

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 495 390**

51 Int. Cl.:

H01B 1/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2010** **E 10002605 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2369597**

54 Título: **Producción de revestimientos de superficie conductivos con dispersión con nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2014

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL AG (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

RUDHARDT, DANIEL, DR.;
EIDEN, STEFANIE, DR.;
STORCH, DIRK;
SCHAEDLICH, ELSA KAROLINE, DR. y
SOMMERFELD, SVEN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 495 390 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

Producción de revestimientos de superficie conductivos con dispersión con nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de revestimientos de superficie conductivos con dispersión con nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática.

10 Xia *et al.* describen en Adv. Mater., 2003, 15, N° 9, 695 - 699 la preparación de dispersiones acuosas estables de nanopartículas de plata con poli(vinil-pirrolidona) (PVP) y citrato sódico como estabilizantes. Xia obtiene así dispersiones monodispersas con nanopartículas de plata con tamaños de partícula por debajo de 10 nm y una distribución estrecha de tamaño de partícula. A este respecto, el uso de PVP como estabilizante polimérico conduce a la estabilización estérica de las nanopartículas contra agregación. Sin embargo, tales estabilizantes de dispersión poliméricos estéricos tienen la desventaja de que en los revestimientos conductivos obtenidos debido al recubrimiento superficial de las partículas de plata reducen el contacto directo de las partículas entre sí y, por tanto, la conductividad del revestimiento. Según Xia no se consigue obtener tales dispersiones monodispersas estables sin el empleo de PVP.

20 El documento US 2009/104437 A1 describe la reducción de nitrato de plata con borohidruro sódico en presencia de citrato sódico así como la producción de revestimientos de superficie con una solución obtenida de este modo.

El documento WO 03/038002 A1 describe una composición para impresora de chorro de tinta, obtenida mediante la reducción de nitrato de plata con borohidruro sódico o citrato. La tinta de impresora de chorro de tinta se usa para la producción de revestimientos de superficie.

25 El documento EP 1 493 780 A1 describe la producción de revestimientos de superficie conductivos con una composición conductiva líquida de un aglutinante y partículas de plata, pudiendo ser las partículas de plata que contienen plata que se han mencionado anteriormente partículas de óxido de plata, partículas de carbonato de plata o partículas de acetato de plata que pueden presentar, respectivamente, un tamaño de 10 nm a 10 µm. El aglutinante es un compuesto de fenol polivalente o una de distintas resinas, es decir, en cualquier caso un componente polimérico. De acuerdo con el documento EP 1 493 780 A1, a partir de esta composición después de la aplicación sobre una superficie con calentamiento se obtiene una capa conductiva, habiéndose de realizar el calentamiento preferentemente a temperaturas de 140 °C a 200 °C. Las composiciones conductivas descritas de acuerdo con el documento EP 1 493 780 A1 son dispersiones en un dispersante, seleccionado de alcoholes tales como metanol, etanol y propanol, isoforonas, terpineoles, monobutíleres de trietilenglicol y acetato de monobutíler de etilenglicol. En este caso, en el documento EP 1 493 780 A1 se vuelve a señalar que las partículas que contienen plata en el dispersante se han de proteger, preferentemente, mediante adición de estabilizantes de dispersión tales como hidroxipropilcelulosa, polivinilpirrolidona o alcohol polivinílico frente a una agregación. También estos estabilizantes de dispersión son componentes poliméricos. Según esto, las partículas que contienen plata se estabilizan en el dispersante siempre estéricamente por los estabilizantes de dispersión que se han mencionado anteriormente o el aglutinante como estabilizante de dispersión contra una agregación. Tales estabilizantes de dispersión poliméricos de efecto estérico tienen, tal como ya se ha mencionado anteriormente, sin embargo, la desventaja de que en los revestimientos conductivos obtenidos debido al recubrimiento superficial de las partículas de plata reducen el contacto directo de las partículas entre sí y, por tanto, la conductividad del revestimiento. Los disolventes orgánicos empleados en el documento 1 493 780 A1 como dispersantes ciertamente aceleran el tiempo de secado o reducen las temperaturas de secado de los revestimientos aplicados con los mismos, de tal manera que con ello se pueden revestir también superficies de plástico sensibles a temperatura, sin embargo, tales dispersantes orgánicos comienzan a disolver la superficie de sustratos de plástico o pueden difundir al interior de los mismos, lo que puede conducir al hinchamiento o al daño de la superficie del sustrato y las capas posiblemente subyacentes.

