

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juli 2011 (07.07.2011)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/079329 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2010/000477

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2010 (13.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1995/2009 16. Dezember 2009 (16.12.2009) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **JOANNEUM RESEARCH FORSCHUNGSGESELLSCHAFT MBH** [AT/AT]; Steyrergasse 17, A-8010 Graz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖSTLER, Stefan** [AT/AT]; Sandgasse 43/4, A-8010 Graz (AT). **WACHTER, Daniela** [AT/AT]; Prangelgasse 14a, A-8020 Graz (AT). **PICHLER, Heinz** [AT/AT]; Tannhofweg 44, A-8044 Graz (AT). **RUDORFER, Andreas** [AT/AT]; Am Arlandgrund 55/2/6, A-8045 Graz (AT).

(74) Anwalt: **CUNOW, Gerda**; Cunow Patentanwalts KG, Teschnergasse 33/1/3, A-1180 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: METALLICALLY CONDUCTIVE INK FOR INK-JET PRINTING AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung : METALLISCH LEITFÄHIGE TINTE FÜR TINTENSTRAHLDRUCK SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN

(57) Abstract: The invention relates to a metallic, conductive ink for ink-jet printing, comprising a metal precursor material, in particular an organometallic decomposition compound, and a thermally decomposable polymer dissolved in an organic solvent, wherein a polymer having a decomposition temperature $T_c < 150^\circ\text{C}$ is contained as the thermally decomposable polymer, the polymer is selected from a cyclic polyacetal having blocked terminal groups, a cyclic polyaldehyde comprising bifunctional monomers, such as polyphthalaldehyde, polyglutaraldehyde, polysuccinaldehyde, and a polymeric glyoxylic acid, or a glyoxylic acid derivative, such as poly(methyl glyoxylate), and monomeric depolymerization products of the thermally decomposable polymer are used as reductants for the metal precursor material. The invention further relates to a method for producing the ink.

(57) Zusammenfassung: Bei einer metallischen leitfähigen Tinte für Tintenstrahl Druck, umfassend ein Metallvorläufermaterial, insbesondere eine metallorganische Zersetzungsverbindung, und ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes, thermisch zersetzbares Polymer ist als thermisch zersetzbares Polymer ein Polymer mit einer Zersetzungstemperatur $T_c < 150^\circ\text{C}$ enthalten, ist das Polymer aus einem blockierte Endgruppen aufweisenden, cyclischen Polyacetal, einem cyclischen Polyaldehyd aus bifunktionellen Monomeren, wie Polyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd und einer polymeren Glyoxylsäure oder einem Glyoxylsäurederivat, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt und sind monomere Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzbaren Polymers als Reduktionsmittel für das Metallvorläufermaterial eingesetzt sind. Weiters wird ein Verfahren zur Herstellung der Tinte beschrieben.



WO 2011/079329 A2

METALLISCH LEITFÄHIGE TINTE FÜR TINTENSTRAHLDRUCK SOWIE
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine metallische
5 leitfähige Tinte für Tintenstrahldruck, umfassend ein Metallvorläufermaterial, insbesondere eine metallorganische Zersetzungsverbindung, und ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes, thermisch zersetzbares Polymer. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur
10 Herstellung einer metallisch leitfähigen Tinte für Tintenstrahldruck umfassend das Auflösen eines Metallvorläufermaterials und Zusetzen eines in einem organischen Lösungsmittel gelösten, thermisch zersetzbaren Polymers.

15 Metallisch leitfähige Tinten zum Drucken von elektrisch leitfähigen Mustern sind seit längerer Zeit bekannt und basieren üblicherweise auf einer konzentrierten Dispersion von metallischen Teilchen in einem wäßrigen oder organischen Lösungsmittel bzw. Träger, welchem weitere Zusatz-
20 stoffe zum Stabilisieren und Einstellen der Oberflächenspannung und der rheologischen Eigenschaften zugesetzt sind. Um für einen Tintenstrahldruck geeignet zu sein, müssen derartige metallisch leitfähige Tintenteilchen eine Größe von einigen Nanometern bis etwa 100 nm aufweisen, wo-
25 bei jedoch Tintenstrahl tinten, welche auf hoch konzentrierten, metallischen Nanopartikeldispersionen beruhen, dahingehend nachteilig sind, daß eine effektive Stabilisierung der hoch konzentrierten Nanopartikeldispersionen durch oberflächenaktive Substanzen und Polymere sehr schwierig
30 ist. Darüber hinaus ist es nahezu unmöglich, ein Agglomerieren der metallischen Teilchen über einen verlängerten Zeitraum zu vermeiden, so daß derartige Tinten dazu neigen, Düsen und Druckköpfe zu verklumpen bzw. zu verlegen, wo-

- 2 -

durch die Lebensdauer von sowohl der Tinte als auch den damit betriebenen Einrichtungen deutlich herabgesetzt ist.

