

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 545**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2011 PCT/EP2011/068344**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2011 E 11776397 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2632583**

54 Título: **Sol de partículas metálicas con nanopartículas de plata dopadas**

30 Prioridad:

25.10.2010 EP 10188779

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

06.04.2018

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

EIDEN, STEFANIE y

SCHAEDLICH, ELSA KAROLINE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 662 545 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

Sol de partículas metálicas con nanopartículas de plata dopadas

5 La invención se refiere a un sol de partículas metálicas que presenta nanopartículas de plata que están dopadas con un metal rutenio o bien un compuesto metálico de rutenio, así como a un procedimiento para la preparación de un sol de este tipo y a su uso.

10 Soles de partículas metálicas que contienen nanopartículas de plata se emplean, entre otros, para la producción de revestimientos conductores o bien la producción de tintas para procesos de impresión por chorro de tinta y serigrafía, con el fin de la producción de revestimientos conductores estructurados, por ejemplo en forma de microestructuras, mediante procesos de impresión. En este caso, con frecuencia tiene prioridad el revestimiento de sustratos flexibles de material sintético tales como, p. ej., para la fabricación de etiquetas RFID flexibles. Para conseguir una conductividad suficiente, los revestimientos aplicados mediante los soles de nanopartículas de plata deben ser secados y sinterizados durante un tiempo suficiente a temperaturas elevadas, lo cual representa una considerable carga térmica para los sustratos de material sintético.

15 Por lo tanto, existe el afán de reducir los tiempos de sinterización y/o las temperaturas de sinterización que son necesarios para conseguir conductividades suficientes, mediante medidas adecuadas de modo que se pueda reducir una sollicitación térmica de este tipo de los sustratos de material sintético.

20 En el documento WO 2007/118669 A1 se describe la preparación soles de partículas metálicas, en donde la solución de sales de metales empleada para la preparación abarca iones que se eligen del grupo que comprende hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, zinc y/o cadmio. El documento WO 2007/118669 A1 no describe, sin embargo, ningún tipo de medidas para reducir el tiempo de sinterización o la temperatura de sinterización.

25 En el documento US 4.778.549 se describe que la descomposición de materiales orgánicos de cuerpos de vidrio de material cerámico se puede acelerar al calentar hasta temperaturas mayores que 750°C mediante la presencia de metales de acción catalítica del grupo de rutenio, rodio, paladio, osmio, indio y platino. A partir de *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1185-1193 se conoce que se puede catalizar la descomposición de éteres poliméricos sobre la superficie metálica de Ru(001). Ninguno de estos documentos da, sin embargo, indicio alguno sobre la forma en que se pueden reducir los tiempos de sinterización y/o las temperaturas de sinterización de revestimientos a base de nanopartículas de plata, necesarios para conseguir conductividades suficientes, con el fin de reducir la sollicitación térmica de sustratos de material sintético.

30 El documento JP 2001 325831 A da a conocer un sol de nanopartículas metálicas con un contenido en partículas metálicas de 1-70% en peso que contiene nanopartículas de plata, al menos uno y al menos un agente de dispersión líquido, caracterizado porque el sol de partículas metálicas contiene $5/95 \cdot 100 = 5\%$ en peso a $40/60 \cdot 100 = 67\%$ en peso de un metal rutenio, referido al contenido en plata del sol de nanopartículas metálicas.

35 Por ello, sigue existiendo la necesidad de una posibilidad sencilla para reducir la sollicitación térmica de sustratos de material sintético, de reducir los tiempos de sinterización y/o las temperaturas de sinterización de revestimientos que contienen nanopartículas de plata y, al mismo tiempo, conseguir una conductividad suficiente para la aplicación.

40 El problema de la presente invención consistía, según ello, en encontrar un sol de partículas metálicas que contenga nanopartículas de plata, así como un procedimiento para su preparación, con el que se puedan reducir los tiempos de sinterización y/o las temperaturas de sinterización necesarios para conseguir conductividades suficientes, de modo que se pueda disminuir una sollicitación térmica, en particular de sustratos de material sintético.

45 Sorprendentemente, se encontró que una dotación de las nanopartículas de plata con un contenido de 0,1 a 10% en peso de un metal rutenio, referido al contenido en plata del sol de partículas metálicas, en forma del metal o de al menos un compuesto de un metal de este tipo, reduce claramente el tiempo de sinterización que es necesario para conseguir una conductividad suficiente. En este caso, los tiempos de sinterización se pueden reducir hasta un 80%, lo cual conduce a una descarga térmica considerable, en particular de sustratos de material sintético térmicamente sensibles y, además, puede ampliar la paleta disponible de posibles sustratos de material sintético para el revestimiento con estructuras conductoras de este tipo. Alternativamente, mediante tiempos de sinterización equiparables con los soles de partículas metálicas de acuerdo con la invención se pueden alcanzar conductividades claramente superiores que con los soles de nanopartículas de plata conocidos sin la correspondiente dotación.

50 Según ello, objeto de la presente invención es un sol de nanopartículas metálicas con un contenido en nanopartículas metálicas de ≥ 1 g/l, que contiene

- nanopartículas de plata
- al menos un coadyuvante de dispersión y

- al menos un agente de dispersión líquido,

caracterizado porque el sol de partículas metálicas contiene 0,1 a 10% en peso de rutenio, referido al contenido en plata del sol de nanopartículas metálicas, en forma del metal y/o de al menos un compuesto metálico, estando presente el rutenio en al menos un 90% en peso en forma de dióxido de rutenio.