55 Por consiguiente, continuaba existiendo una necesidad de un procedimiento para el revestimiento de superficies con revestimientos conductivos con empleo de dispersiones que contienen nanopartículas de plata, en el que ciertamente se pudiesen emplear tiempos cortos de secado y sinterización y/o reducidas temperaturas de secado y sinterización, de tal manera que se pudiesen revestir incluso superficies de plástico sensibles a temperatura, pero en el que no se hubiese de temer ningún daño de tales superficies debido al dispersante usado, habiéndose de evitar también en este procedimiento una agregación prematura y, por tanto, floculación las nanopartículas de plata en las dispersiones empleadas debido a una estabilización adecuada.

60 Partiendo del estado de la técnica, por tanto, el objetivo consistía en hallar un procedimiento de este tipo. La vinculación desventajosa que se ha mencionado anteriormente de estabilización mejorada contra agregación con la reducción de la conductividad de los revestimientos de superficie producidos a partir de las dispersiones a este respecto se había de evitar. En formas de realización preferentes, además, la posibilidad de la aplicación de este procedimiento para el revestimiento de superficies de plástico por cortos tiempos de secado y sinterización y/o reducidas temperaturas de secado y sinterización no debía conllevar el riesgo del daño de las superficies.

Sorprendentemente, se halló que un procedimiento para la producción de revestimientos de superficie conductivos, en el que se aplica una dispersión que contiene al menos un dispersante líquido y nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática, presentando las nanopartículas de plata un potencial zeta en el intervalo de -20 a -55 mV en el anterior dispersante con un valor de pH en el intervalo de 2 a 10, sobre una superficie y la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma se lleva al menos a una temperatura en el intervalo de 50 °C por debajo del punto de ebullición del dispersante a 150 °C por encima del punto de ebullición del dispersante de la dispersión, resuelve el objetivo que se ha mencionado anteriormente.

A este respecto, el procedimiento de acuerdo con la invención no necesita estabilizantes de dispersión estéricos, dado el caso poliméricos, y existe la posibilidad de evitar, con el uso de sustratos de plástico, elevadas temperaturas de secado y sinterización a las que se puede dañar el sustrato a revestir.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de revestimientos de superficie conductivos, caracterizado por que se aplica una dispersión que contiene

- al menos un dispersante líquido y
- nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática,

presentando las nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática un potencial zeta en el intervalo de -20 a -55 mV en el anterior dispersante con un valor de pH en el intervalo de 2 a 10, sobre una superficie y la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma se lleva al menos a una temperatura en el intervalo de 50 °C por debajo del punto de ebullición del dispersante a 150 °C por encima del punto de ebullición del dispersante de la dispersión.

En el caso del o de los dispersantes líquidos se trata preferentemente de agua o mezclas que contienen agua y disolventes orgánicos, preferentemente orgánicos solubles en agua. De forma particularmente preferente se trata en el caso del o de los dispersantes líquidos de agua o mezclas de agua con alcoholes, aldehídos y/o cetonas, de forma particularmente preferente de agua o mezclas de agua con alcoholes mono- o polihidroxílicos con hasta cuatro átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol o etilenglicol, aldehídos con hasta cuatro átomos de carbono tales como, por ejemplo, formaldehído y/o cetonas con hasta cuatro átomos de carbono tales como, por ejemplo, acetona o metiletilcetona. Un dispersante muy particularmente preferente es agua.

Por nanopartículas de plata se ha de entender aquellas con un valor d_{50} de menos de 100 nm, preferentemente menos de 80 nm, de forma particularmente preferente menos de 60 nm medido mediante dispersión de luz dinámica. Para la medición mediante dispersión de luz dinámica es adecuado, por ejemplo, un analizador de potencial zeta ZetaPlus de la empresa Brookhaven Instrument Corporation.

Una dispersión indica un líquido que comprende estas nanopartículas de plata. Preferentemente, las nanopartículas de plata están contenidas en la dispersión en una cantidad del 0,1 al 65 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 al 60 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 5 al 50 % en peso en relación con el peso total de la dispersión.

