



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103249786 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201180060980. 9

C09D 11/326 (2014. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 19

C09D 11/52 (2014. 01)

(30) 优先权数据

B01F 17/42 (2006. 01)

10196244. 7 2010. 12. 21 EP

B01F 17/32 (2006. 01)

61/425786 2010. 12. 22 US

B01F 17/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 06. 18

CN 101805538 A, 2010. 08. 18,

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2006/072959 A1, 2006. 07. 13,

PCT/EP2011/073226 2011. 12. 19

EP 2050792 A1, 2009. 04. 22,

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2008/038867 A1, 2008. 04. 03,

W02012/084813 EN 2012. 06. 28

审查员 王敏莲

(73) 专利权人 爱克发—格法特公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 X. 安德烈 D. 博伦 J. 洛库菲尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 赵苏林 梁谋

(51) Int. Cl.

C09D 11/03 (2014. 01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

包含金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子的分散体

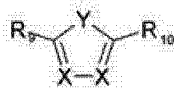
(57) 摘要

本发明涉及一种分散体,其包含金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子和聚合物分散剂,该分散剂包含对该金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子具有亲合性的锚定基团,其化学键合到聚合物主链上,特征在于通过热重分析测量,该分散剂在低于 300℃ 的温度时具有 95wt% 的分解率。进一步涉及由该分散体制得的金属流体或者油墨并涉及该分散体和金属流体或者油墨的制备。

1. 一种分散体,其包含金属或者金属前体的纳米粒子、聚合物分散剂和任选的分散介质,所述分散剂包含对所述金属或者金属前体纳米粒子具有亲合性的锚定基团,其化学键合到聚合物主链上,特征在于通过热重分析测量,所述分散剂在低于 300℃ 的温度时具有 95wt% 的分解率,

其中所述分散剂的聚合物主链是脂族聚醚主链,

其中所述锚定基团为根据式 IV 的基团,



式 IV

其中

R_9 和 R_{10} 独立地代表任选取代的硫醇或羟基;

X 代表 N;

Y 代表氧或硫。

2. 根据权利要求 1 的分散体,其中金属前体是金属氧化物。

3. 根据权利要求 1 的分散体,其中所述聚合物主链选自:

$-(CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CHCH_3-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-O-CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-O)_n-$,

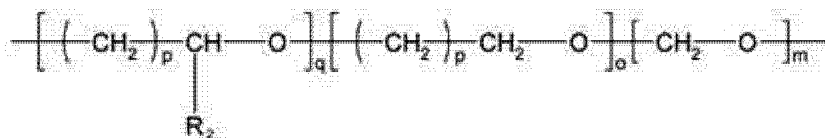
$-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_n-$,

$-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-O)_n-$,

其中 n 是 14-500 的整数。

4. 根据权利要求 1 的分散体,其中所述聚合物主链为根据式 I 的聚合物主链,



式 I

其中 m 是 1-500 的整数, o 是 0-340 的整数, q 是 0-250 的整数, p 是 1-7 的整数, $m+o+q$ 是 14-500 的整数,

R_2 代表氢、甲基或者任选取代的烷基。

5. 根据权利要求 1 的分散体,其中所述聚合物分散剂的数均分子量是 1500-6000Da。

6. 根据权利要求 1 的分散体,其包含至少 1wt% 的金属或者金属前体纳米粒子。

7. 一种均匀糊料,其通过蒸发权利要求 1 中所定义的分散体的基本上全部的分散介质

制得,并且包含至少 75wt% 的金属或者金属前体纳米粒子。

8. 制备权利要求 1 中所定义分散体的方法,其包括步骤:在聚合物分散剂存在下将金属或者金属前体的粒子分散于分散介质中。

9. 制备根据权利要求 8 的分散体的方法,其中所述分散介质是 1- 甲氧基 -2- 丙醇、甲醇、乙醇、异丙醇或者它们的组合。

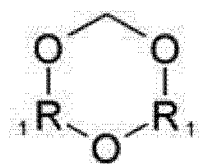
10. 制备根据权利要求 1 的包含金属纳米粒子的分散体的方法,其通过在还原剂存在下,在金属前体、聚合物分散剂和分散介质的混合下的原位还原来实现。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中所述金属前体是金属氧化物或金属盐。

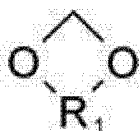
12. 聚合物分散剂,其包含权利要求 1 中所定义的根据式 IV 的对金属或者金属前体纳米粒子具有亲合性的锚定基团,所述基团化学键合到权利要求 4 中所定义的根据式 I 的聚合物主链上,且其中通过热重分析测量,所述聚合物分散剂在低于 300℃ 的温度时具有 95wt% 的分解率。

13. 制备根据权利要求 12 的聚合物分散剂的方法,其通过以下物质之间的反应来实现:

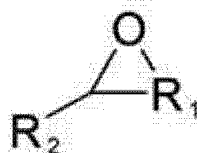
- 90-99.4mol% 的式 VI、VII 或 VIII 所代表的单体或它们的组合;



式 VI



式 VII



式 VIII

其中

R_1 代表 $(CH_2)_p$ 单元,并且 p 是 1-7 的整数,且 R_2 代表氢、甲基或任选取代的烷基,

- 0.1-10mol% 的权利要求 1 中定义的根据式 IV 的锚定基团;

- 0.1-0.5mol% 的选自质子酸、路易斯酸、氧鎓化合物的聚合引发剂或者选自醇化物和有机金属化合物的阴离子引发剂。

14. 一种印刷流体,其由权利要求 1 中所定义的分散体或者由权利要求 7 中所定义的糊料制得,并且在喷射温度下的粘度是 5-20mPa. s。

15. 金属层或者图案,其通过如下方式得到:将权利要求 14 的流体印刷到基底上,随后是在低于 300℃ 的温度烧结的步骤。

包含金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子的分散体

发明领域

[0001] 本发明涉及包含金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子的分散体,涉及用于这样的分散体的聚合物分散剂并涉及由这样的分散体制备的金属流体或者油墨。