Zur Vermeidung von derartigen Problemen von auf metallischen Nanopartikeln basierenden Tintenformulierungen wurde
5 in der WO 2006/093398 eine Tintenformulierung vorgeschlagen, welche auf Metallkomplexen oder Metallsalzen basiert. Aufgrund des niedrigen Molekulargewichts der eingesetzten löslichen Metallkomplexe haben diese Tinten insbesondere in
10 Druckanwendungen Nachteile, da ihre Viskosität zu niedrig ist, um in einer üblichen Tintenstrahldrucktechnik einsetzbar zu sein. Um dieses Problem zu lösen, wurde vorgeschlagen, zu derartigen Tintenformulierungen Polymere als Viskositätsmodifikationsmittel zuzusetzen, welche Polymere während eines anschließend an das Drucken stattfindenden
15 Trocknungs- bzw. Härtungsschritts zersetzt werden. Eine derartige Tinte ist beispielsweise in der US-A 2007/0154644 beschrieben.

Weiterhin sind die Filmbildungseigenschaften und Musterbildungseigenschaften von Lösungen, enthaltend metallische Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht und von Metallsalzen schlecht und es ist der Zusatz eines Bindemittels, insbesondere eines Polymers mit hohem Molekulargewicht für
20 die Filmbildung erforderlich, um Filme oder Muster auszubilden. Um die in derartigen Tinten eingesetzten Metallkomplexe nach dem Druckschritt zu reduzieren, ist ein Thermolyseverfahren des metallischen Vorläufers oder der Zusatz eines chemischen Reduktionsmittels, welches mit dem Metallvorläufer in Kontakt zu bringen ist, erforderlich. Dies
25 wird beispielsweise gemäß der US-A 2006/0130700 durch ein zweites Druckverfahren, bei welchem das Reduktionsmittel abgeschieden wird, durchgeführt.

- 3 -

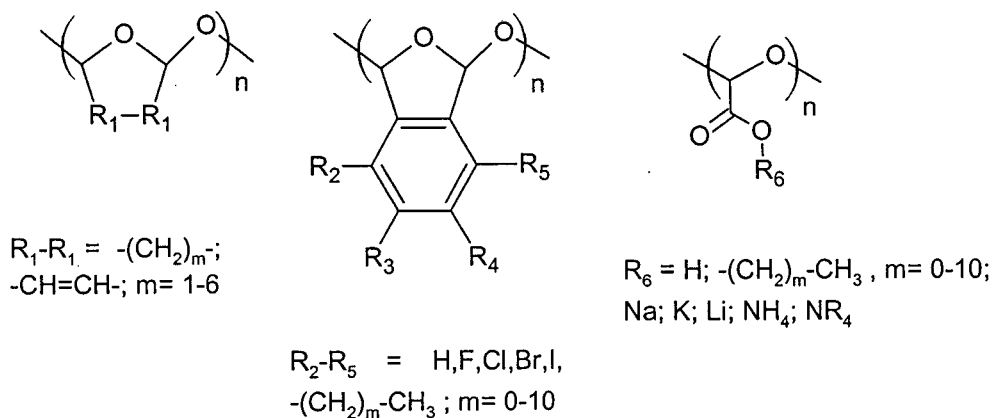
Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, eine metallisch leitfähige Tinte für Tintenstrahl Druck zur Verfügung zu stellen, deren Zusammensetzung so gewählt ist, daß sie
5 unmittelbar für das Drucken mittels Tintenstrahltechnologie auf verschiedenen Substratmaterialien geeignet ist und welche ohne Einsatz von Zusatzstoffen, wie Viskositätsmodifikationsmitteln, Katalysatoren, Reduktionsmitteln und dgl. zum Drucken geeignet ist, und unmittelbar nach dem Druck
10 und einem Trocknen ein homogenes, metallisches Muster mit exzellenter Leitfähigkeit ausbildet.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die erfindungsgemäße Tinte dadurch gekennzeichnet, daß als thermisch zersetzbares Polymer ein Polymer mit einer Zersetzungstemperatur $T_c < 150^\circ\text{C}$ enthalten ist, daß das Polymer aus einem blockierte Endgruppen aufweisenden, cyclischen Polyacetal, einen cyclischen Polyaldehyd aus bifunktionellen Monomeren, wie Pollyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd oder
20 einer polymeren Glyoxylsäure oder einem Glyoxylsäurederivat, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt ist, und daß monomere Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzbaren Polymers als Reduktionsmittel für das Metallvorläufermaterial eingesetzt sind. Indem in der metallisch leitfähigen
25 Tinte für den Tintenstrahl Druck gemäß der vorliegenden Erfindung als thermisch zersetzbares Polymer ein Polymer mit einer Zersetzung von kleiner 150°C enthalten ist, wird sichergestellt, daß das thermisch zersetzbare Polymer sich nach dem Druck während eines Ausheizschritts bei maximal
30 150°C zersetzt. So kann ein Sinterschritt bei hohen Temperaturen größer 200°C vermieden werden, wie er sonst vor allem für Metalle mit hohen Schmelzpunkten wie Pt nötig ist. Indem weiterhin das Polymer aus einem blockierte End-

