

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 440**

51 Int. Cl.:

H01B 1/20 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011** **E 11194791 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2608218**

54 Título: **Dispersión que contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, un dispersante polimérico y un agente térmicamente escindible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2014

73 Titular/es:

AGFA-GEVAERT (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:

ANDRÉ, XAVIER y
BOLLEN, DIRK

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 496 440 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, un dispersante polimérico y un agente térmicamente escindible.

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a una dispersión que comprende a) nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, b) un dispersante polimérico (PD) que comprende (i) una cadena principal de poliacetato o de poliacetato/poliéter y (ii) un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y está enlazado químicamente a dicha cadena principal de poliacetato o de poliacetato/poliéter, teniendo dicho PD una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300°C, c) un medio de dispersión opcional y d) un agente térmicamente escindible (TCA), caracterizada porque dicho TCA es un ácido de Brønsted que tiene un valor pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición de 100 °C o mayor.

10

15

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.

20

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.

25

La preparación de nanodispersiones metálicas suele llevarse a cabo en agua o disolventes orgánicos por la metodología de síntesis de poli(ol) (como se da a conocer en la publicación Mat. Chem. Phys. 114, 549-555), por un derivado de la metodología de síntesis de poli(ol) 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.

30

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.

35

40

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.

45

Una nanodispersión metálica normalmente comprende nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, un dispersante polimérico y opcionalmente un medio de dispersión. 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.

55

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 (ρ) 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 g/cm^3 .

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,

65

los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas que son compatibles con el medio de dispersión (o el 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 En el documento US 2009/0242854 se describen compuestos para mejorar la estabilidad de tintas metálicas conductoras que comprenden nanopartículas metálicas, un dispersante polimérico y un disolvente, en el que el punto de ebullición respectivo puede ser inferior a 150 °C. Los polímeros pueden tener un grupo de cabeza y un grupo cola sobre una nanopartícula, pudiendo el grupo de cabeza incluir compuestos tales como aminas, grupos alquilamoni cationicos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y grupos ácido fosfórico. En la dispersión también puede haber presentes otros aditivos tales como sulfóxido de dimetilo y oxi-bis-etanol. A algunas de las tintas se les añadieron compuestos tales como BYK-349, BYK-DYNWET800, etosulfato de etilimidazolinio de isoestearilo y alcoholes a fin de fomentar buenas propiedades de humectación y propiedades de adhesión.

20 En el documento EP-A 10196244.7 (presentado el 21-12-2010) se describe una tinta conductora que comprende nanopartículas metálicas y un dispersante polimérico que comprende un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, en la que la cadena principal polimérica tiene una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300°C, lo que permite su uso en procesos de impresión a temperaturas de curado más bajas.

25 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 (también denominada etapa de curado) a elevadas temperaturas para inducir/mejorar las propiedades conductoras o semiconductoras.

30 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, las propiedades conductoras o semiconductoras de una superficie recubierta o impresa. Es por esto que a menudo se requieren temperaturas de sinterización más elevadas y tiempos de sinterización más largos para descomponer los componentes orgánicos.

35 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.

40 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.

45 A fin de extender la aplicación de una dispersión que contiene nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal a sustratos termosensibles, es deseable obtener composiciones metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal que requieran temperaturas más bajas y tiempos más cortos para la etapa de curado, con valores de conductividad buenos o mejorados. Adicionalmente, también es deseable desarrollar un proceso de curado para aprovechar las propiedades mejoradas de dichas composiciones, es decir, un proceso de recubrimiento o de impresión de alto rendimiento total

55 RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones metálicas que permitan reducir el tiempo de curado y/o disminuir la temperatura de curado y, por lo tanto, minimizar la cantidad de residuo orgánico en una capa aplicada en forma de recubrimiento o patrón impreso de tales dispersiones sobre un sustrato.

60 Este objeto se logra proporcionando dispersiones que comprenden nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, un dispersante polimérico térmicamente escindible, un agente térmicamente escindible y, opcionalmente, un medio de dispersión, tal y como se define en la reivindicación 1.

65 Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso para preparar tales dispersiones de nanopartículas metálicas de alta concentración y con alta estabilidad que evite procesos adicionales de purificación y/o de aislamiento.

Este objeto se logra proporcionando un proceso para preparar dichas dispersiones proporcionando un dispersante polimérico térmicamente escindible y añadiendo a dicho dispersante algunos compuestos específicos (agentes térmicamente escindibles).

5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar dispersantes poliméricos térmicamente escindibles que reduzcan los tiempos de curado y/o disminuyan las temperaturas de curado y, por lo tanto, permitan evitar o reducir los residuos orgánicos en las capas aplicadas en forma de recubrimiento o patrones impresos sobre un sustrato.

10 Este objeto se logra proporcionando un proceso para preparar dicho dispersante polimérico proporcionando dispersantes poliméricos específicos que comprenden una cadena principal que se puede escindir térmicamente a una temperatura $T < 300^{\circ}\text{C}$ y grupos de anclaje metálicos y añadiendo a dicho dispersante compuestos específicos como agentes térmicamente escindibles.

15 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un proceso para producir las capas aplicadas en forma de recubrimiento o patrones impresos, con las dispersiones de la presente invención, que usa temperaturas más bajas y tiempos reducidos.

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

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a dispersantes poliméricos térmicamente escindibles, dispersiones de nanopartículas metálicas y procesos para prepararlas y pastas, capas aplicadas en forma de recubrimiento y patrones que comprenden dichas dispersiones.

25 1. Nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal

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

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.

35 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.

40 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, SnO₂:F o SnO₂:Sb. También pueden usarse óxidos de Cobre Indio Galio y óxidos de cobre como precursores para nanopartículas de Cobre Indio Galio Selenio.

45 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.

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. 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 20 nm.

55 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.

60 2. Dispersante polimérico

El dispersante de la presente invención 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.

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

Dicho dispersante polimérico 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, preferiblemente inferior a 290 °C, más preferiblemente inferior a 280 °C, medida mediante análisis termogravimétrico (TGA).

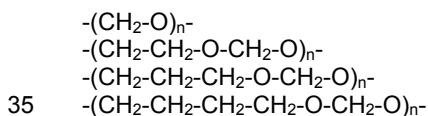
Una descomposición del 95% en peso significa que se descompone un 95% en peso del dispersante polimérico y se evapora a partir de las capas aplicadas o impresas.

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 preferiblemente 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 preferiblemente entre 100 °C y 300 °C, más preferiblemente entre 125 °C y 250 °C, lo más preferiblemente entre 150°C y 240°C.

