

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 126**

51 Int. Cl.:

C23C 18/14 (2006.01)

C23C 18/04 (2006.01)

C23C 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014 PCT/EP2014/076522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15090991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14806299 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3084039**

54 Título: **Procedimiento para la producción de recubrimientos metálicos estructurados**

30 Prioridad:

19.12.2013 DE 102013114572

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

29.01.2020

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**DE OLIVEIRA, PETER WILLIAM;
DÖRR, TOBIAS y
MOH, KARSTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 739 126 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de recubrimientos metálicos estructurados

Campo de invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de recubrimientos metálicos estructurados, que son preferiblemente transparentes.

Estado de la técnica

10 Los recubrimientos conductores estructurados juegan un papel importante en muchas aplicaciones. Especialmente para pantallas táctiles u OLEDs se necesitan estos recubrimientos conductores estructurados. Los recubrimientos también son preferiblemente transparentes.

Un problema consiste en que los sustratos de las aplicaciones antes mencionadas se componen en su mayoría de plástico. Estos plásticos no sólo son aislantes, sino que también requieren bajas temperaturas en el tratamiento de sus superficies.

15 Sobre todo los recubrimientos transparentes requieren estructuras especialmente finas. Las mismas apenas se pueden obtener por medio de procedimientos de impresión. El recubrimiento de superficies más grandes también resulta problemático.

20 Por el documento WO 2012/084849 A2 se conocen emulsiones con nanopartículas de plata, que forman estructuras conductoras en superficies. Las nanopartículas de plata forman las estructuras conductoras después de un procedimiento de sinterización. El inconveniente radica en que la conductividad es muy difícil de controlar y en que la producción de las estructuras requiere un procedimiento de sinterización a temperaturas elevadas.

El documento US 2011/003141 A1 revela la producción de rejillas conductoras mediante la aplicación de partículas metálicas y la posterior precipitación de metales.

El documento EP 1 553 212 A1 revela la formación de líneas en una superficie por exposición a una emulsión de halogenuro de plata.

25 El documento US 2011/143051 A1 describe una tinta conductora que puede producir una fina película conductora de nanopartículas metálicas por reducción química.

El documento US 2006/122297 A1 revela una dispersión de pigmentos fotocatalíticos y sales metálicas mediante cuya exposición se produce una capa metálica.

Objetivo

30 El objetivo de la invención es el de proporcionar un procedimiento de recubrimiento de superficies con recubrimientos conductivos que se pueda llevar a cabo a bajas temperaturas y que también permita un buen control sobre las estructuras.

Solución

35 Esta tarea es resuelta por medio de las invenciones con las características de la reivindicación independiente. Otras formas de realización perfeccionadas de las invenciones se caracterizan en las reivindicaciones dependientes. Las invenciones comprenden también todas las combinaciones mencionadas de reivindicaciones dependientes.

La tarea se resuelve mediante un procedimiento para la producción de recubrimientos metálicos estructurados que comprende los siguientes pasos:

40 a) aplicación de una composición de iniciador que comprenda al menos una sustancia activa a un sustrato, siendo la composición una emulsión y consistiendo la sustancia activa en partículas a nanoescala (1) de ZnO o TiO₂;

b) aplicación al sustrato de una composición precursora que incluya al menos un compuesto precursor para una capa metálica;

c) precipitación de una capa metálica a partir del compuesto precursor por la sustancia activa de la composición del iniciador mediante activación fotoquímica,

45 realizándose entre el paso a) y el paso b) un secado, lo que da lugar a una concentración de nanopartículas en las interfaces de fase de la emulsión en la superficie.

A continuación se describen con más detalle los distintos pasos del procedimiento. El procedimiento a describir también puede incluir otros pasos que no se mencionan.

50 El sustrato a recubrir con la composición de iniciador puede ser cualquier material adecuado para este propósito. Como ejemplos de materiales adecuados se pueden indicar metales o aleaciones metálicas, vidrio, cerámica, incluidas cerámicas de óxido, cerámicas de vidrio o plásticos, papel y otros materiales celulósicos. Lógicamente también se pueden utilizar sustratos con una capa superficial de los materiales mencionados anteriormente. En el

caso de la capa superficial se puede tratar, por ejemplo, de una metalización, un recubrimiento de esmalte, una capa de vidrio o cerámica o de un barniz.

Ejemplos de metales o aleaciones metálicas son acero, incluyendo acero inoxidable, cromo, cobre, titanio, estaño, zinc, latón y aluminio. Ejemplos de vidrio son vidrio de sosa y cal, vidrio al borosilicato, cristal de plomo y vidrio de sílice. También se puede tratar de vidrio plano, vidrio hueco, como el vidrio de un recipiente, o de vidrio para equipos de laboratorio. En el caso de la cerámica se trata, por ejemplo, de una cerámica basada en los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o MgO o de los correspondientes óxidos mixtos. Como ejemplos del plástico, que, como el metal, puede estar disponible en forma de lámina, se indican polietileno (PE), p. ej. HDPE o LDPE, polipropileno, poliisobutileno, poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno, polivinilbutiral, politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, poliácridatos, polimetacrilatos como polimetacrilato de metilo (PMMA), poliamida, politereftalato de etileno, policarbonato, celulosa regenerada, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa (TAC), butirato de acetato de celulosa o clorhidrato de caucho. Una superficie pintada puede estar formada por imprimaciones o barnices estándar. En una forma de realización preferida, los sustratos son películas, especialmente películas de tereftalato de polietileno o películas de poliimida.

Según la invención, al menos la composición de iniciador es una emulsión. La sustancia activa y, en su caso, el compuesto precursor se disponen preferiblemente en una de las fases, especialmente en las interfaces de fase. Esto se debe con frecuencia al hecho de que tanto la sustancia activa como el compuesto precursor muestran una distribución diferente dentro de las fases de la emulsión, por ejemplo, por ser hidrófobos o hidrófilos. Esto da lugar a que la estructuración de la emulsión se transfiere a la superficie cuando se aplica a una superficie. La emulsión se auto-organiza en la superficie. De esta manera se puede obtener una estructura reticular o a modo de panal.

En el caso de la emulsión se trata preferiblemente de una emulsión Pickering, es decir, de una emulsión que se estabiliza mediante la adición de partículas. En estas emulsiones, las partículas, especialmente las nanopartículas, se acumulan alrededor de la fase dispersa de la emulsión, estabilizando así la emulsión. El grado de estabilización depende, por un lado, del radio de las partículas, de la tensión interfacial, pero también de su humectabilidad. Una estabilización óptima de una emulsión de aceite/agua se consigue normalmente con un ángulo de contacto de 90°C . Por lo tanto, las partículas no deben ser demasiado hidrofóbicas o hidrofílicas.

Precisamente en el caso de emulsiones Pickering, la aplicación sobre una superficie conduce a una autoorganización de las partículas a lo largo de los límites de las fases. Como resultado se obtiene una estructura reticular o de panal que consiste en las nanopartículas presentes en la emulsión.

La emulsión también puede contener agentes de dispersión para la estabilización. Se puede tratar de una emulsión O/W o W/O. Se prefiere una emulsión O/W. La fase hidrófoba es la fase dispersa. En el caso de una emulsión Pickering, las nanopartículas contenidas en la emulsión estabilizan la fase dispersa de la emulsión.

Una emulsión utilizada consiste preferiblemente en una fase acuosa y otra aceitosa. Para la fase acuosa, se prefiere agua o mezclas que contengan agua y disolventes orgánicos, preferiblemente solubles en agua. En el caso de la fase acuosa se trata con especial preferencia de agua o mezclas de agua y alcoholes, aldehídos y/o cetonas, especialmente agua o mezclas de agua con alcoholes monohídricos o polihídricos que contengan hasta cuatro átomos de carbono, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o etilenglicol, aldehídos que contengan hasta cuatro átomos de carbono, como formaldehído, y/o cetonas que contengan hasta cuatro átomos de carbono, como acetona o metiletilcetona. Con especial preferencia, la fase acuosa consiste en agua.

La fase oleosa es preferiblemente al menos un disolvente orgánico que no es soluble en la fase acuosa. Se trata preferiblemente de hidrocarburos aromáticos o alifáticos con al menos 5 átomos de carbono, como éter de petróleo, hexano, heptano, tolueno, benceno, ciclopentano o ciclohexano, hidrocarburos aromáticos o alifáticos halogenados, como diclorometano, cloroformo, acetatos de alquilo, como acetato de butilo, cetonas como acetofenona o ciclohexano. También se pueden utilizar mezclas de disolventes.

Para las dos fases de la emulsión se prefieren disolventes con un punto de ebullición inferior a 150°C .

Para una emulsión, la proporción de la fase oleosa es preferiblemente de entre un 15 % y un 80 % en peso, referido a la composición total. Un contenido de $>50\%$ en peso suele dar lugar a una emulsión W/O, mientras que un contenido de $<50\%$ en peso da lugar a una emulsión O/W.

Se prefieren especialmente las emulsiones con un contenido de entre un 15 % y un 40 % en peso de la fase oleosa, referido a la composición total, preferiblemente de entre un 20 % y un 30 % en peso en el caso de una emulsión O/W y de entre un 60 % y un 80 % en peso el caso de una emulsión W/O.

Las emulsiones, al igual que las composiciones, pueden contener otros compuestos como polímeros, tampones o dispersantes, agentes filmógenos, etc.. Preferiblemente, las composiciones contienen estas sustancias auxiliares en una cantidad de no más del 10 %, en peso, especialmente de no más de 5 % en peso en relación con la composición total.

En una forma de realización preferida de la invención, la emulsión no contiene aditivos, en particular tensioactivos, ligantes, polímeros, tampones o dispersantes.

La composición de iniciador comprende, como iniciador, al menos una sustancia activa capaz de causar una precipitación de una capa metálica del compuesto precursor. Dependiendo de la activación de la precipitación, se puede tratar de diferentes compuestos. Por lo tanto, la precipitación puede ser causada por la irradiación.

5 Según la invención, la composición de iniciador comprende una sustancia inorgánica fotocatalíticamente activa como iniciador. Por principio activo fotocatalítico se entiende un compuesto que provoca la reducción de un ión metálico de un complejo metálico a un metal de forma directa y/o por activación oxidativa del complejo metálico o de otra sustancia se forma indirecta, sin que éste se descomponga. Los productos resultantes de la oxidación descomponen el complejo metálico y reducen el ión metálico del complejo. En el caso del material fotocatalítico se trata de ZnO o TiO₂, prefiriéndose TiO₂. Con especial preferencia, el TiO₂ está presente en forma de anatasa.

10 El TiO₂ también puede estar presente en forma de TiO₂ amorfo. Según la invención, se trata de partículas a nanoescala de TiO₂ o ZnO. Se puede tratar, por ejemplo, de partículas a nanoescala de TiO₂, que presentan un diámetro medio de menos de 200 nm, preferiblemente un diámetro medio de menos de 50 nm, especialmente de menos de 20 nm (determinado por TEM). Se prefieren especialmente partículas con un diámetro medio (determinado por TEM) de entre 1 a 100 nm, preferiblemente de entre 1 a 20 nm.

15 En una variante perfeccionada de la invención, el radio hidrodinámico de las partículas utilizadas (medido con DLS) es inferior a 300 nm, preferiblemente inferior a 200 nm, especialmente inferior a 150 nm. En una forma de realización especialmente preferida, el radio hidrodinámico de las partículas es inferior a 120 nm. Las partículas también pueden estar presentes como agregados con los radios hidrodinámicos mencionados. Las partículas pueden estar presentes como una distribución de partículas, presentando al menos el 90 % de las mismas radios hidrodinámicos dentro de los límites antes especificados.

