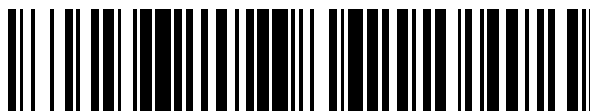


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 666**

51 Int. Cl.:

H01B 1/22 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
C09D 5/24 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)
H05K 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2007** **PCT/EP2007/008876**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008** **WO08049519**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2007** **E 07818947 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017** **EP 2087490**

54 Título: **Formulación acuosa que contiene plata y su utilización para la preparación de recubrimientos eléctricamente conductores o reflectantes**

30 Prioridad:

25.10.2006 DE 102006050380
06.08.2007 DE 102007037079

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOLL, MATTHIAS;
EIDEN, STEFANIE y
KIJLSTRA, JOHAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 666 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

Formulación acuosa que contiene plata y su utilización para la preparación de recubrimientos eléctricamente conductores o reflectantes

5 La invención parte de finas partículas metálicas y de suspensiones metálicas para la preparación de capas eléctricamente conductoras.

Aunque los elementos de construcción de materiales sintéticos por regla general poseen buenas propiedades mecánicas y en parte, además, buenas propiedades ópticas (como por ejemplo la transparencia en el caso del policarbonato), sin embargo, la mayor parte de los materiales sintéticos técnicos son eléctricamente aislantes.

10 La combinación de propiedades mecánicas como estabilidad, propiedades ópticas como transparencia y propiedades eléctricas como conductividad eléctrica en el caso de materiales sintéticos transparentes, puede aportar enormes ventajas para toda una serie de aplicaciones. En este sentido, es de destacar la transparencia de los elementos constructivos, que en múltiples terrenos de aplicación debe ser lo más alta posible, por ejemplo para lunas en la construcción de automóviles o en edificios o para mirillas en aparatos, que deben ir acopladas a aplicaciones eléctricas más amplias (calefacción eléctrica, apantallado de radiaciones electromagnéticas, derivación de cargas superficiales). En la mayor parte de estos casos la estabilidad mecánica del material, así como la libertad de diseño en cuanto a la capacidad de conformación deben ser a la vez lo más alta posible. Puesto que el ancho de línea se puede elegir muy fino también es fácil imaginar su empleo en el sector de la técnica de las células solares (instalaciones fotovoltaicas) como conductor de alta conductividad eléctrica. En este caso, se desprenden ventajas de la baja ocupación de superficie del conductor eléctrico sobre la cara vuelta hacia la fuente luminosa.

20 Utilizando tintas cargadas con partículas metálicas en intervalo nanométrico se pueden imprimir, por ejemplo con ayuda de la tecnología de chorro de tinta, vías conductoras de electricidad con prácticamente cualquier geometría, por ejemplo sobre láminas de material sintético. En este caso, es particularmente deseable que el ancho de línea de tales vías conductoras alcance, respectivamente quede también por debajo de aproximadamente 20 μm . A partir de este límite, por regla general las estructuras aún son tan solo difícilmente apreciables por el ojo humano y desaparece cualquier efecto óptico perturbador en las partes constructivas transparentes.

25 Una posibilidad más de producir vías conductoras con la finura anteriormente descrita, es decir que visualmente sean difícilmente o en absoluto reconocibles sobre superficies (estructuras con un ancho de línea <20 μm), particularmente sobre sustratos poliméricos, consiste en proveer al sustrato de la estructuración necesaria en un paso de tratamiento previo, para cargar a continuación la estructuración generada con el material conductor.

30 Pero, si es posible, hay que satisfacer aún otras exigencias que no fueron todas accesibles con las tintas conocidas hasta ahora.

35 Las vías conductoras de electricidad tienen que ser tanto estables térmicamente (es decir, corto tiempo hasta 400°C), como también flexibles mecánicamente, las tintas con partículas metálicas empleadas para su preparación debían hacer posible la preparación de vías con un grosor de línea de 100 μm y menos (hasta 20 μm), así como ser más favorables y fáciles de elaborar que las pastas conductoras conocidas. De aquí se desprende la exigencia de una viscosidad claramente menor si se deben emplear procedimientos de chorro de tinta, de una capacidad adecuada de humectación y dispersión, y de partículas más pequeñas que las pastas conductoras convencionales. En particular, se debe tener en cuenta el comportamiento de humectación y la capacidad de dispersión para la posibilidad de llenado prevista de las cavidades en las superficies preestructuradas. La tinta para esta aplicación especial debería poseer, junto a las características antes mencionadas, también un bajo ángulo de contacto (<45°) sobre el sustrato elegido y/o una tensión superficial lo más alta posible (> 10mN/m).

40 Además, la tinta impresa, secada y tratada térmicamente, también debería alcanzar una conductividad eléctrica específica claramente mejor que $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. En particular, el tratamiento térmico se debería llevar a cabo como máximo a 140°C, por ejemplo, el punto de reblandecimiento del policarbonato. Además, las vías conductoras creadas deberían ser en lo posible mecánicamente flexibles, de manera que también en el caso de una dilatación del material mantengan la conductividad. Especialmente, las vías conductoras deberían tener también una adherencia particularmente buena sobre los sustratos convencionales, especialmente sobre policarbonato.

50 Una exigencia muy especial a una tinta de esta clase es que el tamaño de partícula de las partículas metálicas debería ser claramente inferior a 20 μm y que la tinta disponga de una viscosidad baja (inferior a 150 mP·s). Igualmente parece ventajoso, que las partículas utilizadas en la formulación sean adecuadas para formar paquetes densos después del proceso de impresión, los cuales ya para escasa concentración y baja temperatura de elaboración lleven a la conductividad deseada de la estructura impresa.

