

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5631506号  
(P5631506)

(45) 発行日 平成26年11月26日 (2014.11.26)

(24) 登録日 平成26年10月17日 (2014.10.17)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C09D 11/52 (2014.01)</b>	C O 9 D 11/52
<b>B22F 9/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/00 Z
<b>C09D 17/00 (2006.01)</b>	C O 9 D 17/00

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-545261 (P2013-545261)	(73) 特許権者	513156559
(86) (22) 出願日	平成23年12月19日 (2011.12.19)		アグファークヴェルト
(65) 公表番号	特表2014-500375 (P2014-500375A)		ベルギー, ベー2640 モートゼール
(43) 公表日	平成26年1月9日 (2014.1.9)		, セプテストラート 27, アイピー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/073226		デパートメント 3622
(87) 国際公開番号	W02012/084813	(74) 代理人	100103816
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012.6.28)		弁理士 風早 信昭
審査請求日	平成25年6月24日 (2013.6.24)	(74) 代理人	100120927
(31) 優先権主張番号	10196244.7		弁理士 浅野 典子
(32) 優先日	平成22年12月21日 (2010.12.21)	(72) 発明者	アンドレ, グザヴィエ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ベルギー, ベー2640 モートゼール
(31) 優先権主張番号	61/425,786		, アイピー デパートメント 3622
(32) 優先日	平成22年12月22日 (2010.12.22)		, アグファークヴェルト内
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属、金属酸化物又は金属ブリカーサのナノ粒子を含む分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属、金属酸化物又は金属ブリカーサのナノ粒子、ポリマー分散剤、及び任意選択的な分散媒体を含む分散体であって、ポリマー分散剤が、ポリマー骨格に化学結合されている、金属、金属酸化物又は金属ブリカーサのナノ粒子に対して親和性を有するアンカー基を含むものにおいて、ポリマー分散剤が、熱重量分析によって測定すると300 以下の温度で95重量%の分解を有すること、及びポリマー骨格が以下のものから選択されることを特徴とする分散体：

- (CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-
- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O) <sub>n</sub>-

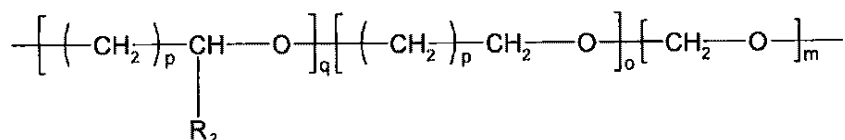
10

式中、n は 1 4 ~ 5 0 0 の整数である。

20

【請求項 2】

ポリマー骨格が式 I によるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の分散体：



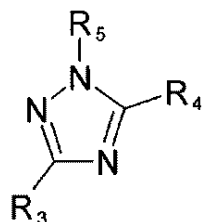
式 I

式中、m は 1 ~ 5 0 0 の整数であり、o は 0 ~ 3 4 0 の整数であり、q は 0 ~ 2 5 0 の整数であり、p は 1 ~ 7 の整数であり、m + o + q は 1 4 ~ 5 0 0 の整数であり、R<sub>2</sub> は水素、メチル又は任意選択的に置換されたアルキル基を表わす。

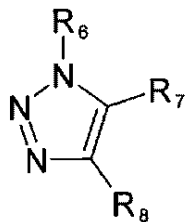
30

【請求項 3】

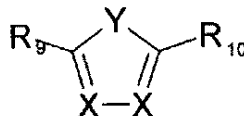
アンカー基が式 II, III, IV 又は V によるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の分散体：



式 II



式 III



式 IV



式 V

40

式中、R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>、及び R<sub>12</sub> は独立してハロゲン、任意選択的に置換されたチオール、ヒドロキシル、カルボン酸、アルデヒド、エステル、アミド、第一アミン、第二アミン、第三アミン、任意選択的に置換されたアルキル、アリール、アラルキル又はアルキレン基を表わし、R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は任意選択的に連結され、環構造を形成することができ、R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>11</sub> は独立してハロゲン、任意選択的に置換され

50

たチオール、カルボン酸、第一アミン、第二アミン、第三アミン、任意選択的に置換されたアルキル、アリール又はアラルキル基を表わし、Xは独立して-N-、-CH-、又は-C(CR<sub>13</sub>)-を表わし、R<sub>13</sub>はメチル、任意選択的に置換されたアルキル、アリール又はアラルキルを表わし、Xは任意選択的にR<sub>9</sub>又はR<sub>10</sub>に連結され、環構造を形成することができ、Yは酸素、硫黄、又は-NR<sub>14</sub>-を表わし、R<sub>14</sub>はメチル、任意選択的に置換されたアルキル、アリール又はアラルキル基を表わす。

#### 【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の分散体の分散媒体の実質的に全てを蒸発させることによって作られ、かつ少なくとも75重量%の金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子を含むことを特徴とする均一ペースト。

10

#### 【請求項5】

還元剤、ポリマー分散剤及び分散媒体の存在下で、金属プリカーサ、金属酸化物、金属塩又はそれらの組み合わせの混合下でのインサイチュ還元によって請求項1～3のいずれかに記載の金属ナノ粒子を含む分散体を製造する方法。

#### 【請求項6】

請求項2に記載の式Iによるポリマー骨格に化学結合されている、請求項3に記載の式II，III，IV又はVによる金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子に対して親和性を有するアンカー基を含むポリマー分散剤であって、熱重量分析によって測定すると300以下の温度で95重量%の分解を有することを特徴とするポリマー分散剤。

20

#### 【請求項7】

請求項1～3のいずれかに記載の分散体から又は請求項4に記載のペーストから製造され、かつ噴射温度において5～20mPa・sの粘度を持つことを特徴とする印刷液。

#### 【請求項8】

請求項7に記載の印刷液を基板上に印刷した後に300以下の温度で焼結する工程を行なうことによって得られることを特徴とする金属層又はパターン。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子を含む分散体、かかる分散体に使用されるポリマー分散剤、及びかかる分散体から製造される金属液又はインクに関する。

30

#### 【背景技術】

#### 【0002】

金属ナノ粒子に対する関心は、所定の金属のバルク特性と比較したときのそれらの独自の特性のために最近の10年間で増加しつつある。例えば、金属ナノ粒子の融点は粒子サイズの減少とともに低下し、それらは印刷された電子部品、電気化学、光学、磁気及び生物学的用途のために重要である。

#### 【0003】

高い処理量で被覆又は印刷（例えばインクジェット印刷によって）されることができる安定した濃厚な金属ナノ分散体の製造は、それが低いコストで電子デバイスの製造を可能にするので極めて重要である。

