



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0103351
 (43) 공개일자 2011년09월20일

(51) Int. Cl.

H01B 13/00 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0021860

(22) 출원일자 2011년03월11일
 심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
 10002605.3 2010년03월12일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자

루트하르트, 다니엘

독일 50827 쾰른 로트도른베크 24

아이텐, 스테파니

독일 51371 레버쿠젠 하인리히-뵐-스트라쎄 42

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 정전기적으로 안정화된 은 나노입자를 함유하는 분산액을 이용하는 전도성 표면 코팅의 제조

(57) 요 약

본 발명은 표면을 갖는 기판을 제공하는 단계; 하나 이상의 액체 분산체, 및 상기 분산체 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV의 제타 전위를 갖는 정전기적으로 안정화된 은 나노입자를 포함하는 분산액을 표면에 도포하는 단계; 및 표면 중 하나 또는 둘 다 및 그 위에 도포된 분산액을 분산체의 비점 아래로 50°C 내지 분산체의 비점 위로 150°C의 온도로 가열하여 표면 상에 전도성 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

스토르흐, 디르크

독일 51063 퀼른 도마크 스트라쎄 14

쉐들리히, 엘자 카롤린

독일 04103 라이프치그 뉘른베르거 스트라쎄 17

좀머펠트, 스벤

독일 58332 슈벨름 구스타프스트라쎄 14

특허청구의 범위

청구항 1

표면을 갖는 기판을 제공하는 단계;

a) 하나 이상의 액체 분산체, 및

b) 분산체 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV의 제타 전위를 갖는 정전기적으로 안정화된 은 나노입자

를 포함하는 분산액을 표면에 도포하는 단계, 및

표면 중 하나 또는 둘 다 및 그 위에 도포된 분산액을 분산체의 비점 아래로 50°C 내지 분산체의 비점 위로 150°C의 온도로 가열하여 표면 상에 전도성 코팅을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 주변(prevailing) 압력에서 적어도 분산체의 비점 아래로 20°C 내지 분산체의 비점 위로 100°C 범위의 온도로 가열하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 10 초 내지 2 시간의 기간 동안 특정 온도(들)로 가열하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 30 초 내지 60 분의 기간 동안 특정 온도(들)로 가열하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 분산액의 은 나노입자가 정전기적 분산 안정화제와 상기 분산체 중에서 4 내지 10 범위의 pH 값에서 -25 내지 -50 mV의 제타 전위를 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 분산체가 물이거나, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콜, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데히드, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 케톤 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물과 물의 혼합물인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 은 나노입자가 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 카르복실산, 상기 카르복실산의 염, 상기 카르복실산의 술페이트, 상기 카르복실산의 포스페이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제에 의해 정전기적으로 안정화되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 정전기적 분산 안정화제가 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 디- 또는 트리-카르복실산 또는 그의 염인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 정전기적 분산 안정화제가 시트르산 또는 시트레이트인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 분산액이 잉크인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 전도성 표면 코팅이 10^2 내지 $3 \cdot 10^7$ S/m의 비전도율을 갖는 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 전도성 표면 코팅이 50 nm 내지 5 μm의 견조 필름 두께를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 표면이 플라스틱 기판의 표면인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 플라스틱 기판이 플라스틱 필름 또는 다층 복합체인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 분산액이, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 2 중량% 미만의 입체적 분산 안정화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 분산액이, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량% 미만의 입체적 분산 안정화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 입체적 분산 안정화제가 중합체성 입체적 분산 안정화제인 방법.

청구항 18

a) 하나 이상의 액체 분산제,

b) 상기 분산제 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV 범위의 제타 전위를 갖는 정전기적으로 안정화된 은 나노입자, 및

c) 임의로 추가의 첨가제

를 포함하는 분산액.

청구항 19

하나 이상의 정전기적 분산 안정화제의 존재 하에 하나 이상의 분산제 중에서 환원제를 이용하여 은 염을 은으로 환원시키는 것을 포함하는 제18항에 따른 분산액의 제조 방법.

명세서**기술분야**

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본원은 모든 유용한 목적에 있어서 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 유럽 특허 출원 번호 10002605.3 (2010년 3월 3일 출원)에 대한 이점을 청구한다.

[0003]

발명의 배경

[0004]

본 발명은 정전기적으로 안정화된 은 나노입자를 함유하는 분산액을 이용하는 전도성 표면 코팅의 제조 방법, 이러한 목적에 특히 적합한 분산액, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0005]

문헌 [Adv. Mater., 2003, 15, No. 9, 695-699, Xia et al.]에는 안정화제로서 폴리(비닐-파롤리돈) (PVP) 및

시트르산나트륨을 갖는 은 나노입자의 안정한 수성 분산액의 제조를 기재하고 있다. 이에 따라, 시아(Xia)는 10 nm 미만의 입도 및 좁은 입도 분포를 갖는 은 나노입자를 함유하는 단분산 분산액을 수득한다. PVP를 중합체성 안정화제로서 사용하여 응집에 대한 나노입자의 입체 안정화를 얻는다. 그러나, 상기 입체적 중합체성 분산 안정화제는, 생성된 전도성 코팅에서, 은 입자 상의 표면 코팅으로 인하여, 입자의 서로에 대한 직접적 접촉을 감소시키고 따라서 코팅의 전도율을 감소시킨다는 단점을 갖는다. 시아에 따르면, PVP를 사용하지 않고서는 그러한 안정한 단분산 분산액을 수득하는 것이 불가능하다.

