

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 334**

51 Int. Cl.:

**H01B 1/02** (2006.01) **D06M 11/74** (2006.01)  
**H01B 1/04** (2006.01)  
**H01B 1/24** (2006.01)  
**D06M 11/83** (2006.01)  
**D06M 15/273** (2006.01)  
**D06M 15/263** (2006.01)  
**D06M 15/233** (2006.01)  
**D06M 15/572** (2006.01)  
**D06M 23/08** (2006.01)  
**H01B 1/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10790438 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2513369**

54 Título: **Procedimiento para la producción de superficies metalizadas, superficie metalizada y su uso**

30 Prioridad:

**14.12.2009 EP 09179120**

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

**15.01.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**STEINIG-NOWAKOWSKI, CHRISTIAN;  
NÖRENBERG, RALF;  
IVANOVICI, SORIN;  
BREYER, PETER y  
REICHERT, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 556 334 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**

Procedimiento para la producción de superficies metalizadas, superficie metalizada y su uso

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una superficie metalizada, caracterizado porque:

(A) se aplica una formulación en forma de patrón o uniformemente, que contiene al menos un polvo metálico (a) como componente,

10 (B) se deposita otro metal sobre la superficie textil, y

(C) se aplica otra capa que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o nanotubos de carbono o grafeno.

15 Además, la presente invención se refiere a superficies que se producen según el procedimiento según la invención. Además, la presente invención se refiere al uso de superficies metalizadas.

20 La producción de estructuras planas metalizadas es un sector con gran potencial de crecimiento. Las estructuras planas metalizadas, por ejemplo, láminas y textiles metalizados, encuentran numerosos campos de aplicación. Especialmente las estructuras planas textiles metalizadas pueden utilizarse, por ejemplo, como camisa térmica, además de artículos de moda, por ejemplo, para textiles luminosos, o para la producción de textiles que pueden utilizarse en la medicina, incluida en la profilaxis, por ejemplo, para la monitorización de órganos y su función. Además, pueden utilizarse estructuras planas textiles metalizadas para el apantallamiento de radiación electromagnética.

30 Sin embargo, especialmente los procedimientos existentes para la producción de textiles metalizados de este tipo, todavía son muy caros e inflexibles. Se necesita equipo específico y no pueden usarse aparatos convencionales como, por ejemplo, telares de tejeduría convencionales. Así, por ejemplo, se conoce incorporar hilos metálicos en el textil. Especialmente se conoce aplicar fibras de carbono, plata o acero en la tela tejida o entretejer fibras de plata o de cobre. Sin embargo, en muchos casos no es posible, por ejemplo, combinar hilos de cobre e hilos de poliéster entre sí para dar telas tejidas de una forma satisfactoria, porque se necesitan telares de tejeduría especiales. Además, desde el principio del proceso de producción debe estar fijado en qué forma va a incorporarse el metal. Así no es posible un enfoque flexible a los deseos del cliente.

35 En el documento WO 2007/074090 se da a conocer un procedimiento para la producción de textiles metalizados. El procedimiento dado a conocer permite una producción sencilla, por ejemplo, de textiles que pueden calentarse. Se parte del textil sobre el que se imprime un polvo metálico, preferiblemente un polvo de hierro de carbonilo. En otra etapa se metaliza, por ejemplo, por galvanización. Pueden generarse de forma extraordinariamente fácil patrones metalizados complicados.

40 En el documento WO 2008/101917 se da a conocer un procedimiento para la producción de textiles metalizados que en una etapa de trabajo adicional se proveen de artículos generadores de corriente o consumidores de corriente.

45 El documento WO 2008/155350 da a conocer un procedimiento para la producción de superficies metalizadas, caracterizado porque (A) se aplica una formulación uniformemente o en forma de patrón, que contiene al menos un polvo metálico como componente, y (B) se deposita otro metal sobre la superficie textil.

50 El documento WO 2009/123771 da a conocer formulaciones acuosas adecuadas para impresión que contienen grafeno, un modificador de la reología y un dispersante.

55 Ambos procedimientos desvelados permiten una manera de proceder extraordinariamente sencilla y rentable en la metalización de textiles. Sin embargo, en algunos casos también se observan desventajas. Así, se ha comprobado que en el caso de rotura o vuelta de una de las líneas impresas para corriente eléctrica se forman "puntos calientes" que se atribuyen a la resistencia eléctrica formada. Los "puntos calientes" de este tipo pueden significar un riesgo de fuego, ya que las roturas y vueltas de las líneas son en muchos casos inevitables en los textiles metálicos de uso prolongado y sometidos mecánicamente a tensión.

60 Las desventajas de este tipo también pueden observarse cuando se eligen otros sustratos como textil. Los puntos calientes también pueden ser no deseados en láminas de plástico metalizadas.

65 Por tanto, existió el objetivo de poner a disposición un procedimiento por el que pudieran producirse textiles metalizados y también otros sustratos metalizados que no formaran "puntos calientes" incluso en sollicitación prolongada. Además, existió el objetivo de proporcionar textiles metalizados que pudieran producirse fácilmente, pero que no formaran "puntos calientes" incluso a sollicitación mecánica prolongada.

Correspondientemente se encontró el procedimiento definido al principio.

El procedimiento según la invención para la producción de una superficie metalizada se caracteriza porque:

- 5 (A) se aplica una formulación uniformemente o preferible en forma de patrón, que contiene al menos un polvo metálico (a) como componente,
- (B) se deposita otro metal sobre la superficie textil, y
- 10 (C) se aplica otra capa que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o nanotubos de carbono o grafeno.

15 Para la realización del procedimiento según la invención se proporciona una superficie de un sustrato que puede ser de materiales discretos, preferiblemente estables a los ácidos. Son adecuados, por ejemplo, sustratos manualmente flexibles, por ejemplo, láminas de plástico como láminas de polietileno, polipropileno, poliestireno y/o copolímeros de poliestireno, por ejemplo, ABS o SAN, además de poli(cloruro de vinilo).

20 En una forma de realización, la superficie del sustrato es una superficie textil, en el marco de la presente invención también se denomina abreviada textil, por ejemplo, géneros de mallas, bandas, cintas, géneros de punto o preferiblemente tela tejida o telas no tejidas (Non-Wovens). Los textiles en el sentido de la presente invención pueden ser rígidos o preferiblemente flexibles. Preferiblemente se trata de aquellos textiles que pueden doblarse una o varias veces, por ejemplo, manualmente, sin que pueda comprobarse visualmente una diferencia entre antes de la flexión y después de volver del estado flexionado.

25 Los textiles en el sentido de la presente invención pueden ser fibras naturales o fibras sintéticas o mezclas de fibras naturales y fibras sintéticas. Fibras naturales a mencionar son, por ejemplo, lana, lino y preferiblemente algodón. Fibras sintéticas a mencionar son, por ejemplo, poliamida, poliéster, poliéster modificado, tela tejida mixta de poliéster, tela tejida mixta de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), microfibras de poliéster, se prefieren poliéster y mezclas de algodón con fibras sintéticas, especialmente mezclas de algodón y poliéster.

30 El textil en el sentido de la presente invención puede estar sin tratar o preferiblemente pretratado. Ejemplos de procedimientos de pretratamiento son blanqueamiento, tinción, recubrimiento y acabado, por ejemplo, acabado resistente a las arrugas.

35 En una primera etapa de trabajo (A), también abreviada la etapa (A), sobre el textil se aplica uniformemente o en forma de patrón una formulación que contiene al menos un polvo metálico (a) como componente, presentando el metal en cuestión un potencial normal más fuertemente negativo que el hidrógeno en la serie de tensión electroquímica de los elementos.

40 En la formulación de la etapa (A) se trata de una formulación preferiblemente líquida, con especial preferencia de una formulación acuosa. A este respecto, por formulaciones acuosas se entiende aquellas cuya fase continua comprende al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 66 %, y con especial preferencia al menos el 90 % de agua como disolvente. En una forma de realización especial de la presente invención, las formulaciones acuosas comprenden aquellas en las que la fase continua no contiene ningún disolvente orgánico.

45 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de la etapa (A) contiene en el intervalo del 1 al 70 % en peso de polvo metálico (a).

