



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 504**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07715909 .3**
96 Fecha de presentación : **06.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1991626**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2008**

54 Título: **Tinta conductora.**

30 Prioridad: **07.03.2006 EP 06075553**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.09.2011

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Overbeek, Gerardus Cornelis;**
Schellekens, Michael Arnoldus Jacobus y
Bückmann, Alfred Jean Paul

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 364 504 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tinta conductora

La invención se refiere a una tinta conductora que comprende al menos un poliuretano portado por disolvente, un material conductor y, opcionalmente, al menos un material curable por radiación; y una antena de identificación por radiofrecuencia preparada a partir de una tinta de este tipo.

Por una tinta conductora se quiere dar a entender una tinta que, cuando está en forma de una película seca, es conductora. La tinta en su estado "húmedo" puede ser conductora o puede no ser conductora. Conductora, tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a eléctricamente conductora. Tintas conductoras de este tipo son adecuadas para diversas técnicas de impresión tales como, por ejemplo, impresión flexográfica, impresión en huecograbado e impresión por chorro de tinta, y se pueden utilizar en un cierto número de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, tintas conductoras para sustratos de embalaje flexibles tales como papel, cartón y plástico para aplicaciones tanto de impresión en superficie como de laminación. Tintas conductoras de este tipo se pueden utilizar para la preparación de componentes electrónicos impresos, por ejemplo antenas para dispositivos de identificación por radiofrecuencia (RFID – por sus siglas en inglés) tales como marcas y etiquetas. En general, las etiquetas RFID están fijadas adhesivamente a una superficie, mientras que las marcas están afianzadas por otros medios tales como sujetadores de plástico o cordel. Los dispositivos RFID utilizan circuitos electrónicos impresos para almacenar la información sobre un producto al que están fijados. El dispositivo RFID incluye, típicamente, un chip semiconductor que contiene la información y una o más antenas impresas. A la información en el dispositivo RFID se puede acceder utilizando radiofrecuencia para generar una corriente a través del chip central.

Típicamente, métodos tradicionales para producir componentes electrónicos tales como antenas RFID y placas de circuito impreso son procesos sustractivos de múltiples etapas que implican el grabado al agua fuerte o la estampación de láminas de cobre. Componentes electrónicos impresos, preparados a través de procesos de impresión aditivos, ofrecen muchas ventajas económicas y medioambientales en comparación con estos métodos sustractivos tradicionales. Con un mercado creciente de componentes electrónicos impresos tales como dispositivos RFID impresos de bajo coste, existe la necesidad de tintas que sean conductoras tras la aplicación y que puedan ser aplicadas a través de procesos de impresión convenientes tales como impresión flexográfica, en huecograbado y por chorro de tinta sobre una amplia gama de sustratos. En tecnologías de película gruesa tradicionales, tintas conocidas en la técnica que comprenden un aglutinante y un material conductor son, típicamente, pastas que se aplican a través de impresión por serigrafía, después de lo cual el aglutinante se retira generalmente después de la aplicación para potenciar la conductividad. La separación del aglutinante se consigue habitualmente a través de un curado a muy alta temperatura (típicamente bastante por encima de 650°C), que es un proceso laborioso y costoso y que elimina la posibilidad de utilizar sustratos de bajo coste, sensibles a la temperatura, tales como papel y láminas de plástico. Alternativamente, disoluciones de metales reactivas se pueden aplicar y curar esencialmente sin material aglutinante a temperaturas reducidas (típicamente de 150 a 300°C), lo que resulta en una buena conductividad, pero en propiedades finales de la película deficientes. Sin embargo, los autores de la invención han encontrado que la presencia de un material aglutinante es importante para la protección del material conductor con el fin de evitar un daño químico o mecánico indeseado al material conductor, que puede resultar en una pérdida de conductividad. También, han encontrado que se necesita un material aglutinante adecuado con el fin de obtener una buena flexibilidad de la película resultante, así como resistencia a la abrasión, y para obtener una buena adherencia de la capa conductora al sustrato.

Además, existe un aumento en la demanda de impresión de alta velocidad de línea, especialmente a velocidades de línea mayores que 200 m/min o incluso mayores que 300 m/min. Sin embargo, a velocidades de línea de este tipo pueden surgir problemas de capacidad de impresión tales como la formación de hilos finos de tinta para la impresión flexográfica, y puede aparecer un engrase para los procesos de impresión de huecograbado. Una causa de problemas de este tipo es la limitada resolubilidad, también denominada redispersabilidad, de los aglutinantes utilizados en las tintas en los disolventes típicos utilizados en estas aplicaciones. La resolubilidad es una propiedad bien conocida de la industria de la impresión, en la que un polímero seco o secante, obtenido a partir de una composición polimérica acuosa o basada en disolvente, es redispersable o redisoluble en esa misma composición cuando esta última se aplica. La resolubilidad se define con mayor detalle más abajo. La resolubilidad es de gran importancia en el proceso de impresión, que implica generalmente aplicar la formulación de tinta mediante diversos cilindros (de clichés lisos, grabados o flexo); éstos pueden quedar bloqueados con polímero mediante la evaporación del medio líquido (disolvente y/o agua), y/o la formulación de la tinta puede secarse sobre la superficie del rodillo (p. ej. durante una breve parada del proceso por uno u otro motivo) y esto crearía, obviamente, problemas cuando se vuelve a iniciar el proceso si el polímero no fuese resoluble.

A pesar de que se puede hacer uso de disolventes tales como cetonas o disolventes con una velocidad de evaporación más baja para resolver algunos de los problemas, estos disolventes tienen otras cuestiones inherentes tales como cuestiones de seguridad y medioambientales así como que se secan lentamente, lo cual puede resultar

en que el disolvente migre hacia el material empaquetado. Por lo tanto, es útil el uso de disolventes con una velocidad de evaporación más rápida, a pesar de que si es demasiado rápida, entonces pueden producirse también fallos en la capacidad de impresión.

5 Existen también inquietudes con la adición de cloro durante la incineración de dispositivos de embalaje o de RFID impresos con tintas basadas en poli(cloruro de vinilo), y las tintas basadas en polivinil-butiral están asociadas con dificultades de impresión.

10 Un método para superar este tipo de problemas consiste en utilizar una combinación de aglutinantes, en que los aglutinantes se pueden elegir de modo que se adapten a películas particulares. Sin embargo, una desventaja con una estrategia de este tipo es que se necesita preparar y almacenar un gran número de aglutinantes para todos los distintos tipos de tintas que se pueden aplicar a las películas del estratificado. Adicionalmente, si las diversas tintas no son compatibles una con otra, entonces se requeriría para cada cambio una amplia limpieza del equipo de impresión.

15 El documento WO 04/069941 describe una composición conductora que comprende una escama de metal y un aditivo fomentador de la adherencia. El documento WO 03/068874 describe una tinta conductora adecuada para producir estructuras conductoras impresas tales como antenas RFID. Ninguno de los dos documentos enseña el uso de un poliuretano portado por disolvente. El documento WO 02/076724 describe películas eléctricamente conductoras que contienen nanotubos.

20 El documento US 2004/0149959 describe un método para producir escamas de un material conductor a partir de agentes de liberación oligómeros y un precursor del material conductor que puede luego ser dispersado en un aglutinante para formar una tinta conductora.

El documento US 4.443.495 describe una composición de tinta conductora térmicamente curable, que comprende un miembro etilénicamente insaturado.

Los documentos US 4.088.801 y US 3.968.056 describen una tinta curable por radiación, adecuada para producir placas de circuitos impresos.

25 Una desventaja de algunos aglutinantes de la técnica anterior es que a menudo siguen requiriendo combinarse con varios otros aglutinantes, especialmente aglutinantes duros, para adquirir un buen equilibrio de propiedades tales como, por ejemplo, adherencia, resistencia al bloqueo, flexibilidad, retención del disolvente, resistencias químicas y resistencia a la esterilización.

30 Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado que es posible preparar tintas conductoras que comprendan aglutinantes de poliuretano que superen muchas de las desventajas de los sistemas de la técnica anterior con un sistema de poliuretano basado en disolvente, que es adecuado en calidad de una tinta para procesos de impresión flexográficos, de huecograbado y por chorro de tinta en una amplia gama de sustratos utilizados en RFIDs y en estratificados de película de embalaje flexibles, y que son adecuados para la estratificación por extrusión.

35 La combinación del aglutinante de poliuretano y el material conductor proporciona un compromiso entre buenas propiedades de impresión y una buena conductividad final, pero sin tener que utilizar un curado a alta temperatura (que permite el uso de sustratos tales como papel y láminas de plástico). También se pueden obtener buenas propiedades de la película tales como, por ejemplo, adherencia, flexibilidad y resistencias químicas. Se encontró que la adición opcional de un material curable por radiación proporciona una mejora adicional en las propiedades de la película. Un beneficio adicional puede ser una mejora en las capacidades de impresión a alta velocidad.

40 Además, en comparación con tintas en solución acuosa, que generalmente requieren el uso de un aglutinante o material de estabilización más hidrófilo, es decir compatible con el agua, los poliuretanos basados en disolvente, opcionalmente en combinación con materiales curables por radiación, pueden tener resistencias químicas mucho mejores y ser más eficaces en la retención del material conductor, que puede ser de importancia para aplicaciones de embalaje de alimentos.

45 De acuerdo con la invención se proporciona una tinta conductora, que comprende:

- (a) 10 a 75% en peso de al menos un disolvente que comprende $\leq 20\%$ en peso de agua;
- (b) 0 a 50% en peso de al menos un material curable por radiación que tiene un Mn en el intervalo de 50 a 10.000 g/mol;
- (c) 5 a 70% en peso de al menos un poliuretano:
 - 50 (i) que tiene un Mw en el intervalo de 4.000 a 70.000 g/mol;

(ii) que tiene de 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;

(iii) que tiene un contenido en grupos isocianato libres $< 0,5\%$ en peso;

(d) 20 a 85% en peso de un material conductor y

5 en donde (a), (b), (c) y (d) suman hasta el 100%.

Si está presente (b), entonces preferiblemente la relación de (b) a (c) está en el intervalo de 9/91 a 40/60 y, lo más preferiblemente, de 14/86 a 35/65.

Preferiblemente, "curable por radiación" incluye curable por UV y curable por haces de electrones, lo más preferiblemente "curable por radiación" es curable por UV.