[0006] EP 1 493 780 A1은 결합제 및 은 입자의 액체 전도성 조성물을 이용하는 전도성 표면 코팅의 제조를 기재하고 있으며, 여기서 상기 은-함유 은 입자는 산화은 입자, 탄산은 입자 또는 아세트산은 입자일 수 있고, 이는 각 경우에 10 nm 내지 10 μm 의 크기를 가질 수 있다. 상기 결합제는 다가 페놀 화합물 또는 여러 수지 중 하나로서, 즉 모든 경우에 중합체성 성분이다. EP 1 493 780 A1에 따르면, 전도층이 상기 조성물로부터, 가열이 동반된, 표면으로의 도포 후 얹어지며, 여기서 가열은 바람직하게는 140°C 내지 200°C의 온도에서 수행된다. EP 1 493 780 A1에 따라 기재된 전도성 조성물은 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올 및 프로판올, 이소포론, 테르피네올, 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트로부터 선택되는 분산제 중의 분산액이다. EP 1 493 780 A1은 다시 분산제 중 은-함유 입자가 바람직하게는 히드록시프로필셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리비닐 알콜과 같은 분산 안정화제의 첨가에 의해 응집으로부터 보호된다고 언급한다. 이들 분산 안정화제도 또한 중합체성 성분이다. 은-함유 입자는 따라서 상기 분산 안정화제에 의하거나 또는 분산 안정화제로서의 결합제에 의해 분산제 중에서 응집으로부터 항상 입체 안정화된다. 그러나, 입체 작용을 갖는 상기 중합체성 분산 안정화제는 - 이미 상기된 바와 같이 - 생성된 전도성 코팅에서, 은 입자 상의 표면 코팅으로 인하여, 입자의 서로에 대한 직접적 접촉을 감소시키고 따라서 코팅의 전도율을 감소시킨다는 단점을 갖는다. 1 493 780 A1에서 분산제로서 사용된 유기 용매는 그것이 포함되어 도포된 코팅의 건조 시간을 가속시키거나 그의 건조 온도를 감소시키므로 심지어 온도-민감성 플라스틱 표면이 그로 코팅될 수 있지만, 그러한 유기 분산제는 플라스틱 기판의 표면을 공격하거나 그 내부로 확산되어, 기판 표면 및 임의의 기저층의 팽윤 또는 손상을 일으킬 수 있다.

[0007] US 2009/104437 A1은 정전기 자기-조립을 통해 표면 상에 전도성 코팅을 코팅하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 코팅이 고비용의 시간 소모적 단단계 디핑(dipping) 공정을 통해 수행된다.

[0008] WO 03/038002 A1은 보론 히드라이드 또는 시트레이트로 질산은을 환원시켜 수득한 잉크젯 프린터 조성물을 개시한다. 그러나, 상기 조성물은 안정하지 않으며, 따라서 표면 코팅의 제조에서 적합하지 않다.

[0009] WO 2009/044389 A2, WO 2005/079353 A2, 문헌 [JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Vol. 17, 2007, pages 2459-2464, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Vol. 86; No. 17, pages 3391-3395 및 JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Vol. 103, pages 9533-9539]은 또한 시트레이트로 안정화된 은 나노입자 및 이러한 은 나노입자의 분산액을 개시한다. 그러나, 상기 분산액이 기판에 대해 어떻게 유용하며 간단한 방식으로 전도성 표면 코팅을 생성할 수 있는지에 관한 언급은 상기 문헌 중 어디에도 없다.

[0010] 따라서, 은 나노입자를 함유하는 분산액을 이용하여 표면을 전도성 코팅으로 코팅하는 방법으로서, 짧은 건조 및 소결 시간 및/또는 낮은 건조 및 소결 온도를 이용하여 심지어 온도-민감성 플라스틱 표면을 코팅할 수 있고, 사용되는 분산제에 의해 상기 표면이 손상될 염려가 없고, 이러한 방법에서 사용되는 분산액 내에서 지나치게 이를 응집 및 이에 따른 은 나노입자의 침전이 적합한 안정화에 의해 방지되는 방법이 지속적으로 요구된다.

[0011] 그러므로, 상기 선행 기술로부터 출발하여, 이를 위하여 적합한 방법 및 분산액을 찾는 것이 목적이었다. 응집에 대한 개선된 안정화와, 분산액으로부터 제조된 표면 코팅의 감소된 전도율의 상기 불리한 조합이 이로써 방지된다. 바람직한 실시양태에서, 짧은 건조 및 소결 시간 및/또는 낮은 건조 및 소결 온도로 플라스틱 표면을 코팅하는 이러한 방법을 이용하면, 표면을 손상시킬 위험이 동반되지 않는다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 실시양태는

[0013] 표면을 갖는 기판을 제공하는 단계;

[0014] a) 하나 이상의 액체 분산제, 및

[0015] b) 분산제 중에서 2 내지 10의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV의 제타 전위를 갖는 정전기적으로 안정화된