55 Otra misión especial alternativa consiste en encontrar una posibilidad adecuada para el material policarbonato, para producir de la manera más sencilla posible superficies reflectantes sobre estructuras tridimensionales de policarbonato. Un procedimiento para ello hasta ahora convencional es, por ejemplo, la deposición por vapor (physical vapor deposition, "PVD") con aluminio u otros metales vaporizables o pulverizables bajo estas condiciones lo cual, sin embargo, tiene desventajas en la reflexión de estructuras tridimensionales (deposición no homogénea de

la matriz a recubrir por vapor), así como comparativamente precisa altos costes de aparatos (trabajar a presión reducida, empleo de técnica de vacío y esclusas de presión). Además, los procedimientos PVD y de pulverización tienen desventajas en lo referente a la resistencia de adherencia de la capa depositada por vapor sobre el sustrato. Por ello, las capas metálicas obtenidas no se dejan tocar directamente sin un previo lacado de protección, sin que después de ello se destruyan las capas.

R. W. Vest (Metallo-organic materials for Improved Thick Film Reliability, Nov.1, 1980, Final Report, Contract N00163-79-C-0352, National Avionic Center) describe una formulación apta para imprimir vías conductoras, pero en este caso la temperatura necesaria para producir una conductividad es de 250°C, es decir bastante por encima de la posible temperatura de utilización de muchos materiales sintéticos.

Las patentes de EE.UU. US-A-5,882,722 y US-A-6,036,889 describen una formulación conductora que contiene partículas metálicas, un precursor y un disolvente orgánico y que sólo a una temperatura a partir de 200°C forma estructuras conductoras. También aquí la viscosidad de la formulación es tan alta, que esta formulación básicamente no se puede utilizar en una impresora de chorro de tinta.

Formulaciones a base de compuestos de plata fácilmente descomponibles como soluciones de baja viscosidad con baja temperatura de sinterización son el contenido de la patente WO 03/032084 (A2). Aquí se informa también de bajas temperaturas de descomposición, que desde luego no están sustentadas con conductividades específicas de las estructuras obtenidas. La temperatura más baja para la cual con una formulación de plata se alcanza un recubrimiento conductor se indica con 185°C.

Los documentos WO-2003/038002A2 y US-A-2005/0078158 describen formulaciones con nanopartículas de plata que son estabilizadas entre otros con ácido metilcarboxílico de celulosa de sodio. Aunque en estos documentos se describe ciertamente la necesidad del tratamiento posterior, por ejemplo, con calor o por agentes floculantes, sin embargo ni se citan las temperaturas de elaboración ni la conductividad de las microestructuras obtenidas a partir de la formulación. Además, no se da a conocer la distribución exacta de las nanopartículas utilizadas y obtenidas, aunque el intervalo de tamaños debe ser menor que 100 nm. El contenido de las formulaciones dadas a conocer no es mayor de 1,2 % en peso. Sin embargo, se expone que serían imaginables proporciones de 60-74 % en peso. Se describe igualmente que éstas, por el fuerte incremento de la viscosidad de la formulación resultante, no son adecuadas para la impresión por chorro de tinta. No se da a conocer un límite superior del contenido según el cual en este caso aún sería posible su empleo.

En el documento WO 2006/072959A2 se da a conocer un método, según el cual se pueden obtener nanopartículas metálicas que, por ejemplo, fueran utilizables para la impresión por chorro tinta. En este caso, se obtienen nanopartículas con tamaños inferiores a 20 nm y distribución de tamaños desconocida. No se da a conocer una distribución bimodal. El contenido utilizable en las formulaciones resultantes se encuentra en el intervalo de 0,5 – 80 % en peso. Además, se da a conocer que en el proceso de obtención es necesaria una reducción previa del acetato de plata por medio de polímeros solubles en agua para evitar, entre otras cosas, la aglomeración de las partículas obtenidas. Es de suponer, por lo tanto, que también en la formulación resultante los polímeros empleados en la reducción previa interactúan aún con las partículas o están unidos a ellas, para que se pueda mantener el efecto antes expuesto. En resumen, se da a conocer un costoso procedimiento hasta llegar a la formulación de una tinta, que comprende una reducción previa, reducción principal, concentración y formulación final, el cual no permite suponer una utilidad técnica a gran escala eficiente en costes.

También en el documento WO 2006/066033 se describe una tinta para impresión por chorro de tinta, que comprende una sal de plata en combinación con una amina como sensibilizante para la sal de plata, reduciéndose en la impresión al menos una parte de la sal de plata de la tinta. El documento US 2004/178391 describe tintas imprimibles que contienen, por ejemplo, un compuesto organometálico descomponible y un aditivo para disminuir la temperatura de endurecimiento total, según el cual se puede endurecer totalmente la tinta después de la impresión a una temperatura inferior a 200°C. Como aditivo para la disminución de la temperatura de endurecimiento total se pueden utilizar preferentemente polímeros que contengan grupos halógeno.

Otro camino para la elaboración de nanopartículas metálicas coloidales se da a conocer en el documento US-2004/0147618. Se obtiene una distribución monomodal de nanopartículas en tamaños entre 2 y 10 nm, disolviendo en un disolvente una sal metálica con un polímero soluble en agua, y bajo gas protector (por ejemplo, nitrógeno o argón) se trata con irradiación. Se menciona una utilización de la dispersión obtenida como tinta. Sin embargo, no se da a conocer ninguna formulación para una tinta de este tipo. En particular no se indica el contenido de partículas metálicas prácticamente utilizable en una formulación para tinta. Además, también aquí es muy costosa la preparación de la tinta trabajando bajo gas protector para un gran proceso industrial.

Para conseguir una baja temperatura de sinterización se emplea en el documento WO 2005/0136638 una mezcla de nanopartículas de plata y oro. En este caso, se habla de una buena conductividad a partir de una temperatura de sinterización de 200°C.