- 4 -

gruppen aufweisenden, cyclischen Polyacetal, einem cyclischen Polyaldehyd aus bifunktionellen Monomeren, wie Polyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd und einer polymeren Glyoxylsäure oder einem Glyoxylsäurederivat, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt ist, gelingt es die thermisch extrem empfindlichen, cyclischen Polyacetale, cyclischen Polyaldehyde aus bifunktionellen Monomeren in einer isolierbaren und/oder technisch verwertbaren Form zur Verfügung stellen, so daß sie unmittelbar ohne weitere Bearbeitung in der metallischen leitfähigen Tinte für den Tintenstrahldruck zum Einsatz gelangen können. Indem weiterhin die monomeren Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzbaren Polymers als Reduktionsmittel für das Metallvorläufermaterial einsetzbar sind, gelingt es, eine metallisch leitfähige Tinte zur Verfügung zu stellen, welche während ihres Einsatzes, d.h. während dem Druck und dem nachfolgenden Trocknungsschritt sich chemisch so verändert, daß sich einerseits das Polymer zersetzt und die gebildeten Zersetzungsbestandteile des Polymers andererseits das Metallvorläufermaterial unmittelbar reduzieren, so daß nach Beendigung des Druck- und Trocknungsvorgangs ein metallisch leitfähiges Muster, welches sowohl homogen als auch gut leitend ist, auf dem Untergrund zur Verfügung gestellt ist. Bevorzugt sind hierbei die thermisch zersetzbaren Polymere aus der Klasse der cyclischen Polyacetale und Poly(glyoxylsäurederivate), welche folgende allgemeine Formel aufweisen:

- 5 -



gewählt, welche allesamt besonders günstige Zersetzungseigenschaften aufweisen.

- 5 Indem das thermisch zersetzbare Polymer aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Polyacetalen, cyclischen Polyaldehyden aus bifunktionellen Monomeren, wie Polyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd und polymeren Glyoxylsäurederivaten, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt ist, ge-
- 10 lingt es weiters, eine leitfähige Tinte zur Verfügung zu stellen, welche nicht agglomertiert bzw. verklumpt, rasch und zuverlässig gedruckt werden kann und überdies durch die rasche Zersetzung des gewählten Polymers, insbesondere bei niedrigen Temperaturen bei einem unmittelbar nach dem
- 15 Drucken stattfindenden Trocknen einen extrem gut leitfähigen und homogenen Druck ausbildet.

Um eine vorzeitige Zersetzung des thermisch zersetzbaren Polymers mit Sicherheit hintanzuhalten, ist die metallisch

20 leitfähige Tinte gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt so weitergebildet, daß die Endgruppen des thermisch zersetzbaren Polymers durch stabile Gruppen, wie Ether, Ester, Amide oder Urethane blockiert sind. Indem die Endgruppen des thermisch zersetzbaren Polymers gemäß der vorliegenden

25 Erfindung durch stabile Gruppen, wie Ether, Ester, Amide oder Urethane blockiert sind, können die labilen, thermisch

- 6 -

zersetzbaren Polymere in technisch verwertbarer Form zur Verfügung gestellt werden, so daß sie in einer metallisch leitfähigen Tinte unmittelbar einsetzbar sind und überdies eine über lange Lagerzeiten bzw. Einsatzzeiten stabile Tinte ausgebildet werden kann, welche keinerlei Zersetzung oder Abscheidung von metallischen Partikeln zeigt.

Indem, wie dies einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung entspricht, das Metallvorläufermaterial der metallisch leitfähigen Tinte so gewählt ist, daß es ein Metallkomplex oder ein Metallsalz ist, dessen Metall-Zentralatom aus der Gruppe, enthaltend Ag, Au, Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Pt, Ti, Zr, Cr, Ru, Os, Ir, Sn, Pb, Al, Mo, W gewählt ist, und ein(en) oder mehrere Liganden bzw. Gegenion(en), gewählt aus der Gruppe enthaltend H, OH, Halogen, Ammonium, Alkylammonium, Amin, Amid, Carboxylat, Carbonat, Acetylacetonat, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Phosphat, Phosphin, Alkoxid, Alkohol, Thiolat, Thiol, Nitrat, Nitrit, Azid, Tetrafluoroborat, Chlorat, Perchlorat und Carbonyl, aufweist, wie beispielsweise H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{acac})_2$, PtCl_2 , PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ (n=1-20), HAuCl_4 , $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$, $\text{Au}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COO})_2$ (n=1-20), $\text{Ag}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO})$ worin n=4-25, AgNO_3 , CuSO_4 , RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$, SnCl_2 , ZnCl_2 oder $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -gelingt es insbesondere, einfache und leicht herstellbare Metallkomplexe oder Metallsalze als Metallvorläufermaterial in der Tinte einzusetzen, wodurch einerseits eine massive Kostenreduktion des Produkts gemäß der vorliegenden Erfindung erzielt werden kann und andererseits die metallisch leitfähige Tinte sicher und zuverlässig unmittelbar nach ihrem Drucken auf das gewünschte Untergrundmaterial und ihrer Trocknung eine gute Leitfähigkeit und Homogenität des Drucks aufweist.

