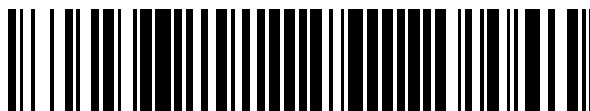


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 217**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2014.01)

**B01F 17/42** (2006.01)

**B01F 17/32** (2006.01)

**B01F 17/00** (2006.01)

**C09D 11/02** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10196244 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2468827**

54 Título: **Dispersión que contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.04.2014**

73 Titular/es:

**AGFA-GEVAERT (100.0%)  
IP Department 3622 Septestraat 27  
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**ANDRÉ, XAVIER;  
BOLLEN, DIRK y  
LOCCUFIER, JOHAN**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 453 217 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**

Dispersión que contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención hace referencia a dispersiones que contienen nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, a dispersantes poliméricos usados en estas dispersiones y a líquidos metálicos o tintas metálicas que se preparan a partir de estas dispersiones.

10

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El interés por las nanopartículas metálicas ha aumentado en las últimas décadas gracias a sus excepcionales propiedades comparadas con las propiedades genéricas de un metal determinado. Por ejemplo, el punto de fusión de las nanopartículas metálicas decrece a medida que se reduce el tamaño de partícula, lo que hace que sean de interés para aplicaciones electroquímicas, ópticas, magnéticas, biológicas y de electrónica impresa.

15

La producción de nanodispersiones metálicas estables y concentradas que puedan aplicarse o imprimirse, por ejemplo, por impresión por inyección de tinta, con un alto rendimiento total es muy interesante ya que permite la fabricación a bajo coste de dispositivos electrónicos.

20

La preparación de nanodispersiones metálicas suele llevarse a cabo en agua o disolventes orgánicos por la metodología de síntesis de poliol (como se da a conocer en la publicación Mat. Chem. Phys. 114, 549-555), por un derivado de la metodología de síntesis de poliol o por reducción in-situ de sales metálicas en presencia de varios agentes de reducción. Tales métodos se dan a conocer, por ejemplos, en los documentos US 2010143591, US 2009142482, US 20060264518 y US 20080220155, EP-A 2147733, EP-A 2139007, EP-A 803551, EP-A 2012952, EP-A 2030706, EP-A 1683592, EP-A 166617, EP-A 2119747, EP-A 2087490 y EP-A 2010314, WO 2008/151066, WO 2006/076603, WO 2009/152388 y WO 2009/157393.

25

Un inconveniente importante, entre otros, es la dilución de nanodispersiones metálicas, normalmente de menos de un 1% en peso de partículas metálicas. Es más, no pueden emplearse directamente nanodispersiones metálicas tan diluidas para preparar un recubrimiento conductor o un líquido de impresión que requiera al menos un 5% en peso de nanopartículas metálicas basado en su composición. Por lo tanto, se necesita una etapa adicional de concentración de las nanodispersiones metálicas diluidas antes de que puedan usarse en la preparación de tales líquidos de recubrimiento o de impresión.

30

35

El documento WO 2006/072959 da a conocer la producción de dispersiones de nanopartículas de plata de hasta un 35% en peso de agua, pero el método todavía requiere unas etapas adicionales de purificación y de aislamiento, lo que limita drásticamente su industrialización y el alcance de sus aplicaciones.

40

Una nanodispersión metálica normalmente comprende nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, un dispersante polimérico y un medio de dispersión o vehículo líquido. El dispersante polimérico es una sustancia que fomenta la formación y estabilización de una dispersión de partículas en un medio de dispersión. Las partículas dispersadas pueden tender a reaglomerarse tras la dispersión como consecuencia de las fuerzas de atracción mutua. La utilización de dispersantes contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas. El dispersante debe cumplir requisitos particularmente exigentes cuando se usa para líquidos de recubrimiento y tintas de impresión. Las dispersiones inestables pueden dar lugar a una separación de fases irreversible, lo que provocaría, entre otras cosas, la obturación de los cabezales de recubrimiento o de impresión, que normalmente tienen un diámetro de unos pocos micrómetros. Además, en los periodos de espera del sistema, debe evitarse la aglomeración de las partículas metálicas y la obstrucción de los cabezales de recubrimiento/impresión asociada con ella.

45

50

En el caso de las dispersiones de nanopartículas metálicas, su tendencia a reaglomerarse, a flocular o a precipitar (dando lugar a una separación de fases) se ve incrementada por su elevada densidad aparente ( $\rho$ ) en comparación con la de otras partículas orgánicas o inorgánicas tales como pigmentos orgánicos ( $\rho = 1,2-2,0 \text{ g/cm}^3$ ), pigmentos inorgánicos ( $\rho = 4,2 \text{ g/cm}^3$  para el dióxido de titanio) o un relleno inorgánico ( $\rho = 4,4 \text{ g/cm}^3$  para el sulfato de bario). Por ejemplo, las densidades aparentes a temperatura ambiente de la plata, del cobre y del oro son, respectivamente, 10,49, 8,94 y 19,30  $\text{g/cm}^3$ .

55

Por consiguiente, resulta deseable diseñar dispersantes poliméricos específicos con las que puedan realizarse nanodispersiones metálicas más estables y más concentradas.

60

Los dispersantes poliméricos contienen típicamente en una parte de la molécula grupos denominados de anclaje que se adsorben a las partículas metálicas que van a dispersarse. En una parte espacialmente separada de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas que son compatibles con el medio de dispersión (o el

65

vehículo líquido) y todos los ingredientes que están presentes en los líquidos de recubrimiento o impresión finales. Entre los dispersantes poliméricos típicos se incluyen homopolímeros o copolímeros aleatorios o de bloque de varias topologías y arquitecturas (lineales, de injerto, hiperramificados).

5 Las dispersiones de nanopartículas metálicas suelen comprender dispersantes poliméricos seleccionados entre homopolímeros y copolímeros basados en ácido acrílico, ácido metacrílico, vinil pirrolidinona, butiral de vinilo, acetato de vinilo o alcohol vinílico.

10 En el documento EP-A 2147733 se da a conocer un método para producir una tinta de plata a partir de una dispersión que contiene un dispersante polimérico que contiene un segmento hidrófilo y una cadena de imina de polialquileño.

15 Las nanodispersiones metálicas se utilizan para aplicar o imprimir patrones metálicos sobre un sustrato. Tras la aplicación de los patrones sobre el sustrato, generalmente se lleva a cabo una etapa de sinterización a elevadas temperaturas para inducir/mejorar la conductividad. Se ha descubierto que los componentes orgánicos de las nanodispersiones, por ejemplo, los dispersantes poliméricos, pueden reducir la eficacia de la sinterización y, por tanto, la conductividad superficial. Es por esto que a menudo se requieren temperaturas de sinterización más elevadas y tiempos de sinterización más largos para descomponer los componentes orgánicos.