En la memoria de publicación EP 1 493 780 A1 se describe una pasta de plata, que es muy buena conductora después de una temperatura de tratamiento a 150°C, sin embargo, esta formulación es de una viscosidad demasiado alta para poder imprimir con ella mediante chorro de tinta.

5 La empresa Cabot ofrece el producto "Cabot Inkjet Silver Conductor AG-IJ-G-100-S1" que es una tinta conductora de plata, que se puede utilizar para la tecnología de chorro de tinta. En los escritos presentes no se mencionan ensayos de adherencia sobre materiales plásticos tales como policarbonato.

10 La empresa HARIMA ofrece la línea de productos "NP Series Nano-Paste", en la cual se trata de una tinta conductora de plata a base de nanopartículas con baja viscosidad. Sin embargo, HARIMA indica temperaturas de sinterización de 210-230°C. La temperatura de elaboración hace inadecuada la pasta para la impresión sobre polímeros.

15 Las tareas antes mencionadas se pueden resolver con ayuda de la formulación que contiene plata descrita a continuación. En particular se pueden recubrir objetos de policarbonato, por ejemplo, lacado por inmersión o vertido y subsiguiente tratamiento térmico, de manera especialmente sencilla y favorable en costes, homogéneamente con una fina capa de plata brillante de adherencia especialmente resistente. Además, con una formulación conforme a la invención es posible producir sobre superficies previamente estructuradas por llenado de la estructuración vías conductoras (ancho > 20µm, por ejemplo sobre policarbonato) difícilmente o no reconocibles visualmente.

En este caso, desde el punto de vista económico, en la laca empleada son preferibles concentraciones de plata lo más bajas posible y pequeños espesores de capa, puesto que ya es suficiente una placa de plata muy fina para generar una capa completamente reflectante y la plata representa un educto caro para una formulación de este tipo.

20 La especial tarea presente de la impresión de materiales sintéticos se resuelve, por ejemplo, con ayuda de una formulación que contiene plata, que se pueda depositar sobre un sustrato, por ejemplo policarbonato, con una impresora, por ejemplo una piezo-impresora de chorro de tinta y que después de o durante la deposición (o tanto como también) se caliente para que se pueda formar una capa con la conductividad eléctrica deseada. Preferentemente, esta formulación ya crea una conductividad eléctrica a bajas temperaturas de tratamiento posterior (<= 140°C), de modo que es posible la preparación de estructuras electrónicas, por ejemplo sobre materiales tales como policarbonato.

La solución de la presente tarea para la preparación de vías conductoras visualmente difíciles de apreciar o no apreciables se puede llevar a cabo análogamente por la introducción dirigida en las vías, respectivamente en los huecos de superficies preestructuradas.

30 Objeto de la invención es una formulación dispersa que contiene plata, agua, que al menos comprende

a) de 0,5 a 30 partes en peso de partículas metálicas de plata con un diámetro efectivo de máximo 150 nm, preferentemente de máximo 100 nm, de modo particularmente preferido de 40 a 80 nm, con una distribución de tamaños bimodal de las nanopartículas de plata, determinada con la espectroscopia de correlación laser,

35 b) de 50 a 99,5 partes en peso agua y eventualmente disolventes hasta 30 partes en peso,

c) de 0,01 a 10 partes en peso de al menos un agente adyuvante de dispersión polímero

40 d) de 0 a 5 partes en peso de formadores de película, y eventualmente

e) de 0 a 5 partes en peso de aditivos,

f) de 0 a 5 partes en peso de polímeros conductores,

45 caracterizada porque la formulación presenta una viscosidad de máximo 150 mPa·s.

En el caso de la deposición sobre sustratos previamente estructurados la formulación se caracteriza, además, porque forma con el sustrato un pequeño ángulo de contacto (es decir < 45° sobre policarbonato) y porque posee una tensión superficial en lo posible elevada (>10mN/m). En este caso, el ángulo de contacto es inferior a 30° y/o la tensión superficial de la formulación es superior a 20 mN/m. De modo particularmente preferido el ángulo de contacto es aquí inferior a 10° y/o la tensión superficial de la formulación es superior a 40 mN/m. El ángulo de contacto se mide sobre policarbonato a 25°C y bajo condiciones normales,

50

La suma de las partes en peso de los componentes de la formulación es especialmente 100 partes en peso.

La determinación de tamaños por medio de espectroscopia de correlación laser es conocida en la bibliografía y se describe por ejemplo en T. Allen, Particle Size Measurements, Tomo 1, Kluwer Academic Publishers, 1999.