Para la estabilización electrostática de las nanopartículas de plata se añade durante la preparación de las dispersiones al menos un estabilizante de dispersión electrostático. En el sentido de la invención, por un estabilizante de dispersión electrostático se ha de entender uno por cuya presencia las nanopartículas de plata se proveen de fuerzas de repulsión y, a base de estas fuerzas de repulsión, ya no tienden a una agregación. Por consiguiente, gracias a la presencia y la acción del estabilizante de dispersión electrostático existen entre las nanopartículas de plata fuerzas electrostáticas de repulsión que contrarrestan las fuerzas de van der Waals que actúan hacia la agregación de las nanopartículas de plata.

En el caso del o de los estabilizantes de dispersión electrostáticos se trata preferentemente de ácidos carboxílicos con hasta cinco átomos de carbono, sales de tales ácidos carboxílicos o sulfatos o fosfatos. Son estabilizantes de dispersión electrostáticos preferentes los ácidos di- o tri-carboxílicos con hasta cinco átomos de carbono o sus sales. Con el empleo de los ácidos di- o tri-carboxílicos se pueden emplear los mismos para el ajuste del valor de pH junto con aminas. Como aminas adecuadas se consideran monoalquil-, dialquil- o dialcanolaminas tales como, por ejemplo, dietanolamina. En el caso de las sales se puede tratar preferentemente de las sales de metal alcalino o de amonio, preferentemente de las sales de litio, sodio, potasio o amonio tales como, por ejemplo, sales de tetrametil-, tetraetil- o tetrapropilamonio. Son estabilizantes de dispersión electrostáticos particularmente preferentes ácido cítrico o citratos tales como, por ejemplo, citrato de litio, sodio, potasio o tetrametilamonio. De forma muy particularmente preferente se emplea citrato tal como, por ejemplo, citrato de litio, sodio, potasio o tetrametilamonio como estabilizante de dispersión electrostático. En la dispersión acuosa, los estabilizantes de dispersión electrostáticos a modo de sal se encuentran en su mayor parte disociados en sus iones, causando los respectivos aniones la estabilización electrostática. Un exceso posiblemente presente del o de los estabilizantes de dispersión electrostáticos se retira preferentemente antes de la aplicación de la dispersión sobre la superficie. Para esto son

adecuados procedimientos de purificación conocidos tales como, por ejemplo, diafiltración, ósmosis inversa y filtración por membrana.

Los estabilizantes de dispersión electrostáticos que se han mencionado anteriormente son ventajosos frente a los estabilizantes de dispersión poliméricos que estabilizan de forma estérica meramente debido al recubrimiento de superficie, tales como por ejemplo PVP, debido a que los mismos favorecen la configuración del potencial zeta mencionado de las nanopartículas de plata en la dispersión, pero al mismo tiempo no tienen como consecuencia, o solo un insignificativamente pequeño, impedimento estérico de las nanopartículas de plata en el revestimiento de superficie conductivo obtenido posteriormente a partir de la dispersión.

Debido a que las nanopartículas de plata presentan un potencial zeta en el intervalo de -20 a -55 mV en el anterior dispersante con un valor de pH en el intervalo de 2 a 10, se consigue la estabilización de las nanopartículas de plata en la dispersión contra agregación por primera vez no por un impedimento estérico, sino que las nanopartículas de plata ya no tienden a una agregación a base de fuerzas de repulsión. Por consiguiente, entre las nanopartículas de plata existen fuerzas electrostáticas de repulsión que contrarrestan las fuerzas de van der Waals que actúan hacia la agregación de las nanopartículas de plata.

Preferentemente, las nanopartículas de plata de la dispersión presentan un potencial zeta en el intervalo de -25 a -50 mV en el anterior dispersante con estabilizante de dispersión electrostático con un valor de pH en el intervalo de 4 a 10, de forma muy particularmente preferente un potencial zeta en el intervalo de -28 a -45 mV en el anterior dispersante con estabilizante de dispersión electrostático con un valor de pH en el intervalo de 4,5 a 10,0.

La determinación del valor de pH se realiza mediante un electrodo de pH, preferentemente en forma de un electrodo de vidrio en la realización como electrodo combinado a 20 °C.

