記熱分解性安定剤が、ステアリル - MA / MMA - b - DMAEMA - t t c (式中、

i. ステアリル - MA が

【化 2】



であり、

i i . MMA がメチルメタクリレートであり、

i i i . MA がメタクリレートであり、

i v . ステアリルが $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2$ であり、

v . t t c がトリチオカーボネートであり、

v i . DMAE がジメチルアミノエチルである) を含むかまたはそれから誘導される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記熱分解性安定剤が、AA - b - PEA - t t c (式中、

i . AA がアクリル酸であり、

i i . PEA がフェノキシエチルアクリレートであり、

i i i . MA がメタクリレートであり、

i v . t t c がトリチオカーボネートである) を含むかまたはそれから誘導される、請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記ポリマーブロックまたは一連のポリマーブロックが、前記連続相中に少なくとも部分的に可溶性である、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は概して、比較的低量の熱エネルギーの適用によってまたは比較的低量の電磁線 (例えば、紫外線またはマイクロ波) 放射線によって不安定化され、意図的にナノ粒子を懸濁液から沈降させて所望の導電性ナノ粒子凝集体機能物を形成することができる導電性ナノ粒子の分散体に関する。より具体的には、本発明の組成物は、電子回路部品タイプの適用等のための導電材料の高速印刷のために有用である。

【背景技術】

【0002】

導電性回路部品機能物を回路ボードおよびその他の基材上に安価に製造する必要がある。スパッタリング、化学蒸着 (CVD)、および原子層堆積 (ALD) などの高真空技術が通常は使用される。このような技術は一般的に、高品質導体堆積を達成することができるが、低い堆積速度、高いコスト、限られた規模設定性、および / または高い加工温度の難点がある傾向がある。

【0003】

Yuming Li に対する米国特許出願第 2009 / 0181183 A 1 号明細書は、安定化された金属ナノ粒子に関し、ならびに金属ナノ粒子懸濁液を意図的に不安定にすることによって導電性特徴物 (conductive features) を堆積させるための方法に関する。しかしながら、このような金属ナノ粒子懸濁液に対する改良、特に、使用前の輸送中および貯蔵中の確実な安定性、および高速製造技術を可能にするより速い、より正確な、そしてより効率的な不安定化機構、例えば、ほんの数秒以下の間の積層、硬化および離層を含んでもよいリール・ツー・リール埋め込み法が必要とされている。

【0004】

McCormick に対する米国特許第 7,138,468 号明細書は、RAFT (可逆的付加開裂連鎖移動合成) 方法によって合成される (コ) ポリマーによって改質され

10

20

30

40

50

るチオ官能化遷移金属ナノ粒子および表面を生成する方法に関する。McCormickの特許の方法は、RAFT法を使用して(コ)ポリマーを水溶液に形成する工程と、凝結を最小化する方法でコロイド分散体を形成する工程とを含む。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電子回路部品タイプの適用のための導電材料の高速印刷のための組成物に関する。これらの組成物は、連続相と不連続相とを有する分散体である。不連続相は、切断可能(cleavable stabilizer)安定剤で安定化された複数のナノ粒子を含む。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

ナノ粒子は、 i 粒子の表面に少なくとも50重量パーセントの銀を含み、 ii 、1~3:1のアスペクト比、および iii 、1~100ナノメートルの粒度を構成する。熱分解性安定剤は、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)合成による ϕ - b - θ - Y ブロックコ-ポリマーまたはオリゴマーである。ブロックコポリマーまたはオリゴマーは、 i 、 Y の還元を生じるために十分な還元剤、 ii 、 Y の加水分解を生じるために十分なpHの増加、 iii 、銀表面の弱い界面活性剤、または iv 、 i 、 ii および iii のうちの2つ以上の組合せの存在下でナノ粒子またはナノ粒子先駆体に適用される。

20

【0007】

ϕ は、連続相中に膨潤および懸濁するポリマーブロックまたはポリマーブロック系である。実施形態において、ポリマーブロックまたはポリマーブロック系は、連続相中に部分的に可溶性であってもよい。さらなる実施形態において、ポリマーブロックまたはポリマーブロック系は、連続相中に完全に可溶性であってもよい。 ϕ は、1000~150,000の範囲の重量平均分子量を有する。 b は、 ϕ と θ の間の共有結合を示す。 θ は、第三アミン、および電子豊富な芳香族化合物からなる群からの側基部分を有する少なくとも1つのアクリレート、メタクリレートまたはそれらの組合せを含む。 θ は、熱分解性安定剤の10、15、20、25、または30重量パーセント~35、40、45、50、55、または60重量パーセントである。電子豊富な芳香族化合物は、電子を環に供与し、環を電子豊富にする電子供与置換基を有する芳香族化合物、例えば、アニリン(アミノベンゼン)、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イミダゾール、ハロゲン化芳香族化合物等である。

30

【0008】

Y は、ジチオエステル、キサンテート、ジチオカルバメート、トリチオカーボネートまたはそれらの組合せである。不連続相を0.01、0.03、0.05、0.08、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、0.8、1、2、3、4~5分の範囲内の時間の間110、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175または180に加熱するとき、 Y 内または Y と θ の間に十分な結合切断が生じてナノ粒子の少なくとも50、60、70、80、90、95、または100重量パーセントを懸濁液および凝集体から沈降させる。得られた凝集体は一般的に、回路基材に適用されるとき、多くの従来の適用において有用な導体であるために十分に低い抵抗を有する。凝集ナノ粒子は一般的に、抵抗をさらに低減させるために以下:100、110、120、125、130、135、140、150、160、170、180、190、200、250および300の任意の2つの間そして任意選択によりこれらを包含する範囲の温度において焼結し得る。

40

【0009】

一実施形態において、連続相は、水、アルコール(特に:メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、グリコールなど)、エーテル(特にテトラヒドロフランなど)、エステル、置換脂肪族炭化水素および芳香族アミド(特にN,N-ジメチルホルムアミド(D

50

MF)など)、およびそれらの組合せからなる群から選択される溶媒を含む。一実施形態において、熱分解性安定剤は、不連続相の全重量の以下：0.01、0.02、0.05、0.08、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14および15重量パーセントの任意の2つの間そして任意選択によりこれらを包含する範囲である。一実施形態において、連続相は、連続相および不連続相の全重量の40、45、50、55、60、65、または70重量%未満である。一実施形態において、分散体はまた、連続相と不連続相との間の界面張力を低下させるための界面活性剤を含有する。選択される特定の実施形態に応じて、カチオン性、アニオン性、非イオン性または双性イオン界面活性剤、例えば、キサンタンガムまたは任意の天然ガムまたは天然ガム誘導体界面活性剤などの多数の界面活性剤のいずれか一つが可能である。

10

【0010】

また、本発明は、導電性機能物 (conductive feature) を印刷する方法に関する。この方法に従って、上に記載されたような分散体が基材上に堆積される。その後または同時に、不連続相を以下、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、3、5、7、8、9、または10分の任意の2つの間そして任意選択によりこれらを包含する範囲の時間の間、以下：100、110、120、125、130、135、140、145、150および160の任意の2つの間そしてこれらを包含する範囲の温度に加熱して、ナノ粒子の少なくとも30、40、50、60、70、80、90、95または100重量%を懸濁液から沈降させてナノ粒子凝集体を形成する。その後、連続相の少なくとも一部を除去し、ナノ粒子凝集体を、任意選択により100、110または120を超える温度に加熱して、任意選択によりナノ粒子凝集体をさらに焼結し、それによってナノ粒子凝集体の抵抗率を、いくつかの場合、5、10、15、20、25、30、40、または50%超低下させることができる。

20

【0011】

定義

本明細書中で用いられる「連鎖移動剤」(CTA)は、モノマー単位を付加して重合プロセスを継続させる能力を有するポリマー反応において有用な化合物を指す。

【0012】

本明細書中で用いられる「フリーラジカル開始剤」(開始剤)は、熱または照射(紫外線、ガンマ線等)によって容易に破壊され得ると共にフリーラジカル連鎖反応を開始する能力を有する不安定基を有する多数の有機化合物のいずれかをを含む種をさす。