[0002] 发明背景

[0003] 在过去几十年间,对于金属纳米粒子的关注增加,这归因于它们相对于给定金属的体性质 (bulk properties) 的独特性质。例如,金属纳米粒子的熔点随着粒度的降低而降低,使得它们在印刷电子技术、电化学、光学、磁和生物应用中受到关注。

[0004] 以高生产量生产稳定和浓缩的金属纳米分散体(其可以例如通过喷墨印刷来涂覆或印刷)受到极大关注,因为它使得能够以低成本制备电子装置。

[0005] 通常,金属纳米分散体的生产是在水或有机溶剂中如下进行的:通过多元醇合成方法(如 Mat. Chem. Phys. 114, 549-555 所公开的),通过多元醇合成方法的派生方法或者通过在各种还原剂存在下的金属盐的原位还原。这样的方法公开在例如 US2010143591, US2009142482, US20060264518 和 US20080220155, EP-A2147733, 2139007, 803551, 2012952, 2030706, 1683592, 166617, 2119747, 2087490 和 2010314, W02008/151066, 2006/076603, 2009/152388 和 2009/157393 中。

[0006] 除其它外,金属纳米分散体的稀释(通常低于 1wt% 的金属粒子)是一个严重的缺陷。事实上,这样的高度稀释的金属纳米分散体不能直接用于制备以其组成计需要至少 5wt% 的金属纳米粒子的导电涂料或印刷流体。因此,稀释的金属纳米分散体在它能够用于制备这样的涂料或者印刷流体之前必需经受另外的浓缩步骤。

[0007] W02006/072959 公开了高到 35wt% 浓度的银纳米粒子水分散体的生产,但是所述方法仍然需要另外的纯化和分离步骤,这显著影响了它们的工业化和它们的应用范围。

[0008] 金属纳米分散体典型地包含金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子、聚合物分散剂和液体载体或分散介质。所述聚合物分散剂是这样的物质,其促进了粒子在分散介质中的分散体的形成和稳定。分散的粒子在分散操作之后可能会有重新聚集的趋向,这归因于相互的吸引力。分散剂的使用抵消了粒子的这种重新聚集的趋向。当用于涂料流体和印刷油墨时,分散剂必须满足特别高的要求。不稳定的分散体可能会导致不可逆的相分离,导致涂覆或者印刷头(其直径通常仅仅是几个微米)的堵塞等等。另外,金属粒子聚集和伴随的涂覆/印刷头堵塞在系统备用期间必须要避免。

[0009] 在金属纳米粒子分散体的情形中,它们的重新聚集、絮凝或沉淀(导致相分离)的趋向会增强,这归因于它们的体积密度(ρ)与其他有机或者无机粒子如有机颜料($\rho = 1.2-2.0\text{g/cm}^3$),无机颜料(对于二氧化钛来说 $\rho = 4.2\text{g/cm}^3$)或者无机填料(对于硫酸钡来说 $\rho = 4.4\text{g/cm}^3$)相比更高。例如,银、铜和金在室温的体积密度分别是 10.49, 8.94 和 19.30 g/cm^3 。

[0010] 因此期望设计特定的聚合物分散剂,使用其能够实现更稳定的和更浓的金属纳米分散体。

[0011] 聚合物分散剂典型地在分子的一部分中包含所谓的锚定基团,其吸附到待分散的

金属粒子上。在所述分子的空间分开的部分中,聚合物分散剂具有与最终涂料或者印刷流体中存在的分散介质(或者液体载体)和所述成分相容的聚合物链。典型的聚合物分散剂包括各种拓扑和结构(直链、接枝、超支化)的均聚物或无规共聚物或嵌段共聚物。

[0012] 金属纳米粒子分散体通常包含这样的聚合物分散剂,其选自基于丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基丁缩醛、乙酸乙烯酯或乙烯醇的均聚物和共聚物。

[0013] EP-A2147733 公开了由含有聚合物分散剂的分散体生产银油墨的方法,所述分散剂包含亲水链节和聚亚烷基胺链。

[0014] 所述金属纳米分散体用于在基底上涂覆或印刷金属图案。典型地,在将图案施加到基底上之后,进行高温烧结步骤来诱导/增强导电性。已经发现所述纳米分散体的有机组分(例如聚合物分散剂)可能会降低烧结效率并因此降低表面电导率。为此原因,常常需要较高的烧结温度和更长的烧结时间来分解所述有机组分。

[0015] 典型的聚合物分散剂,例如上述的那些,特征在于至少 350°C 的完全分解温度。所以,用包含这样的聚合物分散剂的流体或者油墨涂覆或者印刷的图案需要高温烧结步骤,来确保涂覆或者印刷层中大部分的有机组分分解。

[0016] 这样的高烧结温度是与常用聚合物箔例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯(其具有相对低的玻璃化转变温度)不相容的。这将选择限制为更昂贵的聚合物例如聚酰亚胺。

[0017] 因此非常期望提供金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子分散体,其能够涂覆或印刷到多种基底上和低温烧结。

发明内容

[0018] 本发明的一个目标是提供金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子的稳定和浓缩的分散体,使用它能够在低的烧结温度下在多种柔性基底上形成导电图案。本发明的另一目标是提供这些分散体的制备方法。

[0019] 这些目标是通过这样的分散体实现的,其包含金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子和聚合物分散剂,所述分散剂包含对所述金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子具有亲合性的锚定基团,其化学键合到聚合物主链上,特征在于通过热重分析测量所述分散剂在低于 300°C 的温度时具有 95wt% 的分解率。

[0020] 本发明另外的优点和实施方案基于下面的说明和附加的权利要求将变得显而易见。

具体实施方式

[0021] 本发明涉及一种分散体,其包含 (a) 金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子,和 (b) 聚合物分散剂,所述分散剂包含对所述金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子具有亲合性的锚定基团,其化学键合到聚合物主链上,和 (c) 任选的液体载体,特征在于通过热重分析测量所述分散剂在低于 300°C 的温度时具有 95wt% 的分解率。

