



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101529531 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 200780039492. 3

H05K 1/09 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 12

C09D 11/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102006050380. 5 2006. 10. 25 DE

102007037079. 4 2007. 08. 06 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/008876 2007. 10. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/049519 DE 2008. 05. 02

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 M·博尔 S·艾登 J·基尔斯特拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

H01B 1/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/076616 A2, 2006. 07. 20,

WO 2006/076616 A2, 2006. 07. 20,

WO 03/032084 A2, 2003. 04. 17,

WO 2006/066033 A1, 2006. 06. 22,

US 2004/0178391 A1, 2004. 09. 16,

WO 03/038002 A1, 2003. 05. 08,

WO 99/45077 A1, 1999. 09. 10,

EP 1712635 A2, 2006. 10. 18,

WO 03/045584 A1, 2003. 06. 05,

审查员 刘婧

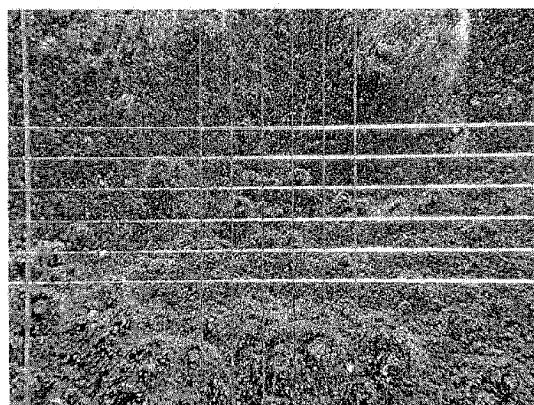
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

含银含水配方及其用于生产导电或反射涂层的用途

(57) 摘要

本发明描述了一种含银、分散、含水的配方及其用于生产导电和 / 或光学反射涂层的用途。该配方至少包含下列组分并具有最多 150mPa ≥ s 的粘度 :a) 0. 5 到 30 重量份的银金属颗粒, 具有最多 150nm 的有效直径, 优选最多 100nm, 特别优选 40 到 80nm, 具有双峰尺寸分布, b) 50 到 99. 5 重量份的水以及任选至多 30 重量份的溶剂, c) 0. 01 到 10 重量份的至少一种分散助剂, 特别是聚合物分散助剂, d) 0 到 5 重量份的膜形成剂, e) 0 到 5 重量份的添加剂, f) 0 到 5 重量份的导电聚合物。



1. 一种含银、分散、含水配制剂,至少包含
 - a) 0.5 到 30 重量份的银金属颗粒,采用激光相关光谱确定具有最多 150nm 的有效粒径,具有银金属颗粒的双峰尺寸分布,
 - b) 50 到 99.5 重量份的水以及任选至多 30 重量份的溶剂,
 - c) 0.01 到 10 重量份的至少一种分散助剂,
 - d) 0 到 5 重量份的膜形成剂,
 - e) 0 到 5 重量份的添加剂,
 - f) 0 到 5 重量份的导电聚合物,特征在于该配制剂具有最多 150mPa · s 的粘度。
2. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述银金属颗粒 a) 具有最多 100nm 的有效粒径,采用激光相关光谱确定。
3. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述银金属颗粒 a) 具有 40 到 80nm 的有效粒径,采用激光相关光谱确定。
4. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂是聚合物分散助剂。
5. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂是至少一种选自下面的组的试剂:烷氧基化物,烷基醇酰胺,酯,氧化胺,烷基多葡萄糖苷,烷基酚,水溶性均聚物,水溶性无规共聚物,水溶性嵌段共聚物,水溶性接枝聚合物。
6. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂是芳基烷基酚。
7. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂是至少一种选自下面的组的试剂:聚乙烯醇,聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯的共聚物,聚乙烯吡咯烷酮,纤维素,淀粉,明胶,明胶衍生物,氨基酸聚合物,聚赖氨酸,聚天冬氨酸,聚丙烯酸酯 / 盐,聚乙烯磺酸盐,聚苯乙烯磺酸盐,芳族磺酸和甲醛的缩合产物,萘磺酸盐,木素磺酸盐,丙烯酸类单体的共聚物,聚乙烯亚胺,聚乙烯胺,聚烯丙基胺,聚(2-乙烯吡啶),嵌段共聚多醚和 / 或聚二烯丙基二甲基氯化铵。
8. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂是聚甲基丙烯酸酯 / 盐。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂是嵌段共聚多醚。
10. 根据权利要求 9 所述的配制剂,特征在于,所述嵌段共聚多醚是具有聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚多醚。
11. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述溶剂 b) 选自组: $C_1 \sim C_5$ 醇,醚,酮。
12. 根据权利要求 11 所述的配制剂,其特征是,所述 $C_1 \sim C_5$ 醇是 $C_1 \sim C_3$ 醇。
13. 根据权利要求 11 所述的配制剂,其特征是,所述醚是二氧戊环。
14. 根据权利要求 11 所述的配制剂,其特征是,所述酮是丙酮。
15. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述膜形成剂 d) 选自组:聚二甲硅氧烷,聚丙烯酸酯 / 盐,硅氧烷,蜡组合物,具有颜料活性基团的共聚物,低分子聚合物,羟乙基纤维素和聚乙烯醇。
16. 根据权利要求 15 所述的配制剂,特征在于,所述膜形成剂 d) 是聚丙烯酸铵盐。
17. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述添加剂 e) 选自组:颜料,消泡剂,光稳定剂,荧光增白剂,防腐剂,抗氧化剂,除藻剂,增塑剂和增稠剂,表面活性物质。
18. 根据权利要求 1 所述的配制剂,特征在于,所述导电聚合物 f) 选自组:聚吡咯,聚