30

【0013】

本明細書中で用いられる「モノマー」は、アニオン性、カチオン性、非イオン性、または双性イオン性であってもよい重合性アリル、ビニル、またはアクリル化合物を意味する。

【0014】

本明細書中で用いられる「アニオン性コポリマー」は、正味陰電荷を有する(コ)ポリマーを指す。

【0015】

本明細書において定義される「アニオン性モノマー」は、正味陰電荷を有するモノマーを指す。アニオン性モノマーの代表例には、アクリル酸の金属塩、スルホプロピルアクリレート、メタクリレート、またはこれらのまたは他の重合性カルボン酸またはスルホン酸の他の水溶性形態が含まれる。

40

【0016】

本明細書において定義される「カチオン性(コ)ポリマー」は、正味陽電荷を有する(コ)ポリマーを指す。

【0017】

本明細書において定義される「カチオン性モノマー」は、正味陽電荷を有するモノマーを指す。カチオン性モノマーの代表例には、ジアルキルアミノアルキルアクリレートおよびメタクリレートの第四塩、N,N-ジアリジアルキルアンモニウムハロゲン化物(例え

50

ば D A D M A C)、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第四塩等が含まれる。

【 0 0 1 8 】

本明細書において定義される「中性」または「非イオン性 (コ) ポリマー」は、電氣的に中性であり正味電荷を有さない (コ) ポリマーを指す。

【 0 0 1 9 】

「非イオン性モノマー」は、電氣的に中性であるモノマーを意味するように本明細書において定義される。代表的な非イオン性または中性モノマーは、アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - ビニルホルムアミド、および N, N - ジメチルアクリルアミド、ならびに親水性モノマー、例えばエチレングリコールメチアクリレート、ポリ (E O) またはポリ (P O) セグメントを有する (メタ) アクリレート (E O はエチレンオキシドセグメントを意味し、P O はプロピレンオキシドセグメントを意味する) である。

10

【 0 0 2 0 】

本明細書中で用いられるとき、「ベタイン」は、塩化合物、特に双性イオン化合物の一般的なクラスを指し、多ベタインが含まれる。本発明に使用され得るベタインの代表例には、N, N - ジメチル - N - アクリロイルオキシエチル - N - (3 - スルホプロピル) - アンモニウムベタイン、N, N - ジメチル - N - アクリルアミドプロピル - N - (2 - カルボキシメチル) - アンモニウムベタイン、N, N - ジメチル - N - アクリルアミドプロピル - N - (3 - スルホプロピル) - アンモニウムベタイン、N, N - ジメチル - N - アクリルアミドプロピル - N - (2 - カルボキシメチル) - アンモニウムベタイン、2 - (メチルチオ) エチルメタクリロイル - S - (スルホプロピル) - スルホニウムベタイン、2 - [(2 - アクリロイルエチル) ジメチルアンモニオ] エチル 2 - メチルホスフェート、2 - (アクリロイルオキシエチル) - 2 ' - (トリメチルアンモニウム) エチルホスフェート、[(2 - アクリロイルエチル) ジメチルアンモニオ] メチルホスホン酸、2 - メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (M P C)、2 - [(3 - アクリルアミドプロピル) ジメチルアンモニオ] エチル 2 ' - イソプロピルホスフェート (A A P I)、1 - ビニル - 3 - (3 - スルホプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、(2 - アクリルオキシエチル) カルボキシメチルメチルスルホニウムクロリド、1 - (3 - スルホプロピル) - 2 - ビニルピリジニウムベタイン、N - (4 - スルホブチル) - N - メチル - N, N - ジアリルアミンアンモニウムベタイン (M D A B S)、N, N - ジアリル - N - メチル - N - (2 - スルホエチル) アンモニウムベタイン等が含まれる。

20

30

【 0 0 2 1 】

本明細書において定義される「双性イオン性」は、カチオン性置換基およびアニオン性置換基または電子電荷の両方を含有する分子を指す。このような分子は、正味中性の全体的電荷を有することができるか、または正味陽電荷または正味陰の全体的電子電荷を有することができる。

【 0 0 2 2 】

本明細書において定義される「双性イオン性 (コ) ポリマー」は、双性イオン性モノマー、アニオンおよびカチオン電荷をもつモノマーの組合せまたは、他のベタインモノマー、イオン性モノマー、および非イオン性モノマー、例えば疎水性および / または親水性モノマーから誘導される成分と一緒にベタインなどの双性イオン性モノマーから誘導されるモノマーから誘導される (コ) ポリマーを指す。適した疎水性、親水性、およびベタインモノマーは、本技術分野に公知のモノマーのいずれかである。代表的な双性イオン性コ (ポリマー) には、ホモポリマー、ターポリマー、および (コ) ポリマーが含まれる。多ベタインにおいて、全てのポリマー鎖およびそれらの鎖内のセグメントは、必ず電氣的に中性である。結果として、多ベタインは、アニオン電荷およびカチオン電荷の両方が同じモノマー内に導入されるために、全てのポリマー鎖およびセグメントにわたって電荷を中性に必ず維持する、多双性イオンの一部を意味する (例えば、L o w e A . B . , e t a l . , C h e m i c a l R e v i e w s 2 0 0 2 , V o l . 1 0 2 , p p . 4 1 7

40

50

7 4 1 8 9 (その内容を参照によって本願明細書に組み入れるものとする)を参照)。

【0023】

「双性イオン性モノマー」は、カチオン性およびアニオン性(したがって、電荷をもつ)官能基を等しい比率で含有する重合性分子を意味し、分子は典型的に、全体的に電子的に中性であるが常にというわけではない。同じモノマー上に電荷を含有するそれらのモノマーは「多ベタイン」と呼ばれる。

【0024】

本明細書において定義される「遷移金属錯体」、または「遷移金属ゾル」は金属コロイド溶液/錯体を指し、そこで金属は、IUPACによって定義されるように、元素として、それらの通常生じる酸化状態のいずれにおいても部分的に充填されたd殻を有し、第1、第2および第3遷移系列にそれらの元素を占める元素周期表のdブロック部分を含む金属のいずれかである。

10

【0025】

本明細書中で用いられる「リビング重合」は、大部分の鎖が重合プロセスを通じて生長し続け、モノマーのさらなる付加によって重合を継続する機構によって進むプロセスを指す。分子量は、反応の化学量論によって制御される。

【0026】

「ラジカル脱離基」は、反応中に均一切断を受ける可能性があり、それによってラジカルを形成する結合によって結びつけられた基を指す。

【0027】

20

「安定化された」は、本発明の遷移金属で安定化されたナノ粒子を指し、コロイドが、空気雰囲気下で調製後数週間の間凝結しにくい能力を指す。

【0028】

本明細書中で用いられる「表面」は、物体または本体の外表面、外部、上部、または外側境界を指し、三次元領域の境界としての点の平面または曲線状二次元軌跡、例えば平面を包含することが意図される。

【0029】

「GPC数平均分子量」(M_n)は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって定量される、数平均分子量を意味する。

【0030】

30

「GPC重量平均分子量」(M_w)は、ゲル透過クロマトグラフィーを利用することによって測定された重量平均分子量を意味する。

【0031】

「多分散度」(M_w/M_n)は、GPC重量平均分子量をGPC数平均分子量で割った値を意味する。

【0032】

別記しない限り、本明細書で言及されるアルキル基は、分枝状または枝なしであってもよく、1~20個の炭素原子を含有することができる。アルケニル基は、同様に分枝状または枝なしであってもよく、2~20個の炭素原子を含有することができる。飽和または不飽和炭素環または複素環は、3~20個の炭素原子を含有することができる。芳香族炭素環または複素環は、5~20個の炭素原子を含有することができる。