- 7 -

Indem die metallisch leitfähige Tinte gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung so ausgebildet ist, daß zusätzlich ein Phasentransferreagens gewählt aus der Gruppe $R-NH_2$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, $R_4N^+A^-$, wobei R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe bedeutet und A^- Halogen, OH oder OAc bedeutet, $R-COO^-Kat^+$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und Kat^+ H, NH_4 , NR_4 , K, Na oder Li bedeutet, $R-SO_3^-Kat^+$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und Kat^+ H, NH_4 , NR_4 , K, Na oder Li und R_3PO bedeutet, wobei R ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, enthalten ist, gelingt es insbesondere rasch und zuverlässig aus beispielsweise wäßrigen Lösungen anorganischer Metallkomplexe, ein komplexes Metallanion in die organische Phase zu extrahieren und somit eine metallisch leitfähige Tinte zur Verfügung zu stellen, welche neben den für ein Drucken erforderlichen rheologischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Viskosität auch eine hohe Konzentration von Metallionen in der Tinte aufweist, um einen Druck mit ausreichender Leitfähigkeit zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus wird mit einer derartigen Tinte die für ein Drucken verwendete Druckerdüse nicht verlegt bzw. verunreinigt, wodurch sich insgesamt ein nicht unerheblicher ökonomischer Vorteil ergibt.

Um insbesondere ein gleichmäßiges und streifenfreies Drucken mit der Tinte gemäß der vorliegenden Erfindung zu ermöglichen, ist sie bevorzugt dahingehend weitergebildet, daß wenigstens ein Lösungsmittel gewählt aus Dimethylsulfoxid, γ -Butyrolacton, 1,2-Dimethoxybenzol, Tetrahydrofu-

- 8 -

ran, Dioxan, Cyclopentanon, Alkylacetat, Alkylpropionat, Alkylbutyrat, Toluol, Xylol, Butanon, Anisol oder Dichlormethan enthalten ist.

5 Um insbesondere ein Verlaufen bzw. Ausrinnen der Tinte während des Drucks oder nach dem Druck mit Sicherheit hintanzuhalten, ist die erfindungsgemäße Tinte bevorzugt dahingehend weitergebildet, daß die Tinte eine Viskosität von 1,5 bis 35 mPas, insbesondere 2,5 bis 12 mPas aufweist. Bei
10 einer derartigen Viskosität wird einerseits ein gleichmäßiger, nicht auslaufender Druck zur Verfügung gestellt, und andererseits ist die Viskosität der Tinte niedrig genug, um ein Verlegen der Düsen eines Druckers hintanzuhalten.

15 Für ein besonders gleichmäßiges Drucken und insbesondere eine ausreichende, elektrische Leitfähigkeit des gebildeten Drucks ist gemäß einer bevorzugten Weiterbildung die Tinte so ausgebildet, daß sie einen Metallanteil von > 5 Gew.-%, insbesondere > 8 Gew.-% aufweist. Mit einem derartig hohen
20 Metallgehalt in der Tinte wird ein inhomogener, streifiger Druck mit Sicherheit hintangehalten. Es wird eine kontinuierliche und gleichmäßige, gut leitfähige, gedruckte Schicht zur Verfügung gestellt.

25 Für einen homogenen Druck, insbesondere für eine gleichmäßige Verteilung der Metallpartikel in der Tinte ist die metallisch leitfähige Tinte gemäß einer bevorzugten Weiterbildung so ausgebildet, daß sie grenzflächenaktive Substanzen, wie Tenside, Blockcopolymere, Netzmittel oder Emulgatoren enthält. Dadurch, daß grenzflächenaktive Substanzen,
30 wie Tenside, Blockcopolymere, Netzmittel oder Emulgatoren in der metallisch leitfähigen Tinte enthalten sind, werden die Oberflächenspannung und die Benetzungseigenschaften an

- 9 -

das Substratmaterial angepaßt, wodurch eine weitere Vergleichmäßigung des Drucks erzielt wird.

Für eine weitere Erhöhung der Metallgehalte und um insbesondere gegebenenfalls vorhandene Lücken in der Tintenformulierung mit metallischen Partikeln aufzufüllen ist, die Erfindung bevorzugt dahingehend weitergebildet, daß zusätzlich metallische Nanopartikel mit einer Größe von 3 bis 200 nm, insbesondere 5 bis 60 nm enthalten sind, wodurch weiterhin auch die Leitfähigkeit drastisch verbessert werden kann.

Eine besonders vollständige Auffüllung der in der Tintenformulierung vorhandenen Lücken und somit eine nahezu vollständig homogene Tinte ist bevorzugt so weitergebildet, daß 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Metallanteils der Tinte von metallischen Nanopartikeln gebildet sind.