苯胺,聚噻吩,聚苯亚乙烯,聚对亚苯基,聚乙烯二氧噻吩,聚茱,聚乙炔。

19. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述导电聚合物f)选自聚乙烯二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸。

20. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述银金属颗粒a)具有通过激光相关光谱所确定的10到150nm的有效粒径。

21. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述银金属颗粒a)以1到20重量份的比例存在。

22. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述银金属颗粒a)以2到6重量份的比例存在。

23. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂c)的含量是0.02到5重量份。

24. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述分散助剂c)的含量是0.04到2重量份。

25. 根据权利要求1所述的配制剂,特征在于,所述分散的银金属颗粒经历过滤精度最多100,000Da的膜过滤。

26. 根据权利要求1到25之一所述的配制剂用于生产导电或光学反射涂层的用途。

27. 根据权利要求1到25之一所述的配制剂用于生产具有小于100 μm 线宽的导电条的用途。

28. 根据权利要求1到25之一所述的配制剂用于生产具有小于80 μm 线宽的导电条的用途。

29. 一种用于生产具有小于100 μm 线宽的导电条的方法,特征在于,采用喷墨技术将根据权利要求1到25之一所述的配制剂印刷在基材表面上,并且热处理,以除去水和任选的溶剂。

30. 一种用于生产具有小于80 μm 线宽的导电条的方法,特征在于,采用喷墨技术将根据权利要求1到25之一所述的配制剂印刷在基材表面上,并且热处理,以除去水和任选的溶剂。

31. 一种用于生产具有小于80 μm 线宽的导电条的方法,特征在于,采用喷墨技术将根据权利要求1到25之一所述的配制剂印刷在基材表面上,并且在最多140°C的温度下热处理,以除去水和任选的溶剂。

32. 一种用于生产具有小于20 μm 线宽的导电条的方法,特征在于,将根据权利要求1到25之一所述的配制剂引入基材预定结构中,其中该结构具有<20 μm 的线宽,并且热处理所施加的配制剂,以除去水和任选的溶剂。

33. 权利要求32的方法,特征在于在最多140°C的温度下热处理所施加的配制剂。

34. 一种基材,具有从根据权利要求1到25之一所述的配制剂获得的导电或光学反射涂层。

35. 权利要求34的基材,其特征在于所述基材是透明塑料基材。

36. 根据权利要求34所述的基材,特征在于,所述导电涂层包括具有小于100 μm 线宽的导电条,其中该导电条中的电导率为至少 $7 \cdot 10^6\text{S/m}$ 。

37. 根据权利要求34所述的基材,特征在于,所述导电涂层包括具有小于80 μm 线宽的

导电条,其中该导电条中的电导率为至少 $7 \cdot 10^6 \text{S/m}$ 。

含银含水配方及其用于生产导电或反射涂层的用途

[0001] 本发明涉及用于生产导电层的细碎金属颗粒和金属悬浮液。

[0002] 虽然塑料构件通常具有良好的机械性能并且有时还具有良好的光学性能（例如在聚碳酸酯的情况下，透明度），但大多数工业塑料是电绝缘体。

[0003] 在透明塑料的情况下，机械性能例如稳定性、光学性能例如透明度和电性能例如电导率的组合能够为大量应用提供巨大的好处。在这些当中最重要的是部件的透明度，在许多应用领域中应当尽可能高，例如用于供汽车制造业或建筑物中使用的窗玻璃，或者用于在与扩展的电应用（电加热、屏幕电磁辐射、表面电荷的散逸）结合的仪器中的观察窗。同时，大多数情况下基础材料的机械稳定性以及关于造型的设计自由度也应当尽可能高。因为可以选择很小的线宽，在太阳能电池技术（光电元件）领域中用作高导电性的导电体也是现实可能的。在这种情况下优点是出于在朝向光源的面上通过导电体产生低的表面铺展。

[0004] 通过采用填充有纳米范围的金属颗粒的墨水，完全可以在例如塑料薄膜上印刷具有实际上任何几何形状的窄的导电条，例如采用喷墨技术。在这种情况下尤其希望这样的导电条的线宽应当为约 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，或者甚至更小。从该限值起，结构通常难以用人类肉眼分辨，并且在透明部件中不产生干扰性的光学效应。