50 En una forma de realización de la presente invención, el metal en el que se basa el polvo metálico (a) presenta un potencial normal más fuertemente negativo que el hidrógeno en la serie de tensión electroquímica de los elementos. El polvo metálico (a), cuyo metal presenta preferiblemente un potencial normal más fuertemente negativo que el hidrógeno en la serie de tensión electroquímica de los elementos, también se denomina abreviadamente en el marco de la presente invención polvo metálico (a).

55 El polvo metálico (a) es preferiblemente un metal o varios metales en forma pulverulenta, siendo el o los metales preferiblemente más nobles que el hidrógeno. Preferiblemente se elige como polvo metálico (a) plata, estaño, níquel, cinc o aleaciones de uno o varios de los metales previamente mencionados.

60 En una forma de realización de la presente invención, las partículas de polvo metálico (a) tienen un diámetro medio en el intervalo de 1 a 250 nm, preferiblemente 10 a 100 nm, con especial preferencia 15 a 25 nm.

65 En una forma de realización de la presente invención, las partículas de polvo metálico (a) tienen un diámetro de partícula medio de 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , determinado por medición de difracción de láser, por ejemplo, en un aparato Microtrac X100.

En una forma de realización del procedimiento según la invención, se imprime el sustrato y especialmente el textil en la etapa (A) con una formulación de impresión, preferiblemente una formulación de impresión acuosa, que contiene al menos un polvo metálico (a), presentando el metal en cuestión un potencial normal más fuertemente negativo que el hidrógeno en la serie de tensión electroquímica de los elementos.

5 Ejemplos de formulaciones de impresión son tintas de imprenta, por ejemplo, tintas de huecograbado, tintas de impresión offset, tintas de impresión como, por ejemplo, tintas para el procedimiento de Valvoline y preferiblemente pastas de impresión, preferiblemente pastas de impresión acuosas.

10 El polvo metálico (a) puede elegirse, por ejemplo, de Zn, Ni, Cu, Sn, Co, Mn, Fe, Mg, Pb, Cr y Bi pulverulento, por ejemplo, puro o como mezcla o en forma de aleaciones de los metales mencionados entre sí o con otros metales. Aleaciones adecuadas son, por ejemplo, CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnBi, SnCu, NiP, ZnFe, ZnNi, ZnCo y ZnMn. Los polvos metálicos (a) que pueden utilizarse preferiblemente comprenden solo un metal, se prefieren especialmente polvo de hierro y polvo de cobre, de manera muy especialmente preferida polvo de hierro.

15 En una forma de realización de la presente invención, el polvo metálico (a) tiene un diámetro medio de partícula de 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 1 a 10  $\mu\text{m}$  (determinado por medición de difracción láser, por ejemplo, en un aparato Microtrac X100).

20 En una forma de realización, el polvo metálico (a) se caracteriza por su distribución de diámetro de partícula. Por ejemplo, el valor  $d_{10}$  puede encontrarse en el intervalo de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , el valor para  $d_{50}$  en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$  y el valor para  $d_{90}$  en el intervalo de 3 a 100  $\mu\text{m}$ , rigiendo:  $d_{10} < d_{50} < d_{90}$ . A este respecto, preferiblemente ninguna partícula tiene un diámetro mayor de 100  $\mu\text{m}$ .

25 El polvo metálico (a) puede utilizarse en forma pasivada, por ejemplo, en una forma al menos parcialmente recubierta. Como recubrimientos adecuados son de mencionar, por ejemplo, capas inorgánicas como óxido del metal en cuestión,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{SiO}_2\cdot\text{ac}$  o fosfatos, por ejemplo, del metal en cuestión.

30 Las partículas de polvo metálico (a) pueden presentarse en principio en cualquier forma discrecional, por ejemplo, pueden utilizarse partículas aciculares, laminares o esféricas, se prefieren esféricas y laminares.

35 En la forma especialmente preferida, los polvos metálicos (a) se usan con partículas esféricas, preferiblemente principalmente con partículas esféricas, de manera muy especialmente preferida los llamados polvos de hierro de carbonilo con partículas esféricas.

40 La producción de los polvos metálicos (a) es en sí conocida. Pueden utilizarse, por ejemplo, mercancías comunes o polvos metálicos (a) producidos según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, mediante deposición electrolítica o reducción química de disoluciones de sales de los metales en cuestión o mediante reducción de un polvo oxidico, por ejemplo, mediante hidrógeno, mediante pulverización o pulverización a chorro de un fundido metálico, especialmente en medios de refrigeración, por ejemplo gases o agua.

Con especial preferencia se usa aquel polvo metálico (a) que se produjo por descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro, también llamado en el marco de la presente invención polvo de hierro de carbonilo.

45 La producción del polvo de hierro de carbonilo por descomposición térmica de especialmente pentacarbonilo de hierro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Volumen A14, página 599. La descomposición del pentacarbonilo de hierro puede realizarse, por ejemplo, a presión normal y, por ejemplo, a temperaturas elevadas, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 300  $^\circ\text{C}$ , por ejemplo, en un aparato de descomposición calefactable que comprende un tubo de un material resistente al calor como vidrio de cuarzo o acero V2A en posición preferiblemente vertical, que está rodeado de un dispositivo calefactor, por ejemplo, constituido por cintas calefactoras, alambres calefactores o por una camisa calefactora atravesada por un medio calefactor.

50 El diámetro de partícula medio del polvo de hierro de carbonilo puede controlarse en amplios intervalos por los parámetros de procedimiento y la conducción de reacción en la descomposición y se encuentra (promedio en número) generalmente a 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 1 a 8  $\mu\text{m}$ .

60 El polvo metálico (a) puede imprimirse en una forma de realización de la etapa (A) de forma que las partículas de polvo metálico estén tan próximas entre sí que ya sean capaces de conducir la corriente. En otra forma de realización de la etapa (A) puede imprimirse de tal forma que las partículas de polvo metálico (a) estén tan separadas las unas de las otras que no sean capaces de conducir la corriente.

65 Preferiblemente, se aplica polvo metálico (a) en la etapa (A) de manera que se genere una estructura interdigital. Por una estructura interdigital se entiende un patrón en el que los elementos se enganchan entre sí como dedos sin tocarse.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de la etapa (A) puede contener un aglutinante (b). Preferiblemente al menos una dispersión acuosa de al menos un polímero formador de película, por ejemplo, poliacrilato, polibutadieno, copolímeros de al menos un compuesto aromático de vinilo con al menos un dieno conjugado y dado el caso otros comonómeros, por ejemplo, aglutinantes de estireno-butadieno. Otros aglutinantes adecuados se seleccionan de poliuretano, preferiblemente poliuretano aniónico, o copolímero de etileno-ácido (met)acrílico. Los aglutinantes (b) también pueden denominarse en el marco de la presente invención ligantes (b).

Los poliacrilatos adecuados como ligantes (b) en el sentido de la presente invención pueden obtenerse, por ejemplo, por copolimerización de al menos un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> del ácido (met)acrílico, por ejemplo, éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster n-butílico del ácido acrílico, éster n-butílico del ácido metacrílico, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, con al menos otro comonómero, por ejemplo, otro éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> del ácido (met)acrílico, ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, glicidil(met)acrilato o un compuesto aromático de vinilo como, por ejemplo, estireno.

Los poliuretanos preferiblemente aniónicos adecuados como ligantes (b) en el sentido de la presente invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de uno o varios diisocianatos aromáticos o preferiblemente alifáticos o cicloalifáticos con uno o varios poliésterdioles y preferiblemente uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido hidroxiacético, o preferiblemente ácidos dihidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido 1,1-dimetilolpropiónico, ácido 1,1-dimetilolbutírico o ácido 1,1-dimetilolecanoico, o un ácido diaminocarboxílico, por ejemplo, el producto de adición de Michael de etilendiamina a ácido (met)acrílico.

Los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico especialmente adecuados como aglutinantes (b) pueden obtenerse, por ejemplo, por copolimerización de etileno, ácido (met)acrílico y dado el caso al menos otro comonómero como, por ejemplo, éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> del ácido (met)acrílico, anhídrido del ácido maleico, isobuteno o acetato de vinilo, preferiblemente por copolimerización a temperaturas en el intervalo de 190 a 350 °C y presiones en el intervalo de 1500 a 3500, preferiblemente 2000 a 2500 bar.