40

【0033】

本明細書中で用いられる「置換された」は、基が、アルキル、アリール、エポキシ、ヒドロキシ、アルコキシ、オキソ、アシル、アシルオキシ、カルボキシ、カルボキシレート、スルホン酸、スルホネート、アルコキシ-またはアリールオキシ-カルボニル、イソシアナト、シアノ、シリル、ハロ、ジアルキルアミノ、およびアミドからなる群から独立に選択される1つまたは複数の基で置換され得ることを意味する。全ての置換基は、実験条件下で実質的な不利な相互作用がないように選択される。

【0034】

特定のポリマーを説明するときに、出願人は、それらを製造するために使用されるモノ

50

マーまたはそれらを製造するために使用されるモノマーの量によってポリマーに言及していることがあることは理解されるはずである。このような説明は、最終ポリマーを記述するために使用される特定の専門用語を含まない場合があるかまたはプロダクト - バイ - プロセス用語を包含しない場合があるが、モノマーおよび量への任意のこのような参照は、文脈が他の方法で示すか意味しない限り、ポリマーがそれらのモノマーから製造されることを意味すると解釈されるべきである。

【0035】

本明細書中で用いられるとき、用語「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「含める (includes)」、「含める (including)」、「有する (has)」、「有する (having)」またはそれらの他の何れかの変型が、非限定的な包含を扱うものとする。例えば、一連の要素を含む方法 (method、process)、物品、または装置はそれらの要素だけに必ずしも制限されず、特に記載されていないかまたはかかる方法 (method、process)、物品、または装置に固有の他の要素を含めてもよい。さらに、特に異なって記載しない限り、「または (or)」は包括的な「または」を指し、限定的な「または」を指さない。例えば、条件 A または B が、以下の何れか 1 つによって満足させられる。A が真であり (または存在する) かつ B が偽である (または存在しない)、A が偽であり (または存在しない) かつ B が真である (または存在する)、A および B の両方が真である (か、または存在する)。

10

【0036】

また、冠詞「a」または「an」は、本発明の要素および構成要素を記載するために使用される。これは、単に便宜上のために、および本発明の一般的な意味を提供するために使用される。この説明は、1 つまたは少なくとも 1 つを含めるように読まれるべきであり、また、他の意味であることが明白でない限り、単数は複数を含める。

20

【発明を実施するための形態】

【0037】

本開示の組成物は懸濁金属ナノ粒子組成物を含み、そして分解性安定剤で安定化される、同組成物の製造方法。望ましいとき、分解性安定剤を熱的におよび / または放射線で分解することができ、それによって組成物が導電性ナノ粒子を所望の凝集形状に急速に沈殿させることを可能にする。任意選択によりその後、凝集体を好ましくは、例えば、約 110、120、130、140、150、160、170 または 180 未満の低い温度で熱アニールすることができ、したがって本開示の組成物を使用して、高速方法、例えば、リール・ツー・リール埋め込み法、インクジェット印刷、スクリーン印刷等で導電性機能物を形成することができる。任意選択の低温熱アニリングは一般的に、導電性ナノ粒子の効率的な不安定化のために、本発明に従って可能であり、金属表面 - 金属表面間の接触が凝集塊を形成することを可能にし、それは、他の場合に予想されるよりも一般的に低い温度で、容易に焼結またはアニールされる。

30

【0038】

本開示の導電性ナノ粒子組成物は、少なくとも部分的に、電磁線、例えば、紫外線またはマイクロ波放射線を使用して、同様に分解することがいくつかの実施形態において見出された熱分解性安定剤で安定化された金属ナノ粒子を含む。

40

【0039】

さらなる実施形態において、導電性機能物を基材上に堆積させるために：本開示に従って安定剤を有する導電性ナノ粒子を含有する溶液を提供し、溶液を基材上に液体堆積させ、溶液を基材上に堆積させる間または堆積後に、約 180、170、160、150、140、130、または 120 未満の温度で、熱処理によっておよび / または紫外線またはマイクロ波処理によって安定剤を除去して導電性機能物を基材上に形成する。

【0040】

一般的に、本開示は、望ましいとき、熱または電磁線エネルギーの適用によって、急速に、正確におよび効率的に懸濁液から取り出され得る実質的に銀の表面を有する懸濁ナノ

50

粒子を調製するための高価でないおよび効率的方法を記載する。本開示の分解性安定剤は、可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer「RAFT」) プロセスを使用して調製される (コ) ポリマーである。一実施形態において、本開示のナノ粒子は、還元剤の存在下または高い pH の存在下のどちらかで銀錯体、例えば銀塩、コロイド、またはゾル (例えば、硝酸銀) とチオカルボニルチオ化合物水溶液とを反応させ、加水分解反応を引き起こすことによって合成され得る。本開示のこの態様に従って、方法は、金属塩 (またはゾル) を銀導電性ナノ粒子に変換すると同時に、(分解性安定剤の) チオカルボニルチオ基を、銀の表面に容易に結合するチオールに、*in situ* 工程で変換することを説明する。

【0041】

いくつかの実施形態において、チオカルボニルチオ基は還元剤を必要とすることも、pH の増加による加水分解反応を必要とすることもなく、銀の表面上の分散助剤を置換することができ、そこで分散助剤は、ナノ粒子またはナノ粒子先駆体を完全にまたは部分的に分散させるように弱く結合した界面活性剤 (例えば、シトレートまたは他の同様なタイプの弱酸塩) である。導電性ナノ粒子上に少なくともいくつかの分散能力を最初は提供する弱く結合した界面活性剤は、例えば、小さな、もしあるとすれば共有結合によって銀の表面にごく弱く結合しており、そしてさらに以下の結合機構双極子 - 双極子相互作用、水素結合、イオン - 双極子結合、カチオン - π 結合、 π スタッキングおよびロンドン力の 1 つまたは複数を有する界面活性剤を意味することが意図される。一実施形態において、チオカルボニルチオ基は、増加した pH (が加水分解を生じさせること) を必要とせず

10

20

【0042】

RAFT 合成による本開示の分解性安定剤の θ 部分を作るための本発明の適した重合モノマーおよび成分には、限定されないが、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタクリレート (全ての異性体)、ブチルメタクリレート (全ての異性体)、2 - エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、アルファ - メチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート (全ての異性体)、ブチルアクリレート (全ての異性体)、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレンの他、グリシジルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート (全ての異性体)、ヒドロキシブチルメタクリレート (全ての異性体)、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、無水イタコン酸、イタコン酸、グリシジルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート (全ての異性体)、ヒドロキシブチルアクリレート (全ての異性体)、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジエチルアミノアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、ビニル安息香酸 (全ての異性体)、ジエチルアミノスチレン (全ての異性体)、アルファ - メチルビニル安息香酸 (全ての異性体)、ジエチルアミノアルファ - メチルスチレン (全ての異性体)、p - ビニルベンゼンスルホン酸、p - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロピオキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロピオキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチル

30

40

50

シリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレートから選択されるアクリレートおよびスチレン、酢酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、無水マレイン酸、N - フェニルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール、ベタイン、スルホベタイン、カルボキシベタイン、ホスホベタイン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、エチレン、プロピレン、1, 5 - ヘキサジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - ブタジエン、および1, 4 - ペンタジエンが含まれる。

10

【0043】

RAFT合成による本開示の分解性安定剤のθ部分のためのさらに別の適した重合性モノマーおよびコモノマーには、限定されないが、アクリル酸、アルキルアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸、無水マレイン酸、アルキルメタクリレート、メタクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド、N - アルキルメタクリルアミド、アミノスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、トリメチルアンモニウムエチルメタクリレート、トリメチルアンモニウムエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、トリメチルアンモニウムエチルアクリレート、トリメチルアンモニウムエチルメタクリレート、トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミド、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、およびオクタデシルメタクリレートが含まれる。