La medición del potencial zeta se realiza mediante electroforesis. Para esto son adecuados distintos aparatos conocidos por el experto tales como, por ejemplo, aquellos de la serie ZetaPlus o ZetaPALS de la empresa Brookhaven Instruments Corporation. A este respecto, la medición de la movilidad electroforética de partículas se realiza mediante dispersión electroforética de luz (ELS). La luz dispersada por las partículas que se mueven en el campo eléctrico experimenta a causa del efecto Doppler un cambio de frecuencia, al cual se recurre para la determinación de la velocidad de migración. Para la medición de potenciales muy pequeños o para mediciones en medios no polares o con unas concentraciones elevadas de sal se puede aplicar también la denominada técnica "Phase analysis light scattering (PALS)" (dispersión de luz de análisis de fase) (por ejemplo, con aparatos ZetaPALS).

Ya que el potencial zeta que se ha mencionado anteriormente depende del dispersante líquido que rodea a las nanopartículas de plata, en particular del valor de pH del dispersante, y ya que un potencial zeta de este tipo fuera de una dispersión de este tipo se reduce intensamente, las fuerzas electrostáticas de repulsión que se han mencionado anteriormente ya no continúan al retirar el dispersante, de tal manera que a pesar de la excelente estabilización contra agregación de las nanopartículas de plata en la dispersión no se perjudica la posterior conductividad de un revestimiento de superficie conductivo producido a partir de la dispersión.

Además, gracias a la estabilización mediante repulsión electrostática se consigue que a partir de la dispersión se puedan producir de forma simplificada revestimientos de superficie conductivos. Con la presente invención también es posible por primera vez obtener estos revestimientos de superficie de forma más rápida y con menor esfuerzo térmico de la superficie revestida.

Preferentemente, la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma se lleva al menos a una temperatura en el intervalo de 20 °C por debajo del punto de ebullición del dispersante a 100 °C por encima del punto de ebullición del dispersante, de forma particularmente preferente al menos a una temperatura en el intervalo de 10 °C por debajo del punto de ebullición del dispersante a 60 °C por encima del punto de ebullición del dispersante con la presión existente. El calentamiento sirve tanto para el secado del revestimiento aplicado como para la sinterización de las nanopartículas de plata. A este respecto, el intervalo de tiempo del calentamiento preferentemente es de 10 s a 2 horas, de forma particularmente preferente de 30 s a 60 min. El intervalo de tiempo requerido para conseguir la deseada conductividad específica del calentamiento a este respecto es más corto cuanto mayor o mayores son las temperaturas a las que se calienta la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma.

En el caso de superficies a revestir sobre sustratos de plástico se calienta la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma al menos a una temperatura por debajo de la temperatura de reblandecimiento Vicat de este sustrato de plástico. A este respecto se seleccionan preferentemente temperaturas que se encuentran al menos 5 °C, de forma particularmente preferente al menos 10 °C, de forma muy particularmente preferente al menos 15 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento Vicat de este sustrato de plástico.

A la temperatura de reblandecimiento Vicat B/50 de un plástico se trata de la temperatura de reblandecimiento Vicat B/50 según ISO 306 (50 N; 50 °C/h).

Las indicaciones de temperatura que se han mencionado anteriormente y las mencionadas a continuación se refieren, a menos que se indique de otro modo, a indicaciones a presión ambiental (1013 hPa). Sin embargo, en el marco de la invención se puede realizar el calentamiento también con una presión ambiental reducida y temperaturas correspondientemente disminuidas para conseguir el mismo resultado.

El uso de citrato como estabilizante de dispersión electrostático es particularmente ventajoso, debido a que ya se funde a temperaturas de 153 °C o se descompone a temperaturas por encima de 175 °C.

Para una mejora adicional de los revestimientos de superficie conductivos obtenidos a partir de las dispersiones puede ser deseable retirar no solamente el dispersante, sino también el estabilizante de dispersión electrostático sustancialmente de los revestimientos, debido a que el mismo presenta frente a las nanopartículas de plata una conductividad reducida y, por tanto, puede perjudicar la conductividad específica del revestimiento resultante ligeramente. A causa de las propiedades que se han mencionado anteriormente del citrato, esto se puede conseguir de forma sencilla mediante calentamiento.

En particular, en las dispersiones se puede prescindir del empleo de sustancias poliméricas como estabilizantes que ralentizan el secado y/o la sinterización del revestimiento de superficie obtenido a partir de la dispersión o que necesitan incluso una temperatura elevada hasta que comience un secado y/o una sinterización y, por tanto, una conductividad del revestimiento de superficie por sinterización de las partículas de plata.