Los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico especialmente adecuados como aglutinantes (b) pueden contener, por ejemplo, hasta el 90 % en peso de etileno incluido por polimerización y presentan una viscosidad de la masa fundida  $\eta$  en el intervalo de 60 mm<sup>2</sup>/s a 10.000 mm<sup>2</sup>/s, preferiblemente 100 mm<sup>2</sup>/s a 5.000 mm<sup>2</sup>/s, medida a 120 °C.

Los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico especialmente adecuados como aglutinantes (b) pueden estar contenidos, por ejemplo, hasta el 90 % en peso de etileno incluido por polimerización y presentan una velocidad de flujo del fundido (MFR) en el intervalo de 1 a 50 g/10 min, preferiblemente 5 a 20 g/10 min, con especial preferencia 7 a 15 g/10 min, medida a 160 °C y una carga de 325 g según EN ISO 1133.

Los copolímeros especialmente adecuados como aglutinantes (b) de al menos un compuesto aromático de vinilo con al menos un dieno conjugado y dado el caso otros comonómeros, por ejemplo, aglutinantes de estireno-butadieno, contienen al menos un ácido carboxílico o ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o un derivado adecuado, por ejemplo, el anhídrido correspondiente, incluido por polimerización. Compuestos aromáticos de vinilo especialmente adecuados son para-metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y especialmente estireno. Dienos conjugados especialmente adecuados son isopreno, cloropreno y especialmente 1,3-butadieno. Como ácidos carboxílicos o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados especialmente adecuados o derivados adecuados de los mismos son de mencionar a modo de ejemplo ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido del ácido maleico o anhídrido del ácido itacónico.

En una forma de realización de la presente invención, los copolímeros especialmente adecuados como aglutinantes (b) contienen al menos un compuesto aromático de vinilo con al menos un dieno conjugado y dado el caso otros comonómeros, incluido por polimerización:

19,9 al 80 % en peso de compuesto aromático de vinilo,

19,9 al 80 % en peso de dieno conjugado,

0,1 al 10 % en peso de ácido carboxílico o ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o un derivado adecuado, por ejemplo, el anhídrido correspondiente.

En una forma de realización de la presente invención, los aglutinantes (b) se eligen de aquellos que a 23 °C presentan una viscosidad dinámica en el intervalo de 10 a 100 dPa·s, preferiblemente 20 a 30 dPa·s, determinada, por ejemplo, por viscosimetría de rotación, por ejemplo, con un viscosímetro de Haake.

La formulación de la etapa (A) puede además contener uno o varios aditivos, por ejemplo, uno o varios emulsionantes o uno o varios espesantes o uno o varios fijadores. Emulsionantes, espesantes, fijadores y dado el caso otros aditivos que van a usarse se describen más adelante.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de la etapa (A) tiene un contenido de sólidos en

el intervalo del 1 al 90 %, preferiblemente en el intervalo del 30 al 80 %.

5 En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (A) se aplica tanta formulación que la cubrición del sustrato y especialmente del textil con el polvo metálico (a) se encuentre en el intervalo de 20 a 200 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente 40 a 80 g/m<sup>2</sup>.

10 Después de la aplicación de la formulación de la etapa (A) puede curarse, por ejemplo, fotoquímicamente o preferiblemente por tratamiento térmico, y concretamente en una o varias etapas. Si se desea realizar varias etapas para el tratamiento térmico, entonces pueden realizarse varias etapas a las mismas temperaturas o preferiblemente a temperaturas distintas.

Con el fin del curado puede tratarse, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 50 a 200 °C.

15 Con el fin del curado puede tratarse, por ejemplo, durante un periodo de tiempo de 10 segundos a 15 minutos, preferiblemente 30 segundos a 10 minutos.

20 Con especial preferencia, para el tratamiento térmico se trata en una primera etapa a temperaturas en el intervalo de, por ejemplo, 50 a 110 °C durante un periodo de tiempo de 30 segundos a 3 minutos y en una segunda etapa a continuación a temperaturas en el intervalo de 130 °C a 200 °C durante un periodo de tiempo de 30 segundos a 15 minutos.

Naturalmente, la temperatura a la que se realiza el tratamiento térmico se adapta al punto de fusión del sustrato.

25 Cada etapa individual para los fines de curado puede realizarse en aparatos en sí conocidos, por ejemplo, en estufas de secado, ramas tensoras o estufas de secado a vacío.

En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (A) se utiliza una formulación de impresión preferiblemente acuosa que contiene:

30 (a) al menos un polvo metálico, presentando el metal en cuestión un potencial normal más fuertemente negativo que el hidrógeno en la serie de tensión electroquímica de los elementos, se prefiere polvo de hierro de carbonilo,

(b) al menos un aglutinante,

35 (c) al menos un emulsionante que puede ser aniónico, catiónico o preferiblemente no iónico,

(d) dado el caso al menos un modificador de la reología.

40 Las formulaciones de impresión de la etapa (A) pueden contener al menos un aglutinante (b), preferiblemente al menos una dispersión acuosa de al menos un polímero formador de película, por ejemplo, poliacrilato, polibutadieno, copolímeros de al menos un compuesto aromático de vinilo con al menos un dieno conjugado y dado el caso otros comonomeros, por ejemplo, aglutinantes de estireno-butadieno. Otros aglutinantes adecuados (b) se seleccionan de poliuretano, preferiblemente poliuretano aniónico, o copolímero de etileno-ácido (met)acrílico. Los aglutinantes (b) también pueden designarse en el marco de la presente invención ligantes (b).

45 Como emulsionantes (c) pueden usarse sustancias tensioactivas aniónicas, catiónicas o preferiblemente no iónicas.

50 Ejemplos de emulsionantes catiónicos (c) adecuados son, por ejemplo, un resto alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> o un resto heterocíclico que presenta sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio, así como sales de aminóxidos, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo son de mencionar acetato de dodecilamonio o el clorhidrato correspondiente, los cloruros o acetatos de los distintos ésteres del ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio, así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio, así como el tensioactivo gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina.

60 Ejemplos de emulsionantes aniónicos (c) adecuados son sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de etoxilación: 4 a 30, resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y alquifenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>) y de sulfosuccinatos como, por ejemplo, mono- y diésteres del ácido sulfosuccínico. Se prefieren poliglicoléteres sustituidos con arilo o alquilo, otras sustancias, que se han descrito en el documento US 4.218.218, y homólogos con y (de las fórmulas del documento US 4.218.218) en el intervalo de 10 a 37.

65 Se prefieren especialmente emulsionantes no iónicos (c) como, por ejemplo, alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> mono- o

preferiblemente poli-alcoxilados, preferiblemente con tres a cien moles de óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente oxoalcoholes o alcoholes grasos alcoxilados con óxido de etileno.

Ejemplos de alcoholes grasos y oxoalcoholes poli-alcoxilados especialmente adecuados son:

5 n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>80</sub>-H, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>-H, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>60</sub>-H, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-H, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>-H, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>-H, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>80</sub>-H, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>-H, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>60</sub>-H, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-H, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>-H, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>-H, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>-H, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>-H, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>-H, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-H, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>80</sub>-H, n-C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>-H, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>-H, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>-H, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-H, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-H, y mezclas de los emulsionantes previamente mencionados, por ejemplo, mezclas de n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-H y n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-H,

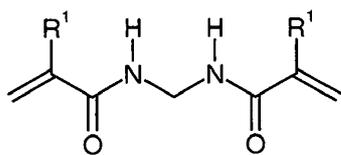
siendo interpretados los índices respectivamente como valores medios (promedio en número).

15 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de impresión, preferiblemente acuosas, utilizadas en la etapa (A) pueden contener al menos un modificador de la reología (d), seleccionado de agentes espesantes (d1), que también pueden designarse espesantes, y agentes reductores de la viscosidad (d2).

20 Espesantes (d1) adecuados son, por ejemplo, espesantes naturales o preferiblemente espesantes sintéticos. Los espesantes naturales son aquellos espesantes que son productos naturales o pueden obtenerse mediante procesamiento como, por ejemplo, operaciones de purificación, especialmente extracción de productos naturales. Ejemplos de espesantes naturales inorgánicos son silicatos en capas como, por ejemplo, bentonita. Ejemplos de espesantes naturales orgánicos son preferiblemente proteínas como, por ejemplo, caseína o preferiblemente polisacáridos. Espesantes naturales especialmente preferidos se selecciona de agar-agar, carragenina, goma arábiga, alginatos como, por ejemplo, alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de amonio, alginato de calcio y alginato de propilenglicol, pectinas, poliosas, harina de algarrobo (carubina) y dextrinas.