En una forma de realización perfeccionada de la invención, las partículas presentan, independientemente de o en combinación con las especificaciones de tamaño anteriores, un valor d₅₀ de menos de 100 nm, medido por medio de la dispersión dinámica de la luz. Con preferencia, las partículas presentan un valor d₈₀ por debajo de 150 nm.

25 El radio hidrodinámico puede aumentar debido a la modificación de la superficie de las partículas. En una variante perfeccionada de la invención, se prefieren en el caso de partículas no modificadas, partículas con un valor d₅₀ de menos de 50 nm, preferiblemente con un valor d₈₀ de menos de 50 nm. En el caso de una modificación de la superficie, se prefieren las partículas con un valor d₅₀ por debajo de 100 nm, preferiblemente con un valor d₈₀ por debajo de 150 nm (todas medidas por dispersión dinámica de la luz).

30 Con preferencia, las partículas utilizadas son coloidalmente estables. En su caso, pero sin ser preferible, se pueden añadir estabilizadores.

Especialmente cuando se utiliza una composición de iniciador fotocatalíticamente activa, preferiblemente con partículas de TiO₂, es posible que se degrade cualquier componente orgánico presente en la superficie de las partículas bajo las condiciones de exposición. Si las partículas metálicas se aplican directamente, estos componentes orgánicos pueden alterar masivamente la conductividad. Estos aditivos influyen mucho menos en el procedimiento según la invención. Como consecuencia, la estructuración de la superficie se puede controlar con mucha más precisión.

Se prefieren en particular las partículas que se obtienen con una cantidad de agua subestequiométrica en condiciones hidrotermales, como las que se describen, por ejemplo, en el documento US 2009/0269510 A1. Estas partículas también se pueden producir dopadas.

40 Para ello, en el caso de las nanopartículas, se puede utilizar un compuesto metálico adecuado para el dopaje durante su producción, por ejemplo, un óxido, una sal o un compuesto complejo, por ejemplo, halogenuros, nitratos, sulfatos, carboxilatos (por ejemplo, acetatos) o acetilacetatos. El compuesto debe ser soluble en el disolvente utilizado para producir las nanopartículas. Cualquier metal es adecuado como metal, en particular un metal seleccionado de entre los grupos 5^o al 14^o de la Tabla Periódica de los Elementos y de los Lantánidos y Actínidos.

45 Los grupos se enumeran aquí de acuerdo con el nuevo sistema IUPAC tal y como se establece en la enciclopedia Römpp Chemie Lexikon, 9^a edición. El metal puede aparecer en el compuesto en cualquier fase precursora de oxidación adecuado.

50 Como ejemplos de metales adecuados para el compuesto metálico se indican W, Mo, Zn, Cu, Ag, Au, Sn, In, Fe, Co, Ni, Mn, Ru, V, Nb, Ir, Rh, Os, Pd y Pt. Se emplean con preferencia los compuestos metálicos de W(VI), Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Au(III), Sn(IV), In(III), Fe(III), Co(II), V(V) y Pt(IV). En particular, se obtienen excelentes resultados con W(VI), Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Sn(IV), In(III) y Fe(III). Ejemplos concretos de compuestos metálicos preferidos son WO₃, MoO₃, FeCl₃, acetato de plata, cloruro de zinc, cloruro de cobre(II), óxido de indio(III) y acetato de estaño(IV).

55 La relación cuantitativa entre el compuesto metálico y el compuesto de titanio o zinc también depende del metal utilizado y de su estado de oxidación. En general se emplean, por ejemplo, relaciones cuantitativas con las que se obtenga una proporción molar de metal del compuesto de metal respecto al titanio/zinc del compuesto de titanio o zinc (Me/Ti(Zn)) de 0,0005:1 a 0,2:1, preferiblemente 0,001:1 a 0,1:1 y con especial preferencia de 0,005:1 a 0,1:1.

El dopaje de las nanopartículas se describe en el documento US 2009/0269510 A1, cuyo contenido se convierte aquí en objeto de la descripción. Esencialmente, también en este caso se añade durante la producción el compuesto metálico antes mencionado.

Las nanopartículas utilizadas según la invención también se pueden modificar en la superficie, por ejemplo para proporcionarles compatibilidad de composición y también para influir en su distribución dentro de una emulsión o en sus propiedades para estabilizar una emulsión. Se puede influir, por ejemplo, en el ángulo de contacto y, por lo tanto, en su capacidad de estabilizar la emulsión

- 5 De esta manera, las nanopartículas se pueden modificar en la superficie con funciones hidrófobas, hidrofílicas, oleofóbicas u oleofílicas. Para lograr propiedades hidrófobas y/u oleofóbicas, por ejemplo, se pueden introducir grupos funcionales que comprendan cadenas de hidrocarburos fluorados.

Estos grupos funcionales se pueden obtener por transformación de las nanopartículas con un modificador de superficie. En el caso de la modificación de la superficie de las partículas a nanoescala se trata de un procedimiento conocido, que la solicitante ha descrito, por ejemplo, en los documentos WO 93/21127 (DE 4212633) o WO 96/31572. En principio, las nanopartículas modificadas en su superficie se pueden producir de dos maneras diferentes: en primer lugar, modificando la superficie de las partículas a nanoescala ya producidas y, en segundo lugar, produciendo estas partículas utilizando agentes modificadores de superficie.

10 La modificación de la superficie de nanopartículas acabadas se puede llevar a cabo de manera sencilla mezclando las partículas con el modificador de superficie. La transformación se produce, en su caso, en un disolvente y, si fuera necesario, mediante la aportación de energía mecánica o térmica y/o la adición de un catalizador.

Como modificadores de superficie resultan adecuados los compuestos que, por una parte, disponen de uno o más grupos que pueden reaccionar o interactuar con grupos reactivos (como los grupos OH) presentes en la superficie de las nanopartículas. Los modificadores de superficie pueden formar, por ejemplo, enlaces covalentes, coordinativos (formación compleja) e iónicos (en forma de sal) con la superficie de las nanopartículas, mientras que entre las interacciones puras se pueden citar interacciones dipolo-dipolo, enlaces de puente de hidrógeno e interacciones van der Waals. Se prefiere la formación de enlaces covalentes, enlaces iónicos o complejos, con especial preferencia por enlaces iónicos o complejos.

Los modificadores de presentan normalmente un peso molecular relativamente bajo. Por ejemplo, el peso molecular puede ser inferior a 1.500, especialmente por debajo de 1.000 y preferiblemente por debajo de 700 y sobre todo por debajo de 500, pero también es posible un peso molecular más alto, por ejemplo hasta 2.000 y más.

Para la modificación de la superficie de las nanopartículas se utilizan ácidos inorgánicos y orgánicos, bases, agentes quelantes, agentes complejantes, tales como β -dicetonas, proteínas que pueden presentar estructuras complejas, aminoácidos o silanos. En una forma de realización preferida, el modificador de superficie puede ser un agente complejante que produce la modificación por complejación en la superficie de las partículas. Como ejemplos concretos de modificadores de superficies se consideran ácidos mono y policarboxílicos saturados o insaturados, anhídridos ácidos correspondientes, cloruros ácidos, ésteres y amidas ácidas, aminoácidos, proteínas, iminas, nitrilos, isonitrilos, compuestos epoxídicos, mono- y las poliaminas, compuestos de β -dicarbonilo, tales como β -dicetones, oximas, alcoholes, halogenuros alquiloides, compuestos metálicos o semicompuestos, que dispongan de un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos superficiales de las partículas, por ejemplo silanos que tengan grupos hidrolizables con al menos un grupo no hidrolizable. En los documentos WO 93/21127 y WO 96/31572 antes mencionados se indican compuestos especiales para modificadores de superficies.

Como modificadores de superficies especialmente preferidos se consideran ácidos carboxílicos saturados o insaturados, compuestos de β -dicarbonilo, aminas, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos o silanos.

40 Como se ha descrito, el grupo de funciones tiene, en una forma de realización preferida, al menos un grupo funcional. A estos efectos se utilizan modificadores de superficie que, además de un grupo funcional para la unión a la superficie de las partículas, comprenden al menos otro grupo funcional.

Como ejemplos de otro grupo funcional para el grupo funcional se indican hidroxí, epóxido, tiol, amino, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido fosfónico, grupos de aminas cuaternarias o carbonilo. En un sentido más amplio, también se pueden incluir los grupos de hidrocarburos fluorados. Por consiguiente, se emplean modificadores de superficie bifuncionales, trifuncionales o superiores, prefiriéndose ácidos carbónicos, compuestos de β -dicarbonilo, aminas, ácidos fosfónicos, ácidos, sulfónicos o silanos con al menos un grupo adicional seleccionado de entre los grupos funcionales arriba mencionados, como ácidos hidroxycarbónicos, aminoácidos, ácidos aminosulfónicos, ácidos aminofosfónicos, compuestos de β -dicarbonilo funcionalizados.

50 Por medio de la modificación de la superficie también se pueden introducir grupos que favorecen la precipitación de metales. Se puede tratar, por ejemplo, de grupos reductores como los grupos de aldehídos.

A continuación se presentan ejemplos de compuestos preferidos utilizados para la modificación de superficies:

como ejemplos de ácidos carboxílicos que contienen preferiblemente de 1 a 24 átomos de carbono se consideran ácidos monocarboxílicos saturados (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido capríco, ácido esteárico, ácido fenilacético, ácido benzoico), ácidos policarboxílicos saturados con 2 o más grupos carboxílicos (por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido sulfúrico), ácido oxálico, ácido malónico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido ftálico), ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido oleico), ácidos α -hidroxycarboxílicos o ácidos α -cetocarboxílicos (por ejemplo, ácido sulfúrico), ácido glicólico, ácido

5 láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido 2-dihidroxi-butírico, ácido 2,3-dihidroxi-propanoico, ácido 2-hidroxi-pentanoico, ácido 2-hidroxi-hexanoico, ácido 2-hidroxi-heptanoico, ácido 2-hidroxi-octanoico, ácido 2-hidroxi-decanoico, ácido 2-hidroxi-dodecanoico, ácido 2-hidroxi-tetradecanoico, ácido 2-hidroxi-hexadecanoico, ácido 2-hidroxi-octadecanoico, ácido mandélico, ácido 4-hidroxi-mandélico, ácido málico, ácido eritárico, ácido tartárico, ácido glucárico, ácido galactárico, ácido manárico, ácido gular, ácido 2-hidroxi-2-metilsuccínico, ácido glucónico, ácido pirúvico, ácido glucurónico y ácido galacturónico), ácidos β -hidroxycarboxílicos (por ejemplo ácido salicílico, ácido acetilsalicílico), y derivados de los ácidos carboxílicos, tales como anhídridos, ésteres (preferiblemente ésteres de alquilo C₁-C₄, por ejemplo, metacrilato de metilo) y amidas.

10 Como ejemplos de compuestos de β -dicarbonilo, que contienen preferiblemente de 4 a 12, más especialmente de 5 a 8, átomos de carbono se indican acetilacetona, 2,4-hexanediona, 3,5-heptanediona, ácido acetoacético y ésteres de alquilo del ácido acetoacético C₁-C₄; y compuestos de dicarbonilo funcionalizados tales como hexafluoroacetilacetona y acetoacetamida.