은 나노입자

- [0016] 를 포함하는 분산액을 표면에 도포하는 단계, 및
- [0017] 표면 중 하나 또는 둘 다 및 그 위에 도포된 분산액을 분산체의 비점 아래로 50°C 내지 분산체의 비점 위로 150 °C의 온도로 가열하여 표면 상에 전도성 코팅을 형성하는 단계
- [0018] 를 포함하는 방법이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시양태는 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 주변(prevailing) 압력에서 적어도 분산액 중 분산체의 비점 아래로 20°C 내지 분산체의 비점 위로 100°C 범위의 온도로 가열하는 상기 방법이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시양태는 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 10 초 내지 2 시간의 기간 동안 상기 온도(들)로 가열하는 상기 방법이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시양태는 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 30 초 내지 60 분의 기간 동안 특정 온도(들)로 가열하는 상기 방법이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 실시양태는 분산액의 은 나노입자가 정전기적 분산 안정화제와 상기 분산체 중에서 4 내지 10 범위의 pH 값에서 -25 내지 -50 mV의 제타 전위를 갖는 상기 방법이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 실시양태는 분산체가 물이거나, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콜, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데히드, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 케톤 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물과 물의 혼합물인 상기 방법이다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 실시양태는 은 나노입자가 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 카르복실산, 상기 카르복실산의 염, 상기 카르복실산의 술페이트 및 상기 카르복실산의 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제에 의해 정전기적으로 안정화된 상기 방법이다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시양태는 정전기적 분산 안정화제가 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 디- 또는 트리-카르복실산 또는 그의 염인 상기 방법이다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시양태는 정전기적 분산 안정화제가 시트르산 또는 시트레이트인 상기 방법이다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 실시양태는 분산액이 잉크인 상기 방법이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 실시양태는 전도성 표면 코팅이 10^2 내지 $3 \cdot 10^7$ S/m의 비전도율을 갖는 상기 방법이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 실시양태는 전도성 표면 코팅이 50 nm 내지 5 μm의 건조 필름 두께를 갖는 상기 방법이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 실시양태는 표면이 플라스틱 기판의 표면인 상기 방법이다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 실시양태는 플라스틱 기판이 플라스틱 필름 또는 다층 복합체인 상기 방법이다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 실시양태는
- [0033] a) 하나 이상의 액체 분산체,
- [0034] b) 상기 분산체 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV 범위의 제타 전위를 갖는 정전기적으로 안정화된 은 나노입자, 및
- [0035] c) 임의로 추가의 첨가제
- [0036] 를 포함하는 분산액이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 실시양태는 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제의 존재 하에 하나 이상의 분산체 중에서 환원제를 이용하여 은 염을 은으로 환원시키는 것을 포함하는 상기 분산액의 제조 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 놀랍게도, 하나 이상의 액체 분산체 및 정전기적으로 안정화된 은 나노입자 (상기 은 나노입자는 상기 분산체 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV 범위의 제타 전위를 가짐)를 함유하는 분산액을 표면에 도포하고, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액이 적어도 분산액의 분산체의 비점 아래로 50°C 내지 분산체의 비점 위로 150°C 범위의 온도가 되도록 하는, 전도성 표면 코팅의 제조 방법에 의해 상기 목적이 달성됨을 발견하

였다.

[0039] 본 발명에 따른 방법은 입체적, 임의로는 종합체성 분산 안정화제를 사용하지 않으며, 플라스틱 기판을 사용하는 경우, 코팅하고자 하는 기판이 손상될 수 있는 높은 건조 및 소결 온도를 피하는 것이 가능하다.

[0040] 따라서, 본 발명은

[0041] • 하나 이상의 액체 분산제 및

[0042] • 정전기적으로 안정화된 은 나노입자

[0043] (정전기적으로 안정화된 은 나노입자는 상기 분산제 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV 범위의 제타 전위를 가짐)를 함유하는 분산액을 표면에 도포하고, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액이 적어도 분산액의 분산제의 비점 아래로 50°C 내지 분산제의 비점 위로 150°C 범위의 온도가 되도록 하는 것을 특징으로 하는, 전도성 표면 코팅의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 액체 분산제(들)는 바람직하게는 물, 또는 물 및 유기 용매, 바람직하게는 수용성 유기 용매를 함유하는 혼합물이다. 액체 분산제(들)는 특히 바람직하게는 물, 또는 물과 알콜, 알데히드 및/또는 케톤의 혼합물, 특히 바람직하게는 물, 또는 물과 1가 또는 다가의 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콜, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 또는 에틸렌 글리콜, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데히드, 예를 들어, 포름알데히드, 및/또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 케톤, 예를 들어, 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤의 혼합물이다. 가장 특히 바람직한 분산제는 물이다.

[0045] 본 발명의 맥락에서, 은 나노입자는 100 nm 미만, 바람직하게는 80 nm 미만, 특히 바람직하게는 60 nm 미만의 d_{50} 값 (동적 광산란에 의해 측정됨)을 갖는 것으로 이해된다. 예를 들어, 브루크하벤 인스트루먼트 코포레이션 (Brookhaven Instrument Corporation)으로부터의 제타플러스 제타 전위 분석기(ZetaPlus Zeta Potential Analyzer)가 동적 광산란을 통한 측정에 적합하다.

[0046] 본 발명의 범주에 있는 분산액은 상기 은 나노입자를 포함하는 액체를 지칭한다. 바람직하게는, 은 나노입자가 분산액 중에서 0.1 내지 65 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 60 중량%, 가장 특히 바람직하게는 5 내지 50 중량% (분산액의 총 중량 기준)의 양으로 존재한다.