10 En comparación con tintas de laminación que se basan en un aglutinante de poliuretano portado por un disolvente de elevado Mw, la presente invención ofrece una velocidad de secado mejorada debido a un mayor contenido en sólidos alcanzable y a la combinación de un curado por radiación y un secado térmico que puede tener como resultado la posibilidad de mayores velocidades de línea.

15 Preferiblemente, la tinta conductora de la invención comprende 15 a 60% en peso y, lo más preferiblemente, 20 a 50% en peso de disolvente (a).

Preferiblemente, el disolvente (a) comprende $\geq 75\%$ en peso, preferiblemente $\geq 90\%$ en peso, lo más preferiblemente $\geq 98\%$ en peso y, en especial, 100% en peso de al menos un disolvente de rápida evaporación. Disolventes de rápida evaporación son disolventes que tienen una velocidad de evaporación de $\geq 1,0$, más preferiblemente $\geq 1,4$ y, lo más preferiblemente, $\geq 1,6$. Los valores para las velocidades de evaporación fueron publicados por Texaco Chemical Company en un boletín Solvent Data: Solvent Properties (1990). (Los valores indicados se refieren a la velocidad de evaporación (ER – siglas en inglés) de acetato de butilo, que se define como 1,00). La determinación de las velocidades de evaporación de los disolventes que no están listados en el boletín de Texaco es como se describe en la norma ASTM D3539. Disolventes de rápida evaporación son particularmente útiles en los casos en los que se requieran cortos tiempos de secado, especialmente cuando se imprime sobre sustratos hidrófobos y no absorbentes, por ejemplo plásticos, metal y vidrio.

20

25

El disolvente (a) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alcoholes (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol, ciclohexanol); ésteres (tales como acetato de vinilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo); disolventes aromáticos (tal como tolueno); disolventes de cetona (tales como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, ciclohexanona, diacetona-alcohol); hidrocarburos alifáticos; hidrocarburos clorados (tales como CH_2Cl_2); éteres (tales como dietil-éter, tetrahidrofurano); y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 85% en peso y, en especial, más del 98% en peso del disolvente (a) comprende un disolvente seleccionado del grupo que consiste en etanol, isopropanol, acetato de etilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente (a) comprende $\leq 10\%$ en peso de agua, más preferiblemente $\leq 6\%$ en peso y, lo más preferiblemente $\leq 1\%$ en peso de agua.

30

35 El material curable por radiación de la composición de la invención puede comprender uno o más de un material curable por radiación.

Preferiblemente, el material curable por radiación (b) tiene un Mn en el intervalo de 220 a 7.000, más preferiblemente de 400 a 6.000, lo más preferiblemente de 500 a 5.200 y, en especial, de 550 a 3.500 g/mol.

40 Cuando se miden el Mn (peso molecular medio numérico) y Mw (peso molecular medio ponderal) en esta memoria, esta medición se hace mediante cromatografía de penetración en gel (GPC – siglas en inglés) utilizando THF en calidad de disolvente y patrones de poliestireno, es decir, g/mol basado en patrones de poliestireno.

Preferiblemente, el material curable por radiación se cura con un mecanismo de radicales. El material curable por radiación, cuando es curado mediante un mecanismo de radicales, también se puede iniciar con un iniciador térmico en lugar de un fotoiniciador, o con ambos. Al uso de un iniciador térmico se le alude habitualmente como curado térmico.

45

El material curable por radiación puede comprender una amplia diversidad de materiales monofuncionales o multifuncionales. Preferiblemente, el material curable por radiación tiene uno, preferiblemente dos o más enlaces etilénicamente insaturados y polimerizables que son capaces de sufrir polimerización. Preferiblemente, el material curable por radiación tiene una funcionalidad acrilato media en el intervalo de 1 a 6, más preferiblemente de 2 a 6 y, lo más preferiblemente, de 2 a 5.

50

Ejemplos típicos de materiales de este tipo incluyen, pero no se limitan a (met)acrilatos epoxídicos; (met)acrilatos de

poliéster; (met)acrilatos de uretano; (met)acrilatos de silicio; compuestos acrílicos acrilados; monómeros de (met)acrilato mono- y multi-funcionales; aductos de amina-(met)acrilato.

En el intervalo más bajo de pesos moleculares del material curable por radiación, éste comprende, preferiblemente, uno o más monómeros de (met)acrilato monofuncionales o multifuncionales, o aductos de amina-(met)acrilato.

- 5 Ejemplos de material curable por radiación monofuncional son: acrilato de fenoxietileno (PEA), (met)acrilato de isobornilo (IBOA e IBOMA), acrilato de iso-octilo (IOA), acrilato de octilo y decilo, acrilato de isodecilo (IDA), acrilato de nonilfenol (NPEA) (etoxilado), acrilato de etoxietoxietilo (EEEE), (met)acrilato de diclopentiloxietilo (DCPEA y DCPEMA), (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA y THFMA), acrilato de beta-carboxietilo (BCEA). ácido acrílico, (met)acrilato de caprolactona, (met)acrilato alcoxilado, (met)acrilato de glicerol, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilcaprolactama, estireno, dimetilacrilamida y monómeros de silano. Monómeros de (met)acrilato multifuncionales son, por ejemplo, ésteres del ácido (met)acrílico de alcoholes di- y tri-hidroxilados (p. ej. polietilenglicol, polipropilenglicol, dioles alifáticos, neopentilglicol, bisfenol A etoxilado, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol, di-trimetilolpropano, poliésteres hidroxilo- funcionales, dipentaeritritol y los análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona de todos los anteriores). Preferiblemente, materiales multifuncionales de este tipo son (met)acrilatos sustituidos y no sustituidos. Ejemplos preferidos son: di(met)acrilato de neopentilglicol (NPGDA) (alcoxilado), tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPTA y TMPTMA) (alcoxilado), tri(met)acrilato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol (PETA) (alcoxilado), di(met)acrilato de 1,4-butanodiol (BDDA y BDDMA), di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA y HDDMA), di(met)acrilato de 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-2,2-dimetil-3-hidroxipropionato, di(met)acrilato de trietilenglicol (TEGDA y TEGDMA), di(met)acrilato de tripropilenglicol (TPGDA y TPGDMA), triacrilato del propoxilato de glicerol (GPTA), diacrilato de bisfenol A alcoxilado, di(met)acrilato de polietilenglicol (PEGDA y PEGDMA), pentaacrilato de dipentaeritritol (DPEPA), y similares.

- Aductos de amina-(met)acrilato son los productos preparados por la “adición de tipo Michael” parcial de aminas primarias y secundarias a la insaturación etilénica, es decir el doble enlace de compuestos con contenido en (met)acrilato. Son de particular interés aquí los monómeros de (met)acrilato multifuncionales según se mencionan más abajo. Ejemplos de aductos de amina-acrilato son triacrilato de trimetilolpropano modificado con dietilamina y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado modificado con etanolamina.

- (Met)acrilatos epoxídicos son productos formados por la reacción de ácido (met)acrílico con un componente funcional epoxídico (glicídico), p. ej. resinas epoxídicas con contenido en componentes alifáticos y aromáticos, aceites epoxilados, polímeros acrílicos y polímeros injertados acrílicos, en los que el componente acrílico contiene grupos epoxi colgantes. Algo del ácido (met)acrílico puede estar reemplazado por otros ácidos, tanto de forma etilénicamente insaturada como saturada, con el fin de impartir propiedades específicas, p. ej. ácidos alifáticos, ácidos grasos y ácidos aromáticos. Alternativamente, estos productos se pueden preparar mediante la reacción de un componente funcional de ácido carboxílico (p. ej. poliésteres y polímeros acrílicos) con un segundo componente que contiene tanto grupos epoxi como insaturación etilénica, p. ej. (met)acrilato de glicidilo.

- (Met)acrilatos de uretano son los productos formados por la reacción de un componente con contenido en isocianato con un componente con contenido en hidroxilo. Al menos uno de estos componentes debe contener insaturaciones etilénicas. Ejemplos de componentes funcionales de isocianato son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, polímeros acrílicos funcionales de isocianato y poliuretanos, productos de reacción de componentes funcionales de hidroxilo (p. ej. polietilenglicol, polipropilenglicol y alcoholes di-, tri- y etc-hidroxi-alifáticos (p. ej. glicerol y trimetilolpropano) y sus análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona) con di-, tri- y poliisocianatos (p. ej. diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tolueno). Ejemplos de componentes etilénicamente insaturados con contenido en hidroxilo son (met)acrilato de hidroxietilo y sus análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona, así como poliéster-poliolios (met)acrilados y poliéter-poliolios (met)acrilados.

- Preferiblemente, el material curable por radiación (b) se selecciona del grupo que consiste en epoxiacrilato de bisfenol A, acrilato de bisfenol A modificado con ácidos grasos, (met)acrilato epoxídico alifático, (met)acrilato de aceite modificado con epoxi, (met)acrilato de poliéster, (met)acrilato de uretano, componente acrílico acrilado, acrilato de silicona, IBOA, IBOMA, PEA, TMPTA, TMPTA alcoxilado, TMPTMA, HDDA, HDDA alcoxilado, HDDMA, TPGDA, PETA, PETA alcoxilado, y sus mezclas. Todos estos son materiales curables por UV.

- Preferiblemente, la tinta conductora de la invención comprende 1 a 50% en peso, más preferiblemente 1 a 40% en peso y, lo más preferiblemente, 2 a 30% en peso de material curable por radiación (b).

Preferiblemente, la viscosidad del material curable por radiación (b) es ≤ 200 Pa.s, más preferiblemente ≤ 100 Pa.s y, lo más preferiblemente, ≤ 50 Pa.s a 25°C.

El poliuretano (c) puede comprender uno o más de un poliuretano.

Preferiblemente, el Mw del poliuretano (c) está en el intervalo de 5.000 a 65.000 y, más preferiblemente, de 6.000 a 55.000 g/mol.

Preferiblemente, la tinta conductora de la invención comprende 5 a 50% en peso y, más preferiblemente, 5 a 40% en peso de poliuretano (c).

- 5 Por motivos de claridad, se prefiere que el poliuretano (c) no sea curable por radiación, a pesar de que puede ser posible para algunos de los poliuretanos de elevado Mw tener un grado de dobles enlaces C=C que pueden ser curables.

Preferiblemente, cualquier poliuretano (c) con un peso molecular medio ponderal (Mw) en el intervalo de 4.000 a 30.000 g/mol está esencialmente exento de dobles enlaces C=C.

