



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201103668 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098124156

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl.：

B22F9/24 (2006.01)

C22B11/00 (2006.01)

B01F17/52 (2006.01)

C08G81/00 (2006.01)

C08F222/38 (2006.01)

(71)申請人：國立台灣大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY (TW)

臺北市大安區羅斯福路 4 段 1 號

(72)發明人：林江珍 LIN, JIANG JEN (TW)；蔡韋政 TSAI, WEI CHENG (TW)；許昭博 HSU LAN, CHAO PO (TW)；林偉立 LIN, WEI LI (TW)；吳月仙 WU, YUEH HSIEN (TW)

(74)代理人：蔡坤旺

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 19 頁

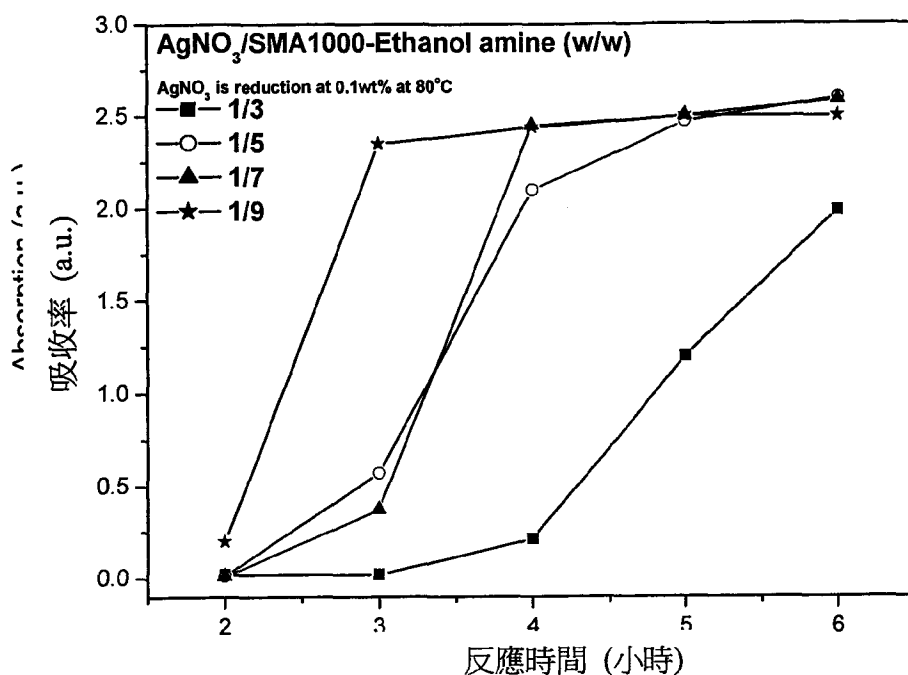
(54)名稱

應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法

METHOD FOR PRODUCING SILVER NANOPARTICLES BY EMPLOYING ETHANOLAMINE

(57)摘要

本發明提供一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法，係藉由乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物或苯乙烯/馬來酐共聚物反應生成一聚合性高分子，再使該聚合性高分子與銀離子反應，將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子。聚合性高分子之官能基可與銀螯合，且與水或有機溶劑之媒介更穩定，因此可提高安定性和防止奈米粒子聚集。本發明方法之操作過程簡單、不需有機溶劑，且產生的銀粒子係以奈米尺度均勻分散、於高濃度時穩定不聚集。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造奈米銀粒子之方法，尤指一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法。

【先前技術】

近年來，得到奈米銀粒子 (silver nanoparticles; AgNp) 的方法主要分為物理及化學兩種方法。物理法均需高真空氣化 (vaporize) 及電子束 (e-beam) 設備才可以進行。而化學還原法主要是藉由還原劑將銀離子還原成銀原子，再以穩定劑控制銀粒子的大小。還原劑如硼氫化鈉 (NaBH_4)、甲醛、醇類、聯氨 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)；穩定劑如檸檬酸鈉、葡萄糖、十二烷基硫酸鈉 (sodium dodecyl sulfate)、聚乙烯吡咯烷酮 (poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), PVP)、樹枝狀高分子 (dendrimer) 等。

為使奈米銀粒子穩定並防止粒子凝集，在製備金屬奈米粒子過程中通常需添加分散劑或保護劑，藉由靜電排斥力或立體阻礙，讓粒子間無法凝聚。常用的分散劑包括水溶性的聚合物，例如 PVP、polyvinylalcohol (PVA)、polymethylvinylether、poly(acrylic acid) (PAA)、非離子型界面活性劑、螯合劑等。