[0047] 은 나노입자의 정전기적 안정화를 위하여, 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제를 분산액의 제조 동안에 첨가한다. 본 발명의 범주에 있는 정전기적 분산 안정화제는 그의 존재에 의해 은 나노입자에 반발력이 제공되는 것, 및 그러한 반발력에 기초하여, 더 이상 응집을 향한 경향을 갖지 않게 하는 것으로서 이해된다. 결과적으로, 정전기적 분산 안정화제의 존재 및 작용에 기인하여, 은 나노입자 사이에서 반발 정전기력이 우세하고, 이 힘은 은 나노 입자의 응집을 야기하는 작용인 반데르발스 힘에 반작용한다.

[0048] 정전기적 분산 안정화제는 본 발명에 따른 분산액 중에서 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양, 특히 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 양 (분산액 중 은 나노입자의 은의 중량 기준)으로 존재한다.

[0049] 정전기적 분산 안정화제(들)는 바람직하게는 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 카르복실산, 상기 카르복실산의 염 또는 슬레이트 또는 포스레이트이다. 바람직한 정전기적 분산 안정화제는 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 디- 또는 트리-카르복실산 또는 그의 염이다. 디- 또는 트리-카르복실산이 사용되는 경우, 이를 아민과 함께 사용하여 pH 값을 조정할 수 있다. 적합한 아민은 모노알킬-, 디알킬- 또는 디알칸올-아민, 예를 들어, 디에탄올아민이다. 염은 바람직하게는 알칼리 또는 암모늄 염, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염, 예를 들어, 테트라메틸-, 테트라에틸- 또는 테트라프로필-암모늄 염일 수 있다. 특히 바람직한 정전기적 분산 안정화제는 시트로산 또는 시트레이트, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 테트라메틸암모늄 시트레이트이다. 시트레이트, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 테트라메틸암모늄 시트레이트가 정전기적 분산 안정화제로서 가장 특히 바람직하게 사용된다. 염 형태의 정전기적 분산 안정화제는 수성 분산액 중에서 가능한 한 그의 이온 형태로 해리되어 존재하고, 각각의 음이온은 정전기 안정화에 영향을 준다. 존재하는 임의의 과량의 정전기적 분산 안정화제(들)는 바람직하게는 분산액이 표면에 도포되기 전에 제거된다. 공지된 정제 방법, 예를 들어, 정용여과, 역삼투 및 막 여과가 이러한 목적에 적합하다.

[0050] 상기 정전기적 분산 안정화제는, 예를 들어, 표면 코팅에 의해 단순히 입체적으로 안정화시키는 PVP와 같은 종합체성 분산 안정화제에 비하여 유리한데, 이는 이들이 분산액 중의 은 나노입자의 상기 제타 전위의 발달은 촉진하지만, 분산액으로부터 후속적으로 수득되는 전도성 표면 코팅 내 은 나노입자의 입체 장애는 야기하지 않거

나 무시할 수 있을 정도로만 야기하기 때문이다.

[0051] 은 나노입자는 상기 분산제 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV의 제타 전위를 가지기 때문에, 분산액 중 은 나노입자의 응집에 대한 안정화는 처음으로 입체 장애에 의해서가 아닌, 은 나노 입자가, 반발력에 기초하여, 더 이상 응집에 대한 경향을 갖지 않는다는 결과에 의해 달성된다. 반발 정전기력이 결과적으로 은 나노입자 사이에서 우세하며, 이 힘은 은 나노입자의 응집을 야기하는 작용을 하는 반데르발스 힘에 반작용 한다.

[0052] 바람직하게는, 분산액의 은 나노입자가 정전기적 분산 안정화제와 상기 분산제 중에서 4 내지 10 범위의 pH 값에서 -25 내지 -50 mV 범위의 제타 전위를 가지며, 가장 특히 바람직하게는 정전기적 분산 안정화제와 상기 분산제 중에서 4.5 내지 10.0 범위의 pH 값에서 -28 내지 -45 mV 범위의 제타 전위를 갖는다.

[0053] pH 값의 측정은, 바람직하게는 단일-막대 측정 셀로서의 유리 전극 형태인 pH 전극을 통해 20°C에서 수행된다.

[0054] 제타 전위의 측정은 전기영동을 통해 수행된다. 당업자에게 공지된 여러 장치, 예를 들어, 브루크하벤 인스트루먼츠 코퍼레이션으로부터의 제타플러스 또는 제타팔스(ZetaPALS) 시리즈의 장치가 상기 목적에 적합하다. 입자의 전기영동 이동성은 전기영동 광산란(ELS)을 통해 측정된다. 전기장에서 이동된 입자에 의해 산란된 빛은 도플러 효과에 기인하여 주파수 변화를 겪으며, 이 변화를 이용하여 이동 속도를 측정한다. 매우 작은 전위를 측정하거나 또는 비-극성 매질에서 또는 높은 염 농도에서 측정하기 위하여, 소위 상 분석 광산란(PALS) 기술을 적용할 수도 있다 (예를 들어 제타팔스 장치 이용).