[0022] 金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子

[0023] 本发明的分散体包含金属纳米粒子,金属氧化物纳米粒子或者金属前体纳米粒子。

[0024] 所述金属纳米粒子包含一种或多种元素或合金形式的金属。所述金属优选是选自银, 金, 铜, 镍, 钴, 钼, 钨, 铂, 钨, 锡, 锌, 钛, 铬, 钽, 钨, 铁, 铈, 铌, 钒, 钨, 铝和铅。基于银, 铜, 钼, 铝, 金或者它们的组合的金属纳米粒子是特别优选的。

[0025] 其他优选的纳米粒子基于铜铟镓或者铜铟镓硒 (CIGS)。还可以使用其他优选的纳米粒子, 基于硒化物或硫化物, 例如诸如 CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, PbSe, CdTe, CdTeSe 或 PbSe。

[0026] 优选的金属氧化物纳米粒子基于氧化铟, 氧化铟锡, 氧化锡, 氧化钛, 氧化锆, 氧化钨, 氧化钼, 氧化镉或氧化锌。还可以使用掺杂的金属氧化物纳米粒子例如 $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$ 或 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 。铜铟镓氧化物或铜氧化物也可以作为前体用于铜铟镓硒纳米粒子。

[0027] 术语“前体”指的是依靠另外的步骤能够将它转化成期望的材料的能力, 所述步骤例如将金属氧化物还原成金属或者将铜铟镓硒化成 CIGS。

[0028] 术语“纳米粒子”指的是在分散体制备结束时, 平均粒度低于 100nm 的分散粒子。所述金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子在分散体制备结束时的平均粒度小于 100nm, 优选小于 50nm, 更优选小于 10nm。

[0029] 在分散体制备步骤之前, 所述金属, 金属前体或者金属氧化物粒子典型地是作为平均粒度通常高于 100nm 的粉末或者薄片获得的。因而, 它们的粒度在分散体制备过程中必须降低到纳米粒子范围内。

[0030] 聚合物分散剂

[0031] 本发明的聚合物分散剂特征在于通过热重分析 (TGA) 测量在低于 310°C 温度完全分解和在低于 300°C, 更优选低于 290°C, 最优选低于 280°C 温度时有 95wt% 的分解率。95wt% 分解率表示 95wt% 的所述聚合物分散剂分解。所述热分解可以在 1、2 或 3 个步骤中发生。主分解 (即在其中至少 75wt% 的所述聚合物分散剂分解) 发生在 100°C -300°C, 更优选 125°C -250°C, 最优选 150°C -240°C。典型地, 使用派生的失重曲线来导出发生主分解的温度。在这样的派生的失重曲线中的最高峰 (即主分解) 观察到在 100°C -300°C, 更优选 125°C -250°C, 最优选 150°C -240°C。

[0032] 所述分散剂包含亲基质的 (matrixophilic) 聚合物主链部分, 其在分散介质中赋予了空间稳定性 (steric stabilization), 和对金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子具有亲合性的锚定基团, 其化学键合、优选共价键合到所述聚合物主链。所述锚定基团确保了纳米粒子的最佳稳定。

[0033] 所述聚合物主链必须确保所述聚合物分散剂在低于 300°C 温度的 95wt% 热分解率。所以, 所述聚合物主链优选基于聚缩醛或聚醚主链。

[0034] 因为芳族聚醚具有比脂族聚醚更高的热稳定性, 因此所述分散剂的聚醚主链优选不含或者仅仅包含少量的芳族基团。

[0035] 特别优选地, 所述聚醚主链是脂族聚醚主链。这样的聚醚主链的优选例子是聚缩醛主链。

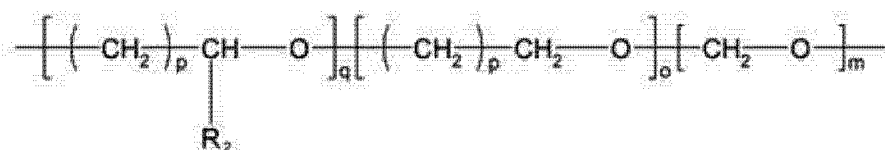
[0036] 这样的聚缩醛 / 聚醚主链的例子具有下面的结构,

[0037] $-(\text{CH}_2-\text{O})_n-$,

[0038] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,

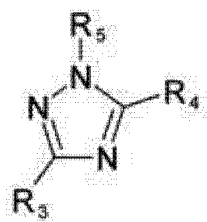
[0039] $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-$,

- [0040] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0041] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0042] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0043] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0044] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0045] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0046] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n-$,
 [0047] 其中 n 是 14-500 的整数。
 [0048] 优选的聚合物主链如式 I 所示,
 [0049]

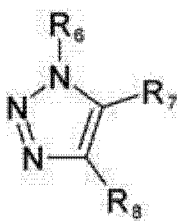


式 I

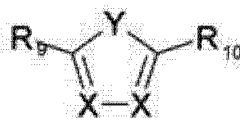
- [0050] 其中 m 是 1-500 的整数, o 是 0-340 的整数, q 是 0-250 的整数, p 是 1-7 的整数,
 [0051] $m+o+q$ 是 14-500 的整数,
 [0052] R_1 代表 $(\text{CH}_2)_p$ 单元, 并且 p 是 1-7 的整数, 且 R_2 代表氢、甲基或者任选取代的烷基。
 [0053] 用于所述金属、金属前体和金属氧化物纳米粒子的锚定基团可以包含低分子量 ($\text{MW} < 300$) 的脂族胺或芳族胺, 硫醚, 硫醇, 二硫化物, 任选取代的芳基或者芳烷基, 2-吡咯烷酮, 酰胺, 酯, 丙烯酸, 含 S 杂芳族化合物, 含 N 杂芳族化合物, 任选取代的环硫乙烷 (thiiranes), 硫缩醛, 氧杂硫缩醛, 磺内酰胺 (sultams), 噻吩, 苯并噻吩, 成环的和无环的胺, 内酰胺, 咪唑啉酮, 噁唑啉酮, 乙内酰脲, 脲唑, 2H-氮丙啶, 3-吡咯啉, 2-吡咯啉, 1-吡咯啉, 马来酰亚胺, 2-异噁唑啉, 2-噁唑啉, 2-咪唑啉, 吡唑啉, 吡咯, 咪唑, 苯并咪唑, 吡唑, 吡啶, 1, 2, 3-三唑, 1, 2, 3-苯并三唑, 1, 2, 4-三唑, 四唑, 1-取代的四唑, 5-取代的四唑, 1, 5-二取代的四唑, 任选取代的咪唑-2-酮, 苯并咪唑-2-酮, 1, 3-噁唑, 苯并噁唑, 异噁唑, 1, 3-噻唑, 苯并噻唑, 1, 3, 4-噁二唑, 1, 2, 4-噁二唑, 1, 3, 4-噻二唑, 吡啶, 羟吡啶, 吡啶, 吡啶, 吡啶, 氮杂吡啶, 异吡啶, 吡啶, 吡啶酮 (indolizinones), 吡啶, 二氢吡啶, 2-吡啶酮, 嘧啶, 1, 3, 5-三嗪, 喹啉, 四氢喹啉, 1, 2-二氢喹啉, 异喹啉, 3, 4-二氢异喹啉, 1, 8-萘啶 (naphthyridines), 喹啉, 4-喹诺酮, 1, 3-咪唑, 硫代酰胺, 吗啉衍生物, 哌嗪, 三氮杂吡啶 (triazaindolizines), 或者核酸衍生物如腺嘌呤, 鸟嘌呤, 胞嘧啶, 胸腺嘧啶, 尿嘧啶或它们的组合。
 [0054] 优选所述锚定基团包含含 S 和 / 或 N 的杂芳基。
 [0055] 更优选所述锚定基团选自式 II、III、IV 或 V 的杂芳基。
 [0056]