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

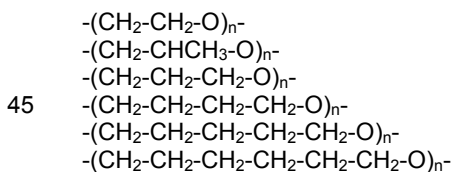
Se prefiere en particular que el fragmento de poliéter de la cadena principal polimérica del dispersante es una cadena principal de poliéter alifático.

Ejemplos de cadenas principales de poliactal preferidas tienen las siguientes estructuras o pueden ser una combinación de las mismas, preparadas por la polimerización o copolimerización de monómeros de acetal tales como el trioxano, el dioxolano y el dioxepano.



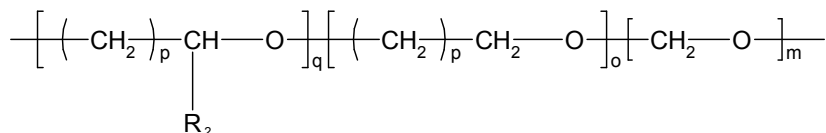
en los que n es un número entero del 14 a 500.

Ejemplos de fragmentos de poliéter preferidos para incluirse en la cadena principal de poliactal tienen las siguientes estructuras:



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

Una cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter particularmente preferida se representa por 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,

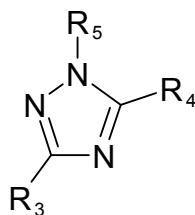
R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

3. Grupos de anclaje

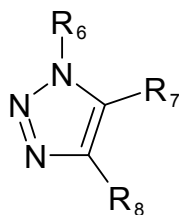
Los grupos de anclaje para las nanopartículas metálicas, de óxido de metal y de precursor de metal pueden comprender aminas alifáticas o aminas aromáticas de bajo peso molecular ($M_w < 300$), tioéteres, tioles, disulfuros, grupos arilo o aralquilo opcionalmente sustituidos, 2-pirrolidona, amida, éster, 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, indolizionas, 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.

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

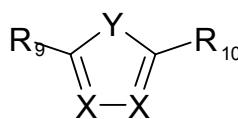
Más preferiblemente, los grupos de anclaje se seleccionan del grupo de heteroarilos según las Fórmulas II, III, IV o V.



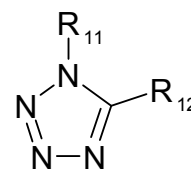
Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV



Fórmula V

en las que

R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} y R_{12} 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 alquileo opcionalmente sustituido,

R_7 y R_8 pueden enlazarse opcionalmente para formar una estructura de anillo,

R_5 , R_6 y R_{11} 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(R_{13})- y en el que R_{13} 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_9 o R_{10} para formar una estructura de anillo,

Y representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o -NR₁₄- en el que R_{14} representa un grupo metilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido.

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:

- 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 poliactal o de poliactal/poliéter 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.

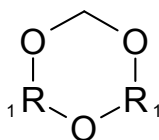
Cuando se realiza la polimerización en presencia del grupo de anclaje, es decir, el primer método descrito anteriormente, los grupos de anclaje pueden enlazarse químicamente a uno o ambos extremos (es decir, las posiciones telequelas) de la cadena principal polimérica o pueden incorporarse en la cadena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

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 R₃ a R₁₂.

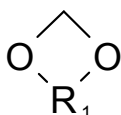
Un dispersante polimérico particularmente preferido comprende un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal según la Fórmula II, III, IV o V, o una combinación de las mismas, y está enlazado químicamente a una cadena principal polimérica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

Preferiblemente, este dispersante polimérico particularmente preferido se prepara haciendo reaccionar:

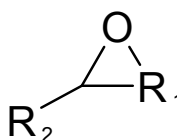
a) un 90 a 99,4% en moles de un monómero representado por la Fórmula VI, VII o VIII, o una combinación de los mismos,



Fórmula VI



Fórmula VII



Fórmula VIII

en las que

R₁ representa una unidad (CH₂)_p en la que p es un número entero del 1 a 7 y R₂ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

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,

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 organometálico.

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

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 hexafluoroantimonato 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.

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.

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.

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

4. Medios de dispersión

El medio de dispersión usado en la dispersión de nanopartículas metálicas de la presente invención no se usa o es

preferiblemente un líquido no acuoso. Un líquido no acuoso puede comprender pequeñas cantidades de agua, preferiblemente en una cantidad inferior al 10% en peso, más preferiblemente en una cantidad inferior al 5% en peso. 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. En otra realización preferida, la dispersión de nanopartículas metálicas puede estar libre de disolventes y es una pasta viscosa homogénea.

5. Agente térmicamente escindible

La dispersión metálica de la presente invención comprende agentes térmicamente escindibles (TCA). Los agentes térmicamente escindibles de la presente invención son ácidos de Brönsted que tienen un pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición de 100 °C o mayor, preferiblemente superior a 110°C, y

- (i) el TCA es un ácido carboxílico alifático, según la fórmula $R-[COOH]_n$, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alqueno opcionalmente sustituido, y n es un número entero igual o superior a 1, o
- (ii) el TCA es un ácido sulfónico, según la fórmula $R'-SO_3H$, en la que R' representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, los agentes térmicamente escindibles de la presente invención son directamente solubles en el (los) medio(s) de dispersión. Si los agentes térmicamente escindibles de la presente invención no son directamente solubles, deberían primeramente solubilizarse en un medio orgánico polar que sea compatible con el (los) medio(s) de dispersión. Ejemplos de tales disolventes orgánicos polares son los alcoholes. A continuación, se añade al medio de dispersión el medio orgánico polar en el que está solubilizado el TCA (agente térmicamente escindible).

En una realización preferida, el TCA es un ácido carboxílico alifático que comprende de una a tres funciones de ácido carboxílico que tienen la fórmula $R-[COOH]_n$, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alqueno opcionalmente sustituido, y n es 1, 2 o 3.

Ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos que están comprendidos en el ámbito de la presente invención son el ácido glucónico, el ácido láctico, el ácido pirúvico y el ácido glioxílico.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos son el ácido oxálico (HOOC-COOH) y derivados del mismo, y el ácido tartárico (HOOC-CHOH-CHOH-COOH) y derivados del mismo.

Ejemplos de ácidos tricarboxílicos alifáticos son el ácido cítrico y derivados del mismo, y el ácido propanotricarboxílico y derivados del mismo.

En otra realización preferida, el TCA es un ácido sulfónico con la fórmula $R'-SO_3H$, en la que R' es un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo alquilo sustituido o no sustituido.