15 Otros ejemplos pueden ser mono- y poliaminas, en particular las de la fórmula general R_{3-n}NH_n, siendo n = 0, 1 o 2 y representando los remanentes R, independientemente los unos de los otros, grupos alquilo que tienen de 1 a 12, en particular de 1 a 8 y con especial preferencia de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, n- e i-propilo, butilo o hexilo) y poliaminas de etileno (por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, etc.); ácidos sulfónicos, como ácido 2-aminoetanosulfónico y ácido 3-aminobencenosulfónico, ácidos fosfónicos, aminoácidos; iminas; y silanos como, por ejemplo, silanos hidrolizables que tienen al menos un grupo no hidrolizable), prefiriéndose aquellos que tienen un grupo funcional en el remanente no hidrolizable.

20 Unos ejemplos de otros modificadores de superficie adecuados son las sales de amonio cuaternario de la fórmula NR¹R²R³R⁴+ X⁻, representando R¹ a R⁴ en su caso diferentes grupos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos con preferiblemente 1 a 12, en especial 1 a 8, átomos de carbono como, por ejemplo, grupos alquilo con 1 a 12, en especial 1 a 8 y preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo metilo, etilo, n- e i-propilo, butilo o hexilo), y X⁻ un anión inorgánico u orgánico, por ejemplo acetato, OH⁻, Cl⁻, Br⁻ o I⁻.

25 Las cadenas de carbono de estos compuestos pueden ser interrumpidas por grupos O, S o NH. Estos modificadores de superficie son, por ejemplo, ácidos oxaalcanoicos, que pueden contener 1, 2, 3 o más grupos oxo. Algunos ejemplos son el ácido trioxadecanoico, ácido 3-oxabutanoico, ácido 2,6-dioxaheptanoico y sus homólogos.

30 Para las partículas de TiO₂ particularmente preferidas en el contexto de la invención, se prefiere una modificación de superficie con un ácido α -hidroxycarboxílico, ácido α -cetocarboxílico o ácido β -hidroxycarboxílico o un derivado del mismo, una modificación de superficie con ácido salicílico o un ácido acetilsalicílico.

La modificación superficial de las partículas se emplea preferiblemente para estabilizar una emulsión. La modificación de la superficie permite ajustar el ángulo de contacto de las partículas con las respectivas fases de la emulsión. De este modo, las partículas se pueden optimizar para una emulsión específica.

35 Esto determina también el número de moléculas unidas para la modificación de la superficie. En otra forma de realización, las partículas de dióxido de titanio se modifican en la superficie con menos de 10 moléculas/nm², preferiblemente con menos de 5 moléculas/nm² (medido con análisis térmico simultáneo, preferiblemente medido con Netzsch STA 449 C Jupiter).

40 En una variante de realización de la invención, se trata en el caso de la composición del iniciador de una dispersión de nanopartículas, que también se pueden modificar en la superficie, en al menos un disolvente. La proporción de nanopartículas es inferior al 20 % en peso, preferiblemente inferior al 10 % en peso, especialmente inferior al 5 % en peso. Un rango preferido varía entre el 0,5 % y el 3 % de peso. Los ejemplos son del 1 %, 1,5 %, 2 % y 2,5 % de peso. La proporción se refiere a la composición total del iniciador.

45 En una forma de realización preferida de la invención, la composición del iniciador es una emulsión. Preferiblemente se trata de una emulsión con un contenido de entre el 15 % y el 40 % en peso de la fase oleosa, preferiblemente con un contenido de entre el 20 % y el 30 % en peso.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición del iniciador comprende una emulsión Pickering, es decir, una emulsión estabilizada por nanopartículas. Con preferencia, las nanopartículas son la sustancia activa de la composición del iniciador. El contenido de nanopartículas supera el 0,1 % en peso de la composición total del iniciador.

50 En una variante de realización preferida, la emulsión Pickering se produce en varios pasos. En primer lugar se mezcla una dispersión acuosa de nanopartículas con un disolvente inmiscible en agua, dispersando la misma a continuación en una emulsión. El contenido preferido de nanopartículas es superior al 0,1 % en peso, preferiblemente superior al 0,2 % en peso, referido a la emulsión total. El contenido preferido de las nanopartículas se sitúa entre el 0,1 % y el 5 % en peso, especialmente entre el 0,1 % y el 2 % en peso, preferiblemente especialmente entre el 0,2 % y el 1,5 % en peso o el 1 % en peso. Dado que la capa metálica conductora no se aplica hasta en un paso posterior, es posible trabajar con contenidos de partículas claramente más bajo que en el supuesto de una utilización directa de las partículas metálicas.

55 Especialmente en el caso de partículas modificadas en la superficie, se puede producir un cremaje de la emulsión después de cierto tiempo. Como consecuencia del cremaje se forma una fase superior de emulsión concentrada. Si

se observa este cremaje, la fase inferior, esencialmente acuosa, se separa y la fase superior de emulsión concentrada se utiliza como composición de iniciador. En esta fase de emulsión concentrada el contenido de partículas puede ser mayor. En este caso, los datos anteriores se refieren a la composición total antes del cremaje. El tiempo para el cremaje de la emulsión es preferiblemente de 1 a 30 minutos.

- 5 Además, puede ser necesario dejar reposar las emulsiones durante un cierto período de tiempo, por ejemplo, entre 1 h y 72 h.

Mediante la relación de las dos fases y la modificación de la superficie de las partículas, se puede ajustar el tamaño de las gotitas presentes en la emulsión, en el caso de una emulsión O/W de las gotitas de aceite. Dado que las mismas determinan la densidad posterior de la red, constituyen un parámetro importante en el supuesto de que se pretendan obtener estructuras transparentes.

10 En una forma de realización preferida de la invención, el tamaño medio de las gotitas de la emulsión después de la aplicación al sustrato está entre 1 μm y 500 μm (determinado por microscopía de luz). En el caso de estructuras transparentes, el tamaño medio de las gotitas varía preferiblemente entre 30 μm y 400 μm . Sólo se tienen en cuenta las gotitas esféricas.

- 15 El tamaño de las gotitas disueltas puede cambiar con la edad de la emulsión. Dependiendo de la tensión de las superficies límite, se produce en las emulsiones una coalescencia, lo que da lugar a gotitas de mayor tamaño.

Para la aplicación del compuesto de iniciador se pueden utilizar métodos convencionales, por ejemplo, inmersión, laminación, raspado, inundación, embutición, pulverización, centrifugado o recubrimiento. La aplicación puede ser completa o parcial.

- 20 La dispersión aplicada se seca. La temperatura utilizada depende del sustrato. Como es lógico, en el caso de sustratos o superficies de plástico no se pueden utilizar temperaturas muy altas. La temperatura de secado preferida es inferior a 200 °C, preferiblemente inferior a 150 °C. Con especial preferencia inferior a 100 °C. El tratamiento a la temperatura empleada para el secado se realiza preferiblemente entre 2 minutos y 120 horas.

25 Lo importante para el método según la invención es que durante el secado no se tenga que producir ninguna sinterización, dado que la capa metálica se aplica en el siguiente paso. Por lo tanto, es posible secar estructuras incluso a temperaturas inferiores a 40 °C o inferiores a 30 °C. A estas temperaturas se prefiere un tiempo de secado de 1 hora a 36 horas.

- 30 El secado se puede llevar a cabo con o sin cubrición. En el caso de la cubierta se puede tratar de una placa de vidrio o de plástico, una lámina o un paño filtrante poroso. Por medio de la cubierta se puede influir en la autoorganización de la emulsión en la superficie.

Como ya se ha mencionado antes, el secado también puede influir en la distribución de tamaño de la fase dispersa de la emulsión.

35 Precisamente en caso de empleo de emulsiones Pickering con partículas modificadas en la superficie, el tiempo de secado se puede reducir a menos de 2 horas, especialmente a menos de 1 hora, preferiblemente a temperaturas de entre 20 °C y 120 °C. Incluso es posible reducir el tiempo de secado a menos de 10 minutos, especialmente a menos de 6 minutos, preferiblemente a menos de 4 minutos, con preferencia a temperaturas de entre 50 °C y 120 °C. Estas emulsiones forman una estructura estable en la superficie, incluso en caso de tiempos de secado muy cortos. Como consecuencia, también es posible recubrir sustratos que sólo pueden estar expuestos a tales temperaturas durante un corto período de tiempo.

- 40 Puede ser necesario lavar las muestras y secarlas de nuevo antes de la aplicación de la siguiente composición.

En el siguiente paso, se aplica al sustrato una composición de precursor que comprende al menos un compuesto precursor para una capa de metal.

45 Normalmente, la composición de precursor consiste en una solución o suspensión del al menos un compuesto precursor. Esta solución también puede contener una mezcla de varios compuestos precursores. La solución puede contener además otras sustancias auxiliares, como agentes reductores o humectantes.

50 En el caso del compuesto precursor se trata preferiblemente de un complejo metálico. El mismo comprende al menos un ión o átomo metálico y al menos un tipo de ligando. En el caso del metal se trata, por ejemplo, de plata u oro. En una forma de realización preferida, el compuesto precursor es un complejo de plata, un complejo de oro, con especial preferencia un complejo de plata. El compuesto precursor también puede incluir varios tipos de metales o mezclas de complejos metálicos.

55 Como ligandos se emplean generalmente ligandos de quelato. Éstos son capaces de formar complejos especialmente estables. Se trata de compuestos que presentan varios grupos hidroxilo y/o grupos amino. Se prefieren compuestos con un peso molecular inferior a 200 g/mol, especialmente compuestos con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino. Como ejemplos de posibles compuestos se indican 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-1-butanol, tris(hidroximetil)-aminometano (TRIS), NH_3 , nicotinamida o ácido 6-aminohexanoico. También se pueden utilizar mezclas de estos ligandos. En el caso del complejo de plata preferido, se prefiere como ligando TRIS.

La composición del precursor puede contener adicionalmente otras sustancias auxiliares, como tensioactivos o agentes reductores de apoyo.

5 La composición del precursor se puede aplicar de cualquier manera al sustrato. La composición del precursor se aplica de manera que la sustancia activa de la capa iniciadora pueda provocar directa o indirectamente la reducción del ión metálico a metal. Esto se consigue tradicionalmente aplicando la composición del precursor directamente a la capa iniciadora.

Para la aplicación del compuesto de iniciador se pueden utilizar métodos convencionales, por ejemplo, inmersión, laminación, raspado, inundación, embutición, pulverización, centrifugado o recubrimiento. La aplicación puede ser completa o parcial.

10 En otra variante de realización de la invención, la composición precursora es una emulsión. Como consecuencia, el compuesto metálico también se puede aplicar en una estructura determinada al sustrato.

15 Se prefieren especialmente emulsiones que contengan entre un 15% y un 48% en peso de la fase oleosa en relación con la composición total, preferiblemente entre un 30% y un 45% en peso en caso de una emulsión O/W y entre un 60% y un 80% en peso en caso de una emulsión W/O. La emulsión puede contener otros dispersantes o emulsionantes.

En el siguiente paso, el ión de metal del compuesto precursor es reducido a metal por el compuesto iniciador. El tipo de activación de la reducción depende del compuesto iniciador utilizado. Se puede tratar de una activación térmica, química o fotoquímica.

20 Debido a la estructuración de al menos una de las composiciones aplicadas, sólo se precipita metal en las áreas en las que el compuesto precursor y la sustancia activa de la composición iniciadora se superponen en la superficie.