20

【0044】

本発明のフリーラジカル重合開始剤、またはフリーラジカル源は、ラジカル重合において慣例的に使用される開始剤、例えばアゾ化合物、過酸化水素、レドックス系、および還元糖から選択される。より具体的には、本発明に使用するために適したフリーラジカル源はまた、限定されないが、適した化合物〔熱開始剤には、過酸化物、ペルオキシエステル、およびアゾ化合物が含まれる〕の熱誘起均一切断、レドックス開始剤系、光化学開始剤系、または高いエネルギー放射線、例えば電子ビーム、X線、マイクロ波、またはガンマ線放射線、紫外線など、フリーラジカルを生成するための任意の適した方法であり得る。開始剤系は、反応条件下で、開始剤、開始剤条件の実質的な有害な相互作用がないか、または手順の条件下で開始ラジカルと移動剤との実質的な有害な相互作用がないように選択される。また、開始剤は、反応媒体またはモノマー混合物への必要な溶解度を有するのがよい。

30

【0045】

熱開始剤は、重合の温度で適切な半衰期を有するように選択される。これらの開始剤には、限定されないが、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - シアノ - 2 - ブタン)、ジメチル2, 2' - アゾビスジメチルイソブチレート、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサカルボニトリル)、2 - (t - ブチルアゾ) - 2 - シアノプロパン、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (1, 1) - ビス(ヒドロキシエチル)] - プロピオンアミド、2, 2' - アゾビス(N, N' - ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、2, 2' - アゾビス(2, 2, 4 - トリメチルペンタン)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロパン、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシベンゾエート、t - ブチルペルオキシオクトエート、t - ブチルペルオキシネオオデカノエート、t - ブチルペルオキシイソブチレート、t - アミペルオキシピバレート、t - ブチルペルオキシピバレート、t - ブチルペルオキシ2 - エチルヘキサノエート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、次亜硝酸ジ - t - ブチル、および次亜硝酸ジクミルのうちの1つまたは複数が含まれ得る。

40

50

【 0 0 4 6 】

本開示に従ってフリーラジカル開始剤として作用し得る過酸化水素の例には、限定されないが、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシアセテート、ラウロイルペルオキシド、*t*-アミルペルオキシピバレート、*tert*-ブチルペルオキシピバレート、ジクミルペルオキシド、過酸化水素、 Bz_2O_2 （ジベンゾイルペルオキシド）、過硫酸カリウム、および過硫酸アンモニウムが含まれる。

【 0 0 4 7 】

本開示によるレドックス開始剤系は、反応媒体、モノマー混合物、または両方への必要な溶解度を有するように選択され、特定の重合の条件下で適切なラジカル製造速度を有する。本開示に使用するために適したこのような開始剤系には、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシドなどの酸化体と、チオ亜硫酸鉄（II）、チタン（III）、カリウム、および亜硫酸カリウムなどの還元剤との組合せが含まれ得る。他の適した開始剤系は、Moad and Solomon, "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Pergamon, London, 1995; pp. 53-95（その内容を参照によって本願明細書に組み入れるものとする）に記載されている。

10

【 0 0 4 8 】

本開示に使用するために適したレドックス系のさらなる例には、限定されないが、過酸化水素または過酸化アルキル、過エステル、過炭酸塩等と、鉄の塩、チタンの塩、亜鉛塩、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレート、ナトリウム塩、またはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートのいずれか一つとを組み合わせた混合物が含まれる。

20

【 0 0 4 9 】

本開示の反応（例えば、重合、表面改質／固定化、およびポリマーで安定化された金属コロイドまたは例えばケイ素、セラミック、金属等の他の適切な表面の調製）は、任意の適した溶媒またはそれらの混合物中で実施され得る。適した溶媒には、限定されないが、水、アルコール（例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール）、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、アセトン、アセトニトリル、ヘキサメチルホスホルアミド（HMPA）、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、エーテル（例えばジエチルエーテル、ブチルエーテルまたはメチル*tert*-ブチルエーテル）、メチルエチルケトン（MEK）、クロロホルム、エチルアセテート、およびそれらの混合物が含まれる。好ましくは、溶媒には、水、水の混合物、または水とDMFなどの水と混和性の有機溶媒との混合物が含まれる。一実施形態において、水が溶媒である。

30

【 0 0 5 0 】

不均一重合のために、適切な溶解性を有するCTAを選択することが望ましい。例えば、水性乳化重合のために、CTAは、有機（モノマー）相に有利なように好ましくは分けるのがよく、さらに、モノマー液滴相と重合軌跡との間に分布させることができる十分な水溶解度を有する。

【 0 0 5 1 】

本開示の連鎖移動剤（CTA）は、一次ラジカルまたは成長ポリマー鎖のどちらかと反応して、それによって新しいCTAを形成して、Rラジカルを除去し、それによって重合を再び開始する化合物、例えば、ジチオエステル化合物、水溶性ジチオエステル化合物、二硫化物、キサンテート二硫化物、チオカルボニルチオ化合物、およびジチオカルバメートである。本発明のCTAは、カルボキシメチルジチオベンゾエートなど、商業的に入手可能であるか、または公知の手順を使用して容易に合成される。本発明に使用するために適したCTAの例は、クミルジチオベンゾエート、DTBA（4-シアノペンタン酸ジチオベンゾエート）、BDB（ベンジルジチオベンゾエート）、CDB（イソプロピルクミルジチオベンゾエート）、TBP（N,N-ジメチル-s-チオベンゾイルチオプロピオンアミド）、TBA（N,N-ジメチル-s-チオベンゾイルチオアセトアミド、トリチ

40

50

オカーボネート、ジチオカルバメート、（ホスホリル）ジチオホルメートおよび（チオホスホリル）ジチオホルメート、ビス（チオアシル）二硫化物、キサンテート、市販されているか、確立した有機合成経路 s によって合成されるか、または米国特許第 6, 153, 705 号明細書（その内容を参照によって本願明細書に組み入れる）に以前に記載されているように合成される M A D I X（キサンテートの交換による高分子設計）において使用されるジチオカーボネート基、および C T P N a（ナトリウム 4 - シアノペンタン酸ジチオベンゾエート）および関連化合物、例えば、米国特許第 6, 153, 705 号明細書、および P C T 国際出願国際公開第 9 8 0 1 4 7 8 A 1 号パンフレット（その内容を参照によって本願明細書に組み入れる）に記載されているような化合物である。

【0052】

10

また、重合条件の選択が重要である。反応温度は一般的に、所望の方法で速度に影響を与えるように選択されるのがよい。例えば、温度が高くなると典型的に、フラグメンテーションの速度を増加させる。条件は、開始剤によって得られたラジカルから形成された鎖の数は、許容範囲の重合速度を得るのに見合った程度に最小にされるように選択されるのがよい。本発明の重合方法は、従来のフリーラジカル重合に典型的な条件下で行なわれる。上に記載された C T A を使用する重合は好適には、- 20 ~ 160 の範囲、好ましくは 10 ~ 150 の範囲、そして最も好ましくは 10 ~ 80 の範囲の温度で実施される。

【0053】

水溶液または半水溶液中で行なわれる重合の p H は、条件および反応体に応じて変化され得る。しかしながら、一般的に、p H は、選択されたジチオエステルが安定しており、そしてポリマーのグラフトが起こるように選択される。典型的に、p H は、約 0 ~ 約 9、好ましくは約 1 ~ 約 7、そしてより好ましくは約 2 ~ 約 7 である。p H は、本技術分野に公知の手段のいずれかを使用して調節され得る。

20

【0054】

本発明に使用するために好ましい代表的な遷移金属ゾルには、限定されないが、銀（A g）から形成された錯体および関連塩（例えば、A g N O₃）が含まれる。

【0055】

本発明に従ってフリーラジカル開始剤として作用し得るアゾ化合物の例には、限定されないが、A I B M e（2, 2' - アゾビス（メチルイソブチレート））、A I B N（2, 2' - アゾビス（2 - シアノプロパン））、A C P（4, 4' - アゾビス（4 - シアノペンタン酸））、A B（2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロパン））、2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2' - アゾビス（2 - ブタンニトリル）、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - （1, 1） - ビス（ヒドロキシメチル - ） - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、および 2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）ジクロリドが含まれる。