Ejemplos de ácidos alquilsulfónicos son el ácido metanosulfónico (o ácido mesílico) y el ácido etanosulfónico (también denominado ácido esílico).

Ejemplos de ácidos arilsulfónicos son el ácido bencenosulfónico (también denominado ácido besílico), el ácido para-toluenosulfónico (también denominado ácido tosílico), el ácido trifluorometanosulfónico (también denominado ácido tríflico) y el ácido poliestireno-sulfónico (poliestireno sulfonado).

En una realización más preferida, los agentes térmicamente escindibles (TCA) son ácidos dicarboxílicos que corresponden a la fórmula $HOOC-X_a-COOH$, en la que a es 0 ó 1 y X representa un grupo alqueno C_1-C_3 opcionalmente sustituido, es decir, un grupo metileno, etileno, n-propileno o i-propileno. El grupo alqueno C_1-C_3 puede ser lineal o ramificado

En otra realización más preferida, el TCA corresponde a la fórmula $HOOC-(CH_2)_b-COOH$, en la que b es 0, 1, 2 o 3

En una realización aún más preferida, el ácido dicarboxílico es ácido oxálico (b = 0), ácido malónico (b = 1), ácido succínico (b = 2) o ácido glutárico (b = 3).

En una realización lo más preferida, el ácido dicarboxílico es ácido oxálico (b = 0).

En otra realización preferida, el agente térmicamente escindible seleccionado de entre la clase de ácidos monocarboxílicos alifáticos es ácido glioxílico.

Preferiblemente, la solubilidad del agente térmicamente escindible (TCA) en el medio de dispersión opcional es, preferiblemente, de al menos un 0,1% en peso, más preferiblemente, de al menos un 1% en peso, lo más preferiblemente, de al menos un 2,5% en peso, en el medio de dispersión opcional.

El agente térmicamente escindible se incorpora a la dispersión de nanopartículas metálicas sin preparación adicional o se disuelve en un co-disolvente cuando el agente térmicamente escindible no es directamente soluble en el medio de dispersión. El co-disolvente es miscible con el medio de dispersión.

6. Preparación de la dispersión de nanopartículas metálicas

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 y del medio de dispersión opcional. 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.

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.

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.

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 vehículo líquido.

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.

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. En la etapa de redispersión pueden utilizarse los aparatos de mezcla mencionados anteriormente. 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.

Las nanopartículas preferidas comprenden la plata metálica, el cobre o el aluminio y las nanopartículas particularmente preferidas comprenden el óxido de plata metálica. Estas nanopartículas particularmente preferidas pueden prepararse, por ejemplo, reduciendo precursores de plata o sales de plata o una combinación de los mismos

mediante un agente de reducción, en presencia del dispersante polimérico (PD). Los precursores de plata o sales de plata particularmente preferidos son el óxido de plata y el acetato de plata.

La presente invención hace referencia a una dispersión que comprende (a) una dispersión de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, (b) un dispersante polimérico que comprende (i) una cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter y (ii) un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y está enlazado químicamente a dicha cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter, teniendo dicho dispersante polimérico una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300°C, (c) un medio de dispersión opcional y (d) un agente térmicamente escindible (TCA), caracterizada porque dicho TCA es un ácido de Brønsted que tiene un valor pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición de 100 °C o mayor, preferiblemente de 110 °C o mayor, y

(i) el TCA es un ácido carboxílico alifático, según la fórmula $R\text{-}[\text{COOH}]_n$, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alquileo opcionalmente sustituido, y n es un número entero igual o superior a 1, o

(ii) el TCA es un ácido sulfónico, según la fórmula $R'\text{-SO}_3\text{H}$, en la que R' representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido.

En una realización más preferida de la presente invención, el TCA contenido en la dispersión es un ácido carboxílico según la fórmula $R\text{-}[\text{COOH}]_n$, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido y n es 1, 2 o 3.

En otra realización más preferida de la presente invención, el TCA contenido en la dispersión es un ácido dicarboxílico según la fórmula $\text{HOOC-X}_a\text{-COOH}$ en la que a es 0 ó 1 y X representa un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_3$ opcionalmente sustituido.

En aún otra realización más preferida de la presente invención, el TCA contenido en la dispersión es un ácido dicarboxílico según la fórmula $\text{HOOC-(CH}_2)_b\text{-COOH}$ en la que b es 0, 1, 2 ó 3.

En una realización lo más preferida de la presente invención, el TCA es ácido oxálico.

En otra realización lo más preferida de la presente invención, el TCA es un ácido glioxílico o derivados del mismo.

En otra realización lo más preferida de la presente invención, el TCA es ácido cítrico, ácido propanotricarboxílico o derivados del mismo.

Las dispersiones de la presente invención se preparan añadiendo un agente térmicamente escindible a la nanodispersión metálica tal y como se describe anteriormente por un proceso que comprende los pasos de:

(a) proporcionar una dispersión que comprende (i) nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, (ii) un dispersante polimérico que comprende una cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter y un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y está enlazado químicamente a dicha cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter, teniendo dicho dispersante polimérico una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300°C, y (iii) un medio de dispersión, y

(b) añadir un agente térmicamente escindible (TCA), caracterizado porque dicho TCA es un ácido de Brønsted que tiene un valor pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición igual o superior a 100 °C, preferiblemente igual o superior a 110 °C, y en el que dicho TCA es:

(i) un ácido carboxílico alifático según la fórmula $R\text{-}[\text{COOH}]_n$, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alquileo opcionalmente sustituido y n es un número entero igual o superior a 1, o

(ii) un ácido sulfónico según la fórmula $R'\text{-SO}_3\text{H}$ en la que R' representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido.

El agente térmicamente escindible (TCA) se puede añadir directamente a la dispersión de nanopartículas metálicas (MNP) en forma de polvo o de una solución en 1-metoxi-2-propanol (MOP), etanol o metanol.

La preparación de una nanodispersión metálica, de óxido de metal o de precursor de metal no acuosa de la invención se lleva a cabo añadiendo un agente térmicamente escindible a la dispersión de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal mediante una técnica de homogeneización tal como la remoción, la mezcla a alto cizallamiento, la ultrasonicación o una combinación de las mismas. La etapa de homogeneización puede llevarse a cabo a temperatura elevada, hasta 100 °C.

En una realización preferida, la etapa de homogeneización se lleva a cabo a una temperatura igual o inferior a 60 °C.