20 Dispersantes poliméricos típicos, tales como los descritos anteriormente, se caracterizan por una temperatura de descomposición total de al menos 350°C. Por lo tanto, los patrones aplicados o impresos con los líquidos o tintas que comprenden tales dispersantes poliméricos precisan una etapa de sinterización a temperaturas elevadas para garantizar que se descomponga la mayor parte de los componentes orgánicos en las capas aplicadas o impresas.

25 Temperaturas de sinterización tan elevadas no son compatibles con las láminas poliméricas habituales, tales como las de tereftalato de polietileno (PET) o de policarbonato, que presentan temperaturas de transición vítrea relativamente bajas. Esto obliga a utilizar polímeros más caros tales como la poliimida.

30 Por consiguiente, sería muy conveniente proporcionar dispersiones de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal que puedan aplicarse o imprimirse sobre una diversidad de sustratos y sinterizarse a temperaturas más bajas.

#### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones estables y concentradas de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal que pueden usarse para formar patrones conductores sobre una variedad de sustratos flexibles a bajas temperaturas de sinterización. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar estas dispersiones.

40 Estos objetos se han logrado utilizando una dispersión que contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y un dispersante polimérico que contiene un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y que está enlazado químicamente a una cadena principal polimérica, caracterizada porque el dispersante tiene una descomposición del 95% en peso a una temperatura por debajo de 300°C como medida por análisis termogravimétrico.

45 Otras ventajas y realizaciones de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción y las reivindicaciones dependientes.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

50 La presente invención hace referencia a una dispersión que contiene

55 (a) nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y (b) un dispersante polimérico, conteniendo el dispersante un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y que está enlazado químicamente a una cadena principal polimérica, y (c) un vehículo líquido opcional, caracterizada porque el dispersante tiene una descomposición del 95% en peso a una temperatura por debajo de 300°C como medida por análisis termogravimétrico.

60 Nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal

La dispersión de la presente invención contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal.

65 Las nanopartículas metálicas comprenden uno o más metales en forma elemental o en forma de una aleación. Preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consta de plata, oro, cobre, níquel, cobalto, molibdeno, paladio,

platino, indio, estaño, cinc, titanio, cromo, tantalio, tungsteno, hierro, rodio, iridio, rutenio, osmio, aluminio y plomo. Se prefieren particularmente las nanopartículas metálicas con base de plata, cobre, molibdeno, aluminio, oro o una combinación de los mismos.

5 Otras nanopartículas preferidas están basadas en Cobre Indio Galio o Cobre Indio Galio Selenio (CIGS). También pueden usarse otras nanopartículas preferidas con base de selenuros o sulfuros, tales como, por ejemplo, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, PbSe, CdTe, CdTeSe o PbSe.

10 Las nanopartículas preferidas de óxido de metal están basadas en óxido de indio, óxido de estaño de indio, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, óxido de cadmio o óxido de cinc. También pueden usarse nanopartículas de óxido de metal dopado tales como ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>:F o SnO<sub>2</sub>:Sb. También pueden usarse óxidos de Cobre Indio Galio y óxidos de cobre como precursores para nanopartículas de Cobre Indio Galio Selenio.

15 El término "precursor" hace referencia a la capacidad para convertirlo en el material deseado por medio de una etapa adicional tal como la reducción de óxidos de metal a metales o la senelización de Cobre Indio Galio a CIGS.

20 El término "nanopartículas" hace referencia a partículas dispersadas que tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm al final de la preparación de la dispersión. Las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal tienen un tamaño de partícula medio al final de la preparación de la dispersión inferior a 100 nm, preferiblemente inferior a 50 nm, más preferiblemente inferior a 10 nm.

25 Antes de la etapa de preparación de la dispersión, las partículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal se encuentran disponibles por regla general en forma de polvo o de escamas con un tamaño de partícula medio a menudo superior a 100 nm. Por lo tanto, durante la preparación de la dispersión debe reducirse su tamaño de partícula al orden de las nanopartículas.

Dispersante polimérico

30 El dispersante polimérico de la presente invención se caracteriza por una descomposición completa a una temperatura inferior a 310°C y por una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300°C, más preferiblemente inferior a 290°C, lo más preferiblemente inferior a 280°C, como medida por análisis termogravimétrico (TGA). Una descomposición del 95% en peso significa que se descompone un 95% en peso del dispersante polimérico. La descomposición térmica puede ocurrir en 1, 2 ó 3 etapas. La descomposición principal, es decir, a lo largo de la cual se descompone al menos 75% en peso del dispersante polimérico, ocurre entre 100°C y 300°C, más preferiblemente entre 125°C y 250°C, lo más preferiblemente entre 150°C y 240°C. Típicamente se usa una curva derivada de pérdida de peso para derivar la temperatura a la cual ocurre la descomposición principal. El pico más alto en tal curva derivada de pérdida de peso, es decir, la descomposición principal, se observa entre 100°C y 300°C, más preferiblemente entre 125°C y 250°C, lo más preferiblemente entre 150°C y 240°C.

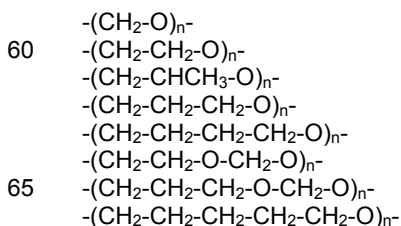
40 El dispersante comprende una parte de cadena principal polimérica matrixófila que confiere estabilización estérica en el medio de dispersión, y grupos de anclaje que presentan afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal que están enlazadas químicamente, preferiblemente covalentemente, a la cadena principal polimérica. Los grupos de anclaje aseguran una estabilización óptima de las nanopartículas.

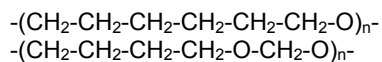
45 La cadena principal polimérica tiene que garantizar una descomposición térmica del 95% en peso del dispersante polimérico a una temperatura inferior a 300°C. Por lo tanto, la cadena principal polimérica está basada preferiblemente en una cadena principal de poliacetal o de poliéter.

50 Debido a que los poliéteres aromáticos tienen una estabilidad térmica más elevada en comparación con los poliéteres alifáticos, se prefiere que la cadena principal de poliéter del dispersante no contenga o contenga sólo una pequeña cantidad de grupos aromáticos.

55 Se prefiere en particular que la cadena principal de poliéter sea una cadena principal de poliéter alifático. Un ejemplo preferido de tal cadena principal de poliéter es una cadena principal de poliacetal.

Ejemplos de tales cadenas principales de poliacetal/poliéter tienen las siguientes estructuras :

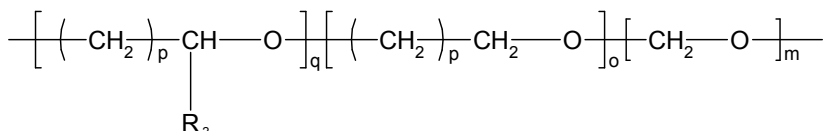




en las que

5 n es un número entero del 14 a 500.