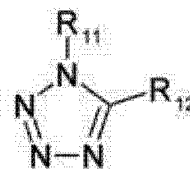
式 II



式 III



式 IV



式 V

[0057] 其中：

[0058] R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{12} 独立地代表卤素、任选取代的硫醇、羟基、羧酸、醛、酯、酰胺、伯胺、仲胺、叔胺、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的芳烷基或任选取代的烯基；

[0059] R_7 和 R_8 可以任选地连接并形成环结构；

[0060] R_5 、 R_6 、 R_{11} 独立地代表卤素、任选取代的硫醇、羧酸、伯胺、仲胺、叔胺、任选取代的烷基、任选取代的芳基或任选取代的芳烷基；

[0061] X 独立地代表 $-N-$ 、 $-CH-$ 或 $-C(CR_{13})-$ 且其中 R_{13} 代表甲基、任选取代的烷基、任选取代的芳基或任选取代的芳烷基且其中 X 可以任选地连接到 R_9 或 R_{10} 并形成环结构；

[0062] Y 代表氧、硫或 $-NR_{14}-$ ，其中 R_{14} 代表甲基或者任选取代的烷基、任选取代的芳基或任选取代的芳烷基。

[0063] 特别优选的锚定基团包括 2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑, 1-(2-二甲基氨基-乙基)-5-巯基-四唑, 5-巯基-1-甲基四唑, 3-氨基-5-巯基-1, 2, 4-三唑和 1-(2-二甲基氨基-乙基)-5-巯基-四唑。

[0064] 本发明的聚合物分散剂优选通过下面的任意方法来生产：

[0065] • 环缩醛或者环氧乙烷在锚定基团存在下的开环聚合、开环共聚或者任何其他聚合或者共聚；

[0066] • 聚醚或聚缩醛前体通过聚合后工序的后官能化, 包括用锚定基团分子或者任何带有锚定基团结构部分的分子猝灭或者衍生化, 如 *Macromol. Symp.* 1994, 85, 167-174 中所述。

[0067] 当在锚定基团存在下进行聚合时, 上述第一种方法, 锚定基团可以化学键合到聚合物主链的一端或两端上 (即遥爪位置) 或者可以并入聚合物主链中。当进行后官能化时, 上述第二种方法, 锚定基团将优选化学键合到聚合物主链的一端或两端上。

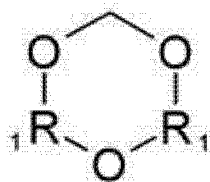
[0068] 式 II-V 的锚定基团可以通过例如杂环的 N 原子或者 R_3 - R_{12} 取代基化学键合到聚合物主链上。

[0069] 特别优选的聚合物分散剂包含根据式 II、III、IV 或 V 的锚定基团或它们的组合, 其对金属、金属氧化物或者金属前体的纳米粒子具有亲合性, 其化学键合到式 V 的聚合物主链上。

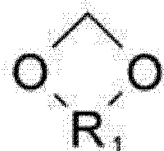
[0070] 优选这种特别优选的聚合物分散剂是通过以下物质之间的反应制备的：

[0071] a) 90-99.4mol% 的式 VI、VII 或 VIII 所代表的单体或它们的组合；

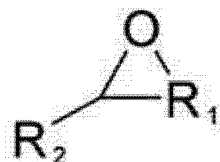
[0072]



式 VI



式 VII



式 VIII

[0073] 其中

[0074] R_1 代表 $(CH_2)_p$ 单元, 并且 p 是 1-7 的整数, 且 R_2 代表氢、甲基或任选取代的烷基,

[0075] b) 0.1-10mol% 的根据式 II、III、IV 或 V 的金属锚定基团, 或者它们的组合;

[0076] c) 0.1-0.5mol% 的选自质子酸、路易斯酸和氧鎢化合物的聚合引发剂或者选自醇化物和有机金属化合物的阴离子引发剂。

[0077] 上面提及的 mol% 以供料混合物计。

[0078] 合适的聚合引发剂是三氟甲烷磺酸, 甲烷磺酸, 高氯酸, 乙酸酐, 三氟化硼乙醚络合物, 三氟化硼甲醚络合物, 三氟化硼二乙醚络合物, 三氟化硼二丁醚络合物, 三氟化硼甲基叔丁醚络合物, 三乙基氧鎢四氟硼酸盐, 三乙基氧鎢六氯铯酸盐, 三乙基氧鎢六氟磷酸盐, 铯盐例如氯化铯, 二乙基氯化铝, 乙基二氯化铝, 三烷基铝, 金属卤化物例如氯化铝, 氯化锌, 四氯化钛, 醇钠, 醇钾, 烷基或芳基锂, 烷基或芳基钠, 烷基或芳基钾, 烷基溴化镁, 萘基钠, 醇铝, 醇镁, 醇铍或醇铁。

