

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 605**

51 Int. Cl.:

C09D 123/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2014** **E 14174768 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2960310**

54 Título: **Recubrimiento conductor transparente para sustratos rígidos y flexibles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

DE ZEEUW, ARD;
AUWEILER, NICOLE;
DREEZEN, GUNTHER y
VAN DER MEULEN, INGE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 600 605 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

Recubrimiento conductor transparente para sustratos rígidos y flexibles

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un recubrimiento conductor transparente basado en una matriz de base orgánica y nanopartículas metálicas anisotrópicas. El recubrimiento tiene una buena resistencia al rayado y se puede configurar mediante serigrafía de línea fina.

10

Antecedentes de la invención

Muchas tintas conductoras incluyen un metal, tal como plata, cobre o aluminio, en una resina (aglutinante) o medio (de unión) de resina. Aunque dichas tintas producen, tras el curado, conductores que son esencialmente conductores y tienen una impedancia (o resistencia) eléctrica relativamente baja, los conductores resultantes son esencialmente opacos y no permiten la transmisión de ninguna cantidad apreciable de luz en el espectro visible ni en otros espectros importantes, tales como el espectro ultravioleta y el infrarrojo. Sin embargo, en una amplia variedad de aplicaciones, se requieren conductores ópticamente transparentes.

15

20

Los conductores transparentes se refieren a películas conductoras finas que recubren superficies aislantes o sustratos de alta transmitancia. Los conductores transparentes se pueden fabricar de manera que tengan conductividad superficial, manteniendo a la vez una transparencia óptica razonable. Dichos conductores transparentes de superficie conductora se usan ampliamente como electrodos transparentes, por ejemplo, en pantallas planas de cristal líquido, paneles táctiles, dispositivos electroluminiscentes y células fotovoltaicas de película fina, como capas antiestáticas y capas de protección contra las ondas electromagnéticas.

25

30

Los conductores transparentes imprimibles típicos, aunque tienen una transparencia óptica razonable, por desgracia suelen tener una impedancia eléctrica relativamente alta y una baja conductividad tras el curado, con resistencias normalmente en el intervalo de 800 a 1.000 o más ohmios por cuadrado (por ejemplo, polietilen-dioxitiofeno). Los óxidos metálicos depositados al vacío, tales como el óxido de indio y estaño (ITO), son materiales industriales convencionales usados comúnmente para proporcionar transparencia óptica y conductividad eléctrica a las superficies dieléctricas, tales como las películas de vidrio y poliméricas. Sin embargo, las películas de óxido de metal son frágiles y tienden a dañarse durante la flexión u otras tensiones físicas. También requieren temperaturas de deposición elevadas y/o altas temperaturas de recocido para obtenerse niveles altos de conductividad. Además, puede haber problemas con la adhesión de las películas de óxido metálico a sustratos que tienden a absorber la humedad, tales como sustratos de plástico y orgánicos, por ejemplo, policarbonatos. Las aplicaciones de las películas de óxido de metal sobre sustratos flexibles se ven, por tanto, gravemente limitadas. Además, la deposición al vacío es un proceso costoso, y requiere un equipo especializado. Es más, el proceso de deposición al vacío no es propicio para formar patrones ni circuitos, lo que normalmente conduce a la necesidad de caros procesos de modelado tales como la fotolitografía.

35

40

45

Se requiere una capa conductora transparente para que las pantallas táctiles funcionen en los dispositivos (tabletas, teléfonos inteligentes, etc.) a través del toque de un dedo (por ejemplo, resistivas o capacitivas proyectivas). Para las pantallas táctiles capacitivas se requiere un patrón de alta resolución de la capa conductora transparente. El uso de películas de plástico flexibles en lugar de sustratos de vidrio permite una reducción del peso y también permite la producción de pantallas táctiles flexibles, lo que abre un campo de aplicaciones completamente nuevo.

50

Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad en la técnica de proporcionar conductores transparentes que tengan propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas deseables, en particular, conductores, transparentes que sean adaptables a sustratos rígidos y flexibles, y que se puedan procesar a través de procesos simples.

Sumario de la invención

55

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento conductora que comprende a) una resina de copolímero de poliolefina que comprende un monómero de olefina y comonómero de ácido acrílico o comonómero de ácido (met)acrílico; b) una pluralidad de nanopartículas anisotrópicas; y c) al menos un disolvente.

60

Además, la presente invención se refiere a un producto de reacción curado de la composición de recubrimiento conductora.

65

La presente invención también engloba un sustrato recubierto que comprende una capa de composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención, en el que dicha capa se cura térmicamente o se seca.