- 10 Preferiblemente, cualquier poliuretano (c) con un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de 1.000 a 10.000 g/mol está esencialmente exento de dobles enlaces C=C. Por "esencialmente exento" se quiere dar a entender 0 a 0,1 mol de dobles enlaces C=C por cada 100 g de poliuretano.

- 15 Preferiblemente, el PDi del poliuretano (c) está en el intervalo de 1,3 a 10, más preferiblemente de 1,3 a 6 y, en especial de 1,6 a 3,0. El índice de polidispersidad (PDi) se define como el peso molecular medio ponderal (Mw) dividido por el peso molecular medio numérico (Mn).

En una realización de la invención, el poliuretano (c) tiene un Mp en el intervalo de 10.000 a 35.000 g/mol, más preferiblemente, el Mp está en el intervalo de 13.000 a 32.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 17.000 a 31.000 g/mol y, en especial, en el intervalo de 19.000 a 30.000 g/mol.

- 20 El Mp es el peso molecular con la señal más elevada (es decir el ápice del pico) en un cromatograma que resulta de medir el peso molecular utilizando GPC con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente. Valores de Mp se comentan en Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, W.W. Yau, J. K. Kirkland y D. D. Bly, John Wiley & Sons, EE.UU. 1997.

- 25 El poliuretano (c) de la composición de la invención tiene preferiblemente una viscosidad ≤ 18 Pa.s, más preferiblemente ≤ 12 Pa.s y, lo más preferiblemente, ≤ 6 Pa.s a cualquier contenido en sólidos en el intervalo de 20 a 60% en peso, en un disolvente que comprende $\geq 70\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 90\%$ en peso y, lo más preferiblemente, 100% en peso de al menos un disolvente que tiene un peso molecular ≤ 105 g/mol. Todas las viscosidades se miden de acuerdo con la norma ISO 2555-1989 a 25°C. Disolventes preferidos utilizados para medir la viscosidad del poliuretano (c) incluyen etanol, isopropanol, n-propanol, acetato de etilo, acetato de propilo y/o mezclas de los mismos.

- 30 El poliuretano (c) se obtiene preferiblemente mediante la reacción de componentes que comprenden:

- (i) 5 a 50% en peso de al menos un poliisocianato;
- (ii) 0 a 20% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato que tiene un Mw en el intervalo de 50 a 200 g/mol;
- 35 (iii) 0 a 90% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato que tiene un Mw en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol;
- (iv) 0 a 95% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato no comprendido por (ii) o (iii);
- (v) 0 a 40% en peso de al menos un componente extendedor de la cadena y/o terminador de la cadena no comprendido por (i), (ii), (iii) o (iv);

en que (i), (ii), (iii), (iv) y (v) suman hasta el 100%;

- 40 en presencia de un disolvente;

en que los componentes comprenden 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos.

El componente de poliisocianato (i) puede ser un poliisocianato alifático, un poliisocianato aromático o mezclas de los mismos.

- 45 La expresión poliisocianato aromático (por motivos de claridad) pretende dar a entender compuestos en los que todos los grupos isocianato están directamente unidos a un grupo aromático, independientemente de que estén también presentes grupos alifáticos. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen, pero no se limitan

5 a diisocianato de p-xileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4'-metileno bis(isocianato de fenilo), polimetileno-poliisocianatos de polifenilo, 2,4'-metileno bis(isocianato de fenilo) y diisocianato de 1,5-naftileno. Isocianatos aromáticos preferidos incluyen 2,4'-metileno bis(isocianato de fenilo) y 4,4'-metileno bis(isocianato de fenilo). Poliisocianatos aromáticos proporcionan resistencia a los productos químicos y dureza, a pesar de que puede amarillear tras exposición a la luz UV.

La expresión poliisocianato alifático (por motivos de claridad) pretende dar a entender compuestos en los que todos los grupos isocianato están directamente unidos a grupos alifáticos o cicloalifáticos, independientemente de que estén también presentes grupos aromáticos.

10 Ejemplos incluyen, pero no se limitan a diisocianato de etileno, diisocianato de para-tetra-metilxileno (p-TMXDI), diisocianato de meta-tetra-metilxileno (m-TMXDI), diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofoforona (IPDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano. Los poliisocianatos alifáticos mejoran la estabilidad hidrolítica, resisten la degradación por UV y no amarillean. Isocianatos alifáticos preferidos incluyen diisocianato de isofoforona, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano y diisocianato 1,6-hexametileno.

15 Preferiblemente, al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 85% en peso y, lo más preferiblemente, al menos el 95% en peso del componente poliisocianato (i) tiene dos grupos isocianato.

Poliisocianatos aromáticos o alifáticos que han sido modificados mediante la introducción, por ejemplo, de residuos uretano, alofanato, urea, biuret, uretonimina y uretdiona o isocianurato pueden utilizarse para el componente (i).

Preferiblemente, el poliuretano (c) comprende 4 a 30% en peso y, más preferiblemente, 10 a 20% en peso de componente (i).

20 Los componentes (ii) a (iv) reactivos de isocianato consistirán normalmente en un componente que porta grupos reactivos de isocianato que también pueden portar otros grupos reactivos tales como grupos dispersantes en agua iónicos (aniónicos y catiónicos) y no iónicos. Grupos reactivos de isocianato incluyen grupos tales como

-OH, -SH, -NH-, -NH₂ y -CHR¹-COOH, en que R¹ puede ser H, alquilo (más preferiblemente alquilo C₁ a C₈).

25 Ejemplos de componente (ii) incluyen, pero no se limitan a 1,4-ciclohexildimetanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, furano-dimetanol, ciclohexano-dimetanol, glicerol, trimetilolpropano, ácido dimetilol-propanoico (DMPA) y ácido dimetilol-butanoico (DMBA). DMPA Y DMBA son ejemplos de componentes reactivos de isocianato (ii) que portan grupos dispersantes en agua aniónicos o potencialmente aniónicos.

30 Preferiblemente, el componente (ii) tiene una media de 1,8 a 2,5 grupos reactivos de isocianato y, más preferiblemente, el componente (ii) tiene dos grupos hidroxí-funcionales.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del componente (ii) está en el intervalo de 62 a 200 g/mol y, más preferiblemente, de 84 a 200 g/mol.

Preferiblemente, el poliuretano (c) comprende 0 a 5% en peso y, más preferiblemente, 0 a 3% en peso de componente (ii).

35 Ejemplos de los componentes (iii) y (iv) incluyen, pero no se limitan a polioles tales como polipropilenglicoles, copolímeros de poli(óxido de propileno/óxido de etileno), politetrahidrofurano, polibutadieno, polibutadieno hidrogenado, polisiloxano, poliésteres poliamida, compuestos de polioxietileno reactivos de isocianato, poliésteres, poliéteres, policaprolactona, politioéteres, policarbonato, poliéter-carbonatos, poliactal y polioles de poliolefina. Generalmente, los poliéster-polioles proporcionan una buena resistencia a la intemperie, una buena adherencia, una resistencia química y dureza mejoradas; los poliéter-polioles proporcionan una buena flexibilidad y elasticidad; los polioles de caprolactona proporcionan una resistencia a la intemperie mejorada y una mejor resistencia térmica que los poliéter-polioles y una mejor resistencia al agua que los adipato poliéster-polioles.

40

Poliéster-amidas se pueden obtener mediante la inclusión de amino-alcoholes tales como etanolamina en mezclas de poliesterificación. Se pueden utilizar poliésteres que incorporan grupos carboxi, por ejemplo poliésteres en los que se utilizan DMPA y/o DMBA durante la síntesis.

45

Poliéter-polioles que se pueden utilizar incluyen productos obtenidos mediante la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano, o mediante la adición de uno o más de dichos óxidos a iniciadores polifuncionales, por ejemplo agua, metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexano-dimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o bisfenol A. Poliéter-polioles especialmente útiles incluyen polioxipropilén-dioles y -trioles, poli(oxietilén-oxipropilén)-dioles y -trioles, obtenidos mediante la adición simultánea o secuencial de óxidos de etileno y propileno a iniciadores apropiados y politetrametilén-éter-glicoles,

50

obtenidos mediante la polimerización de tetrahidrofurano. Son particularmente preferidos polipropilén-glicoles.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del componente (iii) está en el intervalo de 500 a 11.000 g/mol, más preferiblemente de 600 a 6.000 g/mol y, en especial, de 700 a 5.000 g/mol.

5 Los componentes (iii) y (iv) también pueden incluir grupos reticulantes. Grupos reticulantes son bien conocidos en la técnica e incluyen grupos que se reticulan a la temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) o a temperaturas elevadas de 185°C , preferiblemente de hasta 160°C , mediante un cierto número de mecanismos que incluyen, pero no se limitan a reticulación con bases de Schiff (por ejemplo la reacción de grupos carbonilo-funcionales con amina reactiva de carbonilo y/o grupos hidrazina-funcionales), reticulación con silano (por ejemplo la reacción de grupos alcoxisilano en presencia de agua), reticulación de amino-resina, grupos epoxídicos que se reticulan con grupos funcionales epoxi-reactivos tales como poliaminas primarias y/o secundarias, hidrazidas, dicianamidas y ácidos policarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido adípico y ácido isoftálico, o curado con isocianato, en que poliuretanos hidroxilo o amina (primaria o secundaria)-funcionales se combinan con poliisocianatos. Habitualmente, los poliisocianatos se añaden poco antes de la aplicación. El más preferido es la reticulación con isocianatos, cuando la reticulación se produce durante el proceso de aplicación.

15 Preferiblemente, el poliuretano (c) comprende 20 a 90% en peso y, más, preferiblemente, 60 a 90% en peso y, en especial, 70 a 90% en peso de componente (iii).

Preferiblemente, el poliuretano (c) comprende 0 a 6% en peso y, más, preferiblemente, 0 a 3% en peso y, lo más preferiblemente, 0% en peso de componente (iv).

20 Preferiblemente, el poliuretano (c) comprende 0 a 5% en peso y, más, preferiblemente, 0 a 3% en peso y, en especial, 0 a 1,5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos. Esto incluye los componentes (ii), (iii), (iv) y (v).

El componente (v) es un componente extendedor de la cadena y/o terminador de la cadena.