Una cadena principal polimérica preferida se representa por la Fórmula I



10

Fórmula I

en la que m es un número entero del 1 a 500, o es un número entero del 0 a 340, q es un número entero del 0 a 250,

p es un número entero del 1 a 7,

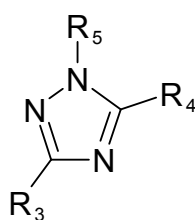
15 m+o+q es un número entero del 14 a 500,

R<sub>1</sub> representa una unidad (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> en la que p es un número entero del 1 a 7 y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

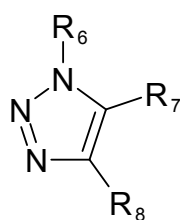
Los grupos de anclaje para las nanopartículas metálicas, de óxido de metal y de precursor de metal pueden comprender aminas alifáticas o aminas aromáticas de bajo peso molecular (Mw < 300), tioéteres, tioles, disulfuros, grupos arilo o aralquilo opcionalmente sustituidos, 2-pirrolidona, amida, éster, acrílicos, compuestos heteroaromáticos que contienen S, compuestos heteroaromáticos que contienen N, tiiranos opcionalmente sustituidos, tioacetales, oxatioacetales, sultamas, tiofenos, benzotiofenos, aminas cíclicas y alicíclicas, lactamas, imidazolidonas, oxazolidinonas, hidantoínas, urazoles, 2H-azirinas, 3-pirrolinas, 2-pirrolinas, 1-pirrolinas, maleimidias, 2-isoxazolininas, 2-oxazolininas, 2-imidazolininas, pirazolininas, pirroles, imidazoles, benzimidazoles, pirazoles, indazoles, 1,2,3-triazoles, 1,2,3-benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, tetrazoles, tetrazoles 1-sustituidos, tetrazoles 5-sustituidos, tetrazoles 1,5-disustituidos, imidazol-2-onas opcionalmente sustituidas, benzimidazol-2-onas, 1,3-oxazoles, benzoxazoles, isoxazoles, 1,3-tiazoles, benzotiazoles, 1,3,4-oxadiazoles, 1,2,4-oxadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles, indoles, oxindoles, indolininas, carbazoles, azaindoles, isoindoles, indolizinas, indolizininonas, piridinas, dihidropiridinas, 2-piridonas, pirimidinas, 1,3,5-triazinas, quinolininas, tetrahydroquinolininas, 1,2-dihydroquinolininas, isoquinolininas, 3,4-dihydroisoquinolininas, 1,8-naftiridinas, quinazolininas, 4-quinolonas, 1,3-imidazoles, tioamidas, derivados de morfolina, piperazina, triazaindolizinas o derivados de ácido nucleico tales como adenina, guanina, citosina, timina, uracilo o una combinación de los mismos.

35 Preferiblemente, los grupos de anclaje comprenden un grupo heteroarilo que contiene S y/o N.

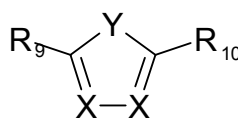
Más preferiblemente, los grupos de anclaje se seleccionan del grupo de heteroarilos según las Fórmulas II, III, IV o V.



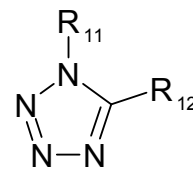
Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV



Fórmula V

40

en las que

45 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>12</sub> representan independientemente un átomo de halógeno, un grupo tiol opcionalmente sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico, un grupo aldehído, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amina terciaria, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido o un grupo alquilenos opcionalmente sustituido,

50 R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden enlazarse opcionalmente para formar una estructura de anillo,

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>11</sub> representan independientemente un átomo de halógeno, un grupo tiol opcionalmente sustituido, un grupo ácido carboxílico, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amina terciaria, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido,

X representa independientemente -N-, -CH- o -C(CR<sub>13</sub>)- y en el que R<sub>13</sub> representa un grupo metilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y en las que X puede enlazarse opcionalmente a R<sub>9</sub> o R<sub>10</sub> para formar una estructura de anillo,

5 Y representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o -NR<sub>14</sub>- en el que R<sub>14</sub> representa un grupo metilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido.

10 Entre los grupos de anclaje particularmente preferidos se incluyen el 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, el 1-(2-dimetilaminoetil)-5-mercaptotetrazol, el 5-mercapto-1-metiltetrazol, 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol y el 1-(2-dimetilaminoetil)-5-mercaptotetrazol.

Preferiblemente, los dispersantes poliméricos según la presente invención se preparan mediante cualquier de los siguientes métodos :

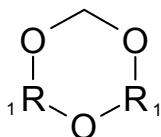
- 15
- una polimerización por apertura de anillo, una copolimerización por apertura de anillo o cualquier otra polimerización o copolimerización de acetales cíclicos o oxiranos en presencia del grupo de anclaje,
  - una post-funcionalización de un precursor de poliéter o poliactal por procedimientos de post- polimerización que incluyen el inactivado o la derivatización con las moléculas del grupo de anclaje o cualquier molécula que porta el grupo funcional del grupo de anclaje, tal y como se describe en Macromol. Symp. 1994, 85, 167-174.

20 Cuando se realiza la polimerización en presencia del grupo de anclaje, es decir, el primer método descrito anteriormente, los grupos de anclaje pueden enlazarse químicamente a uno o ambos extremos (es decir, las posiciones telequelas) de la cadena principal polimérica o pueden incorporarse en la cadena principal polimérica. Cuando se realiza una post-funcionalización, es decir, el segundo método descrito anteriormente, preferiblemente los grupos de anclaje se enlazarán químicamente a uno o ambos extremos de la cadena principal polimérica.

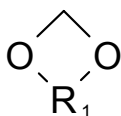
25 Los grupos de anclaje según las Fórmulas II a V pueden estar enlazados químicamente a la cadena principal polimérica a través de, por ejemplo, los átomos N de los heterociclos o de los sustituyentes R<sub>3</sub> a R<sub>12</sub>.

30 Un dispersante polimérico particularmente preferido comprende un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal según la Fórmula II, III, IV o V, o una combinación de las mismas, y que está enlazado químicamente a una cadena principal polimérica según la Fórmula V.

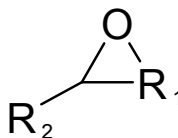
35 Preferiblemente, este dispersante polimérico particularmente preferido se prepara haciendo reaccionar :  
a) un 90 a 99,4% en moles de un monómero representado por la Fórmula VI, VII o VIII, o una combinación de los mismos,



Fórmula VI



Fórmula VII



Fórmula VIII

40 en las que  
R<sub>1</sub> representa una unidad (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> en la que p es un número entero del 1 a 7 y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

45 b) un 0,1 a 10% en moles de un grupo de anclaje metálico según la Fórmula II, III, IV o V, o una combinación de los mismos,

50 c) un 0,1 a 0,5% en moles de un iniciador de polimerización seleccionado del grupo que consta de un ácido protónico, un ácido Lewis y un compuesto de oxonio, o de un iniciador aniónico seleccionado del grupo que consta de un alcoholato y un compuesto organanometálico.