[0079] 本发明的聚合物分散剂的数均分子量 M_n 小于 15000Da, 更优选小于 8000Da。在更进一步优选的实施方案中, 所述数均分子量 M_n 为 1500-6000Da。

[0080] 通过完成上述反应, 游离锚定基团 (即未化学键合到聚合物主链上的锚定基团) 可以存在于所形成的反应产物中。当游离锚定基团的量不是太高时, 这样的反应产物, 即本发明的聚合物分散剂和游离锚定基团可以直接用于制备本发明的纳米分散体。

[0081] 在优选的实施方案中, 小于 10mol% 的游离锚定基团存在于反应产物中。

[0082] 分散介质

[0083] 用于本发明的纳米粒子分散体中的任选的分散介质是非水的液体。所述分散介质可以由有机溶剂或者组合的有机溶剂组成。合适的有机溶剂包括醇, 芳烃, 酮, 酯, 脂族烃, 高级脂肪酸, 卡必醇, 溶纤剂和高级脂肪酸酯。合适的醇包括甲醇, 乙醇, 丙醇和 1-丁醇, 1-戊醇, 2-丁醇, 叔丁醇。合适的芳烃包括甲苯和二甲苯。合适的酮包括甲乙酮, 甲基异丁基酮, 2,4-戊二酮和六氟丙酮。还可以使用二醇, 二醇醚, N-甲基吡咯烷酮, N,N-二甲基乙酰胺, N,N-二甲基甲酰胺。在优选的实施方案中, 使用 1-甲氧基-2-丙醇, 甲醇, 乙醇和异丙醇是特别优选的。

[0084] 制备纳米粒子分散体

[0085] 纳米粒子分散体是在聚合物分散剂存在下, 将一种或多种金属、金属氧化物或者金属前体分散到分散介质中制备的。分散方法包括沉淀, 混合或研磨或它们的组合。试验条件例如温度, 加工时间, 能量输入等取决于所选择的工艺。分散方法可以以连续、间歇或半间歇的模式进行。

[0086] 混合设备可以包括加压捏合机, 开放式捏合机, 行星式混合器, 溶解器, 高剪切台式混合器和 Dalton 通用混合器。合适的研磨和分散设备是球磨机, 珠磨机 (pearl mill),

胶体磨,高速分散机,双辊机,珠磨机 (bead mill),油漆调节器和三辊机。许多不同类型的材料可以用作研磨介质例如玻璃,陶瓷,金属和塑料。所述分散体还可以使用超声能量来制备。

[0087] 术语“纳米粒子”指的是在分散体制备结束时平均粒度低于 100nm 的分散的粒子。在分散体制备步骤之前,所述金属、金属前体或者金属氧化物粒子典型地可作为粉末、薄片、粒子或者聚集粒子得到。当它们的平均尺寸高于 100nm 时,分散步骤包括必要的降尺寸步骤,其包括施加研磨或解聚集,直到粒子尺寸降低到纳米粒子范围。一种或多种金属前体或者金属氧化物向金属的转化可伴随有降尺寸步骤。

[0088] 在优选的实施方案中,本发明的纳米粒子分散体是通过在还原剂和本发明的聚合物分散剂存在下,金属前体、金属氧化物、金属盐或者它们的组合在分散介质中在混合下的原位还原制备的。

[0089] 在优选的实施方案中,所述分散体是低粘度液体,其包含至少 1wt%,更优选至少 5wt% 的金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子。

[0090] 纳米粒子 / 聚合物分散剂重量比是至少 1.0,更优选 3.0-9.0。

[0091] 在另一优选的实施方案中,所述分散体是基本无溶剂的,即小于 10wt%,优选小于 5wt% 的溶剂。这样的基本无溶剂分散体是在分散介质蒸发后作为高粘度均匀糊料获得的。所述无溶剂分散体优选包含 50-90wt% 的金属、金属氧化物或者金属前体纳米粒子。更优选,所述无溶剂分散体包含至少 75wt% 的纳米粒子。

[0092] 所述高粘度糊料可以再分散于水,有机溶剂或它们的组合中,产生低粘度分散体,其然后可以用作例如印刷流体。所述再分散步骤可以通过磁或者机械搅拌或者通过混合来进行。纳米粒子的尺寸在所述再分散步骤期间不变。实现可以再分散的稳定的高粘度糊料对于存储和运输是有利的。另外,高粘度糊料可以再分散于多种溶剂甚至水中,对于就具体应用选择最佳溶剂而言具有更大的灵活性。

[0093] 金属印刷流体 - 涂料溶液

[0094] 本发明的低粘度分散体可以直接用作涂料溶液或印刷流体。但是,为了优化它的涂覆或印刷性能并取决于它的目标应用,外部溶剂和 / 或添加剂例如质子酸,还原剂,盐,润湿 / 流平剂,流变改性剂或者粘合剂或增粘剂可以加入所述低粘度纳米粒子分散体中或者在于合适的溶剂中再分散之后加入再分散的糊料中。

[0095] 与通过常规金属流体或者油墨所获得的那些相比,由本发明的金属流体或者油墨印刷或者涂覆的薄层或者图案可以在较低烧结温度下被赋予导电性。所以,由本发明的金属流体或者油墨所制造的导电性薄层或者图案可以涂覆或者印刷到无法耐受高温热处理的柔性基底上,例如诸如是 PET。

[0096] 金属层或者图案可以通过喷墨方法来实现。印刷流体在喷射温度下测得的粘度优选是 5-20mPa. s,更优选是 5-12mPa. s。

[0097] 所述金属层或者图案还可以通过任何常规的印刷技术例如柔版印刷,胶印,凹版或者丝网印刷来实现,或者通过任何常规的涂布技术例如喷涂,刀涂,狭缝式涂布来实现。

[0098] 在所述层或者图案施用到基底上之后,进行烧结步骤。在这个烧结步骤中,溶剂蒸发,有机组分分解且金属粒子烧结在一起。一旦在金属粒子之间形成连续的渗透网络,则所述层或者图案变成导电的。常规烧结通过施加热来进行。烧结温度当然取决于所用基底,