En el caso de la superficie a revestir se trata, preferentemente, de la superficie de un sustrato. A este respecto se puede tratar de sustratos de materiales unitarios o diferentes discretos y con una forma discrecional. Los sustratos pueden ser, por ejemplo, sustratos de vidrio, metal, cerámica o plástico o sustratos en los que se han procesado conjuntamente tales componentes. El procedimiento de acuerdo con la invención presenta ventajas particulares durante el revestimiento de superficies de sustrato que contienen plástico, ya que las mismas a causa de las posibles bajas temperaturas de secado y sinterización y los cortos tiempos de secado y sinterización se exponen solo a un moderado esfuerzo térmico y se puede evitar de este modo una deformación indeseada y/u otra alteración. De forma particularmente preferente, en el caso de la superficie a revestir se trata de la superficie de un sustrato de plástico, preferentemente de una lámina o placa de plástico o una lámina o placa compuesta de varias capas.

El revestimiento de superficie conductivo producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presenta preferentemente una conductividad específica de 10^2 a 3×10^7 S/m. La conductividad específica se establece como el valor recíproco de la resistencia específica. La resistencia específica se calcula estableciendo la resistencia óhmica y la geometría de pistas de circuitos impresos. Con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden conseguir conductividades específicas altas de más de 10^5 S/m, preferentemente de más de 10^6 S/m. No obstante, dependiendo de la aplicación desde luego puede ser suficiente producir revestimientos de superficie con menores conductividades específicas y aplicar, a este respecto, reducidas temperaturas y tiempos más cortos para el secado y/o la sinterización de lo que se necesitaría para la obtención de una mayor conductividad específica.

El revestimiento de superficie conductivo producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presenta preferentemente un espesor de película seca de 50 nm a 5 μ m, de forma particularmente preferente de 100 nm a 2 μ m. El espesor de película seca se determina por ejemplo mediante perfilometría. Para esto es adecuado por ejemplo un MicroProf® de la empresa Fries Research & Technology (FRT) GmbH.

En formas de realización preferentes, en el caso de la dispersión se trata de una tinta, preferentemente de una tinta de impresión. Tales tintas de impresión preferentemente son aquellas que son adecuadas para la impresión mediante impresión con chorro de tinta, impresión de grabado, flexografía, impresión rotatoria, chorro de aerosol, revestimiento centrífugo, aplicación con rasqueta o aplicación con cilindro. Para esto se pueden añadir a la dispersión los correspondientes aditivos tales como, por ejemplo, aglutinantes, espesantes, niveladores, pigmentos de color, formadores de película, agentes adherentes y/o antiespumantes. En formas de realización preferentes, la dispersión de acuerdo con la invención puede contener hasta el 2 % en peso, preferentemente hasta el 1 % en peso de tales aditivos, en relación con el peso total de la dispersión. Además se pueden añadir también co-disolventes a la dispersión. En formas de realización preferentes, la dispersión de acuerdo con la invención puede contener hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 15 % en peso de tales co-disolventes en relación con el peso total de la dispersión.

En una forma de realización preferente para la impresión mediante impresión con chorro de tinta, las tintas de impresión presentan una viscosidad de 5 a 25 mPas (medida con un índice de cizalla de 1/s), para la impresión mediante flexografía una viscosidad de 50 a 150 mPas (medida con un índice de cizalla de 10/s). Las viscosidades se pueden determinar con un reómetro de la empresa Physica con el índice correspondiente de cizalla. Esta viscosidad se consigue preferentemente mediante la adición de los aditivos que se han mencionado anteriormente.

Son adecuadas para el empleo en el procedimiento de acuerdo con la invención y, por consiguiente, asimismo objeto de la presente invención, preferentemente aquellas dispersiones que contienen

- al menos un dispersante líquido,
- nanopartículas de plata y
- 5 • al menos un estabilizante de dispersión electrostático
- dado el caso otros aditivos,

caracterizadas por que las nanopartículas de plata presentan un potencial zeta en el intervalo de -20 a -55 mV en el
 10 anterior dispersante con estabilizante de dispersión electrostático con un valor de pH en el intervalo de 2 a 10, que
 sin embargo están exentas de estabilizantes de dispersión estéricos poliméricos.