Los valores de los % en moles antes mencionados están basados en la mezcla de alimentación.

55 Algunos iniciadores de polimerización adecuados son el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido metanosulfónico, el ácido perclórico, el anhídrido acético, el eterato de trifluoruro de boro, el eterato metílico de trifluoruro de boro, el eterato dietílico de trifluoruro de boro, el eterato dibutílico de trifluoruro de boro, el eterato terc.-butilmetílico de trifluoruro de boro, el tetrafluoroborato de trietiloxonio, el hexacloroantimonato de trietiloxonio, el hexafluorofosfato de trietiloxonio, sales de antimonio tales como cloruro de antimonio, el cloruro de dietilaluminio, el dicloruro de aluminio de etilo, el aluminio de trialquilo, haluros metálicos tales como el cloruro de aluminio, el cloruro de cinc, el tetracloruro

de titanio, el alcóxido de sodio, el alcóxido de potasio, el litio de alquilo o arilo, el sodio de alquilo o arilo, el potasio de alquilo o arilo, el bromuro de magnesio de alquilo, la naftalina de sodio, el alcóxido de aluminio, el alcóxido de magnesio, el alcóxido de berilio o el alcóxido de hierro.

- 5 El dispersante polimérico según la presente invención tiene un peso molecular promedio en número Mn de menos de 15000 Da, más preferiblemente de menos de 8000 Da. En una realización aún más preferida, el peso molecular promedio en número Mn se encuentra entre 1500 y 6000 Da.

10 Una vez terminada la reacción descrita anteriormente, los grupos de anclaje libres, es decir, los grupos de anclaje que no se han enlazado químicamente a la cadena principal polimérica, pueden estar presentes en el producto de reacción resultante. Tal producto de reacción, es decir, un dispersante polimérico según la presente invención y los grupos de anclaje libres, puede usarse tal cual para preparar las nanodispersiones según la presente invención cuando los grupos de anclaje libres no están presentes en una cantidad demasiado elevada.

- 15 En una realización preferida, el producto de reacción contiene menos de 10% en moles de grupos de anclaje libres.

#### Medios de dispersión

20 El medio de dispersión opcional usado en la dispersión de nanopartículas de la presente invención es un líquido no acuoso. El medio de dispersión puede componerse de un disolvente orgánico o de una combinación de disolventes orgánicos. Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves y ésteres de ácidos grasos superiores. Entre los alcoholes adecuados se incluyen el metanol, el etanol, el propanol y el 1-butanol, el 1-pentanol, el 2-butanol y el t-butanol. Entre los hidrocarburos aromáticos adecuados se incluyen el tolueno y el xileno. Entre las cetonas adecuadas se incluyen la metil etil cetona, la metil isobutil cetona, la 2,4-pentanodiona y la hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida. En una realización preferida se prefiere en particular el uso de 1-metoxi-2-propanol, metanol, etanol e isopropanol.

- 30 Preparación de la dispersión de nanopartículas

Las dispersiones de nanopartículas se preparan dispersando el (los) metal(es), el (los) óxido(s) de metal o el (los) precursor(es) de metal en presencia del dispersante polimérico en el medio de dispersión. Entre los métodos de dispersión se incluyen el precipitado, el mezclado o la molienda o una combinación de los mismos. Las condiciones experimentales tales como la temperatura, el tiempo de proceso, la energía aplicada, etc. dependen de la metodología seleccionada. El proceso de dispersión puede realizarse en un modo continuo, discontinuo o semicontinuo.

40 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad), una mezcladora de alto cizallamiento con soporte, y una mezcladora Dalton Universal. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

50 El término "nanopartículas" hace referencia a partículas dispersadas que tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm al final de la preparación de la dispersión. Antes de la etapa de preparación de la dispersión, las partículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal se encuentran disponibles por regla general en forma de polvo, escamas, partículas o partículas agregadas. Cuando su tamaño medio es superior a 100 nm, la etapa de dispersión incluye obligatoriamente una etapa de reducción de tamaño que incluye las acciones de moler o desaglomerar hasta que el tamaño de partícula se reduzca al orden de las nanopartículas. La conversión del (de los) óxido(s) de metal o del (de los) precursor(es) de metal en metal(es) puede ser concomitante con la etapa de reducción de tamaño.

55 En una realización preferida, las dispersiones de nanopartículas de la presente invención se preparan por reducción in-situ mientras se mezcla un precursor de metal, un óxido de metal, una sal de metal o una combinación de los mismos, en presencia de un agente reductor y del dispersante polimérico según la presente invención en el medio de dispersión.

60 En una realización preferida, la dispersión es un líquido de baja viscosidad que contiene al menos un 1% en peso, más preferiblemente al menos un 5% en peso, de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal.

65 La proporción en peso de nanopartículas/dispersante polimérico es de al menos 1,0, más preferiblemente entre 3,0 y 9,0.

En otra realización preferida, la dispersión está sustancialmente libre de disolvente, es decir, contiene menos de un 10% en peso, y preferiblemente menos de un 5% en peso, de disolvente. Tal dispersión sustancialmente libre de disolvente se obtiene como una pasta homogénea de alta viscosidad tras la evaporación del medio de dispersión. La dispersión libre de disolvente comprende preferiblemente entre un 50 y un 90% en peso de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal. Más preferiblemente, la dispersión libre de disolvente comprende al menos un 75% en peso de nanopartículas.

La pasta de alta viscosidad puede redispersarse en agua, en un disolvente orgánico o en una combinación de los mismos, lo que da lugar a una dispersión de baja viscosidad que puede emplearse entonces como líquido de impresión, por ejemplo. La etapa de redispersión puede llevarse a cabo por agitación magnética o mecánica o por mezclado. El tamaño de las nanopartículas no varía durante la etapa de redispersión. La obtención de una pasta estable de alta viscosidad que puede redispersarse representa una ventaja para el almacenamiento y transporte. Además, la pasta de alta viscosidad puede redispersarse en una diversidad de disolventes, incluso el agua, lo que se traduce en una mayor flexibilidad a la hora de elegir el disolvente óptimo para una aplicación particular.