65

Además, la presente invención engloba el uso de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de electrodos o conductores transparentes. Más concretamente, la presente

invención engloba el uso de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención como sustituto del ITO en aplicaciones de electrodos o conductores transparentes, o como una iluminación electroluminiscente o como un electrodo transparente en paneles táctiles flexibles o rígidos, o pantallas OLED o ventanas inteligentes o calentadores transparentes o sistemas fotovoltaicos de película fina o sistemas fotovoltaicos sensibles a los colorantes o sistemas fotovoltaicos orgánicos, o protecciones contra las interferencias electromagnéticas, o interruptores de membrana o de descarga electrostática.

Descripción detallada de la invención

En los siguientes pasajes, se describe en más detalle la presente invención. Cada aspecto así descrito se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

En el contexto de la presente invención, los términos usados han de interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, a menos que el contexto dicte lo contrario.

Como se usan en el presente documento, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural y singular, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Las expresiones "que comprende/n", "comprende" y "compuesto/s por", como se usan en el presente documento, son sinónimos de "que incluye/n", "incluye" o "que contiene/n", "contiene", y son inclusivos o abiertos, y no excluyen otros miembros, elementos o etapas del método adicionales no citados.

La mención de puntos finales numéricos incluye todos los números y las fracciones que se incluyen dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales indicados.

Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado comúnmente entendido por el experto habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Por medio de nuevas orientaciones, las definiciones de los términos se incluyen para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento conductora que comprende una resina de copolímero de poliolefina que comprende un monómero de olefina y comonómero de ácido acrílico o comonómero de ácido (met)acrílico; una pluralidad de nanopartículas anisotrópicas; y al menos un disolvente. La viscosidad y la tixotropía de la composición de recubrimiento conductora se optimizan para poderse imprimir patrones de alta resolución usando un proceso de serigrafía simple.

La composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención proporciona buenos valores de conducción y buenas propiedades mecánicas, tiene buena adhesión al tereftalato de polietileno (PET), proporciona buenas propiedades de impermeabilidad a la humedad y tiene una buena resistencia a la radiación UV (sin decoloración).

A continuación, se describe detalladamente cada uno de los componentes esenciales de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención.

Resina de copolímero de poliolefina

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende una resina de copolímero de poliolefina que comprende un monómero de olefina y comonómero de ácido acrílico o comonómero de ácido (met)acrílico. El uso de la resina de copolímero de poliolefina en la composición de recubrimiento como una cadena principal orgánica produce un recubrimiento claro y resistente al agua sobre un sustrato.

La resina de copolímero de poliolefina de acuerdo con la presente invención se prepara por medios convencionales conocidos por el experto. Las resinas de copolímero de poliolefina adecuadas para su uso en la presente invención se pueden preparar mediante la neutralización de los grupos carboxílicos en una proporción definida. Se pueden usar los parámetros del proceso para dirigir el tamaño de partícula y el contenido de sólidos de la dispersión. La dispersión se puede realizar en un autoclave, pero también mediante extrusión.

El monómero de olefina adecuado para su uso en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-butileno, amida, acetato de etilenvinilo y mezclas de los mismos. Preferentemente, el monómero de olefina es etileno.

El comonomero adecuado se selecciona del grupo que consiste en comonomero de ácido acrílico y comonomero de ácido (met)acrílico.

El peso molecular del copolímero de poliolefina es preferentemente de 10 a 2.500 Da, más preferentemente, de 18 a 1.800 Da. El peso molecular se mide usando cromatografía de permeación en gel (GPC) para la determinación de las medias de los pesos moleculares relativos de los polímeros solubles en tetrahidrofurano. El aparato de ensayo es un módulo de separación de Waters 2695 (AKZ n.º 643 22 A 026) y un detector de índice de refracción de Waters 2410 (AKZ n.º 643 22 A 015) y un horno de columna (AKZ n.º 643 24 A 334) y el sistema de datos cromatográficos Empower 3.

Las resinas de copolímero de poliolefina disponibles en el mercado adecuadas para su uso en la presente invención son, por ejemplo, MP4990R y MP5931 de Michelmann.

La resina de copolímero de poliolefina adecuada para su uso en la presente invención tiene un contenido de comonomero del 2,5 % al 40 %, preferentemente del 5 % al 40 %, preferentemente del 10 % al 25 %. El contenido de comonomero ideal permite la formación de una dispersión o solución con la resina de copolímero de poliolefina.