De forma muy particularmente preferente esto son las dispersiones compuestas de

- 15 • al menos un dispersante líquido,
- nanopartículas de plata y
- al menos un estabilizante de dispersión electrostático
- 20 • dado el caso otros aditivos,

caracterizadas por que las nanopartículas de plata presentan un potencial zeta en el intervalo de -20 a -55 mV en el
 25 anterior dispersante con estabilizante de dispersión electrostático con un valor de pH en el intervalo de 2 a 10 que,
 sin embargo, están exentas de estabilizantes de dispersión estéricos poliméricos.

A este respecto, por aditivos se ha de entender solo aquellos componentes adicionales que se emplean previamente
 30 para la producción de una tinta de impresión, que sin embargo no comprenden estabilizantes de dispersión estéricos
 poliméricos.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante reducción de una sal de plata en un
 dispersante en presencia de un estabilizante de dispersión electrostático.

Según esto, es objeto de la descripción además un procedimiento caracterizado por que se reduce una sal de plata
 35 en al menos un dispersante en presencia de al menos un estabilizante de dispersión electrostático con un agente
 reductor hasta dar plata.

Son agentes reductores adecuados para el empleo en el procedimiento de acuerdo con la invención que se ha
 40 mencionado anteriormente preferentemente tioureas, hidroxiacetona, borohidruros, citrato de amonio férrico,
 hidroquinona, ácido ascórbico, hidrosulfitos, ácido hidroximetanosulfínico, disulfitos, ácido formamidinsulfínico, ácido
 sulfúrico, hidrazina, hidroxilamina, etilendiamina, tetrametiletildiamina y/o hidroxilaminsulfatos.

Son agentes reductores particularmente preferentes los borohidruros. Es un agente reductor muy particularmente
 45 preferente el borohidruro de sodio.

Son sales de plata adecuadas, por ejemplo y preferentemente, nitrato de plata, acetato de plata, citrato de plata. Se
 50 prefiere en particular el nitrato de plata.

Los intervalos preferentes que se han mencionado anteriormente para el procedimiento de acuerdo con la invención
 55 para la producción de revestimientos de superficie conductivos se aplican del mismo modo al procedimiento para la
 preparación de dispersiones.

El o los estabilizantes de dispersión electrostáticos a este respecto se emplean preferentemente en un exceso molar
 60 con respecto a la sal de plata y se retiran los correspondientes excesos antes del empleo de las dispersiones para el
 revestimiento de superficies. Para esto son adecuados procedimientos conocidos de purificación tales como, por
 ejemplo, diafiltración, ósmosis inversa y filtración por membrana.

En una forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de dispersiones, por consiguiente,
 65 después de la reducción de la sal de plata se somete el producto de reducción obtenido a una purificación. Son
 procedimientos de purificación que se pueden usar para esto, por ejemplo, los procedimientos conocidos en general
 por el experto tales como, por ejemplo, diafiltración, ósmosis inversa y filtración por membrana.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos y figuras, sin embargo, sin limitar la
 65 misma por ello a esto.

Ejemplos:

Medición de las conductividades específicas:

Para la medición de las conductividades específicas mencionadas a continuación se imprimieron cuatro líneas con la misma longitud y con distintas anchuras:

- 1ª línea: longitud 9 cm, anchura 3 mm
- 2ª línea: longitud 9 cm, anchura 2,25 mm
- 3ª línea: longitud 9 cm, anchura 2 mm
- 4ª línea: longitud 9 cm, Anchura 1 mm

Después del secado y la sinterización a temperatura constante de 140 °C durante 10 min en un horno de secado, se determinó la resistencia óhmica mediante un Multimeter (Benning MM6). La medición se llevó a cabo en los puntos externos de las respectivas líneas, es decir, en ambos extremos de la línea, lo que se correspondía con una separación de 9 cm.

Después se realiza una determinación de espesor de capa por un Surfaceprofiler Veeco Dektak 150. A este respecto se llevaron a cabo dos mediciones por línea, respectivamente una después de un tercio de la longitud y una después de dos tercios de la longitud de la respectiva línea, y se calculó el valor medio. En caso de que el grosor de capa sea demasiado heterogéneo se realiza una medición adicional en el centro de la línea. A partir de los valores obtenidos se calculó del siguiente modo la conductividad específica κ :

$$\kappa = 1 / ((\text{anchura de la línea} \times \text{espesor de capa en mm}) \times \text{resistencia medida en ohmios}) / \text{longitud de la línea en m}$$

Los valores obtenidos son indicaciones en S/m $\times 10^6$.