30 Se prefiere la utilización de espesantes sintéticos que se seleccionan de disoluciones líquidas en general de polímeros sintéticos, especialmente acrilatos, en, por ejemplo, aceite blanco o como disoluciones acuosas, y de polímeros sintéticos en forma seca, por ejemplo, como polvo producido mediante secado por pulverización. Los polímeros sintéticos utilizados como espesantes (d1) contienen grupos ácido que se neutralizan completamente o a un cierto porcentaje con amoníaco. En el proceso de fijación se libera amoníaco, por lo que se reduce el valor de pH y empieza la fijación real. La reducción del valor de pH necesaria para la fijación puede realizarse alternativamente mediante la adición de ácidos no volátiles como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido málico.

35 Espesantes sintéticos muy especialmente preferidos se seleccionan de copolímeros del 85 al 95 % en peso de ácido acrílico, 4 al 14 % en peso de acrilamida y 0,01 a como máximo el 1 % en peso del derivado de (met)acrilamida de fórmula I



40 con pesos moleculares M<sub>w</sub> en el intervalo de 100.000 a 2.000.000 g/mol, en el que los restos R<sup>1</sup> pueden ser iguales o distintos y pueden significar metilo o hidrógeno.

45 Otros espesantes (d1) adecuados se seleccionan de productos de reacción de diisocianatos alifáticos como, por ejemplo, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato o dodecano-1,12-diisocianato con preferiblemente 2 equivalentes de alcohol graso u oxoalcohol poli-alcoxilado, por ejemplo, alcohol graso C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> u oxoalcohol C<sub>11</sub>-C<sub>31</sub> etoxilado de 10 a 150 veces.

50 Agentes reductores de la viscosidad (d2) adecuados son, por ejemplo, disolventes orgánicos como sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP), N-etilpirrolidona (NEP), etilenglicol, dietilenglicol, butilglicol, dibutilglicol, y por ejemplo, n-alcanol C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alcoxilado libre de alcohol residual, preferiblemente n-alcanol C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> libre de alcohol residual etoxilado de una a 10 veces, con especial preferencia de 3 a 6 veces. A este respecto, por alcohol residual debe entenderse el n-alcanol C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> respectivamente no alcoxilado.

55 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de impresión utilizada en la etapa (A) contiene: 60 en el intervalo del 10 al 90 % en peso, preferiblemente 50 al 85 % en peso, con especial preferencia 60 al 80 % en peso, de polvo metálico (a),

en el intervalo del 1 al 20 % en peso, preferiblemente 2 al 15 % en peso, de aglutinante (b),

en el intervalo del 0,1 al 4 % en peso, preferiblemente 2 % en peso, de emulsionante (c),

5 en el intervalo del 0 al 5 % en peso, preferiblemente 0,2 al 1 % en peso, de modificador de la reología (d), refiriéndose los datos en % en peso respectivamente a la formulación de impresión entera utilizada en la etapa (A) y refiriéndose en el caso de aglutinantes (b) al contenido de sólidos del aglutinante (b) respectivo.

10 En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (A) del procedimiento según la invención puede imprimirse con una formulación de impresión que, además del polvo metálico (a) y dado el caso aglutinante (b), emulsionante (c) y dado el caso modificador de la reología (d), contiene al menos un coadyuvante (e). Como coadyuvantes (e) son de mencionar a modo de ejemplo agentes que mejoran el agarre, antiespumantes, humectantes, nivelantes, urea, principios activos como, por ejemplo, biocidas o retardantes de la llama.

15 Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes que contienen silicona como, por ejemplo, aquellos de fórmula  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$  y  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ , no alcoxilados o alcoxilados con hasta 20 equivalentes de óxido de alquileo y especialmente con óxido de etileno. También son adecuados antiespumantes libres de silicona como, por ejemplo, alcoholes poli-alcoxilados, por ejemplo, alcoxilatos de alcohol graso, preferiblemente alcanoles  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$  de 2 a 50 veces etoxilados, preferiblemente sin ramificar, alcanoles  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$  sin ramificar y 2-etilhexan-1-ol. Otros antiespumantes adecuados son ésteres alquílicos  $\text{C}_8-\text{C}_{20}$  de ácido graso, preferiblemente ésteres alquílicos  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$  de ácido esteárico, en los que el alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{20}$ , preferiblemente el alquilo  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ , puede estar sin ramificar o ramificado.

25 Humectantes adecuados son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos, especialmente productos de etoxilación y/o propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno, alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o propoxilados, además de etoxilato de ácido oleico o alquilfenoles, alquilfenolétersulfatos, alquilpoliglucósidos, alquilfosfonatos, alquilfenilfosfonatos, alquilfosfatos o alquilfenilfosfatos.

30 Nivelantes adecuados son, por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno con pesos moleculares  $M_n$  en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 800 a 2000 g/mol. Se prefieren muy especialmente copolímeros de bloque de óxido de propileno/óxido de etileno, por ejemplo, de fórmula  $\text{EO}_8\text{PO}_7\text{EO}_8$ , en la que EO representa óxido de etileno y PO óxido de propileno.

35 Biocidas adecuados pueden encontrarse comercialmente, por ejemplo, como las marcas Proxel. Son de mencionar a modo de ejemplo: 1,2-benzisotiazolin-3-ona ("BIT"), que puede obtenerse comercialmente como las marcas Proxel® de la empresa Avecia Lim., y sus sales de metales alcalinos; otros biocidas adecuados son 2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("CIT").

40 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de impresión utilizada en la etapa (A) contiene hasta el 30 % en peso de coadyuvante (e), referido a la suma de polvo metálico (a), aglutinante (b), emulsionante (c) y dado el caso modificador de la reología (d).

45 En una forma de realización de la presente invención en la etapa (A) se imprime uniformemente con formulación de impresión que contiene al menos un polvo metálico (a). En otra forma de realización se imprime un patrón de polvo metálico (a), imprimiéndose el sustrato y especialmente el textil en algunos sitios con la formulación de impresión que contiene polvo metálico (a), y en otros sitios no. Preferiblemente se imprimen aquellos patrones en los que los polvos metálicos (a) están dispuestos en forma de patrones de tiras o patrones de líneas rectas o preferiblemente curvas sobre el sustrato y especialmente textil, pudiendo tener las líneas mencionadas, por ejemplo, una anchura y espesor respectivamente en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 5 mm y las tiras mencionadas una anchura en el intervalo de 5,1 mm a, por ejemplo, 10 cm o dado el caso más y un espesor de 0,1  $\mu\text{m}$  a 5 mm.

50 En una forma de realización especial de la presente invención se imprimen aquellos patrones de tiras o patrones de líneas de polvo metálico (a) en los que las tiras o líneas ni se tocan ni se cortan. De manera muy especialmente preferida se imprimen aquellos patrones que representan una estructura interdigital. A este respecto, las tiras o líneas pueden presentar una distancia mínima en el intervalo de 2 a 3 mm.

55 En una forma de realización de la presente invención se imprime en la etapa (A) según procedimientos que son en sí conocidos. En una forma de realización de la presente invención se usa una plantilla a través de la cual se presiona con una rasqueta la formulación de impresión que contiene el polvo metálico (a). El procedimiento anteriormente descrito pertenece a los procesos de serigrafía. Otros procedimientos de impresión adecuados son impresión en huecograbado e impresión flexográfica. Otro procedimiento de impresión adecuado se selecciona del procedimiento de chorro por válvula. En el procedimiento de chorro por válvula se usa aquella formulación de impresión que preferiblemente no contiene espesantes (d1).

60 Para la realización del procedimiento según la invención en la etapa (B) se deposita otro metal sobre la superficie de

sustrato y especialmente la estructura plana textil. Por "estructura plana textil" se entiende a este respecto el textil procesado previamente en la etapa (A).

En la etapa (B) pueden depositarse otros metales; sin embargo, se prefiere depositar solo otro metal.

5 En una forma de realización de la presente invención se elige como polvo metálico (a) polvo de hierro de carbonilo y como metal plata, oro y especialmente cobre.