Líquidos de impresión metálicos - soluciones de recubrimiento metálicas

Las dispersiones de baja viscosidad según la presente invención pueden utilizarse directamente como solución de recubrimiento o líquido de impresión. No obstante, para optimizar sus propiedades de recubrimiento o de impresión, y dependiendo de la aplicación para la que se emplee, a la dispersión de nanopartículas de baja viscosidad o a la pasta redispersada, tras la redispersión en un disolvente adecuado, pueden añadirse disolventes y/o aditivos adicionales, tales como ácidos protónicos, agentes reductores, sales, agentes humectantes/agentes fluidificantes, modificadores de la reología o agentes de adherencia o agentes de pegajosidad.

Es posible hacer que las delgadas capas o patrones impresos o aplicados a partir de los líquidos o tintas metálicos de la presente invención sean conductores a temperaturas de sinterización más bajas en comparación con los obtenidos con los líquidos o tintas metálicos convencionales. Por lo tanto, pueden aplicarse o imprimirse delgadas capas o patrones conductores formados a partir de los líquidos o tintas metálicos de la presente invención sobre sustratos flexibles que no pueden soportar un tratamiento térmico a alta temperatura, tal como, por ejemplo, el PET.

Pueden formarse capas o patrones metálicos por medio de un método de inyección de tinta. La viscosidad del líquido de impresión medida a la temperatura de eyección se encuentra preferiblemente entre 5 y 20 mPa·s, más preferiblemente entre 5 y 12 mPa·s.

Las capas o patrones metálicos también pueden formarse mediante cualquier técnica de impresión convencional, tal como la flexografía, la impresión offset, el huecograbado o la serigrafía, o por medio de cualquier técnica de revestimiento convencional, tal como el revestimiento por pulverización, el revestimiento con cuchilla o el revestimiento por boquilla plana.

Tras la aplicación de las capas o patrones sobre el sustrato, se realiza una etapa de sinterización. Durante esta etapa de sinterización, los disolventes se evaporan, los componentes orgánicos se descomponen y las partículas metálicas se unen por sinterización. Una vez que se ha formado una malla percoladora continua entre las partículas metálicas, las capas o patrones se vuelven conductores. La sinterización convencional se lleva a cabo mediante la aplicación de calor. Evidentemente, la temperatura de sinterización depende del sustrato empleado, pero preferiblemente es inferior a 300°C, más preferiblemente inferior a 250°C, lo más preferiblemente inferior a 200°C. Sin embargo, en vez de o además de la sinterización convencional mediante la aplicación de calor, pueden utilizarse métodos de sinterización alternativos, tales como la exposición a un láser de argón, radiación de microondas, radiación UV o un plasma de argón a baja presión, el curado fotónico o la sinterización por plasma, haz de electrones o corriente eléctrica pulsada.

Las capas o patrones conductores pueden utilizarse en distintos dispositivos electrónicos o en piezas de tales dispositivos electrónicos, tales como, por ejemplo, paneles fotovoltaicos orgánicos (OPV), paneles fotovoltaicos inorgánicos (c-Si, a-Si, CdTe, CIGS), pantallas OLED, la iluminación OLED, la iluminación inorgánica, la identificación RFID, transistores orgánicos, baterías de película delgada, pantallas táctiles, papel electrónico, pantallas LCD, pantallas de plasma, o el blindaje electromagnético.

## EJEMPLOS

### 60 Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como ALDRICH CHEMICAL Co. (Bélgica) y ACROS (Bélgica).

- 65 • PVP 15K, una poli(vinilpirrolidona) de BASF AG que tiene un peso molecular de 15000 Da.
- PVP 90K es una poli(vinilpirrolidona) de BASF AG que tiene un peso molecular de 90000 Da.



- PAA, un ácido poli(acrílico) de ALLIED COLLOIDS MANUFACTURING CO LTD que tiene un peso molecular de 12000 Da.
- DISPERBYK 190 (D190), un copolímero de bloque de poli(acrilato/acrílico) (40% en peso en agua) de BYK CHEMIE GMBH.
- 5 • PVA, un copolímero de poli(alcohol vinílico)/acetato de vinilo; 60/40% en moles) de SHAWINIGAN.
- Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) fabricado por AGFA GEVAERT N.V.
- Óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) se prepara precipitando nitrato de plata en una solución acuosa alcalina de hidróxido de sodio (33% en peso) seguido por filtración y secado. El óxido de plata está disponible comercialmente a través de ALDRICH.
- 10 •  $\text{AgOAc}$ , acetato de plata de ALDRICH.
- Ácido ascórbico de UCB PFIZER MERCK.
- DMDT, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol de ROBINSON BROTHERS LTD.
- DMAEMT, 1-(2-dimetilaminoetil)-5-mercaptotetrazol de DYNAMITE NOBER AG.
- 15 • DCM, diclorometano o cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de ACROS.
- MOP, 1-metoxi-2-propanol de ACROS.
- Ácido trifluorometanosulfónico de ALDRICH.
- n-decano de ALDRICH.
- PDXL, una polidioxolana sintetizada por la polimerización por apertura de anillo de 1,3-dioxolana en diclorometano en presencia de etilenglicol y ácido trifluorometanosulfónico a 23°C durante 24 horas.

## 20 Métodos de medición

25 Los análisis termogravimétricos (TGA) de los dispersantes poliméricos se llevaron a cabo usando un instrumento TGA Q500 V6.7 (Build 203) con el método Hi-Res-Dynamic (sensibilidad Hi-Res = 2,0, resolución = 5,0). El intervalo de temperatura fue de 25 a 500°C con una rampa de calentamiento máxima de 50°C/minuto. La tasa de calentamiento se controló por la tasa de evaporación de la muestra que permitió el modo de alta resolución. Td (95%) representa la temperatura medida para un 95% en peso de descomposición (o a la cual el rendimiento de carbonización es de 5% en peso; el rendimiento de carbonización es el porcentaje en peso residual tras la descomposición)

30 La estabilidad del dispersante polimérico se evaluó comparando sus huellas de cromatografía por exclusión de tamaño así como sus valores Mn y Mz después de ser almacenado durante al menos un mes a una temperatura de 23°C. Los dispersantes poliméricos estables muestran un descenso tanto del valor Mn como del valor Mz de menos de 5%.

35 El tamaño medio en número de las nanopartículas se calculó a partir de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Una alícuota de la dispersión diluida al 0,02% en peso en MOP se puso sobre una rejilla Cu-TEM recubierta de carbón (Agar Scientific, RU), se secó y se analizó mediante un instrumento CM200 TEM (FEI) funcionando a 200 kV.

## 40 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de los Dispersantes Poliméricos (PD) según la presente invención.

### 45 Preparación del Dispersante Polimérico PD-01

Se disolvieron 414,4 g de 1,3-dioxolana en 0,43 l de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 2 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 33,6 g de DMDT en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 1,6 ml de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 20 horas a 23°C. A continuación se añadieron 3,5 ml de trietilamina a la mezcla de reacción y se agitaron adicionalmente durante 4 horas a 23°C. La mezcla de reacción se evaporó a presión reducida a 35°C y se secó en un horno de vacío a 35°C. Se recuperaron 358,4 g del dispersante polimérico PD-01 como un líquido viscoso amarillento (rendimiento = 80%).