[0055] 상기 제타 전위는 은 나노입자 주변의 액체 분산제, 특히 분산제의 pH 값에 따라 좌우되고, 상기 제타 전위는 상기 분산액 밖에서 크게 감소하기 때문에, 상기 반발 정전기력은 분산제가 제거될 경우 존재가 더 이상 지속되지 않아서, 분산액 중 은 나노입자의 응집에 대한 탁월한 안정화에도 불구하고, 분산액으로부터 생성된 전도성 표면 코팅의 차후의 전도율이 손상되지 않는다.

[0056] 게다가, 정전기 반발을 통한 안정화는 전도성 표면 코팅이 분산액으로부터 단순한 방식으로 생성될 수 있다는 효과를 갖는다. 본 발명을 통하여, 처음으로 그러한 표면 코팅을 더욱 빠르게, 그리고 코팅된 표면 상에서의 더 낮은 열 부하로 수득하는 것이 또한 가능하다.

[0057] 바람직하게는, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액이 주변 압력에서 적어도 분산제의 비점 아래로 20°C 내지 분산제의 비점 위로 100°C 범위의 온도, 특히 바람직하게는 적어도 분산제의 비점 아래로 10°C 내지 분산제의 비점 위로 60°C 범위의 온도가 되도록 한다. 가열은 도포된 코팅의 건조 및 은 나노입자의 소결의 기능을 모두 수행한다. 가열 기간은 바람직하게는 10 초 내지 2 시간, 특히 바람직하게는 30 초 내지 60 분이다. 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액이 가열되는 온도(들)가 더 높을수록, 바람직한 비전도율의 달성을 요구되는 가열 기간이 더 짧다.

[0058] 분산액의 비점은 표준 대기압 (1013 hPa)에서 측정된다. 분산액의 비점은 상이한 압력에서의 작업에 의해 변경될 수 있다.

[0059] 플라스틱 기판 상에서 표면을 코팅하고자 하는 경우, 표면 및/또는 그 위에 위치한 분산액을 적어도 플라스틱 기판의 비켓 연화 온도 미만의 온도로 가열한다. 바람직하게는, 플라스틱 기판의 비켓 연화 온도 아래로 적어도 5°C, 특히 바람직하게는 적어도 10°C, 가장 특히 바람직하게는 적어도 15°C의 온도가 선택된다.

[0060] 플라스틱 물질의 비켓 연화 온도 B/50은 ISO 306 (50 N; 50°C/h)에 따른 비켓 연화 온도 B/50이다.

[0061] 달리 나타내지 않는 한, 이상 및 이하에서 언급되는 온도는 주위 압력 (1013 hPa)에서의 온도를 나타낸다. 그러나, 본 발명의 맥락 내에서, 감소된 주위 압력에서 및 상응하는 감압에서 가열을 수행하여 동일한 결과를 달성할 수도 있다.

[0062] 정전기적 분산 안정화제로서 시트레이트를 사용하는 것이 특히 유리한데, 이는 그가 단지 153°C의 온도에서 용융되거나 175°C 초과의 온도에서 분해되기 때문이다.

[0063] 분산액으로부터 수득되는 전도성 표면 코팅을 더 개선시키기 위하여는, 분산제 뿐만 아니라 정전기적 분산 안정화제도 가능한 한 코팅으로부터 제거하는 것이 바람직할 수 있는데, 이는 분산 안정화제가 은 나노 입자와 비교할 때 낮은 전도율을 가지며, 결과적으로 생성되는 코팅의 비전도율을 다소 손상시킬 수 있기 때문이다. 시트레이트의 상기한 특성으로 인하여, 이는 가열에 의해 간단한 방식으로 달성될 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 분산액의 경우에, 중합체성 물질 (이는 분산액으로부터 수득되는 표면 코팅의 건조 및/또는 소

결을 느리게 하거나, 또는 심지어 건조 및/또는 소결 및 이에 따른 온 입자의 소결에 의한 전도성의 발생을 위해 승온을 요구함)을 안정화제로서 사용하는 것을 생략하는 것이 특히 가능하다.

[0065] 코팅하고자 하는 표면은 바람직하게는 기판의 표면이다. 기판은, 동일 또는 상이할 수 있으며 임의의 바람직한 형상을 가질 수 있는 임의의 바람직한 물질로 제조될 수 있다. 기판은, 예를 들어, 유리, 금속, 세라믹 또는 플라스틱 기판, 또는 상기 성분이 함께 가공된 기판일 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 플라스틱-합유 기판 표면의 코팅에서 특히 장점을 나타내는데, 이는, 가능한 낮은 건조 및 소결 온도 및 짧은 건조 및 소결 시간에 기인하여, 그들이 단지 적당한 열 부하에 노출되고 이에 따라 바람직하지 않은 분해 및/또는 다른 손상이 방지될 수 있기 때문이다. 코팅하고자 하는 표면은 특히 바람직하게는 플라스틱 기판, 바람직하게는 플라스틱 필름 또는 시트 또는 다층 복합체 필름 또는 시트의 표면이다.