10 En una forma de realización de la presente invención, a continuación también denominada la etapa (B1), se procede de forma que en la etapa (B1) se trabaje sin una fuente de tensión y que el otro metal en la etapa (B1) presente un potencial normal más fuertemente positivo en la serie de tensión electroquímica de los elementos, en disolución alcalina o preferiblemente en disolución ácida, que el metal en el que se basa el polvo metálico (a), y que el hidrógeno.

15 Para esto puede procederse, por ejemplo, de forma que el sustrato previamente procesado en la etapa (A) y en la etapa (B), y especialmente el textil, se trate con una disolución básica, neutra o preferiblemente ácida, preferiblemente acuosa, de sal de otro metal y dado el caso uno o varios agentes reductores, por ejemplo, colocándolo en la disolución en cuestión.

20 En una forma de realización de la presente invención en la etapa (B1) se trata en el intervalo de 0,5 minutos hasta 12 horas, preferiblemente hasta 30 minutos.

25 En una forma de realización de la presente invención en la etapa (B1) se trata con una disolución básica, neutra o preferiblemente ácida de sal de otro metal que presenta una temperatura en el intervalo de 0 a 100 °C, preferiblemente 10 a 80 °C.

30 Adicionalmente, en la etapa (B1) pueden añadirse uno o varios agentes reductores. Si se elige, por ejemplo, cobre como otro metal, entonces puede añadirse como agente reductor, por ejemplo, aldehídos, especialmente azúcares reductores o formaldehído como agente reductor. Si se elige, por ejemplo, níquel como el otro metal, entonces puede añadirse, por ejemplo, hipofosfito alcalino, especialmente  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o boranatos, especialmente  $\text{NaBH}_4$ , como agente reductor.

35 En otra forma de realización, a continuación también designada la etapa (B2), de la presente invención se procede de forma que en la etapa (B2) se trabaje con fuente de tensión externa y que el otro metal en la etapa (B2) pueda presentar un potencial normal positivo más fuerte o más débil en la serie de tensión electroquímica de los elementos en disolución ácida o alcalina que el metal en el que se basa el polvo metálico (a). Preferiblemente puede elegirse como polvo metálico (a) polvo de hierro de carbonilo y como otro metal níquel, cinc o especialmente cobre. A este respecto, en caso de que el otro metal en la etapa (B2) presente un potencial normal más fuertemente positivo en la serie de tensión electroquímica de los elementos que el hidrógeno y que el metal en el que se basa el polvo metálico (a), se observa adicionalmente que se deposita otro metal en analogía a la etapa (B1).

Para la realización de la etapa (B2) puede aplicarse, por ejemplo, una corriente con una intensidad en el intervalo de 10 a 100 A, preferiblemente 12 a 50 A.

45 Para la realización de la etapa (B2) puede trabajarse, por ejemplo, durante un periodo de tiempo de 1 a 60 minutos usando una fuente de tensión externa.

50 En una forma de realización de la presente invención se combina la etapa (B1) y la etapa (B2) de forma que inicialmente se trabaje sin y después con fuente de tensión externa y que el otro metal en la etapa (B) pueda presentar un potencial normal más fuertemente positivo en la serie de tensión electroquímica de los elementos que el metal en el que se basa el polvo metálico (a).

55 En una forma de realización de la presente invención se añade a la disolución de otro metal uno o varios coadyuvantes. Como coadyuvantes son de mencionar, por ejemplo: tampones, tensioactivos, polímeros, especialmente polímeros en partículas cuyo diámetro de partícula se encuentra en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu\text{m}$ , antiespumantes, uno o varios disolventes orgánicos, uno o varios formadores de complejos.

Tampones especialmente adecuados son tampones ácido acético/acetato.

60 Tensioactivos especialmente adecuados se seleccionan de tensioactivos catiónicos, aniónicos y especialmente no iónicos.

65 Como tensioactivos catiónicos son de mencionar, por ejemplo: resto alquilo  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , aralquilo o heterocíclico que presenta sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio, así como sales de aminóxidos, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A

modo de ejemplo son de mencionar acetato de dodecilamonio o el clorhidrato correspondiente, los cloruros o acetatos de los distintos ésteres del ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio, así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio, así como el tensioactivo gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres del ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de etoxilación: 4 a 30, resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y alquifenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>) y de sulfosuccinatos como, por ejemplo, mono- y diésteres del ácido sulfosuccínico. Se prefieren poliglicoléteres sustituidos con arilo o alquilo, otras sustancias, que se han descrito en el documento US 4.218.218, y homólogos con y (de las fórmulas del documento US 4.218.218) en el intervalo de 10 a 37.

Se prefieren especialmente tensioactivos no iónicos como, por ejemplo, alcanos C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> mono- o preferiblemente poli-alcoxilados, preferiblemente con tres a cien moles de óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente oxoalcoholes o alcoholes grasos alcoxilados con óxido de etileno.

Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes que contienen silicona como, por ejemplo, aquellos de fórmula HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> y HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], no alcoxilados o alcoxilados con hasta 20 equivalentes de óxido de alquileo y especialmente con óxido de etileno. También son adecuados antiespumantes libres de silicona como, por ejemplo, alcoholes poli-alcoxilados, por ejemplo, alcoxilatos de alcohol graso, preferiblemente alcanos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 2 a 50 veces etoxilados, preferiblemente sin ramificar, alcanos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> sin ramificar y 2-etilhexan-1-ol. Otros antiespumantes adecuados son ésteres alquílicos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> de ácido graso, preferiblemente ésteres alquílicos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> de ácido esteárico, en los que alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, puede estar sin ramificar o ramificado.

Formadores de complejos adecuados son aquellos compuestos que forman quelatos. Se prefieren aquellos formadores de complejos que se seleccionan de aminas, diaminas y triaminas que llevan al menos un grupo de ácido carboxílico. A modo de ejemplo son de mencionar ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminatetraacético y ácido dietilpentaaminapentaacético, así como las sales correspondientes de los metales alcalinos.

En una forma de realización de la presente invención se deposita una cantidad de metal tal que se genere un espesor de capa en el intervalo de 100 nm a 100 µm, preferiblemente de 1 µm a 10 µm.

En la realización de la etapa (B), el polvo metálico (a) se sustituye en la mayoría de los casos parcial o completamente por otro metal, no necesitando ser idéntica la morfología del otro metal depositado a la morfología del polvo metálico (a).

En una forma de realización del procedimiento según la invención después de (B) puede tratarse térmicamente, y concretamente en una o varias etapas. Si se desea realizar varias etapas para el tratamiento térmico, entonces pueden realizarse varias etapas a las mismas temperaturas o preferiblemente a temperaturas distintas. El tratamiento según la etapa (B) puede realizarse análogamente al tratamiento térmico que se ha descrito previamente para a continuación de la etapa (A).

En la etapa (C) del procedimiento según la invención se aplica uniformemente una formulación que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o preferiblemente nanotubos de carbono o con especial preferencia en forma de grafeno. A este respecto, por "uniformemente" se entiende completamente uniformemente o en amplias zonas, por ejemplo, en tiras de al menos 1 cm de ancho, preferiblemente en tiras de al menos 2 cm de ancho.

La aplicación puede realizarse, por ejemplo, con una rasqueta. Otras posibilidades de aplicación son serigrafía, por ejemplo, como impresión por rotación o como impresión en lecho plano, y/o fulardado de un textil.

En una forma de realización de la presente invención se aplica uniformemente una formulación, preferiblemente una formulación acuosa, que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o preferiblemente en forma de grafeno.

En una forma de realización de la presente invención se aplica uniformemente una formulación que contiene carbono en la modificación como negro de carbón, por ejemplo, negro de humo o negro de lámpara, preferentemente negro de llama, negro térmico, negro de acetileno, especialmente negro de carbón de horno.

En una forma de realización especial de la presente invención se aplica uniformemente una formulación que contiene nanotubos de carbono (nanotubos de carbono, abreviado CNT o en inglés Carbon nanotubes), por ejemplo, nanotubos de carbono de una sola pared (en inglés single-walled carbon nanotubes, SW CNT) y preferiblemente nanotubos de carbono de varias paredes (en inglés multi-walled carbon nanotubes, MW CNT).

Los nanotubos de carbono son en sí conocidos. Un procedimiento para su producción y propiedades se describe, por ejemplo, en A. Jess et al. en Chemie Ingenieur Technik 2006, 78, 94 -100.