Die Erfindung zielt weiters auf ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung einer über eine lange Zeit stabilen, metallisch leitfähigen Tinte für den Tintenstrahldruck ab.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung des Metallvorläufermaterials, insbesondere eines Metallkomplexes, mit einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten, thermisch zersetzbaren Polymer, welches eine Zersetzungstemperatur $T_c < 150^\circ\text{C}$ aufweist, und welches aus einem blockierte Endgruppen aufweisenden, cyclischen Polyacetal, einem cyclischen Polyaldehyd aus bifunktionellen Monomeren, wie Polyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd und einer polymeren Glyoxylsäure oder einem Glyoxylsäurederi-

- 10 -

vat, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt ist, gewählt wird, versetzt wird, und daß das Metallvorläufermaterial durch monomere Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzba-
ren Polymers reduziert wird. Indem das Verfahren so geführt
5 wird, daß eine Lösung des Metallvorläufermaterials mit ei-
nem in einem organischen Lösungsmittel gelösten, thermisch
zersetzbaren Polymer versetzt wird, gelingt es, eine über
lange Zeit stabile, elektrisch leitfähige Druckertinte her-
zustellen, welche keinerlei weitere Zusätze zur Stabilisie-
10 rung, Viskositätseinstellung oder dgl. erfordert. Das Ver-
fahren kann hierbei auch so geführt werden, daß die zwei
Ausgangslösungen gesondert gelagert werden und unmittelbar
vor Gebrauch miteinander umgesetzt werden, so daß ein vor-
zeitiger Abbau bzw. eine vorzeitige Reduktion des Metall-
15 komplexes mit Sicherheit hintangehalten wird. Indem das
Verfahren so geführt wird, gelingt es nicht nur, eine Tinte
mit optimal eingestellter Viskosität zur Verfügung zu stel-
len, sondern es kann überdies der Zusatz von thermischen
Katalysatoren, Reduktionsmitteln oder dgl. vermieden wer-
20 den, was die Verfahrensführung insgesamt vereinfacht. Indem
das Verfahren so geführt wird, daß sich das thermisch zer-
setzbare Polymer bei einer extrem niedrigen Zersetzungstem-
peratur (T_c), und zwar insbesondere bei einer Temperatur,
welche unter der Temperatur des Härtungsschritts oder sogar
25 unter Raumtemperatur liegt, in reduzierende Monomerbestand-
teile zersetzt, so daß es mit dem Verfahren gemäß der vor-
liegenden Erfindung möglich ist, einerseits unmittelbar das
Metallvorläufermaterial in das neutrale Metall zu reduzie-
ren, wodurch die Verwendung eines zusätzlichen Reduktions-
30 mittels oder das Aussetzen des Drucks an eine reduzierende
Gasatmosphäre vermieden werden kann und weiterhin die
Härtung der gebildeten, gedruckten Muster bei Temperaturen
< 200 °C durchgeführt werden kann.

- 11 -

Um insbesondere das Verfahren besonders schnell und zuverlässig zu führen, ist das Verfahren gemäß einer bevorzugten Weiterbildung so ausgebildet, daß eine wäßrige Lösung des
5 mit einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten Phasentransferreagens versetzt wird, gerührt wird und eine gebildete organische Phase nach ihrer Abtrennung von der wäßrigen Phase der Lösung des zersetzbaren Polymers zugesetzt wird. Bei einer derartigen Verfahrensführung gelingt es
10 einerseits insbesondere günstige, in Wasser lösliche Metallvorläufermaterialien bzw. Metallkomplexe in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen und andererseits wird durch Verwendung eines Phasentransferreagens ein ionischer Metallkomplex oder ein ionisches Metallsalz aus einer wäß-
15 rigen anorganischen Lösung in ein organisches Lösungsmittel extrahiert, indem ein Ionenpaar mit einem hydrophoben Gegenion gebildet wird, wodurch insbesondere hohe Metallkonzentrationen in der Lösung erzielbar sind.

20 Bei einer derartigen Verfahrensführung gelingt es weiters, das Metallvorläufermaterial in Lösung zu bringen und es kann in der Folge durch chemische Reduktion mittels der monomeren Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzbaren Polymers in die neutrale, metallische Form überführt und
25 auf die zu bedruckende Fläche aufgebracht werden. Die Reduktion kann hierbei entweder direkt während des Druckens oder unmittelbar nach einem Drucken auf das Substrat je nach Anwendungszweck und erforderlicher Temperatur vorgenommen werden.

30

Um unerwünschte Nebenprodukte in der das Metallvorläufermaterial enthaltenden organischen Lösung mit Sicherheit zu vermeiden, wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so

- 12 -

geführt, daß die das Metallvorläufermaterial enthaltende, gebildete organische Phase verdampft wird und ein das Metallvorläufermaterial enthaltender Rückstand in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen wird. Mit einer derartigen Vorgangsweise gelingt es, die für das Drucken nicht erforderlichen Bestandteile des Metallvorläufermaterials sicher zuverlässig abzutrennen, so daß insgesamt eine Tinte hergestellt werden kann, welche einen sauberen, streifenfreien und unterbrechungsfreien Druck ermöglicht.