30

【0056】

適したアニオン性（コ）ポリマーには、P A M P S（ポリ（ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート））、P A M B A、および本技術分野に公知のその他の適したアニオン性（コ）ポリマーが含まれる。このようなアニオン性（コ）ポリマーの調製は本技術分野に公知であり、参照によって本願明細書に組み込まれる（S u m e r l i n, B., e t a l. M a c r o m o l e c u l e s 2001, 34, 6561）。

40

【0057】

適したカチオン性（コ）ポリマーには、P V B T A C（ポリ（4 - ビニルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド）、および市販されているかまたは公知の合成経路によって得られるその他の関連カチオン性（コ）ポリマーが含まれる。

【0058】

適した非イオン性、または中性（コ）ポリマーには、限定されないが、P D M A（ポリ（N, N - ジメチルアクリルアミド））、および市販されているかまたは公知の合成手順に

50

よって得られるその他の関連中性（コ）ポリマーなど、代表的な（コ）ポリマーが含まれる。

【0059】

適した双性イオン性（コ）ポリマーには、PMAEDAPS - b - PDMA（ポリ（3 - [2 - N - メチルアクリルアミド） - エチルジメチルアンモニオプロパンスルホネート - ブロック - N, N - ジメチルアクリルアミド））、および市販されているかまたは公知の合成手順によって得られるその他の双性イオン性（コ）ポリマーが含まれる。好ましくは、本発明において有用な双性イオン性（コ）ポリマーは、疎水性または親水性モノマーから誘導される成分または疎水性および親水性モノマーから誘導される成分の混合物と一緒に双性イオン性モノマー（ベタイン）から誘導される成分を含む。

10

【0060】

適したベタインには、限定されないが、アンモニウムカルボン酸塩、アンモニウムリン酸塩、およびアンモニウムスルホン酸塩が含まれる。利用できる特定の双性イオン性モノマーは、N - （3 - スルホプロピル） - N - メチルアクリルオキシエチル - N, N - ジメチルアンモニウムベタイン、およびN - （3 - スルホプロピル） - N - アリル - N, N - ジメチルアンモニウムベタインである。

【0061】

本開示に使用されるジチオエステルで末端をキャップした（コ）ポリマーは、任意の数の連鎖移動剤、最も好ましくは上に記載されたようなジチオベンゾエートまたは関連化合物、およびフリーラジカル開始剤を使用する、水性媒体中の制御された合成を使用して合成され得る。本発明のRAFT方法は、水性媒体中で、バルク、溶液、エマルション、マイクロエマルション、ミニエマルション、逆エマルション、逆マイクロエマルションまたは懸濁液中で、バッチ、半バッチ、連続、または供給方式のどちらかで実施され得る。開始剤は上述のフリーラジカル開始剤であり、アゾ開始剤が好ましい。（コ）ポリマー分子量は、モノマー対CTAのモル比を変えることによって制御された。CTA対開始剤のモル比は、少なくとも1000対1（1000：1）～1対1 1：1である。溶液のpHは、チャージに応じて、モノマーの完全なイオン化を確実にするために必要に応じて調節され得る。

20

【0062】

ここで本開示による典型的な方法に戻ると、合成は金属塩またはゾルの水溶液の調製から開始し、例えば一実施形態において、金属塩またはゾルの量は、約0.01重量%であり得る。次に、このような金属コロイド溶液を有利には、上に記載されたように、ジチオエステルで末端をキャップした（コ）ポリマーを入れた容器に添加することができる。次に、均質性を確実にするために、混合物を混合することができ、次いで、還元剤の水溶液（1.0M）をゆっくりと添加することができる。次に、混合物を周囲（約1気圧）圧力下、室温において約48時間までの時間の間攪拌することができる。得られた生成物は、遠心分離によって、または本発明の生成物から反応溶液を除去する任意の他の適した手段によって回収され得る。

30

【0063】

本開示に従って、還元剤は、水素化ホウ素化合物および/または水素化アルミニウム化合物、またはヒドラジン化合物であり得る。より具体的には、還元剤には、限定されないが、とりわけ、アルカリ金属ホウ水素化物、アルカリ土類金属ホウ水素化物、アルカリ金属アルミニウム水素化物、ジアルキルアルミニウム水素化物およびジボランが含まれ得る。これらは単独で使用されてもよく、またはそれらの2つ以上が適した組合せで使用されてもよい。還元剤中の塩形成アルカリ金属は、例えば、ナトリウム、カリウム、またはリチウムであり、アルカリ土類金属はカルシウムまたはマグネシウムである。取扱の容易さおよび他の観点の場合を考慮して、アルカリ金属ホウ水素化物が好ましく、ホウ水素化ナトリウムが特に好ましい可能性がある。

40

【0064】

本開示に使用するために適した他の好ましい還元剤には、限定されないが、例えばホウ

50

水素化リチウム、ホウ水素化カリウム、ホウ水素化カルシウム、ホウ水素化マグネシウム、ホウ水素化亜鉛、ホウ水素化アルミニウム、トリエチルホウ水素化リチウム [Super Hydride]、ジメシチルホウ水素化リチウム、トリシアミルホウ水素化リチウム、およびシアノホウ水素化ナトリウムなどのホウ水素化物、水酸化リチウムアルミニウム、アラン (AlH₃ sub. 3)、アラン - N, N - ジメチルエチルアミン錯体、L - Selectride (登録商標) (トリ - sec - ブチルホウ水素化リチウム)、LS - Selectride (登録商標) (トリシアミルホウ水素化リチウム)、Red - Al (登録商標) または Vitride (登録商標) (水素化ナトリウムビス (2 - メトキシエトキシ) アルミニウム、アルコキシアルミニウム水素化物、例えば水素化リチウムジエトキシアルミニウム、水素化リチウムトリメトキシアルミニウム、水素化リチウムトリエトキシアルミニウム、水素化リチウムトリ - t - ブチオキシアルミニウム、および水素化リチウムエトキシアルミニウム、アルコキシ - およびアルキルホウ水素化物、例えばトリメトキシホウ水素化ナトリウムおよびトリイソプロポキシホウ水素化ナトリウム、ボラン、例えばジボラン、9 - BBN、および Alpine Borane (登録商標)、水素化アルミニウム、ならびに水素化ジイソブチルアルミニウム (Dibal)、ヒドラジン等が含まれ得る。このような還元剤と一緒に、本技術分野に公知の適した活性剤を組み合わせて使用し、還元剤の還元力を改良してもよい。還元剤を固体形態で、適した溶媒との溶液で使用することができ、または例えばポリスチレン、アルミナ等の不活性支持体に結合することができる。使用される還元剤は主に、溶媒に、特に水に可溶性であるのがよく (例えば、NaBH₄、LiBH₄、またはヒドラジン)、あるいは代わりに、水と混和性である有機溶媒に可溶性であるのがよい。例えば、本開示の方法は、例えばテトラヒドロフラン (THF) などの有機溶媒または THF - 水と還元剤として LiBHEt₃ (Super Hydride (登録商標)) との混合物を使用して実施され得ることが予測される。

10

20

30

【0065】

還元剤の量は特に制限されないが、還元剤が、チオカルボニル化合物の量に対して理論量以上の量で提供されるような量であることが好ましい。例えば、還元は、チオカルボニル化合物 1 モル当たり、0.5 モル以上、好ましくは 1.0 モル以上の量でホウ水素化ナトリウムを使用して達成され得る。経済的な観点から、還元剤の量は、チオカルボニル化合物の 1 モル当たり 10.0 モル以下、好ましくは 2.0 モル以下である。

【0066】

本発明に含まれる、したがって本発明の範囲内に含まれる銀の場合、還元剤の添加は、ポリマーのジチオエステル末端基の還元をもたらし、(コ)ポリマー上の相当するチオール官能基をもたらすと同時に銀イオンを元素状態に還元する。

【0067】

上記の実施形態の他に、RAFT を使用して合成された (コ) ポリマーによって安定化または改質された銀ナノ粒子または表面は、例えば試薬、時間、および温度などの様々な反応条件を使用してそれらの末端官能性末端基においてさらに改質され得る。