25 Ejemplos de compuestos terminadores de la cadena incluyen mono-alcoholes, amino-alcoholes, aminas primarias o secundarias e hidrazinas mono-funcionales como son bien conocidos en la técnica. Compuestos reactivos de isocianato di- o poli-funcionales pueden utilizarse como un compuesto terminador de la cadena si solamente un grupo reactivo de isocianato reacciona bajo las condiciones dadas. Ejemplos de compuestos difuncionales de este tipo incluyen mono-etanol-amina. El compuesto terminador de la cadena también puede ser un isocianato mono-funcional.

30 Ejemplos de compuestos extendedores de la cadena incluyen amino-alcoholes, diaminas o poliaminas primarias o secundarias tales como etilendiamina, propilendiamina y aminas cíclicas tales como isoforona-diamina y 4,4'-ciclohexilmetano-diamina; hidrazina e hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos tales como dihidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido isoftálico, hidrazidas preparadas al hacer reaccionar lactonas con hidrazina, bis-semi-carbazida y ésteres bis-hidrazida-carbónicos de glicoles; azinas tales como acetona-azina y/o mezclas de las mismas. Otra clase adecuada de compuestos extendedores de la cadena son los denominados compuestos "Jeffamine" con una funcionalidad de 2 ó 3 (disponibles de Huntsman). Estos son di- o tri-aminas basadas en PPO o PEO, por ejemplo "Jeffamine" T403 y "Jeffamine" D-400. En una realización especial en que el prepolímero tiene grupos funcionales reactivos de isocianato (tales como grupos hidroxilo), un compuesto extendedor de la cadena también puede ser un isocianato difuncional.

40 Preferiblemente, el poliuretano (c) comprende 0,2 a 40% en peso, más preferiblemente 0,7 a 25% en peso, en especial 1 a 10% en peso y, lo más especialmente, 3 a 6% en peso de componente (v).

45 El poliuretano (c) de la composición de la invención se puede preparar convencionalmente haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato orgánico (componente (i)) con los compuestos reactivos de isocianato (componentes (ii), (iii) y (iv)) en condiciones esencialmente anhidras, a una temperatura entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 130°C , más preferiblemente a aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 85°C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos de isocianato se haya sustancialmente completado para formar un prepolímero terminado en isocianato; preferiblemente, los reaccionantes para el prepolímero se utilizan generalmente en proporciones que corresponden a una relación de grupos isocianato a grupos reactivos de isocianato de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 2:1, más preferiblemente de aproximadamente 1,3:1 a 2,0:1 y, lo más preferiblemente, de 1,45:1 a 2:1. Si se desea, se pueden utilizar catalizadores tales como dilaurato de dibutylestano y octoato estannoso, catalizadores basados en zirconio o titanio, para ayudar a la formación de poliuretano. Opcionalmente, no se añade catalizador. Preferiblemente, no se añade catalizador basado en estaño. El catalizador, si se utiliza, se puede añadir inmediatamente a una mezcla de componentes (i) a (iv) o se puede dejar que la mezcla de componentes (i) a (iv) reaccione durante un período de tiempo antes de la adición de un

catalizador.

5 La reacción se lleva a cabo habitualmente en presencia de un disolvente orgánico para controlar la viscosidad. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona y otros disolventes bien conocidos en la técnica. Sin embargo, se prefiere que disolventes que contienen funcionalidad hidroxilo tales como etanol o isopropanol no sean utilizados durante las fases tempranas de la síntesis de poliuretano, ya que pueden tener un efecto perjudicial sobre el aumento del peso molecular.

Durante la extensión de la cadena se pueden utilizar estos disolventes, ya que la reacción de (di)aminas con grupos isocianato es significativamente más rápida que la reacción de grupos isocianato con grupos hidroxilo.

10 Si se forma un prepolímero terminado en isocianato, éste se hace luego reaccionar con un componente (v) extendedor de la cadena y/o terminador de la cadena. Preferiblemente, los reaccionantes se utilizan en proporciones de modo que todos los grupos isocianato reaccionen de manera que el poliuretano (c) resultante tenga un contenido en grupos isocianato libres $\leq 0,5\%$ en peso, lo más preferiblemente $\leq 0,01\%$ en peso y, en especial sea tan bajo que el contenido en grupos isocianato no sea ya detectable utilizando métodos bien conocidos en la técnica.

15 Alternativamente, se puede formar un prepolímero terminado en hidroxilo que luego se hace reaccionar con un componente extendedor de la cadena y/o terminador de la cadena (v).

La reacción entre los componentes se puede llevar a cabo en cualquier orden.

20 El material conductor (d) puede ser cualquiera conocido en la técnica y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en materiales en partículas conductores, materiales en escamas conductores, materiales en forma de aguja conductores, fibras conductoras, nanotubos conductores y mezclas de los mismos.

25 El material conductor (d) puede incluir materiales muy conductores tales como metales, aleaciones de metales y composiciones revestidas con metales, y/o materiales conductores inferiores tales como carbono conductor y óxidos de metales conductores. Para aplicaciones que requieren una elevada conductividad tales como dispositivos RFID retrodifundidos, el material conductor se selecciona preferiblemente de metales conductores tales como plata, cobre y níquel, y/o materiales revestidos con un metal conductor tal como plata, cobre y níquel. Para aplicaciones que no requieren una elevada conductividad tales como dispositivos RFID capacitivos, el material conductor se selecciona preferiblemente de negro de carbono, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono u óxidos de metales conductores tales como óxido de antimonio y estaño y óxido de indio y estaño y otros materiales, específicamente pigmentos o materiales de carga a modo de partículas o de escamas, revestidos con óxido de antimonio y estaño y/u

30 óxido de indio y estaño.

35 Preferiblemente, el material conductor (d) se selecciona de materiales en partículas de plata, materiales en escamas de plata, materiales en partículas de cobre, materiales en escamas de cobre, materiales en partículas revestidos con plata, materiales similares a escamas revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos. También se puede utilizar cobre para revestir materiales en partículas, materiales en escamas, fibras y nanotubos.

40 Preferiblemente, el material conductor (d) es plata o un material revestido con plata. La plata tiene la conductividad más elevada entre los metales conductores tales como plata, cobre, oro, aluminio y níquel. Además, la plata sigue siendo conductora cuando se oxida, mientras que el cobre no lo es. Componentes electrónicos impresos tales como antenas RFID impresas a partir de tintas basadas en plata mostrarán, por lo tanto, un nivel más estable de conductividad y un nivel de comportamiento a lo largo del tiempo a medida que el metal se oxida tras exposición a la humedad y oxígeno del aire, mientras que no lo harán los impresos a partir de tintas basadas en cobre.

Materiales revestidos con plata tales como cobre, níquel o vidrio revestido con plata, son de especial interés debido a que pueden resultar en un coste reducido del material.

45 Además, en comparación con materiales de plata puros, algunos materiales revestidos con plata tales como vidrio revestido con plata pueden exhibir una densidad reducida, que puede ofrecer reducciones adicionales del coste. Sin embargo, materiales de cobre o níquel revestidos con plata tienen una densidad que es equiparable a la plata pura. Preferiblemente, materiales revestidos con plata se seleccionan de materiales de cobre revestidos con plata, materiales de níquel revestidos con plata, materiales de vidrio revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos.

50 El material conductor (d), si es un material en partículas, puede ser nanopartículas de plata, o nanopartículas revestidas con plata. Las nanopartículas se definen en esta memoria como partículas con un tamaño medio de partículas inferior a 1 micrómetro, más preferiblemente inferior a 0,5 micrómetros y, lo más preferiblemente, inferior a 0,2 micrómetros. Las nanopartículas pueden ser de un particular interés para aplicaciones de impresión por chorro de tinta con el fin de poder mantener bajas viscosidades de la tinta, incluso con un contenido muy elevado de

material conductor. Esto también puede evitar el bloqueo de las boquillas de impresión. Además de ello, el uso de nanopartículas de plata o de nanopartículas revestidas con plata puede ofrecer una fuerte reducción de la temperatura de sinterización del metal, lo que significa que se puede obtener una conductividad mejorada a temperaturas por debajo de 200°C. Nanopartículas y/o nanotubos conductores también pueden ser de interés para revestimientos y/o adhesivos conductores transparentes, con la condición de que las nanopartículas sean lo suficientemente pequeñas y estén homogéneamente dispersadas dentro de la capa de tinta secada. Revestimientos conductores transparentes podrían utilizarse, por ejemplo, para preparar antenas de RFID transparentes, que ofrecen potencialmente una ventaja de una mínima interferencia de color con los gráficos del embalaje deseado, lo que implica que la antena de RFID no tenga que ser impresa por separado en la cara dorsal de los gráficos del embalaje como es tradicionalmente el caso.

Preferiblemente, el material conductor (d) comprende una mezcla de materiales en escamas conductores y en partículas conductores, en que la relación en peso de material en partículas a material en escamas oscila preferiblemente entre 1:5 y 5:1.

Es probable que materiales conductores con una relación de aspecto mayor tales como materiales conductores en escamas, fibras o nanotubos, den un umbral de percolación menor. El umbral de percolación es el punto en el que entran en contacto los materiales conductores en la película; éste se alcanza a un determinado nivel de volumen del material conductor que depende grandemente de la relación de aspecto. La relación de aspecto se define como la relación entre la longitud del material y su espesor o diámetro respectivo. Por ejemplo, el umbral de percolación para partículas de plata se encuentra en torno a 80% en peso, basado en los sólidos totales en la película (que corresponde a aproximadamente 28% en volumen), mientras que para los nanotubos de carbono, el umbral de percolación puede ya estar a unos pocos % en peso. Cuando se alcanza el punto de percolación, disminuye grandemente el nivel de resistividad de la película seca y se iguala, incluso con incrementos adicionales en la carga de material conductor.

Preferiblemente, la relación de aspecto de material en escamas conductor es de al menos 2:1, preferiblemente de al menos 5:1, más preferiblemente de al menos 10:1. Preferiblemente, la relación de aspecto de fibras de carbono está en el intervalo de 15:1 a 1.000:1. Preferiblemente, la relación de aspecto de nanotubos de carbono está en el intervalo de 500:1 a 5.000:1. Una fibra es generalmente no hueca y, típicamente, tiene un espesor del orden de unos pocos 100 nm a alrededor de 500 nm, y un nanotubo de carbono es generalmente hueco y, típicamente, tiene un espesor en el orden de unos pocos nm a en torno a 100 nm.