但是优选低于 300℃,更优选低于 250℃,最优选低于 200℃。但是,代替施加热的常规烧结或者在它之外,可以使用可选择的烧结方法例如曝露于氩激光、微波辐射、UV 辐射或者低压氩等离子体、光固化、等离子体、电子束或脉冲电流烧结。

[0099] 所述导电层或者图案可以用于各种电子装置或者这样的电子装置的零件中,例如有机光伏装置(OPV),无机光伏装置(c-Si, a-Si, CdTe, CIGS),OLED 显示器, OLED 灯,无机灯, RFID,有机晶体管,薄膜电池,触摸屏,电子纸, LCD,等离子体或者电磁屏蔽装置。

实施例

[0100] 材料:

[0101] 除非另有规定,下面的实施例所用的全部材料容易获自常规来源例如 ALDRICH CHEMICAL Co.(比利时)和 ACROS(比利时)。

[0102] • PVP15K,一种聚(乙烯吡咯烷酮),来自 BASF AG,分子量 15000Da。

[0103] • PVP90K,一种聚(乙烯基吡咯烷酮),来自 BASF AG,分子量 90000Da。

[0104] • PAA,一种聚(丙烯酸),来自 ALLIED COLLOIDS MANUFACTURING CO LTD,分子量 12000Da。

[0105] • DISPERBYK190(D190),一种聚(丙烯酸酯/丙烯酸)嵌段共聚物(40wt% 水溶液),来自 BYK CHEMIE GMBH。

[0106] • PVA,一种 8000Da 聚(乙烯醇/乙酸乙烯酯;60/40mol%)共聚物,来自 SHAWINIGAN。

[0107] • 硝酸银(AgNO_3)由 AGFA GEVAERT N.V 制造。

[0108] • 氧化银(Ag_2O)通过将硝酸银在氢氧化钠的碱性水溶液(33wt%)中沉淀,随后过滤和干燥制得。氧化银市售自 ALDRICH。

[0109] • AgOAc ,乙酸银,来自 ALDRICH。

[0110] • 抗坏血酸,来自 UCB PFIZER MERCK。

[0111] • DMDT,2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑,来自 ROBINSON BROTHERS LTD。

[0112] • DMAEMT,1-(2-二甲基氨基-乙基)-5-巯基-四唑,来自 DYNAMITE NOBER AG。

[0113] • DCM,二氯甲烷或亚甲基二氯(CH_2Cl_2),来自 ACROS。

[0114] • MOP,1-甲氧基-2-丙醇,来自 ACROS。

[0115] • 三氟甲烷磺酸,来自 ALDRICH。

[0116] • 正癸烷,来自 ALDRICH。

[0117] • PDXL,一种聚二噁茂烷,在乙二醇和三氟甲烷磺酸存在下在 23℃使 1,3-二噁茂烷在二氯甲烷中开环聚合 24 小时合成得到。

[0118] 测量方法

[0119] 聚合物分散剂的热重分析(TGA)是使用 TGA Q500 V6.7 仪器(Build 203),用 Hi-Res-Dynamic 方法进行的(Hi-Res 灵敏度=2.0,解析度=5.0)。温度范围是 25-500℃,最大加热升温速度是 50℃/min。加热速率通过允许高解析度模式的样品蒸发速率来控制。Td (95%)代表 95wt% 分解时的测量温度(或者在所述温度时,焦化物收率是 5wt%;焦化物收率是分解后的残留物 wt%)。

[0120] 聚合物分散剂稳定性通过比较在 23℃存储至少一个月之后它们的尺寸排阻色谱

法痕量以及它们的 Mn 和 Mz 值来评估。稳定的聚合物分散剂的 Mn 和 Mz 二者的降低小于 5%。

[0121] 纳米粒子的数均粒度由透射电子显微镜 (TEM) 图象来计算。将在 MOP 中稀释到 0.02wt% 的分散体的等分试样置于碳包覆的 Cu-TEM 栅格 (Agar Scientific, UK) 上,干燥并用在 200kV 运行的 CM200 TEM (FEI) 仪器分析。

[0122] 实施例 1

[0123] 这个实施例举例说明了本发明的聚合物分散剂 (PD) 的制备。

[0124] 制备聚合物分散剂 PD-01

[0125] 在 2L 三颈圆底烧瓶中将 414.4g 的 1,3-二噁茂烷溶解在 0.43L 的 DCM 中,并且在室温和氮气氛下搅拌。将 33.6g 的 DMDT 加入所述烧瓶中。恒定搅拌 10 分钟后,将 1.6ml 的三氟甲烷磺酸加入所述反应混合物中,并且在 23°C 搅拌 20 小时。将 3.5ml 的三乙胺加入所述反应混合物中,并且在 23°C 搅拌另外 4 小时。将所述反应混合物在减压下在 35°C 蒸发,并在 35°C 的真空烘箱中干燥。回收了 358.4g 的聚合物分散剂 PD-01,其是黄色粘稠液体 (收率 =80%)。

[0126] 制备聚合物分散剂 PD-02

[0127] 在 2L 三颈圆底烧瓶中将 500g 的 1,3-二噁茂烷溶解在 377g 的 DCM 中,并且在室温和氮气氛下搅拌。将 70.4g 的 DMDT 和 10g 的正癸烷加入所述烧瓶中。恒定搅拌 10 分钟后,将 2.5g 的三氟甲烷磺酸加入所述反应混合物中,并且在 23°C 搅拌 4 小时。将 2.6g 的三乙胺加入所述反应混合物中,其然后在减压下在 35°C 蒸发,在 35°C 的真空烘箱中干燥。回收了 506g 的聚合物分散剂 PD-02,其是黄色粘稠液体 (收率 =88.7%)。