40

#### 【0004】

通常、金属ナノ分散体の製造は、ポリオール合成法(Mat. Chem. Phys. 14, 549-555)によって、ポリオール合成法の派生法によって、又は様々な還元剤の存在下で金属塩のインサイチュ還元によって水又は有機溶媒中で実施される。かかる方法は、例えばUS2010143591，US2009142482，US20060264518及びUS20080220155，EP-A2147733，2139007，803551，2012952，2030706，1683592，1666172119747，2087490及び2010314，WO2008/151066，2006/076603，2009/152388及び2009/157393に開示され

50

ている。

【 0 0 0 5 】

とりわけ、金属ナノ分散体（通常 1 重量 % 未満の金属粒子）の希釈は深刻な欠点である。実際、かかる高度に希釈された金属ナノ分散体は、その組成に基づいて少なくとも 5 重量 % の金属ナノ粒子を要求する導電性被覆又は印刷液を調製するために直接使用されることができない。希釈された金属ナノ分散体の追加の濃縮工程は、それがかかる被覆又は印刷液の調製に使用されることができる前に必要である。

【 0 0 0 6 】

WO 2 0 0 6 / 0 7 2 9 5 9 は、水における 3 5 重量 % までの銀ナノ粒子分散体の製造方法を開示するが、その方法は、それらの工業化及びそれらの適用の範囲を強く損なう追加の精製及び単離工程をなお要求する。

10

【 0 0 0 7 】

金属ナノ分散体は、一般的には金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子、ポリマー分散剤、及び液体溶媒又は分散溶媒を含む。ポリマー分散剤は、分散媒体における粒子の分散の形成及び安定化を促進する物質である。分散された粒子は、相互の吸引力によって分散操作後に再凝集する傾向を持ちうる。分散剤の使用は、粒子のこの再凝集傾向に対抗する。分散剤は、被覆液及び印刷インクのために使用されるときに特に高い要求を満たさなければならない。非安定分散体は、特に被覆又は印刷ヘッド（それは通常数マイクロメートルの直径にすぎない）の詰まりを起こす不可逆性の相分離に導きうる。さらに、金属粒子凝集及び被覆 / 印刷ヘッドの関連するブロックは、システムの待機期間において避けられなければならない。

20

【 0 0 0 8 】

金属ナノ粒子分散体の場合において、それらの再凝集、塊状凝集又は沈殿（相分離に導く）の傾向は、有機顔料（ $\rho = 1.2 \sim 2.0 \text{ g / cm}^3$ ）、無機顔料（二酸化チタンの場合、 $\rho = 4.2 \text{ g / cm}^3$ ）又は無機充填剤（硫酸バリウムの場合、 $\rho = 4.4 \text{ g / cm}^3$ ）のような他の有機又は無機粒子と比較するとき、それらの高い嵩密度（ $\rho$ ）によって増強される。例えば、銀、銅及び金の室温での嵩密度は、それぞれ  $10.49$ 、 $8.94$  及び  $19.30 \text{ g / cm}^3$  である。

【 0 0 0 9 】

従って、より安定しかつより濃厚な金属ナノ分散体を実現することができる特定のポリマー分散剤を設計することが望ましい。

30

【 0 0 1 0 】

ポリマー分散剤は一般的に分子の一部にいわゆるアンカー基を含み、それは分散される金属粒子上に吸着する。分子の空間的に別個の部分では、ポリマー分散剤は、分散媒体（又は液体溶媒）及び最終被覆又は印刷液に存在する全ての成分と適合するポリマー鎖を持つ。一般的なポリマー分散剤は、様々なトポロジ及びアーキテクチャ（線形、グラフト、超分岐）のホモポリマー又はランダム又はブロックコポリマーを含む。

【 0 0 1 1 】

金属ナノ粒子分散体は、通常、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルピロリドン、ビニルブチラール、酢酸ビニル又はビニルアルコールに基づいたホモポリマー及びコポリマーから選択されたポリマー分散剤を含む。

40

【 0 0 1 2 】

EP - A 2 1 4 7 7 3 3 は、ポリマー分散剤を含む分散体から銀インクを製造するための方法を開示し、分散剤は親水性セグメント及びポリアルキレンイミン鎖を含む。

【 0 0 1 3 】

金属ナノ分散体は、基板上に金属パターンを被覆又は印刷するために使用される。一般的には、基板上にパターンを付与した後、導電性を誘発 / 強化するために高温での焼結工程が実施される。ナノ分散体、例えばポリマー分散剤の有機成分が焼結効率を低下させ、従って表面導電性を低下させうることが見い出された。この理由のため、高い焼結温度及び長い焼結時間が有機成分を分解するために要求されることが多い。

50

## 【 0 0 1 4 】

上述のようなもののような一般的なポリマー分散剤は、少なくとも 3 5 0 の完全な分解温度によって特徴づけられる。それゆえ、かかるポリマー分散剤を含む液又はインクで被覆又は印刷されたパターンは、被覆又は印刷される層の有機成分のほとんどが分解されることを確実にするために高温での焼結工程を要求する。

## 【 0 0 1 5 】

かかる高い焼結温度は、相対的に低いガラス転移温度を持つポリエチレンテレフタレート ( P E T ) 又はポリカーボネートのような一般的なポリマー箔と適合しない。これは、ポリイミドのような高価なポリマーに選択を制限する。

## 【 0 0 1 6 】

従って、様々な基板上に被覆又は印刷され、低温で焼結されることが出来る金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子分散体を提供することが極めて望ましい。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 7 】

本発明の目的は、導電性パターンが低い焼結温度で様々な可撓性基板上に形成されることが出来る金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子の安定しかつ濃厚な分散体を提供することである。本発明のさらなる目的は、これらの分散体のための製造方法を提供することである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 8 】

これらの目的は、金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子、及びポリマー分散剤を含む分散体であって、ポリマー分散剤が、ポリマー骨格に化学結合されている、金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子に対して親和性を有するアンカー基を含むものにおいて、ポリマー分散剤が、熱重量分析によって測定すると 3 0 0 以下の温度で 9 5 重量 % の分解を有することを特徴とする分散体によって実現される。

## 【 0 0 1 9 】

本発明のさらなる利点及び実施形態は、以下の記載及び従属請求項から明らかになるだろう。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 0 】

本発明は、( a ) 金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子、及び ( b ) ポリマー鎖に化学結合されている、金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子に対して親和性を有するアンカー基を含むポリマー分散剤、及び任意の液体溶媒を含む分散体において、ポリマー分散剤が熱重量分析によって測定すると 3 0 0 以下の温度で 9 5 重量 % の分解を有することを特徴とする分散体に関する。