穩定銀粒子的方法可參見下列文獻：J. Phys. Chem. B 1998, 102, 10663-10666，以 sodium polyacrylate 或 polyacrylamide 為穩定劑。Chem. Mater. 2005, 17, 4630-4635，以 thioalkylated poly(ethylene glycol) 為穩定劑。J. Phys. Chem. B 1999, 103, 9533-9539，以檸檬酸鈉為穩定劑。Langmuir 1996, 12, 3585-3589，以非離子型界面活性劑為穩定劑。Langmuir 1997, 13, 1481-1485，以 NaBH_4 為還原劑，以陰、陽或非離子型界面活性劑為穩定劑；Langmuir 1999, 15, 948-951，以 3-aminopropyl trimethoxysilane (APS) 為穩定劑，以 N,N-dimethylformamide 為

還原劑。

然而，上述穩定銀粒子的方法主要仍使用界面活性劑或穩定劑。這些方式製造的銀粒子固含量通常不到10 wt%；而高固含量時有聚集的傾向。此外，在製備奈米銀粒子時，需使用有機溶劑、鹽類或還原劑方可達到氧化還原反應。此過程操作冗長且複雜，大幅增加生產成本；甚至須將銀離子的濃度降至ppm才可進行。若提高銀離子的濃度，還原時易造成銀粒子的聚集。因此，發展一效率高且穩定的方法來製備奈米銀粒子實有其必要性。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種應用乙醇胺 (ethanolamine) 以製造奈米銀粒子之方法，其操作過程簡單、不需有機溶劑，且產生的銀粒子以奈米尺度均勻分散、於高濃度時穩定不聚集。

本發明之方法藉由乙醇胺與聚醚胺聚醚胺 (poly(oxyalkylene)- amine) /環氧樹脂 (epoxy) 混合物或苯乙烯/馬來酐共聚物 (poly(styrene- co-maleic anhydride) copolymers, SMA) 反應生成一聚合性高分子 (polymeric polymer)，再使該聚合性高分子與銀離子反應，將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子。乙醇胺之通式為 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_{3-z}\text{N}(\text{R})_z$ ， $z=0、1、2$ ， $\text{R}=\text{H}$ 、 $\text{C1}\sim\text{C18}$ 之烷基或烯基； R 較佳為甲基、乙基或環己基。乙醇胺之例子包括單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、 $(\pm)$ -1-胺基-異丙醇、二甘醇胺或 N^1, N^1 -二甲基丙醇-1,3-二胺。

在乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物的反應中，反應溫度約 $100\sim 150^\circ\text{C}$ （較佳為 $110\sim 130^\circ\text{C}$ ），反應時間約5~10小時；聚合性高分子與銀離子的反應溫度約 $15\sim 35^\circ\text{C}$ （較佳為 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ），反應時間約12~36小時。聚醚胺可為聚醚單胺、聚醚二胺或聚醚三胺；環氧樹脂較佳為雙環氧化合物 (diepoxides)，例如雙酚A的雙環氧甘油醚 (diglycidyl ether of Bisphenol-A) 或3,4-環氧環己基甲

基 3,4-環氧環己基甲酸酯
(3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate)。

上述反應中，環氧樹脂之環氧基與乙醇胺之胺基之莫耳比較佳為1/3~3/1；聚醚胺之胺基與乙醇胺之胺基之莫耳比較佳為1/5~5；銀離子來源為硝酸銀（ AgNO_3 ）時，聚合性高分子/ AgNO_3 之重量比較佳為1:99~99:1。

在乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物的反應中，反應溫度約20~30℃（較佳為110~130℃），反應時間約3~6小時；聚合性高分子與銀離子的反應溫度約5~100℃（較佳為70~90℃之油浴中），反應時間約5~24小時。

上述反應中，SMA與乙醇胺之胺基之莫耳比較佳為1/10~2/1；銀離子來源為硝酸銀（ AgNO_3 ）時，聚合性高分子/ AgNO_3 之重量比較佳為1:99~99:1。

【實施方式】

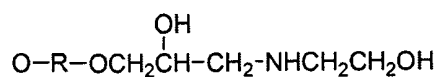
本發明方法包括二主要階段：(A)使乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物或苯乙烯/馬來酐共聚物合成聚合性高分子；(B)以聚合性高分子還原銀離子，產生奈米銀粒子。

本發明使用之乙醇胺通式為 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_{3-z}\text{N}(\text{R})_z$ ， $z=0、1、2$ ； $\text{R}=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ 之烷基或烯基，例如甲基、乙基或環己基。其結構式舉例如表1所示。