La relación de material conductor al material aglutinante ((b) + (c)) dependerá del tipo de material conductor utilizado y del nivel deseado de conductividad. Si los niveles de material conductor son demasiado bajos, es probable que cualquier conductividad resultante sea demasiado baja, y si los niveles de material conductor son demasiado altos, se pueden ver negativamente afectadas propiedades tales como, p. ej., la resistencia/cohesión, adherencia y capacidad de impresión de la película.

Preferiblemente, la relación en peso de material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está en el intervalo de 0,01:99,99 a 85:15.

Si se utiliza $\geq 80\%$ en peso, basado en el peso de material conductor (d), de nanotubos y/o fibras como un material conductor (d), entonces la relación en peso del material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está preferiblemente en el intervalo de 0,01:99,99 a 20:80.

Si se utiliza $\geq 80\%$ en peso, basado en el peso de material conductor (d), de nanotubos de carbono como un material conductor (d), entonces la relación en peso del material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está preferiblemente en el intervalo de 0,01:99,99 a 25:75 y, más preferiblemente, de 0,1:99,9 a 14:86.

Si se utiliza $\leq 20\%$ en peso, basado en el peso de material conductor (d), de nanotubos y/o fibras como un material conductor (d), entonces la relación en peso del material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 90:10 y, más preferiblemente, de 30:70 a 85:15.

Si se utiliza $\geq 80\%$ en peso, basado en el peso de material conductor (d), de material en partículas o en escamas de plata como un material conductor (d), entonces la relación en peso del material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 90:10 y, más preferiblemente, de 50:50 a 85:15.

Si se utiliza $\geq 80\%$ en peso, basado en el peso de material conductor (d), de materiales en partículas revestidos con plata o materiales en escamas revestidos con plata con una densidad grandemente reducida en comparación con plata pura (tales como, por ejemplo, vidrio revestido con plata) como un material conductor (d), entonces la relación en peso del material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 80:20 y, más preferiblemente, de 30:70 a 70:30.

Si se utiliza $\geq 80\%$ en peso, basado en el peso de material conductor (d), de negro de carbono, grafito, fibras de

carbono u óxidos de metales conductores tales como óxido de antimonio y estaño u óxido de indio y estaño como un material conductor (d, entonces la relación en peso del material conductor (d) a material aglutinante total (b) + (c) está preferiblemente en el intervalo de 2:98 a 60:40 y, más preferiblemente, de 5:95 a 40:60.

5 La conductividad final depende también de otros parámetros tales como, por ejemplo, el tipo de material conductor utilizado, la técnica de impresión, el espesor de capa, las condiciones de secado o curado (p. ej. temperatura, tiempo) y el tipo de sustrato.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención se proporciona una tinta conductora, que comprende:

- (a) 10 a 75% en peso de al menos un disolvente que comprende $\leq 1\%$ en peso de agua;
- 10 (b) 0 a 50% en peso de al menos un material curable por radiación:
 - (i) que tiene un Mn en el intervalo de 550 a 3500 g/mol;
 - (ii) que tiene una función acrilato media en el intervalo de 2 a 5;
- (c) 5 a 70% en peso de al menos un poliuretano:
 - (i) que tiene un Mw en el intervalo de 6.000 a 55.000 g/mol;
 - 15 (ii) que tiene 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;
 - (iii) que tiene un contenido en grupos isocianato libres no detectable;
 - (iv) que tiene 0 a 0,1 moles de enlaces C=C por cada 100 g; y
- 20 (d) 20 a 85% en peso de un material conductor seleccionado de materiales en partículas de plata, materiales en escamas de plata, materiales en partículas de cobre, materiales en escamas de cobre, materiales en partículas revestidos con plata, materiales a modo de escamas revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos;

y en donde (a), (b), (c) y (d) suman hasta el 100%.

Si está presente (b), entonces preferiblemente la relación de (b) a (c) está en el intervalo de 14/86 a 35/65.

25 En una realización preferida de la invención, la reticulación se produce durante o después del proceso de aplicación utilizando una combinación de grupos isocianato bloqueados y grupos hidroxilo. Los grupos isocianato bloqueados, por ejemplo bloqueados con metil-etil-cetona-oxima (MEK-oxima), pueden desbloquearse a temperatura elevada después de la aplicación y luego pueden reaccionar con un grupo funcional hidroxilo a la temperatura elevada. La funcionalidad isocianato bloqueado puede estar presente en el poliuretano (c), el material curable por radiación (b) opcional y/o en un componente adicional. La funcionalidad isocianato bloqueado puede obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de un poliuretano isocianato-funcional con un agente de bloqueo tal como MEK-oxima, fenol, imidazol (sustituido) y caprolactama. La funcionalidad hidroxilo co-reactiva puede estar presente en el poliuretano (c), el material curable por radiación (b) opcional y/o en un componente adicional. Ejemplos de materiales curables por radiación hidroxilo-funcionales son dimetacrilato de glicerilo (GDMA) y triacrilato de pentaeritritol (PETA).

35 En una realización preferida de la invención, la tinta conductora se aplica a un sustrato y se lleva a cabo un perfil de secado, que comprende las etapas:

- (i) pre-secado (evaporación instantánea) a 70 hasta 200°C desde 5 segundos hasta 5 minutos; y
- (ii) secado a 80 hasta 200°C durante 5 a 60 minutos, más preferiblemente 10 a 30 minutos.

40 Lo más preferiblemente, se utiliza una combinación del perfil de secado descrito anteriormente y la reticulación utilizando grupos isocianato bloqueados para curar la tinta conductora de la invención.

45 La conductividad del material impreso se determina midiendo la resistividad de la superficie. La resistividad de la superficie de un material conductor impreso se puede determinar de acuerdo con el método descrito en ASTM F 1896-98. En este método de ensayo se mide, utilizando un ohmímetro, la resistencia eléctrica a través de la capa superior de una tira de ensayo de material conductor impreso y secado o curado. La resistividad de la superficie se expresa en ohmios por cuadrado y se calcula dividiendo la resistencia medida por el número de cuadrados, en que el número de cuadrados se determina dividiendo la longitud de un circuito conductor impreso por su anchura. La resistividad depende grandemente del tipo de material conductor. Especialmente para materiales muy conductores,

- la resistencia medida a través de la capa superior de la capa de tinta impresa dependerá también del espesor de la capa la cual, a su vez, depende de la técnica de impresión: la impresión por tamiz resulta, típicamente, en una capa seca de 25 micras, mientras que la impresión flexográfica y de huecograbado resulta, típicamente, en una capa seca de < 20 micras, más preferiblemente en una capa seca < 15 micras y, lo más preferiblemente, en una capa seca < 10 micras. Por lo tanto, la resistividad de superficie se reseña preferiblemente como ohmios por cuadrado por mil (1 mil = 25 micras) o en ohmios por cuadrado si se da el espesor.
- 5
- Quando materiales muy conductores tales como metales se utilizan como material conductor (d) en la tinta, la resistividad de superficie de la capa de tinta seca es preferiblemente < 5 ohmios por cuadrado, más preferiblemente < 1,5 ohmios por cuadrado y, lo más preferiblemente, < 0,5 ohmios por cuadrado a un espesor de capa seca de 2 a 10 micras. Cuando se utilizan materiales menos conductores como material conductor (d), la resistividad de superficie de la capa de tinta seca es preferiblemente < 10³ ohmios por cuadrado a un espesor de la capa seca de 2 a 20 micras.
- 10
- En una realización especial, la tinta conductora de la invención contiene partículas conductoras que pueden estar ordenadas en la película según se enseña en el documento US 5061551, utilizando un campo magnético aplicado a la película, que puede dar como resultado un nivel mejorado de conductividad a cargas menores de material conductor.
- 15
- En otra realización, una película resultante procedente de la composición de la invención que contiene nanotubos se trata con luz de flash de alta energía o con microondas para conectar los tubos y potenciar el nivel de conductividad de la película.
- 20
- Preferiblemente, la tinta conductora de la invención tiene un contenido en sólidos en el intervalo de 25 a 85% en peso y, más preferiblemente, de 40 a 85% en peso y, lo más preferiblemente, de 45 a 75% en peso.
- Preferiblemente, la tinta conductora de la invención tiene una resolubilidad en el espacio de 30 segundos, más preferiblemente en el espacio de 20 segundos y, lo más preferiblemente, en el espacio de 10 segundos.
- 25
- La tinta conductora de la invención tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 50 a 1000 y, más preferiblemente, de 100 a 500 mPa.s a 20°C.
- La tinta conductora de la invención se puede utilizar directamente o en combinación, por ejemplo, con desespumantes, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, bactericidas, modificadores de la viscosidad, materiales de carga, ceras, agentes anti-deposición, agentes dispersantes, aglutinantes adicionales y/o colorantes.
- 30
- Aglutinantes adicionales incluyen aglutinantes seleccionados de polímeros de vinilo, polímeros de poliéster, nitrocelulosa y mezclas de los mismos.
- Agentes anti-deposición pueden ser especialmente útiles si se utilizan polvos de metales tales como, por ejemplo, partículas de plata, ya que éstos pueden tener la tendencia a depositarse. Ejemplos adecuados de agentes anti-deposición incluyen Antisettle CVP (Cray Valley) y DISPERBYK (BYK Chemie).
- 35
- El material conductor (d) es preferiblemente dispersado por los materiales aglutinantes (b) y/o (c) presentes en la composición de tinta o mediante resinas adicionales tales como resina de nitrocelulosa, o mediante el uso de agentes dispersantes adecuados, por ejemplo tensioactivos de fosfatos etoxilados y dispersantes comercialmente disponibles tales como, por ejemplo, Solsperse 20000, Solsperse 24000 (ambos de Avecia Additives), DISPERBYK-182 (BYK Chemie).
- 40
- Colorantes incluyen tintes, pigmentos o mezclas de los mismos. El pigmento puede ser cualquier pigmento orgánico o inorgánico convencional tal como dióxido de titanio, óxido de hierro o cualesquiera pigmentos coloreados, bien conocidos en la técnica. Los colorantes pueden ser cualesquiera colorantes convencionales seleccionados de colorantes ácidos, colorantes naturales, colorantes directos catiónicos o aniónicos, colorantes básicos y colorantes reactivos.
- 45
- Preferiblemente, la tinta conductora comprende 0 a 50% en peso, más preferiblemente 0 a 40% en peso y, lo más preferiblemente, 0 a 35% en peso de colorante en peso de la tinta conductora.
- 50
- La tinta conductora puede utilizarse en un cierto número de procesos de impresión que incluyen procesos de impresión flexográficos y/o de huecograbado y/o por chorro de tinta. Preferiblemente, el proceso de impresión es un proceso de impresión flexográfico y/o de huecograbado. Alternativamente, la tinta conductora se utiliza en un proceso de impresión por chorro de tinta, en particular en combinación con nanopartículas de plata y/o revestidas con plata. Para aplicaciones de chorro de tinta, la viscosidad de la tinta se encuentra preferiblemente por debajo de 50 mPa.s a 20°C, lo más preferiblemente por debajo de 30 mPa.s a 20°C, y el contenido en sólidos de la tinta se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 30% en peso.