### 55 Preparación del Dispersante Polimérico PD-02

Se disolvieron 500 g de 1,3-dioxolana en 377 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 2 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 70,4 g de DMDT y 10 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 2,5 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23°C. A continuación se añadieron 2,6 g de trietilamina a la mezcla de reacción que a continuación se evaporó a presión reducida a 35°C y se secó en un horno de vacío a 35°C. Se recuperaron 506 g del dispersante polimérico PD-02 como un líquido viscoso amarillento (rendimiento = 88,7%).

### 65 Síntesis del Dispersante Polimérico PD-03

Se disolvieron 1.000 g de 1,3-dioxolana en 994 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 5 l y se

agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 27,4 g de DMDT en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 2,5 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 24 horas a 23°C. A continuación se añadieron 5,1 g de trietilamina a la mezcla de reacción y a continuación se transfirió la mezcla gota a gota a 6 l de n-hexano frío con agitación mecánica. El producto precipitado se filtró sobre un filtro Büchner y se secó en un horno de vacío a 35°C. Se recuperaron 885 g del dispersante polimérico PD-03 como un polvo blanco-amarillento (rendimiento = 86%).

#### Síntesis del Dispersante Polimérico DP-04

Se disolvieron 868 g de 1,3-dioxolana en 886 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 2 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 70,4 g de DMDT y 10 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 2,2 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 24 horas a 23°C. A continuación se añadieron 6,1 g de trietilamina a la mezcla de reacción y a continuación se precipitó 2/3 de la mezcla de reacción en 6 l de n-hexano frío con agitación mecánica. El producto precipitado se filtró sobre un filtro Büchner y se secó en un horno de vacío a 23°C. Se recuperaron 490 g del dispersante polimérico PD-04 como un polvo blanco-amarillento (rendimiento = 78%).

El peso molecular (Mn, Mw, Mw/Mn) de los dispersantes poliméricos DP-01 a DP-04 se determinó por cromatografía por exclusión de tamaño usando dimetilacetamida /0,21% en peso de LiCl /0,63% en peso de ácido acético como eluyente y 3 columnas de tipo *mixed-B* calibradas con respecto a patrones de poliestireno lineal. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Dispersante polimérico	Mn	Mz	Mw/Mn
DP-01	5,283	8,020	1,23
DP-02	4,461	6,264	1,19
DP-03	8,533	16,585	1,46
DP-04	5,443	8,502	1,26

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la descomposición térmica a bajas temperaturas de los Dispersantes Poliméricos de la presente invención (DP-01 a DDP-04) en comparación con dispersantes poliméricos representativos conocidos de la técnica anterior (COMP-01 a COMP-05). En la Tabla 2 se indica la temperatura a la cual un 95% en peso de los dispersantes poliméricos se han descompuesto (Td(95%)), como medida por análisis termogravimétrico.

Tabla 2

Dispersante polimérico	Td (95%)°C
PD-01 (INV)	276
PD-02 (INV)	277
PD-03 (INV)	235
PD-04 (INV)	270
PDXL (COMP)	135
PVP 15K (COMP)	475
PVP 90K (COMP)	400
PVA (COMP)	430
DISPERBYK 190 (COMP)	360

La Tabla 2 muestra claramente que el valor Td (95%) de todos los dispersantes poliméricos de la presente invención es por debajo de 300°C, mientras que los valores Td (95%) de los dispersantes comparativos son muy superiores a 300°C. Sólo PDXL se caracteriza por tener un bajo valor Td(95%), pero es imposible preparar dispersiones estables usando PDXL debido a la ausencia de grupos de anclaje (véase la Tabla 5).

## EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la estabilidad de almacenamiento de los Dispersantes Poliméricos de la presente invención (PD-01 a PD-04). Los dispersantes poliméricos fueron almacenados bajo condiciones normales a 23°C durante 1 a 3 meses. A continuación se compararon los valores Mn y Mz de los dispersantes medidos después de su almacenamiento con los valores iniciales (expresado como pérdida en % en la Tabla 3).

Tabla 3

Dispersante polimérico	Duración de almacenamiento (meses)	Pérdida en % (Mn)	Pérdida en % (Mz)
PD-01 (INV)	3	-5,0	-4,7
PD-02 (INV)	2	-4,3	-3,4
PD-03 (INV)	3	-2,0	0
PD-04 (INV)	1	-1,0	-1,0

La Tabla 3 muestra claramente que, a pesar de su baja temperatura de descomposición (Td(95%)), los dispersantes poliméricos de la presente invención PD-01 a PD-04 presentan una durabilidad suficiente bajo condiciones de almacenamiento normales.

## EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra las ventajas que ofrece la utilización del dispersante polimérico térmicamente escindible de la presente invención para preparar Dispersiones de Nanopartículas Metálicas (MNPd). Todas las MNPd contienen nanopartículas metálicas de plata. Se preparan por reducción de un óxido de plata (MNPd-3 a MNPd-6) o de acetato de plata (MNPd-1 y 2, MNPd-7 a MNPd-18).

Preparación de las dispersiones de la presente invención MNPd-01 y MNPd-02

Se disolvieron 11,3 g de PD-01 en 900 g de MOP en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 2 l equipado con un agitador mecánico y un termómetro. Se añadieron 78 g de trietilamina tan pronto como la temperatura de la mezcla de reacción alcanza los 60°C. Se añadieron, consecutivamente y gota a gota, 34,5 g de ácido fórmico a lo largo de 30 minutos y 37,5 g de acetato de plata durante 1 hora. Luego se agitó la mezcla de reacción durante 20 minutos adicionales a 80°C. A continuación se evaporó a presión reducida a 50°C. La pasta viscosa negra se disolvió en 0,75 l de DCM y se lavó dos veces con 0,75 l de agua desmineralizada. Luego se evaporó la fase orgánica a presión reducida a 40°C. Se produjeron 30,5 g (rendimiento = 86 %) de una pasta negra homogénea que tiene una composición de Ag/PD-01 con una proporción en peso de 68/32.

La preparación de dispersiones metálicas de la presente invención MNPd-02 es similar a la preparación de MNPd-01 usando 2,51 g de PD-01, 7,67 g de ácido fórmico, 8,33 g de acetato de plata y 125 g de MOP, mientras que no se usa trietilamina.

Preparación de la dispersión de la presente invención MNPd-03

En un reactor de 125 ml equipado con un termómetro se removieron 6 g de óxido de plata y 1,9 g de PD-02 en 29,8 g de MOP (suspensión gris). Se añadieron 1,95 ml de ácido fórmico a la mezcla de reacción a 40°C usando una jeringa automática (flujo = 0,1 ml/min.). Sin purificación adicional, se evaporó el disolvente a presión reducida a 40°C. Se produjeron 7,5 g de una pasta negra homogénea que tiene una composición de Ag/PD-02 (proporción en peso : 75/25).