Una vez aplicada la composición del iniciador como emulsión, el metal se precipita en la parte en la que se encontraba la fase con la sustancia activa de la emulsión. En las emulsiones Pickering preferidas de la sustancia activa, el metal se precipita únicamente alrededor de las gotitas estabilizadas por las nanopartículas.

25 Según la invención, se prevé una activación fotoquímica. Como consecuencia del efecto de la radiación electromagnética sobre el iniciador, se produce una reducción a metal. Se forma una capa metálica. En el caso de la radiación electromagnética se trata de una radiación de la longitud de onda para la excitación del iniciador. La irradiación se puede producir mediante el empleo de una fuente de radiación plana, como una lámpara, o con un láser. Se utiliza preferiblemente una longitud de onda en el rango visible o ultravioleta del espectro electromagnético, con preferencia radiación con una longitud de onda de < 500 nm, por ejemplo entre 200 nm y 450 nm o entre 210 nm
30 y 410 nm. Se prefiere la radiación con una longitud de onda de < 400 nm.

Como fuente de luz se puede utilizar cualquier fuente de luz adecuada. Como ejemplos de fuentes de luz se indican lámparas de vapor de mercurio o las lámparas de xenón.

35 La fuente de luz se dispone a una distancia adecuada respecto al sustrato a exponer. Por ejemplo, la distancia puede ser de entre 2,5 cm y 50 cm. En un rango espectral de 250 nm a 410 nm, la intensidad de radiación puede variar entre 1 mW/cm² y 400 mW/cm².

La irradiación se produce convenientemente lo más perpendicular posible a la superficie a exponer.

40 La irradiación se realiza durante el tiempo suficiente para formar la capa metálica. La duración depende del recubrimiento, del tipo de iniciador, del tipo de lámpara, del rango de longitud de onda utilizado y de la intensidad de la irradiación. Si se trata de producir estructuras conductoras, es posible que se necesite una irradiación más larga. Se prefiere una duración de irradiación de entre 5 segundos y 10 minutos, preferiblemente de entre 20 segundos y 4 minutos.

Si se utiliza un láser para la irradiación, se puede emplear un láser de iones de argón (351 nm) con 10 mW, por ejemplo, cuyo rayo láser se enfoca y colima y se guía a través del sustrato a irradiar a una velocidad de 2 mm/s.

45 En otra forma de realización de la invención, el sustrato se sigue tratando después de la irradiación y de la reducción del compuesto precursor. Por ejemplo, el exceso de composición de precursor no reducido se puede eliminar enjuagando la superficie, por ejemplo, con agua desionizada u otra sustancia adecuada. El sustrato recubierto se puede secar, por ejemplo, mediante calentamiento en un horno, aire comprimido y/o secado a temperatura ambiente.

50 Además se pueden aplicar otras capas, por ejemplo para proteger la superficie recubierta frente a la oxidación y al agua o a la radiación UV.

55 En una forma de realización de la invención, se produce adicionalmente una estructuración durante la aplicación de la composición precursora y/o durante la reducción. Por estructuración se entiende en el sentido de la invención una preparación de la creación limitada en el espacio de la estructura metálica. Esto se consigue de diferentes maneras. Por un lado, el sustrato sólo se puede recubrir con la composición del iniciador en determinadas zonas. También es posible que la composición del precursor sólo se aplique en determinadas zonas. Por otra parte, el efecto de las radiaciones electromagnéticas lógicamente se puede limitar a determinadas zonas. Como es natural, estos procedimientos también se pueden utilizar en combinación.

- En una variante de realización perfeccionada y preferida de la invención, el pretratamiento incluye el tratamiento con plasma, el tratamiento con corona, el tratamiento con llama y/o la aplicación y el endurecimiento de un recubrimiento orgánico-inorgánico. El tratamiento con plasma, el tratamiento corona y/o el tratamiento con llama son especialmente adecuados para sustratos de películas, se considera especialmente en el caso de películas de plástico. Se ha observado que un tratamiento de este tipo mejora la calidad de la capa fotocatalítica obtenida.
- En la literatura se han descrito a menudo posibles formas de obtener plasma en condiciones de vacío. La energía eléctrica se puede conectar por medios inductivos o capacitivos. Se puede tratar de corriente continua o alterna; la frecuencia de la corriente alterna puede variar desde unos pocos kHz hasta el rango de MHz. También es posible un suministro de energía en el rango de microondas (GHz).
- Como gases de plasma primarios se pueden emplear, por ejemplo, He, argón, xenón, N₂, O₂, H₂, vapor o aire, así como las mezclas de estos compuestos. Se prefiere un plasma de oxígeno.
- Por lo general, los sustratos se limpian de antemano. Esto se puede hacer simplemente enjuagando con un solvente. A continuación, los sustratos se secan en caso necesario y luego se tratan con plasma durante menos de 5 minutos. La duración del tratamiento puede depender de la sensibilidad del sustrato. Normalmente es de entre 1 y 4 minutos.
- Otra posibilidad de mejorar la calidad de la capa fotocatalítica es el tratamiento previo con llama de la superficie. El experto en la materia conoce este tratamiento. Los parámetros a seleccionar son determinados por el sustrato a tratar. Por ejemplo, las temperaturas de llama, la intensidad de la llama, los tiempos de permanencia, la distancia entre el sustrato y la llama, la naturaleza del gas de combustión, la presión atmosférica, la humedad, etc., se ajustan al sustrato en cuestión. Como gases de llama se pueden utilizar, por ejemplo, metano, propano, butano o una mezcla de un 70% de butano y de un 30% de propano. Este tratamiento también se emplea preferiblemente para películas, especialmente películas de plástico.
- Puede ser necesario sinterizar las estructuras metálicas obtenidas mediante un tratamiento térmico adicional. Sin embargo, no se prefiere que no se aplique ningún tratamiento térmico adicional.
- En una forma de realización preferida de la invención, el procedimiento no incluye tratamiento térmico por encima de 100 °C. Con el método según la invención, es incluso posible trabajar sólo a temperaturas por debajo de 50 °C, o por debajo de 40 °C.
- La ventaja del procedimiento según la invención consiste especialmente en que, debido a la precipitación posterior del metal, la cantidad del metal precipitado y, por lo tanto, la conductividad de las estructuras se pueden controlar mucho mejor. Si se utilizan directamente partículas metálicas, se tiene que trabajar con un alto contenido de partículas. Al mismo tiempo hace falta una sinterización de las estructuras para poder fusionar las partículas. Esto se puede evitar con el procedimiento según la invención.
- Además, especialmente cuando la composición del iniciador se aplica como emulsión, sobre todo como emulsión Pickering con nanopartículas como sustancia activa, se puede trabajar con un bajo contenido de nanopartículas.
- En el procedimiento según la invención, no se aplican más composiciones al sustrato, en particular entre la aplicación de la composición del iniciador y la aplicación de la composición del precursor y la posterior metalización. Debido a la precipitación selectiva, tampoco es necesario sellar las áreas del sustrato no recubiertas con la sustancia activa antes de la aplicación de las composiciones precursoras.
- Gracias al procedimiento según la invención se pueden obtener recubrimientos electroconductores. Se prefieren especialmente recubrimientos conductores transparentes.
- Los recubrimientos transparentes y conductores resultantes se pueden utilizar, por ejemplo, como electrodos transparentes para displays, pantallas y paneles táctiles.
- Otros detalles y características se desprenden de la siguiente descripción de ejemplos de ejecución preferidos en relación con las reclamaciones dependientes. Las respectivas características se pueden poner en práctica tanto por sí solas como en combinación con otras. Las posibilidades de resolver la tarea no se limitan a los ejemplos de realización. Por ejemplo, las especificaciones de rango siempre incluyen todos los valores intermedios no mencionados y todos los intervalos parciales imaginables.
- Los ejemplos de realización se representan esquemáticamente en las figuras. Los números de referencia iguales en las distintas figuras identifican elementos idénticos o funcionalmente idénticos o elementos que se corresponden entre sí en lo que respecta a sus funciones. En detalle se muestra en la:
- Figura 1 a) una representación esquemática del procedimiento según la invención; b) una representación esquemática de la red obtenida;
- Figura 2 una imagen microscópica de luz de la emulsión 7h sobre un sustrato bajo un cristal de protección (20 °C);
- Figura 3 una imagen microscópica de luz de la emulsión 7k sobre un sustrato bajo un cristal de protección (20 °C);
- Figura 4 una imagen microscópica de luz de una emulsión de nanopartículas de dióxido de titanio (muestra 7h) antes de la metalización. La escala es de 10 µm;

Figura 5 una imagen microscópica de luz de una emulsión de nanopartículas de dióxido de titanio (muestra 7h) después de la metalización. La escala es de 10 μm ;

Figura 6 una imagen microscópica de luz de emulsiones: a) emulsión 8a inmediatamente después de la aplicación; b) la misma emulsión 15 minutos después; c) emulsión 8g después de la aplicación; d) la misma emulsión 15 minutos después;

Figura 7 una imagen microscópica de luz de la emulsión seca (8a) a 90 °C con luz incidente; las zonas grises no están recubiertas;

Figura 8 un detalle de la figura 7;

Figura 9 una imagen microscópica de luz de la emulsión plateada (8a) con luz incidente;

Figura 10 mediciones DLS de una dispersión con un 2 % en peso de TiO_2 a 20 °C;

Figura 11 mediciones DLS de una solución diluida de partículas de TiO_2 modificadas con ácido acetilsalicílico a 20°C;

Figura 12 mediciones DLS de una solución diluida de partículas de TiO_2 modificadas con ácido salicílico a 20°C.

La figura 1a muestra una representación esquemática de una forma de realización preferida del procedimiento. método. En primer lugar, se aplica a un sustrato 4 una emulsión de una composición iniciadora compuesta por dos fases 2, 3 que contienen nanopartículas 1. Se trata preferiblemente de una emulsión Pickering estabilizada por nanopartículas 1. La emulsión aplicada se seca en la superficie del sustrato (paso 10). Se produce una concentración de nanopartículas en las interfaces de fase de la emulsión en la superficie (paso 11). Como consecuencia se forman estructuras reticulares delgadas a partir de las nanopartículas 5. Después (paso 12) se precipita en las nanopartículas un metal 6. Se obtiene una estructura reticular metalizada. La figura 1b muestra una representación idealizada de la estructura obtenida.

La figura 2 muestra una imagen microscópica de luz de una emulsión con partículas de dióxido de titanio no modificadas. La emulsión muestra en el sustrato un tamaño de gotita de entre 30 y 140 μm . La figura 3 muestra la influencia de la adición de butanol como emulsionante débil. El mismo provoca una reducción significativa del tamaño de las gotitas.

La figura 4 muestra una emulsión con partículas de dióxido de titanio no modificadas después del secado, que en el siguiente paso de la figura 5 se ha metalizado con plata. Las imágenes muestran que la precipitación de metal sólo se produce de forma muy selectiva en el dióxido de titanio. Sin embargo, el tamaño de las gotitas es relativamente pequeño, por lo que la muestra no parece transparente después de la metalización.

La figura 6 muestra el envejecimiento de emulsiones a temperatura ambiente de dos emulsiones con partículas modificadas en la superficie. Se puede ver claramente que se forman gotitas más grandes desde la superficie. Se crea una monocapa de gotas más grandes. Después de diez minutos ya no se observa ninguna dinámica y los disolventes se evaporan lentamente.