Para la realización en la que la dispersión de nanopartículas es una pasta de alta viscosidad, tal y como se describe anteriormente, se prefiere que el agente térmicamente escindible (TCA) se añada a la pasta de alta viscosidad tras redispersarla. La adición del agente térmicamente escindible (TCA) a la pasta de alta viscosidad antes de la evaporación de disolvente(s) o antes de redispersarla, puede inducir una descomposición parcial del dispersante

contenido en la composición. Los métodos de mezclado usados para redispersar la pasta de alta viscosidad puede provocar un aumento local de la temperatura de la dispersión y, por lo tanto, se usan preferiblemente aparatos de refrigeración para mantener la temperatura a un máximo de 40 °C. Para esta realización, las dispersiones se preparan preferiblemente por un proceso que comprende los pasos de:

- 5 • proporcionar una dispersión que comprende (a) nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, (b) un dispersante polimérico que comprende (i) una cadena principal de poliacetato o de poliacetato/poliéter y (ii) un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y está enlazado químicamente a dicha cadena principal de poliacetato o de poliacetato/poliéter, teniendo dicho dispersante polimérico una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300 °C, y (c) un primer medio de dispersión, y
- 10 • eliminar el medio de dispersión al menos parcialmente por evaporación, obteniéndose así una pasta de alta viscosidad,
- redispersar la pasta de alta viscosidad en un segundo medio de dispersión, pudiendo ser idénticos los primer y segundo medios de dispersión,
- 15 • añadir un agente térmicamente escindible (TCA), caracterizado porque dicho TCA es un ácido de Brønsted que tiene un valor pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición superior a 100 °C, y en el que dicho TCA es
 - (i) un ácido carboxílico alifático según la fórmula $R\text{-}[\text{COOH}]_n$, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alquileo opcionalmente sustituido y n es un número entero igual o superior a 1, o
 - 20 (ii) un ácido sulfónico según la fórmula $R'\text{-SO}_3\text{H}$ en la que R' representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido.

Las dispersiones 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.

EJEMPLOS

30 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).

35 **Nitrato de plata** (AgNO_3), fabricado por AGFA GEVAERT N.V.

Óxido de plata (Ag_2O) 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.

40 **DMDT** es la abreviatura de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

Merazol es la abreviatura de 5-heptil-2-mercapto-1,3,4-oxadiazol.

Tetrazol es la abreviatura de 5-mercapto-1-metiltetrazol.

DCM es diclorometano o cloruro de metileno (CH_2Cl_2).

MOP es 1-metoxi-2-propanol.

45 **Ácido glioxílico** es la abreviatura de ácido glioxílico monohidrato.

Agentes térmicamente escindibles (TCA):

TCA-01 es la abreviatura de ácido oxálico

TCA-02 es la abreviatura de ácido malónico

50 TCA-03 es la abreviatura de ácido succínico

TCA-04 es la abreviatura de ácido glutárico

TCA-05 es la abreviatura de ácido fórmico

TCA-06 es la abreviatura de ácido acético

55 TCA-07 es la abreviatura de ácido benzoico

TCA-08 es la abreviatura de ácido adípico

TCA-09 es la abreviatura de ácido glioxílico

TCA-10 es la abreviatura de ácido butírico

TCA-11 es la abreviatura de ácido para-toluenosulfónico

TCA-12 es la abreviatura de ácido propanoico

60 TCA-13 es la abreviatura de ácido cítrico

TCA-14 es la abreviatura de ácido propanotricarboxílico

TCA-15 es la abreviatura de ácido metanosulfónico

TCA-16 es la abreviatura de ácido trifluorometanosulfónico

TCA-17 es la abreviatura de ácido trimesico

65 TCA-18 es la abreviatura de ácido trimelítico

TCA-19 es la abreviatura de ácido piromelítico

TCA-20 es la abreviatura de ácido melítico.

Métodos de medición

5 1. c-TGA:

Los análisis termogravimétricos convencionales (c-TGA) de dispersantes poliméricos térmicamente escindibles y mezclas térmicamente escindibles se llevaron a cabo usando un instrumento TGA Q500 V6.7 (Build 203). El intervalo de temperatura fue de 25 a 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto bajo atmósfera de nitrógeno. Td95 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).

15 2. HiRes-TGA:

Los análisis termogravimétricos de alta resolución (HiRes-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. Td95 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).

25 3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular medio en número (Mn), el peso molecular medio z (Mz) y el peso molecular al máximo del pico (Mp) de los dispersantes poliméricos térmicamente escindibles y de las mezclas térmicamente escindibles se midieron 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 dispersantes térmicamente poliméricos o mezclas térmicamente escindibles estables presentan una disminución tanto del valor Mn como del valor Mp de menos de 10%.

35 **Ejemplo 1:** Preparación de los dispersantes poliméricos PD-01 a PD-07

Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes dispersantes poliméricos de diferentes composiciones usando diferentes grupos de anclaje.

40 Dispersante PD-01 (38% en moles de DMDT)

Se disolvieron 920 g de 1,3-dioxolano en 938 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 3 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 74,6 g de DMDT y 10 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 2,3 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 6 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 3,3 ml de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 821,1 g del dispersante polimérico PD-01 (rendimiento = 82,6%).

Mn = 4546 Mz = 7529 Mw/Mn = 1,29

50 Dispersante PD-02 (4,0% en moles de tetrazol)

Se disolvieron 75 g de 1,3-dioxolano en 66 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,3 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 4,9 g de tetrazol y 4 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 0,3 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 0,4 g de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 65,0 g del dispersante polimérico PD-02 (rendimiento = 81,4%).