Preparación de las dispersiones de la presente invención MNPd-04 y MNPd-05

Se preparó MNPd-04 agitando 4 g de óxido de plata y 1,9 g de PD-03 en 106 g de MOP (suspensión gris) a lo largo de 30 minutos a 65°C en un matraz de 250 ml equipado con un termómetro. Luego se añadieron gota a gota 1,6 g de ácido fórmico y se volvió a agitar la mezcla a 65°C durante 1 hora. Sin purificación adicional, se evaporó el disolvente a presión reducida a 40°C. Se produjeron 5,7 g de una pasta negra homogénea que tiene una composición de Ag/PD-03 (proporción en peso : 67/33).

Se sintetizó MNPd-05 como se describe anteriormente para MNPd-04, pero usando 3,17 g de PD-03 en lugar de 1,9 g. Se produjeron 6,9 g de una pasta negra homogénea que tiene una composición Ag/PD-03 con una proporción en peso de 54/46.

Preparación de la dispersión de la presente invención MNPD-06

5 En un reactor de 125 ml equipado con un termómetro se removieron 4 g de óxido de plata y 1,2 g de PD-04 en 64,4 g de MOP (suspensión gris) durante 30 minutos a 40°C. Luego se añadieron 1,3 ml de ácido fórmico a la mezcla de reacción a 40°C usando una jeringa automática (flujo = 0,2 ml/min.). Una vez que la adición del ácido fórmico fue completada, se volvió a agitar la mezcla de reacción a 40°C durante una hora adicional. Sin purificación adicional, se evaporó el disolvente a presión reducida a 40°C. Se produjeron 5,0 g de una pasta negra homogénea que tiene una composición de Ag/PD-04 con una proporción en peso de 75/25.

10 Preparación de las dispersiones comparativas MNPD-07 a MNPD-13 y MNPD-15

15 En un matraz de 0,25 l de fondo redondo y de tres bocas equipado con un termómetro se removieron 2,51 g de dispersante (véase la Tabla 4), 17,3 g de trietilamina y 7,67 g de ácido fórmico a temperatura ambiente en 125 ml de MOP bajo atmósfera de nitrógeno. Tan pronto como la temperatura de la mezcla de reacción alcanza los 60°C, se añadieron gota a gota 8,3 g de acetato de plata a lo largo de 30 minutos y a continuación se volvió a agitar la mezcla de reacción durante 20 minutos adicionales a 80°C.

Preparación de la dispersión comparativa MNPD-14

20 Se preparó MDPD-14 como se describe anteriormente para MDPD-07, pero usando 0,32 g de DMDT como dispersante.

Preparación de la dispersión comparativa MNPD-16

25 Se sintetizó MNPD-16 como se describe anteriormente para MDPD-07, pero usando 4,15 g de acetato de plata en lugar de 8,3 g y 1,25 g de PAA como dispersante.

Preparación de la dispersión comparativa MNPD-17

30 Se produjo MNPD-17 según el documento EP-A 2030706. Se añadieron gota a gota 8,0 g de acetato de plata a una solución acuosa de PVP15K (8 g) a 50°C. Luego se agitó la mezcla de reacción a 95°C durante 45 minutos. A continuación se añadieron 8,8 g de ácido ascórbico a la solución a 35°C con agitación constante. La cantidad total de agua fue de 1.570 g.

35 Preparación de la dispersión comparativa MNPD-18

40 Se produjo MNPD-18 según el documento EP-A 2119747. Se agitaron en agua 8 g de acetato de plata, 0,35 g de Disperbyk 190 (D190) y 1,88 g de soda durante 10 minutos antes de añadir 14,10 g de formaldehído en agua. La cantidad total de agua fue de 1.800 g. La mezcla de reacción se volvió negra inmediatamente y se calentó hasta 60°C con agitación constante a lo largo de 30 minutos.

Tabla 4

Dispersión de nanopartículas	Dispersante	% en peso de partículas Ag	% en peso de partículas Ag / % en peso de dispersante	Disolvente
MNPD-01 (INV)	PD-01	2,7	2,2	MOP
MNPD-02 (INV)	PD-01	4,2	2,2	MOP
MNPD-03 (INV)	PD-02	18,8	2,2	MOP
MNPD-04 (INV)	PD-03	4,8	2,2	MOP
MNPD-05 (INV)	PD-03	4,2	2,2	MOP
MNPD-06 (INV)	PD-04	4,0	2,2	MOP
MNPD-07 (COMP)	PVP15K	4,3	2,2	MOP
MNPD-08 (COMP)	PVP90K	4,3	16,9	MOP
MNPD-09 (COMP)	PAA	4,3	2,2	MOP
MNPD-10 (COMP)	D190	4,3	2,2	MOP
MNPD-11 (COMP)	PVA	4,3	0,65	MOP
MNPD-12 (COMP)	PDXL	4,3	36,3	MOP

MNPD-13 (COMP)	DMDT	4,3	2,2	MOP
MNPD-14 (COMP)	DMDT	4,3	2,2	MOP
MNPD-15 (COMP)	PDXL+DMDT (proporción en peso : 4/1)	4,3	3,0	MOP
MNPD-16 (COMP)	PAA	2,2	2,0	agua
MNPD-17 (COMP)	PVP15K	0,33	1,2	agua
MNPD-18 (COMP)	D190	0,28	3,0	agua

## Evaluación y resultados

- 5 Se evaluaron las dispersiones durante la preparación de la dispersión. Los resultados se muestran en la Tabla 5. "OK" significa que durante la preparación no se observó floculación, precipitación o gelificación de la dispersión. "FLOC" significa que se observó floculación de la dispersión. Las dispersiones floculadas no se sometieron a evaluaciones adicionales.

- 10 Se evaluó la redispersibilidad de las pastas metálicas en metanol, MOP, etilenglicol y dietilenglicol dietil éter.

**Tabla 5**

MNPD	Estado de dispersión	Estado físico tras aislamiento	Redispersibilidad
MNPD-01 (INV)	OK	Pasta homogénea	OK
MNPD-02 (INV)	OK	Pasta homogénea	OK <sup>1</sup>
MNPD-03 (INV)	OK	Pasta homogénea	OK
MNPD-04 (INV)	OK	Pasta homogénea	OK
MNPD-05 (INV)	OK	Pasta homogénea	OK
MNPD-06 (INV)	OK	Pasta homogénea	OK
MNPD-07 (COMP)	FLOC	Polvo negro	No evaluada
MNPD-08 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada
MNPD-09 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada
MNPD-10 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada
MNPD-11 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada
MNPD-12 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada
MNPD-13 (COMP)	Suspensión inestable	Polvo negro	NO
MNPD-14 (COMP)	Suspensión inestable	Polvo negro	NO
MNPD-15 (COMP)	Suspensión inestable	Pasta no homogénea	NO
MNPD-16 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada
MNPD-17 (COMP)	FLOC	No evaluado	No evaluada

MNPD-18 (COMP)	OK	Aislamiento difícil	Sólo en agua
-------------------	----	---------------------	--------------

<sup>1</sup> el tamaño medio de las partículas Ag redispersadas, como medido por microscopía electrónica de transmisión (TEM), fue de 9 nm.