[0005] 具有如上所述细度的导电条，即在表面上特别是在聚合基材上难以或者根本无法视觉分辨的导电条（具有 $< 20\text{ }\mu\text{m}$ 的线宽的结构），进一步可能的方法是在预处理步骤中提供具有必要的结构（Strukturierung）的基材，随后用导电材料填充所得的结构。

[0006] 然而，如有可能还必须满足下列进一步的要求，用迄今已知的墨水不能满足所有这些要求。

[0007] 该导电条必须是耐温的（即达到 400°C 在短期内稳定）而且还是机械柔性的，用于生产它们的金属颗粒墨水应当能够生产线厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ 及以下（低至 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）的条，并且它们应当比已知的导电浆更方便且更易于处理。这意味着如果应采用喷墨法，该浆料需要具有显著更低的粘度并且需要还具有适当的润湿和铺展能力，并包含比常规的导电浆更小的颗粒。特别是与上述填充预先构造的表面的凹陷的可能性有关必须考虑润湿特性和铺展能力。对于这样的专门用途，除了上述性能外，墨水还应当具有在选定的基材上的小接触角（ $< 45^{\circ}$ ）和 / 或尽可能大的表面张力（ $> 10\text{mN/m}$ ）。

[0008] 特别是该印刷、干燥和热处理的墨水的比电导率还应当达到显著高于 $10^2\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。特别应当在最高 140°C （即例如聚碳酸酯的软化点）进行热处理。另外，形成的导电条应当是尽可能机械柔性的，以便即使当材料膨胀时它们仍保持导电性。特别是导电条还应当显示出对常用的基材尤其是对聚碳酸酯特别好的粘附性。

[0009] 对这样的墨水的一个非常特殊的要求是金属颗粒的粒度应当显著小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 并且该墨水应当具有低粘度（小于 $150\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）。如果在低浓度和低加工温度下导致印刷结构希望的电导率的印刷步骤之后，在该配方中使用的颗粒形成密实充填的排列看起来同样是有利的。

[0010] 另一特别的供选择的目的在于针对聚碳酸酯材料寻求在聚碳酸酯的三维结构上

尽可能简单地生产反射表面的适合的方法。迄今用于该目的的常规方法是例如用铝或在这些条件下能够蒸发或雾化 (zerstäubungsfähig) 的其它金属蒸镀 (物理气相沉积, PVD), 但是这在给三维结构施加反射膜时具有缺点 (不均匀覆盖待蒸镀的基体), 并且还需要使用相对高的设备投入 (在降压下运行, 使用真空技术和压力栓)。此外, PVD 和雾化法在基材上的蒸镀层的粘附强度方面有缺陷。因而, 在无额外预涂覆保护漆的情况下不能直接接触所生产的金属层, 而不破坏该层。

[0011] R. W. Vest (Metallo-organic materials for Improved Thick Film Reliability, 1980 年 11 月 1 日, Final Report, Contract N00163-79-C-0352, National Avionic Center) 描述了用于导电条的可印刷配方, 但这里产生电导率所需的温度为 250°C, 即远超过许多工业塑料可能的应用温度。

[0012] 美国专利 US-A-5, 882, 722 和 US-A-6, 036, 889 描述了包含金属颗粒、前体和有机溶剂并且仅在 200°C 以上的温度才形成导电结构的导电配方。此外, 在这种情况下该配方的粘度很高以致在喷墨打印机中基本上不能处理该配方。

[0013] 基于易分解的银化合物的配方作为具有低烧结温度的低粘度溶液是文献 WO 03/032084 (A2) 的内容。这里还报道了低的分解温度, 但未提及所得结构的比电导率。所引用的采用银配方能够获得导电涂层的最低温度为 185°C。

[0014] 说明书 WO-2003/038002A2 和 US-A-2005/0078158 描述了具有银纳米颗粒的配方, 尤其用甲基羧酸纤维素钠稳定化。虽然这些说明书描述了例如通过加热或絮凝剂后处理的必要性, 但它们未公开任何处理温度以及由该配方获得的微结构的电导率。另外虽然尺寸范围据信小于 100nm, 但没有公开所用以及所获得的纳米颗粒的精确分布。公开的配方含量不超过 1.2 重量%。然而表明 60 ~ 74 重量%的比例是可考虑的。还记载了由于得到的配方的粘度急剧上升, 这些不适用于喷墨印刷。没有公开与墨水的可能用途相关的含量上限。

[0015] 在 WO 2006/072959A2 中公开了一种用于获得能被用于例如喷墨印刷的金属纳米颗粒的方法。在这一点上获得了尺寸小于 20nm 而不知道粒度分布的纳米颗粒。没有公开双峰分布。得到的配方的可用含量在从 0.5 到 80 重量%的范围内。此外, 公开了在生产工艺中为了特别是避免所得纳米颗粒的团聚, 必须借助于水溶性聚合物将乙酸银初步还原。因此为了能够保持如上所述的效果, 显然在所得配方中用于初步还原的聚合物还与颗粒相互作用, 或者与后者结合。大体上公开了达到墨水配方的更复杂的工艺, 包括初步还原、主要的还原、浓缩和最终配制, 意味着无法实现大规模成本有效的应用。