Mn = 5670 Mz = 9647 Mw/Mn = 1,31

60 Dispersante PD-03 (5,0% en moles de tetrazol)

Se disolvieron 45 g de 1,3-dioxolano en 40 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,2 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 3,7 g de tetrazol y 4 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 0,2 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 0,25 g de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 35,7 g del

dispersante polimérico PD-03 (rendimiento = 73,3%).
Mn = 4584 Mz = 7215 Mw/Mn = 1,25

Dispersante PD-04 (3,0% en moles de tetrazol)

5 Se disolvieron 45 g de 1,3-dioxolano en 39 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,2 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 2,2 g de tetrazol y 4 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 0,2 g de ácido trifluorometanosulfónico a la
10 mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 0,25 g de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 39,8 g del dispersante polimérico PD-04 (rendimiento = 84,3%).
Mn = 6231 Mz = 11206 Mw/Mn = 1,37

Dispersante PD-05 (4,0% en moles de merazol)

15 Se disolvieron 75 g de 1,3-dioxolano en 69 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,25 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 8,45 g de merazol y 4 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 0,3 g de ácido trifluorometanosulfónico a la
20 mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 0,4 g de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 65,0 g del dispersante polimérico PD-05 (rendimiento = 72,7%).
Mn = 5368 Mz = 9270 Mw/Mn = 1,32

Dispersante PD-06 (5,0% en moles de merazol)

25 Se disolvieron 75 g de 1,3-dioxolano en 71 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,3 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 10,7 g de merazol y 4 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 0,3 g de ácido trifluorometanosulfónico a la
30 mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 0,4 g de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 74,3 g del dispersante polimérico PD-06 (rendimiento = 86,7%).
Mn = 4541 Mz = 7186 Mw/Mn = 1,26

Dispersante PD-07 (3,0% en moles de merazol)

35 Se disolvieron 75 g de 1,3-dioxolano en 68 g de DCM en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,3 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron 6,3 g de merazol y 4 g de n-decano en el matraz. Tras agitar constantemente durante 10 minutos, se añadieron 0,3 g de ácido trifluorometanosulfónico a la
40 mezcla de reacción y se agitaron durante 4 horas a 23 °C. A continuación se añadieron 0,4 g de trietilamina a la mezcla de reacción. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida. Se recuperaron 71,0 g del dispersante polimérico PD-07 (rendimiento = 87,3%).
Mn = 5992 Mz = 10633 Mw/Mn = 1,35

Ejemplo 2: Preparación de TCB-01 a TCB-21

45 Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes mezclas o composiciones que comprenden los dispersantes poliméricos descritos anteriormente y los diferentes agentes TCA.

50 Las mezclas térmicamente escindibles comparativas y de la presente invención TCB-01 a TCB-07 y TCB-09 a TCB-17 se prepararon introduciendo el dispersante polimérico PD-01, un agente térmicamente escindible (TCA-01 a TCA-06 y TCA-08 a TCA-16) y etanol (PD-01/TCA/etanol en una proporción en peso en % de 25/25/50) en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 50 ml equipado con un termómetro y un refrigerador. La mezcla de reacción se homogeneizó agitándola a 23 °C durante 1 hora. Una vez que la homogeneización fue completada, se sumergió el matraz en un baño de aceite termostatado a 130 °C durante 30 minutos.

55 Las mezclas térmicamente escindibles comparativas TCB-08 y TCB-18 a TCB-21 se prepararon introduciendo el dispersante polimérico PD-01, un agente térmicamente escindible (TCA-08 y TCA-17 a TCA-20) y etanol (PD-01/TCA/etanol en una proporción en peso en % de 10/10/80) en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de
60 50 ml equipado con un termómetro y un refrigerador. La mezcla de reacción se homogeneizó agitándola a 23 °C durante 1 hora. Una vez que la homogeneización fue completada, se sumergió el matraz en un baño de aceite termostatado a 130 °C durante 30 minutos.

En la Tabla 1 se muestra la composición TCB-01 a TCB-21.

65 Tabla 1

ES 2 496 440 T3

TCB	PD	TCA	NOMBRE	TCA/PD proporción en peso
TCB-01 (COMP)	PD-01	-	-	0,0
TCB-02 (INV)	PD-01	TCA-01	Ácido oxálico	1,0
TCB-03 (INV)	PD-01	TCA-02	Ácido malónico	1,0
TCB-04 (INV)	PD-01	TCA-03	Ácido succínico	1,0
TCB-05 (INV)	PD-01	TCA-04	Ácido glutárico	1,0
TCB-06 (COMP)	PD-01	TCA-05	Ácido fórmico	1,0
TCB-07 (COMP)	PD-01	TCA-06	Ácido acético	1,0
TCB-08 (COMP)	PD-01	TCA-07	Ácido benzoico	1,0
TCB-09 (COMP)	PD-01	TCA-08	Ácido adípico	1,0
TCB-10 (INV)	PD-01	TCA-09	Ácido glioxílico	1,0
TCB-11 (COMP)	PD-01	TCA-10	Ácido butírico	1,0
TCB-12 (INV)	PD-01	TCA-11	Ácido p-toluenosulfónico	1,0
TCB-13 (COMP)	PD-01	TCA-12	Ácido propanoico	1,0
TCB-14 (INV)	PD-01	TCA-13	Ácido cítrico	1,0
TCB-15 (INV)	PD-01	TCA-14	Ácido propanotricarboxílico	1,0
TCB-16 (INV)	PD-01	TCA-15	Ácido metanosulfónico	1,0
TCB-17 (INV)	PD-01	TCA-16	Ácido trifluorometanosulfónico	1,0
TCB-18 (COMP)	PD-01	TCA-17	Ácido trimesico	1,0
TCB-19 (COMP)	PD-01	TCA-18	Ácido trimelítico	1,0
TCB-20 (COMP)	PD-01	TCA-19	Ácido piromelítico	1,0
TCB-21 (COMP)	PD-01	TCA-20	Ácido melítico	1,0

En la Tabla 2 se muestran algunas de las propiedades de TCA-01 a TCA-20.

TCA	Producto	* Punto de ebullición (°C)	*pK _a
TCA-01	Ácido oxálico	Sublimación	1,25 4,14
TCA-02	Ácido malónico	Descomposición	2,83 5,69
TCA-03	Ácido succínico	235	4,16 5,61
TCA-04	Ácido glutárico	302	4,31 5,41
TCA-05	Ácido fórmico	101	3,75
TCA-06	Ácido acético	117-118	4,75
TCA-07	Ácido benzoico	249	4,2
TCA-08	Ácido adípico	265 a 100 mmHg	4,43 5,41
TCA-09	Ácido glioxílico	111	3,18
TCA-10	Ácido butírico	163,5	4,83
TCA-11	Ácido para-toluenosulfónico	140 a 20 mmHg	-2,8
TCA-12	Ácido propanoico	141	4,87
TCA-13	Ácido cítrico	175	3,09 4,75 6,41
TCA-14	Ácido propanotricarboxílico		3,59

TCA-15	Ácido metanosulfónico	167 a 10 mm Hg	-1,9
TCA-16	Ácido trifluorometanosulfónico	162	-14,9
TCA-17	Ácido trimesico	-	3,12 3,89 4,70
TCA-18	Ácido trimelítico	Descomposición	2,52
TCA-19	Ácido piromelítico	-	1,92
TCA-20	Ácido melítico	678	1,40 2,19 3,31 4,78 5,89 6,96

* Datos extraídos de la Ficha de Datos de Seguridad de proveedores.