- 5 Preferiblemente, el contenido del metal rutenio y/o de al menos un compuesto metálico se encuentra en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,4 a 2% en peso, referida al contenido en plata del sol de nanopartículas metálicas.

- 10 El rutenio está presente en los nanopartículas metálicas de acuerdo con la invención en al menos un 90% en peso, preferiblemente en al menos un 95% en peso, de manera particularmente preferida en al menos un 99% en peso, de manera particularmente preferida por completo en forma de dióxido de rutenio.

En formas de realización más preferidas, las nanopartículas de plata en el sol de nanopartículas metálicas presentan al menos 80%, preferiblemente al menos el 90% del contenido en el al menos un metal rutenio. El sol de nanopartículas metálicas contiene sólo una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas exentas de plata o bien de nanopartículas de compuestos metálicos de este metal rutenio.

- 15 Preferiblemente, el sol de nanopartículas metálica contiene menos de 20%, de manera particularmente preferida menos de 10% - referido al contenido de este metal - del contenido en este metal rutenio en forma de nanopartículas metálicas exentas de plata o bien nanopartículas de compuestos metálicos de este metal.

- 20 El sol de nanopartículas metálicas de acuerdo con la invención presenta, por norma general, preferiblemente un contenido en nanopartículas metálicas de 1 g/l a 25,0 g/l. Con el empleo de etapas de concentración pueden alcanzarse, sin embargo, también contenidos en nanopartículas metálicas de hasta 500,0 g/l o todavía mayores.

- 25 Por nanopartículas metálicas se entienden en el marco de la invención aquellas con un diámetro hidrodinámico efectivo menor que 300 nm, preferiblemente con un diámetro hidrodinámico efectivo de 0,1 a 200 nm, de manera particularmente preferida de 1 a 150 nm, de manera muy particularmente preferida de 20 a 140 nm, medido mediante dispersión dinámica de la luz. Para la medición mediante dispersión dinámica de la luz se adecua, por ejemplo, un analizador del potencial ZetaPlus de la razón social Brookhaven Instrument Corporation.

Las nanopartículas metálicas están dispersadas con ayuda de al menos un coadyuvante de dispersión en al menos un agente de dispersión líquido.

- 30 De manera correspondiente, los soles de nanopartículas metálicas de acuerdo con la invención se distinguen por una estabilidad coloide-química elevada que también se mantiene en el caso de una posible concentración. La expresión "coloide-químicamente estable" significa en este caso que las propiedades de la dispersión coloidal o de los coloides propiamente dichos durante los tiempos de almacenamiento habituales no se modifican fuertemente antes de la aplicación, por ejemplo, no tiene lugar agregación o floculación esencial alguna de las partículas del coloide.

- 35 Como agentes dispersantes entran en consideración, preferiblemente, coadyuvantes de dispersión poliméricos, preferiblemente aquellos con un peso molecular (medio ponderal) M_w de 100 g/mol a 1000000 g/mol, de manera particularmente preferida de 1000 g/mol a 100000 g/mol. Coadyuvantes de dispersión de este tipo se pueden adquirir en el comercio. Los pesos moleculares (media ponderal) M_w pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), preferiblemente utilizando poliestireno como patrón.

- 40 La elección del coadyuvante de dispersión permite también ajustar las propiedades superficiales de las nanopartículas metálicas. Coadyuvante de dispersión adherido sobre la superficie de las partículas puede conferir por ejemplo a las partículas una carga superficial positiva o negativa.

- 45 En una forma de realización preferida de la presente invención, el coadyuvante de dispersión se elige del grupo que comprende alcoxilatos, alquilolamidas, ésteres, aminóxidos, alquilpoliglucósidos, alquilfenoles, arilalquilfenoles, homopolímeros solubles en agua, copolímeros estadísticos, copolímeros de bloques, polímeros de injerto, poli(óxidos de etileno), poli(alcoholes vinílicos), copolímeros a base de poli(alcoholes vinílicos) y poli(acetatos de vinilo), polivinilpirrolidonas, celulosa, almidón, gelatina, derivados de gelatina, polímeros de aminoácidos, polilisina, ácido poliaspártico, poliacrilatos, polietilensulfonatos, poliestirenosulfonatos, polimetacrilatos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, nftalensulfonatos, ligninsulfonatos, productos de copolimerización de monómeros acrílicos, polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, poli(2-vinilpiridinas) y/o cloruro de polidialildimetilamonio.

- 50 Coadyuvantes de dispersión de este tipo pueden influir, por una parte, en el tamaño de las partículas y en la distribución del tamaño de las partículas de los soles de nanopartículas metálicas. Para algunas aplicaciones es importante que se presente una estrecha distribución del tamaño de las partículas. Para otras aplicaciones es

5 ventajoso que esté presente una distribución del tamaño de las partículas amplia o multimodal, dado que las partículas pueden adoptar un empaquetamiento más denso. Como ventaja adicional de los coadyuvantes de dispersión mencionados se ha de citar el que pueden conferir a las partículas, sobre cuya superficie se adhieren, propiedades preestablecidas. Junto a las cargas superficiales positivas y negativas ya mencionadas, las cuales pueden cooperar, mediante el rechazo mutuo, en la estabilidad coloidal se pueden mencionar, además, la hidrofilia o hidrofobia de la superficie y la biocompatibilidad. La hidrofilia y la hidrofobia de las nanopartículas son, por ejemplo, importantes cuando las partículas se deban dispersar en un medio determinado, por ejemplo en polímeros. La biocompatibilidad de las superficies permite el empleo de las nanopartículas en aplicaciones médicas.