- El agente adyuvante de dispersión comprende preferentemente al menos un agente elegido del grupo: alcoxilatos, alquilolamidas, ésteres, aminóxidos, alquilpoliglucósidos, alquilfenoles, arilalquilfenoles, homopolímeros solubles en agua, copolímeros estadísticos solubles en agua, copolímeros de bloque solubles en agua, polímeros de injerto solubles en agua, en particular alcoholes polivinílicos, copolímeros de alcoholes polivinílicos y polivinilacetatos, polivinilpirrolidonas, celulosas, almidones, gelatinas, derivados de gelatinas, polímeros de aminoácidos, polilisina, ácidos poliasparticos, poliacrilatos, polietilensulfonatos, poliestirenosulfonatos, polimetacrilatos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, naftalinsulfonatos, ligninsulfonatos, monómeros acrílicos copolimerizados, polietileniminas, polivinilaminas, poli(2-vinilpiridina), copoliéteres de bloque, copoliéteres de bloque con bloques de poliestirenos y/o cloruro de polidialildimetilamonio.
- 5 El agente adyuvante de dispersión se selecciona de modo particularmente preferido de la serie: polivinilpirrolidona, copoliéteres de bloque y copoliéteres de bloque con bloques de poliestireno. De modo muy particularmente preferido se utilizan polivinilpirrolidona con masa molar de aproximadamente 10000 amu (por ejemplo PVP K 15 de la empresa Fluka) y polivinilpirrolidona con masa molar de aproximadamente 360000 amu (por ejemplo PVP K 90 de la empresa Fluka) y de modo particularmente preferido copoliéteres de bloque con bloques de poliestireno, con 62% en peso de C₂-poliéter, 23% en peso de C₃-poliéter y 15% en peso de poliestireno, referido al agente adyuvante de dispersión seco, con una proporción de longitudes de bloque de C₂-poliéter respecto a C₃-poliéter de 7:2 unidades (por ejemplo Disperbyk 190 de la empresa BYK-Chemie, Wesel).
- 10 De modo particularmente preferido se utiliza un disolvente b) seleccionado de la serie: C₁- a C₅-alcoholes, en particular C₁- a C₃-alcoholes, éteres, en particular dioxalano, cetonas, en particular acetona.
- 20 El formador de película d) se selecciona preferentemente de la serie: polidimetilsiloxano, poliacrilato, sales de amonio de poliacrilatos, siloxanos, combinaciones de ceras, copolímeros con grupos pigmentantes, polímeros de bajo peso molecular, hidroxietilcelulosa, alcohol polivinílico, o del grupo anteriormente mencionado de agentes adyuvantes de dispersión en este caso con especial preferencia, por ejemplo, el agente adyuvante de dispersión BYK 356 de la empresa BYK-Chemie, Wesel, un poliacrilato así como el BYK 154 de la misma empresa, la sal de amonio de un copolímero de acrilato.
- 25 El aditivo e) se selecciona preferentemente de la serie: pigmentos, desespumantes, agentes protectores de luz, aumentadores de luminosidad, inhibidor de corrosión, antioxidantes, algicidas, reblandecedores, espesantes, sustancias superficialmente activas. De modo muy particularmente preferido se emplea Pluronic PE10400 (de la empresa BASF, Ludwischafen), un copolímero tribloque de C₃-poliéter, C₂-poliéter, C₃-unidades de poliéter con 40% de C₂-poliéter como aditivo.
- 30 El polígono conductor f) se selecciona preferentemente de la serie: polipirrol, polianilina, politiofeno, polifenilenovinileno, poliparafenileno, polietilenodioxitiofeno, polifluoreno, poliacetileno, particularmente preferido polietilenodioxitiofeno en combinación con ácido poliestirenolsulfónico.
- 35 Las partículas de plata a) presentan un diámetro efectivo de partícula de 10 a 150 nm, preferentemente de 40 a 80 nm, determinado con espectroscopia de correlación láser.
- Las partículas de plata a) están contenidas en la formulación preferentemente en una proporción de 1 a 20 partes en peso, de modo particularmente preferido de 2 a 6 partes en peso.
- El contenido de agente adyuvante de dispersión c) es preferentemente de 0,02 a 5 partes en peso, de modo particularmente preferido de 0,04 a 2 partes en peso.
- 40 Una formulación particularmente ventajosa se obtiene sometiendo el sol de plata a una filtración por membrana con una unidad de filtro de como máximo 100.000 Da para su purificación y concentración.
- Otro objeto más de la invención es la utilización de la formulación conforme a la invención para la obtención de recubrimientos eléctricamente conductores y/o ópticamente reflectantes en particular de vías conductoras con un ancho de vía de menos de 100 µm, preferentemente menos de 80 µm.
- 45 También es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de vías conductoras con un ancho de vía de menos de 100 µm, preferentemente de menos de 80 µm, el cual se caracteriza porque la nueva formulación se imprime sobre la superficie de un sustrato con ayuda de la técnica de chorro de tinta y, en particular, se trata térmicamente a una temperatura de máximo 140°C para eliminar los residuos de agua y eventualmente de disolvente, así como eventualmente para la sinterización de las partículas de plata presentes.
- 50 Junto a éste, también es un objeto más de esta invención un procedimiento para la obtención de vías conductoras con un ancho de vía de menos de 20 µm, introduciendo la nueva formulación en la estructuración previamente dada del sustrato, en donde la estructuración presenta un ancho de vía de < 20 µm, y la formulación depositada se trata térmicamente especialmente a una temperatura de máximo 140°C para eliminar el agua y eventualmente el disolvente.

También es objeto de la invención un sustrato, en particular un sustrato de material sintético transparente, que presenta un recubrimiento eléctricamente conductor y/u ópticamente reflectante, que se puede obtener a partir de una formulación conforme a la invención.

- 5 Particularmente preferido es un sustrato caracterizado porque el recubrimiento eléctricamente conductor comprende vías conductoras de un ancho de vía inferior a 100 μm , preferentemente inferior a 80 μm , siendo la conductividad en las vías conductoras como mínimo $7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.

10 Como ya se describió anteriormente, la nueva formulación presenta partículas de plata con una distribución bimodal de tamaños de partícula. Sorprendentemente se encontró, que la distribución bimodal es ventajosa para la formación de estructuras capaces de conducir ya para un bajo contenido de nanopartículas de plata. Se puede suponer, que ello está condicionado por el llenado de los complicados volúmenes entre las partículas grandes por partículas más pequeñas. De este modo en el tratamiento térmico posterior de la tinta se forman superficies de contacto mayores, pasantes. Con ello, la formulación resultante alcanza para un menor contenido de masa la misma conductividad de una tinta con distribución aproximadamente monodispersa, para aproximadamente el mismo diámetro efectivo, o una mayor para el mismo contenido de masa y el mismo diámetro efectivo.