5 En una forma de realización de la presente invención, los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 0,4 a 50 nm, preferiblemente 1 a 25 nm.

En una forma de realización de la presente invención, los nanotubos de carbono tienen una longitud en el intervalo de 10 nm a 1 mm, preferiblemente 100 nm a 500 nm.

10 Los nanotubos de carbono pueden producirse en un procedimiento en sí conocido. Por ejemplo, puede descomponerse un compuesto que contiene carbono volátil como, por ejemplo, metano o monóxido de carbono, acetileno o etileno, o una mezcla de compuestos que contienen carbono volátiles como, por ejemplo, gas de síntesis en presencia de uno o varios agentes reductores como, por ejemplo, hidrógeno y/u otro gas como, por ejemplo, nitrógeno. Otra mezcla de gases adecuada es una mezcla de monóxido de carbono con etileno. Temperaturas  
15 adecuadas para la descomposición se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 400 a 1000 °C, preferiblemente 500 a 800 °C. Condiciones de presión adecuadas para la descomposición están, por ejemplo, en el intervalo de presión normal a 100 bar, preferiblemente hasta 10 bar.

20 Los nanotubos de carbono de una o varias paredes pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la descomposición de compuestos que contiene carbono en el arco voltaico, y concretamente en presencia o ausencia de un catalizador de descomposición.

25 En una forma de realización, la descomposición del compuesto que contiene carbono o compuestos que contienen carbono volátiles se conduce en presencia de un catalizador de descomposición mediante, por ejemplo, Fe, Co o preferiblemente Ni.

30 Con especial preferencia, en el caso del carbono en la etapa (C) se trata de grafeno. En el caso del grafeno en el sentido de la presente invención se trata de una modificación que contiene carbono que comprende esencialmente átomos de carbono hibridados en  $sp^2$  en capas que tienen aproximadamente uno a 500 átomos de C de espesor.

En una forma de realización de la presente invención se elige grafeno de aquellos materiales que presentan una longitud y anchura respectivamente en el intervalo de 10 nm a 1000  $\mu$ m y un espesor en el intervalo de 0,3 nm a 1  $\mu$ m, preferiblemente hasta 1 a 50 nm, y con especial preferencia hasta 5 nm.

35 En una forma de realización de la presente invención se elige grafeno de aquellos materiales que presentan una relación de átomos de carbono : átomos extraños en el intervalo de 50 : 1, preferiblemente 100 : 1, con especial preferencia 200 : 1, y de manera muy especialmente preferida 500 : 1. A este respecto, los átomos extraños son iguales o distintos y se seleccionan esencialmente de oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo e hidrógeno, preferiblemente azufre y oxígeno, y especialmente hidrógeno. La proporción de átomos extraños se determina  
40 esencialmente por el proceso de fabricación del grafeno en cuestión.

45 En una forma de realización de la presente invención se elige grafeno de aquellos materiales que pueden obtenerse mediante exfoliación mecánica o química (separación de partículas en forma de plaquitas, exfoliación de una o menos capas, preferiblemente hasta 500 monocapas de carbono) de grafito.

En otra forma de realización de la presente invención se elige grafeno de aquellos materiales que pueden producirse mediante la oxidación parcial del grafito dando óxido de grafito, exfoliación mecánica y posterior reducción.

50 En otra forma de realización de la presente invención se elige grafeno de aquellos materiales que pueden obtenerse mediante la expansión de grafito o compuestos de intercalación de grafito con metal alcalino, peróxido de hidrógeno, halógeno o butil-litio, por ejemplo, n-butil-litio, seguido de exfoliación de capas.

55 A este respecto, en el marco de la presente invención se entiende por exfoliación una separación de las partículas en forma de plaquitas o una exfoliación de una o menos capas, preferiblemente 2 hasta 1000, con especial preferencia 3 hasta 500 monocapas de carbono.

60 En una forma de realización de la presente invención, el grafeno presenta una conductividad eléctrica en el intervalo de 1 a 200  $\Omega$ , preferiblemente 15 a 40  $\Omega$ . Esta conductividad se determina, por ejemplo, mediante la superficie recubierta completa, por ejemplo, mediante la capa completa después de la etapa (C).

65 En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (C) se aplica una formulación preferiblemente acuosa, por ejemplo, mediante aplicación con rasqueta, impresión, pulverización, fulardado o laminado, se prefiere aplicación con rasqueta e impresión. La formulación acuosa contiene negro de carbón, nanotubos de carbono o grafeno.

En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (C) se aplica una formulación acuosa que contiene

en el intervalo de 1 a 300 g de negro de carbón, nanotubos de carbono o grafeno/kg de formulación, preferiblemente 30 a 60 g/kg.

5 En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (C) se aplica formulación acuosa que, además de negro de carbón o nanotubos de carbono o grafeno, contiene al menos una adición, por ejemplo, uno o varios dispersantes (g), uno o varios modificadores de la reología, fijadores o emulsionantes.

10 En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (C) la formulación acuosa utilizada puede contener al menos un aglutinante (b).

15 Ejemplos de dispersantes adecuados son productos de condensación de ácidos mono- o disulfónicos aromáticos con uno o varios aldehídos, especialmente con formaldehído, y concretamente como ácidos libres o especialmente como sal de metal alcalino. Un ejemplo preferido de dispersantes son productos de condensación de ácido naftalenosulfónico con formaldehído, y concretamente como sales de potasio o de sodio.

20 En una forma de realización de la presente invención, los dispersantes (g) en la formulación acuosa según la invención pueden sustituirse completa o parcialmente por uno o varios emulsionantes (c).

25 En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (C) la formulación acuosa utilizada contiene en total en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso de aditivos, preferiblemente 1 al 15 % en peso.

En una forma de realización de la presente invención, en la etapa (C) se aplican 1 a 50 g de negro de carbón, nanotubos de carbono o grafeno por m<sup>2</sup> de superficie de sustrato, especialmente de textil.

30 En una forma de realización de la presente invención, puede tratarse térmicamente después de la aplicación del negro de carbón o nanotubos de carbono o especialmente grafeno. Las condiciones para un tratamiento térmico se describen previamente.

35 Después de terminar la deposición de otro metal y la aplicación de carbono en la modificación negro de carbón, nanotubos o preferiblemente grafeno, se obtiene sustrato metalizado según la invención, y especialmente estructura plana textil metalizada según la invención. El sustrato metalizado según la invención, y especialmente la estructura plana textil metalizada según la invención, puede todavía aclararse una o varias veces, por ejemplo, con agua.

40 Para la producción de aquellas estructuras planas textiles que se usarán, por ejemplo, para la producción de asientos para automóviles eléctricamente calefactables, todavía pueden fijarse cables de corriente en los extremos de una forma en sí conocida, por ejemplo, soldarse.

45 En una forma de realización de la presente invención, después de la etapa (C) se conduce al menos otra etapa seleccionada de:

(D) aplicar una capa inhibidora de la corrosión o

(E) aplicar una capa flexible,

50 pudiendo ser la capa inhibidora de la corrosión rígida, por ejemplo, no flexible, o flexible.

55 Como capas inhibidoras de la corrosión son de mencionar, por ejemplo, capas de uno o varios de los siguientes materiales: ceras, especialmente ceras de polietileno, barnices, por ejemplo, laca en base acuosa, 1,2,3-benzotriazol y sales, especialmente sulfatos y metosulfatos de aminas grasas cuaternizadas, por ejemplo, metosulfato de lauril/miristil-trimetilamonio.

60 Como capas flexibles son de mencionar, por ejemplo, láminas, especialmente láminas de polímero, por ejemplo, de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano termoplástico (TPU) o especialmente poliolefinas como, por ejemplo, polietileno o polipropileno, entendiéndose por polietileno y polipropileno respectivamente también copolímeros de etileno o propileno.

65 En otra forma de realización de la presente invención se aplica como capa flexible un aglutinante (b) que puede ser igual o diferente de los aglutinantes (b) dado el caso impresos de la etapa (B).

La aplicación puede realizarse respectivamente mediante laminado, adhesión, soldadura, aplicación con rasqueta, impresión, pulverización o colada.

Si en la etapa (E) se ha aplicado un aglutinante, entonces puede tratarse después térmicamente de nuevo.