10 En el caso del o de los dispersantes líquidos se trata preferiblemente de agua o mezclas que contienen agua y disolventes orgánicos, preferiblemente disolventes orgánicos solubles en agua. Sin embargo, son también imaginables otros disolventes, por ejemplo cuando el procedimiento se haya de llevar a cabo a temperaturas por debajo de 0°C o por encima de 100°C, o el producto obtenido se tenga que incorporar en matrices en las que sería perturbadora la presencia de agua. Por ejemplo, se pueden emplear disolventes polares-próticos tales como alcoholes y acetonas, disolventes polares-apróticos tales como *N,N*-dimetilformamida, (DMF) o disolventes no polares tales como CH₂Cl₂. Preferiblemente, las mezclas contienen en al menos un 50% en peso, preferiblemente en al menos un 60% en peso agua, de manera particularmente preferida en al menos un 70% en peso agua. De manera particularmente preferida, si en el caso del o de los agentes de dispersión líquidos se trata de agua o mezclas a base de agua con alcoholes, aldehídos y/o cetonas, de manera particularmente preferida se trata de agua o mezclas a base de agua con alcoholes monovalentes o polivalentes con hasta cuatro átomos de carbono tales como, p. ej., metanol, etanol, *n*-propanol, iso-propanol o etilenglicol, aldehídos con hasta cuatro átomos de carbono tales como, p. ej., formaldehído y/o cetonas con hasta cuatro átomos de carbono tales como, p. ej., acetona o metiletilcetona. Un agente de dispersión muy particularmente preferido es el agua.

Además, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de los soles de nanopartículas metálicas de acuerdo con la invención.

25 En este caso, se ha manifestado particularmente ventajoso un procedimiento en el que para la preparación de partículas metálicas a nanoescala se preparen primeramente partículas de óxidos de metales y/o hidróxidos de metales al menos en parte a nanoescala, las cuales son reducidas en una etapa subsiguiente. En este caso, en el marco de la presente invención tiene lugar, sin embargo, únicamente una reducción del óxido de plata y/o del hidróxido de plata y/o del óxido-hidróxido de plata en plata elemental. Los óxidos de metales del metal rutenio no se reducen o no se reducen por completo, preferiblemente no se reducen en un metal elemental.

Objeto de la presente invención es, según ello, un procedimiento para la preparación de un sol de nanopartículas metálicas de acuerdo con la invención, caracterizado porque

35 a) se añade conjuntamente una solución de sal de plata, una solución que contiene al menos una sal metálica elegida del grupo de las sales de rutenio y una solución con contenido en iones hidróxido con una concentración en iones hidróxido en el intervalo de $\geq 0,001$ mol/l a 2 mol/l,

b) a continuación, la solución obtenida de la etapa a) se hace reaccionar con un agente reductor,

en donde al menos una de las soluciones en la etapa a) contiene al menos un coadyuvante de dispersión, caracterizado porque las tres soluciones en la etapa a) se añaden conjuntamente al mismo tiempo.

40 Sorprendentemente, se encontró que con los soles de nanopartículas metálicas obtenidos el tiempo de sinterización, que es necesario para conseguir una conductividad suficiente, sólo se puede reducir cuando se añaden simultáneamente de forma conjunta en la etapa a) la solución de sal de plata, la solución que contiene al menos una sal metálica elegida del grupo de las sales de rutenio y la solución con contenido en iones hidróxido. Si la solución que contiene al menos una sal metálica elegida del grupo de las sales de rutenio se añade a la solución de sal de plata antes de añadir la solución con contenido en iones hidróxido, o si primeramente se mezcla la solución de sal de plata con la solución con contenido en iones hidróxido y sólo a continuación se añade a esta solución la solución que contiene al menos una sal metálica elegida del grupo de las sales de rutenio, esto conduce, en el caso de tiempos de sinterización iguales, a una conductividad claramente más baja que la que se puede alcanzar con los soles de nanopartículas metálicas, para cuya preparación se añaden conjuntamente de forma simultánea las tres soluciones.

50 La adición simultánea de las tres soluciones en la etapa a) puede tener lugar de acuerdo con la invención de manera que dos de las tres soluciones se añaden a la tercera solución, siendo irrelevante cual de las soluciones esté presente. La adición simultánea de las tres soluciones en la etapa a) puede tener lugar también de acuerdo con la invención de modo que las tres soluciones son conducidas conjuntamente, sin que se presente una de las tres soluciones.