Ejemplo 3: Estabilidad de TCB-01 a TCB-21

5 Este ejemplo ilustra el efecto de los agentes térmicamente escindibles sobre la estabilidad del dispersante polimérico tras someterlo a un curado térmico a $T = 130^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos (Tabla 3). En la Tabla 3 se resumen la pérdida en Mn (%Mn pérdida), la pérdida en Mp (%Mp pérdida) y la tasa de descomposición térmica, expresada en g.min./mol. La tasa de descomposición térmica corresponde a la pérdida de Mn en un minuto de curado térmico a 130°C .

10 Las mezclas térmicamente escindibles (TCB) TCB-01 a TCB-21 se prepararon según el procedimiento experimental descrito en el Ejemplo 2. Se analizaron muestras de las mezclas térmicamente escindibles por cromatografía de permeación en gel. La pérdida de Mn y la pérdida de Mp se expresan en % de los pesos moleculares Mn y Mp del dispersante polimérico medidos antes de preparar las mezclas térmicamente escindibles: Mn = 4546 g/mol, Mp = 5228 g/mol.

15 Los dispersantes térmicamente poliméricos o mezclas térmicamente escindibles estables presentan una disminución tanto del valor Mn como del valor Mp de menos de 10%.

20 Tabla 3

TCB	TCA	%Mn pérdida	%Mp pérdida	⁽¹⁾ Tasa de descomposición térmica (g.min./mol)
TCB-01 (COMP)	No	0	0	0
TCB-02 (INV)	TCA-01	-40	-56	-60,6
TCB-03 (INV)	TCA-02	-35	-57	-53,0
TCB-04 (INV)	TCA-03	-4	-14	-6,1
TCB-05 (INV)	TCA-04	-17	-29	-25,8
TCB-06 (COMP)	TCA-05	-2	-2	-3,0
TCB-07 (COMP)	TCA-06	0	0	0
TCB-08 (COMP)	TCA-07	-3	-3	-2,4
TCB-09 (COMP)	TCA-08	-2	-8	-1,4
TCB-10 (INV)	TCA-09	-47	-63	-71,2
TCB-11 (COMP)	TCA-10	0	0	0
TCB-12 (INV)	TCA-11	-52	-63	-75,8
TCB-13 (COMP)	TCA-12	-7	-9	-11,1
TCB-14 (INV)	TCA-13	-20	-38	-29,8
TCB-15 (INV))	TCA-14	-19	-41	-29
TCB-16 (INV)	TCA-15	-53	-68	-81,1
TCB-17 (INV)	TCA-16	-100	-100	-151,5
TCB-18 (COMP)	TCA-17	0	0	0

TCB-19 (COMP)	TCA-18	0	0	0
TCB-20 (COMP)	TCA-19	0	0	0
TCB-21 (COMP)	TCA-20	0	0	0

⁽¹⁾ Tasa de descomposición térmica: pérdida de Mn en 1 minuto de curado térmico a 130°C.

5 Resulta obvio por la Tabla 3 que sólo los agentes térmicamente escindibles según la presente invención reducen eficazmente la estabilidad de los dispersantes poliméricos. En ausencia de un agente térmicamente escindible, la tasa de descomposición del dispersante polimérico es igual a cero. Esto significa que la adición de un TCA según la presente invención acelera drásticamente la tasa de la descomposición térmica de los dispersantes poliméricos, tal y como queda demostrado por los valores negativos presentados en la Tabla 3.

10 Por lo tanto, sólo el uso de las dispersiones según la presente invención permite obtener dispersiones no acuosas estables que comprenden nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal, el dispersante polimérico y el agente térmicamente escindible, los cuales, cuando se utilizan para imprimir o aplicar en forma de recubrimiento capas o patrones, se pueden curar a temperatura más baja y/o durante un tiempo más corto, para reducir o evitar la presencia de residuo orgánico en dichas capas o patrones.

15 **Ejemplo 4:** Preparación de TCB-22 a TCB-33

Este ejemplo ilustra la preparación de varias mezclas o composiciones que comprenden los dispersantes poliméricos descritos anteriormente con TCA-01 y sin TCA. Se pueden utilizar tales mezclas en la formulación de dispersiones, tintas y fluidos de nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal.

Se prepararon TCB-22 a TCB-33 mezclando los dispersantes poliméricos PD-02 a PD-07 y el agente térmicamente escindible TCA-01, seguido por una etapa de homogeneización a 50°C durante 60 minutos.

25 En la Tabla 4 se resume la composición de las mezclas térmicamente escindibles TCB-22 a TCB-33.

Tabla 4

TCB	PD	TCA	TCA/PD proporción en peso
TCB-22 (COMP)	PD-02	-	0,0
TCB-23 (INV)	PD-02	TCA-01	1,0
TCB-24 (COMP)	PD-03	-	0,0
TCB-25 (INV)	PD-03	TCA-01	1,0
TCB-26 (COMP)	PD-04	-	0,0
TCB-27 (INV)	PD-04	TCA-01	1,0
TCB-28 (COMP)	PD-05	-	0,0
TCB-29 (INV)	PD-05	TCA-01	1,0
TCB-30 (COMP)	PD-06	-	0,0
TCB-31 (INV)	PD-06	TCA-01	1,0
TCB-32 (COMP)	PD-07	-	0,0
TCB-33 (INV)	PD-07	TCA-01	1,0

30 **Ejemplo 5:** Estabilidad de TCB-22 a TCB-33

Este ejemplo ilustra el comportamiento de descomposición térmica de las TCB medido mediante análisis TGA convencional (c-TGA).

35 Los análisis c-TGA arrojan el peso, $W(T_i)$, de una mezcla a una determinada temperatura, T_i (°C), durante la medición por TGA.
 $OR(T_i)$ es el residuo orgánico expresado en % del peso inicial de la muestra a T_i (°C) calculado según la siguiente fórmula:

$$OR(Ti) = 100 \times [W(Ti)]/W_o$$

en la que W_o es el peso inicial de la muestra y $OR(Ti)$ es el residuo orgánico.