【0068】

本発明のさらなる実施形態には、表面、例えばナノ粒子、フィルム、またはウエハーなどからの表面からのポリマーの RAFT 重合が含まれる。このような場合、フリーラジカル開始剤または CTA のどちらかを本技術分野に公知の多数の反応のいずれかによってナノ粒子または表面に結合することができる。このような結合の後に、RAFT 重合を様々な溶媒、好ましくは水または水 - 溶媒エマルジョン中で実施することができる。

40

【0069】

本開示はまた、製造プロセスおよび前記製造プロセスによって製造された導電性金属化部分を設けられた基材に関する。前記製造プロセスは、

(1) 基材を提供する工程と、

(2) 本発明の導電性組成物を基材上に適用する工程と、

(3) 工程 (2) において適用された導電性組成物を光焼結に供して、導電性金属化部分

50

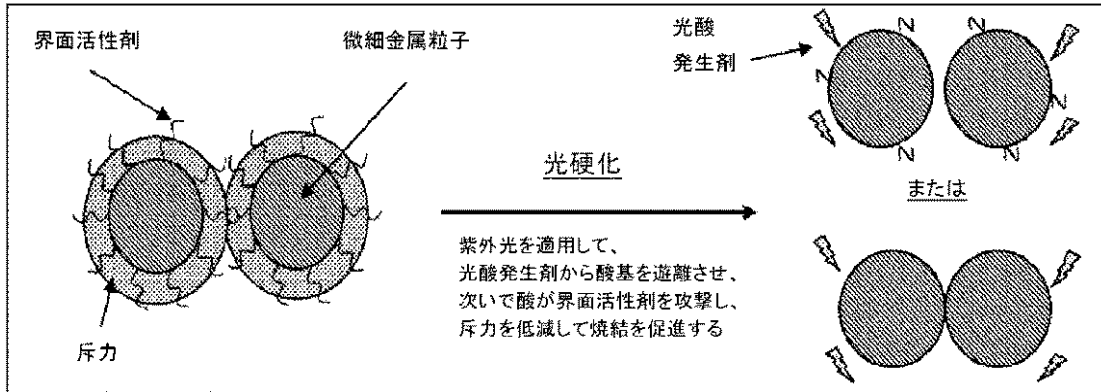
を形成する工程とを有してなる。

【 0 0 7 0 】

分解性安定剤が、触媒活性プロセスによる酸切断可能基を含む実施形態について、光焼結は、以下の表 1 に示されるように光酸発生剤の補助によって行なうことができる。

【 0 0 7 1 】

【表 1】



10

表1

20

【 0 0 7 2 】

表 1 に示される「界面活性剤」は、本開示の熱分解性安定剤を意味することが意図され、あるいは代わりに、熱分解性安定剤に加えて二次界面活性剤を意味することができ、そこで光硬化ステップの熱または紫外線放射線もまた、光酸の存在に加えてまたは別個に熱分解性安定剤を不安定にする。表 1 に示される「微細金属粒子」は、少なくともナノ粒子の表面に銀を含むナノ粒子を意味することが意図される。

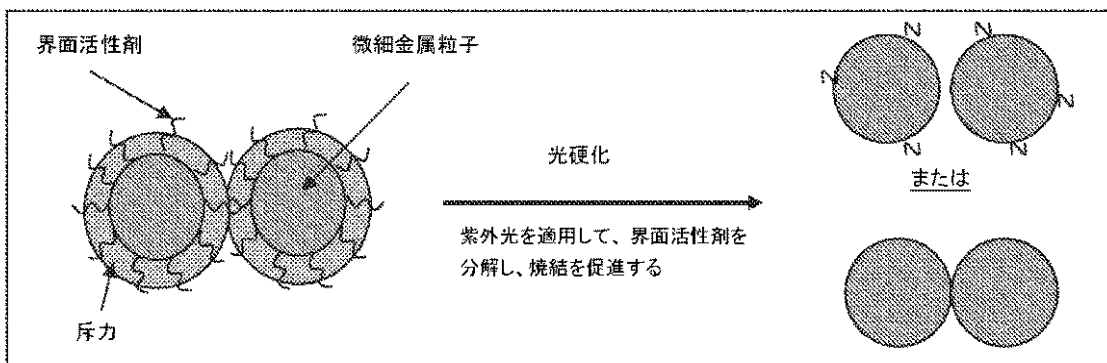
【 0 0 7 3 】

代替実施形態において、光硬化は、（光酸発生剤を使用せずに）界面活性剤を直接に分解することができ、界面活性剤は、二次界面活性剤および / または本開示の熱分解性安定剤であり得る。この実施形態は表 2 に示される。

30

【 0 0 7 4 】

【表 2】



40

表2

【 0 0 7 5 】

本発明の方法の工程（１）において基材が提供される。基材は、１つまたは２つ以上の材料からなってもよい。本明細書において使用される用語「材料」はこの文脈において、基材がそれからなる塊状材料を主に指す。しかしながら、基材が２つ以上の材料からなる

50

場合、用語「材料」は、層として存在している材料を除外すると誤解されるべきでない。むしろ、2つ以上の材料からなる基材には、一切の薄い層を有さない2つ以上の塊状材料からなる基材ならびに1つまたは2つ以上の薄い層を提供された1つまたは2つ以上の塊状材料からなる基材が含まれる。前記層の例には、誘電体（電気絶縁）層および活性層が含まれる。

【0076】

誘電体層の例には、二酸化シリコン、ジルコニアベースの材料、アルミナ、窒化シリコン、窒化アルミニウムおよび酸化ハフニウムのような無機誘電体材料の層、および有機誘電体材料、例えばPTFEのようなフッ素化ポリマー、ポリエステルおよびポリイミドの層が含まれる。誘電体層は固体または多孔性であり得る。

10

【0077】

用語「活性層」が説明および請求の範囲において使用される。それは光活性層、発光層、半導電層および非金属導電層などの群から選択される層を意味するものとする。実施形態において、それは、光活性層、発光層、半導電層および非金属導電層からなる群から選択される層を意味するものとする。

【0078】

本開示のために、本明細書において使用される用語「光活性」は、輻射エネルギー（例えば、光）を電気エネルギーに変換する特性を指すものとする。

【0079】

光活性層の例には、二セレン化銅インジウムガリウム、テルル化カドミウム、硫化カドミウム、硫化銅亜鉛スズ、非晶質シリコン、有機光活性化化合物または色素増感光活性組成物のような材料をベースとするかまたは含有する層が含まれる。

20

【0080】

発光層の例には、ポリ（p-フェニレンビニレン）、トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウムまたはポリフルオレン（誘導体）のような材料をベースとするかまたは含有する層が含まれる。

【0081】

半導電層の例には、二セレン化銅インジウムガリウム、テルル化カドミウム、硫化カドミウム、硫化銅亜鉛スズ、非晶質シリコンまたは有機半導性化合物のような材料をベースとするかまたは含有する層が含まれる。

30

【0082】

非金属導電層の例には、ポリアニリン、PEDOT:PSS（ポリ3,4-エチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルホネート）、ポリチオフエンまたはポリジアセチレンのような有機導電材料をベースとするかまたは含有する層、またはインジウムスズ酸化物（ITO）、アルミニウムドープト酸化亜鉛、フッ素ドープト酸化スズ、グラフェンまたはカーボンナノチューブのような透明な導電材料をベースとするかまたは含有する層が含まれる。

【0083】

実施形態において、基材は温度感受性基材である。これは、基材がそれからなる材料または材料のうちの1つまたは複数が温度感受性であることを意味する。不確かさを避けるために、これには、基材が前述の層の少なくとも1つを備え、そこで層または1つの層、複数または全ての層が温度感受性である場合を含める。