## 【 0 0 2 1 】

金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子

本発明の分散体は金属ナノ粒子、金属酸化物ナノ粒子又は金属プリカーサのナノ粒子を含む。

## 【 0 0 2 2 】

金属ナノ粒子は元素又は合金形態において一つ以上の金属を含む。金属は、銀、金、銅、ニッケル、コバルト、モリブデン、パラジウム、白金、インジウム、スズ、亜鉛、チタン、クロム、タンタル、タングステン、鉄、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、アルミニウム及び鉛からなる群から選択されることが好ましい。銀、銅、モリブデン、アルミニウム、金、又はそれらの組み合わせに基づく金属ナノ粒子が特に好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

他の好ましいナノ粒子は銅インジウムガリウム又は銅インジウムガリウムセレン化物 ( C I G S ) に基づく。例えば C d S , C d S e , Z n S , Z n S e , P b S , P b S e , C d T e , C d T e S e 又は P b S e のようなセレン化物又は硫化物に基づく他の好まし

10

20

30

40

50

いナノ粒子もまた、使用されることができる。

【0024】

好ましい金属酸化物ナノ粒子は酸化インジウム、酸化スズインジウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ウォルフラム、酸化モリブデン、酸化カドミウム又は酸化亜鉛に基づく。また、 $ZnO:Al$ 、 $SnO_2:F$ 又は $SnO_2:Sb$ のようなドーパされた金属酸化物ナノ粒子も使用されることができる。銅インジウムガリウム酸化物及び銅酸化物もまた、銅インジウムガリウムセレン化物ナノ粒子のためのプリカーサとして使用されることができる。

【0025】

用語「プリカーサ」は、金属酸化物の金属への還元又は銅インジウムガリウムのCIGSへのセレン化のような追加の工程によってそれを所望の物質に変換する能力を示す。

10

【0026】

用語「ナノ粒子」は、分散体調製の終わりに100nm以下の平均粒子サイズを有する分散された粒子を示す。金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子は、分散体調製の終わりに100nm未満、好ましくは50nm未満、より好ましくは10nm未満の平均粒子サイズを有する。

【0027】

分散体調製工程の前、金属、金属プリカーサ又は金属酸化物粒子は、一般的に、100nm以上であることが多い平均粒子サイズを有する粉末又はフレークとして利用可能である。それらの粒子サイズは、次いで分散調製時にナノ粒子範囲に低下されなければならない。

20

【0028】

ポリマー分散剤

本発明のポリマー分散剤は、310 以下の温度での完全な分解によって、そして熱重量分析(TGA)によって測定すると300 以下、より好ましくは290 以下、最も好ましくは280 以下の95重量%の分解によって特徴づけられる。95重量%の分解は、ポリマー分散剤の95重量%が分解されることを意味する。熱分解は1、2又は3工程で起こりうる。主要な分解(ポリマー分散剤の少なくとも75重量%が分解される)は、100 ~ 300 、より好ましくは125 ~ 250 、最も好ましくは150 ~ 240 で起こる。一般的に、主要な分解が起こる温度を導出するために減量曲線の導関数が使用される。かかる減量曲線の導関数の最高ピーク、即ち主要な分解は、100 ~ 300 、より好ましくは125 ~ 250 、最も好ましくは150 ~ 240 で観察される。

30

【0029】

分散剤は、分散媒体における立体配置の安定化を与える親マトリックス性ポリマー骨格部分と、ポリマー骨格に化学結合(好ましくは共有結合)される、金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子に対して親和性を有するアンカー基とを含む。アンカー基は、ナノ粒子の最適な安定化を確実にする。

【0030】

ポリマー骨格は、300 以下の温度でポリマー分散剤の95重量%の熱分解を確実にしなければならない。それゆえ、ポリマー骨格は、ポリアセタール又はポリエーテル骨格に基づくことが好ましい。

40

【0031】

芳香族ポリエーテルは脂肪族ポリエーテルに比べて高い熱安定性を有するので、分散剤のポリエーテル骨格は芳香族基を全く含有しないか又は少量だけ含有することが好ましい。

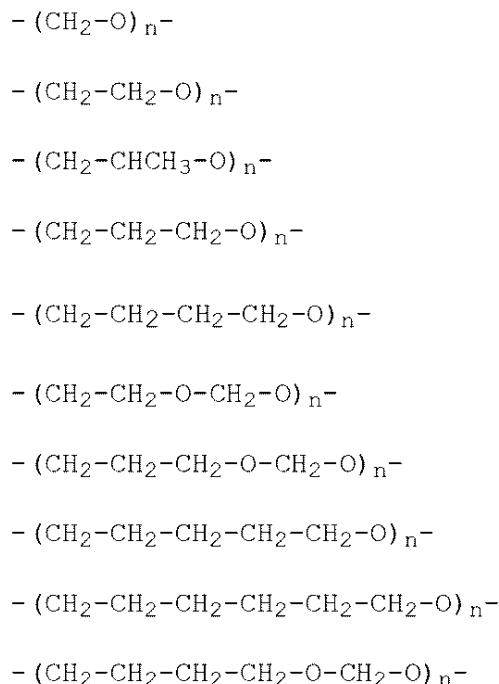
【0032】

特に好ましくは、ポリエーテル骨格は脂肪族ポリエーテル骨格である。かかるポリエーテル骨格の好ましい例はポリアセタール骨格である。

【0033】

50

かかるポリアセタール／ポリエーテル骨格の例は以下の構造を持つ。



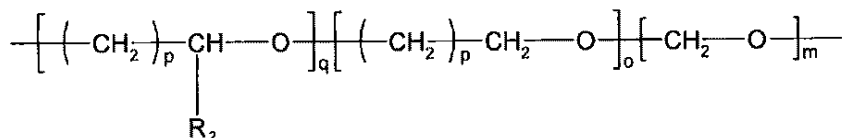
10

20

式中、 $n$  は 1 4 ~ 5 0 0 の整数である。

【 0 0 3 4 】

好ましいポリマー骨格は式 I によって表わされる。



式 I

30

式中、 $m$  は 1 ~ 5 0 0 の整数であり、 $o$  は 0 ~ 3 4 0 の整数であり、 $q$  は 0 ~ 2 5 0 の整数であり、 $p$  は 1 ~ 7 の整数であり、 $m + o + q$  は 1 4 ~ 5 0 0 の整数であり、 $\text{R}_1$  は  $(\text{CH}_2)_p$  単位を表わし、 $p$  は 1 ~ 7 の整数であり、 $\text{R}_2$  は水素、メチル又は任意選択的に置換されたアルキル基を表わす。