[0016] 在 US-2004/0147618 中公开了用于形成胶态金属纳米颗粒的另一路线。通过将金属盐和水溶性聚合物一起溶入溶剂中并在保护气体 (例如氮气或氩气) 下辐射处理, 获得尺寸在 2 和 10nm 之间的金属纳米颗粒的单峰分布。记载了将所得分散体用作墨水。然而, 没有公开用于这样的墨水的配方。特别是未给出可用于墨水配方的实际可用的金属颗粒量。此外, 在这种情况下墨水生产在保护气体下进行加工对于大规模的工艺过于复杂。

[0017] 为了获得低的烧结温度, 在 WO 2005/0136638 中使用了银纳米颗粒和金纳米颗粒混合物。这里记载了从 200°C 的烧结温度开始良好的电导率。

[0018] 文献 EP 1 493 780 A1 描述了一种银浆料, 在 150°C 下热处理之后是很好的导电的, 然而该配方粘度过高无法用于喷墨印刷。

[0019] Cabot 公司提供了采用喷墨技术可以应用的银导电墨水产品“Cabot Inkjet Silver Conductor AG-IJ-G-100-S1”。在现有文献中没有记载关于对塑料例如聚碳酸酯的粘附的试验。

[0020] HARIMA 公司提供了基于纳米颗粒并具有低粘度的银导电墨水的生产线“NP Series Nano-Paste”。然而, HARIMA 规定了 210℃~230℃的烧结温度。该处理温度意味着该浆料不适合用于聚合物的印刷。

[0021] 采用如下所述含银配方能够达到上述目的。特别是能够以特别简单并且成本有效的方式例如通过浸涂或流延随后热处理将银的平滑薄层均匀地特别牢固粘着地涂覆由聚碳酸酯制成的制品。此外,有可能利用根据本发明的配方在预结构化的表面上通过填充该结构生产难以或者根本无法视觉分辨的导电条(宽度<20 μm,例如在聚碳酸酯上)。

[0022] 从经济方面,这里优选在所用的漆中尽可能低浓度的银以及低的层厚,因为即使很薄的银层也足以生产连续的反射层并且对于这样的配方银是昂贵的原料物。

[0023] 例如通过采用含银配方解决了上述印刷塑料的特别目的,该配方可以利用印刷机例如压电喷墨印刷机施加到基材例如聚碳酸酯上,并且在施加之后或者施加期间(或者二者)加热以便能够形成具有希望的电导率的层。该配方优选在低的后处理温度(≤140℃)下已经形成电导率,以便可能在例如聚碳酸酯的材料上产生电子结构。

[0024] 还可以以类似的方式通过在条和/或凹陷中有目的地形成预构造的表面实现生产视觉上难以分辨或者根本无法分辨的导电条的目的。

[0025] 本发明涉及含银、分散、含水配方,至少包含

[0026] a) 0.5 到 30 重量份的银金属颗粒,采用激光相关光谱确定具有最多 150nm 的有效直径,优选最多 100nm,特别优选 40 到 80nm,其中该颗粒的尺寸分布是双峰的,

[0027] b) 50 到 99.5 重量份的水以及任选至多 30 重量份的溶剂,

[0028] c) 0.01 到 10 重量份的至少一种分散助剂,特别是聚合物分散助剂,

[0029] d) 0 到 5 重量份的膜形成剂(Filmbilder),以及任选地

[0030] e) 0 到 5 重量份的添加剂,

[0031] f) 0 到 5 重量份的导电聚合物,

[0032] 特征在于该配方具有最多 150mPa·s 的粘度。

[0033] 此外在施加到预结构的基材的情况下,该配方的特征还在于它与基材形成低的接触角(即在聚碳酸酯上<45°)并具有尽可能高的表面张力(>10mN/m)。优选在这种情况下接触角小于 30°和/或该配方的表面张力大于 20mN/m。特别优选在这种情况下接触角小于 10°和/或该配方的表面张力大于 40mN/m。在 25℃以及在标准条件下在聚碳酸酯上测量该接触角。

[0034] 该配方的组分的总重量份特别是 100 重量份。

[0035] 采用激光相关光谱测定尺寸由文献已知,并且例如在 T.Allen, Particle Size Measurements, 卷 1, Kluwer Academic Publishers, 1999 中描述。

[0036] 分散助剂优选包括至少一种选自下列组的试剂:烷氧基化物,烷基醇酰胺,酯,氧化胺,烷基多葡萄糖苷,烷基酚,芳基烷基酚,水溶性均聚物,水溶性无规共聚物,水溶性嵌段共聚物,水溶性接枝聚合物,特别是聚乙烯醇,聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯的共聚物,聚乙烯吡咯烷酮,纤维素,淀粉,明胶,明胶衍生物,氨基酸聚合物,聚赖氨酸,聚天冬氨酸,聚丙烯