Se puede añadir una resina de copolímero de poliolefina a la composición como una dispersión o como una solución. Cuando la resina de copolímero de poliolefina se añade en forma de dispersión, el tamaño de partícula de las partículas de la resina de copolímero de poliolefina en la dispersión es preferentemente de 50 nm a 550 nm.

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende una resina de copolímero de poliolefina del 1 al 15 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 1,5 al 12 %.

Una mayor cantidad de la resina (superior al 15 %) conduce a un espesor y a una viscosidad de la composición demasiado altos. Una cantidad de resina demasiado alta también perturbaría la proporción de las nanopartículas anisotrópicas con respecto a la resina, y por lo tanto, afectaría negativamente a las propiedades eléctricas y ópticas de la composición.

Nanopartículas anisotrópicas

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende una pluralidad de nanopartículas anisótropas.

Se prefieren las partículas con alta anisotropía. Las nanopartículas anisotrópicas adecuadas para su uso en la presente invención tienen una relación de aspecto superior a 150, preferentemente superior a 200 y más preferentemente superior a 500.

Cuanto mayor es la relación de aspecto de las nanopartículas anisotrópicas, menor es la cantidad de nanopartículas anisotrópicas necesaria (en peso) para obtener una red en la película seca. Una menor cantidad de nanopartículas anisotrópicas en la composición es beneficiosa para proporcionar buenas propiedades ópticas. Además, la baja cantidad de partículas anisotrópicas también reduce el coste de la composición.

Las partículas anisotrópicas adecuadas para su uso en la presente invención son partículas conductoras de electrones. Preferentemente, la pluralidad de nanopartículas anisotrópicas se selecciona del grupo que consiste en partículas que contienen plata, partículas de plata, partículas de cobre, partículas que contienen cobre, nanohilos de plata, nanohilos de cobre, partículas de carbono, nanohilos de carbono y mezclas de los mismos. Preferentemente, las partículas anisotrópicas se seleccionan entre partículas que contienen plata, partículas de plata, nanohilos de plata y mezclas de los mismos.

Las nanopartículas anisotrópicas disponibles en el mercado adecuadas para su uso en la presente invención son, por ejemplo, AW030 de Kechuang y AgNW60 de Seashell.

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende una pluralidad de nanopartículas anisotrópicas del 0,15 al 1,25 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 0,3 al 1,0 %, más preferentemente del 0,4 al 0,8 % y lo más preferentemente del 0,45 al 0,6 %.

Una concentración de nanopartículas anisotrópicas demasiado alta en la composición dará lugar a una reducción de las propiedades ópticas. Por otro lado, una concentración de partículas anisotrópicas demasiado baja impide la formación de la red continua de nanopartículas anisotrópicas en el material, y el rendimiento eléctrico se reduce de manera significativa.

Las propiedades eléctricas y ópticas de la composición conductora se pueden modificar cambiando la proporción entre las nanopartículas anisotrópicas y la resina de copolímero de poliolefina. Para obtener un muy buen material

conductor, se requieren más nanopartículas anisotrópicas por unidad de resina de copolímero de poliolefina. Sin embargo, para obtener propiedades ópticas óptimas, dicha proporción debe ser inferior, ya que las nanopartículas tienen una influencia negativa en el rendimiento óptico de la composición conductora.

- 5 Preferentemente, la proporción entre las nanopartículas anisotrópicas y la resina de copolímero de poliolefina (P/B) es de aproximadamente 0,3. Por dicha proporción, se entiende la cantidad de gramos de nanopartículas anisotrópicas por gramos de la resina de copolímero de poliolefina. No obstante, dicha proporción varía en función de la relación de aspecto de la nanopartícula anisotrópica.

10 *Disolvente*

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende al menos un disolvente. Se puede usar una amplia variedad de disolventes orgánicos conocidos en la presente invención. Como el disolvente que se puede usar en la presente invención no se limita a uno en particular siempre que tenga la propiedad de formar una solución o una dispersión con la resina de copolímero de poliolefina. El disolvente se usa para formar una solución o una dispersión de resina de copolímero de poliolefina antes de mezclarse con el resto de ingredientes.

20 El disolvente adecuado para su uso en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en agua, butildiglicol, 2-butoxietanol, dietilenglicol, etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y mezclas de los mismos.

25 En una realización, en la que se usa agua como disolvente para formar una dispersión de resina de copolímero de poliolefina, se requiere un codisolvente en la composición final. El codisolvente adecuado es cualquier disolvente que sea miscible con el agua y las nanopartículas anisotrópicas. Preferentemente, el codisolvente se selecciona del grupo que consiste en butildiglicol, 2-butoxietanol, dietilenglicol, etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y mezclas de los mismos.