【 0 0 3 5 】

金属、金属プリカーサ及び金属酸化物のナノ粒子のためのアンカー基は、低分子量 ( $MW < 300$ ) の脂肪族アミン又は芳香族アミン、チオエーテル、チオール、ジサルファイド、任意選択的に置換されたアリール又はアラルキル基、2 - ピロリドン、アミド、エステル、アクリル、S 含有複素芳香族化合物、N 含有複素芳香族化合物、任意選択的に置換されたチラン、チオアセタール、オキサチオアセタール、スルタム、チオフエン、ベンゾチオフエン、環式及び脂環式アミン、ラクタム、イミダゾリドン、オキサゾリジノン、ヒダントイン、ウラゾール、2 H - アジリン、3 - ピロリン、2 - ピロリン、1 - ピロリン、マレイミド、2 - イソキサゾリン、2 - オキサゾリン、2 - イミダゾリン、ピラゾリン、ピロール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ピラゾール、インダゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、テトラゾール、1 - 置換テトラゾール、5 - 置換テトラゾール、1, 5 - 二置換テトラゾール、任意選択的に置換されたイミダゾール - 2 - オン、ベンズイミダゾール - 2 - オン、1, 3 - オキサゾール、ベンズオキサゾール、イソオキサゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、インドール、オキシインドール、インドリン、カルバゾール

40

50

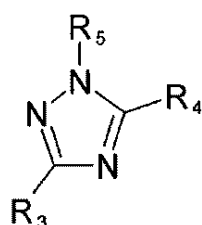
、アザインドール、イソインドール、インドリジン、インドリジノン、ピリジン、ジヒドロピリジン、2 - ピリドン、ピリミジン、1, 3, 5 - トリアジン、キノリン、テトラヒドロキノリン、1, 2 - ジヒドロキノリン、イソキノリン、3, 4 - ジヒドロイソキノリン、1, 8 - ナフチリジン、キナゾリン、4 - キノロン、1, 3 - イミダゾール、チオアミド、モルフォリン誘導体、ピペラジン、トリアザインドリジン、又はアデニン、グアニン、シトシン、チミン、ウラシル、もしくはそれらの組み合わせのような核酸誘導体を含んでもよい。

【0036】

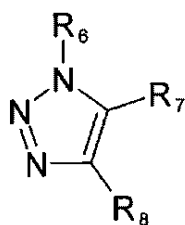
好ましくは、アンカー基はS及び/又はN含有複素アリールを含む。

【0037】

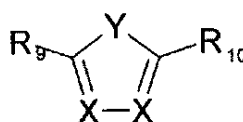
より好ましくは、アンカー基は式II, III, IV又はVによる複素アリールの群から選択される。



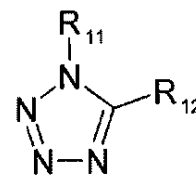
式II



式III



式IV



式V

式中、 $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ 、及び $R_{12}$ は独立してハロゲン、任意選択的に置換されたチオール、ヒドロキシル、カルボン酸、アルデヒド、エステル、アミド、第一アミン、第二アミン、第三アミン、任意選択的に置換されたアルキル、アリール、アラルキル又はアルキレン基を表わし、 $R_7$ 及び $R_8$ は任意選択的に連結され、環構造を形成することができ、 $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{11}$ は独立してハロゲン、任意選択的に置換されたチオール、カルボン酸、第一アミン、第二アミン、第三アミン、任意選択的に置換されたアルキル、アリール又はアラルキル基を表わし、 $X$ は独立して $-N-$ ,  $-CH-$ , 又は $-C(CR_{13})-$ を表わし、 $R_{13}$ はメチル、任意選択的に置換されたアルキル、アリール又はアラルキルを表わし、 $X$ は任意選択的に $R_9$ 又は $R_{10}$ に連結され、環構造を形成することができ、 $Y$ は酸素、硫黄、又は $-NR_{14}-$ を表わし、 $R_{14}$ はメチル、又は任意選択的に置換されたアルキル、アリールもしくはアラルキル基を表わす。

【0038】

特に好ましいアンカー基としては、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1 - (2 - ジメチルアミノ - エチル) - 5 - メルカプト - テトラゾール、5 - メルカプト - 1 - メチルテトラゾール、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール及び1 - (2 - ジメチルアミノ - エチル) - 5 - メルカプト - テトラゾールが挙げられる。

【0039】

本発明によるポリマー分散剤は、以下の方法のいずれかによって製造されることが好ましい。

- アンカー基の存在下での環式アセタールもしくはオキシランの開環重合、開環共重合又は他の重合もしくは共重合；

- Macromol. Symp. 1994, 85, 167 - 174に記載されるように、アンカー基分子又はアンカー基部分を持つ分子での誘導体化又は急冷を含む後重合法によるポリエーテル又はポリアセタールプリカーサの後官能化。

【0040】

アンカー基の存在下で重合（上記の第一方法）を実施するとき、アンカー基はポリマー骨格の一端又は両端（即ち、テレキリック位置）に化学結合されてもよく、又はポリマー

10

20

30

40

50

骨格中に含まれてもよい。後官能化（上記の第二方法）を実施するとき、アンカー基はポリマー骨格の一端又は両端に化学結合されることが好ましいだろう。

【0041】

式ⅠⅠ～Ⅴによるアンカー基は、例えば複素環式又は $R_3 \sim R_{12}$ 置換基のN原子によってポリマー骨格に化学結合されてもよい。

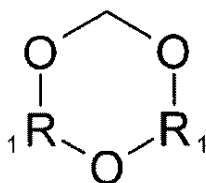
【0042】

特に好ましいポリマー分散剤は、式Ⅴによるポリマー骨格に化学結合されている、式ⅠⅠ，ⅠⅠⅠ，ⅠⅤ、もしくはⅤ、又はそれらの組み合わせによる金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子に対して親和性を有するアンカー基を含む。

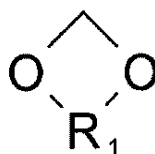
【0043】

好ましくは、この特に好ましいポリマー分散剤は、以下のものの間の反応によって製造される：

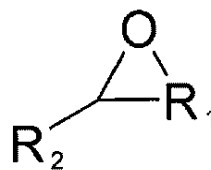
a) 90～99.4mol%の式ⅤⅠ，ⅤⅠⅠもしくはⅤⅠⅠⅠ、又はそれらの組み合わせによって表わされるモノマー；



式ⅤⅠ



式ⅤⅠⅠ



式ⅤⅠⅠⅠ

式中、 $R_1$ は $(CH_2)_p$ 単位であり、 $p$ は1～7の整数であり、 $R_2$ は水素、メチル又は任意選択的に置換されたアルキル基を表わす。

b) 0.1～10mol%の式ⅠⅠ，ⅠⅠⅠ，ⅠⅤ、もしくはⅤ、又はそれらの組み合わせによる金属アンカー基；

c) 0.1～0.5mol%のプロトン酸、ルイス酸及びオキソニウム化合物からなる群から選択される重合開始剤、又はアルコール及び有機金属化合物からなる群から選択されるアニオン開始剤。