[0128] 合成聚合物分散剂 PD-03

[0129] 在 5L 三颈圆底烧瓶中将 1000g 的 1,3-二噁茂烷溶解在 994g 的 DCM 中,并且在室温和氮气氛下搅拌。将 27.4g 的 DMDT 加入所述烧瓶中。恒定搅拌 10 分钟后,将 2.5g 的三氟甲烷磺酸加入所述反应混合物中,并且在 23°C 搅拌 24 小时。将 5.1g 的三乙胺加入所述反应混合物中,其后在机械搅拌下将所述混合物逐滴转移到 6L 冷正己烷中。将沉淀产物在 Büchner 上过滤,并在 35°C 的真空烘箱中干燥。回收了 885g 的聚合物分散剂 PD-03,其是黄白色粉末 (收率 =86%)。

[0130] 合成聚合物分散剂 DP-04

[0131] 在 2L 三颈圆底烧瓶中将 868g 的 1,3-二噁茂烷溶解在 886g 的 DCM 中,并且在室温和氮气氛下搅拌。将 70.4g 的 DMDT 和 10g 正癸烷加入所述烧瓶中。恒定搅拌 10 分钟后,将 2.2g 的三氟甲烷磺酸加入所述反应混合物中,并且在 23°C 搅拌 24 小时。将 6.1g 的三乙胺加入所述反应混合物中。在机械搅拌下将 2/3 的反应混合物沉淀到 6L 冷正己烷中。将沉淀产物在 Büchner 上过滤,并在 23°C 的真空烘箱中干燥。回收了 490g 的聚合物分散剂 PD-04,其是黄白色粉末 (收率 =78%)。

[0132] 聚合物分散剂 DP-01 到 DP-04 的分子量 (Mn, Mw, Mw/Mn) 通过尺寸排阻色谱法,使用作为洗提剂的二甲基乙酰胺 /0.21wt% 的 LiCl/0.63wt% 乙酸和 3 个混合 B 柱 (其同样用直链聚苯乙烯标准物校正) 测定。结果在表 1 中给出。

[0133] 表 1

[0134]

聚合物分散剂	Mn	Mz	Mw/Mn
DP-01	5.283	8.020	1.23
DP-02	4.461	6.264	1.19
DP-03	8.533	16.585	1.46
DP-04	5.443	8.502	1.26

[0135] 实施例 2

[0136] 这个实施例举例说明了与代表性的现有技术的聚合物分散剂 (COMP-01 到 COMP-05) 相比,本发明的聚合物分散剂 (DP-01 到 DDP-04) 在低温下的热分解。在表 2 中,给出了 95wt% 的聚合物分散剂分解时的温度 (用 TMA 测得的 Td(95%))。

[0137] 表 2

[0138]

聚合物分散剂	Td(95%) °C
PD-01 (INV)	276
PD-02 (INV)	277
PD-03 (INV)	235
PD-04 (INV)	270
PDXL (COMP)	135
PVP15K (COMP)	475
PVP90K (COMP)	400
PVA (COMP)	430
DISPERBYK190 (COMP)	360

[0139] 从表 2 中,很明显所有本发明的聚合物分散剂的 Td(95%) 低于 300°C,而对比分散剂的 Td(95%) 远高于 300°C。仅仅 PDXL 的特征在于低的 Td(95%),但是由于不存在锚定基团,因此不可能用 PDXL 来制备稳定的分散体 (参见表 5)。

[0140] 实施例 3

[0141] 这个实施例举例说明了本发明聚合物分散剂 (PD-01 到 PD-04) 的存储稳定性。将所述聚合物分散剂在正常条件下,在 23°C 存储 1-3 个月。然后将存储后分散剂的 Mn 和 Mz 值与初始值比较 (在表 3 中作为 % 损失给出)。

[0142] 表 3

[0143]

聚合物分散剂	存储 (月)	% 损失 (Mn)	% 损失 (Mz)
PD-01 (INV)	3	-5.0	-4.7
PD-02 (INV)	2	-4.3	-3.4
PD-03 (INV)	3	-2.0	0
PD-04 (INV)	1	-1.0	-1.0

[0144] 从表 3 中,很明显虽然它们具有低的分解温度 (Td(95%)),但是本发明的聚合物分散剂 PD-01 到 PD-04 在通常的存储条件下具有足够的存储寿命。

[0145] 实施例 4

[0146] 这个实施例举例说明了使用本发明的可热裂解的聚合物分散剂制备稳定的金属纳米粒子分散体 (MNPd) 的优点。所有 MNPd 包含银金属纳米粒子。它们通过还原氧化银 (MNPd-3 到 MNPd-6) 或者乙酸银 (MNPd-1 和 2, MNPd-7 到 MNPd-18) 制得。

[0147] 制备本发明的 MNPd-01 和 MNPd-02

[0148] 在装备有机械搅拌器和温度计的 2L 的三颈圆底烧瓶中将 11.3g 的 PD-01 溶解在 900g 的 MOP 中。当反应混合物温度达到 60°C 时加入 78g 的三乙胺。将 34.5g 甲酸在 30 分

钟内逐滴加入,随后逐滴加入乙酸银(37.5g,1小时内)。将所述反应混合物在80℃搅拌另外20分钟。然后将它在减压和50℃蒸发。将所述黑色粘稠糊料溶解在0.75L的DCM中和用0.75L的去离子水清洗两次。将有机相在减压和40℃蒸发。产生了30.5g(收率=86%)的均匀黑色糊料,组成为Ag/PD-01为68/32wt:wt。

[0149] 本发明的金属分散体MNPd-02的制备类似于MNPd-01的制备,其使用了2.51g的PD-01,7.67g的甲酸,8.33g的乙酸银和125g的MOP,没有三乙胺。

[0150] 制备本发明的MNPd-03

[0151] 在装备有温度计的125ml反应器中将6g氧化银和1.9g的PD-02在29.8g的MOP中搅拌(灰色悬浮液)。使用自动注射器(流量=0.1ml/min)将1.95ml的甲酸加入到所述40℃的反应混合物中。不进一步纯化,将溶剂在减压下在40℃蒸发。产生了7.5g的均匀黑色糊料,其组成为Ag/PD-02为75/25wt/wt。

[0152] 制备本发明的MNPd-04和MNPd-05

[0153] MNPd-04是如下制备的:在65℃在装备有温度计的250ml烧瓶中将4g氧化银和1.9g的PD-03在106g的MOP中搅拌(灰色悬浮液)30分钟。逐滴加入1.6g的甲酸和在65℃另外搅拌1小时。不进一步纯化,将溶剂在减压下在40℃蒸发。产生了5.7g的均匀黑色糊料,其组成为Ag/PD-03为67/33wt:wt。