En una realización adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para imprimir una imagen sobre un sustrato que comprende aplicar al mismo una tinta conductora de acuerdo con la presente invención. La tinta conductora de la invención se puede imprimir sobre una gama de sustratos que incluyen papel y poli(tereftalato de etileno) (PET), más preferiblemente PET.

- 5 La tinta conductora de la invención se puede utilizar para producir una gama de artículos impresos con la tinta, que incluye tarjetas de circuitos impresos, antenas planas y contorneadas, antenas de RFID capacitivas, antenas de RFID retrodifundidas, dispositivos de detección electrostáticos, embalajes que incluyen etiquetas de RFID y artículos que tienen zonas o disposiciones ordenadas sólidas antiestáticas impresas de la composición.

10 En una realización adicional de la presente invención, se proporciona una capa conductora con un espesor en el intervalo de 2 a 20 micras (más preferiblemente 2 a 15 micras) y una resistividad de superficie $< 1,5$ ohm por cuadrado, obtenida a partir de una composición de tinta conductora que se aplica a un sustrato (por ejemplo PET) y se seca con un perfil de secado que comprende las etapas:

- (i) pre-secado (evaporación instantánea) a 70 hasta 200°C desde 5 segundos hasta 5 minutos; y
- (ii) secado a 80 hasta 200°C durante 5 a 60 minutos, más preferiblemente 10 a 30 minutos,

15 comprendiendo la composición de tinta conductora:

- (a) 10 a 75% en peso de al menos un disolvente que comprende $\leq 1\%$ en peso de agua;

- (b) 0 a 50% en peso de al menos un material curable por radiación:

- (i) que tiene un Mn en el intervalo de 550 a 3500 g/mol;
- (ii) que tiene una función acrilato media en el intervalo de 2 a 5;

20 (c) 5 a 70% en peso de al menos un poliuretano:

- (i) que tiene un Mw en el intervalo de 6.000 a 55.000 g/mol;
- (ii) que tiene 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;

- (v) que tiene un contenido en grupos isocianato libres no detectable;

25 (vi) que tiene 0 a 0,1 moles de enlaces C=C por cada 100 g; y

- (d) 20 a 85% en peso de un material conductor seleccionado de materiales en partículas de plata, materiales en escamas de plata, materiales en partículas de cobre, materiales en escamas de cobre, materiales en partículas revestidos con plata, materiales a modo de escamas revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos;

30 y en donde (a), (b), (c) y (d) suman hasta el 100%.

Si está presente (b), entonces preferiblemente la relación de (b) a (c) está en el intervalo de 14/86 a 35/65.

En otra realización de la invención, se proporciona una antena de RFID que comprende una capa impresa de una tinta conductora de acuerdo con la invención.

35 La invención se describirá ahora a título de ejemplo solamente. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se especifique de otro modo.

Ensayos:

Resistividad eléctrica

40 La resistividad eléctrica de películas impresas se determinó de acuerdo con la norma ASTM F 1896-98. Para determinar la resistividad eléctrica, se aplicó una capa de tinta sobre poli(tereftalato de etilo) (PET) utilizando una varilla de alambre de 12 micras. Después de haber secado y/o curado la película de acuerdo con un estado especificado, se cortó una tira de ensayo de 0,2 cm por 10 cm. Las muestras en un ohmímetro (Metra Hit 22S) se colocaron en sus extremos de la tira revestida que cubren la anchura completa de la tira, y la resistencia se midió en ohmios (en que X = resistencia demasiado elevada para ser medida (> 40 MOhm)). La resistividad de superficie (ohmios por cuadrado) se calculó después dividiendo el valor obtenido por el número de cuadrados de la tira de ensayo. El número de cuadrados viene dado por la relación de la longitud de la tira entre los electrodos (L) y la

45

anchura de la tira (W). El espesor de capa medio de la capa conductora seca se determinó después restando el espesor medido de la tira total del espesor medido del sustrato, en que cada valor se determinó a partir de una medición de tres puntos a lo largo de la tira de ensayo. Las mediciones del espesor de capa se realizaron utilizando un dispositivo de medición Erichsen 497.

5 La resistividad de superficie de la composición en el Ejemplo 2 se determinó como sigue:

Aplicación de la composición de tinta: 12 micras (varilla de alambre) húmeda sobre una película de PET de 100 micras de espesor

Condición de secado aplicada: 10 segundos a 80°C y 30 minutos adicionales a 150°C

Resistividad medida de la tira de ensayo: 16 ohmios

10 Dimensiones medidas de la tira de ensayo: longitud (L) = 8,63 cm; anchura (W) = 0,20 cm

Número de cuadrados: $L/W = 43$

Resistividad de superficie: $16 \text{ ohmios}/43 \text{ cuadrados} = 0,4 \text{ ohmios por cuadrado}$

Espesor de capa seca medio determinado a 2,3 micras.

15 La resistividad del volumen es la resistividad de la superficie en ohmios por cuadrado, multiplicada por el espesor del revestimiento en cm.

Ensayo de la arruga en seco

20 Una formulación de película húmeda de 12 μm de espesor se fundió sobre una película de polietileno (LDPE) blanca tratada con Corona, disponible de Oerlemans Plastics BV (Genderen, NL). Esta se secó durante 10 segundos a 80°C y luego durante al menos un día (hasta un máximo de cinco días) a la temperatura ambiente (20 a 25°C). La película secada se pliega al menos cinco veces (de un modo en forma de concertina) y se arruga durante 10 segundos. La sensibilidad hacia la arruga seca se verifica determinando el grado de deterioro del revestimiento (5 = muy bueno: el revestimiento no está dañado, 1 = muy deficiente: la formulación ha sido eliminada por completo).

Ensayo de la arruga en húmedo

25 El ensayo de la arruga en húmedo se realiza de acuerdo con el ensayo de la arruga en seco, solo que en este caso la película secada se coloca durante 20 minutos en un vaso de precipitados con agua fría, tras lo cual se realiza inmediatamente el ensayo de la arruga. El arrugamiento se realiza durante 10 segundos bajo agua fría.

Resolubilidad

30 La composición de la invención o la tinta formulada se fundió sobre una tarjeta de ensayo y se secó durante 1 hora a la temperatura ambiente. Una gota de la misma formulación de tinta se colocó sobre la película secada. Después de un período de tiempo (p. ej. 5 segundos) se retiró la gota con un pañuelo de papel húmedo. Este período de tiempo se aumentó después hasta que la película secada había sido redisuelta por completo por parte de la gota, es decir, se había producido la resolubilidad de la formulación, y se midió el tiempo necesario para resolubilizar por completo la formulación.

Resistencia al bloqueo

35 El grado de bloqueo de un revestimiento frente al mismo revestimiento, barniz a barniz (L/L) o barniz a reverso del sustrato (L/B) se confirmó con un dispositivo de ensayo de Koehler Block (ex Instrument Company Inc.). La resistencia al bloqueo de películas secadas (10 segundos a 80°C) se mide después de 16 horas en una estufa a 52°C bajo una presión de $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$.

40 Sustratos impresos (con un revestimiento en húmedo de 12 μm de la composición de la invención) se cortaron en pequeños trozos de 30 x 100 mm y se plegaron dos veces de modo que se sometió a ensayo el barniz frente a barniz y el barniz frente al reverso del sustrato. Se determinó el grado de bloqueo en cuanto a la facilidad de separar las dos muestras de ensayo y se evaluó cualquier deterioro del revestimiento. (5 muy bueno: separadas por completo y sin deterioro. 4 aceptable: cierta pegajosidad, apenas deterioro alguno. 3 mediocre. 2 deficiente. 1 muy deficiente: pegadas entre sí; una vez separadas, ambas están deterioradas por completo).

45 Adherencia

Una cinta autoadhesiva (Sellotape™ 25 mm de Henkel Consumer Adhesives o la cinta Scotch™ de 20 mm de 3M) se aplicó bajo una presión uniforme sobre una capa de tinta impresa sobre un sustrato inmediatamente después de

secar la capa y se desprendió después de ello inmediatamente del sustrato. La cantidad de la impresión adherida a la cinta se clasificó con una escala del 0 al 5, en que 0 significa más del 95% de la capa impresa adherida a la cinta, 1 significa más del 50% de la capa adherida a la cinta, 2 significa menos del 30% de la capa impresa adherida a la cinta, 3 significa menos del 20% de la capa impresa adherida a la cinta, 4 significa menos del 10% de la capa impresa adherida a la cinta y 5 significa menos del 2% de de la película impresa adherida a la cinta.

Sustratos que se pueden utilizar para este ensayo son:

MB 400, polipropileno biorientado co-extrudido (Mobil)

lámina de PET PASD de 0,10 mm (SIHL, Benelux)

PE-blanco (LDPE, de Oerlemans Plastics BV, Genderen, NL), que fue tratado mediante corona con un Vetaphone ET-1, 300W a razón de 15 m/min y a una distancia de aproximadamente 2 mm entre el sustrato y el dispositivo de tratamiento corona.

Ensayo de resistencia química

Una formulación de película húmeda de 12 µm de espesor se fundió sobre una cartulina de ensayo Leneta y se secó durante 10 segundos a 80°C y luego durante al menos 2 horas a aproximadamente 20°C. Sobre la película secada se colocó un pequeño trozo de algodón, que luego se empapó con el líquido de ensayo tal como agua desmineralizada, una mezcla de alcohol/agua (70/30), café o escualano. Después, los trozos empapados de algodón se cubrieron con una placa de Petri para evitar su secado. Al cabo de 16 horas, se retiraron los trozos de algodón y el líquido residual y se determinó el grado de deterioro del revestimiento (5 = muy bueno: ningún deterioro ni degradación/decoloración visible; 4 = deterioro o turbidez/pérdida de brillo sólo ligeramente visible; 3 = clara turbidez/pérdida de brillo o deterioro; 2 = revestimiento parcialmente disuelto; 1 = muy deficiente: el revestimiento se ha disuelto (casi) por completo).