表 1

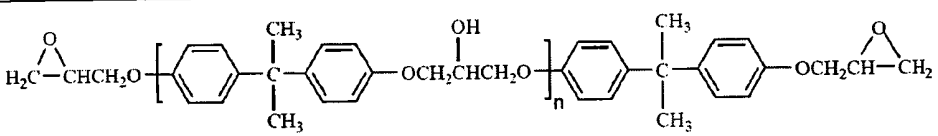
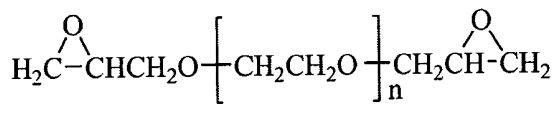
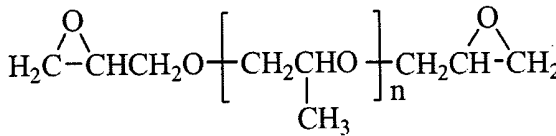
乙醇胺類	CAS No.	分子量	沸點 (°C)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 單乙醇胺 monoethanolamine (MEA)	141-43-5	61.08	170
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二乙醇胺 diethanolamine (DEA)	111-42-2	105.14	217
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 三乙醇胺 triethanolamine (TEA)	102-71-6	149.19	190-193
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (±)-1-胺基-異丙醇 (±)-1-Amino-2-propanol (MPA)	78-96-6	75.11	160
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二甘醇胺 diglycolamine (DGA)	929-06-6	105.14	218-224
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ N^1, N^1 -二甲基-1,3-丙醇二胺 N^1, N^1 - dimethyl-1,3-propanediamine (DAP)	109-55-7	102.18	133

本發明使用之環氧樹脂結構式如下：

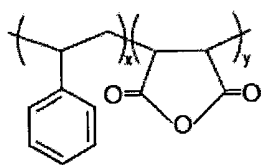


本發明較佳實施例使用之環氧樹脂系列如表 2 所示。

表 2

雙環氧甘油醚衍生物	近似分子量
 雙酚 A 的雙環氧甘油醚 Diglycidyl ether of bisphenol A (BE188)	350
 聚乙二醇二縮水甘油醚 Poly (ethylene glycol) diglycidyl ether	526
 聚丙二醇二縮水甘油醚 Poly (propylene glycol) diglycidyl ether	640

SMA 之實例如下：



	approx. ratio	approx. Mw
SMA 1000	x/y=1/1	6000
SMA 2000	x/y=2/1	6000
SMA 3000	x/y=3/1	6000
SMA 6000	x/y=6/1	120000
SMA 11000	x/y=11/1	140000

本發明使用之聚醚胺包括聚乙烯醚二胺、聚乙烯醚單胺及包含多個聚乙烯醚鏈段之聚醚胺，係購自 Huntsman Chemical Co. 或 Aldrich Chemical Co.。

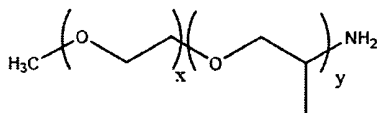
聚乙烯醚單胺通式為 $R-NH_2$ ，結構式如下：

$$H_2NCHCH_2 \left(\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} | \\ OCHCH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_a \left(\begin{array}{c} | \\ OCH_2CH_2 \\ | \\ OCH_3 \end{array} \right)_b$$
 ; 其中 $a=0\sim10$, $b = 10\sim50$ 。例如分子量約2000之Jeffamine[®] M-2070 , 其中 $a = 10$, $b=31$ 。

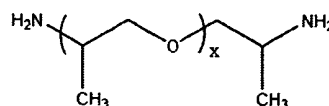
聚乙烯醚二胺通式為 $H_2N-R-NH_2$ ，結構式如下：

$$NH_2CHCH_2 \left(\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} | \\ OCHCH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_a \left(\begin{array}{c} | \\ OCH_2CH_2 \\ | \\ OCH_2CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_b \left(\begin{array}{c} | \\ OCH_2CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_c NH_2$$
 ; 其中 $a=10\sim50$, b 或 $c= 0\sim10$ 。例如分子量約 2000 之 Jeffamine[®] ED-2003 , 係結合乙烯醚 (oxyethylene) 與丙烯醚 (oxypropylene) 鏈段 , 其中 $a+c=6$, $b=39$ 。

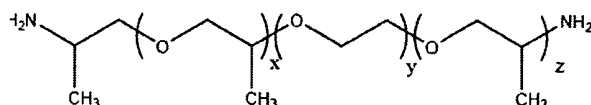
其餘聚醚胺舉例如下：

JEFFAMINE MONOAMINES (M series)R=H for (EO), or CH₃ for (PO)

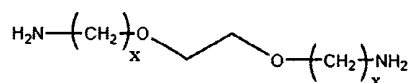
JEFFAMINE	PO/EO mol ratio	MW
M-600 (XTJ-505)	9/1	600
M-1000 (XTJ-506)	3/19	1000
M-1000 (XTJ-507)	29/6	2000
M-2070	10/31	2000

JEFFAMINE DIAMINES (D Series)

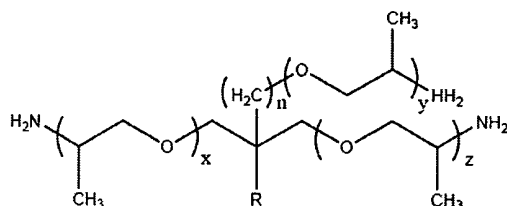
JEFFAMINE	x	MW
D-230	~2.5	230
D-400	~6.1	430
D-2000	~33	2,000
D-4000 (XTJ-510)	~68	4,000