Otro objeto de la presente invención son estructuras planas metalizadas, especialmente estructuras planas textiles metalizadas, que comprenden:

al menos un sustrato textil,

al menos una capa de otro metal que se aplica en un patrón, preferiblemente en un patrón interdigital, y

5

al menos una capa, que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o preferiblemente grafeno.

Otro objeto de la presente invención son estructuras planas metalizadas o sustratos y especialmente estructuras planas textiles metalizadas, que pueden obtenerse según el procedimiento anteriormente descrito. Según la invención, las estructuras planas metalizadas pueden producirse no solo bien y de una manera específica, sino que, por ejemplo, por el tipo de patrón impreso de polvo metálico (a) y por la cantidad de otro metal depositado pueden influirse específicamente, por ejemplo, la flexibilidad y la conductividad eléctrica. Según la invención, las estructuras planas metalizadas también pueden utilizarse de forma flexible, por ejemplo, en aplicaciones para textiles eléctricamente conductores.

10

15

En una forma de realización de la presente invención, las estructuras planas metalizadas impresas según la invención con un patrón de líneas o tiras presentan una resistencia específica en el intervalo de  $1 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  a  $1 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$  o en el intervalo de  $1 \mu\Omega/\text{cm}$  a  $1 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ , medida a temperatura ambiente y a lo largo de las tiras o líneas en cuestión.

20

En una forma de realización de la presente invención, las estructuras planas metalizadas impresas según la invención con un patrón de líneas o tiras comprenden al menos dos cables que están fijados en los extremos respectivos de líneas o tiras de una forma en sí conocida, por ejemplo, soldados.

25

Otro objeto de la presente invención es el uso de estructuras planas textiles metalizadas según la invención, por ejemplo, para la producción de textiles calefactables, especialmente asientos para automóviles calefactables y alfombras, papeles pintados y ropa calefactables.

30

Otro objeto de la presente invención es el uso de estructuras planas textiles metalizadas según la invención como o para la producción de aquellos textiles que pueden convertir la corriente en calor, además de aquellos textiles que pueden apantallar campos eléctricos naturales o artificiales, de electrónica integrada en el textil y de textiles RFID. Por textiles RFID se entiende, por ejemplo, textiles que pueden identificar una radiofrecuencia, por ejemplo, con ayuda de un aparato que se denomina transpondedor o en inglés RFID tag. Los aparatos de este tipo no necesitan ninguna fuente de corriente interna.

35

Ejemplos de electrónica integrada en el textil son sensores integrados en el textil, transistores, chip, LED (diodos emisores de luz, inglés: light emitting diodes), módulos solares, celdas solares y elementos de Peltier. Así, los sensores integrados con el textil son adecuados, por ejemplo, para supervisar las funciones corporales de lactantes o ancianos. Aplicaciones adecuadas son además ropa de advertencia como, por ejemplo, chalecos de advertencia.

40

Por tanto, son objeto de la presente invención procedimientos para la producción de textiles calefactables, por ejemplo, papeles pintados, alfombras y cortinas calefactables, asientos para automóviles calefactables y alfombras calefactables, además de para la producción de aquellos textiles que convierten la corriente en calor, además de aquellos textiles que pueden apantallar los campos eléctricos, electrónica integrada en el textil y de textiles con RFID usando estructuras planas textiles metalizadas según la invención. El procedimiento según la invención para la producción de textiles calefactables de aquellos textiles que convierten corriente en calor, además de para aquellos textiles que pueden apantallar los campos eléctricos, y de textiles con RFID usando estructuras planas textiles metalizadas según la invención, puede realizarse, por ejemplo, de manera que se confeccionen estructuras planas textiles metalizadas según la invención.

50

Un objeto especial de la presente invención son asientos para automóviles calefactables, producidos usando textil metalizado según la invención. Los asientos para automóviles calefactables según la invención necesitan, por ejemplo, poca corriente para generar una temperatura del asiento agradable, y, por tanto, protegen las baterías del automóvil, lo que es especialmente ventajoso en invierno. Además, los asientos para automóvil calefactables según el procedimiento según la invención pueden producirse con diseño flexible, lo que proporciona una distribución del calor confortable. Los textiles metalizados según la invención todavía presentan propiedades excelentes incluso después de un uso prolongado, por ejemplo, solo algunos "puntos calientes".

55

Un objeto especial de la presente invención son papeles pintados, alfombras y cortinas, producidos usando o constituidos por textil metalizado según la invención.

60

En una forma de realización de la presente invención, para la aplicación de grafeno las formulaciones acuosas adecuadas contienen:

65

en el intervalo del 0,01 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 3,5 % en peso, con especial preferencia del 2 al 3 %, en peso de grafeno,

dado el caso en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso, preferiblemente 4 % al 8 % en peso, de modificador de la reología (d) y

5 dado el caso en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente 1 al 6 % en peso, de dispersante.

La invención se explica por los ejemplos de trabajo.

### Ejemplos de trabajo

10

#### Observaciones generales:

Datos en porcentaje designan porcentaje en peso, cuando no se especifique explícitamente de otra forma.

15 Datos en partes en peso del comonomero en los aglutinantes se refieren respectivamente a sólido total.

Datos en g en las dispersiones son siempre informados en bruto.

#### I. Producción de pastas de impresión

20

Ingredientes:

Polvo metálico (a.1): Polvo de hierro de carbonilo,  $d_{10}$  3  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  4,5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  9  $\mu\text{m}$ , pasivado con una capa de óxido de hierro microscópicamente delgada.

25

Grafeno: longitud nm, diámetro nm.

Aglutinante (b.1): Dispersión acuosa, valor de pH 6,6, contenido de sólidos 44,8 % en peso, de un copolímero en emulsión estadístico de 1 parte en peso de metacrilato de glicidilo, 1 parte en peso de ácido acrílico, 28,3 partes en peso de estireno, 59,7 partes en peso de acrilato de n-butilo, 10 partes en peso de acrilato de 2-hidroxietilo, diámetro de partícula medio (promedio en peso) 150 nm, determinado por contador Coulter,  $T_g$ : -19 °C, viscosidad dinámica (23 °C) 70 mPa·s

30

Aglutinante (b.2):

Dispersión acuosa, valor de pH 7,9, contenido de sólidos 40 %, de un poliuretano, construido a partir de hexametildiisocianato y poliésterdiol, producido por policondensación de ácido adípico, hexano-1,6-diol y neopentilglicol (proporciones molares 1 : 0,8 : 0,2), índice de OH 55 mg de KOH/g según DIN 53240, y la sal de Na del ácido 2'-aminoetil-2-aminoetanosulfónico

35

Diámetro de partícula promedio (promedio en peso) 100 nm, determinado por contador Coulter,  $T_g$ : -47 °C, viscosidad dinámica (23 °C) 45 mPa·s

40

Aditivos:

(e.1): Espesante: Copolímero estadístico de ácido acrílico (92 % en peso), acrilamida (7,6 % en peso), metilbisacrilamida, cuantitativamente neutralizado con amoníaco (25 % en peso en agua), peso molecular  $M_w$  de aproximadamente 150.000 g/mol, en una emulsión de agua en aceite blanco, contenido de sólidos 27 %.

45

(e.2): Espesante: 51 % en peso de disolución de un producto de reacción de hexametildiisocianato con n- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$  en isopropanol/agua (proporción volumétrica 2:3)

50

(e.3) Fijador (condensado de melamina-formaldehído, eterificado con etilenglicol)

(f.1): Compuesto de 2,2',2"-nitrilotris[etanol] con ácido 4-[(2-etilhexil)amino]-4-oxoisocrotónico (1:1) (contenido (W/W): 30 %), disuelto en: 2,2',2"-nitrilotrietanol

55

Dispersante (g.1): Producto de condensación de ácido naftalenosulfónico y formaldehído, completamente neutralizado con NaOH.

60

#### I.2 Producción de una pasta de impresión que contiene polvo metálico (a)

Se agitaron entre sí:

65

54 g de agua

700 g de polvo metálico (a.1).