40

【0084】

「耐熱性」とは対照的に用語「温度感受性」は、基材、基材材料（＝基材がそれらからなる塊状材料または塊状材料のうちの1つ）または基材の層および熱に暴露される時のその性質に関して本明細書において使用される。それ故、「温度感受性」は、 >130 の高い物体ピーク温度に耐えないかまたは、換言すれば、 >130 の高い物体ピーク温度において望ましくない化学的および/または物理的变化を受ける基材、基材材料または基材の層に関して使用される。このような望ましくない変化の現象の例には、劣化、分解、化学変換、酸化、相転移、溶融、構造の変化、歪みおよびそれらの組み合わせなどがある

50

。従来のポリマー樹脂バインダーまたはガラスバインダーを含有する金属ペーストから適用される金属化部分の製造において典型的に使用されるように例えば従来の乾燥または焼成プロセスの間に > 130 の物体ピーク温度が生じる。

【0085】

したがって、用語「耐熱性」は > 130 の物体ピーク温度に耐える基材、基材材料または基材の層に対して本明細書において使用される。

【0086】

基材材料の例の第1の群は有機ポリマーを包含する。有機ポリマーは温度感受性であってもよい。適した有機ポリマー材料の例には、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PP（ポリプロピレン）、PC（ポリカーボネート）およびポリイミドが含まれる。

10

【0087】

基材材料の例の第2の群は有機ポリマー以外の材料、特に、無機非金属材料および金属を包含する。無機非金属材料および金属は典型的に耐熱性である。無機非金属材料の例には、単結晶シリコン、多結晶シリコン、炭化シリコンのような無機半導体、およびガラス、石英、ジルコニアベースの材料、アルミナ、窒化シリコンおよび窒化アルミニウムのような無機誘電体材料が含まれる。金属の例にはアルミニウム、銅および鋼が含まれる。

【0088】

基材は様々な形態をとってもよく、それらの例には、フィルムの形態、箔の形態、シートの形態、パネルの形態およびウエハーの形態が含まれる。

20

【0089】

本発明の方法の工程（2）において導電性組成物が基材上に適用される。基材が前述の層の少なくとも1つを設けられる場合、導電性組成物がこのような層上に適用されてもよい。導電性組成物は例えば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の乾燥フィルム厚さに適用されてもよい。導電性組成物の適用方法は、印刷、例えば、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、ノズル/押出印刷、エーロゾルジェット印刷であってもよく、またはそれはペンによる書き込みであってもよい。多様な適用方法によって導電性組成物を適用して、基材の全表面または1つの部分だけまたは複数の部分を被覆することができる。例えば、導電性組成物をパターンで適用することが可能であり、そこでパターンは、点または例えば50または100ナノメートルしかない乾燥線幅を有する細い線のような微細構造を含めてもよい。

30

【0090】

導電性組成物は、基材上へのその適用後に、工程（3）を実施する前に追加の工程段階において乾燥されてもよく、またはそれは、直接に（すなわち意図的な遅れなしにそして特別設計の乾燥工程を経ずに）光焼結工程（3）に供されてもよい。このような追加の乾燥工程は典型的に、 $50 \sim 130$ の範囲の低い物体ピーク温度においての軽い乾燥条件を意味する。

【0091】

前記任意選択の乾燥の文脈で本明細書において使用される用語「物体ピーク温度」は、基材上に本発明の導電性組成物から適用された導電性金属化部分の乾燥中に達した基材ピーク温度を意味する。

40

【0092】

前記任意選択の乾燥の主要な目標は、溶媒の除去である。しかしながら、それはまた、金属化母材の高密度化を促進してもよい。任意選択の乾燥は例えば、 $1 \sim 60$ 分間にわたって $50 \sim 130$ 、または実施形態において $80 \sim 130$ の範囲の物体ピーク温度において行なわれてもよい。当業者は、エチルセルロース樹脂および工程（1）において提供される基材の熱安定性および本発明の導電性組成物に含有される希釈剤のタイプを考慮する物体ピーク温度を選択する。

【0093】

任意選択の乾燥を例えばベルト式、回転式または固定乾燥機、または箱形炉を使用して

50

行なうことができる。熱は対流によっておよび／またはＩＲ（赤外線）放射線を利用して適用されてもよい。乾燥はエアブローイングによって補助されてもよい。

【００９４】

代わりに、任意選択の乾燥は全体的にみて基材の温度よりも高い金属化部分の局部温度をもたらす方法を使用して行なわれてもよく、すなわちこのような場合、基材の物体ピーク温度は、乾燥中に、室温しかなくてもよい。このような乾燥方法の例には、光加熱（高強度の光の吸収による加熱）、マイクロ波加熱および誘導加熱が含まれる。

【００９５】

本発明の方法の工程（３）において、工程（２）において適用され前述の追加の乾燥工程において任意選択により乾燥された導電性金属組成物を光焼結に供して、導電性金属化部分を形成する。

10

【００９６】

光硬化と称されてもよい光焼結は、光すなわちより正確には、高強度の光を使用して高温焼結を提供する。光は、例えば、 $240 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の波長を有する。典型的に、フラッシュランプを使用して光源を提供し、高出力の短いオン時間および数ヘルツ～数十ヘルツの範囲のデューティ・サイクルで運転する。それぞれ個々のフラッシュライトパルスは例えば、 $100 \sim 2000$ マイクロ秒の範囲の時間および例えば、 $30 \sim 2000$ ジュールの範囲の強度を有してもよい。フラッシュライトパルス時間は、例えば、 5 マイクロ秒刻みで調整可能である。それぞれ個々のフラッシュライトパルス量は、例えば、 $4 \sim 15 \text{ J/cm}^2$ の範囲であってもよい。

20

【００９７】

光焼結工程（３）全体は短時間であり、それは、ごく短いフラッシュライトパルス、例えば、 5 までのフラッシュライトパルス、または、実施形態において、 1 または 2 のフラッシュライトパルスを要する。本発明の導電性組成物は、公知の先行技術の導電性組成物と異なり、光焼結工程（３）を例えば、 1 秒、例えば $0.1 \sim 1$ 秒、または、実施形態において、 0.15 秒、例えば $0.1 \sim 0.15$ 秒の非常に短い時間で実施することを可能にすることが見出された。すなわち、最初のフラッシュライトパルスから始まり最後のフラッシュライトパルスで終わる光焼結工程（３）全体が、例えば、 1 秒、例えば $0.1 \sim 1$ 秒、または、実施形態において、 0.15 秒、例えば $0.1 \sim 0.15$ 秒の短さであり得る。

30

【００９８】

本開示に従って作られた導電性フィルムを光電池用途のためのドナー基材として使用することができる、それ故、アクセプター基材と関連させて使用することができる。

【００９９】

本発明の方法の工程（３）の終結後に得られた金属化基材が電子デバイス、例えば、印刷された電子デバイスに相当する場合がある。しかしながら、それは電子デバイスの製造において一部分だけまたは中間物を形成することも可能である。前記電子デバイスの例には、RFID（高周波識別）デバイス、PV（光電池）またはOPV（有機光電池）デバイス、特に太陽電池、発光デバイス、例えば、ディスプレイ、LED（発光ダイオード）、OLED（有機発光ダイオード）、スマートパッケージングデバイス、およびタッチスクリーンデバイスなどがある。金属化基材が前記一部分だけまたは中間物を形成する場合、それはさらに加工される。前記さらなる加工の一例は、金属化基材を封入してそれを環境的な影響から保護することであってもよい。前記さらなる加工の別の例は、金属化部分に前述の誘電体または活性層の１つまたは複数を提供することであってもよく、そこで活性層の場合、金属化部分と活性層との間に直接または間接の電氣的接触が形成される。前記さらなる加工のさらに別の例は、後でシード金属化部分として作用する金属化部分の電気めっきまたは光誘起電気めっきである。

40

【実施例】

【０１００】

以下の実施例は、本発明の代替実施形態を説明するために記載される。以下の実施例に

50

開示される技術は、本発明の実施においてよく機能することが本発明者によって発見された技術の典型であり、したがってその実施のための好ましい方式を構成すると考え得ることは、当業者によって理解されるはずである。しかしながら、多くの変更が、開示される特定の実施形態において可能であり、そしてさらに、本発明の趣旨および範囲から逸脱せずに似たまたは同様な結果を得ることができるのを当業者は本開示を考慮に入れて理解するはずである。