Las figuras 7 y 8 muestran una emulsión seca con partículas de dióxido de titanio modificado en la superficie. Se reconocen claramente las almas de dióxido de titanio que se han configurado y que forman un patrón en forma de panal.

Esta estructura se puede metalizar fácilmente con plata, como se muestra en la figura 9.

Ejemplos de realización:

Para la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó un Philips CM200 FEG (voltaje de aceleración de 200 kV).

Las imágenes microscópicas de luz se tomaron con un microscopio de la serie BH2 de Olympus con luz transmitida o incidente.

La dispersión dinámica de luz (DLS) para la medición hidrodinámica del radio se realizó con un Microtrac Nanotrak Ultra.

1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 (anatasa)

En un matraz redondo de 250 ml, se añaden 97,07 g (342 mmol) de isopropóxido de titanio a 105,45 g (1745 mmol) de 1-propanol y se agita intensamente. Se introducen 6,69 g (68 mmol) de ácido clorhídrico al 37% en 20,00 g (333 mmol) de 1-propanol, añadiendo esta solución después de dos minutos lentamente, gota a gota, a la mezcla de reacción. Pasados 30 minutos, se añade gota a gota una mezcla de 8,05 g (447 mmol) de agua y 40,00 g (666 mmol) de 1-propanol.

La mezcla se remueve durante otros 20 minutos más y el sol así obtenido se introduce en proporciones iguales en dos recipientes de teflón, se calienta en el autoclave durante un espacio de tiempo de 30 minutos a 225 °C y se mantiene a esta temperatura durante 120 minutos.

Después del enfriamiento, el disolvente se decanta y se desecha, el sedimento se seca casi completamente en el evaporador rotativo a una temperatura máxima de 40 °C. Las nanopartículas de anatasa se obtienen en forma de polvo blanco. La figura 10 muestra la distribución de tamaño medida con DLS.

5 Caracterización: BET: 11,14 nm; DLS: 1. máximo: 10,52 nm (S=0,31), 2. máximo: 21,04 nm (S=0,77); Raman: E_G: 146 cm⁻¹, B_{1G}: 399 cm⁻¹, A_{1G}: 639 cm⁻¹, E_G: 639 cm⁻¹.

2. Modificación de la superficie con ácido acetilsalicílico (ASA)

Se prepara una suspensión de 0,18 g de ácido acetilsalicílico (1 mmol) en 45 g de agua y se filtra la suspensión obtenida para separar el exceso de ácido acetilsalicílico de la solución saturada.

10 Se añade una dispersión de 10 g de agua con 2,50 g (31 mmol) de partículas de dióxido de titanio (anatasa) muy lentamente gota a gota, agitando enérgicamente. La mezcla se mezcla intensamente durante otros diez minutos. Mediante adición de 7,03 g (71 mmol) de ácido clorhídrico al 37 % se elimina el ácido acético del ácido acetilsalicílico y la mezcla de reacción adquiere un intenso color amarillo. Las partículas obtenidas se centrifugan, el excedente se decanta y se desecha. El residuo se redispersa en 40,00 g de agua. El resultado es una clara dispersión amarilla.

15 La figura 11 muestra las mediciones DLS de múltiples muestras producidas utilizando el mismo procedimiento. Se midió la dispersión diluida obtenida.

3. Modificación de la superficie con ácido salicílico (SA)

Se prepara una suspensión de 0,14 g (1 mmol) de ácido salicílico en 40 g de agua y se elimina el exceso de ácido salicílico por filtración.

20 Se añade lentamente, gota a gota, una dispersión de 20 g de agua y 3,58 g (44 mmol) de dióxido de titanio y se agita enérgicamente. La mezcla se remueve intensamente durante 30 minutos más. Se obtiene una dispersión amarilla ligeramente turbia.

La figura 12 muestra las mediciones DLS de varias muestras preparadas utilizando el mismo procedimiento. Se midió la dispersión diluida obtenida.

25 4. Preparación de emulsiones Pickering de dióxido de titanio

30 En una botella de 250 mL se representan, según la tabla E1, diferentes emulsiones que difieren en las proporciones de tolueno, agua, butanol y nanopartículas de dióxido de titanio. En principio se añaden nanopartículas de agua y dióxido de titanio, que después se homogeneizan con un IKA® T25 Ultra Turrax® a 25.000 rpm durante dos minutos. A continuación se añaden los disolventes orgánicos y se homogeneiza la mezcla durante otros tres minutos a 25.000 rpm bajo refrigeración.

Tabla E1: Emulsiones de tolueno/agua con nanopartículas de TiO₂ (sin modificar)

Emulsión	Agua [g]	Toluol [g]	Butanol [g]	TiO ₂ [g]
7a	100,04	87,03	-	1,0
7b	100,03	86,79	-	1,5
7c	99,97	86,80	-	2,0
7d	75,04	130,15	-	1,0
7e	74,89	130,24	-	1,5
7f	75,01	130,12	-	2,0
7g	150,03	52,02	-	1,0
7h	150,07	52,06	-	1,5
7i	150,12	52,07	-	2,0
7j	150,10	51,96	5	1,5
7k	149,97	51,97	10	1,5
7l	150,03	52,04	15	1,5

35 Las emulsiones con butanol como emulsionante débil muestran un tamaño de gotita claramente reducido. Debido a los grupos OH libres en la superficie de las partículas de dióxido de titanio utilizadas, éstas estabilizan preferiblemente las emulsiones O/W. Como era de esperar, estas partículas de dióxido de titanio no estabilizan las emulsiones W/O 7d, 7e, 7f. En todos los demás casos se forman emulsiones.

5. Preparación de emulsiones Pickering de dióxido de titanio con partículas modificadas en la superficie

ES 2 739 126 T3

En un recipiente de vidrio de 20 mL se representan diferentes emulsiones según las tablas E2 y E3. Se prepara una solución de NaCl a partir de 0,06 g (1 mmol) de cloruro de sodio y 10,00 g de agua.

- 5 Se preparan las dispersiones del ejemplo 2 (TiO₂ con ASA) o del ejemplo 3 (TiO₂ con SA) y se añade la solución de NaCl. Después de la adición de la fase orgánica, se añade ácido clorhídrico (37 %) y la mezcla se emulsiona con un mezclador vibratorio (Heidolph® Reax Control®) a 25.000 rpm. En los primeros minutos, se puede producir el cremaje, independientemente del disolvente. En este caso se emplea como emulsión la fase superior después del cremaje y se define como emulsión. Las tablas E2 y E3 muestran las emulsiones producidas.

Tabla E2: Emulsiones basadas en tolueno

Denominación	TiO ₂ con ASA [g]	TiO ₂ con SA [g]	Toluol [g]	Agua [g]	HCl [g]	Solución de NaCl [g]
8a	1,03	-	4,33	10,01	1,01	0,14
8b	2,01	-	4,32	9,00	1,00	0,10
8c	3,00	-	4,33	8,03	1,00	0,13
8d	-	1,00	4,33	10,00	1,01	0,10
8e	-	1,98	4,28	9,00	1,00	0,10
8f	-	3,01	4,28	7,98	0,99	0,12

10

Tabla E3: Emulsiones basadas en ciclohexano

Denominación	TiO ₂ con ASA [g]	TiO ₂ con SA [g]	Ciclohexano [g]	Agua [g]	HCl [g]	Solución de NaCl [g]
8g	1,02	-	4,67	10,00	1,00	0,12
8h	1,98	-	4,67	9,00	1,00	0,14
8i	3,00	-	4,66	7,97	1,00	0,12
8j	-	1,00	4,67	10,00	1,01	0,13
8k	-	1,99	4,65	9,04	1,00	0,11
8l	-	2,99	4,68	8,06	0,99	0,12

6. Aplicación de la composición del iniciador sin modificación de la superficie

- 15 200 µL de la emulsión 7h se aplicaron a un portaobjetos de vidrio. Las muestras se preparan de tres maneras diferentes: (1) se cubren con un segundo portaobjetos; (2) se secan sin cubrir; (3) se cubren con una tela filtrante. Después del secado, los portaobjetos se lavaron a fondo con agua destilada para separar el exceso de dióxido de titanio.

La figura 7 representa la muestra 7 horas después del secado a 20 °C durante 26 horas.

7. Aplicación de la composición del iniciador con modificación de la superficie:

- 20 Se aplicaron respectivamente 200 µL de las emulsiones de 8a a 8l a portaobjetos de vidrio y se secaron sin cubrir. La tabla E4 muestra las condiciones de secado de las emulsiones. Posteriormente, el posible exceso de dióxido de titanio y cloruro de sodio se eliminó con agua destilada y las muestras se secaron con aire comprimido.

Tabla E4:

Temperatura [°C]	Tiempo [min]
30	60
40	20
50	7
60	7
70	5
80	5
90	3
100	3

En todos los casos se observó una autoorganización, es decir, la formación de una estructura en forma de red.

Las figuras 7 y 8 muestran imágenes microscópicas de luz de la estructura seca de la emulsión 8a a 90 °C y 3 minutos.

5 Debido a su modificación por ácido salicílico, las partículas modificadas en la superficie se localizan en la interfase de las dos fases de la emulsión. Durante el procedimiento de secado, se colocan entre las gotas y se forma una red. Mientras que el ancho de las almas de dióxido de titanio varía de 1 μm a 3 μm , se obtienen grandes áreas sin recubrimiento de 40 μm a 90 μm de diámetro. Las gotas más pequeñas presentes en las figuras antes del secado han desaparecido durante el secado debido a la coalescencia y al envejecimiento de la emulsión.

10 Sólo los pocos ensanchamientos visibles de las almas permiten que el recubrimiento sea parcialmente visible en los portaobjetos. En las zonas en las que estos recubrimientos defectuosos no están presentes, o al menos lo están muy poco, la muestra seca parece transparente desde el punto de vista óptico.

8. Preparación de una composición de precursores (Ag-TRIS)

Agitando enérgicamente, una solución de 1,69 g (10 mmol) de nitrato de plata en 20 g de agua se añadió lentamente, gota a gota, a una solución de 2,57 g de tris-(hidroximetil)-aminometano (9 mmol) en 20 g de agua.

15 9. Aplicación de la composición del precursor

Las muestras secas se inundaron con Ag-TRIS y se expusieron después a una lámpara Hg-Xe (1000 vatios) durante 10 a 30 segundos. La plata sólo se precipita en las almas de dióxido de titanio.

20 La figura 5 representa una muestra expuesta (30 segundos; lámpara Hg-Xe; 1000 vatios) de una emulsión con partículas de dióxido de titanio no modificadas. Se puede ver una distribución de áreas redondas no plateadas. Las almas plateadas tienen una anchura de aprox. 6 μm . Por lo tanto, la muestra sí queda uniformemente metalizada de manera selectiva, pero la muestra no es transparente.

25 La figura 9 representa una muestra expuesta (lámpara Hg-Xe de 15 segundos; 1000 vatios) de una emulsión con partículas de dióxido de titanio modificadas en la superficie. Esta muestra también se ha plateado sólo en el área recubierta con partículas de dióxido de titanio. La transparencia óptica no cambia porque las almas son mucho más delgadas.