10

Besonders effizient und zuverlässig kann das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch geführt werden, daß bevorzugt als Metallvorläufermaterial ein Metallkomplex oder ein Metallsalz eingesetzt wird, dessen Metall-Zentralatom aus der Gruppe enthaltend Ag, Au, Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Pt, Ti, Zr, Cr, Ru, Os, Ir, Sn, Pb, Al, Mo, W gewählt ist, und ein(en) oder mehrere Liganden bzw. Gegenion(en) gewählt aus der Gruppe enthaltend H, OH, Halogen, Ammonium, Alkylammonium, Amin, Amid, Carboxylat, Carbonat, Acetylacetonat, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Phosphat, Phosphin, Alkoxid, Alkohol, Thiolat, Thiol, Nitrat, Nitrit, Azid, Terafluoroborat, Chlorat, Perchlorat und Carbonyl, aufweist, wie beispielsweise H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{acac})_2$, PtCl_2 , PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ (n=1-20), HAuCl_4 , $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$, $\text{Au}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COO})_2$ (n=1-20), $\text{Ag}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO})$ worin n=4-25, AgNO_3 , CuSO_4 , RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$, SnCl_2 , ZnCl_2 oder $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Indem ein Metallkomplex oder ein Metallsalz als Metallvorläufermaterial eingesetzt wird, dessen Metallzentralatom und dessen Liganden bzw. Gegenionen entsprechend der Erfindung gewählt sind, gelingt es, eine Tintenformulierung herzustellen, welche mit einer üblichen piezoelektrischen Tinten-

- 13 -

tenstrahl Druckeinrichtung gedruckt werden kann und welche fähig ist, gut definierte und elektrisch leitfähige, metallische Muster auszubilden.

- 5 Indem dies einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung entspricht, das Verfahren so geführt wird, daß das Phasentransferreagens aus der Gruppe $R-NH_2$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, $R_4N^+A^-$, wobei R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe bedeutet und A^- Halogen, OH oder OAc bedeutet, $R-COO^-Kat^+$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und Kat^+ H, NH_4 , NR_4 , K, Na oder Li bedeutet, $R-SO_3^-Kat^+$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und Kat^+ H, NH_4 , NR_4 , K, Na oder Li und R_3PO bedeutet, wobei R ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, gewählt wird, kann eine weitere Beschleunigung des Verfahrens erzielt werden und gleichzeitig mit diesem Verfahren ein Produkt gebildet werden, welches einen sicheren und zuverlässigen Druck von gut definierten, metallisch leitfähigen Mustern ermöglicht.
- 25 Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

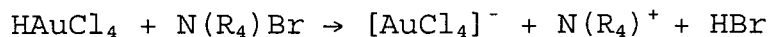
Beispiel 1

Herstellung einer Goldtintenformulierung

- 30 390 mg $HAuCl_4$ werden in Wasser gelöst, um eine 0,1 molare Lösung zu ergeben. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 1,1 g Tetraoctylammoniumbromid in 10 ml Dichlormethan hinzugefügt und die zwei Phasen werden unter heftigem Rühren

- 14 -

vermischt. Durch den Einsatz des Phasentransferreagens, nämlich Tetraoctylammoniumbromid und das heftige Rühren resultieren die Bildung eines Ionenpaars zwischen dem Tetrachloroauratanion und den Tetraoctylammoniumkation und die
5 Extraktion des Ionenpaars in die organische Phase gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung



10 Die organische Phase wird abgetrennt, mit der wässrigen Natriumcarbonatlösung zwei Mal gewaschen und das Lösungsmittel Dichlormethan durch Durchleiten eines Stickstoffstroms durch die Lösung verdampft. Der zurückbleibende Goldkomplex wird in 2 ml γ -Butyrolacton aufgelöst. Nachfolgend werden 2
15 ml einer 0,5 molaren Lösung von Poly(phthalaldehyd) mit einem Molekulargewicht von 40.000 bis 50.000 Dalton gelöst in γ -Butyrolacton zu der organischen Lösung des Goldkomplexes hinzugefügt, um eine druckfertige Goldtintenformulierung zu ergeben.

20

In dieser Tintenformulierung dient das thermisch depolymerisierbare Polymer sowohl als Viskositätsmodifikationsmittel, wobei die Viskosität der Tinte auf 7 mPas eingestellt wurde, als auch als Reduktionsmittel.

25

Die so zubereitete Druckertinte wurde in eine Druckerkartusche eines Diamatix DMP-Druckers zum Drucken von elektrisch leitfähigen Mustern eingefüllt.