- 5 La Tabla 5 muestra claramente que sólo las dispersiones de la presente invención son estables durante todo el proceso, incluso cuando se usan las nanopartículas metálicas en una concentración superior al 1% en peso. Estas dispersiones pueden entrar en la composición de un líquido de recubrimiento o de una tinta de impresión sin procedimientos adicionales de purificación o de aislamiento.
- 10 Asimismo, sólo las dispersiones de la presente invención son capaces de aislarse de manera directa en una pasta viscosa homogénea universal que está sustancialmente libre de disolvente y que puede redispersarse en disolventes sin provocar una reagregación irreversible de las nanopartículas obtenidas.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión que comprende nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, un dispersante polimérico y un medio de dispersión opcional, comprendiendo el dispersante un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y que está enlazado químicamente a una cadena principal polimérica, caracterizada porque el dispersante tiene una descomposición del 95% en peso a una temperatura por debajo de 300°C como medida por análisis termogravimétrico.

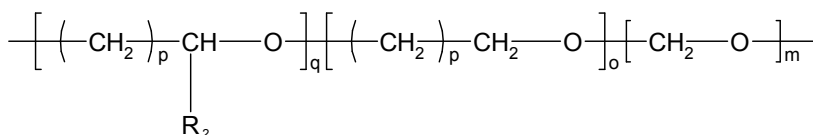
2. Dispersión según la reivindicación 1, en la que la cadena principal polimérica del dispersante es una cadena principal de poliéter alifático.

3. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cadena principal polimérica se selecciona de

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

en las que  
n es un número entero del 14 a 500.

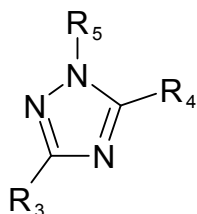
4. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cadena principal polimérica corresponde a la Fórmula I



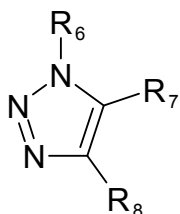
Fórmula I

en la que m es un número entero del 1 a 500, o es un número entero del 0 a 340, q es un número entero del 0 a 250, p es un número entero del 1 a 7, m+o+q es un número entero del 14 a 500, R<sub>1</sub> representa una unidad (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> en la que p es un número entero del 1 a 7 y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

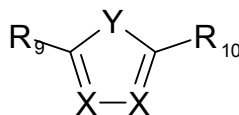
5. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cadena principal polimérica corresponde a las Fórmulas II, III, IV o V :



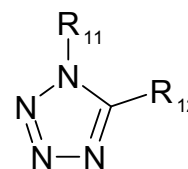
Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV



Fórmula V

en las que  
R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>12</sub> representan independientemente un átomo de halógeno, un grupo tiol opcionalmente sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico, un grupo aldehído, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amina terciaria, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido o un grupo alquileno opcionalmente sustituido,

R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden enlazarse opcionalmente para formar una estructura de anillo,

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>11</sub> representan independientemente un átomo de halógeno, un grupo tiol opcionalmente sustituido, un grupo ácido carboxílico, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amina terciaria, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido,

X representa independientemente -N-, -CH- o -C(CR<sub>13</sub>)- y en el que R<sub>13</sub> representa un grupo metilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y en las que X puede enlazarse opcionalmente a R<sub>9</sub> o R<sub>10</sub> para formar una estructura de anillo,

Y representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o -NR<sub>14</sub>- en el que R<sub>14</sub> representa un grupo metilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido

6. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el peso molecular promedio en número del dispersante polimérico se encuentra entre 1500 y 6000 Da.

7. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contiene al menos un 1% en peso de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal.

8. Pasta homogénea preparada por evaporación de sustancialmente la cantidad total de un medio de dispersión de las dispersiones tal y como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y que contiene al menos un 75% en peso de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal.

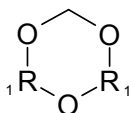
9. Método para preparar una dispersión tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho método un paso que consiste en dispersar partículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal en presencia del dispersante polimérico en un medio de dispersión.

10. Método para preparar una dispersión que contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal según la reivindicación 9, en el que el medio de dispersión es el 1-metoxi-2-propanol, el metanol, el etanol, el isopropanol o una combinación de los mismos.

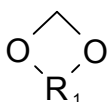
11. Método para preparar una dispersión que contiene nanopartículas metálicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 por reducción in-situ mientras se mezcla un precursor de metal, un óxido de metal, una sal de metal o una combinación de los mismos, en presencia de un agente reductor, del dispersante polimérico y del medio de dispersión.

12. Dispersante polimérico que comprende un grupo de anclaje que presenta afinidad con nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal según la Fórmula II, III, IV o V tal y como se ha definido en la reivindicación 5, en el que dicho grupo de anclaje está enlazado químicamente a una cadena principal polimérica según la Fórmula I tal y como se ha definido en la reivindicación 4 y en el que el dispersante tiene una descomposición de 95% en peso a una temperatura por debajo de 300°C como medida por análisis termogravimétrico.

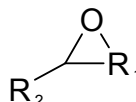
13. Método para preparar el dispersante polimérico según la reivindicación 12 que consiste en hacer reaccionar :  
- 90 a 99,4% en moles de un monómero representado por la Fórmula VI, VII o VIII o una combinación de los mismos :



Fórmula VI



Fórmula VII



Fórmula VIII

en las que

R<sub>1</sub> representa una unidad (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> en la que p es un número entero del 1 a 7 y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

- 0,1 a 10% en moles de un grupo de anclaje según la Fórmula II, III, IV o V tal y como se ha definido en la reivindicación 4, o una combinación de los mismos,

- 0,1 a 0,5% en moles de un iniciador de polimerización seleccionado del grupo que consta de un ácido protónico, un ácido Lewis y un compuesto de oxonio, o de un iniciador aniónico seleccionado del grupo que consta de un alcoholato y un compuesto organanometálico.

14. Líquido de impresión preparado a partir de las dispersiones tal y como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 o a partir de la pasta tal y como se ha definido en la reivindicación 8, y que tiene una viscosidad a la temperatura de eyección de entre 5 y 20 mPa.s.



15. Capa metálica o patrón metálico obtenida (obtenido) por impresión del líquido según la reivindicación 14 sobre un sustrato, seguida por una etapa de sinterización a una temperatura inferior a 300°C.