Literatura citada

WO 2012/084849 A2

US 2009/0269510 A1

WO 93/21127

30 DE 4212633

WO 96/31572

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de recubrimientos metálicos estructurados (6) que comprende los siguientes pasos:
- 5 a) aplicación de una composición de iniciador (2, 3) que comprende al menos una sustancia activa a un sustrato, siendo la composición una emulsión y consistiendo la sustancia activa en partículas a nanoescala (1) de ZnO o TiO₂;
- b) aplicación al sustrato (4) de una composición precursora que incluya al menos un compuesto precursor para una capa metálica (6) y
- 10 c) precipitación de una capa metálica (6) a partir del compuesto precursor por la sustancia activa de la composición del iniciador mediante activación fotoquímica, realizándose entre el paso a) y el paso b) un secado, lo que da lugar a una concentración de nanopartículas en las interfaces de fase de la emulsión en la superficie (5).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas se modifican en la superficie.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la emulsión es una emulsión Pickering.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el contenido de nanopartículas en la composición del iniciador es superior al 0,1% en peso.

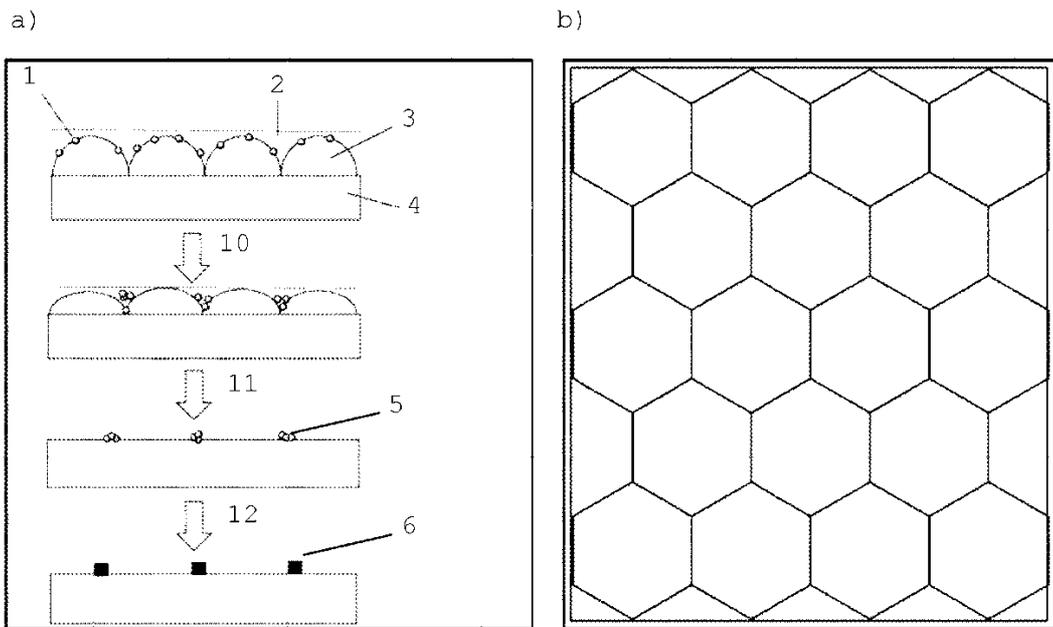


Fig. 1

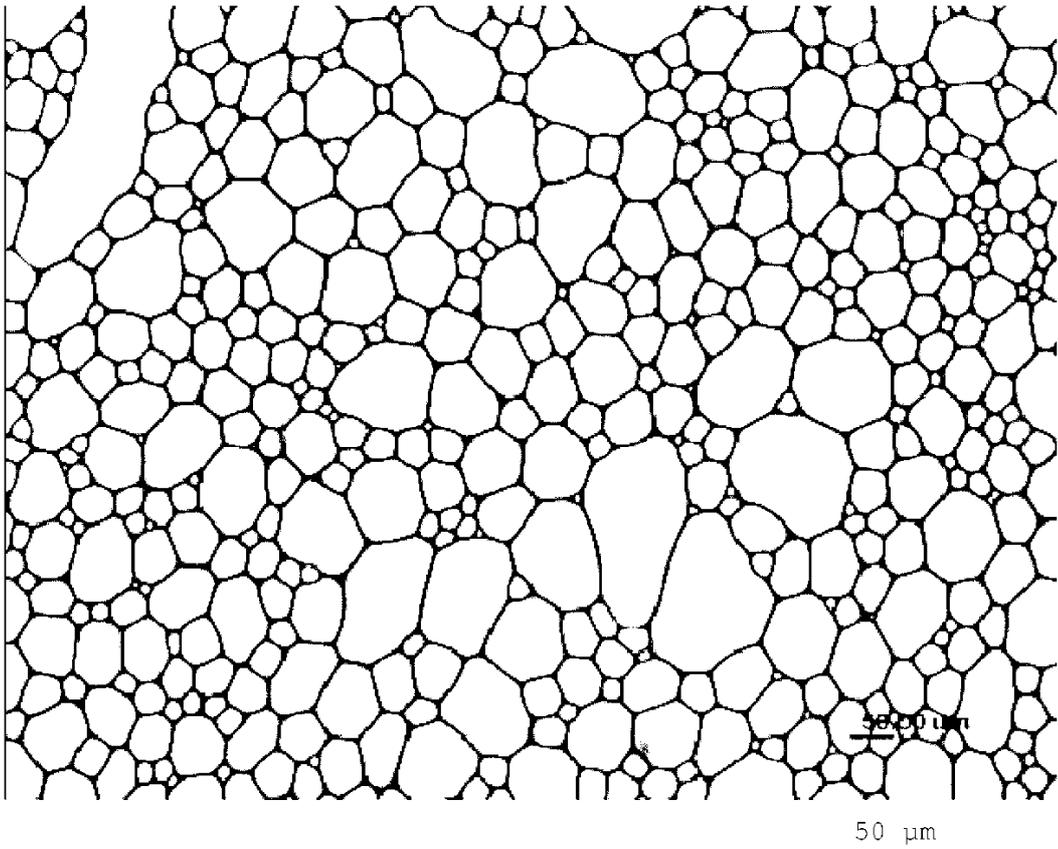
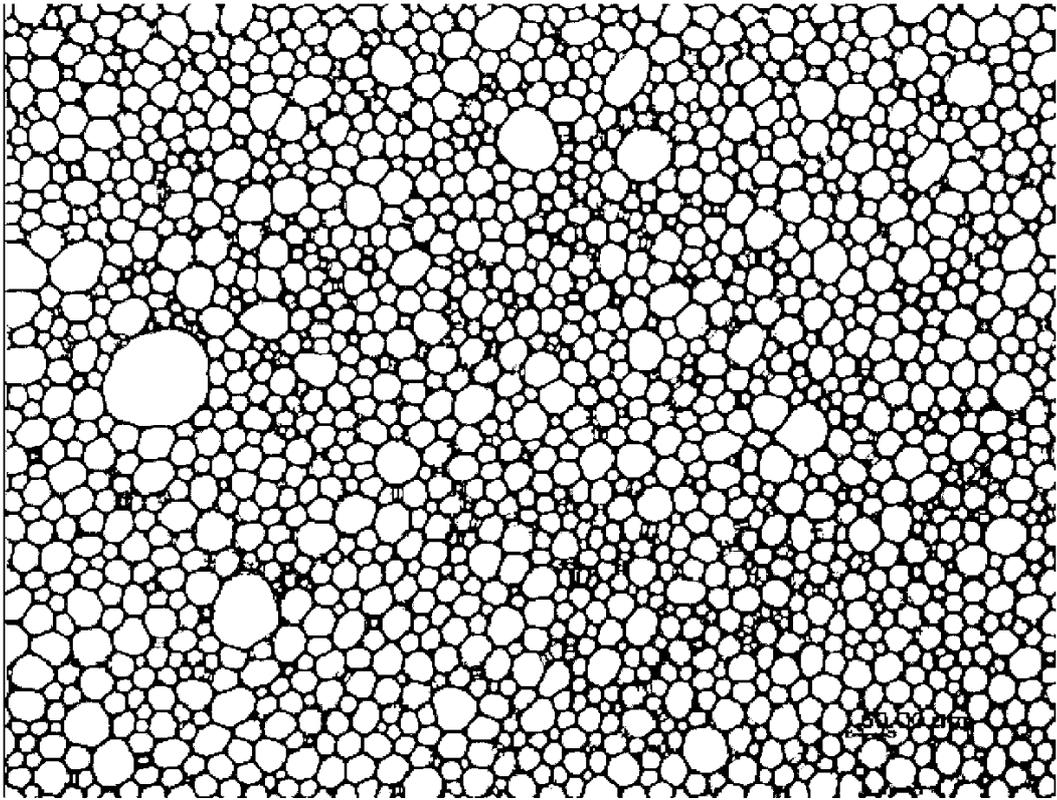