30 Auf eine flexible Polymerfolie wurde durch Anwendung einer Piezospannung an dem Druckerkopf und Ausbringen von etwa 10 pl Tintentröpfchen ein Muster gedruckt. Nach Vervollständigung des Druckverfahrens wird das polymere Foliensubstrat

- 15 -

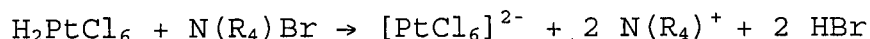
mit dem darauf gedruckten Muster in einem Ofen bei 190 °C für 2,5 h getrocknet und nachfolgend in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit, die Vollständigkeit der Umwandlung in den metallischen Zustand sowie die Gleichmäßigkeit des Drucks überprüft. 98 % der Metallionen wurden während des Trocknens durch die Zersetzung des depolymerisierbaren Polymers und durch Reduktion mittels der monomeren Depolymerisationsprodukte in den metallischen Zustand überführt. Das gedruckte Muster war vollständig gleichmäßig, zeigte keinerlei Streifen und keinerlei Unterbrechungen, wobei der spezifische Widerstand der gedruckten Struktur mit etwa $10^{-7} \Omega\text{m}$ bestimmt wurde.

Beispiel 2

Herstellung einer Platintintenformulierung

410 mg Hexachlorplatinsäure (H_2PtCl_6) werden in Wasser gelöst, um eine 0,1 molare Lösung zu ergeben. Eine Lösung von 1,1 g Tetraoctylammoniumbromid, welches als Phasentransferreagens dient, in 10 ml Dichlormethan wird zu der wässrigen Phase hinzugefügt und beide Phasen werden durch heftiges Rühren vermischt. Hierbei wird ein Ionenpaar zwischen dem Tetrachloroplatinatanion und dem Tetraoctylammoniumkation gebildet und das Ionenpaar wird in die organische Phase gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung extrahiert.

25



Die organische Phase wird abgetrennt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung zwei Mal gewaschen, das organische Lösungsmittel durch Durchleiten eines Stickstoffstroms durch die Lösung abgetrennt und der gebildete Platinkomplex in 2 ml γ -Butyrolacton gelöst. Nach Hinzufügen von 2 ml einer 0,5 molaren Lösung von Poly(phthalaldehyd) mit einem Molekular-

- 16 -

gewicht von etwa 45.000 Dalton wurde eine druckfertige Tinte erhalten.

Mit dieser Tinte wurde ein zu Beispiel 1 analoger Druckversuch unternommen, wobei festgestellt werden konnte, daß der Druck vollständig gleichmäßig war, 99 % der Metallanionen in den metallischen Zustand überführt wurden und das gebildete Druckmuster einen spezifischen Widerstand von etwa $10^{-6} \Omega\text{m}$ aufwies.

10

Beispiel 3

Herstellung einer Silbertintenformulierung

3 g Silbernitrat (AgNO_3) werden direkt, ohne die Notwendigkeit einer Extraktion aus einer wäßrigen Lösung und eines Phasentransferreagens unter Rühren in 5 ml einer 1 molaren Lösung von Poly(phthalaldehyd) mit einem Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton in DMSO zugegeben, womit eine druckfertige Tinte erhalten wird und eine Viskosität von etwa 6 mPas eingestellt wird.

20

Mit dieser Tinte wird ein zu Beispiel 1 analoger Druckversuch unternommen, wobei festgestellt werden konnte, daß der Druck gleichmäßig war, 98 % der Metallionen in den metallischen Zustand überführt wurden, und das gebildete Druckmuster einen spezifischen Widerstand von etwa $10^{-7} \Omega\text{m}$ aufwies.

25

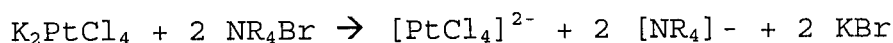
Alle hergestellten Drucktinten zeigten nach dem Härten eine exzellente Leitfähigkeit, einen niedrigen, spezifischen Widerstand und die metallischen Anionen waren jeweils zumindest 95 % in den metallischen (0-wertigen) Zustand überführt.

30

- 17 -

Beispiel 4:Herstellung einer Platintintenformulierung

700 mg K_2PtCl_4 werden in Wasser gelöst um eine 0,1 molare Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung wird eine 0,2 M Lösung aus Tetraoktylammoniumbromid in 10 ml Ethylacetat zugegeben und die beiden Phasen unter heftigem Rühren vermischt. Dadurch wird das Tetrachloroplatinatanion gemäß der nachstehenden Reaktionsgleichung als Ionenpaar in die organische Phase extrahiert.



Die organische Phase wird abgetrennt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung zweimal gewaschen, das organische Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende Platinkomplex in 2 ml γ -Butyrolacton gelöst. Nach hinzufügen einer Lösung von 160 mg Poly(ethylglyoxylat) (MW ca. 40.000 Da) in 2 ml γ -Butyrolacton erhält man eine druckfertige Tinte mit einer Viskosität von ca. 6 mPas.