[0154] MNPd-05按上文对MNPd-04所述合成,但是使用了3.17g的PD-03代替1.9g。产生了6.9g的均匀黑色糊料,其组成为Ag/PD-03为54/46wt/wt。

[0155] 制备本发明的MNPd-06

[0156] 在40℃在装备有温度计的125ml反应器中将4g氧化银和1.2g的PD-04在94.4g的MOP中搅拌(灰色悬浮液)30分钟。使用自动注射器(流量=0.2ml/min)将1.3ml的甲酸加入到所述40℃的反应混合物中。在甲酸加入完成后,将所述反应混合物在40℃进一步搅拌另外1小时。不进一步纯化,将溶剂在减压下在40℃蒸发。产生了5.0g的均匀黑色糊料,其组成为Ag/PD-04为75/25wt/wt。

[0157] 制备对比的MNPd-07到MNPd-13和MNPd-15

[0158] 在装备有温度计的0.25L三颈圆底烧瓶中,在氮气氛下将2.51g分散剂(参见表4)、17.3g的三乙胺和7.67g甲酸在室温在125ml的MOP中搅拌。当反应混合物温度达到60℃时,将8.3g乙酸银在30分钟内逐滴加入。将所述反应混合物在80℃搅拌另外20分钟。

[0159] 制备对比MNPd-14

[0160] MDPd-14按上文对MDPD-07所述制备,但是使用0.32g的DMDT作为分散剂。

[0161] 制备对比MNPd-16

[0162] MNPd-16按上文对MNPd-07所述合成,但是使用4.15g乙酸银代替8.3g和1.25g的PAA作为分散剂。

[0163] 制备对比MNPd-17

[0164] MNPd-17根据EP-A2030706制备。将8.0g乙酸银逐滴加入到PVP15K(8g)的50℃水溶液中。随后将所述反应混合物在95℃搅拌45分钟。在恒定搅拌下在35℃将8.8g的抗坏血酸加入到所述溶液中。水的总量是1570g。

[0165] 制备对比MNPd-18

[0166] MNPD-18 根据 EP-A2119747 制备。将 8g 硝酸银、0.35g 的 Disperbyk 190 (D190) 和 1.88g 的苏打在水中搅拌 10 分钟,然后加入 14.10g 的甲醛水溶液。水的总量是 1800g。所述反应混合物瞬间变黑,并且在恒定搅拌下加热到 60℃保持 30 分钟。

[0167] 表 4

[0168]

纳米粒子分散体	分散剂	Ag 粒子的 wt%	Ag 粒子的 wt%/ 分散剂的 wt%	溶剂
MNPD-01 (INV)	PD-01	2.7	2.2	MOP
MNPD-02 (INV)	PD-01	4.2	2.2	MOP
MNPD-03 (INV)	PD-02	18.8	2.2	MOP
MNPD-04 (INV)	PD-03	4.8	2.2	MOP
MNPD-05 (INV)	PD-03	4.2	2.2	MOP
MNPD-06 (INV)	PD-04	4.0	2.2	MOP
MNPD-07 (COMP)	PVP15K	4.3	2.2	MOP
MNPD-08 (COMP)	PVP90K	4.3	16.9	MOP
MNPD-09 (COMP)	PAA	4.3	2.2	MOP
MNPD-10 (COMP)	D190	4.3	2.2	MOP
MNPD-11 (COMP)	PVA	4.3	0.65	MOP
MNPD-12 (COMP)	PDXL	4.3	36.3	MOP
MNPD-13 (COMP)	DMDT	4.3	2.2	MOP
MNPD-14 (COMP)	DMDT	4.3	2.2	MOP
MNPD-15 (COMP)	PDXL+DMDT (4/1wt :wt)	4.3	3.0	MOP
MNPD-16 (COMP)	PAA	2.2	2.0	水
MNPD-17 (COMP)	PVP15K	0.33	1.2	水
MNPD-18 (COMP)	D190	0.28	3.0	水

[0169] 评估和结果

[0170] 在分散体制备过程中评估所述分散体。结果在表 5 中给出。“OK”表示在制备过程中没有观察到分散体的絮凝、沉淀或者凝胶。“FLOC”表示观察到分散体的絮凝。絮凝的分散体不进一步评估。

[0171] 评估了金属糊料在甲醇、MOP、乙二醇和二甘醇二乙醚中的再分散性。

[0172] 表 5

[0173]

MNPD	分散状态	分离后的物理状态	再分散性
MNPD-01 (INV)	OK	均匀糊料	OK
MNPD-02 (INV)	OK	均匀糊料	OK ¹
MNPD-03 (INV)	OK	均匀糊料	OK
MNPD-04 (INV)	OK	均匀糊料	OK
MNPD-05 (INV)	OK	均匀糊料	OK
MNPD-06 (INV)	OK	均匀糊料	OK
MNPD-07 (COMP)	FLOC	黑色粉末	未评估
MNPD-08 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-09 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-10 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-11 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-12 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-13 (COMP)	不稳定的悬浮液	黑色粉末	无
MNPD-14 (COMP)	不稳定的悬浮液	黑色粉末	无
MNPD-15 (COMP)	不稳定的悬浮液	非均匀糊料	无
MNPD-16 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-17 (COMP)	FLOC	未评估	未评估
MNPD-18 (COMP)	OK	难以分离	仅仅在水中

[0174] ¹再分散后 Ag 粒子的平均粒度用 TEM 测量为 9nm。

[0175] 从表 5 中,很明显仅仅本发明的分散体在整个方法过程中是稳定的,甚至金属纳米粒子浓度高于 1wt% 时也是如此。这些分散体可进入涂料流体或印刷油墨的组成中,而无需另外的纯化或分离工序。

[0176] 此外,仅仅本发明的分散体表现出能够以直接的方式分离为整体均匀的基本上无溶剂的粘稠糊料的能力,该粘稠糊料能够再分散到溶剂中,而不引起所生产的纳米粒子的不可逆的再聚集。