Fig. 2



50 μ m

Fig. 3

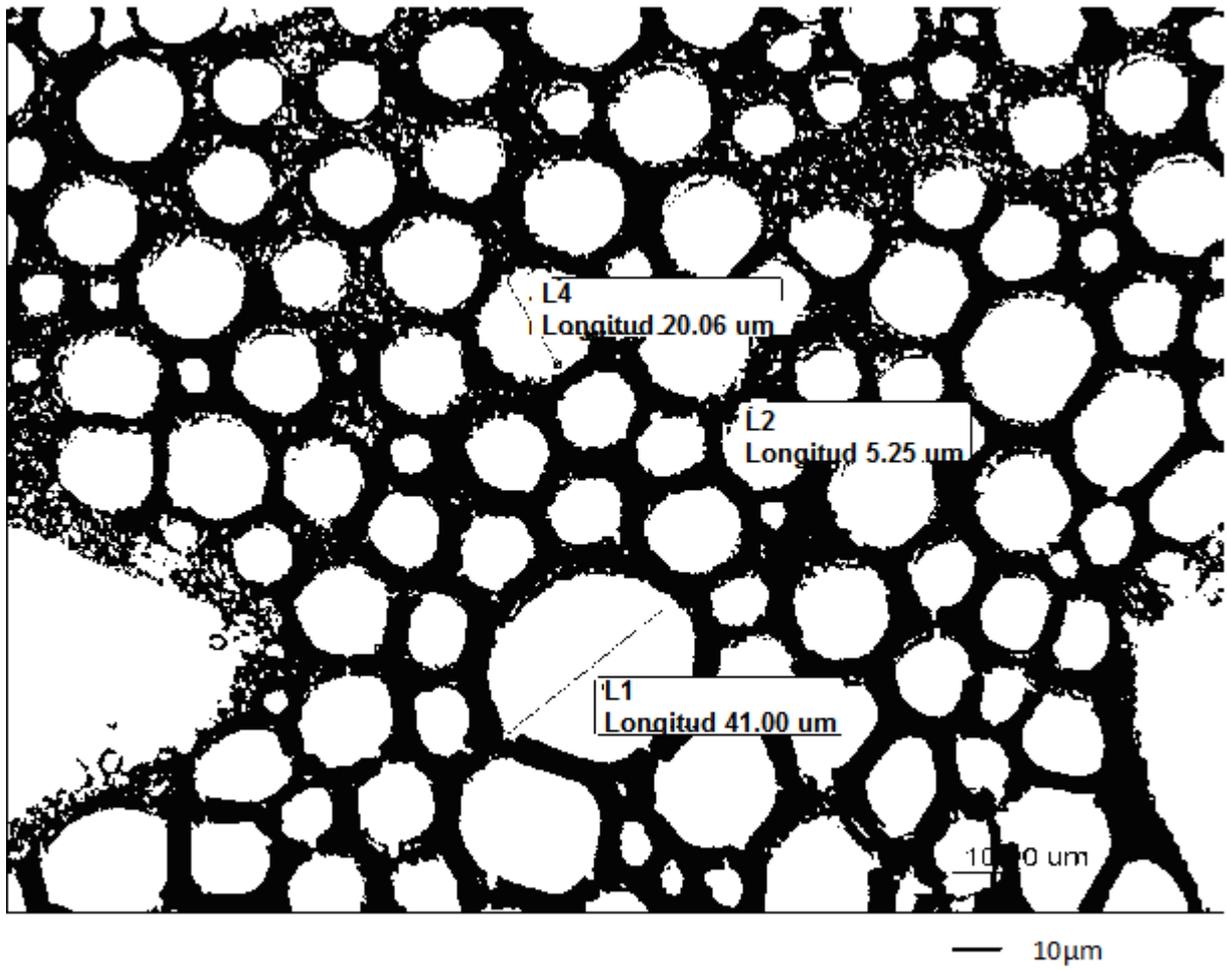
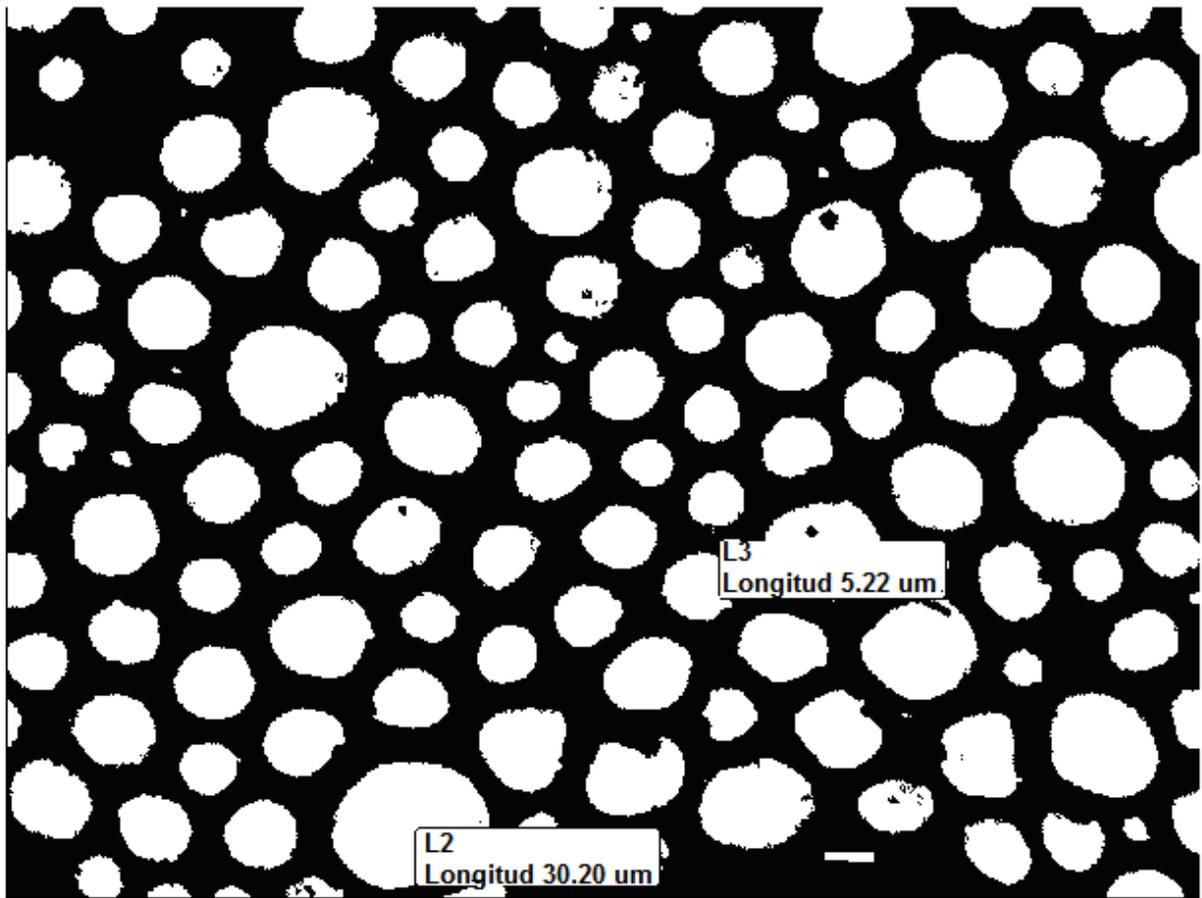


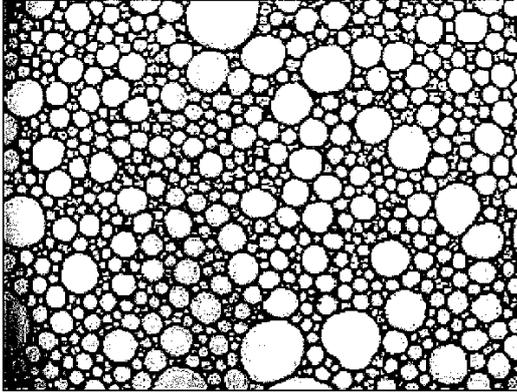
Fig. 4



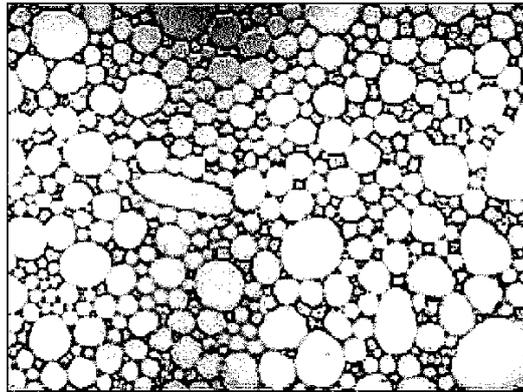
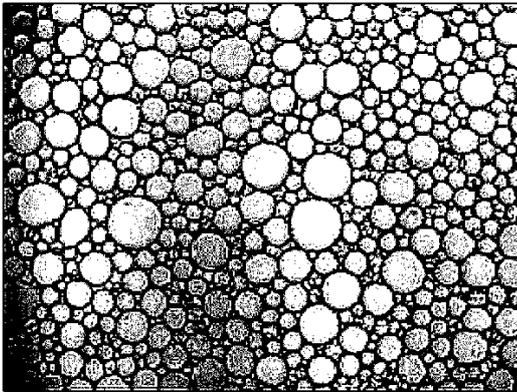
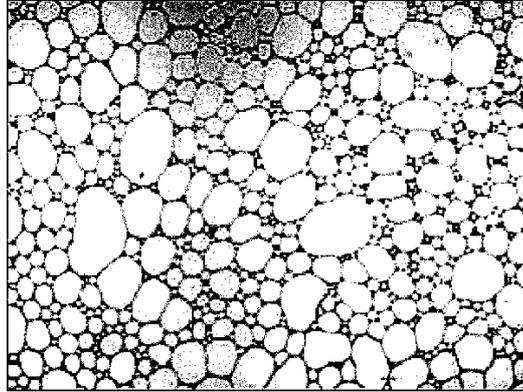
10 μm .

Fig. 5

a)



b)



c)

d)