JEFFAMINE DIAMINES (ED Series)

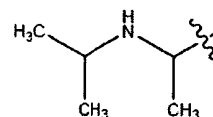
JEFFAMINE	y	x+z	MW
HK-511	2.0	~1.2	220
ED-600 (XTJ-500)	~9.0	~3.6	600
ED900 (XTJ-501)	~12.5	~6.0	900
ED2003 (XTJ-502)	~39	~6.0	2000

JEFFAMINE DIAMINES (EDR Series)

JEFFAMINE	x	MW
EDR-148 (XTJ-504)	2.0	600
EDR-176 (XTJ-590)	3.0	900

JEFFAMINE TRIAMINES (T Series)

JEFFAMINE	R	n	Moles PO (x+z+z)	MW
T-403	C ₂ H ₅	1	5-6	440
T-3000 (XTJ-509)	H	0	50	3000
T-5000	H	0	85	5000

JEFFAMINER Secondary Amines (SD Series, ST Series)

JEFFAMINE	Base Product	MW
SD-231 (XTJ-584)	D-230	315
SD-401 (XTJ-585)	D-400	515
SD-2001 (XTJ-576)	D-2000	2050
SD-404 (XTJ-586)	T-403	565

本發明使用硝酸銀 (AgNO₃, 99.8 wt%) 為銀離子來源，係購自Aldrich Co.。其他銀鹽，例如AgI、AgBr、AgCl、過氟丙酸銀 (silver pentafluoropropionate) 等亦可。

詳細實驗步驟說明如下：

實施例 1

步驟(A) 合成聚合性高分子 BE188/ED2001/MEA

ED2001 先於 120°C 抽真空除水 6 小時。於 500 ml 之三頸瓶中，加入 BE188 (7 g, 0.02 mol)、ED2003 (40 g, 0.02 mol) 及 MEA (1.22 g, 0.02 mol)，使 BE188/ED2001/MEA 之莫耳比為 1/1/1。以機械攪拌，全程充氮氣，溫度控制於 120°C，反應 5 小時以上。反應以 IR 光譜監控，每隔一段時間取樣，直到環氧樹脂特性官能基波峰消失。反應完全後，得到淡黃色黏稠液體產物，反應式如第 1 圖所示。

步驟(B) 合成奈米銀粒子

取 BE188/ED2003/MEA (0.2 g) 溶於水 (10 g) 中，置於三頸瓶，以磁石攪拌。再加入 AgNO_3 (0.05 g)，在室溫下持續攪拌一天後，溶液會呈現墨黑色，反應全程通氮氣。以 UV 觀察，在波長 430nm 顯示出奈米銀顆粒的特徵吸收，證明奈米銀粒子已生成。

實施例 2~3

重複實施例 1 的操作步驟，但 BE188/ED2003/MEA 之莫耳比分別改為 2/1/2 及 3/1/3。亦可得到高濃度且熱穩定性佳之奈米銀粒子。

實施例 4

重複實施例 1 的操作步驟，但單乙醇胺 (MEA) 改為二乙醇胺 (DEA)。亦可得到高濃度且熱穩定性佳之奈米銀粒子。

實施例 5~6

重複實施例 4 的操作步驟，但 BE188/ED2003/DEA 之莫耳比分別改為 2/1/2 及 3/1/3。亦可得到高濃度且熱穩定性佳之奈米銀粒子。

實施例 7~8

重複實施例 1 的操作步驟，但單乙醇胺 (MEA) 分別改為二甘醇胺 (DGA)、 N^1, N^1 -二甲基丙醇-1, 3-二胺 (DAP)。亦可得到高濃度且熱穩定性佳之奈米銀粒子。

實施例 9

步驟(A) 合成聚合性高分子 SMA/MEA

SMA 與單乙醇胺先以 120°C 抽真空除水 6 小時，SMA 及單乙醇胺分別溶於四氫呋喃 (tetrahydrofurane, THF) 中。於 20°C 到 30°C 下，將單乙醇胺 (5.2 g, 85.6 mmol) 置於三頸瓶中，再將溶於 THF (50 mL) 的 SMA1000 (10.0 g, 含 42.8 mmol 之 MA) 少量多次加入三頸瓶中，確保反應之進行與未交聯，反應 3 小時至 6 小時。合成後的高分子不溶於 THF，利用抽氣過濾將高分子與 THF 及過量乙醇胺之混合溶劑分離，進行純化。反應式如第 2 圖所示。取 SMA/MEA 於溶劑中溶解，結果在水中溶解性最佳，在乙醇中次之，在甲苯、丁酮 (MEK)、丙酮及異丙醇 (IPA) 則不溶。