【0101】

ステアリルメタクリレート / メチルメタクリレートトリチオカーボネートの調製

添加漏斗、冷却器、および窒素ガス入口、熱電対 + 開始剤供給ライン、ならびにオーバーヘッド攪拌機組立体を取り付けた4首フラスコに、トリチオカーボネートRAFT剤 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (4.40 g = 10.5 mmol) およびMEK (180 mL) を入れた。MMA (166 g) およびステアリルメタクリレート (34.0 g) を室温で容器に添加した。反応器を窒素で20分間パージし、温度を73 に上昇させた。V-601溶液開始剤 (420 mg、1.82 mmol、6.6 mL) を21時間にわたって段階供給した。加熱を22時間続けた。

【0102】

NMR ($CDCl_3$) は、最終的なMMA変換が98.5%であることを示した。

【0103】

反応混合物をMEK (70 mL) で希釈し、室温に冷却した。ポリマー溶液を5 のメタノール (1.5 L) にゆっくりと添加し、添加し終えた後に約45分間攪拌した。液相を除去した。メタノール (1.5 L) を添加し、混合物を1時間攪拌した。濾過および乾燥により196.8 gの固体が得られた。

【0104】

NMR ($CDCl_3$) : 3.9 (m、a = 200、100 / H、ステアリルMA)、3.67 - 3.5 (m、3.58に主ピーク (a = 5489.2、1829.7 / H)、これはステアリルMA / MMA = 5.2 / 94.8 (モル%)、15.7 / 84.3重量%と一致する。

【0105】

SEC : データ (PMMA標準に対する) : $M_w = 26502$ 、 $M_n = 23932$ 、 $M_z = 29219$ 、 $MP = 26493$ 、 $PD = 1.11$ 。

【0106】

ステアリルMA / MMA - b - DEAE MA - TTCの調製

添加漏斗、冷却器、および窒素ガス入口、熱電対 + 開始剤供給ライン、ならびにオーバーヘッド攪拌機組立体を取り付けた4首フラスコに、ステアリルMA / MMA - ttc (93.5 g) およびMEK (150 mL) を入れた。溶媒としてMEKを使用して、475 mg / 10.00 mL、0.207 mmol / mLを使用して、シリンジポンプ供給のためにV-601溶液を調製した。反応器を窒素で20分間パージした。DEAE MAモノマー (46.8 g、0.253 mol) をシリンジに入れた。5.0 mLのDEAE MAを容器に添加し、温度を73 に上昇させた。V-601開始剤289 mg、1.26 mmol) を16時間にわたって段階供給した。残りのDEAE MAモノマーを4時間にわたって供給した。加熱を19時間続けた。

【0107】

反応混合物をMEK (150 mL) で希釈し、均一になるまで攪拌し、室温に冷却した。反応混合物を3 Lのヘキサンに添加した。攪拌後に、液相を除去し、さらに2 Lのヘキサンを添加し、攪拌を1時間続けた。濾過および乾燥により、100 gの固体、96.5 gがもたらされた。液相処理によりさらに30 gの固体が得られ、同じSECおよびNMR特性を有した。

【0108】

NMR ($CDCl_3$) : 4.20 - 3.90 (m、a = 65.73、 OCH_2 基の組合せ、3.58 (OCH_3 信号、a = 300)、2.72および2.60 (m's、a = 17

3.9、 NCH_2 基)。ステアリルMA/MMA/DEAEMA = 4.0 / 73.7 / 22.2モル%、または10.5 / 57.4 / 32.0重量%と一致していた。

【0109】

SEC (HFIPの三重検出) は、 $M_w = 38.5 \text{ kDa}$ 、 $PDI = 1.04$ を示した。

【0110】

本明細書において開示され権利請求された方法の全ては、本開示を考慮して必要以上の実験をせずに行なわれ、実施され得る。本発明の組成物および方法は、好ましい実施形態を用いて記載されたが、本発明の概念、趣旨および範囲から逸脱せずに本明細書に記載された方法および工程または方法の工程の順序に変更を加え得ることは、当業者には明白であろう。より具体的には、同じかまたは同様な結果を達成する限り、化学的に関連している特定の薬剤が、本明細書に記載された薬剤の代わりに用いられてもよいことは明白であろう。当業者に明らかな全てのこのような類似の代替物および改良形態は、本発明の趣旨、範囲および概念の内にあると考えられる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/013830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D11/52
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/199653 A1 (MCCORMICK CHARLES L [US] ET AL MCCORMICK III CHARLES L [US] ET AL) 23 October 2003 (2003-10-23)	1-10, 12-15
Y	claims; examples	1-15
Y	----- US 2012/232206 A1 (WU YILIANG [CA] ET AL) 13 September 2012 (2012-09-13)	1-15
Y	----- WO 2006/037161 A1 (UNIV SYDNEY [AU]; HAWKETT BRIAN STANLEY [AU]; SUCH CHRISTOPHER HENRY []) 13 April 2006 (2006-04-13)	1-15
A	----- EP 1 650 264 A1 (KANEKA CORP [JP]) 26 April 2006 (2006-04-26)	1-15
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2015

Date of mailing of the international search report

20/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Schmitz, Volker

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/013830

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/025189 A2 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; MCCULLOUGH RICHARD D [US]; IOVU MICHAEL C []) 1 March 2007 (2007-03-01) claims; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/013830

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003199653 A1	23-10-2003	US 2003199653 A1	23-10-2003
		US 2007043179 A1	22-02-2007
		US 2009305045 A1	10-12-2009

US 2012232206 A1	13-09-2012	CA 2769840 A1	07-09-2012
		CN 102675965 A	19-09-2012
		JP 2012184407 A	27-09-2012
		KR 20120102019 A	17-09-2012
		US 2012232206 A1	13-09-2012

WO 2006037161 A1	13-04-2006	AU 2005291835 A1	13-04-2006
		AU 2010214688 A1	16-09-2010
		BR P10516445 A	02-09-2008
		CA 2582951 A1	13-04-2006
		CA 2790003 A1	13-04-2006
		CN 102424703 A	25-04-2012
		EP 1802662 A1	04-07-2007
		EP 2172491 A1	07-04-2010
		HK 1108461 A1	18-10-2013
		IL 182401 A	30-09-2014
		JP 5362988 B2	11-12-2013
		JP 2008516017 A	15-05-2008
		JP 2013082934 A	09-05-2013
		KR 20070108136 A	08-11-2007
		MY 146025 A	15-06-2012
		MY 148946 A	14-06-2013
		NZ 554418 A	30-10-2009
		US 2008268250 A1	30-10-2008
		US 2013136848 A1	30-05-2013
		WO 2006037161 A1	13-04-2006

EP 1650264 A1	26-04-2006	EP 1650264 A1	26-04-2006
		US 2006199900 A1	07-09-2006
		WO 2005010100 A1	03-02-2005

WO 2007025189 A2	01-03-2007	EP 1946333 A2	23-07-2008
		JP 2009506173 A	12-02-2009
		KR 20080050588 A	09-06-2008
		US 2008319131 A1	25-12-2008
		WO 2007025189 A2	01-03-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 B 13/00 (2006.01) H 0 1 B 13/00 5 0 3 Z

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

(72)発明者 デイブ ホイ

イギリス ビーエス 1 6 6 アールジェイ ダウンエンド ブリストル ヨーク クロース 1 0
 Fターム(参考) 4E351 AA01 AA04 AA05 AA07 AA13 AA14 BB01 BB31 CC11 DD05
 DD52 DD56 EE13 EE24 GG06 GG20
 4J039 BA06 BE29 CA02 EA24 GA16
 4J100 AL03P AL05Q CA04 FA03 JA07
 5G301 DA02 DA03 DA42 DD02 DE01
 5G323 AA01