30 El uso de un codisolvente con agua es necesario para proporcionar un buen rendimiento de impresión (serigrafía).

Los disolventes disponibles en el mercado que son adecuados para su uso en la presente invención son, por ejemplo, etilenglicol y propilenglicol, ambos de Sigma Aldrich.

35 Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende un disolvente del 45 % al 99 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 80 % al 98 %. La cantidad de disolvente pretende cubrir la suma total del disolvente y del codisolvente.

Ingredientes opcionales

40 Además de los ingredientes anteriormente mencionados, una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención puede comprender además ingredientes adicionales seleccionados del grupo que consiste en un agente de reticulación, un aditivo de reología, un agente antiespumante, agente de curado, agentes colorantes, pigmentos y mezclas de los mismos.

45 *Agente de reticulación*

Un ingrediente opcional muy preferido usado en la presente invención es un agente de reticulación. El agente de reticulación adecuado para su uso en la presente invención es una molécula que pueda reaccionar dos veces con un grupo ácido colgante (de la resina de copolímero de poliolefina) en el transcurso de 10 min a 120 °C.

50 Los ejemplos específicos de agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, EDC (también denominada EDAC) (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida), DCC (*N,N'*-diciohexilcarbodiimida), DIC (diisopropilcarbodiimida) u otras carbodiimidias y sus mezclas.

55 Los agentes de reticulación disponibles en el mercado adecuados para su uso en la presente invención son, por ejemplo, el tipo de agentes de reticulación de Zr-trietanolamina de Taylor TE, EDC (también denominada EDAC) (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida), DCC (*N,N'*-diciohexilcarbodiimida), DIC (diisopropilcarbodiimida) todos de Sigma-Aldrich.

60 El agente de reticulación mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento curado, la resistencia al rayado y también se mejoran aún más las propiedades impermeables del material.

65 Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende un agente de reticulación del 0 % al 0,5 % en peso de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 0,01 % al 0,25 %, más preferentemente del 0,19 % al 0,21 %.

Si se añade demasiado agente de reticulación a la composición, las propiedades ópticas del material se verán influidas negativamente. Por otro lado, si no se añade suficiente agente de reticulación o nada en absoluto, el material puede no reticularse por completo, y esto puede influir negativamente en las propiedades mecánicas y en las propiedades de impermeabilidad a la humedad.

5 Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de sólidos del 0,15 al 10 % en peso de la composición, preferentemente del 1 al 7 %, más preferentemente del 1,75 al 5,25 % y lo más preferentemente del 2 al 5 %. Se prefiere un menor contenido de sólidos, ya que permite alcanzar espesores de recubrimiento mínimos, no obstante, se requiere cierto contenido de sólidos para construir la red de nanopartículas anisótropas.

10 Preferentemente, la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es transparente.

15 En una realización, la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es transparente y se puede serigrafar. Cuando la composición de recubrimiento conductora se serigrafía, el recubrimiento formado tiene una reducción inferior al 50 % del rendimiento óptico y eléctrico tras 500 horas de exposición al ensayo de intemperización a una HR del 85 %/85 °C. El ensayo de intemperización a HR del 85 %/85 °C se describe en detalle en el apartado de ejemplos que se presenta más adelante.

20 En una realización, la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es transparente y se puede serigrafar. Cuando la composición de recubrimiento conductora se serigrafía, el recubrimiento formado tiene una reducción inferior al 50 % del rendimiento óptico y eléctrico tras 500 horas de exposición a la radiación UVA de acuerdo con el método de ensayo ASTM 4587.

25 En una realización, la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es transparente y se puede serigrafar. Cuando la composición de recubrimiento conductora se serigrafía, el recubrimiento formado muestra una reducción inferior al 25 % del rendimiento óptico y eléctrico tras un ensayo de doble pliegue. En el apartado de ejemplos que se presenta más adelante, se describe detalladamente un ensayo de doble pliegue.

30 Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente una viscosidad de 2 a 10 Pas medida de acuerdo con una medición de reómetro, placa/placa (2 cm), hueco de 200 micrómetros, 15/s a 25 °C, preferentemente de 3 a 5 Pas. El intervalo de viscosidad deseado de 2 a 10 Pas es ideal para el rendimiento de la impresión de línea fina.