步驟(B) 合成奈米銀粒子

於圓底燒瓶中，取 SMA/MEA (0.015 g) 溶於水 (50 g)，並以磁石攪拌。再加入 $AgNO_3$ (0.005 g)，於 80°C 油浴中進行自我還原，製備奈米銀粒子，反應時間 5 小時。隨著奈米銀粒子濃度上升，

溶液由淡黃色變成褐色。以 UV 觀察，在波長 425nm 顯示出奈米銀顆粒的特徵吸收，證明奈米銀粒子已生成。

實施例 10~12

重複實施例 9 的操作步驟，但步驟(B)中 AgNO_3 與分散劑 SMA/MEA 的重量比分別改為 1/5、1/7 及 1/9。利用 UV 觀察，探討分散劑量與自我還原時間之關係。如第 3 圖所示，在 AgNO_3 與分散劑 SMA/MEA 比例為 1/5、1/7 及 1/9 時，UV 吸收量不變，可知 5 小時後即完成還原反應。隨著分散劑量的增加，還原反應時間隨之減少。

實施例 13~14

重複實施例 9 的操作步驟，但單乙醇胺 (MEA) 分別改為二乙醇胺 (DEA) 及 (±)-1-胺基-2-丙醇 ((±)-1-Amino-2-propanol, MPA)。亦可得到高濃度且熱穩定性佳之奈米銀粒子。

比較例 1

步驟(A) 合成聚合性聚胺 PMDA/ED2001/MEA

100 ml 之三頸瓶加入 ED2001 (10 g, 0.005 mol)，使溶於 THF (10 ml)。再加入 PMDA (2.18 g, 0.01 mol)，使 PMDA/ED2003/MEA 之莫耳比為 2/1/2。以機械攪拌，全程充氮氣，溫度控制低於 30°C，反應兩小時以上。反應以 IR 光譜監控，每隔一段時間取樣，直至醯胺 (amide) 特性官能基不再生成，酐 (anhydride) 特性官能基波峰不再消失於 FT-IR 光譜。反應完全後，再加入 MEA (0.61g, 0.01 mol)，酐特性官能基波峰完全消失。得到乳白色黏稠固體沉澱物，再以減壓濃縮除去 THF，得產物。反應式如第 4 圖所示。

步驟(B)

重複實施例 1 的操作步驟(B)，但以 PMDA/ED2003/MEA 代替 BE188/ED2001/MEA。結果雖可穩定奈米銀離子，但無法自身還原成奈米銀粒子。若添加 NaBH_4 等較強烈之還原劑，則可還原成奈米銀粒子，證明本發明所合成之穩定劑為必要的。

比較例 2

重複實施例 1 的操作步驟，但步驟(A)改為合成 BE188/MEA。步驟(B)以 BE188/MEA 代替 BE188/ED2003/MEA。結果此分散劑不溶於水。

比較例 3

重複實施例 1 的操作步驟，但步驟(A)改為合成 BE188/ED2003。步驟(B)以 BE188/ED2003 代替 BE188/ED2001/MEA。結果瓶身底部有大量銀顆粒沉澱，證明本發明所合成之穩定劑為必要的。

比較例 4

重複實施例 1 的操作步驟(B)，但以單純未反應之聚乙醯胺(ED2003)代替 BE188/ED2003/MEA。結果得到聚集沉澱之銀聚集物。

上述實施例及比較例之操作條件及結果如表 3 所示

表 3

實施例/ 比較例	聚合性高分子		AgNO ₃ / 分散劑 (w/w)	UV吸收波長 或結果
	組成	莫爾比		
實施例1	BE188/ED2003/MEA	1/1/1	1/4	429
實施例2	BE188/ED2003/MEA	2/1/2	1/4	423
實施例3	BE188/ED2003/MEA	3/1/3	1/4	425
實施例4	BE188/ED2003/DEA	1/1/1	1/4	423
實施例5	BE188/ED2003/DEA	2/1/2	1/4	422
實施例6	BE188/ED2003/DEA	3/1/3	1/4	422
實施例7	BE188/ED2003/DGA	2/1/2	1/4	426
實施例8	BE188/ED2003/DAP	2/1/2	1/4	432
實施例9	SMA/MEA	1/2	1/3	426
實施例10	SMA/MEA	1/2	1/5	425
實施例11	SMA/MEA	1/2	1/7	426
實施例12	SMA/MEA	1/2	1/9	427
實施例13	SMA/DEA	1/2	1/3	425
實施例14	SMA/MPA	1/2	1/3	427
比較例1	PMDA/ED2003/MEA	2/1/2	1/4	無還原反應
比較例2	BE188/MEA	1/1	1/4	分散劑不溶於水
比較例3	BE188/ED2003	2/3	1/4	銀顆粒沉澱
比較例4	ED2003	--	1/4	銀聚集沉澱