55 Por lo tanto, objeto de la presente invención son, en particular, los soles de nanopartículas metálicas que se prepararon conforme al procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Sin estar ligados a una teoría determinada, se supone que en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención los cationes de metales presentes en la solución de sales metálicas reaccionan con los iones hidróxido de la solución con contenido en iones hidróxido y, con ello, precipitan de la solución en forma de óxidos de metales, hidróxidos de metales, óxidos-hidróxidos de metales mixtos y/o sus hidratos. Este comportamiento se puede denominar una precipitación heterogénea de partículas a nanoescala y a escala inferior a la micra.
- En la segunda etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución, que contiene las partículas de óxido/hidróxido de metales, se hace reaccionar con un agente reductor.
- 10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la precipitación heterogénea de las partículas a nanoescala y a escala inferior a la micra en la etapa a) se lleva a cabo en presencia de al menos un coadyuvante de dispersión, también denominado coloide protector. Como coadyuvantes de dispersión de este tipo entran en consideración, preferiblemente, los ya mencionados precedentemente para los soles de partículas metálicas de acuerdo con la invención.
- 15 Preferiblemente, en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se elige una relación molar entre la cantidad de sustancia de iones hidróxido y la cantidad de sustancia de cationes metálicos de $\geq 0,5:1$ a $\leq 10:1$, preferiblemente de $\geq 0,7:1$ a $\leq 5:1$, de manera particularmente preferida de $\geq 0,9:1$ a $\leq 2:1$.
- La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa a) del procedimiento puede encontrarse en un intervalo de $\geq 0^\circ\text{C}$ a $\leq 100^\circ\text{C}$, preferiblemente de $\geq 5^\circ\text{C}$ a $\leq 50^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferida de $\geq 10^\circ\text{C}$ a $\leq 30^\circ\text{C}$.
- 20 Preferiblemente, en la etapa b) de reducción se elige una relación equimolar o un exceso de los equivalentes del agente reductor en relación con los cationes de metales a reducir de $\geq 1:1$ a $\leq 100:1$, preferiblemente de $\geq 2:1$ a $\leq 25:1$, de manera particularmente preferida de $\geq 4:1$ a $\leq 5:1$.
- La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa b) del procedimiento puede encontrarse, por ejemplo, en un intervalo de $\geq 0^\circ\text{C}$ a $\leq 100^\circ\text{C}$, preferiblemente de $\geq 30^\circ\text{C}$ a $\leq 95^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferida de $\geq 55^\circ\text{C}$ a $\leq 90^\circ\text{C}$.
- 25 A la solución obtenida según la etapa a) pueden añadirse ácidos o bases para el ajuste de un valor del pH deseado. Es ventajoso, por ejemplo, mantener el valor del pH en el intervalo ácido. Con ello, se puede mejorar la monodispersidad de la distribución de partículas en la siguiente etapa b).
- 30 Preferiblemente, el coadyuvante de dispersión se presenta en al menos una de las tres soluciones a emplear (soluciones de eductos) para la etapa a) en una concentración de $\geq 0,1$ g/l a ≤ 100 g/l, preferiblemente de ≥ 1 g/l a ≤ 60 g/l, de manera particularmente preferida de $\geq 1,0$ g/l a ≤ 40 g/l. En el caso de que dos o las tres soluciones a emplear en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención comprendan el coadyuvante de dispersión, es posible que los coadyuvantes de dispersión sean diferentes y estén presentes en concentraciones distintas.
- 35 Mediante la elección de un intervalo de concentraciones de este tipo se garantiza, por una parte, que las partículas en el caso de la precipitación a partir de la solución sean cubiertas con coadyuvante de dispersión de tal manera que se conserven las propiedades deseadas tales como estabilidad y capacidad de redispersión. Por otra parte, se evita una envoltura excesiva de las partículas con el coadyuvante de dispersión. Un exceso innecesario de coadyuvante de dispersión podría reaccionar, además, de manera indeseada con el agente reductor. Además, una cantidad demasiado grande de coadyuvante de dispersión puede ser desventajosa para la estabilidad coloidal de las partículas y dificultar el tratamiento ulterior. Sin olvidar que permite la elección de elaborar y obtener líquidos con una viscosidad bien manipulable en la técnica del procedimiento.
- 40 En el caso de la solución de sal de plata se trata preferiblemente de una que contiene cationes plata y aniones elegidos del grupo nitrato, perclorato, fulminato, citrato, acetato, acetilacetato, tetrafluoroborato o tetrafenilborato. Particularmente preferidos son nitrato de plata, acetato de plata o citrato de plata. Muy particularmente preferido es nitrato de plata.
- 45 Preferiblemente, los iones plata se presentan en la solución de sal de plata en una concentración de $\geq 0,001$ mol/l a ≤ 2 mol/l, de manera particularmente preferida de $\geq 0,01$ mol/l a ≤ 1 mol/l, de manera muy particularmente preferida de $\geq 0,1$ mol/l a $\leq 0,5$ mol/l. Este intervalo de concentraciones es ventajoso, ya que en el caso de concentraciones bajas, el contenido en sólidos alcanzado del nanosol podría ser demasiado bajo y se podrían hacer necesarias etapas de tratamiento posterior costosas. En el caso de concentraciones elevadas, existe el riesgo de que la precipitación de las partículas de óxido/hidróxido discurra demasiado rápidamente, lo cual podría tener como consecuencia una morfología irregular de partículas. Además, las partículas continuarían agregándose debido a la elevada concentración.
- 50 En el caso de la solución que contiene al menos una sal de metal elegida del grupo de las sales de rutenio se trata preferiblemente de una que contiene un catión de un metal rutenio y al menos uno de los contraiones a los cationes de metales elegidos del grupo nitrato, cloruro, bromuro, sulfato, carbonato, acetato, acetilacetato,

tetrafluoroborato, tetrafenilborato o aniones alcóxido (aniones alcoholato) tales como, p. ej., etóxido. En el caso de la sal de metal se trata de al menos una sal de rutenio, de manera muy particularmente preferida de una elegida de cloruro de rutenio, acetato de rutenio, nitrato de rutenio, etóxido de rutenio o acetilacetato de rutenio.

5 Preferiblemente, los iones de metales en la solución de sal de metales se presentan en una concentración de 0,01 g/l a 1 g/l.