【0044】

上で言及されるmol%は供給混合物に基づく。

【0045】

好適な重合開始剤は、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、過塩素酸、無水酢酸、三フッ化ホウ素エーテル、三フッ化ホウ素メチルエーテル、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジブチルエーテル、三フッ化ホウ素メチルターシャリブチルエーテル、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボレート、トリエチルオキソニウムヘキサクロロアンチモネート、トリエチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート、塩化アンチモンのようなアンチモン塩、塩化ジエチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛のような金属ハロゲン化物、三塩化チタン、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、アルキル又はアリールリチウム、アルキル又はアリールナトリウム、アルキル又はアリールカリウム、アルキルマグネシウムブロミド、ナトリウムナフタレン、アルミニウムアルコキシド、マグネシウムアルコキシド、ベリリウムアルコキシド、又は鉄アルコキシドである。

【0046】

本発明によるポリマー分散剤は、15000Da未満、より好ましくは8000Da未満の数平均分子量 $M_n$ を有する。さらにより好ましい実施形態では、数平均分子量 $M_n$ は1500～6000Daである。

【0047】

上記反応の完了により、遊離アンカー基、即ちポリマー骨格に化学結合していないアン

10

20

30

40

50

カー基が、得られた反応生成物中に存在することができる。かかる反応生成物、即ち本発明によるポリマー分散剤及び遊離アンカー基は、遊離アンカー基の量が高すぎないときに本発明によるナノ分散体を調製するように使用されることができる。

【0048】

好ましい実施形態では、10mol%未満の遊離アンカー基が反応生成物に存在する。

【0049】

分散媒体

本発明のナノ粒子分散体に使用される任意選択的な分散媒体は非水性液体である。分散媒体は単一の有機溶媒又は有機溶媒の組み合わせからなってもよい。好適な有機溶媒は、アルコール、芳香族炭化水素、ケトン、エステル、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、カルピトール、セロソルブ、及び高級脂肪酸エステルである。好適なアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ブタノール、及びt-ブタノールである。好適な芳香族炭化水素はトルエン及びキシレンを含む。好適なケトンは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2,4-ペンタジオン及びヘキサフルオロアセトンである。また、グリコール、グリコールエーテル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドを使用してもよい。好ましい実施形態では、1-メトキシ-2-プロパノール、メタノール、エタノール及びイソプロパノールが特に好ましい。

【0050】

ナノ粒子分散体の調製

ナノ粒子分散体は、分散媒体におけるポリマー分散剤の存在下で金属、金属酸化物又は金属プリカーサを分散することによって調製される。分散方法は、沈殿、混合もしくは微粉碎又はそれらの組み合わせを含む。温度、処理時間、エネルギー入力量などの実験条件は、選択される方法に依存する。分散工程は、連続、バッチ又は半バッチ方式で実施されることができる。

【0051】

混合装置は加圧混練機、開放混練機、プラネタリミキサー、溶解機、高剪断スタンドミキサー、及びダルトンユニバーサルミキサーを含んでもよい。好適な微粉碎及び分散装置はボールミル、パールミル、コロイドミル、高速分散機、ダブルローラー、ビーズミル、ペイントコンディショナー、及びトリプルローラーである。ガラス、セラミック、金属及びプラスチックのような多くの様々なタイプの材料が分散媒体として使用されてもよい。分散体はまた、超音波エネルギーを使用して調製されてもよい。

【0052】

用語「ナノ粒子」は、分散調製の終わりに100nm以下の平均粒子サイズを有する分散された粒子に関する。分散調製工程前、金属、金属プリカーサ又は金属酸化物粒子は一般的には粉末、フレーク、粒子又は凝集粒子として利用可能である。それらの平均粒子サイズが100nm以上であるとき、分散工程は、粒子サイズがナノ粒子範囲に低下されるまで微粉碎又は脱凝集の実施を含むサイズ縮小工程を必ず含む。金属プリカーサ又は金属酸化物の金属への変換はサイズ縮小工程と同時に行なうことができる。

【0053】

好ましい実施形態では、本発明のナノ粒子分散体は、分散媒体において還元剤及び本発明によるポリマー分散剤の存在下での金属プリカーサ、金属酸化物、金属塩又はそれらの組み合わせの混合下のインサイチュ還元によって調製される。

【0054】

好ましい実施形態では、分散体は、金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子の少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも5重量%を含む低粘性液体である。

【0055】

ナノ粒子/ポリマー分散剤の重量比は少なくとも1.0、より好ましくは3.0~9.0である。

【0056】

別の好ましい実施形態では、分散体は実質的に溶媒を含まない。即ち、溶媒が10重量%未満、好ましくは5重量%未満である。かかる実質的に溶媒を含まない分散体は、分散媒体の蒸発後に高粘性の均一ペーストとして得られる。溶媒を含まない分散体は、50~90重量%の金属、金属酸化物又は金属プリカーサのナノ粒子を含むことが好ましい。より好ましくは、溶媒を含まない分散体は少なくとも75重量%のナノ粒子を含む。

#### 【0057】

高粘性ペーストは水、有機溶媒又はそれらの組み合わせで再分散されて低粘性分散体を得ることができ、それは次いで例えば印刷液のために使用されることができる。再分散工程は、磁気もしくは機械攪拌によって又は混合によって実施されることができる。ナノ粒子のサイズは再分散工程中に変化しない。再分散されることができる安定な高粘性ペーストを実現することは貯蔵及び輸送のために有利である。さらに、高粘性ペーストは様々な溶媒で、水であっても再分散されることができ、特定の用途のために最適な溶媒を選択する柔軟性を高めることができる。

#### 【0058】

##### 金属印刷液 - 被覆溶液

本発明による低粘性分散体は被覆溶液又は印刷液として直接使用されることができる。しかしながら、その被覆又は印刷特性を、それが使用される用途に依存して最適化するために、余分な溶媒及び/又は添加剤、例えばプロトン酸、還元剤、塩、湿潤/レベリング剤、流動改善剤、又は接着剤もしくは粘着付与剤が低粘性ナノ粒子分散体又は好適な溶媒での再分散後の再分散されたペーストに添加されることができる。

#### 【0059】

本発明の金属液又はインクから印刷又は被覆された薄い層又はパターンは、従来の金属液又はインクで得られたものと比較して低い焼結温度で導電性にすることができる。それゆえ、本発明の金属液又はインクから作られた導電性の薄い層又はパターンは、例えばPETのような高温での熱処理に耐えることができない可撓性基板上に被覆又は印刷されることができる。

#### 【0060】

金属層又はパターンはインクジェット法によって実現されてもよい。噴射温度で測定される印刷液の粘度は好ましくは5~20 mPa・s、より好ましくは5~12 mPa・sである。

#### 【0061】

金属層又はパターンはまた、フレキソグラフィ、オフセット、グラビア又はスクリーン印刷のような従来の印刷技術によって、又はスプレーコーティング、ブレードコーティング、スロットダイコーティングのような従来のコーティング技術によって実現されてもよい。