125 g de aglutinante (b.1)

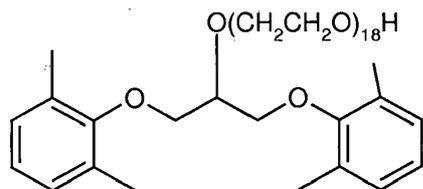
5 10 g de fijador (e.3)

20 g de emulsionante (c.1)

20 g de espesante (e.2)

10

20 g de inhibidor de la corrosión (f.1)



(c.1)

15 Se agitó durante un periodo de tiempo de 20 minutos con 5000 rpm (Ultra-Thurax). Se obtuvo una pasta de impresión con una viscosidad dinámica de 80 dPa·s a 23 °C, medida con un viscosímetro de rotación según Haake.

Se obtuvo pasta de impresión acuosa (A.1).

20 II. Producción de una formulación según la invención que contiene grafeno

En un recipiente con agitación se mezcló:

100 g de una formulación acuosa de grafeno, que contiene

25

3 g de grafeno,

60 g de aglutinante (b.2)

30 8 g de espesante (e.1)

2 g de fijador (e.3)

otros 27 g de aglutinante (b.3)

35

4,1 g de dispersante (g.1).

Se obtuvo una formulación según la invención.

40 III. Impresión de textil, etapa (A), y tratamiento térmico

Se imprimió con pasta de impresión de I.2 una tela tejida de poliéster con un tamiz, malla 80, con un patrón de tiras. El patrón se encuentra esquemáticamente en la Figura 1.

45 A continuación se secó en una estufa de secado durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 100 °C y se fijó 5 minutos a 150°C. Se obtuvo tela tejida impresa y térmicamente tratada.

IV. Deposición de otro metal, etapa (B), y aplicación de otra capa, etapa (C)

50 IV.1 Deposición de cobre sin fuente de corriente externa

Tela tejida impresa y térmicamente tratada de II se trató durante periodo de tiempo de 30 minutos en un baño (temperatura ambiente) que estuvo compuesto del siguiente modo:

55 1,47 kg de CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O

382 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

5,1 l de agua destilada

1,1 g de NaCl

5 g de alquil C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-O-(EO)<sub>10</sub>(PO)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>

5

(EO: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, PO: CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)

Se extrajo la tela tejida de poliéster, se aclaró dos veces bajo agua corriente y se secó a 90 °C durante un periodo de tiempo de 15 minutos.

10

Se obtuvo tela tejida de poliéster metalizada PES-1.

#### IV.2 Aplicación de una capa que contiene grafeno

15 La tela tejida de poliéster metalizada PES-1 se imprimió sobre una mesa de impresión mediante una plantilla serigráfica y una rasqueta con la formulación de II uniformemente entre o sobre vías conductoras.

La tela tejida así impresa se secó 10 minutos a 80 °C y a continuación se fijó 5 minutos a 150 °C.

20 Se obtuvo una tela tejida metalizada según la invención en la que, después de la aplicación de una tensión eléctrica, la superficie impresa con la formulación según la invención que contenía grafeno se calentó, por ejemplo, a 14,3 V a aproximadamente 50 °C. Sin embargo, no se observaron puntos calientes, sino un calentamiento uniforme.

**REIVINDICACIONES**

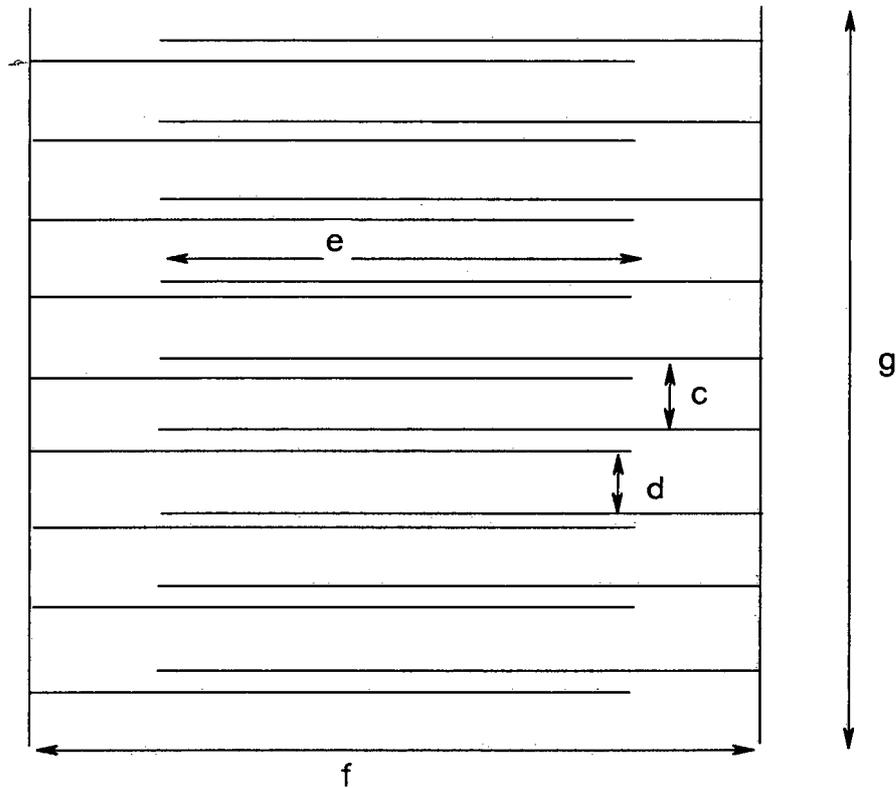
1. Procedimiento para la producción de una superficie metalizada, caracterizado porque:
- 5 (A) se aplica una formulación en forma de patrón, que contiene al menos un polvo metálico (a) como componente,  
(B) se deposita otro metal sobre la superficie textil,  
(C) se aplica otra capa que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o nanotubos de carbono o grafeno.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la formulación utilizada en la etapa (A) contiene:
- 15 (e) al menos un polvo metálico,  
(f) al menos un aglutinante,  
(g) al menos un emulsionante,  
20 (h) dado el caso al menos un modificador de la reología.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque en la etapa (A) se imprime una formulación de impresión que contiene al menos un polvo metálico (a).
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el carbono en la etapa (C) se elige de grafeno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se realizan una o varias etapas de tratamiento térmico (D) a continuación de la etapa (A), (B) o (C).
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso del polvo metálico (a) se trata de aquel que se ha obtenido mediante descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (B) se trabaja sin fuente de tensión externa y que el otro metal en la etapa (B) presenta un potencial normal más fuertemente positivo en la serie de tensión electroquímica de los elementos que el metal en el que se basa el polvo metálico (a).
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (B) se trabaja con fuente de tensión externa y que el otro metal en la etapa (B) presenta un potencial normal más fuertemente o débilmente positivo en la serie de tensión electroquímica de los elementos que el metal en el que se basa el polvo metálico (a).
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque después de la etapa (B) se fijan uno o varios artículos que necesitan o generan corriente eléctrica, sobre la superficie.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el patrón en la etapa (A) se selecciona de estructuras interdigitales.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque después de la etapa (C) se realiza al menos otra etapa seleccionada de:
- 50 (D) aplicar una capa inhibidora de la corrosión, y  
(E) aplicar una capa flexible,  
55 en el que la capa inhibidora de la corrosión puede ser flexible o rígida.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se trata de superficies textiles.
13. Superficies metalizadas que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 60 14. Uso de superficies textiles metalizadas según la reivindicación 13 como o para la producción de textiles que convierten la corriente en calor, de textiles que pueden apantallar campos eléctricos, de electrónica integrada en el textil, de dispositivos de visualización, de techos visibles de vehículos y de textiles que pueden generar corriente.
- 65 15. Textiles que convierten corriente en calor, que pueden apantallar campos eléctricos, electrónica integrada en el

textil, dispositivos de visualización, techos visibles de vehículos y textiles que pueden generar corriente, producidos usando superficies textiles metalizadas según la reivindicación 13.

- 5 16. Estructuras planas metalizadas según la reivindicación 13, que comprenden:
- al menos un sustrato,
  - al menos una capa de un metal que se aplica en un patrón,
- 10 al menos una capa de otro metal seleccionado de oro, plata o cobre y al menos una capa que contiene carbono en la modificación como negro de carbón o nanotubos de carbono o grafeno.

Figura 1

Representación esquemática del patrón de tiras de II.



Dimensiones:

Anchura de las tiras verticales: 5 mm

Anchura de las tiras horizontales: 2 mm

Distancia c: 8 mm

Distancia d: 6 mm

Anchura interna e: 16 cm

Anchura total f: 19 cm

Longitud total g: 26,7 cm