Brillo

Una formulación de película húmeda de 12 µm de espesor se fundió sobre una cartulina de ensayo Leneta y se secó durante 10 segundos a 80°C y luego durante al menos 2 horas a aproximadamente 20°C. El nivel de brillo de la película secada se determinó utilizando un brillómetro micro-TRI-gloss Byk Gardner ajustado a un ángulo de 20 grados a 60 grados.

Componentes utilizados:

NeoRez U-347 = disponible de DSM NeoResins BV, es un poliuretano aromático no reactivo con un peso molecular medio de Mn = 3.500 g/mol y Mw = 8.500 g/mol y un contenido en sólidos de 75% (componentes volátiles: 22,5% de acetato de etilo, 2,5% de etanol).

Viscosidad Brookfield (25°C): 1100 mPa.s. El Mp es 4.800 y el índice de polidispersidad (PDI) es de 2,43.

El % en peso de componentes reactivos de isocianato que portan grupos de dispersión en agua iónicos o potencialmente iónicos, utilizados para producir NeoRez U-347, era 0%. No existía ningún contenido detectable en grupos isocianato. El nivel de enlaces C=C por cada 100 g era 0 mol.

NeoCryl B-817 = disponible de DSM NeoResins BV, es un copolímero acrílico sólido con un peso molecular de Mw = 23.000.

NeoCryl B-842 = disponible de DSM NeoResins BV, es un copolímero metacrílico sólido con un peso molecular de Mw = 110.000.

Craynor CN104 = disponible de Cray Valley, es un epoxiacrilato de bisfenol A (100%). Peso molecular medio Mn = 900 g/mol y la viscosidad es 18 Pa.s a 50°C y la funcionalidad es 2.

Ebecry 8210 = disponible de Cytec Surface Specialties, es un poliuretano acrilado alifático (100%). Peso molecular medio Mn = 600 g/mol y la viscosidad es 4.500 mPa.s a 25°C y la funcionalidad es 4.

Irgacure 819 = fotoiniciador utilizado al 10% en acetato de etilo/etanol (3/1). El fotoiniciador está disponible de Ciba.

Nitrocelulosa 3,5 DLX = utilizada al 34% en acetato de etilo/etanol (3/1). Disponible de ICI.

PVB = polivinil-butiral, es una resina sólida disponible como Pioloform BL 18 de Wacker Chemie.

Polvo de escamas de plata= polvo de escamas de plata puro de 5-8 micras x 5-8 micras x 50 a 800 nm,

disponible de Nanoamorphous & Structured Materials, EE.UU. La relación de aspecto = L/T, con L = 5 a 8 micras (media 6,5), T = 0,05 a 0,8 micras (0,4 micras), de modo que la relación de aspecto = 6,5/0,4 = 16.

Polvo de partículas de plata = polvo de partículas de plata pura de 0,6 a 1,6 micras está disponible de Nanoamorphous & Structured Materials, EE.UU.

5 VCHM = resina vinílica en solución UCAR™ VMCH es un terpolímero carboxi-funcional de elevado peso molecular, constituido por cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácido maleico. Es suministrado por Dow en forma de un polvo.

Pasta de plata # 1

10 Se preparó una pasta de plata mezclando polvo de escamas de plata (al 72% en peso), nitrocelulosa 3,5 DLX (al 9% en peso), acetato de etilo/etanol (3/1 en peso) utilizando un mezclador a alta velocidad (10 minutos a 6500 rpm). El contenido en sólidos de la pasta de plata # 1 se determinó experimentalmente como 79% en peso.

Ejemplo C1, 2, C3, 4 y 5

15 Las composiciones de la invención (Ejemplos 2, 4 y 5) y las composiciones comparativas (Ejemplos Comparativos C1 y C2) se prepararon mezclando los componentes tal como se muestra a continuación en la Tabla 1. NeoRez U-347 y NeoCryl B-817 se diluyeron hasta el 45% con acetato de etilo/etanol (3/1 en peso), después de los cual se mezclaron a mano con la nitrocelulosa 3,5 DLX para formar la pasta de plata. Se añadió disolvente extra (acetato de etilo/etanol (3/1 en peso)) para permitir la aplicación en forma de una película con una varilla de alambre de 12 micras (el contenido final en sólidos se indica en la Tabla 1). Las composiciones que contienen material curable por radiación (Ejemplos 4 y 5) se curaron subsiguientemente mediante UV utilizando 2 x 300 mJ/cm² a 420 nm. Antes del ensayo, las películas se dejaron a la temperatura ambiente (23 +/- 3°C) durante al menos una hora.

20 Se encontró que todos los ejemplos tenían una resolubilidad de < 5 segundos. Todos los ejemplos tenían una resistencia al bloqueo de 4 ó 5.

25 Todas las películas obtenidas se examinaron en cuanto al brillo, la adherencia, resistencia química, arruga en seco, arruga en húmedo y resistividad de superficie. Los resultados del ensayo se proporcionan a continuación en la Tabla 2.

TABLA 1

Ejemplo	C1	2	C3	4	5
Componentes (% en peso)					
NeoRez U-347	0	9,6	0	7	7
Nitrocelulosa 3,5 DLX	23,1	3,1	3,2	0	0
NeoCryl B-817	0	0	7,3	0	0
Pasta de plata # 1	76,9	80,9	80,6	81,8	81,8
Craynor CN104	0	0	0	3,3	0
Ebecryl 8210	0	0	0	0	3,3
Irgacure 819	0	0	0	3,3	3,3
Acetato de etilo/etanol (3/1 en peso)	0	6,5	8,9	4,6	4,6
Total	100	100	100	100	100
Sólidos finales %	60 – 65	71	63	65 - 75	65 - 75

TABLA 2

Ejemplo	C1	2	C3	4	5
Brillo					
20°	7	8	6	7	7
60°	32	38	32	36	32
Adherencia	(Sellotape™ 25 mm / cinta Scotch™ 20 mm)				
PE-blanco	2/2	4/4	2/3	3-4/3-4	4/4
MB 400	1/1	3/3	2/3	3/3	3/3
PET	1/1	3/3	2/4	4/4	4/4
Resistencias químicas					
Agua desmineralizada	3	4-5	3	4-5	5
Etanol/agua (30/70)	2	4	2	4-5	4-5
Café	4	4	4	4-5	4-5
Arruga seca (PE-blanco)	3	4	3-4	5	4
Arruga húmeda (PE-blanco)	2	3	2	3-4	4
Resistividad de superficie (ohmios/cuadrado)					
Perfil de secado *	23 [4,7] [□]	0,4 [2,3] [□]	1,9 [4,7] [□]	1,4 [3,0] [□]	1,3 [2,7] [□]
* 10 segundos a 80°C y 30 minutos a 150°C [□] [espesor medio de la capa en micras]					

Pasta de plata # 2

- 5 Se preparó una pasta de plata mezclando polvo de escamas de plata (al 52% en peso), polvo en partículas de plata (al 26% en peso), nitrocelulosa 3,5 DLX (al 2,3% en peso), acetato de etilo/etanol (3/1 en peso, al 19,7% en peso) utilizando un mezclador a alta velocidad (10 minutos a 10000 rpm). El contenido en sólidos de la pasta de plata # 2 se determinó experimentalmente como 80% en peso.

Pasta de plata # 3

- 10 Se preparó una pasta de plata mezclando polvo de escamas de plata (al 50% en peso), polvo en partículas de plata (al 25% en peso), VMCH (al 19% en acetato de etilo/etanol 3/1 en peso, 4% en peso), en acetato de etilo/etanol (3/1 en peso, 21% en peso) utilizando un mezclador a alta velocidad (10 minutos a 10.000 rpm). El contenido en sólidos de la pasta de plata # 3 se determinó experimentalmente como 83% en peso

Ejemplos 6 a 9

- 15 Tintas basadas en plata se prepararon mezclando a mano los siguientes ingredientes tal como se muestra en la Tabla 3 que figura a continuación. En caso necesario, los aglutinantes se diluyeron primeramente con parte del EtAc/EtOH (3/1), tras lo cual éstos se mezclaron junto con los otros ingredientes para formar la pasta de plata. El resto de la EtAc/EtOH (3/1) se añadió para obtener un nivel de viscosidad deseable para la aplicación con una varilla de alambre de 12 micras (los sólidos finales se indican en la Tabla 3). Las formulaciones se aplicaron sobre diversos sustratos (cartulina, PET, PE-blanco, MB-400) utilizando una varilla de alambre de 12 micras. Directamente después
- 20 de la aplicación, las películas húmedas se secaron. La formulación que contenía oligómero de UV (Ejemplo 7) se curó subsiguientemente mediante UV utilizando las siguientes condiciones: 2 x 300 mJ/cm² a 420 nm. Antes del ensayo, se dejaron las películas a temperatura ambiente (aprox. 23°C) durante al menos una hora.

- 25 Las películas obtenidas se examinaron en cuanto a brillo, adherencia, resistencia al bloqueo, resistencias químicas, arruga en seco, arruga en húmedo y reversibilidad. La resistividad eléctrica (superficie y volumen) de las películas impresas (después de un período extra de secado) se determinó de acuerdo con el método de ensayo ASTM F

1896-98.

Se encontró que todos los ejemplos tenían una resolubilidad de < 5 segundos. Todos los ejemplos tenían una resistencia al bloqueo de 4 ó 5.

Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 4 que figura a continuación.