#### 【0062】

層又はパターンが基板上に付与された後、焼結工程が実施される。この焼結工程中、溶媒は蒸発し、有機成分は分解し、金属粒子と一緒に焼結する。いったん連続的な浸透ネットワークが金属粒子間に形成されると、層又はパターンは導電性になる。従来の焼結は、熱を付与することによって実施される。焼結温度はもちろん使用される基板に依存するが、好ましくは300以下、より好ましくは250以下、最も好ましくは200である。しかしながら、熱を付与することによる従来の焼結の代わりに又はそれに加えて、アルゴンレーザ、マイクロ波線、UV線又は低温アルゴンプラズマへの露出、光硬化、プラズマ、電子線又はパルス電流焼結のような代替的な焼結法を使用してもよい。

#### 【0063】

導電性層又はパターンは、例えば有機光電池(OPV)、無機光電池(c-Si, a-Si, CdTe, CIGS)、OLEDディスプレイ、OLED照明、無機照明、RFID、有機トランジスタ、薄膜電池、タッチスクリーン、電子新聞、LCD、プラズマ、又は電磁シールドのような様々な電子デバイス又はかかる電子デバイスの一部に使用されてもよい。

## 【実施例】

## 【0064】

## 材料

以下の実施例に使用される全ての材料は、他に特記しない限り、ALDRICH CHEMICAL Co. (ベルギー) 及びACROS (ベルギー) のような標準的な出所源から容易に入手可能である。

## 【0065】

- ・PVP 15Kは、15000Daの分子量を有するBASF AGからのポリ(ビニルピロリドン)である。
- ・PVP 90Kは、90000Daの分子量を有するBASF AGからのポリ(ビニルピロリドン)である。 10
- ・PAAは、12000Daの分子量を有するALLIED COLLOIDS MANUFACTURING CO LTDからのポリ(アクリル酸)である。
- ・DISPERBYK190(D190)は、BYK CHEMIE GMBHからのポリ(アクリレート/アクリル)ブロックコポリマー(水において40重量%)である。
- ・PVAは、SHAWINIGANからの8000Daのポリ(ビニルアルコール/酢酸ビニル; 60/40mol%)コポリマーである。
- ・硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )は、AGFA GEVAERT N.V.によって製造される。
- ・酸化銀( $\text{Ag}_2\text{O}$ )は、水酸化ナトリウムのアルカリ性水溶液(33重量%)における硝酸銀の沈殿後の濾過及び乾燥によって製造される。酸化銀は、ALDRICHから商業的に入手可能である。 20
- ・AgOAcは、ALDRICHからの酢酸銀である。
- ・アスコルビン酸は、UCB PFIZER MERCKからのものである。
- ・DMDTは、ROBINSON BROTHERS LTDからの2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールである。
- ・DMAEMTは、DYNAMITE NOBER AGからの1-(2-ジメチルアミノ-エチル)-5-メルカプト-テトラゾールである。
- ・DCMは、ACROSからのジクロロメタン又は塩化メチレン( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )である。
- ・MOPは、ACROSからの1-メトキシ-2-プロパノールである。 30
- ・トリフルオロメタンスルホン酸は、ALDRICHからのものである。
- ・n-デカンは、ALDRICHからのものである。
- ・PDXLは、23で24時間、エチレングリコール及びトリフルオロメタンスルホン酸の存在下でジクロロメタン中での1,3-ジオキソランの開環重合によって合成されたポリジオキソランである。

## 【0066】

## 測定方法

ポリマー分散剤の熱重量分析(TGA)は、TGA Q500 V6.7装置(Build 203)を使用してHi-Res-動的法(Hi-Res感度=2.0、分解能=5.0)で実施された。温度範囲は、50/分の最大加熱勾配で25~500であった。加熱速度は、高分解モードを可能にした試料の蒸発速度によって制御された。Td(95%)は、95重量%の分解(又は炭化物量が5重量%である;炭化物量は分解後の残留重量%である)に対して測定された温度を表わす。 40

## 【0067】

ポリマー分散剤安定性は、23での少なくとも1ヶ月の貯蔵後のそれらのサイズ排除クロマトグラフィ量並びにそれらのMn及びMz値を比較することによって評価された。好適なポリマー分散剤は5%未満のMn及びMzの両方の減少を持つ。

## 【0068】

ナノ粒子の数平均粒子サイズは透過電子顕微鏡(TEM)画像から計算された。MOPにおける0.02重量%に希釈された分散剤のアリコートに炭素被覆Cu-TEM格子( 50

Agar Scientific、英国)の上に置き、乾燥し、200 kVで操作されるCM200 TEM(FEI)装置で分析した。

【0069】

#### 実施例 1

この実施例は、本発明によるポリマー分散剤(PD)の製造を示す。

【0070】

#### ポリマー分散剤PD-01の製造

414.4 gの1,3-ジオキサンを2 lの三ツ首丸底フラスコにおける0.43 lのDCMに溶解し、窒素雰囲気下で室温で撹拌した。33.6 gのDMDTをフラスコに加えた。10分の一定の撹拌後、1.6 mlのトリフルオロメタンスルホン酸を反応混合物に加え、23 で20時間撹拌した。3.5 mlのトリエチルアミンを反応混合物に加え、23 でさらに4時間撹拌した。反応混合物を35 で減圧下で蒸発し、35 で真空炉で乾燥した。358.4 gのポリマー分散剤PD-01を黄色粘性液体として回収した(収率=80%)。

10

【0071】

#### ポリマー分散剤PD-02の製造

500 gの1,3-ジオキサンを2 lの三ツ首丸底フラスコにおける377 gのDCMに溶解し、窒素雰囲気下で室温で撹拌した。70.4 gのDMDT及び10 gのn-デカンをフラスコに加えた。10分の一定の撹拌後、2.5 gのトリフルオロメタンスルホン酸を反応混合物に加え、23 で4時間撹拌した。2.6 gのトリエチルアミンを反応混合物に加え、それを次いで35 で減圧下で蒸発し、35 で真空炉で乾燥した。506 gのポリマー分散剤PD-02を黄色粘性液体として回収した(収率=88.7%)。

20

【0072】

#### ポリマー分散剤PD-03の製造

1000 gの1,3-ジオキサンを5 lの三ツ首丸底フラスコにおける994 gのDCMに溶解し、窒素雰囲気下で室温で撹拌した。27.4 gのDMDTをフラスコに加えた。10分の一定の撹拌後、2.5 gのトリフルオロメタンスルホン酸を反応混合物に加え、23 で24時間撹拌した。5.1 gのトリエチルアミンを反応混合物に加え、混合物を機械的撹拌下の6 lの冷たいn-ヘキサンに液滴で移した。沈殿した生成物をブフナー上に濾別し、35 で真空炉で乾燥した。885 gのポリマー分散剤PD-03を白黄色粉末として回収した(収率=86%)。