15 Las exigencias antes descritas se satisfacen, además, con una formulación que contiene nanopartículas de plata, disolvente, formador de película, agente adyuvante de dispersión y eventualmente otros aditivos. Preferentemente contiene pequeñas nanopartículas de plata que, esencialmente, tienen un diámetro efectivo de 75 nm con una distribución bimodal en una baja concentración de 0,5 a 20% en peso, preferentemente de 2 a 5% en peso, por lo que solo es necesaria una menor cantidad de agente adyuvante de dispersión. Se supone que también por ello es suficiente una baja temperatura de tratamiento posterior de 140°C para conseguir altas conductividades. La formulación se puede depositar sobre policarbonato, por ejemplo, por la técnica de chorro de tinta, por los procedimientos de inmersión, inundación o vertido, a continuación se seca y se trata térmicamente durante varias horas a 140°C. Se obtienen entonces estructuras de muy buena adherencia, electrónicamente conductoras, respectivamente en el caso de una deposición plana, de capas ópticamente reflectantes, ambas con alta capacidad de adherencia sobre policarbonato.

20 Los soles de plata utilizados preferentemente en la formulación se preparan a partir de Ag_2O por reducción con un agente reductor tal como una solución acuosa de formaldehído (FA), después de la adición previa de un agente adyuvante de dispersión. Para ello, los soles de Ag_2O , se obtienen, por ejemplo, por mezclado rápida con rápida agitación de solución de nitrato de plata con NaOH, por lotes o utilizando una micromezcladora en un proceso continuo, en correspondencia con la solicitud de patente alemana con la numeración de acta 10 2006 017 696, aún no publicada. El contenido de la solicitud de patente con la numeración de acta 10 2006 017 696 pertenece al contenido de publicación de la presente solicitud de patente. A continuación, las nanopartículas de Ag_2O se reducen con FA en exceso en un procedimiento por lotes y, a continuación, se purifican por centrifugación o por filtración por membrana, preferentemente por filtración por membrana. Especialmente ventajosa es esta forma de producción porque en este caso se puede mantener baja la cantidad de agentes orgánicos auxiliares ligados a la superficie de las nanopartículas y, además, se puede obtener una distribución bimodal de tamaños. En particular, de esta manera no son necesarias ninguna etapa de tratamiento previo, por ejemplo, una reducción previa en presencia de polímeros u otras etapas de tratamiento posterior, aparte de la aportación de energía, por ejemplo la activación de un sistema precursor o de floculación.

40 Además, sorprendentemente se encontró que el contenido de agente adyuvante de dispersión c) de la dispersión de plata después de la diafiltración, respectivamente centrifugación, tiene una influencia decisiva sobre la conductividad de las estructuras obtenidas.

45 A continuación, se ilustrará la invención más detalladamente utilizando figuras a modo de ejemplo. La figura 1 muestra la microfotografía de un recubrimiento de policarbonato conforme a la invención después de un ensayo de rayado. La figura 2 muestra la microfotografía de un recubrimiento conforme al estado actual de la técnica después de un ensayo de rayado.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de las partículas de plata con purificación por centrifugación

50 Una solución de nitrato de plata 0,054 molar se mezclaron con una mezcla de lejía de sodio 0,054 molar y el adyuvante de dispersión Disperbyk 190 (fabricante BYK Chemie) (1g/l) en una relación de volumen de 1:1, y se agitaron 10 minutos. Se formó un nanosol de Ag_2O de color marrón. A esta mezcla de reacción se añadió bajo agitación una solución acuosa de formaldehído 4,6 molar, de modo que la relación molar Ag^+ a agente reductor era 1:10. Esta mezcla se calentó a 60°C, se mantuvo 30 minutos a esta temperatura y, a continuación, se enfrió. Las partículas se purificaron por centrifugación (60 min a 30000 rpm) y por introducción de ultrasonidos (1 min) se volvieron a dispersar en agua totalmente desalinizada. Este proceso se repitió dos veces. Así se obtuvo un sol coloidal estable con un contenido de materia sólida de 5% en peso (partículas de plata y agente adyuvante de

dispersión). El rendimiento era escasamente del 100%. Después de la centrifugación, la dispersión de plata, según un análisis elemental, era 3% en peso de Disperbyk 190 referido al contenido de plata. Un examen mediante espectroscopía de correlación láser proporcionó un diámetro efectivo de las partículas de 73 nm.

Ejemplo 2

5 Preparación de las partículas de plata con purificación por filtración por membrana

Una solución de nitrato de plata 0,054 molar se mezclaron con una mezcla de lejía de sodio 0,054 molar y un adyuvante de dispersión Disperbyk 190 (fabricante BYK Chemie) (1g/l) en una relación de volumen de 1:1, y se agitaron 10 minutos. A esta mezcla de reacción se añadió bajo agitación una solución acuosa de formaldehído 4,6 molar, de modo que la relación Ag^+ a agente reductor era 1:10. Esta mezcla se calentó a 60°C, se mantuvo 30 minutos a esta temperatura y, a continuación, se enfrió. En un primer paso, las partículas se separaron por diafiltración de los eductos sin reaccionar y, a continuación, el sol se concentró, para lo cual se utilizó una membrana con 30000 Dalton. Se formó un sol coloidal estable con un contenido de materia sólida de 10% en peso, partículas de plata y agente adyuvante de dispersión. La proporción de Disperbyk 190 era según el análisis elemental, después de la filtración por membrana, 6% en peso referido al contenido de plata. Un examen mediante espectroscopía de correlación láser proporcionó un diámetro efectivo de las partículas de 78 nm.

Ejemplo 3

Formulación de una tinta de plata

A 1 ml de un sol de plata al 8% en peso del ejemplo 2 se añadió 1 ml de una mezcla de 99 partes en peso de agua, 1 parte en peso de dioxalano, 0,03 partes en peso de PVP K15 y 0,17 partes en peso de Disperbyk 190, y se agitó bien. Una gota de esta mezcla se depositó sobre PC y se sinterizó a 140°C 1 h. La resistencia eléctrica relativa de la gota era 0,1 Ohm.