酸酯 / 盐, 聚乙烯磺酸盐, 聚苯乙烯磺酸盐, 聚甲基丙烯酸酯 / 盐, 芳族磺酸和甲醛的缩合产物, 萘磺酸盐, 木素磺酸盐, 丙烯酸单体的共聚物, 聚乙烯亚胺, 聚乙烯胺, 聚烯丙基胺, 聚(2- 乙烯吡啶), 嵌段共聚多醚, 具有聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚多醚和 / 或聚二烯丙基二甲基氯化铵。

[0037] 分散助剂特别优选选自: 聚乙烯吡咯烷酮, 嵌段共聚多醚和具有聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚多醚。特别最优选具有约 10000amu 摩尔质量的聚乙烯吡咯烷酮 (例如来自 Fluka 的 PVP K15) 和具有约 360000amu 摩尔质量的聚乙烯吡咯烷酮 (例如来自 Fluka 的 PVP K90), 特别优选采用相对于干燥的分散助剂具有 62 重量%的 C_2 聚醚、23 重量%的 C_3 聚醚和 15 重量%的聚苯乙烯并具有 7 : 2 单元的 C_2 聚醚比 C_3 聚醚嵌段长度比的具有聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚多醚 (例如来自 BYK-Chemie, Wesel 的 Disperbyk 190)。

[0038] 特别优选使用选自下列组的溶剂 b) : $C_1 \sim C_5$ 醇, 特别是 $C_1 \sim C_3$ 醇, 醚, 特别是二氧戊环, 酮, 特别是丙酮。

[0039] 膜形成剂 d) 优选选自组: 聚二甲硅氧烷, 聚丙烯酸酯 / 盐, 聚丙烯酸铵盐, 硅氧烷, 蜡组合物, 具有颜料活性基团的共聚物, 低分子量聚合物, 羟乙基纤维素, 聚乙烯醇, 或者来自上述分散助剂组, 这里特别优选例如来自 BYK-Chemie, Wesel 的分散助剂 BYK 356, 聚丙烯酸酯 / 盐, 以及来自同一个公司的 BYK 154 丙烯酸酯共聚物的铵盐。

[0040] 添加剂 e) 优选选自组: 颜料, 消泡剂, 光稳定剂, 荧光增白剂, 防腐剂, 抗氧化剂, 除藻剂, 增塑剂, 增稠剂, 表面活性物质。非常特别优选使用 C_3 聚醚、 C_2 聚醚、具有 40 重量% C_2 聚醚的 C_3 聚醚单元的三嵌段共聚物 Pluronic PE10400 (来自 BASF, Ludwigshafen) 作为添加剂。

[0041] 导电聚合物 f) 优选选自组: 聚吡咯, 聚苯胺, 聚噻吩, 聚苯亚乙烯, 聚对亚苯基, 聚乙烯二氧噻吩, 聚茱, 聚乙炔, 特别优选与聚苯乙烯磺酸结合的聚乙烯二氧噻吩。

[0042] 特别优选的配方的特征在于银颗粒 a) 具有通过激光相关光谱测定的 10 到 150nm 的有效粒径, 优选 40 到 80nm。

[0043] 银颗粒 a) 优选以 1 到 20 重量份的比例存在于该配方中, 特别优选 2 到 6 重量份。

[0044] 分散助剂 c) 的含量优选为 0.02 到 5 重量份, 特别优选 0.04 到 2 重量份。

[0045] 为了提纯和浓缩目的, 使银溶胶经过最多 100,000Da 过滤精度的膜过滤获得特别有利的配方。

[0046] 本发明还涉及根据本发明的配方用于生产导电和 / 或光学反射涂层特别是具有小于 100 μm 优选小于 80 μm 线宽的导电条的用途。

[0047] 本发明还涉及一种用于生产具有小于 100 μm 优选小于 80 μm 线宽的导电条的方法, 特征在于采用喷墨技术将该新配方印刷在基材表面上, 并且特别在最多 140°C 的温度下热处理, 除去残余水和任选的溶剂, 以及任选地烧结存在的银颗粒。

[0048] 本发明另外涉及一种用于生产具有小于 20 μm 线宽的导电条的方法, 其中将该新配方引入在基材内的预定结构中, 其中该结构具有 < 20 μm 的线宽, 并且特别在最多 140°C 的温度下热处理施加的配方, 以除去水和任选的溶剂。