35 Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente una tixotropía de 3 a 6, preferentemente de 4 a 5. La tixotropía es la viscosidad medida a la velocidad de cizalla de 1,5/s dividida entre la viscosidad medida a la velocidad de cizalla de 15/s.

40 La composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando de varias maneras todos los ingredientes.

45 En una realización, la preparación de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas:

- 1) formar una dispersión o una solución a partir de la resina de copolímero de poliolefina y un disolvente;
- 2) mezclar la dispersión o una solución de la etapa 1 con todos los ingredientes opcionales entre sí usando el sistema mezclador SpeedMixer de Hauschild;
- 50 3) añadir a la dispersión una pluralidad de nanopartículas anisótropas y mezclar mediante usando el sistema mezclador SpeedMixer de Hauschild durante 1 min a 1.800 rpm.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se puede curar o secar. El perfil de curado o de secado convencional es de 10 minutos a 120 °C. También se puede usar radiación UV en el proceso de curado, sin embargo, se requiere diferente agente de curado. Los agentes de curado adecuados para su uso en la presente invención son, por ejemplo, peróxidos tales como peróxido de dicumilo de Sigma Aldrich. El secado a 120 °C proporciona una película seca completa con buena resistencia a la humedad.

60 El recubrimiento curado tiene la transparencia más alta posible, preferentemente la transparencia es del 70 % al 80 % medida de acuerdo con la norma ASTM E1348-11, preferentemente del 72 % al 77 %.

El recubrimiento curado tiene la turbidez más baja posible, preferentemente la turbidez es de 20 a 28 medida de acuerdo con la norma ASTM D1003-11, preferentemente de 22 a 26.

65 Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención se puede aplicar sobre un sustrato mediante diversas técnicas. Las técnicas adecuadas para su uso en el presente documento son, por

ejemplo, la serigrafía y la impresión en bobinas. Preferentemente, una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es la serigrafía con una resolución 100 micrómetros y un ancho de línea de 40 micrómetros sobre un sustrato. El recubrimiento conductor de acuerdo con la presente invención permite una serigrafía de alta resolución del patrón deseado en una sola etapa, haciendo el proceso más simple y más rápido.

Los sustratos adecuados son cualquier material transparente rígido o flexible. Preferentemente, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en vidrio, PET, PMMA, PC, vidrio con un tratamiento superficial orgánico o inorgánico, PET con un tratamiento superficial orgánico o inorgánico, PMMA con un tratamiento superficial orgánico o inorgánico, PC con un tratamiento superficial orgánico o inorgánico y mezclas de los mismos. El tratamiento superficial orgánico o inorgánico para el sustrato es ajustar la adhesión, la tensión superficial, el índice de refracción, las propiedades de impermeabilidad a gases o líquidos.

En la producción de un panel táctil tradicional, por ejemplo, la deposición y el secado del conductor transparente vienen seguidos de la impresión de una cubierta ópticamente transparente para proteger la capa conductora transparente. La capa de recubrimiento conductor de acuerdo con la presente invención no requiere cubierta ópticamente transparente.

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es adecuada para su uso en aplicaciones de electrodos o conductores transparentes.

Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la presente invención es adecuada para su uso como un sustituto del ITO en aplicaciones de electrodos o conductores transparentes, o como una iluminación electroluminiscente, o como un electrodo transparente en paneles táctiles flexibles o rígidos o pantallas OLED o ventanas inteligentes o calentadores transparentes o sistemas fotovoltaicos de película fina o sistemas fotovoltaicos sensibles a los colorantes o sistemas fotovoltaicos orgánicos, o protecciones contra las interferencias electromagnéticas, o interruptores de membrana o de descarga electrostática.

Ejemplos

Tabla 1: Formulaciones ilustrativas

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Resina de copolímero de EAA MichemPrime 4490R	9		9	15
Resina de copolímero de EAA MichemPrime 5931		8		
Nanopartículas anisotrópicas AW030	89,8		90,2	
Nanopartículas anisotrópicas AgNW60		86		
Carbodilite E02 Tyzor TE (Dorfketal)	0,4			
Espesante aniónico Acrysol ASE 60		5,2		
N-dimetiletanolamina	0,8	0,8	0,8	0,8
Nanohilo que contiene plata NGAP 3103				30
Disolvente propilenglicol				54,2

MichemPrime 5931 y MichemPrime 4490R de Michelmann; AW030 de Kechuan; AgNW60 de Seashell; NGAP 3103 de Nanogap; Carbodilite E02 de Nisshinbo; Acrysol ASE 60 de DOW; N-dimetiletanolamina de Sigma Aldrich; propilenglicol de Sigma Aldrich;

Tabla 2: Formulaciones ilustrativas

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Resina de copolímero EAA	10,40	10,44	92,88
Agente de reticulación	0,25		
Nanopartícula anisotrópica en H ₂ O	26,60	26,56	6,76
Espesante aniónico	6,55	6,80	
N-dimetiletanolamina	0,8	0,8	0,36
Disolvente basado en glicol	55,40	55,40	

ES 2 600 605 T3

El Ejemplo 7 tiene resina en una forma diluida, y por lo tanto, el disolvente se incluye en la cantidad de resina. El contenido de resina es del 1,8 % en peso.