Ejemplo 1: preparación de una dispersión

En un matraz con una cabida de 2 l se dispuso 1 l de agua destilada. A continuación se añadieron con agitación 100 ml de una solución de citrato trisódico al 0,7 % en peso y después 200 ml de una solución de borohidruro sódico al 0,2 % en peso. A la mezcla obtenida se dosificó con agitación una solución 0,045 molar de nitrato de plata lentamente a lo largo de un intervalo de tiempo de una hora con una corriente volumétrica de 0,2 l/h. En este caso se formó la dispersión de acuerdo con la invención que, a continuación, se purificó mediante diafiltración y se concentró hasta un contenido de sólidos del 20 % en peso en relación con el peso total de la dispersión.

La dispersión resultante después se diluyó en proporción 1/200 con agua destilada hasta un contenido de sólidos del 0,05 % en peso en relación con el peso total de la muestra y se ajustó el valor de pH de la dispersión diluida obtenida mediante adición de solución concentrada de hidróxido sódico o ácido clorhídrico concentrado a distintos valores de acuerdo con la siguiente tabla.

La medición del valor del pH se realizó con un electrodo de vidrio en la realización como electrodo combinado a 20 °C.

Tabla 1

Muestra [Nº]	pH [-]
1	10
2	8,8
3	7,5
4	6,3
5	4,9
6	3,8
7	2,4

A continuación se determinó el potencial zeta de las muestras 1 a 7 obtenidas de este modo de acuerdo con el ejemplo 2.

Ejemplo 2: medición del potencial zeta de las dispersiones de acuerdo con el ejemplo 1

Se midieron los siguientes potenciales zeta de las dispersiones del ejemplo 1 de acuerdo con la siguiente tabla. Todas las mediciones de las muestras se realizaron respectivamente tres veces y se estableció una desviación típica resultante a partir de esto de $\pm 0,5$. La medición del potencial zeta se realiza con un Brookhaven Instruments Corporation 90 Plus, ZetaPlus Particle Sizing Software Versión 3.59 medido en una dispersión con un contenido de sólidos del 0,05 % en peso en relación con el peso total de la muestra a medir.

Tab. 2

Muestra [N°]	pH [-]	Potencial zeta [mV]
1	10	$-43,9 \pm 0,5$
2	8,8	$-34,2 \pm 0,5$
3	7,5	$-38,3 \pm 0,5$
4	6,3	$-29,1 \pm 0,5$
5	4,9	$-28,6 \pm 0,5$
6	3,8	$-23,3 \pm 0,5$
7	2,4	$-23,7 \pm 0,5$

Se observa que las nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática de las dispersiones de acuerdo con la invención presentan un potencial zeta en el intervalo de -23 mV a -44 mV.

Ejemplo 3: producción de un revestimiento de superficie conductivo con la dispersión de acuerdo con el ejemplo 1

De la dispersión de acuerdo con el ejemplo 1 (muestra 3) se aplicó una línea de 2 mm de anchura sobre una lámina de policarbonato (Bayer MaterialScience AG, Makrolon® DE1-1) y se secó durante diez minutos en un horno a 140 °C y presión ambiental (1013 hPa) y se sinterizó. Después de esto ya estaba seco el revestimiento de superficie, de tal manera que un frotamiento no condujo a un desprendimiento visible del revestimiento de superficie.

A continuación se determinó directamente la conductividad específica mediante determinación de resistencia de cuatro puntos, ascendiendo la separación entre el punto de contacto respectivamente a 1 cm. La conductividad específica calculada ascendió a $1,25 \times 10^6$ S/m.