10 Preferiblemente, la solución con contenido en iones hidróxido se puede obtener a partir de la reacción de bases elegidas del grupo que comprende LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, NH₄OH, aminas alifáticas, aminas aromáticas, amidas de metales alcalinos y/o alcóxidos. Bases particularmente preferidas son NaOH y KOH. Bases de este tipo presentan la ventaja de que pueden obtenerse de forma económica y son fáciles de eliminar del procedimiento de acuerdo con la invención en el caso de un posterior tratamiento de las aguas residuales de las soluciones.

La concentraciones de los iones hidróxido en la solución con contenido en iones hidróxido se encuentra en un intervalo de $\geq 0,001$ mol/l a ≤ 2 mol/l, de manera particularmente preferida de $\geq 0,01$ mol/l a ≤ 1 mol/l, de manera muy particularmente preferida de $\geq 0,1$ mol/l a $\leq 0,5$ mol/l.

15 Preferiblemente, el agente reductor se elige del grupo que comprende polialcoholes, aminofenoles, aminoalcoholes, aldehídos, azúcares, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, así como sus sales, tioureas, hidroxiacetona, citrato de hierro y amonio, trietanolamina, hidroquinona, ditionita tal como, p. ej., ditionita sódica, ácido hidroximetanosulfínico, disulfitos tales como, p. ej., disulfito sódico, ácido formamidinsulfínico, ácido sulfuroso, hidrazina, hidroxilamina, etilendiamina, tetrametiletilendiamina, sulfato de hidroxilamina, hidruros de boro tal como, p. 20 ej., borohidruro sódico, formaldehído, alcoholes tales como, p. ej., etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec.*-butanol, etilenglicol, diacetato de etilenglicol, glicerol y/o dimetilaminoetanol. Un agente reductor particularmente preferido es formaldehído.

25 Eventualmente, a las soluciones de aducto, por las que se entiende también la solución del agente reductor en la etapa b) o la solución obtenida según la etapa a), se las puede añadir todavía otras sustancias tales como aditivos de bajo peso molecular, sales, iones extraños, tensioactivos y formadores de complejos. Además, las soluciones de educto pueden desgasificarse antes de la reacción con el fin de separar, por ejemplo, oxígeno y CO₂. Asimismo, es posible manipular las soluciones de educto bajo gas protector y/o en la oscuridad.

30 Para la separación de sustancias acompañantes y/o sales disueltas en la dispersión del producto, es decir, en la dispersión de partículas metálicas, y para la concentración de la dispersión, pueden emplearse los procedimientos habituales de la separación mecánica de líquidos (por ejemplo, filtración en el filtro de presión o en el campo centrífugo, sedimentación en el campo gravitatorio o centrífugo), la extracción, la técnica de membrana (diálisis) y la destilación.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en forma de un procedimiento discontinuo o en forma de un procedimiento continuo. Es también posible una combinación a base de las dos variantes de procedimiento.

Además, es posible que la dispersión de producto se concentre mediante procedimientos estándares (ultrafiltración, centrifugación, sedimentación - eventualmente después de la adición de coadyuvantes de floculación o un mal disolvente - diálisis y concentración por evaporación) y eventualmente se lave.

40 Mediante una etapa de lavado o mediante la adición de aditivos pueden continuar optimizándose eventualmente la estabilidad coloide-química y las propiedades técnicas de aplicación de la dispersión de producto.

45 En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, al menos una, de manera particularmente preferida las dos etapas a) y b) se pueden llevar a cabo en un microrreactor. "Microrreactor" en el marco de la presente invención designa en este caso reactores miniaturizados, preferiblemente que funcionan de manera continua, que entre otros se conocen bajo la denominados "microrreactor", "minirreactor", "micromezclador" o "minimezclador". Ejemplos son mezcladores T e Y, así como los micromezcladores de las más diversas razones sociales (p. ej., Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Siemens AG, CPC Cellular Process Chemistry Systems GmbH).

50 Los microrreactores son ventajosos dado que en el caso de la producción continua de micropartículas y nanopartículas a través de procedimientos de precipitación químicos en húmedo y heterogéneos se requiere el empleo de unidades mezcladoras. Como unidades mezcladoras pueden emplearse los microrreactores arriba mencionados, así como toberas de dispersión o bien reactores de toberas. Ejemplos de reactores de toberas son el reactor MicroJet (Synthesechemie GmbH) y el dispersador de chorro (Bayer Technology Services GmbH). Frente a los procedimientos discontinuos, los procedimientos que trabajan de forma continua tienen la ventaja de que se simplifica el aumento de escala desde una escala de laboratorio a una escala de producción mediante el principio 55 del "aumento de numeración" en lugar del principio del "aumento de escala".

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que en virtud de las propiedades de producto bien controlables es posible una realización en un microrreactor, sin que éste se obture en un funcionamiento continuo.

5 Se prefiere llevar a cabo el procedimiento de precipitación heterogéneo para la preparación de las partículas de óxidos/hidróxidos de metales como microprocedimiento en un sistema capilar que comprende un primer elemento de detención, un segundo elemento de detención, un microrreactor, un tercer elemento de detención, así como una válvula de presión. De manera particularmente preferida, en este caso las soluciones de educto, es decir, la solución de sales de plata, la solución de sales de metales y la solución con contenido en iones hidróxido se bombean a través de bombas o bombas de alta presión tales como, por ejemplo, bombas de HPLC, con un caudal constante a través de la instalación o bien del sistema capilar. A través de la válvula de presión detrás un refrigerador, el líquido se alivia de presión y se recoge a través de un capilar de salida en un recipiente de producto.