Ejemplo 4

Formulación de una tinta de plata

A 1 ml de un sol de plata al 8% en peso del ejemplo 2 se añadió 1 ml de una mezcla de 92 partes en peso de agua y 8 partes en peso de etanol, 0,01 partes en peso de PVP K15 y 0,15 partes en peso de PVP K90, y se agitó bien. Una gota de esta mezcla se depositó sobre PC y se trató térmicamente a 140°C 1 h. La resistencia eléctrica relativa de la gota era 0,1 Ohm.

Ejemplo 5

Formulación de una tinta de plata

A 1 ml de un sol de plata al 8% en peso del ejemplo 2 se añaden 1 ml de una mezcla de 90 partes en peso de agua y 10 partes en peso de etanol, 0,6 partes en peso de PVP K15 y 0,3 partes en peso de Pluronic PE 10400, y se agitó bien. La tinta obtenida es particularmente bien adecuada para imprimir por medio de una piezo-impresora de chorro de tinta sobre policarbonato. La línea obtenida se mantiene al aire durante 17 horas a 140°C. La conductividad específica medida a continuación alcanza bien, con $7 \cdot 10^6$ S/m, el diez por ciento de la conductividad eléctrica de la plata metálica.

Ejemplo 6

Formulación de una tinta de plata (EID 1034 V14)

A 1 ml de un sol de plata al 8% en peso del ejemplo 2 se añaden 1 ml de una mezcla de 99 partes en peso de agua y 1 parte en peso de etanol, 0,01 partes en peso de PVP K90 y 0,04 partes en peso de Pluronic PE 10400, así como 0,02 partes en peso de BYK 356, y se agitó bien. Una gota de esta mezcla se deposita sobre PC, y se sinterizó a 140°C 1 h. La tinta obtenida es particularmente bien adecuada para la inyección posterior con policarbonato.

Ejemplo 7

Formulación de una tinta de plata

A 8,5 ml de un sol de plata al 18,5% en peso del ejemplo 2 se añaden 1,5 ml de etanol puro. A esto se añaden, por pesada, 0,05 g de polivinilpirrolidona K15, junto con 0,04 g de Pluronic PE 10400 y 0,03 g de BYK348. La formulación resultante se mezcla bien, de tal modo que se forma una dispersión marrón-grisácea homogénea. La tinta obtenida es particularmente bien adecuada para la creación visual, es decir a simple vista, de líneas difícilmente o no reconocibles sobre policarbonato preestructurado. La tinta penetra en las estructuras sobre policarbonato y se seca a 140°C durante 17 h. La resistencia eléctrica relativa de una gota preparada igualmente a partir de la tinta era 0,1 Ohm. La tensión superficial de la formulación era 22 mN/m.

Resultados

Resistencia de adherencia

Para el examen de la resistencia de adherencia se recubrieron láminas de policarbonato por “inundación” con la dispersión de plata a examinar – en lo sucesivo denominada también brevemente tinta –, es decir disponiendo la lámina oblicuamente y dejando discurrir hacia abajo la tinta del ejemplo 1 a 6 sobre la lámina de policarbonato no tratada. A continuación, las láminas se secaron y se mantuvieron a aproximadamente 140°C al aire durante 17 horas. El grosor de capa obtenido era aproximadamente 1 µm (en el caso de la tinta del ejemplo 1) y de aproximadamente 6 µm en el caso de la tinta comparativa adquirible comercialmente (Cabot Inkjet Silver Conductor AG-IJ-G-100-S1). El grosor de capa más elevado de la tinta comparativa resultó ser la de mayor contenido de sustancia sólida.

La comparación de la resistencia de adherencia de la tinta conforme a la invención según el ejemplo 1 con la capa de plata de la tinta obtenible comercialmente se efectuó por dos vías: por una parte, se llevó a cabo un denominado ensayo de corte de trama cruzada: con un cuchillo se rayan los dos recubrimientos varias veces paralela y después verticalmente hasta llegar al sustrato. A continuación, se presionó una tira adhesiva sobre los sitios rayados y se volvió a retirar. La imagen que resulta después de retirar la tira adhesiva muestra un resultado puramente cualitativo referente a la resistencia de adhesión del recubrimiento sobre la lámina de policarbonato. Aquí, la lámina recubierta con la tinta según el ejemplo 1 muestra sorprendentemente que la adherencia de la capa de plata es sensiblemente mejor (Fig. 1) que la adherencia de la capa de plata de la tinta según el estado de la técnica (Fig. 2).

Como otro método para la comparación de las resistencias de adherencia de la capa de plata de la tinta según el Ejemplo 1 y la capa de plata del estado de la técnica, se adhirieron pequeños sellos metálicos sobre la superficie lacada con la tinta. Sobre los sellos metálicos se ejerció un giro de 3° por minuto y se midió el momento de giro necesario para que el sello se desprendiera nuevamente del sustrato.

En este caso se pudieron distinguir fundamentalmente dos tipos diferentes de fractura: la fractura de adhesión, en la cual se llega un desprendimiento de la tinta del sustrato, y la fractura de cohesión, en la cual la fractura se produjo en el interior de la capa de plata, puesto que la adhesión entre sustrato y capa de plata es mayor que las fuerzas que actúan en el interior de la capa de plata. Una fractura de cohesión es fundamentalmente una señal de una buena adherencia entre la capa de plata y el sustrato.

De las dos capas de plata se midieron respectivamente seis muestras con tintas según el ejemplo 1 de la manera descrita anteriormente. El valor medio de las mediciones muestra que en el caso de la capa de plata de la tinta según el estado de la técnica se produce una fractura de adhesión, la cual en la media aritmética se produce ya a 1,25 Nm, pero en el caso de la capa de plata de la tinta según el ejemplo 1 se produce una fractura de cohesión, la cual en la media aritmética se produce a 4,24 Nm.

Los grosores de capa en el presente caso eran aproximadamente 6 µm para la tinta según el estado de la técnica y aproximadamente 1 µm para la tinta según el ejemplo 1.