[0049] 本发明还涉及一种基材, 特别是一种透明塑料基材, 具有可从根据本发明的配方获得的导电和 / 或光学反射涂层。

[0050] 特别优选的是一种基材, 其特征在于导电涂层包括具有小于 100 μm 线宽的导电

条,优选小于 $80\text{ }\mu\text{m}$,其中该导电条中的电导率为至少 $7\cdot 10^6\text{S/m}$ 。

[0051] 如上所述,该新配方包括具有双峰尺寸分布的银颗粒。意外地发现双峰分布对于以较低的银纳米颗粒含量业已形成导电结构是有利的。可以假设这是由于较大颗粒之间形成的空隙被较小颗粒填充。这样在墨水的热后处理中形成较大的连续的接触面。因而,以较低质量含量产生的配方具有与大致相同的有效直径大致单分散分布的墨水相同的电导率,或者相同的质量含量和相同的有效直径具有较高的电导率。

[0052] 此外通过包含银纳米颗粒、溶剂、膜形成剂、分散助剂和可能的其它添加剂的配方满足上述要求。它优选包含大体上 75nm 有效直径的小的银纳米颗粒,在 0.5 到 20 重量% 优选 2 到 5 重量% 的低浓度下具有双峰分布,由此仅需少量分散助剂。还推测这是 140°C 的低后处理温度足以产生高电导率的原因。例如通过喷墨印刷技术或者通过浸渍、溢流或流延方法施加到聚碳酸酯上,然后干燥和在 140°C 下调温几小时。然后获得粘附非常稳固的导电结构,或者平面施加的情况下获得光学反射层,二者都非常好地粘附到聚碳酸酯上。

[0053] 由 Ag_2O 通过用还原剂例如甲醛水溶液 (FA) 还原接着添加分散助剂制备优选用于该配方的银溶胶。为此间歇生产 Ag_2O 溶胶,例如通过迅速搅拌将硝酸银溶液与 NaOH 迅速混合,或者根据尚未公开的文件号 $10\ 2006\ 017\ 696$ 的德国专利申请采用微混合器在连续工艺中生产。文件号 $10\ 2006\ 017\ 696$ 专利申请的内容属于本专利申请的公开内容。然后在间歇法中用过量的 FA 还原 Ag_2O 纳米颗粒,然后通过离心或膜过滤提纯该产品,优选通过膜过滤。该生产方式是特别有利的,因为这样能够使结合在银纳米颗粒表面的有机助剂保持少量,并且能够获得双峰尺寸分布。特别是在这种情况下无需预处理步骤,例如在有聚合物存在的情况下预还原,或者除了引入能量之外的进一步的后处理步骤,例如激活前体系统或絮凝。

[0054] 此外,意外地发现渗滤或离心后银分散体中分散助剂 c) 的含量对产生的结构的电导率有决定性的影响。

[0055] 下面参照附图更详细地示例性解释本发明。图 1 显示在刮痕硬度试验之后根据本发明在聚碳酸酯上的涂层的显微照片。图 2 显示在刮痕硬度试验之后根据现有技术的涂层的显微照片。

[0056] 实施例

[0057] 实施例 1

[0058] 通过离心提纯制备银颗粒

[0059] 向 0.054 摩尔浓度 (molar) 的硝酸银溶液中添加体积比 $1:1$ 的 0.054 摩尔浓度氢氧化钠水溶液和分散助剂 Disperbyk 190 (制造商:BYKChemie) (1g/l) 的混合物并搅拌 10 分钟。产生褐色 Ag_2O 纳米溶胶。在搅拌的条件下向该反应混合物中添加 4.6 摩尔浓度的甲醛水溶液,以便 Ag^+ 对还原剂的摩尔比 (molare **Verhältnis**) 为 $1:10$ 。将该混合物加热到 60°C ,在该温度下保持 30 分钟然后冷却。通过离心 (30000 转/分下 60min) 将颗粒提纯并通过施加超声 (1min) 在完全去离子的水中再分散。重复此过程两次。这样获得固含量 5 重量% (银颗粒和分散助剂) 的胶态稳定的溶胶。产率恰为 100% 。根据离心后的元素分析,相对于银含量,银分散体包含 3 重量%的 Disperbyk 190。采用激光相关光谱研究给出 73nm 的有效粒径。

[0060] 实施例 2

[0061] 通过膜过滤提纯制备银颗粒

[0062] 向 0.054 摩尔浓度的硝酸银溶液中添加体积比 1 : 1 的 0.054 摩尔浓度的氢氧化钠水溶液和分散助剂 Disperbyk 190(制造商 :BYK Chemie) (1g/l) 的混合物并搅拌 10 分钟。在搅拌的条件下向该反应混合物中添加 4.6 摩尔浓度的甲醛水溶液,以便 Ag⁺ 对还原剂的比为 1 : 10。将该混合物加热到 60℃,在该温度下保持 30 分钟然后冷却。在第一步骤中通过渗滤将颗粒与未反应的原料物分离,然后浓缩该溶胶,30000 道尔顿的膜用于该目的。这样获得固含量 10 重量% (银颗粒和分散助剂) 的胶态稳定的溶胶。根据膜过滤后的元素分析,相对于银含量,Disperbyk 190 的比例为 6 重量%。采用激光相关光谱研究给出 78nm 的有效粒径。