[0066] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 전도성 표면 코팅은 바람직하게는 10^2 내지 $3 \cdot 10^7$ S/m의 비전도율을 나타낸다. 비전도율은 비저항의 역수로서 측정된다. 비저항은 옴 저항 및 조도체의 기하구조를 측정하여 계산한다. 본 발명에 따른 방법을 통하여, 10^5 S/m 초과, 바람직하게는 10^6 S/m 초과의 높은 비전도율을 달성하는 것이 가능하다. 그러나, 적용 분야에 따라, 더 낮은 비전도율을 갖는 표면 코팅을 제조하고 이로써 건조 및/또는 소결에 있어서 필요한 것 보다 더 낮은 온도 및 더 짧은 시간을 적용하여 보다 높은 비전도율을 달성하는 것이 완전히 충분할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 전도성 표면 코팅은 바람직하게는 50 nm 내지 5 μm, 특히 바람직하게는 100 nm 내지 2 μm의 건조 필름 두께를 나타낸다. 건조 필름 두께는, 예를 들어 형상 측정 기반(profilometry)을 통해 측정된다. 예를 들어 프라이스 리서치 앤 테크놀로지 (FRT) 게엠베하(Fries Research & Technology (FRT) GmbH)로부터의 마이크로프로프(MicroProf, 등록상표)가 상기 목적에 적합하다.

[0068] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 분산액은 잉크, 바람직하게는 인쇄 잉크이다. 상기 인쇄 잉크는 바람직하게는 잉크젯 인쇄, 그라비어 인쇄, 플렉소그래픽(flexographic) 인쇄, 윤전 인쇄, 에어로졸 분사, 스픈 코팅, 나이프 도포 또는 롤러 도포에 의한 인쇄에 적합한 것이다. 이를 위하여, 적절한 첨가제, 예를 들어, 결합제, 증점제, 유동 개선제, 착색 앤료, 필름 형성제, 접착 촉진제 및/또는 소포제가 분산액에 첨가될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 분산액은 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하의 상기 첨가제(분산액의 총 중량 기준)를 함유할 수 있다. 게다가, 공용매가 또한 분산액에 첨가될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 분산액은 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하의 상기 공용매(분산액의 총 중량 기준)를 함유할 수 있다.

[0069] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 인쇄 잉크는 잉크젯 인쇄를 통한 인쇄에 있어서 5 내지 25 mPas (1/s의 전단율에서 측정됨)의 점도를 가지며, 플렉소그래픽 인쇄를 통한 인쇄에 있어서 50 내지 150 mPas (10/s의 전단율에서 측정됨)의 점도를 갖는다. 피지카(Physica)로부터의 유량계를 이용하여 적절한 전단율에서 점도를 측정할 수 있다. 상기 점도는 상기 첨가제의 첨가에 의해 바람직하게 달성된다.

[0070] 본 발명에 따른 방법에서 사용하기 적합하며, 따라서 또한 본 발명에 의해 제공되는 바람직한 분산액은

[0071] • 하나 이상의 액체 분산제,

[0072] • 은 나노입자 및

[0073] • 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제,

[0074] • 임의로 추가의 첨가제

[0075] 를 함유하지만 (상기 은 나노입자기 정전기적 분산 안정화제와 상기 분산제 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV 범위의 제타 전위를 갖는 것을 특징으로 함), 중합체성 입체적 분산 안정화제를 함유하지는 않는다.

[0076] 가장 특히 바람직하게는, 이는

[0077] • 하나 이상의 액체 분산제,

[0078] • 은 나노입자 및

- [0079] • 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제,
- [0080] • 임의로 추가의 첨가제
- [0081] 로 이루어지지만 (상기 은 나노입자가 정전기적 분산 안정화제와 상기 분산제 중에서 2 내지 10 범위의 pH 값에서 -20 내지 -55 mV 범위의 제타 전위를 갖는 것을 특징으로 함), 중합체성 입체적 분산 안정화제를 함유하지는 않는 분산액이다.
- [0082] 첨가제는 인쇄 잉크의 제조를 위해 사전에 사용된 단지 부가적 성분인 것으로 이해되며, 중합체성 입체적 분산 안정화제를 포함하지 않는다.
- [0083] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 분산액은 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만 (분산액의 총 중량 기준)의 입체적 분산 안정화제, 특히 중합체성 입체적 분산 안정화제를 함유한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서 분산액은 입체적 분산 안정화제, 특히 중합체성 입체적 분산 안정화제를 함유하지 않는다. 상기 입체적 분산 안정화제는 특히 알콕실레이트, 알킬올아미드, 에스테르, 아민 옥시드, 알킬 폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴알킬페놀의 군으로부터 선택되는 화합물이다. 상기 중합체성 입체적 분산 안정화제는 특히 수용성 단독중합체, 수용성 랜덤 공중합체, 수용성 블록 공중합체, 수용성 그래프트 중합체, 특히 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 알콜 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐 피롤리돈, 셀룰로스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산의 중합체, 폴리리신, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌 술포네이트, 폴리스티렌 술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 숤폰산 및 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌 술포네이트, 리그닌 술포네이트, 아크릴산 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘), 블록 코폴리에테르, 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 및/또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드의 군으로부터 선택되는 화합물이다.
- [0084] 본 발명에 따른 방법을 위해 상기 언급된 바람직한 범위는 본 발명에 따른 분산액에 동등하게 적용된다.
- [0085] 본 발명에 따른 분산액은 분산제 중에서 정전기적 분산 안정화제의 존재 하에 은 염의 환원에 의해 제조될 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 분산제 중에서 하나 이상의 정전기적 분산 안정화제의 존재 하에 환원제를 이용하여 은 염을 은으로 환원시키는 것을 특징으로 하는 방법을 추가로 제공한다.
- [0087] 본 발명에 따른 상기 방법에 사용하기에 적합한 환원제는 바람직하게는 티오우레아, 히드록시아세톤, 수소화붕소, 철 암모늄 시트레이트, 히드로퀴논, 아스코르브산, 디티오나이트, 히드록시메탄풀핀술핀산, 디술파이트, 포름아미딘술핀산, 황산, 히드라진, 히드록실아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민 및/또는 히드록실아민 술페이트이다.
- [0088] 특히 바람직한 환원제는 수소화붕소이다. 가장 특히 바람직한 환원제는 수소화붕소나트륨이다.
- [0089] 적합한 은 염은, 예를 들어 및 바람직하게는, 질산은, 아세트산은, 시트르산은이다. 질산은이 특히 바람직하다.
- [0090] 전도성 표면 코팅의 제조에 대한 본 발명에 따른 방법을 위해 상기 언급된 바람직한 범위는 분산액의 제조에 대한 본 발명에 따른 방법에 동등하게 적용된다.
- [0091] 정전기적 분산 안정화제(들)는 바람직하게는 은 염에 대하여 과량 물로 사용되고, 상응하는 과량은 분산액이 표면 코팅에 사용되기 전에 제거된다. 공지된 정제 방법, 예를 들어, 정용여과, 역삼투 및 막 여과가 상기 목적에 적합하다.
- [0092] 분산액의 제조에 대한 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 은 염의 환원 후에 수득되는 환원 생성물은 그에 알맞게 정제한다. 상기 목적에 사용될 수 있는 정제 방법은, 예를 들어, 당업자에게 일반적으로 공지된 방법, 예를 들어, 정용여과, 역삼투 및 막 여과이다.
- [0093] 본 발명이 이제 실시예 및 도면을 통해 이하 더 상세히 설명되지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0094] 상기 모든 참고문헌은 모든 유용한 목적을 위해 그 전문이 참조로 포함된다.
- [0095] 본 발명을 구현하는 특정한 구체적 구조를 도시하고 기재하였지만, 발명의 기본적 개념의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 일부를 다양하게 변형 및 재정렬할 수 있으며, 본원에 도시되고 기재된 특정 형태로 이들이 제한