- 5 Las temperaturas experimentales, T_i , son 100, 130, 150, 170 y 200°C. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

Tabla 5

TCB	TCA-01/PD proporción en peso	OR (100°C)	OR (130°C)	OR (150°C)	OR (170°C)	OR (200°C)
TCB-22 (COMP)	0	99,47	99,37	99,30	98,95	79,64
TCB-23 (INV)	1,0	95,00	58,79	36,88	28,55	22,14
TCB-24 (INV)	0	99,98	99,77	99,59	99,23	95,85
TCB-25 (INV)	1,0	96,36	65,77	42,33	32,60	24,63
TCB-26 (COMP)	0	99,08	98,90	98,69	97,35	42,79
TCB-27 (INV)	1,0	95,43	59,03	36,80	28,41	21,75
TCB-28 (COMP)	0	100	99,88	99,65	98,98	96,92
TCB-29 (INV)	1,0	92,04	65,10	44,22	32,12	23,72
TCB-30 (COMP)	0	100	99,84	99,60	98,96	96,81
TCB-31 (INV)	1,0	93,93	66,54	45,95	33,45	25,18
TCB-32 (COMP)	0	99,61	99,47	99,21	98,42	95,41
TCB-33 (INV)	1,0	95,26	66,93	45,28	32,89	22,98

- 10 Resulta obvio por la Tabla 5 que sólo las mezclas térmicamente escindibles que comprenden el aditivo térmicamente escindible según la presente invención pueden acelerar eficazmente la descomposición del dispersante polimérico a una temperatura igual o inferior a 200°C. Sólo las dispersiones que comprenden un TCA según la presente invención muestran una reducción de su peso a una determinada temperatura. Esta reducción de peso, debida a la descomposición del dispersante polimérico, aumenta a medida que aumenta la temperatura.

15 Además, también es evidente que el efecto es independiente de la naturaleza del grupo de anclaje del dispersante polimérico y de su composición: se usó tetrazol en PD-02, PD-03 y PD-04, mientras que se usó merazol en PD-05, PD-06 y PD-07, pero todas las dispersiones poliméricas mencionadas pudieron descomponerse.

- 20 Por lo tanto, sólo patrones o capas preparados a partir de tintas o fluidos que comprenden las mezclas de la presente invención pueden curarse eficazmente a una temperatura inferior a 200°C y muestran menos residuo orgánico.

25 Ejemplo 6: Preparación de MNPD-01

En un reactor de 5 l equipado con un termómetro y un agitador mecánico se removieron 125 g de óxido de plata y 29,1 g de PD-01 en 2765 g de MOP (suspensión gris) durante 30 minutos a 40 °C. A la mezcla de reacción se añadieron 30,5 ml de ácido fórmico a 40°C usando una jeringa automática (flujo = 420 ml/min.). Una vez que la adición del ácido fórmico fue completada, se volvió a agitar la mezcla de reacción a 40°C durante dos horas adicionales lo que permitió la evaporación completa de ácido fórmico residual. Se produjeron 2,9 kg de la nanodispersión metálica MNPD-01 que tiene una composición de Ag/PD-01 de 80/20 (proporción en peso).

35 Ejemplo 7: Preparación de nanodispersiones metálicas no acuosas CI-01 a CI-03

La nanodispersión metálica MNPD-01 se usó como una nanodispersión comparativa CI-01. Las nanodispersiones CI-02 y CI-03 de la presente invención se prepararon añadiendo TCA-01 o TCA-02 a MNPD-01 con agitación constante usando las proporciones que se indican en la Tabla 6.

40 Tabla 6

CI	MNDP	Ag % en peso	TCA	TCA/PD proporción en peso
CI-01 (COMP)	MNPD-01	4,0	-	0,0

CI-02 (INV)	MNPD-01	4,0	TCA-01	1,0
CI-03 (INV)	MNPD-01	4,0	TCA-02	1,0

Ejemplo 8: descomposición térmica de CI-01 a CI-03.

5 Este ejemplo ilustra el comportamiento de descomposición térmica de las nanodispersiones metálicas comparativas y de la presente invención CI-01 a CI-03 medido mediante análisis Hi-Res TGA.

Los análisis Hi-Res TGA arrojan la masa, W(Ti), de la dispersión a una determinada temperatura, Ti (°C), durante la medición.

10 El residuo orgánico que queda en la nanodispersión metálica, OR(Ti), se expresa en % del peso inicial de la muestra y se calcula según la siguiente fórmula:

$$OR(Ti) = 100 \times [W(Ti) - WAg] / [Wo - WAg]$$

15 en la que Wo es el peso inicial de la muestra y WAg representa el peso de la plata en la composición.

En la Tabla 7 se muestran los resultados.

Tabla 7

20

CI	OR (100°C)	OR (130°C)	OR (150°C)	OR (170°C)
CI-01 (COMP)	0,84	0,83	0,80	0,75
CI-02 (INV)	0,33	0,20	0,18	0,16
CI-03 (INV)	1,26	1,05	0,68	0,37

25 Resulta obvio por la Tabla 7 que sólo se pueden curar a temperaturas inferiores a 200 °C las nanodispersiones metálicas que comprenden un dispersante polimérico y un agente térmicamente escindible o una mezcla térmicamente escindible de la presente invención: sólo las dispersiones que comprenden un TCA según la presente invención se descomponen a una determinada temperatura.

30 Por lo tanto, las nanodispersiones no acuosas según la presente invención son capaces de producir patrones o capas impresos o aplicados en forma de recubrimiento que contienen una cantidad muy pequeña de residuo orgánico. En ausencia de TCA se observa una mayor cantidad de residuo orgánico a una determinada temperatura.

Ejemplo 9

35 Este ejemplo ilustra el efecto de los aditivos térmicamente escindibles sobre la vida útil del dispersante polimérico cuando no se aplica un curado térmico. La vida útil de un dispersante polimérico de la presente invención, en presencia de los aditivos térmicamente escindibles TCA-01, TCA-09, TCA-11, TCA-14 y TCA-15, se evaluó por cromatografía de permeación en gel.

40 TCB-34 a TCB-38 se prepararon removiendo el dispersante polimérico PD-01, un aditivo térmicamente escindible (TCA-01, TCA-09, TCA-11, TCA-14 o TCA-15) y etanol en una proporción en peso en % de PD-01/TCA/etanol de 25/25/5. Se analizaron por cromatografía de permeación en gel muestras de las mezclas térmicamente escindibles tras agitarlas a 23°C durante 20 horas. El peso molecular promedio en número, Mn, del dispersante polimérico PD-01, medido antes de la preparación de las mezclas térmicamente escindibles, es Mn = 4546 g/mol.

45 En la Tabla 8 se resumen la pérdida en Mn (%Mn pérdida) y la tasa de descomposición térmica, expresada en g.día/mol. La tasa de descomposición térmica corresponde a la pérdida de Mn durante un día de almacenamiento a 23°C.