[0063] 实施例 3

[0064] 银墨水 (Silbertinte) 的配方

[0065] 向来自实施例 2 的 1ml 8 重量%银溶胶中添加 99 重量份的水、1 重量份的二氧戊环、0.03 重量份的 PVP K15 和 0.17 重量份的 Disperbyk 190 的混合物 1ml,并充分搅拌。将一滴该混合物置于 PC 上并在 140℃下烧结 1h。该液滴的相对电阻为 0.1 欧姆。

[0066] 实施例 4

[0067] 银墨水的配方

[0068] 向来自实施例 2 的 1ml 8 重量%银溶胶中添加 92 重量份的水、8 重量份的乙醇、0.01 重量份的 PVP K15 和 0.15 重量份的 PVP K90 的混合物 1ml,并充分搅拌。将一滴该混合物置于 PC 上并在 140℃下热处理 1h。该液滴的相对电阻为 0.1 欧姆。

[0069] 实施例 5

[0070] 银墨水的配方

[0071] 向来自实施例 2 的 1ml 8 重量%银溶胶中添加 90 重量份的水和 10 重量份的乙醇、0.6 重量份的 PVP K 15 和 0.3 重量份的 Pluronic PE 10400 的混合物 1ml,并充分搅拌。获得的墨水特别适用于采用压电喷墨印刷机印刷到聚碳酸酯上。将获得的线在空气中于 140℃下保持 17 小时。然后所测比电导率 $7 \times 10^6 \text{S/m}$ 好,是金属银电导率的 10%。

[0072] 实施例 6

[0073] 银墨水的配方 (EID 1034 V14)

[0074] 向来自实施例 2 的 1ml 8 重量%银溶胶中添加 99 重量份的水和 1 重量份的乙醇、0.01 重量份的 PVP K90 和 0.04 重量份的 Pluronic PE 10400 以及 0.02 重量份的 BYK 356 的混合物 1ml,并充分搅拌。将一滴该混合物置于 PC 上并在 140℃下烧结 1h。获得的墨水特别适用于利用聚碳酸酯的背面注塑 (hinterspritzen)。

[0075] 实施例 7

[0076] 银墨水的配方

[0077] 向来自实施例 2 的 8.5ml 18.5 重量%银溶胶中添加 1.5ml 纯乙醇。为此,称出 0.05g 聚乙烯吡咯烷酮 K15 连同 0.04g Pluronic PE 10400 和 0.03g BYK 348。将所得的配方充分混合以便形成均匀的灰褐色分散体。获得的墨水特别适用于在预结构化的聚碳酸酯上视觉即用肉眼难以分辨或者无法分辨的线的生产。聚碳酸酯上的结构被墨水充满并在 140℃下干燥 17 小时。同样由墨水制备的液滴的相对电阻为 0.1 欧姆。该配方的表面张力是 22mN/m。

[0078] 结果**[0079] 粘附强度**

[0080] 为了测试粘附强度,通过用待测试的银分散体(下面也简称为墨水)溢流涂覆聚碳酸酯膜,即通过以某一角度倾斜该薄膜使来自实施例 1 到 6 的墨水向下流经未处理的聚碳酸酯薄膜。然后干燥该薄膜并在空气中于大约 140℃下保存 17 小时。获得的涂层厚度为约 1 μm(在来自实施例 1 的墨水的情况下)以及当采用市场上可买到的对照墨水(Cabot InkjetSilver Conductor AG-IJ-G-100-S1)时约 6 μm。对照墨水较大的层厚是其较高的固含量的结果。

[0081] 来自根据本发明根据实施例 1 的墨水的银层粘附强度在两个方面与来自市场上可买到的墨水的银层相比较。在一方面,进行所谓的划格试验:用刀平行地多次切划然后与这些平行线垂直切划这两种涂层,都切至基材。然后将胶带压在经切划的部位并重新扯下。扯下胶带后形成的图像产生关于涂层对聚碳酸酯薄膜的粘附强度的纯定性的结果。这里,涂有根据实施例 1 的墨水的薄膜意外地显示该银层的粘附(图 1)显著优于来自根据现有技术的墨水的银层的粘附(图 2)。

[0082] 作为用于比较来自根据实施例 1 的墨水的银层和来自现有技术的银层的粘附强度的另一种方法,将小金属片(Metallstempel)粘在漆有墨水的区域上。金属片以 3° 每分钟旋转,测量该片离开载体所需的扭矩。

[0083] 基本上能够区别两种不同的断裂类型:当墨水从基材脱离时,粘附断裂;以及当因为基材和银层之间的粘附力大于银层内部的作用力断裂在银层内发生时,内聚断裂。基本上内聚断裂是银层和基材之间良好粘附的标志。

[0084] 按如上所述的方式采用根据实施例 1 的墨水测量来自两种银层中每一种的六个样品。测量结果的平均值显示在来自现有技术的墨水的银层情况下发生粘附断裂,并且算术平均值出现在 1.26Nm,而在根据实施例 1 的墨水的银层情况下发生内聚断裂,算术平均值出现在 4.24Nm。