되지 않는다는 것이 당업자에게는 명백할 것이다.

[0096] 실시예

[0097] 비전도율의 측정:

[0098] 이하 언급되는 비전도율의 측정을 위하여, 동일한 길이 및 상이한 폭의 네 개의 선을 인쇄하였다:

[0099] 제1 선: 길이 9 cm, 폭 3 mm

[0100] 제2 선: 길이 9 cm, 폭 2.25 mm

[0101] 제3 선: 길이 9 cm, 폭 2 mm

[0102] 제4 선: 길이 9 cm, 폭 1 mm

[0103] 건조 오븐에서 140°C의 일정한 온도에서 10 분 동안의 건조 및 소결 후, 멀터미터 (베닝(Benning) MM6)를 통해 옴 저항을 측정하였다. 각각의 선의 외점(outer point), 즉 9 cm의 간격에 상응하는, 선의 두 말단에서 측정을 수행하였다.

[0104] 이어서 베코 데크탁(Veeco Dektak) 150 표면 프로파일러를 이용하여 총 두께를 측정하였다. 선 당 2회 측정하였고 (1회 측정은 선의 길이를 따라 1/3에 대하여 측정하였고, 선의 길이를 따라 또 다른 2/3에 대하여 측정하였음), 평균 값을 계산하였다. 총 두께가 지나치게 균일하지 않은 경우, 선의 중간에서 추가적 측정을 수행하였다. 얻어진 값으로부터 하기와 같이 비전도율 κ 를 계산하였다:

$$\kappa = 1 / (((\text{선 폭} \cdot \text{선 두께 (mm)}) \cdot \text{측정된 저항 (옴)}) / \text{선 길이 (m)})$$

[0106] 얻어진 값은 $S/m \cdot 10^6$ 으로 제공된다.

[0107] 실시예 1: 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0108] 1 리터의 중류수를 2 리터 용량의 플라스크에 두었다. 이어서, 교반 하에, 100 ml의 0.7 중량% 시트르산삼나트륨 용액 및, 이후, 200 ml의 0.2 중량% 수소화붕소나트륨 용액을 첨가하였다. 생성된 혼합물에 0.045 몰의 질산은 용액을 교반 하에 1 시간에 걸쳐 0.2 l/h의 부피 유량으로 서서히 계량 투입하였다. 본 발명에 따른 분산액이 이로써 형성되었고, 이를 정용여과에 의해 후속적으로 정제하고, 분산액의 총 중량 기준으로 20 중량%의 고체 함량으로 농축시켰다. 시트레이트의 함량은, 분산액 중 음의 중량을 기준으로 하여, 1.76 중량%였다.

[0109] 생성된 분산액을, 샘플의 총 중량을 기준으로 하여 고체 함량이 0.05 중량%가 되도록 중류수로 1/200의 비율로 후속적으로 희석시키고, 진한 수산화나트륨 용액 또는 진한 염산을 첨가하여, 얻어진 희석 분산액의 pH 값을 하기 표에 따른 여러 값으로 조정하였다.

[0110] 단일-막대 측정 셀로서 유리 전극을 사용하여 20°C에서 pH 값을 측정하였다.