5 Resina de copolímero de EAA de Henkel; nanopartícula anisotrópica en H₂O de Nanogap; *N*-dimetiletanolamina de Acros; agente de reticulación de Nisshinbo; espesante aniónico de DOW; disolvente basado en glicol de Acros.

Tabla 3: Propiedades de las formulaciones ilustrativas

			Ejemplo 5			Ejemplo 6		
Viscosidad a 1,5/s			22.370			28.460		
Viscosidad a 15/s			2.663			3.018		
TI			8,4			9,4		
pH			8,7			8,7		
Resistencia de la lámina			55,0			45,0		
Turbidez (ASTM D1003-11)			25,0			23,5		
Transparencia a 550 nm (ASTM E1348-11)			76,26			72,88		
Ensayo de intemperización por UVA (ASTM D4587)			5			5		
HR del 85 %/85 °C			5			5		
Ensayo de doble pliegue (método de ensayo descrito más adelante en el Ejemplo 5)			5			5		
Ensayo de Mandrell (método de ensayo descrito más adelante en el Ejemplo 5)			0			0		
Color (ASTM D2244)								
L*	a*	b*	90,62	-0,54	6,47	89,9	-0,63	7,14

10 Se realizó un ensayo de intemperización a HR del 85 %/85 °C. El ensayo de intemperización a HR del 85 %/85 °C es el siguiente: se colocan muestras serigrafiadas en una cámara de intemperización (Weiss) a 85 °C y humedad relativa del 85 %. Las muestras se disponen de manera que la impresión activa no esté en contacto con otras láminas. Tras un período de tiempo establecido (en este caso, de 500 h), se extraen las impresiones de la cámara y se secan durante al menos 24 horas antes de medir las propiedades.

15 Los resultados resumidos en la Tabla 3 anterior muestran que, debido al alto índice tixotrópico del material, estas formulaciones son adecuadas para la serigrafía de línea fina y de alta resolución. Las tintas conductoras transparentes del estado actual de la técnica normalmente tienen un índice tixotrópico de aproximadamente 1, lo que significa que el material fluirá tras la impresión, dando lugar a una ampliación de la línea. La resistencia de la lámina es característica de estos materiales, y se puede optimizar mediante la optimización del proceso de impresión. Las propiedades ópticas son inicialmente inferiores a las del estado actual de la técnica, sin embargo, estos valores son estables durante las diversas condiciones de intemperización, por ejemplo, para el ensayo de la humedad y el envejecimiento por radiación UVA. Esto significa que estos materiales tienen un rendimiento estable a lo largo del tiempo, mientras que otros materiales usados en la actualidad no (véanse también la Tabla 4 y 5).

25 El ensayo de las propiedades físicas de estos materiales revela que los materiales son flexibles e incluso plegables, mientras que con los materiales del estado actual de la técnica se observa una pérdida de la función eléctrica (véase también la Tabla 4 y 5).

Ejemplo 4: Propiedades ópticas y eléctricas de tintas conductoras transparentes

30 Se preparó la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con el Ejemplo 6. Se mezclaron la resina, el nanohilo, el agente de reticulación y el codisolvente en la proporción adecuada usando un sistema mezclador SpeedMixer de Hauschild durante 1 min a 1.800 rpm. Se usaron diferentes proporciones de P/B para obtenerse diferentes valores de resistencia de la lámina.