Ejemplo comparativo: dispersión no de acuerdo con la invención y revestimiento de superficie

Para la comparación se preparó una dispersión con nanopartículas de plata estabilizadas estéricamente. Para esto se mezcló una solución de nitrato de plata 0,054 molar con una mezcla de un hidróxido sódico 0,054 molar y el coadyuvante de dispersión Disperbyk® 190 (fabricante BYK Chemie) (1 g/l) en una proporción de volumen de 1:1 y se agitó durante 10 min. A esta mezcla de reacción se añadió con agitación una solución acuosa 4,6 molar de formaldehído, de tal manera que la proporción de Ag^+ a agente reductor asciende a 1:10. Esta mezcla se calentó a 60 °C, se mantuvo a esta temperatura durante 30 min y a continuación se enfrió. Las partículas se separaron en una primera etapa mediante diafiltración de los eductos no reaccionados y a continuación se concentró el sol, para esto se utilizó una membrana con 30000 Dalton. Se produjo un sol coloidal estable con un contenido de sólidos de hasta el 10 % en peso (partículas de plata y coadyuvante de dispersión). La parte de Disperbyk® 190 según el análisis elemental después de la filtración por membrana ascendió al 6 % en peso en relación con el contenido de plata. Un examen mediante espectroscopía de correlación con láser dio un diámetro de partícula efectivo de 78 nm.

En la dispersión resultante, las partículas de plata están estabilizadas por los estabilizantes estéricos poliméricos PVP K 15 y Disperbyk® 190.

De esta dispersión se aplica, del mismo modo como se describe en el ejemplo 3, un revestimiento de superficie sobre una lámina de policarbonato. La conductividad específica determinada de forma análoga al ejemplo 3 no se pudo determinar hasta después de una hora de tiempo de secado y sinterización a 140 °C y presión ambiental (1013 hPa).

Después de esta hora de tiempo de secado y sinterización, la conductividad específica ascendió aproximadamente a 1 S/m. Se pudo determinar una mayor conductividad específica de 10^6 S/m no hasta después de un tiempo total de secado y sinterización de cuatro horas.

Por consiguiente, el revestimiento de superficie producido según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta con una reducida temperatura de secado y sinterización ya después de un tiempo claramente más corto de secado y sinterización una conductividad claramente mayor. El revestimiento de superficie producido con la dispersión con nanopartículas de plata estabilizadas estéricamente necesita, para conseguir una conductividad específica comparable, un tiempo considerablemente más largo de secado y sinterización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de revestimientos de superficie conductivos, **caracterizado por que** se aplica una dispersión que contiene
 - al menos un dispersante líquido y
 - nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática,presentando las nanopartículas de plata estabilizadas de forma electrostática un potencial zeta en el intervalo de -20 a -55 mV en el anterior dispersante con un valor de pH en el intervalo de 2 a 10, sobre una superficie y la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma se lleva al menos a una temperatura en el intervalo de 50 °C por debajo del punto de ebullición del dispersante a 150 °C por encima del punto de ebullición del dispersante de la dispersión.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma se lleva al menos a una temperatura en el intervalo de 20 °C por debajo del punto de ebullición del dispersante a 100 °C por encima del punto de ebullición del dispersante de la dispersión con la presión existente.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la superficie y/o la dispersión situada sobre la misma se lleva durante un intervalo de tiempo de 10 s a 2 h, preferentemente de 30 s a 60 min a la temperatura o las temperaturas mencionadas.
4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las nanopartículas de plata de la dispersión presentan un potencial zeta en el intervalo de -25 a -50 mV en el anterior dispersante con estabilizante de dispersión electrostático con un valor de pH en el intervalo de 4 a 10.
5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el caso del dispersante se trata de agua o de una mezcla de agua con alcoholes con hasta cuatro átomos de carbono, aldehídos con hasta cuatro átomos de carbono y/o cetonas con hasta cuatro átomos de carbono.
6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** las nanopartículas de plata se han estabilizado de forma electrostática mediante empleo de al menos un estabilizante de dispersión electrostático seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos con hasta cinco átomos de carbono, sales de un ácido carboxílico de este tipo o sulfatos o fosfatos.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** en el caso del estabilizante de dispersión electrostático se trata de al menos un ácido di- o tri-carboxílico con hasta cinco átomos de carbono o su sal.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que** en el caso del estabilizante de dispersión electrostático se trata de ácido cítrico o citrato.
9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** en el caso de la dispersión se trata de una tinta.
10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el revestimiento de superficie conductivo presenta una conductividad específica de 10^2 a 3×10^7 S/m.
11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el revestimiento de superficie conductivo presenta un espesor de película seca de 50 nm a 5 μ m.
12. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** en el caso de la superficie se trata de la superficie de un sustrato de plástico, preferentemente de una lámina de plástico o de un compuesto multicapa.