Conductividad eléctrica específica

Puesto que la utilización de policarbonato como sustrato para un recubrimiento conductor está limitada por la temperatura del tratamiento posterior para la formación de una estructura eléctricamente conductora, a aproximadamente 140°C, estos tratamientos posteriores solo se pueden llevar a cabo respectivamente a temperaturas bajas hasta un máximo de 140°C. Una conductividad eléctrica a ser posible elevada de las estructuras impresas por una temperatura del tratamiento posterior a ser posible baja es de gran importancia para la mayoría de los polímeros habituales comercialmente.

En una línea de aproximadamente 4 cm de longitud de la tinta según los ejemplos 1-5, impresa sobre policarbonato con una impresora Inkjet, se midió al cabo de un tratamiento posterior de 17 horas a aproximadamente 140°C la conductividad eléctrica específica. Para ello, la sección transversal del conductor de la línea se determinó con ayuda de un microscopio topográfico de luz blanca, se dispusieron cuatro contactos con adhesivos conductores de plata a la distancia de 1 cm, 2 cm y 1 cm y se determinó la conductividad de la línea por medio de una medición de cuatro puntos a lo largo de 2 cm.

A partir de ello, con ayuda de los datos de la superficie de la sección transversal, se obtuvo la conductividad específica de una tinta según el ejemplo 5 de $7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ (aproximadamente 10% de la conductividad de plata compacta), la cual se sitúa igualmente por encima del valor de la tinta comparativa de la sociedad Cabot, de aproximadamente $4 \cdot 10^6 \text{ S/m}$, igualmente después del tratamiento previo a aproximadamente 140°C.

Posibilidad de una inyección posterior

Sobre una lámina de policarbonato (Makrofol) se disponen gotas de tinta según el ejemplo 6. Las gotas obtenidas se secan a temperatura ambiente, y la tinta secada se mantiene bajo aire a 140°C durante 17 horas.

La gota con brillo plateado, así obtenida, se dispone en un dispositivo de inyección posterior y se recubre por inyección con policarbonato líquido.

El dibujo obtenido muestra que la forma de la gota con brillo plateado no varía ópticamente bajo la influencia de la elevada presión reinante después de la inyección posterior y de las elevadas temperaturas, de modo que la tinta descrita en el ejemplo 6 también es adecuada para su empleo en el proceso de inyección posterior.

5

REIVINDICACIONES

1. Formulación que contiene plata, dispersa, que contiene agua, que comprende al menos
 - a) de 0,5 a 30 partes en peso de partículas metálicas de plata con un diámetro efectivo de máximo 150 nm, con una distribución de tamaños bimodal de las nanopartículas de plata, determinada con espectroscopía de correlación laser,
 - b) de 50 a 99,5 partes en peso agua y eventualmente hasta 30 partes en peso de disolventes,
 - c) de 0,01 a 10 partes en peso de al menos un agente adyuvante de dispersión,
 - d) de 0 a 5 partes en peso de formador de película,
 - e) de 0 a 5 partes en peso de aditivos,
 - f) de 0 a 5 partes en peso de polímeros conductores,caracterizada porque la formulación presenta una viscosidad de máximo 150 mPa·s.
2. Formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque el agente adyuvante de dispersión es un agente adyuvante de dispersión polimérico.
3. Formulación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el agente adyuvante de dispersión es al menos un agente seleccionado del grupo: alcoxilatos, alquilolamidas, ésteres, aminóxidos, alquilpoliglucósidos, alquilfenoles, arilalquilfenoles, homopolímeros solubles en agua, copolímeros estadísticos solubles en agua, copolímeros de bloque solubles en agua, polímeros de injerto solubles en agua, alcoholes polivinílicos, copolímeros de alcoholes polivinílicos y polivinilacetatos, polivinilpirrolidonas, celulosa, almidón, gelatinas, derivados de gelatinas, polímeros de aminoácidos, polilisina, ácido poliaspártico, poliácridatos, polietilensulfonatos, poliestirenosulfonatos, polimetacrilatos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, naftalinsulfonatos, ligninsulfonatos, monómeros acrílicos copolimerizados, polietileniminas, polivinilaminas, poli(2-vinilpiridina), copoliéteres de bloque, copoliéteres de bloque con bloques de poliestireno y/o cloruro de polidialildimetilamonio.
4. Formulación según la reivindicación 1 o 3, caracterizada porque el agente adyuvante de dispersión se selecciona de la serie: copoliéteres de bloque y copoliéteres de bloque con bloques de poliestireno.
5. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el disolvente b) se selecciona de la serie: C₁- a C₅-alcoholes, éteres, cetonas.
6. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el formador de película d) se selecciona de la serie: polidimetilsiloxano, poliácridato, sales de amonio de poliácridatos, siloxanos, combinaciones de ceras, copolímeros con grupos pigmentantes, polímeros de bajo peso molecular, hidroxietilcelulosa y alcohol polivinílico.
7. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el polímero formador de película f) se selecciona de la serie: polipirrol, polianilina, politiofeno, polifenilenvinileno, poliparafenileno, polietilendioxitiofeno, polifluoreno, poliácetileno, polietilendioxitiofeno/ácido poliestirenolsulfónico.
8. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque las partículas de plata a) presentan un diámetro de partícula efectivo de 10 a 150 nm, obtenido por espectrografía de correlación láser.
9. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque las partículas de plata a) están contenidas en una proporción de 1 a 20 partes en peso.
10. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el contenido de agente adyuvante de dispersión c) es 0,02 a 5 partes en peso.
11. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque las partículas de plata dispersas se someten a una filtración por membrana con una finura de filtro de máximo 100.000 Da.
12. Utilización de la formulación según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la creación de recubrimientos eléctricamente conductores y/u ópticamente reflectantes, especialmente de vías conductoras con un ancho de línea inferior a 100 µm.
13. Utilización conforme a la reivindicación 12 mediante un procedimiento para la creación de vías conductoras con un ancho de línea inferior a 100 µm, caracterizada porque la formulación se imprime con ayuda de la técnica del

chorro de tinta sobre una superficie de un sustrato, y para la separación de agua y eventualmente disolventes se trata térmicamente.