35 Se serigrafiaron todas las tintas sobre un sustrato de PET claro que contenía barras colectoras de plata para garantizar un buen punto de contacto para las mediciones, usando una máquina de serigrafía semiautomática EKRA X4. La distancia de salto se estableció entre 1 y 5 mm. Se usó una escobilla de goma de dureza 60 con un tamiz de poliéster con tamaños de malla que variaban de 305 a 420. La capa de emulsión resistente al agua era de 20 μm bajo el nudillo. El patrón de ensayo impreso contenía 6 zonas con diferentes longitudes y en diferentes direcciones.
40 Se midió la resistencia de la lámina en las diferentes zonas. Se presenta la media. Tras el curado durante 10 minutos a 120 °C en un horno de caja, se midió la resistencia de la lámina con un Keithley con una sonda de 2

puntos, y se midió la transparencia a 550 nm con un espectrofotómetro UV-VIS de Shimadzu (transparencia del sustrato: 88 %). Todos los resultados se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades físicas de los ejemplos

Ejemplo	P/B	Tamaño de la malla	Resistencia de la lámina Ω/\square	Transparencia %
6	0,33	305	39	76
7	0,28	305	31	78
8	0,25	305	51	80
9	0,22	305	87	81
10	0,20	305	94	81
11	0,18	305	2000	82
10	0,20	355	94	81
10	0,20	380	5300	81
Loctite ECI 5003 (material de referencia)	0,34	305	93	83
Loctite ECI 5003 (material de referencia)	0,34	355	92	84

5 Los Ejemplos 7-11 tienen la misma fórmula que el Ejemplo 6, sin embargo, la proporción de las nanopartículas anisotrópicas y la resina (P/B) varía.

10 *Ejemplo 5: Propiedades mecánicas e impresión de alta resolución de las tintas conductoras transparentes*

Se mezclaron la resina de copolímero de poliolefina, las nanopartículas anisotrópicas, el agente de reticulación, el agua y el codisolvente en la proporción adecuada usando un sistema mezclador SpeedMixer de Hauschild durante 1 min a 1.800 rpm. Se usaron diferentes proporciones de P/B para obtener diferentes valores de resistencia de la lámina. La composición de la base es de acuerdo con el Ejemplo 6.

15 Se serigrafiaron todas las tintas sobre un sustrato de PET claro que contenía barras colectoras de plata para garantizar un buen punto de contacto para las mediciones, usando una máquina de serigrafía semiautomática EKRA X4. La distancia de salto se estableció entre 2 y 5 mm. Se usó una escobilla de goma de dureza 60 con un tamiz de poliéster con tamaños de malla que variaban de 305 a 420. La capa de emulsión resistente al agua era de 20 μm bajo el nudillo. El patrón de ensayo impreso contenía líneas y zonas de diferente anchura y resolución. Las líneas más estrechas impresas fueron de 40 μm y la resolución más alta fue de 100 μm .

25 Se realizó un ensayo de flexión de Mandrell. Se imprimió la muestra en PET y se cortó en un rectángulo de anchura y longitud conocidas. Se midió la resistencia inicial de la lámina. Tras ello, se dobló la muestra 180 ° sobre un rodillo de Mandrell de diámetro de 10 mm. El lado de la lámina en el que se había depositado la tinta estaba hacia el exterior de la curva. A continuación, se realizaron 10 movimientos del rodillo y se midió la resistencia de la lámina. Los resultados del ensayo se resumen en la siguiente tabla.

30 Se realizó un ensayo de doble pliegue. Se registró la resistencia inicial de la lámina. Se plegó la muestra impresa con la tinta hacia el interior. Se aplicó un peso de 2 kg con un rodillo sobre el pliegue. Tras ello, se desplegó la muestra impresa y se plegó una segunda vez, ahora con la tinta hacia el exterior del pliegue. Una vez más, se aplicó un peso de 2 kg con un rodillo sobre el pliegue. Se midió la resistencia de la lámina tras haberse desplegado. Todos los resultados figuran en la Tabla 5.

35 Tabla 5:

Ensayo	Ejemplo 6	Loctite ECI 5003 (muestra comparativa)	ITO (óxido de indio y titanio)
Resolución de la impresión	100 μm	200 μm	-
Línea imprimible más fina	40 μm	100 μm	-
Ensayo de flexión de Mandrell	Ningún cambio en la resistencia de la lámina	Ningún cambio en la resistencia de la lámina	Aumento del 50 % en la resistencia de la lámina
Doble pliegue	Aumento del 5 % en la resistencia de la lámina	Aumento > 100 % en la resistencia de la lámina	Aumento > 100 % en la resistencia de la lámina

Ejemplo 6: Ensayos de intemperización de los recubrimientos conductores transparentes