10 El microrreactor es convenientemente un mezclador con un tiempo de mezclado de $\geq 0,01$ s a ≤ 10 s, preferiblemente de $\geq 0,05$ s a ≤ 5 s, de manera particularmente preferida de $\geq 0,1$ s a $\leq 0,5$ s.

Como elementos de detención son adecuados capilares con un diámetro de $\geq 0,05$ mm a ≤ 20 mm, preferiblemente de $\geq 0,1$ mm a ≤ 10 mm, de manera particularmente preferida de $\geq 0,5$ mm a ≤ 5 mm.

15 La longitud de los elementos de detención oscila convenientemente entre $\geq 0,05$ m y ≤ 10 m, preferiblemente entre $\geq 0,81$ m y ≤ 5 m, de manera particularmente preferida entre $\geq 0,1$ m y $\leq 0,5$ m.

La temperatura de la mezcla de reacción en el sistema se encuentra convenientemente entre $\geq 0^\circ\text{C}$ y $\leq 100^\circ\text{C}$, preferiblemente entre $\geq 5^\circ\text{C}$ y $\leq 50^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferida entre $\geq 3^\circ\text{C}$ y $\leq 30^\circ\text{C}$.

20 Los caudales de las corrientes de educto por unidad de microrreactor oscilan convenientemente entre $\geq 0,05$ ml/min y ≤ 5000 ml/min, preferiblemente entre $\geq 0,1$ ml/min y ≤ 250 ml/min, de manera particularmente preferida entre ≥ 1 ml/min y ≤ 100 ml/min.

25 Los soles de partículas metálicas de acuerdo con la invención, así como los soles de partículas metálicas preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención se adecuan, en virtud del tiempo de sinterización reducido con respecto a soles de partículas de plata conocidos para conseguir conductividades equiparables, en particular para la producción de tintas de impresión conductoras para la producción de revestimientos conductores o bien estructuras conductoras, así como para la producción de revestimientos conductores o bien estructuras conductoras de este tipo.

30 Por lo tanto, objeto de la invención es, además, el uso de los soles de partículas metálicas de acuerdo con la invención para la producción de tintas de impresión conductoras, preferiblemente aquellas para procesos de impresión por chorro de tinta y de serigrafía, revestimientos conductores, preferiblemente revestimientos transparentes conductores, microestructuras conductoras y/o capas funcionales. Los soles de partículas metálicas de acuerdo con la invención se adecuan, además, para la producción de catalizadores, demás materiales de revestimiento, productos metalúrgicos, productos electrónicos, materiales electrocerámicos, materiales ópticos, biomarcadores, materiales para el marcaje infalsificable, materiales compuestos sintéticos, materiales antimicrobianos y/o formulaciones de sustancias activas.

35 La invención se explica con mayor detalle en lo que sigue con ayuda de ejemplos, pero sin limitarla con ello a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

40 a) Preparación de un sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ en un procedimiento discontinuo

Se emplearon una solución 54 milimolar de nitrato de plata (9,17 g/l de AgNO_3) como solución de educto 1 y una solución 54 milimolar de NaOH (2,14 g/l) con una concentración de coadyuvante de dispersión de 10 g/l como solución de educto 2, así como una solución 0,12 molar de RuCl_3 en etanol como solución de educto 3. Como disolvente se empleó agua desmineralizada (preparada con Milli-Qplus, QPAK[®]2, Millipore Corporation). Como coadyuvante de dispersión se empleó Disperbyk[®] 190 (Byk GmbH). En una copa de vidrio se dispusieron a temperatura ambiente 250 ml de la solución de educto 1. Bajo agitación continua se añadieron dosificadamente 250 ml de la solución de educto 2, así como 1 ml de la solución de educto 3 a lo largo de un tiempo de 10 s uniformemente a la solución de reacción. La relación equivalente de rutenio a plata en la mezcla de educto ascendió, por consiguiente, a 9:1000 (0,9% en peso de rutenio referido al contenido de plata). La tanda se continuó agitando después todavía durante 10 min. Se obtuvo un sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ coloide-químicamente estable de color gris-negro.

b) Reducción con formaldehído en un procedimiento discontinuo

500 ml del sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ preparado en el Ejemplo 1a se mezclaron bajo agitación continua a temperatura ambiente con 25 ml de una solución acuosa 2,33 molar de formaldehído (70 g/l), se almacenaron durante 30 min a 60°C y se enfriaron. Se obtuvo un sol coloide-químicamente estable con nanopartículas de plata metálicas, dopadas con óxido de rutenio. A continuación, las partículas se aislaron mediante centrifugación (60 min a 30000 rpm, Avanti J 30i, Rotor JA 30:50; Beckman Coulter GmbH) y mediante la incorporación de ultrasonidos (sonificador digital de Branson) se redispersaron en agua desmineralizada. Se obtuvo un sol de partículas metálicas coloide-químicamente estable con un contenido en sólidos de 10% en peso.

El examen del tamaño de partículas mediante dispersión dinámica de la luz proporcionó nanopartículas cristalinas con un diámetro hidrodinámico efectivo de 128 nm. Para la medición mediante dispersión dinámica de la luz se utilizó un analizador del potencial zeta ZetaPlus de la razón social Brookhaven Instrument Corporation.

De esta dispersión se aplicó una línea de 2 mm de anchura sobre una película de policarbonato (Bayer MaterialScience AG, Makrolon® DE1-1) y se secó durante 10 minutos en una estufa a 140°C y a la presión ambiente (1013 hPa) y se sinterizó.