粒子濃縮液及製程

以本發明聚合性聚胺穩定過之銀奈米粒子，可再經由水流式減壓濃縮機或冷凍乾燥機除水，獲得10 wt%，甚至30 wt%以上高濃度的銀漿、銀膠或粉體。

由上述實施例及比較例可得到以下結論：

1. 本發明製備奈米銀粒子使用之聚合性高分子（聚合性聚胺）具雙功能性，其官能基（例如羧酸、多胺、酰胺及羥官能基）可與銀離子螯合，並與水或有機溶劑之媒介更穩定；因此兼具穩定與還原銀之能力，亦可控制銀粒子於奈米尺度。
2. 經由控制本發明合成之分散劑對銀粒子之比例，可均勻控制粒子於奈米級，通常小於 100 nm，甚至可達到 10 nm 以下。
3. 相較於習知商業化之銀分散液濃度僅達約 5 wt%，且有沈澱或粒子聚集等缺點，本發明方法製備之奈米銀粒子分散液具有高濃度及高均勻度；在經過低溫乾燥濃縮後，更可得高濃度之銀漿；銀漿又可再度分散成穩定分散液；本發明方法製備之奈米銀粒子因帶親油與親水性質，分散媒介可為水相或其他有機溶劑，如甲醇、乙醇、IPA、丙酮、THF、MEK、甲苯等。
4. 本發明方法製備之奈米銀粒子可與有機高分子摻混，達到奈米尺度之分散，形成導電性或抗菌性較佳之奈米複合材料；有機高分子可為 PI、環氧樹脂、耐綸（Nylon）、聚丙烯（PP）、ABS、聚苯乙烯（PS）等。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為乙醇胺、聚醚胺及環氧樹脂之反應圖

第 2 圖為乙醇胺及苯乙烯/馬來酐共聚物 (SMA) 之反應圖

第 3 圖顯示不同比例之 SMA/MEA 之 UV 吸收率與反應時間的關係

第 4 圖為乙醇胺、聚醚胺及 PMDA 之反應圖

【主要元件符號說明】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98124156

B2F 9/24 (2006.01)

※申請日： 98.7.16

※IPC 分類：

C22B 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法

B2F 17/52 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

C22F 22/43 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明提供一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法，係藉由乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物或苯乙烯/馬來酐共聚物反應生成一聚合性高分子，再使該聚合性高分子與銀離子反應，將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子。聚合性高分子之官能基可與銀螯合，且與水或有機溶劑之媒介更穩定，因此可提高安定性和防止奈米粒子聚集。本發明方法之操作過程簡單、不需有機溶劑，且產生的銀粒子係以奈米尺度均勻分散、於高濃度時穩定不聚集。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method for producing silver nanoparticles by employing ethanolamine. The method of this invention can be easily operated and no organic solvent is required. Ethanolamine first reacts with a mixture of poly(oxyalkylene)-amine/epoxy or copolymers of poly(styrene-co-maleic anhydride) (abbreviated as SMA) to generate polymeric polymers. The polymeric polymers then reduce silver ions to silver atoms which are dispersed in the form of silver nanoparticles. Functional groups of the polymeric polymers can chelate with silver ions and be stably compatible with water or organic solvents, whereby the silver nanoparticles can be stably dispersed without aggregation. and the produced silver nanoparticles.

七、申請專利範圍：

1. 一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法，包括步驟：

(A) 使乙醇胺 (ethanolamine)、聚醚胺 (poly(oxyalkylene)-amine) 及環氧樹脂 (epoxy) 於 100~150°C 反應 5~10 小時，以產生一聚合性高分子，該乙醇胺之通式為 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_{3-z}\text{N}(\text{R})_z$ ， $z=0、1、2$ ， $\text{R}=\text{H}、\text{C}1\sim\text{C}18$ 之烷基或烯基；

(B) 使該聚合性高分子與銀離子於 15~35°C 反應 12~36 小時，將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子 (簡稱 AgNp)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該乙醇胺之 R 為甲基、乙基或環己基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該乙醇胺為單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、(±)-1-胺基-異丙醇、二甘醇胺或 N^1, N^1 -二甲基丙醇-1, 3-二胺。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該聚醚胺為聚醚單胺、聚醚二胺或聚醚三胺。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該環氧樹脂為雙環氧化合物 (diepoxides)。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該環氧樹脂為雙酚 A 的雙環氧甘油醚 (diglycidyl ether of Bisphenol-A) 或 3,4-環氧環己基甲基 3,4-環氧環己基甲酸酯 (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate)。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中環氧樹脂之環氧基與乙醇胺之胺基之莫耳比為 1/3~3/1。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中聚醚胺之胺基與乙醇

胺之胺基之莫耳比為 1/5~5。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中銀離子來源為硝酸銀 (AgNO_3)，且聚合性高分子/ AgNO_3 之重量比為 1:99~99:1。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中步驟(A)之反應溫度為 110~130°C。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中步驟(B)之反應溫度為 20~30°C。