5 Se serigrafiaron todas las tintas (Ejemplos 5-11) sobre un sustrato de PET claro que contenía barras colectoras de plata para garantizar un buen punto de contacto para las mediciones, usando una máquina de serigrafía semiautomática EKRA X4. La distancia de salto se estableció entre 1 y 5 mm. Se usó una escobilla de goma de dureza 60 con un tamiz de poliéster con tamaños de malla que variaban de 305 a 420. La capa de emulsión resistente al agua era de 20 μm bajo el tamiz. El patrón de ensayo impreso contenía 6 zonas con diferentes longitudes y en diferentes direcciones. Se introdujeron las láminas en una cámara climática con una humedad relativa del 85 % a 85 °C o en una máquina de rayos UVA-340 QUV (intensidad: 0,6 W/m², 50 °C). Los ensayos se realizaron durante al menos 500 horas. Las muestras mostraron un aumento inferior al 5 % de la resistencia y la transparencia de la lámina durante este período, tanto en el ensayo de radiación UVA y como el de HR del 85 %/85 °C, en el que el material de referencia mostró un aumento superior al 100 %.

Ejemplo 7: Procedimiento de síntesis de la dispersión de resina

15 El proceso de dispersión se tiene que realizar en un medio alcalino, en el que la temperatura y la presión dirigen el proceso. El uso de un medio alcalino tal como aminas permite la formación de una película no reversible, especialmente frente al agua. En especial, se debería evitar el uso del resto de medios alcalinos debido al hecho de que incluso en trazas, reducen la estabilidad del agua. En el proceso, el tamaño de partícula se puede controlar con parámetros físicos, así como con el grado de neutralización.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento conductora que comprende:
 - 5 a) una resina de copolímero de poliolefina que comprende un monómero de olefina y comonómero de ácido acrílico o comonómero de ácido (met)acrílico;
 - b) una pluralidad de nanopartículas anisotrópicas; y
 - c) al menos un disolvente.
- 10 2. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho monómero de olefina se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-butileno, amida, acetato de etilvinilo y mezclas de los mismos, preferentemente el monómero de olefina es etileno.
- 15 3. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicha resina de copolímero de poliolefina tiene un contenido de comonómero del 2 % al 40 %, preferentemente del 5 % al 40 %, más preferentemente del 10 % al 25 %.
- 20 4. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha composición comprende una resina de copolímero de poliolefina del 1 al 15 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 1,5 al 12 %.
- 25 5. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha pluralidad de nanopartículas anisotrópicas se selecciona del grupo de partículas que contienen plata, partículas de plata, partículas de cobre, partículas que contienen cobre, nanohilos de plata, partículas de carbono, nanohilos de carbono y mezclas de los mismos.
- 30 6. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicha pluralidad de nanopartículas anisotrópicas tiene una relación de aspecto superior a 150, preferentemente superior a 200 y más preferentemente superior a 500.
- 35 7. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha composición comprende una pluralidad de nanopartículas anisotrópicas del 0,15 al 1,25 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 0,3 al 1,0 %, más preferentemente del 0,4 al 0,8 % y lo más preferentemente del 0,45 al 0,6 %.
- 40 8. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho al menos un disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, butildiglicol, 2-butoxietanol, dietilenglicol, etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y mezclas de los mismos.
- 45 9. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicha composición comprende un disolvente del 45 % al 99 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento conductora, preferentemente del 80 % al 98 %.
- 50 10. Una composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicha composición tiene un contenido de sólidos del 0,15 al 10 % en peso de la composición, preferentemente del 1 al 7 %, más preferentemente del 1,75 al 5,25 % y lo más preferentemente del 2 al 5 %.
- 55 11. Un producto de reacción curado de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 60 12. Un sustrato recubierto que comprende una capa de composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en la que dicha capa está curada térmicamente o secada.
- 65 13. Un sustrato recubierto de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho sustrato es un material transparente rígido o flexible, preferentemente, dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en vidrio, PET, PMMA, PC, vidrio con tratamiento superficial orgánico o inorgánico, PET con tratamiento superficial orgánico o inorgánico, PMMA con tratamiento superficial orgánico o inorgánico, PC con tratamiento superficial orgánico o inorgánico y mezclas de los mismos.
14. Uso de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10 en aplicaciones de electrodos o conductores transparentes.
15. Uso de la composición de recubrimiento conductora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10 como un sustituto del ITO en aplicaciones de electrodos o conductores transparentes, o como una iluminación electroluminiscente o como un electrodo transparente en paneles táctiles flexibles o rígidos, o pantallas OLED o ventanas inteligentes o calentadores transparentes o sistemas fotovoltaicos de película fina o sistemas fotovoltaicos

ES 2 600 605 T3

sensibles a los colorantes o sistemas fotovoltaicos orgánicos, o protecciones contra las interferencias electromagnéticas, o interruptores de membrana o de descarga electrostática.