Tabla 8

TCB	TCA	%Mn Pérdida	Tasa de descomposición térmica (g.día /mol)
TCB-34	TCA-01	-3	-170
TCB-35	TCA-11	-43	-2359

TCB-36	TCA-09	0	0
TCB-37	TCA-15	-53	-2898
TCB-38	TCA-14	0	0

Resulta obvio por la Tabla 8 que sólo se pueden usar determinados aditivos térmicamente escindibles según la presente invención en dispersiones de nanopartículas metálicas o en composiciones que comprenden el dispersante polimérico sin reducir su vida útil, puesto que no se observan pérdidas debido a la descomposición.

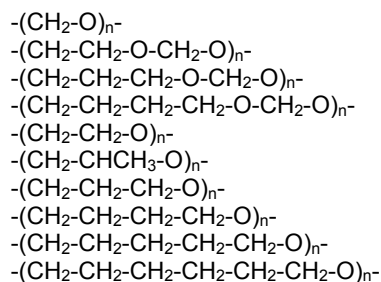
5

En este sentido, es evidente que se prefieren ácidos carboxílicos y que el efecto observado con TCA-01 (un ácido dicarboxílico), TCA-09 (un ácido monocarboxílico) y TCA-14 (un ácido tricarboxílico) también es válido para los TCA de la presente invención que tienen un valor pKa inferior a 4,4.

10

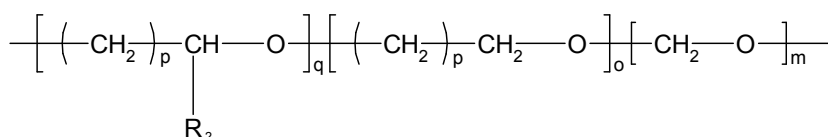
REIVINDICACIONES

1. Dispersión que comprende:
- 5 a) nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal,
 b) un dispersante polimérico (PD) que comprende (i) una cadena principal de poliacetal o de poliacetal/poliéter y (ii) un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y está enlazado químicamente a dicha cadena principal de poliacetal o de poliacetal/poliéter, teniendo dicho PD una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300 °C,
 10 c) un medio de dispersión opcional, y
 d) un agente térmicamente escindible (TCA), caracterizada porque dicho TCA es un ácido de Brønsted que tiene un valor pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición de 100 °C o mayor, y
 15 i) que el TCA es un ácido carboxílico alifático, según la fórmula R-[COOH]_n, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alquileo opcionalmente sustituido, y n es un número entero igual o superior a 1, o
 ii) que el TCA es un ácido sulfónico, según la fórmula R'-SO₃H, en la que R' representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido.
2. Dispersión según la reivindicación 1, en la que el TCA es un ácido carboxílico alifático según la fórmula R-[COOH]_n, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alquileo opcionalmente sustituido y n es 1, 2 ó 3.
3. Dispersión según la reivindicación 1 ó 2, en la que el TCA es un ácido dicarboxílico según la fórmula HOOC-X_a-COOH, en la que a es 0 ó 1 y X representa un grupo alquileo C₁-C₃ opcionalmente sustituido.
- 25 4. Dispersión según la reivindicación 3, en la que el TCA es un ácido dicarboxílico según la fórmula HOOC-(CH₂)_b-COOH, en la que b es 0, 1, 2 ó 3.
5. Dispersión según la reivindicación 1, en la que el TCA se selecciona del grupo que consta de ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glioxílico, ácido cítrico, ácido propanotricarboxílico y derivados de los mismos.
- 30 6. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cadena principal polimérica del PD es un poliacetal o poliacetal/poliéter alifático seleccionado de entre:
- 35



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

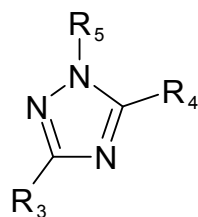
7. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cadena principal polimérica del PD corresponde a la fórmula I,
- 50



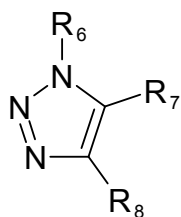
Fórmula I

- 55 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,
 60 m+o+q es un número entero del 14 a 500,
 R₂ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

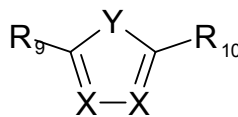
8. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grupo de anclaje del PD corresponde a las fórmulas II, III, IV ó V



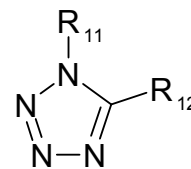
Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV



Fórmula V

en las que

R₃, R₄, R₇, R₈, R₉, R₁₀ y R₁₂ 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,

R₇ y R₈ pueden enlazarse opcionalmente para formar una estructura de anillo,

R₅, R₆ y R₁₁ 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(CR₁₃)- y en el que R₁₃ 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 R₉ o R₁₀ para formar una estructura de anillo,

Y representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o -NR₁₄- en el que R₁₄ representa un grupo metilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido.

9. 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.

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

11. Capa o patrón preparada/o aplicando sobre un sustrato una composición tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Método para preparar una dispersión tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende los pasos de:

a) proporcionar una dispersión que comprende

i) nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal,

ii) un dispersante polimérico (PD) que comprende una cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter y un grupo de anclaje que presenta afinidad con las nanopartículas metálicas, de óxido de metal o de precursor de metal y está enlazado químicamente a dicha cadena principal de poliactal o de poliactal/poliéter, teniendo dicho PD una descomposición del 95% en peso a una temperatura inferior a 300 °C, y

iii) un medio de dispersión, y

b) añadir un agente térmicamente escindible (TCA), caracterizado porque dicho TCA es un ácido de Brønsted que tiene un valor pKa inferior a 4,4 y un punto de ebullición de 100 °C o mayor, y

i) que el TCA es un ácido carboxílico alifático, según la fórmula R-[COOH]_n, en la que R, o bien está ausente, o bien representa un grupo alquilo o alquileno opcionalmente sustituido, y n es un número entero igual o superior a 1, o

ii) que el TCA es un ácido sulfónico, según la fórmula R'-SO₃H, en la que R' representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido.

13. Método para preparar una dispersión según la reivindicación 12, en el que en la etapa a) se usa un primer medio de dispersión y que dicho método comprende además los siguientes pasos entre la etapa a) y la etapa b):

i) eliminar el primer medio de dispersión al menos parcialmente, obteniéndose así una pasta de alta viscosidad,

- ii) redispersar la pasta de alta viscosidad en un segundo medio de dispersión, pudiendo ser idénticos los primer y segundo medios de dispersión.