12. 一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法，包括步驟：

(A) 使乙醇胺及苯乙烯 / 馬來酐共聚物 (poly(styrene-co-maleic anhydride) copolymers, SMA) 混合反應合成一聚合性高分子，該乙醇胺之通式為 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_{3-z}\text{N}(\text{R})_z$ ， $z=0、1、2$ ， $\text{R}=\text{H}$ 、C1~C18 之烷基或烯基；反應溫度為 20~30°C 反應，時間為 3~6 小時

(B) 使該聚合性高分子與銀離子於 50~100°C 反應，時間為 5~24 小時將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子。

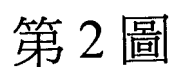
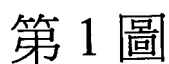
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中該乙醇胺之 R 為甲基、乙基或環己基。

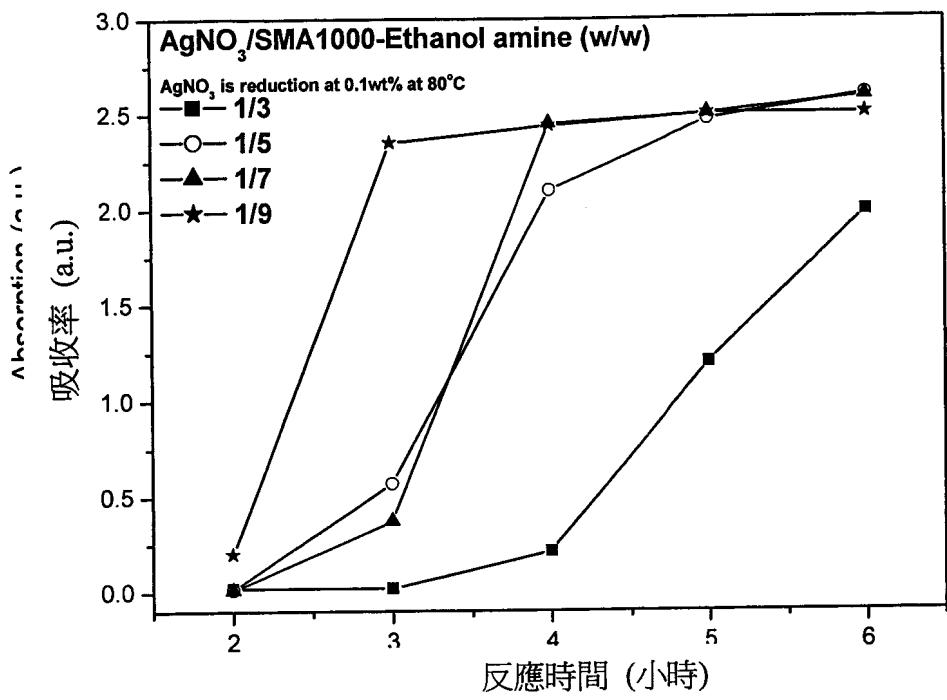
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中該乙醇胺為單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、(±)-1-胺基-異丙醇、二甘醇胺或 N^1, N^1 -二甲基丙醇-1, 3-二胺。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中 SMA 與乙醇胺之胺基之莫耳比為 1/10~2/1。