5 TABLA 3

Ejemplo	6	7	C8	C9
Componentes (% en peso)				
Pasta de plata # 2	64,3	69,1	57,4	0
Pasta de plata # 3	0	0	0	41,8
Nitrocelulosa 3,5 DLX	7,2	0	0	0
NeoRez U-347	7,9	8,2	0	0
Ebecryl 8210	0	2,6	0	0
PVB	0	0	5	0
NeoCryl B-817	0	0	5,3	0
NeoCryl B-842	0	0	0	12,6
VMCH	0	0	0	7,9
Irgacure 819	0	2,8	0	0
Acetato de etilo/etanol (3/1 en peso)	21,5	17,3	32,3	37,7
Total	100	100	100	100
Sólidos finales %	58	65	59	43

TABLA 4

Ejemplo	6	7	C8	C9
Brillo				
20°	4	4	2	5
60°	17	16	8	20
Adherencia	(Sellotape™ 25 mm / cinta Scotch™ 20 mm)			
PE-blanco	4/4	4/4	3-4/3-4	2/1
MB 400	4/4	3/4	3-4/3-4	1/0
PET	4/5	4/4-5	3-4/4	2/2
Resistencias químicas				
Agua desmineralizada	5	4-5	4-5	4
Etanol/agua (30/70)	4	4-5	4	3
Café	4	4	5	4
Arruga seca (PE-blanco)	4	3	4	4

Arruga húmeda (PE-blanco)	4	3	1	1
Resistividad de superficie (ohmios/cuadrado)				
Perfil de secado ¹	0,36 [7] [□]	6,0 [7] [□]	0,46 [8] [□]	94 [6] [□]
Perfil de secado ²	0,09 [7] [□]	0,29 [7] [□]	0,14 [8] [□]	0,30 [6] [□]
Resistividad en volumen (ohm-cm)				
Perfil de secado ¹	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-2}$
Perfil de secado ²	$6,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
1 10 segundos a 80°C y 10 minutos a 80°C, película húmeda de 24 µm sobre PET				
2 10 segundos a 80°C y 30 minutos a 150°C, película húmeda de 24 µm sobre PET				
□ [espesor medio de la capa en µm]				

Capacidad de impresión

5 Se obtuvo una indicación de las propiedades de capacidad de impresión utilizando un revestidor K-control coater tipo K-101 con un dispositivo de aplicación anilox. La capacidad de impresión de la tinta se indicó evaluando la reología de la capa de tinta seca aplicada (comportamiento del flujo de la tinta y aspecto de la capa de tinta), el comportamiento en húmedo sobre el sustrato seleccionado y la transferencia de tinta desde el anilox sobre el rodillo de caucho que se utilizó para imprimir la tinta sobre el sustrato.

La capacidad de impresión global sobre una película de polietileno no tratado se determinó utilizando una escala del 0 al 5, siendo 5 el mejor resultado. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 5 que figura más abajo.

10 Formación de hilos finos de tinta

Una indicación de las propiedades de la capacidad de impresión se obtuvo a partir de un ensayo de la formación de hilos finos de tinta. Es indicativo que la formación de hilos finos de tinta depende, entre otros, de la viscosidad y de las condiciones de secado.

15 Utilizando una pipeta se aplicaron cinco gotas de las composiciones de tinta de plata sobre una película de polietileno limpia. Las gotas se fundieron inmediatamente con un rodillo manual flexográfico que se hizo pasar 5 veces (hacia arriba y hacia abajo) bajo una succión de puntos. Durante la aplicación se observó la tendencia a la formación de hilos finos de tinta.

20 Al cabo de 5 minutos, se enjuició el aspecto de la tinta aplicada sobre la película de polietileno con respecto a la cantidad de tinta que se separaba del sustrato, indicando una evolución diferente de la pegajosidad entre las versiones. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 5.

La escala utilizada era del 0 a 5, siendo 5 el resultado mejor.

TABLA 5

Ejemplo	Hilos finos de tinta	Capacidad de impresión (humectación/transferencia de tinta)
C1	3-4	5 / 3-4
2	3-4	5 / 4
C3	4	5 / 4
4	3-4	5 / 3-4
5	3-4	5 / 4
6	2-3	5 / 4
C8	2-3	5 / 3
C9	1	5 / 3

REIVINDICACIONES

1. Una tinta conductora que tiene un contenido en sólidos de 40 a 85% en peso, que comprende:
- (a) 10 a 75% en peso de al menos un disolvente que comprende $\leq 20\%$ en peso de agua;
 - 5 (b) 0 a 50% en peso de al menos un material curable por radiación que tiene un Mn en el intervalo de 50 a 10.000 g/mol;
 - (c) 5 a 70% en peso de al menos un poliuretano, obtenido mediante la reacción de los componentes:
 - (i) 5 a 50% en peso de al menos un poliisocianato;
 - 10 (ii) 0 a 20% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato que tiene un Mw en el intervalo de 50 a 200 g/mol;
 - (iii) 0 a 90% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato que tiene un Mw en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol;
 - (iv) 0 a 95% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato no comprendido por (ii) o (iii);
 - 15 (v) 0 a 40% en peso de al menos un componente extendedor de la cadena y/o terminador de la cadena no comprendido por (i), (ii), (iii) o (iv); en que (i), (ii), (iii), (iv) y (v) suman hasta el 100%; en presencia de un disolvente;
- teniendo el poliuretano:
- (c1) un Mw en el intervalo de 4.000 a 70.000 g/mol;
 - 20 (c2) de 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;
 - (c3) un contenido en grupos isocianato libres $< 0,5\%$ en peso;
 - (d) 20 a 85% en peso de un material conductor y
- en donde (a), (b), (c) y (d) suman hasta el 100%.
- 25 2. Una tinta conductora de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el disolvente (a) comprende $\geq 75\%$ en peso de disolventes que tienen una velocidad de evaporación $\geq 1,0$.
3. Una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 1 a 50% en peso de material curable por radiación (b).
- 30 4. Una tinta conductora de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la relación de material curable por radiación (b) a poliuretano (c) está en el intervalo de 9/91 a 40/60.
5. Una tinta conductora de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el material curable por radiación (b) es un material curable por UV.
6. Una tinta conductora de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el material curable por radiación (b) tiene una funcionalidad acrilato media en el intervalo de 1 a 5.
- 35 7. Una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliuretano (c) tiene una viscosidad ≤ 18.000 mPa.s a cualquier contenido en sólidos en el intervalo de 20 a 60% en peso, en un disolvente que comprende $\geq 70\%$ en peso de al menos un disolvente que tiene un peso molecular ≤ 105 g/mol.
- 40 8. Una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el material conductor (d) se selecciona del grupo que consiste en materiales en partículas conductores, materiales en escamas conductores, materiales en forma de agujas conductores, fibras conductoras, nanotubos conductores y mezclas de los mismos.
9. Una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el material conductor (d) se selecciona de materiales en partículas de plata, materiales en escamas de plata, materiales en partículas de cobre, materiales en escamas de cobre, materiales en partículas revestidos con plata, materiales

similares a escamas revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos.

10. Una tinta conductora de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

- (a) 10 a 75% en peso de al menos un disolvente que comprende $\leq 1\%$ en peso de agua;
- 5 (b) 0 a 50% en peso de al menos un material curable por radiación:
 - (i) que tiene un Mn en el intervalo de 550 a 3500 g/mol;
 - (ii) que tiene una función acrilato media en el intervalo de 2 a 5;
- (c) 5 a 70% en peso de al menos un poliuretano:
 - (i) que tiene un Mw en el intervalo de 6.000 a 55.000 g/mol;
 - 10 (ii) que tiene 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;
 - (iii) que tiene un contenido en grupos isocianato libres no detectable;
 - (iv) que tiene 0 a 0,1 moles de enlaces C=C por cada 100 g; y
- 15 (d) 20 a 85% en peso de un material conductor seleccionado de materiales en partículas de plata, materiales en escamas de plata, materiales en partículas de cobre, materiales en escamas de cobre, materiales en partículas revestidos con plata, materiales a modo de escamas revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos; y en donde (a), (b), (c) y (d) suman hasta el 100%.

20 11. Una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una viscosidad en el intervalo de 50 a 1.000 mPa.s.

12. Una capa conductora con un espesor en el intervalo de 2 a 20 micras y una resistividad de superficie $< 1,5$ ohmios por cuadrado, obtenida a partir de una composición de tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25 13. Una capa conductora con un espesor en el intervalo de 2 a 20 micras y una resistividad de superficie $< 1,5$ ohm por cuadrado, obtenida a partir de una composición de tinta conductora aplicada a un sustrato que se seca con un perfil de secado, que comprende las etapas:

- (i) pre-secado (evaporación instantánea) a 70 hasta 200°C desde 5 segundos hasta 5 minutos; y
- (ii) secado a 80 hasta 200°C durante 5 a 60 minutos, más preferiblemente 10 a 30 minutos,
- 30 teniendo la composición de tinta conductora un contenido en sólidos de 40 a 85% en peso, que comprende:
 - (a) 10 a 75% en peso de al menos un disolvente que comprende $\leq 1\%$ en peso de agua;
 - (b) 0 a 50% en peso de al menos un material curable por radiación:
 - (i) que tiene un Mn en el intervalo de 550 a 3500 g/mol;
 - 35 (ii) que tiene una función acrilato media en el intervalo de 2 a 5;
 - (c) 5 a 70% en peso de al menos un poliuretano, obtenido mediante la reacción de los componentes:
 - (i) 5 a 50% en peso de al menos un poliisocianato;
 - (ii) 0 a 20% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato que tiene un Mw en el intervalo de 50 a 200 g/mol;
 - 40 (iii) 0 a 90% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato que tiene un Mw en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol;

- (iv) 0 a 95% en peso de al menos un componente reactivo de isocianato no comprendido por (ii) o (iii);
 - (v) 0 a 40% en peso de al menos un componente extendedor de la cadena y/o terminador de la cadena no comprendido por (i), (ii), (iii) o (iv); en que (i), (ii), (iii), (iv) y (v) suman hasta el 100%; en presencia de un disolvente;
- 5 teniendo el poliuretano:
- (c1) un Mw en el intervalo de 6.000 a 55.000 g/mol;
 - (c2) de 0 a 5% en peso de componente o componentes reactivos de isocianato que portan grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;
 - (c3) un contenido en grupos isocianato libres no detectable;
 - (c4) de 0 a 0,1 moles de enlaces C=C por cada 100 g; y
- 10 (d) 20 a 85% en peso de un material conductor seleccionado de materiales en partículas de plata, materiales en escamas de plata, materiales en partículas de cobre, materiales en escamas de cobre, materiales en partículas revestidos con plata, materiales a modo de escamas revestidos con plata, fibras revestidas con plata, nanotubos revestidos con plata y mezclas de los mismos;
- 15 y en donde (a), (b), (c) y (d) suman hasta el 100%.
14. Un artículo que comprende una capa de una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
15. Una antena de RFID que comprende una capa de una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 16. Un proceso para imprimir una imagen sobre un sustrato, que comprende aplicar al mismo una tinta conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 utilizando un procedimiento seleccionado de procesos de impresión flexográficos, de huecograbado y por chorro de tinta.