[0111] [표 1]

샘플 [#]	pH [-]
1	10
2	8.8
3	7.5
4	6.3
5	4.9
6	3.8
7	2.4

[0112]

[0113] 이어서 상기 수득된 샘플 1 내지 7의 제타 전위를 실시예 2에 따라 측정하였다.

[0114] 실시예 2: 실시예 1에 따른 분산액의 제타 전위의 측정

[0115] 하기 표에 따른 실시예 1로부터의 분산액의 하기 제타 전위를 측정하였다. 샘플에 대한 모든 측정은 3회 수행하였고, 얻어진 표준 편차는 ± 0.5 로 측정되었다. 제타 전위의 측정은 브루크하벤 인스트루먼츠 코포레이션 90 플러스, 제타플러스 파티클 사이징 소프트웨어 버전 3.59를 사용하여, 측정하고자 하는 샘플의 총 중량을 기준

으로 0.05 중량%의 고체 함량을 갖는 분산액 중에서 수행하였다.

[0116] [표 2]

샘플 [#]	pH [-]	제타 전위 [mV]
1	10	- 43.9 ± 0.5
2	8.8	- 34.2 ± 0.5
3	7.5	- 38.3 ± 0.5
4	6.3	- 29.1 ± 0.5
5	4.9	- 28.6 ± 0.5
6	3.8	- 23.3 ± 0.5
7	2.4	- 23.7 ± 0.5

[0117]

본 발명에 따른 분산액의 정전기적으로 안정화된 은 나노입자는 -23 mV 내지 -44 mV 범위의 제타 전위를 갖는 것으로 보일 것이다.

[0119]

실시예 3: 실시예 1에 따른 분산액을 사용한 전도성 표면 코팅의 제조

[0120]

실시예 1에 따른 분산액을 2 mm 폭의 선 (샘플 3)으로 폴리카르보네이트 필름 (바이엘 머티리얼사이언스 아게 (Bayer MaterialScience AG), 마크롤론(Makrolon, 등록상표) DE1-1)에 도포하고, 오븐에서 140°C 및 주위 압력 (1013 hPa)에서 10 분 동안 건조 및 소결시켰다. 이후, 표면 코팅은 이미 건조상태였고, 따라서 와이핑 (wiping)이 표면 코팅을 가시적으로 제거하지 못했다.

[0121]

이어서, 4-점 저항 측정을 통해 비전도율을 측정하였고, 이때 접촉점 사이의 간격은 각 경우에 1 cm였다. 계산된 비전도율은 $1.25 \cdot 10^6$ S/m였다.

[0122]

비교예: 본 발명에 따른 것이 아닌 분산액 및 표면 코팅

[0123]

비교를 위하여, 입체적으로 안정화된 은 나노입자를 함유하는 분산액을 제조하였다. 이러한 목적을 위하여, 0.054 몰 수산화나트륨 용액 및 분산 보조제 디스퍼빅(Disperbyk, 등록상표) 190 (제조업체 비와이케이 케미 (BYK Chemie)) (1 g/1)의 부피비 1:1의 혼합물을 0.054 몰 질산은 용액에 첨가하고, 10 분 동안 교반을 지속하였다. Ag^+ 대 환원제의 비가 1:10이 되도록 4.6 몰 수성 포름알데히드 수용액을 교반 하에 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물을 60°C로 가열하고, 이 온도에서 30 분 동안 유지시킨 후, 냉각시켰다. 제1 단계에서 정용여과를 통해 입자들을 미반응 출발 물질로부터 분리시킨 후, 줄(soil)을 농축시켰다 (이를 위하여 30,000 달톤 멤브레인을 사용하였음). 10 중량% 이하의 고체 함량 (은 입자 및 분산 보조제)을 갖는 콜로이드적으로 안정한 줄이 형성되었다. 원소 분석에 따르면, 막 여과 후 디스퍼빅(등록상표) 190의 함량은 은 함량을 기준으로 하여 6 중량%였다. 레이저 상관 분광분석기를 통한 분석 결과 유효 입도가 78 nm였다.

[0124]

생성된 분산액에서, 은 입자는 중합체성 입체적 안정화제 PVP K 15 및 디스퍼빅(등록상표) 190에 의해 안정화되었다.

[0125]

실시예 3에 기재된 바와 동일한 방식으로, 분산액의 표면 코팅을 폴리카르보네이트 필름에 도포하였다. 실시예 3에서와 유사하게 측정되는 비전도율은, 140°C 및 주위 압력 (1013 hPa)에서의 1 시간의 건조 및 소결 시간 후에만 측정될 수 있었다.

[0126]

1 시간의 건조 및 소결 시간 후에, 비전도율은 대략 1 S/m였다. 10^6 S/m의 높은 비전도율은 4 시간의 총 건조 및 소결 시간 후에만 측정될 수 있었다.

[0127]

결과적으로 본 발명에 따른 분산액으로 제조된 표면 코팅은 더 낮은 건조 및 소결 온도에서 심지어 현저히 더 짧은 건조 및 소결 시간 이후에도 현저히 더 높은 전도율을 갖는다. 입체적으로 안정화된 은 나노입자를 함유하는 분산액을 이용하여 제조한 표면 코팅은 유사한 비전도율의 달성을 있어서 상당히 더 긴 건조 및 소결 시간을 필요로 한다.