30

【0073】

#### ポリマー分散剤PD-04の製造

868 gの1,3-ジオキサンを2 lの三ツ首丸底フラスコにおける886 gのDCMに溶解し、窒素雰囲気下で室温で撹拌した。70.4 gのDMDT及び10 gのn-デカンをフラスコに加えた。10分の一定の撹拌後、2.2 gのトリフルオロメタンスルホン酸を反応混合物に加え、23 で24時間撹拌した。6.1 gのトリエチルアミンを反応混合物に加えた。反応混合物の2/3を機械的撹拌下で6 lの冷たいn-ヘキサン中に沈殿した。沈殿した生成物をブフナー上に濾別し、23 で真空炉で乾燥した。490 gのポリマー分散剤PD-04を白黄色粉末として回収した(収率=78%)。

40

【0074】

ポリマー分散剤PD01~PD04の分子量(Mn, Mw, Mw/Mn)は、溶離液としてジメチルアセトアミド/0.21重量% LiCl/0.63重量% 酢酸、及び線状ポリスチレン標準品に対して校正された3つの混合Bカラムを使用してサイズ排除クロマトグラフィによって決定された。結果は表1に与えられる。

【0075】

表1

ポリマー分散剤	Mn	Mz	Mw/Mn
PD-01	5.283	8.020	1.23
PD-02	4.461	6.264	1.19
PD-03	8.533	16.585	1.46
PD-04	5.443	8.502	1.26

【 0 0 7 6 】

## 実施例 2

この実施例は、代表的な従来技術のポリマー分散剤（比較）と比較したときの本発明のポリマー分散剤（PD01～PD04）の低温での熱分解を示す。表2では、ポリマー分散剤の95重量％が分解される温度（TMAで測定するとTd（95％））が与えられている。

【 0 0 7 7 】

表2

ポリマー分散剤	Td (95%) °C
PD-01（本発明）	276
PD-02（本発明）	277
PD-03（本発明）	235
PD-04（本発明）	270
PDXL（比較）	135
PVP 15K（比較）	475
PVP 90K（比較）	400
PVA（比較）	430
DISPERBYK 190（比較）	360

【 0 0 7 8 】

表2から、全ての本発明のポリマー分散剤のTd（95％）が300以下であるのに対して、比較分散剤のTd（95％）が300を超えることが明らかである。PDXLだけが低いTd（95％）によって特徴づけられるが、アンカー基の不存在のためにPDXLで安定な分散を作ることは不可能である（表5参照）。

【 0 0 7 9 】

## 実施例 3

この実施例は、本発明のポリマー分散剤（PD-01～PD-04）の貯蔵安定性を示す。ポリマー分散剤は23℃で1～3ヶ月間通常の条件下で貯蔵された。貯蔵後の分散剤のMn及びMz値は次いで元の値と比較された（表3では％損失として与えられる）。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

表3

ポリマー分散剤	貯蔵 (月数)	%損失 (Mn)	%損失 (Mz)
PD-01 (本発明)	3	-5.0	-4.7
PD-02 (本発明)	2	-4.3	-3.4
PD-03 (本発明)	3	-2.0	0
PD-04 (本発明)	1	-1.0	-1.0

10

## 【0081】

表3から、それらの低い分解温度 ( $T_d$  (95%)) にかかわらず、本発明のポリマー分散剤 PD-01 ~ PD-04 は通常の貯蔵条件下で十分な保存可能期間を有することが明らかである。

## 【0082】

## 実施例4

この実施例は、本発明の熱分解性ポリマー分散剤を使用することによって安定な金属ナノ粒子分散体 (MNPD) を製造するための利点を示す。全ての MNPD は銀金属ナノ粒子を含む。それらは酸化銀 (MNPD-3 ~ MNPD-6) 又は酢酸銀 (MNPD-1 及び 2, MNPD-7 ~ MNPD-18) の還元によって製造される。

20

## 【0083】

## 本発明の MNPD-01 及び MNPD-02 の製造

11.3 g の PD-01 を、機械的攪拌機及び温度計を備えた 2 l の三ツ首丸底フラスコにおける 900 g の MOP に溶解した。反応混合物温度が 60 °C に達したら 78 g のトリエチルアミンを加えた。34.5 g の蟻酸を 30 分間にわたって液滴状に加えた後、酢酸銀を液滴状に加えた (1 時間にわたって 37.5 g)。反応混合物を 80 °C でさらに 20 分間攪拌した。それを次いで 50 °C で減圧下で蒸発した。黒色粘性ペーストを 0.75 l の DCM に溶解し、0.75 l の脱イオン水で 2 回洗浄した。有機相を 40 °C で減圧下で蒸発した。30.5 g (収率 = 86%) の均一黒色ペーストを 68/32 重量 : 重量の Ag / PD-01 の組成で生成した。

30

## 【0084】

本発明の金属分散体 MNPD-02 の製造は、2.51 g の PD-01、7.67 g の蟻酸、8.33 g の酢酸銀及び 125 g の MOP (トリエチルアミンなし) を使用すること以外は MNPD-01 の製造と同様である。

## 【0085】

## 本発明の MNPD-03 の製造

6 g の酸化銀及び 1.9 g の PD-02 を、温度計を備えた 125 ml 反応器における 29.8 g の MOP (灰色懸濁液) において攪拌した。自動化された注射器 (流量 = 0.1 ml / 分) を使用することによって 1.95 ml の蟻酸を 40 °C で反応混合物に加えた。さらなる精製なしで、溶媒を 40 °C で減圧下で蒸発した。7.5 g の均一黒色ペーストを 75/25 重量 : 重量の Ag / PD-02 の組成で生成した。

40

## 【0086】

## 本発明 MNPD-04 及び MNPD-05 の製造

温度計を備えた 250 ml フラスコにおいて 65 °C で 30 分間 106 g の MOP (灰色懸濁液) における 4 g の酸化銀及び 1.9 g の PD-03 を攪拌することによって MNPD-04 を製造した。1.6 g の蟻酸を液滴状に加え、さらに 65 °C で 1 時間攪拌した。さらなる精製なしで、溶媒を 40 °C で減圧下で蒸発した。5.7 g の均一黒色ペーストを 67/33 重量 : 重量の Ag / PD-03 の組成で製造した。

## 【0087】

MNPD-05 を MNPD-04 に対して上で記載したように合成したが、PD-03

50

を 1.9 g の代わりに 3.17 g 使用した。6.9 g の均一黒色ペーストを 54 / 46 重量：重量の A g / P D - 03 の組成で製造した。