La conductividad ascendió después de 10 min a 3000 S/m, después de 60 min a $4,4 \cdot 10^6$ S/m.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):a) Preparación de un sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ en un procedimiento discontinuo

Se emplearon una solución 54 milimolar de nitrato de plata (9,17 g/l de AgNO_3) como solución de educto 1 y una solución 54 milimolar de NaOH (2,14 g/l) con una concentración de coadyuvante de dispersión de 10 g/l como solución de educto 2, así como una solución 0,12 molar de RuCl_3 en etanol como solución de educto 3. Como disolvente se empleó agua desmineralizada (preparada con Milli-Qplus, QPAK®2, Millipore Corporation). Como coadyuvante de dispersión se empleó Disperbyk® 190. En una copa de vidrio se dispusieron a temperatura ambiente 250 ml de la solución de educto 1. Bajo agitación continua se añadieron dosificadamente 250 ml de la solución de educto 2, así como 2,0 ml de la solución de educto 3 a lo largo de un tiempo de 10 s uniformemente a la solución de reacción. La relación equivalente de rutenio a plata en la mezcla de educto ascendió, por consiguiente, a 18:1000 (1,8% en peso de rutenio referido al contenido de plata). La tanda se continuó agitando después todavía durante 10 min. Se obtuvo un sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ coloide-químicamente estable de color gris-negro.

b) Reducción con formaldehído en un procedimiento discontinuo

500 ml del sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ preparado en el Ejemplo 2a) se mezclaron bajo agitación continua a temperatura ambiente con 25 ml de una solución acuosa 2,33 molar de formaldehído (70 g/l), se almacenaron durante 30 min a 60°C y se enfriaron. Se obtuvo un sol coloide-químicamente estable con nanopartículas de plata metálicas, dopadas con óxido de rutenio. A continuación, las partículas se aislaron mediante centrifugación (60 min a 30000 rpm, Avanti J 30i, Rotor JA 30:50; Beckman Coulter GmbH) y mediante la incorporación de ultrasonidos (sonificador digital de Branson) se redispersaron en agua desmineralizada. Se obtuvo un sol de partículas metálicas coloide-químicamente estable con un contenido en sólidos de 10% en peso.

A partir de esta dispersión se aplicó de la misma manera que se describió en el Ejemplo 1b) un revestimiento superficial sobre una película de policarbonato. La conductividad, determinada análogamente al Ejemplo 1b), ascendió después de 60 min a $4,4 \cdot 10^6$ S/m.

Ejemplo comparativo 3: Nanosol de plata exento de rutenio

Con fines comparativos se preparó una dispersión con nanopartículas de plata estéricamente estabilizadas. Para ello, una solución de nitrato de plata 0,054 molar se mezcló con una mezcla a base de una lejía de sosa 0,054 molar y el coadyuvante de dispersión Disperbyk® 190 (1 g/l) en una relación en volumen de 1:1 y se agitó durante 10 min. A esta mezcla de reacción se añadió, bajo agitación, una solución acuosa 4,6 molar de formaldehído, de modo que la relación de Ag^+ a agente reductor ascendía a 1:10. Esta mezcla se calentó a 60°C, se mantuvo durante 30 min a esta temperatura y a continuación se enfrió. Las partículas se separaron en una primera etapa mediante diafiltración de los eductos que no habían reaccionado y, a continuación, se concentró el sol. Para ello, se utilizó una membrana con 30000 Dalton. Se formó un sol coloide estable con un contenido en sólidos de hasta 20% en peso (partículas de plata y coadyuvante de dispersión). La proporción de Disperbyk® 190 ascendió, de acuerdo con el análisis elemental tras la filtración en membrana, a 6% en peso referido al contenido de plata. A partir de esta dispersión se aplicó, de la misma manera a la descrita en el Ejemplo 1b), un revestimiento superficial sobre una película de policarbonato. La conductividad específica determinada análogamente al Ejemplo 1b) pudo determinarse sólo después de una hora de tiempo de secado y sinterización a 140°C y la presión ambiente (1013 hPa). La conductividad específica ascendió al cabo de esta hora de tiempo de secado y sinterización a aproximadamente 1S/m.

Ejemplo comparativo 4: Nanosol de plata dotado con rutenio no de acuerdo con la invencióna) Preparación de un sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ en un procedimiento discontinuo

5 Se emplearon una solución 54 milimolar de nitrato de plata (9,17 g/l de AgNO_3) como solución de educto 1 y una solución de educto 2, así como una solución 0,12 molar de RuCl_3 como solución de educto 3. Como disolvente se empleó agua desmineralizada (preparada con Milli-Qplus, QPAK[®]2, Millipore Corporation). Como coadyuvante de dispersión se empleó Disperbyk[®] 190. En una copa de vidrio se dispusieron a temperatura ambiente 250 ml de la solución de educto 1. Bajo agitación continua se añadieron dosificadamente 250 ml de la solución de educto 2, así como 0,1 ml de la solución de educto 3 a lo largo de un tiempo de 10 s uniformemente a la solución de reacción. La relación en masa equivalente de rutenio a plata en la mezcla de educto ascendió, por consiguiente, a 9:10000 (0,09% en peso de rutenio referido al contenido de plata). La tanda se continuó agitando después todavía durante 10 min. Se obtuvo un sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ coloide-químicamente estable de color gris-negro.

b) Reducción con formaldehído en un procedimiento discontinuo

15 500 ml del sol de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ preparado en el Ejemplo 4a) se mezclaron bajo agitación continua a temperatura ambiente con 25 ml de una solución acuosa 2,33 molar de formaldehído (70 g/l), se almacenaron durante 30 min a 60°C y se enfriaron. Se obtuvo un sol coloide-químicamente estable con nanopartículas de plata metálicas, dopadas con óxido de rutenio. A continuación, las partículas se aislaron mediante centrifugación (60 min a 30000 rpm, Avanti J 30i, Rotor JA 30:50; Beckman Coulter GmbH) y mediante la incorporación de ultrasonidos (sonificador digital de Branson) se redispersaron en agua desmineralizada. Se obtuvo un sol de partículas metálicas coloide-químicamente estable con un contenido en sólidos de 10% en peso.