[0085] 在目前的情况下对于根据现有技术的墨水,层厚为约 6 μm,对于根据实施例 1 的墨水层厚为约 1 μm。

[0086] 比电导率

[0087] 因为聚碳酸酯用作导电涂层的基材将用于产生导电结构的后处理温度限制到约 140℃,因此能够仅在最多 140℃的低温下进行这样的后处理。印刷结构可能的最高电导率(作为尽可能低的后处理温度的结果)对大多数商品化的聚合物是非常重要的。

[0088] 根据实施例 1~5 的墨水用喷墨式印刷机印刷在聚碳酸酯上的长约 4cm 的线在约 140℃下后处理 17 小时后测量其比电导率。为此,采用白光形貌显微镜测定该线的导电横截面。用银导电胶按 1cm、2cm 和 1cm 的间距设置四个触点,通过四探针测量在 2cm 的长度上确定该线的电导率。

[0089] 采用关于该横截面积的数据,对于根据实施例 5 的墨水这给出 $7 \times 10^6 \text{S/m}$ (约致密银电导率的 10%)的电导率,这同样大于来自 Cabot 的对照墨水也在约 140℃下预处理之后约 $4 \times 10^6 \text{S/m}$ 的值。

[0090] 可背面注塑性

[0091] 将来自实施例 6 的墨水滴在聚碳酸酯薄膜(Makrofol)上。所获得的液滴在室温

下得到干燥,并且在空气中于 140℃下将干燥的墨水保持 17 小时。

[0092] 将这样获得的银色光亮液滴置于背面注塑模具中,并且用液体聚碳酸酯覆盖喷涂(überspritzen)。

[0093] 所得样品显示在背面注塑期间在高压高温的影响下该银色光亮液滴的形状光学上未改变,因此实施例 6 中所述墨水也适用于背面注塑方法。

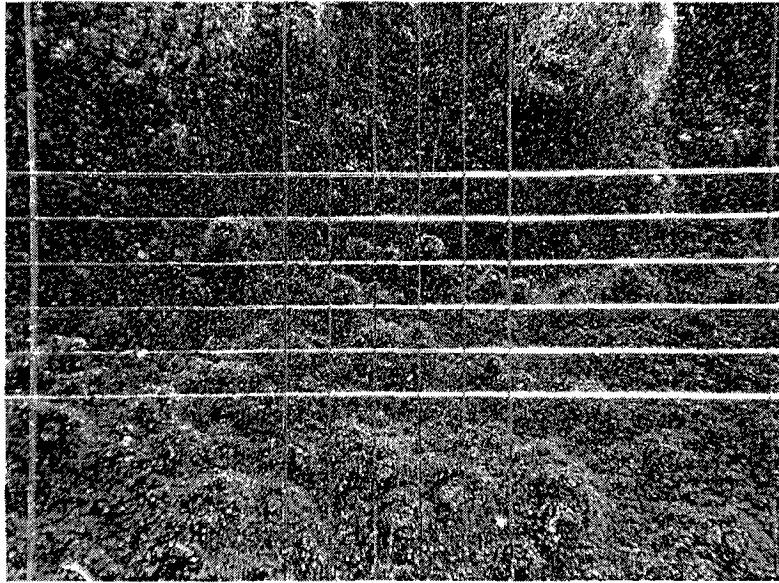


图 1

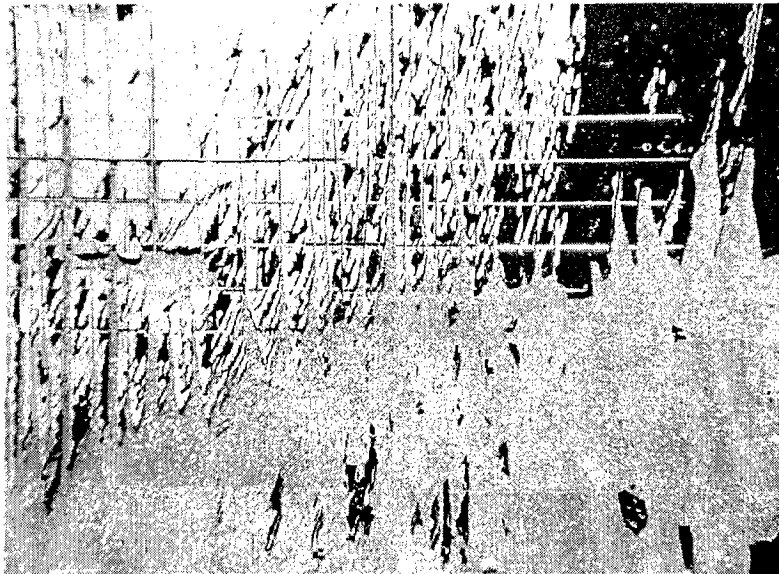


图 2