5 14. Utilización conforme a la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque para la separación de agua y eventualmente disolventes se trata térmicamente a una temperatura de máximo 140°C.

10 15. Utilización conforme a la reivindicación 12 o 13 mediante un procedimiento para la creación de vías conductoras con un ancho de línea inferior a 20 µm, caracterizada porque la formulación se introduce en la estructuración previamente dada de un sustrato, presentando la estructuración un ancho de línea de < 20 µm, y la formulación depositada se trata térmicamente para la separación de agua y eventualmente disolventes.

15 16. Sustrato, especialmente sustrato de material sintético transparente que presenta un recubrimiento eléctricamente conductor y/u ópticamente reflectante obtenible a partir de una formulación según una de las reivindicaciones 1 a 11.

17. Sustrato según la reivindicación 16, caracterizado porque el recubrimiento eléctricamente conductor comprende vías conductoras con un ancho de línea inferior a 100 µm, siendo la conductividad en las vías conductoras al menos $7 \cdot 10^{-6}$ S/m.

20

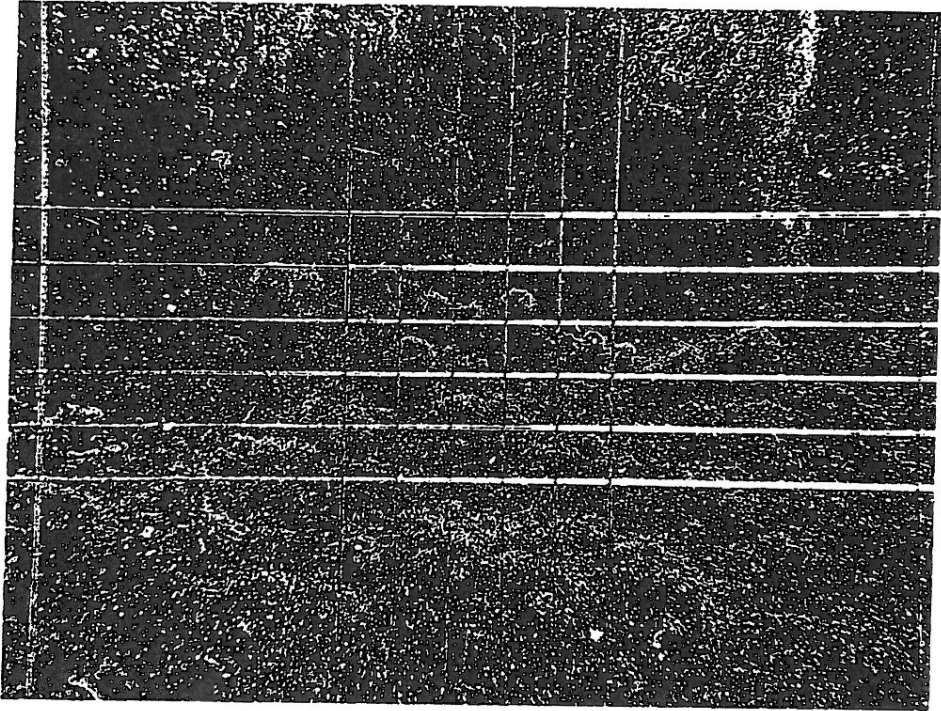


Fig. 1

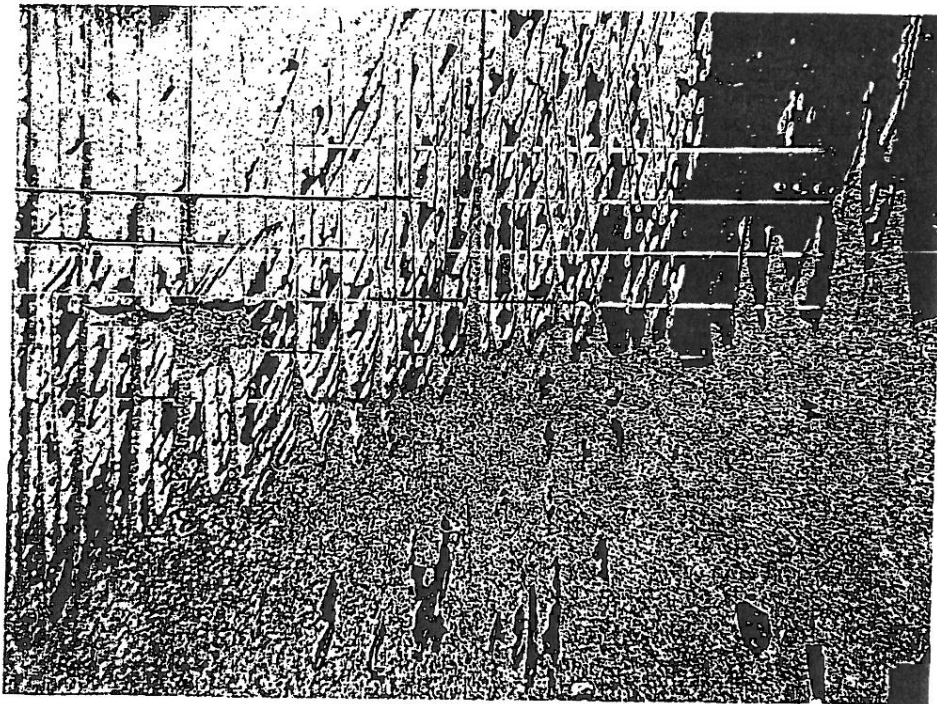


Fig. 2