20 A partir de esta dispersión se aplicó de la misma manera que se describió en el Ejemplo 1b) un revestimiento superficial sobre una película de policarbonato. Análogamente al Ejemplo 3), tampoco después de una hora de tiempo de secado y de sinterización a 140°C y a la presión ambiente (1013 hPa) pudo detectarse conductividad específica alguna.

25

REIVINDICACIONES

1. Sol de nanopartículas metálicas con un contenido en partículas metálicas de ≥ 1 g/l, que contiene
- nanopartículas de plata
 - al menos un coadyuvante de dispersión y
- 5 - al menos un agente de dispersión líquido,
- caracterizado por que el sol de nanopartículas metálicas contiene 0,1 a 10% en peso de rutenio, referido al contenido en plata del sol de nanopartículas metálicas, en forma del metal y/o de al menos un compuesto metálico, estando presente el rutenio en al menos un 90% en peso en forma de dióxido de rutenio.
- 10 2. Sol de nanopartículas metálicas según la reivindicación 1, caracterizado por que el rutenio está presente en al menos un 95% en peso en forma de dióxido de rutenio.
3. Sol de nanopartículas metálicas según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el rutenio está presente en al menos un 99% en peso en forma de dióxido de rutenio.
- 15 4. Sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso del agente de dispersión líquido se trata de agua o de una mezcla que contiene al menos 50% en peso de agua.
5. Sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el caso del coadyuvante de dispersión se trata de un coadyuvante de dispersión polimérico, preferiblemente de uno con un M_w medio ponderal de 100 g/mol a 1000000 g/mol.
- 20 6. Sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el caso del coadyuvante de dispersión se trata de al menos uno elegido del grupo que comprende alcoxilatos, alquilolamidas, ésteres, aminóxidos, alquilpoliglucósidos, alquilfenoles, arilalquilfenoles, homopolímeros solubles en agua, copolímeros estadísticos, copolímeros de bloques, polímeros de injerto, poli(óxidos de etileno), poli(alcoholes vinílicos), copolímeros a base de poli(alcoholes vinílicos) y poli(acetatos de vinilo), polivinilpirrolidonas, celulosa, almidón, gelatina, derivados de gelatina, polímeros de aminoácidos, polilisina, ácido poliaspártico, poli(acrilatos, polietilensulfonatos, poliestirenosulfonatos, polimetacrilatos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, naftalensulfonatos, ligninsulfonatos, productos de copolimerización de monómeros acrílicos, polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, poli(2-vinilpirridinas) y/o cloruro de polidialildimetilamonio.
- 25 7. Sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el sol de nanopartículas metálicas contiene 0,1 a 5% en peso de rutenio, referido al contenido en plata, en forma del metal o de al menos un compuesto metálico.
- 30 8. Procedimiento para la preparación de un sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque
- a) se añade conjuntamente una solución de sal de plata, una solución que contiene al menos una sal metálica elegida del grupo de las sales de rutenio y una solución con contenido en iones hidróxido con una concentración en iones hidróxido en el intervalo de $\geq 0,001$ mol/l a 2 mol/l,
- 35 b) a continuación, la solución obtenida de la etapa a) se hace reaccionar con un agente reductor,
- en donde al menos una de las soluciones en la etapa a) contiene al menos un coadyuvante de dispersión, caracterizado por que las tres soluciones en la etapa a) se añaden conjuntamente al mismo tiempo.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que en el caso de la solución de sal de plata se trata de una que contiene cationes plata y aniones elegidos del grupo nitrato, perclorato, fulminato, citrato, acetato, acetilacetato, tetrafluoroborato o tetrafenilborato.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que la solución con contenido en iones hidróxido se puede obtener a partir de la reacción de bases elegidas del grupo que comprende LiOH, NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, NH_4OH , aminas alifáticas, aminas aromáticas, amidas de metales alcalinos y/o alcóxidos.
- 45 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que el agente reductor se elige del grupo que comprende polialcoholes, aminofenoles, aminoalcoholes, aldehídos, azúcares, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, así como sus sales, trietanolamina, hidroquinona, ditionita sódica, ácido hidroximetanosulfónico, disulfito sódico, ácido formamidinsulfónico, ácido sulfuroso, hidrazina, hidroxilamina, etilendiamina, tetrametiletildiamina, sulfato de hidroxilamina, borohidruro sódico, formaldehído, alcoholes, etanol,

n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol, etilenglicol, diacetato de etilenglicol, glicerol y/o dimetilaminoetanol.

5 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que en el caso de la sal de metal se trata de al menos una sal de rutenio, elegida de cloruro de rutenio, acetato de rutenio, nitrato de rutenio, etóxido de rutenio, acetilacetonato de rutenio.

13. Uso de un sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de tintas de impresión conductoras.

14. Uso de un sol de nanopartículas metálicas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de revestimientos conductores o estructuras conductoras.