Fig. 6

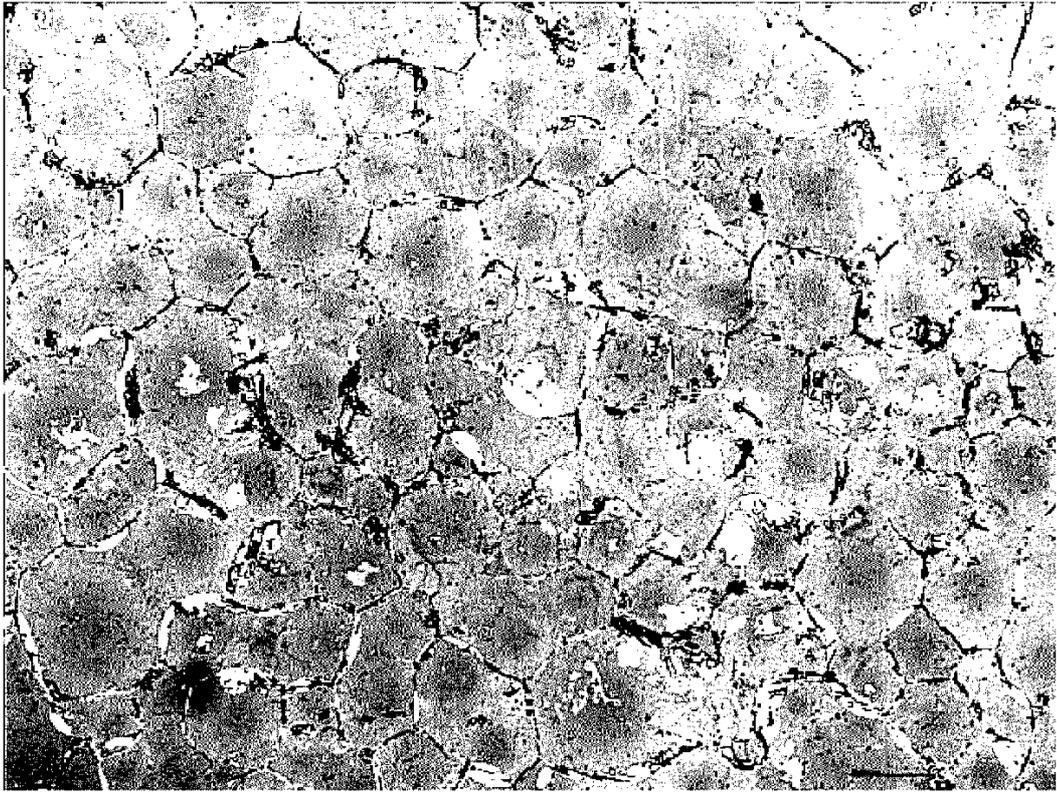


Fig. 7

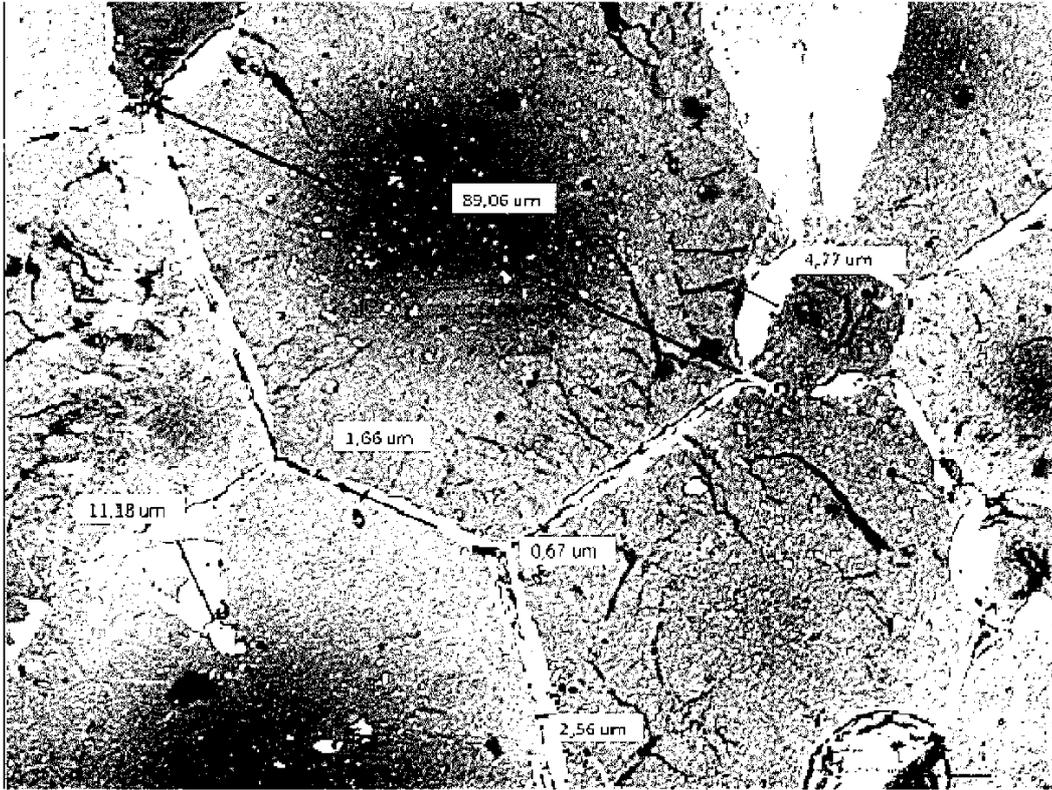


Fig. 8

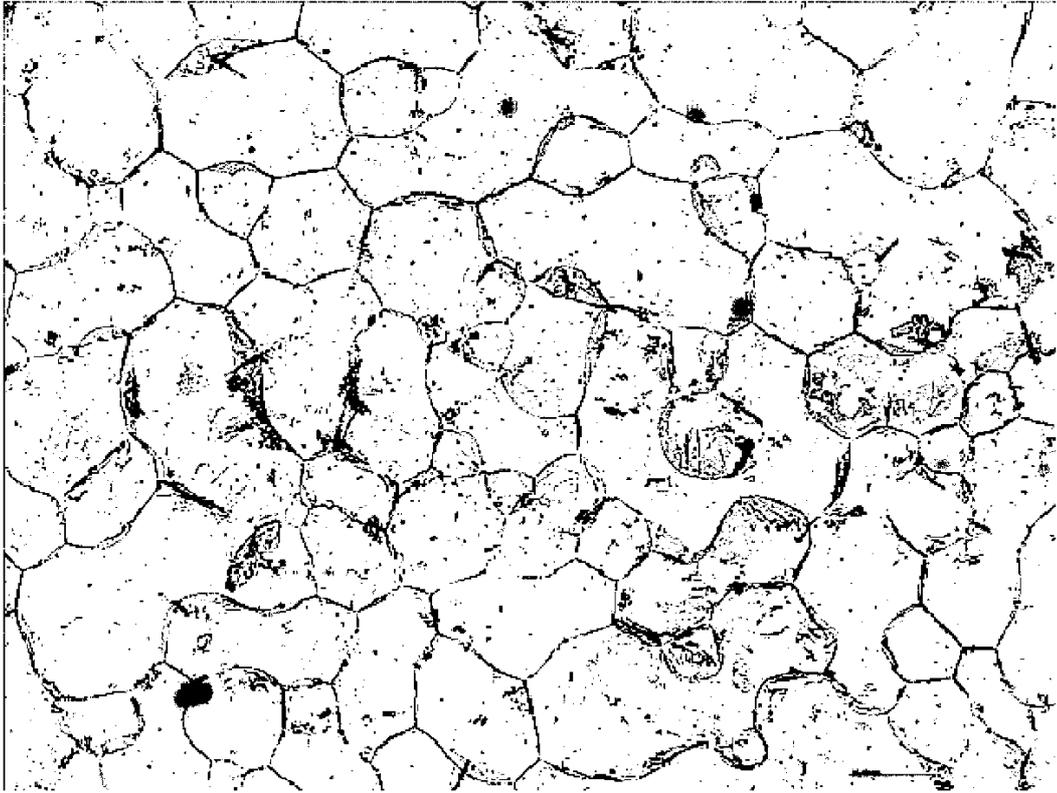


Fig. 9

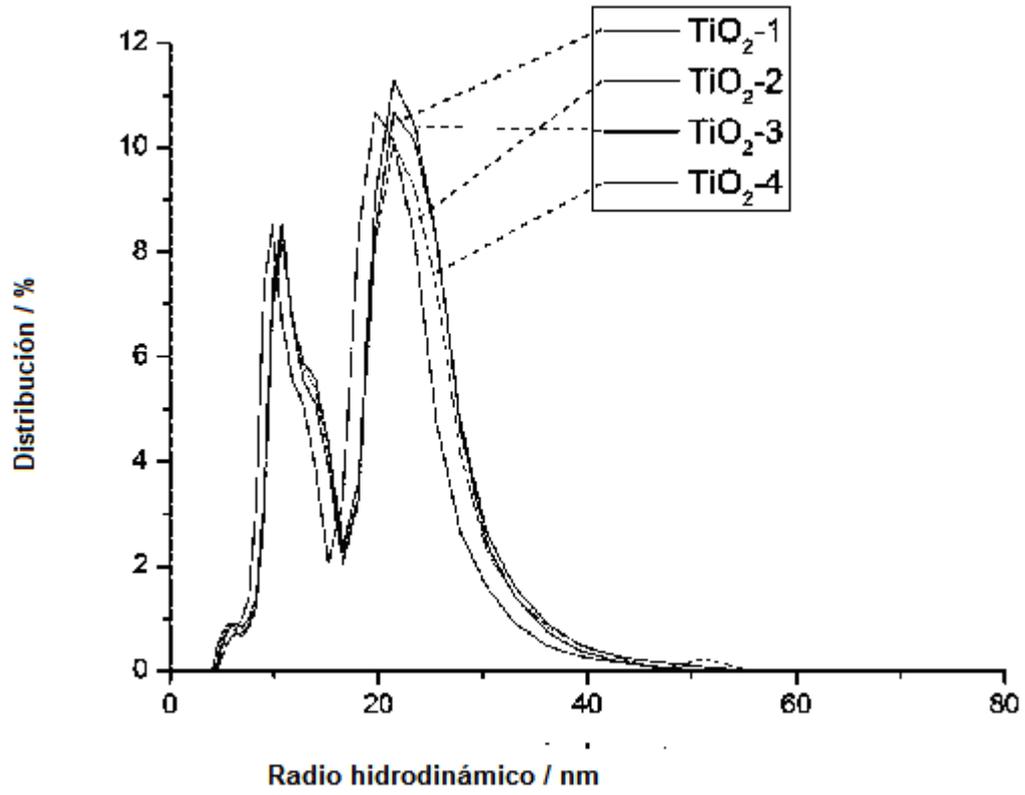


Fig. 10

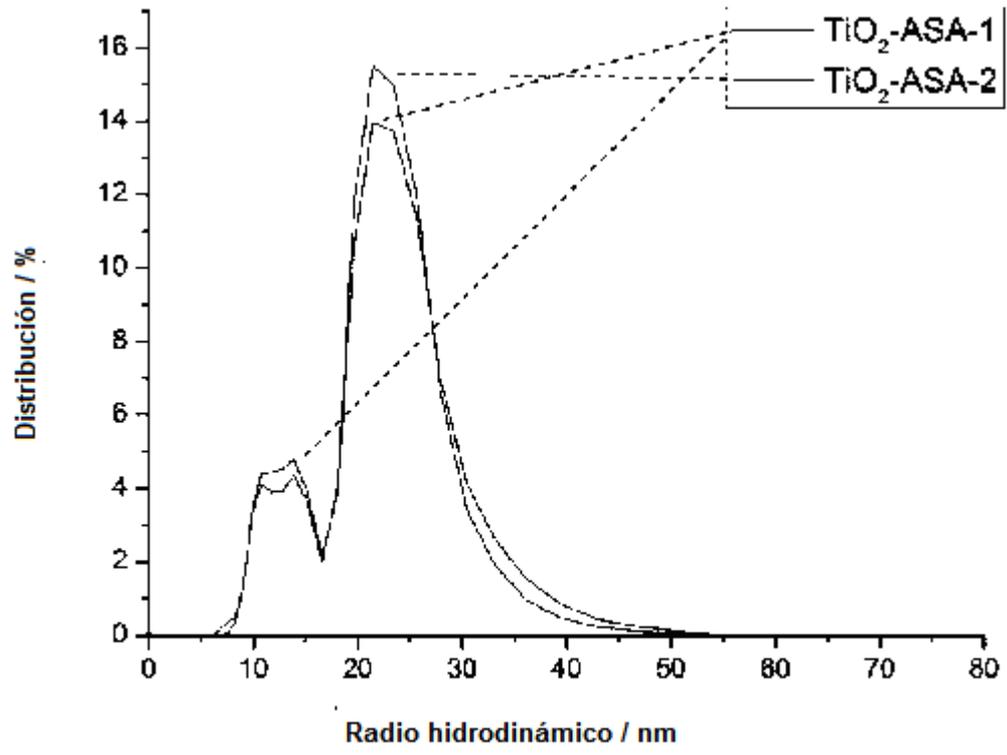


Fig. 11

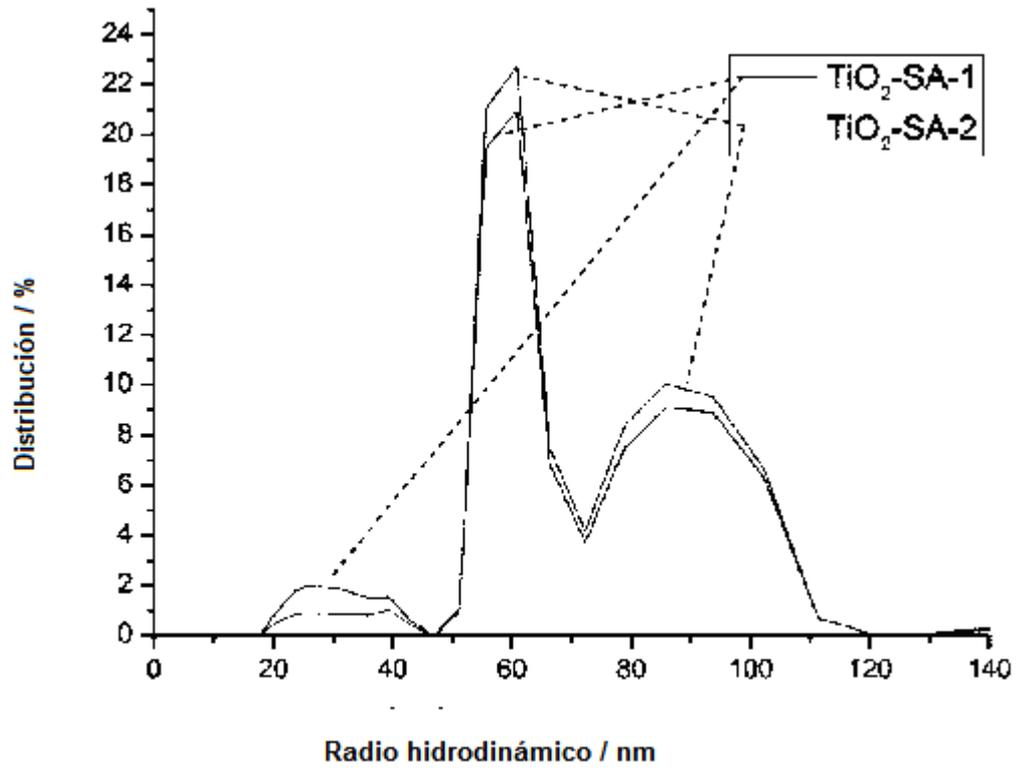


Fig. 12