【0088】

本発明 M N P D - 06 の製造

94.4 g の M O P (灰色懸濁液)における 4 g の酸化銀及び 1.2 g の P D - 04 を、温度計を備えた 125 ml 反応器において 40 で 30 分間攪拌した。自動化された注射器 (流量 = 0.2 ml / 分) を使用することによって 1.3 ml の蟻酸を 40 で反応混合物に加えた。蟻酸の完全な添加後、反応混合物をさらに 40 で 1 時間攪拌した。さらなる精製なしで、溶媒を 40 で減圧下で蒸発した。5.0 g の均一黒色ペーストを 75 / 25 重量：重量の A g / P D - 04 の組成で製造した。

10

【0089】

比較 M N P D - 07 ~ M N P D - 13 及び M N P D - 15 の製造

2.51 g の分散剤 (表 4 参照)、17.3 g のトリエチルアミン及び 7.67 g の蟻酸を、窒素雰囲気下で温度計を備えた 0.25 l の三ツ首丸底フラスコにおける 125 ml の M O P において室温で攪拌した。反応混合物温度が 60 に達したら、8.3 g の硝酸銀を 30 分にわたって液滴状に加えた。反応混合物を 80 でさらに 20 分間攪拌した。

【0090】

比較 M N P D - 14 の製造

M N P D - 14 を M N P D - 07 に対して上で記載したように製造したが、分散剤として 0.32 g の D M D T を使用した。

20

【0091】

比較 M N P D - 16 の製造

M N P D - 16 を M N P D - 07 に対して上で記載したように製造したが、硝酸銀を 8.3 g の代わりに 4.15 g 使用し、分散剤として 1.25 g の P A A を使用した。

【0092】

比較 M N P D - 17 の製造

M N P D - 17 を E P - A 2030706 に従って製造した。8.0 g の酢酸銀を 50 で P V P 15 K (8 g) の水溶液に液滴状に加えた。続いて反応混合物を 95 で 45 分間攪拌した。8.8 g のアスコルビン酸を一定の攪拌下で 35 で溶液に加えた。水の全量は 1570 g であった。

30

【0093】

比較 M N P D - 18 の製造

M N P D - 18 を E P - A 2119747 に従って製造した。水に 14.10 g のホルムアルデヒドを添加する前に 8 g の硝酸銀、0.35 g の D i s p e r b y k 190 (D 190) 及び 1.88 g のナトリウムを水中で 10 分間攪拌した。水の全量は 1800 g であった。反応混合物は即座に黒色に変わり、30 分間一定の攪拌下で 60 に加熱された。

【0094】

表4

ナノ粒子分散体	分散剤	Ag粒子(重量%)	Ag粒子(重量%)／分散剤(重量%)	溶媒
MNPD-01 (本発明)	PD-01	2.7	2.2	MOP
MNPD-02 (本発明)	PD-01	4.2	2.2	MOP
MNPD-03 (本発明)	PD-02	18.8	2.2	MOP
MNPD-04 (本発明)	PD-03	4.8	2.2	MOP
MNPD-05 (本発明)	PD-03	4.2	2.2	MOP
MNPD-06 (本発明)	PD-04	4.0	2.2	MOP
MNPD-07 (比較)	PVP15K	4.3	2.2	MOP
MNPD-08 (比較)	PVP90K	4.3	16.9	MOP
MNPD-09 (比較)	PAA	4.3	2.2	MOP
MNPD-10 (比較)	D190	4.3	2.2	MOP
MNPD-11 (比較)	PVA	4.3	0.65	MOP
MNPD-12 (比較)	PDXL	4.3	36.3	MOP
MNPD-13 (比較)	DMDT	4.3	2.2	MOP
MNPD-14 (比較)	DMDT	4.3	2.2	MOP
MNPD-15 (比較)	PDXL+DMDT (4/1 重量:重量)	4.3	3.0	MOP
MNPD-16 (比較)	PAA	2.2	2.0	水
MNPD-17 (比較)	PVP15K	0.33	1.2	水
MNPD-18 (比較)	D190	0.28	3.0	水

## 【 0 0 9 5 】

## 評価及び結果

分散体は分散体製造時に評価された。結果は表5に与えられる。「OK」は、製造時に分散体の凝集、沈殿又はゼリー状化が全く観察されなかったことを意味する。「FLOC」は、分散体の凝集が観察されたことを意味する。凝集された分散体はさらに評価されなかった。

## 【 0 0 9 6 】

金属ペーストの再分散性は、メタノール、MOP、エチレングリコール及びジエチレン

10

20

30

40

50

グリコールジエチルエーテルにおいて評価された。

【 0 0 9 7 】

表5

MNPD	分散状態	単離後の 物理的状态	再分散性
MNPD-01 (本発明)	OK	均一ペースト	OK
MNPD-02 (本発明)	OK	均一ペースト	OK <sup>1</sup>
MNPD-03 (本発明)	OK	均一ペースト	OK
MNPD-04 (本発明)	OK	均一ペースト	OK
MNPD-05 (本発明)	OK	均一ペースト	OK
MNPD-06 (本発明)	OK	均一ペースト	OK
MNPD-07 (比較)	FLOC	黒色粉末	評価されず
MNPD-08 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-09 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-10 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-11 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-12 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-13 (比較)	不安定な 懸濁	黒色粉末	NO
MNPD-14 (比較)	不安定な 懸濁	黒色粉末	NO
MNPD-15 (比較)	不安定な 懸濁	不均一ペースト	NO
MNPD-16 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-17 (比較)	FLOC	評価されず	評価されず
MNPD-18 (比較)	OK	単離困難	水にのみ

<sup>1</sup> T E Mで測定された、再分散後の A g 粒子の平均粒子サイズは 9 n mであった。

【 0 0 9 8 】

表 5 から、1 重量 % より高い金属ナノ粒子の濃度であっても、本発明の分散体のみが全工程中安定であることが明らかである。これらの分散体は、さらなる精製又は単離工程なしで被覆液又は印刷インクの組成に入ることができる。

【 0 0 9 9 】

さらに、本発明の分散体だけが、製造されたナノ粒子の不可逆的な再凝集なしで溶媒に再分散可能である一般的な均一の実質的に溶媒を含まない粘性ペーストに対して明確な方法で単離される能力を示す。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ボレン, ディルク  
ベルギー, ベ - 2 6 4 0 モートゼール, アイピー デパートメント 3 6 2 2, アグファ  
- ゲヴェルト内

(72)発明者 ロキュフィエ, ヨハン  
ベルギー, ベ - 2 6 4 0 モートゼール, アイピー デパートメント 3 6 2 2, アグファ  
- ゲヴェルト内

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2 0 0 8 - 2 5 8 1 4 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 9 D 1 1 / 5 2

B 2 2 F 9 / 0 0

C 0 9 D 1 7 / 0 0