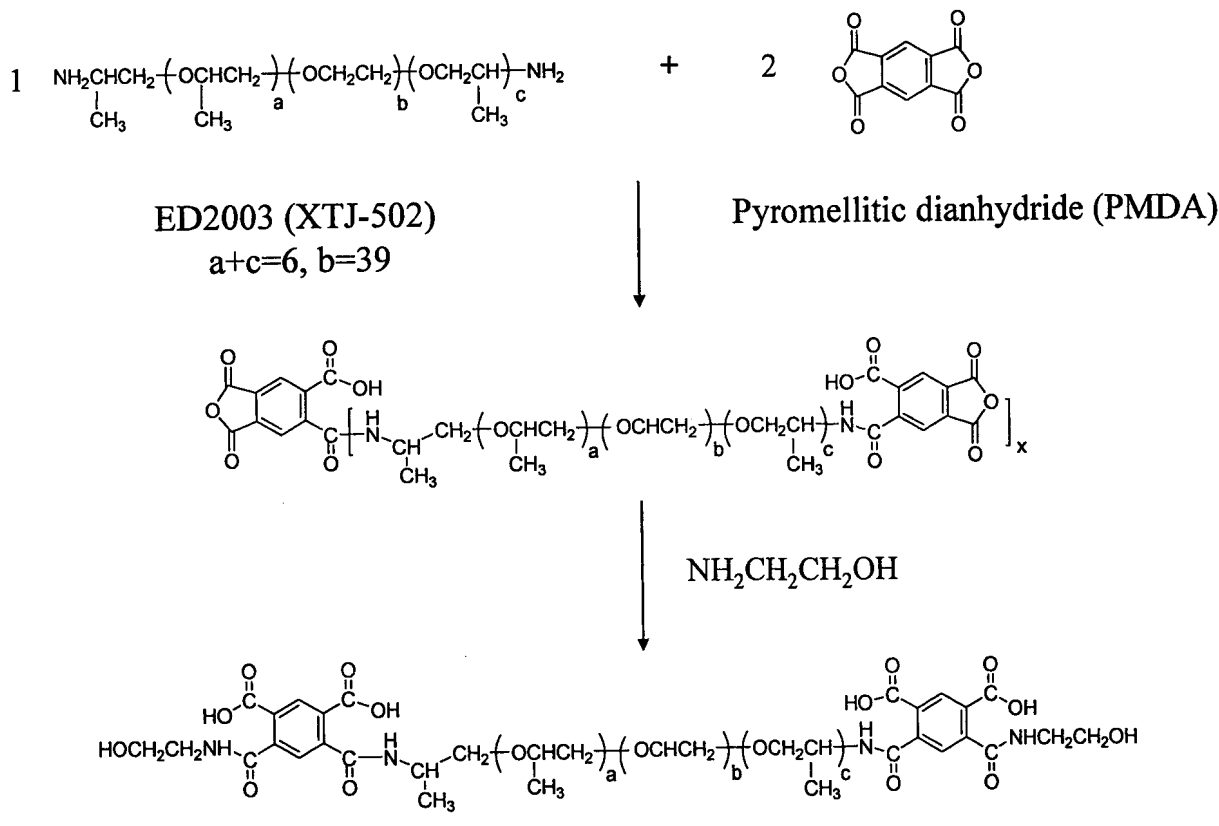
16. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中銀離子來源為硝酸銀 (AgNO_3)，且聚合性高分子/ AgNO_3 之重量比為 1:99~99:1。

17. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中步驟(B)係於 70~90°C 之油浴中反應。





第 3 圖



第 4 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 三 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

78年1月8日 修正
補充

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： B22F 7/4 (2006.01)

※ 申請日： ※IPC 分類： C22B 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) B01F 17/2 (2006.01)

應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法/Method for producing Silver Nanoparticles by employing ethanolamine G06K 8/00 (2006.01)

二、中文發明摘要： G08F 22/48 (2006.01)

本發明提供一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法，係藉由乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物或苯乙烯/馬來酐共聚物反應生成一聚合性高分子，再使該聚合性高分子與銀離子反應，將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子。聚合性高分子之官能基可與銀螯合，且與水或有機溶劑之媒介更穩定，因此可提高安定性和防止奈米粒子聚集。本發明方法之操作過程簡單、不需有機溶劑，且產生的銀粒子係以奈米尺度均勻分散、於高濃度時穩定不聚集。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method for producing silver nanoparticles by employing ethanolamine. The method of this invention can be easily operated and no organic solvent is required. Ethanolamine first reacts with a mixture of poly(oxyalkylene)-amine/epoxy or copolymers of poly(styrene-co-maleic anhydride) (abbreviated as SMA) to generate polymeric polymers. The polymeric polymers then reduce silver ions to silver atoms which are dispersed in the form of silver nanoparticles. Functional groups of the polymeric polymers can chelate with silver ions and be stably compatible with water or organic solvents, whereby the silver nanoparticles can be stably dispersed without aggregation. and the produced silver nanoparticles.

發明專利說明書

78年1月8日 修正
補充

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： B22F 7/4 (2006.01)

※ 申請日： ※IPC 分類： C22B 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) B01F 17/2 (2006.01)

應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法/Method for producing Silver Nanoparticles by employing ethanolamine G06K 8/00 (2006.01)

二、中文發明摘要： G08F 22/48 (2006.01)

本發明提供一種應用乙醇胺以製造奈米銀粒子之方法，係藉由乙醇胺與聚醚胺/環氧樹脂混合物或苯乙烯/馬來酐共聚物反應生成一聚合性高分子，再使該聚合性高分子與銀離子反應，將銀離子還原成銀，並分散形成奈米銀粒子。聚合性高分子之官能基可與銀螯合，且與水或有機溶劑之媒介更穩定，因此可提高安定性和防止奈米粒子聚集。本發明方法之操作過程簡單、不需有機溶劑，且產生的銀粒子係以奈米尺度均勻分散、於高濃度時穩定不聚集。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method for producing silver nanoparticles by employing ethanolamine. The method of this invention can be easily operated and no organic solvent is required. Ethanolamine first reacts with a mixture of poly(oxyalkylene)-amine/epoxy or copolymers of poly(styrene-co-maleic anhydride) (abbreviated as SMA) to generate polymeric polymers. The polymeric polymers then reduce silver ions to silver atoms which are dispersed in the form of silver nanoparticles. Functional groups of the polymeric polymers can chelate with silver ions and be stably compatible with water or organic solvents, whereby the silver nanoparticles can be stably dispersed without aggregation. and the produced silver nanoparticles.