Mit dieser Tinte wird ein zu Beispiel 1 analoger Druckversuch unternommen, wobei festgestellt werden konnte, daß der Druck gleichmäßig war, 98 % der Metallionen in den metallischen Zustand überführt wurden, und das gebildete Druckmuster einen spezifischen Widerstand von etwa $10^{-6} \Omega m$ aufwies.

Beispiel 5:Herstellung einer Goldtintenformulierung:

900 mg Gold(III)acetat, $Au(CH_3COO)_3$, werden direkt, ohne die Notwendigkeit einer Extraktion aus wässriger Lösung, unter Rühren in 5 ml γ -Butyrolacton gelöst um eine ca. 0,5 molare Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung werden 370 mg Po-

- 18 -

ly(ethylglyoxylat) mit einem Molekulargewicht von etwa 40.000 Da gelöst in 5 ml γ -Butyrolacton zugegeben, womit eine druckfertige Tinte mit einer Viskosität von etwa 6 mPas erhalten wird.

5

Mit dieser Tinte wird ein zu Beispiel 1 analoger Druckversuch unternommen, wobei festgestellt werden konnte, daß der Druck gleichmäßig war, 98 % der Metallionen in den metallischen Zustand überführt wurden, und das gebildete Druckmuster einen spezifischen Widerstand von etwa $10^{-7} \Omega\text{m}$ aufwies.

Beispiel 6:

Herstellung einer Palladiumtintenformulierung:

15 500 mg Palladium(II)acetat, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ werden direkt, ohne die Notwendigkeit einer Extraktion aus wässriger Lösung, unter Rühren in 4 ml γ -Butyrolacton gelöst um eine 0,55 molare Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung werden 227 mg Poly(ethyl glyoxylat) mit einem Molekulargewicht von etwa
20 40.000 Da gelöst in 1 ml γ -Butyrolacton zugegeben, womit eine druckfertige Tinte mit einer Viskosität von etwa 7 mPas erhalten wird.

Mit dieser Tinte wird ein zu Beispiel 1 analoger Druckversuch unternommen, wobei festgestellt werden konnte, dass der Druck gleichmäßig war, 98 % der Metallionen in den metallischen Zustand überführt wurden.

Tabelle mit weiteren Beispielen:

Nr.	Metallvorläufermaterial	Phasentransferreagens	Polymer	Lösungsmittel
1	HAuCl_4	TOAB	PPA	GBL
2	HAuCl_4	TOAB	PEG	GBL
3	HAuCl_4	TOAB	PPA	DMSO

4	HAuCl_4	TOAB	PEG	DMSO
5	HAuCl_4	TOAB	PMG	GBL
6	HAuCl_4	TOAB	PEG	DMB
7	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	-	PPA	GBL
8	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	-	PEG	GBL
9	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	-	PMG	GBL
10	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	-	PEG	DMSO
11	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	-	PPA	DMSO
12	AgNO_3	-	PPA	DMSO
13	AgNO_3	-	PEG	DMSO
14	AgNO_3	-	PMG	DMSO
15	$\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})$	-	PEG	GBL
16	K_2PdCl_4	TOAB	PPA	GBL
17	K_2PdCl_4	TOAB	PEG	GBL
18	K_2PdCl_4	TOAB	PMG	GBL
19	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	PPA	GBL
20	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	PEG	GBL
21	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	PMG	GBL
22	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	PPA	DMSO
23	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	PEG	Anisol
24	H_2PtCl_6	TOAB	PPA	GBL
25	H_2PtCl_6	TOAB	PEG	GBL
26	H_2PtCl_6	TOAB	PMG	GBL
27	H_2PtCl_6	TOAB	PPA	DMSO
28	H_2PtCl_6	TOAB	PEG	DMSO
29	H_2PtCl_6	TOAB	PMG	DMSO
30	K_2PtCl_4	TOAB	PPA	GBL
31	K_2PtCl_4	TOAB	PEG	GBL
32	K_2PtCl_4	TOAB	PMG	GBL
33	K_2PtCl_4	TOAB	PPA	DMSO
34	K_2PtCl_4	TOAB	PEG	DMSO
35	K_2PtCl_4	TOAB	PMG	DMSO

- 20 -

36	K_2PtCl_4	TOAB	PEG	DMB
37	$Pt(CH_3COO)_2$	-	PEG	Anisol
38	$Pt(CH_3COO)_2$	-	PEG	GBL
39	$Pt(CH_3COO)_2$	-	PMG	GBL

TOAB ... Tetraoctylammoniumbromid

PPA ... Poly(phthalaldehyd)

PEG ... Poly(ethylglyoxylat)

PMG ... Poly(methylglyoxylat)

5 GBL ... γ -Butyrolacton

DMSO ... Dimethylsulfoxid

DMB ... 1,2-Dimethoxybenzol

- 21 -

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Metallische leitfähige Tinte für Tintenstrahldruck, umfassend ein Metallvorläufermaterial, insbesondere eine metallorganischen Zersetzungsverbindung, und ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes, thermisch zersetzbares Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß als thermisch zersetzbares Polymer ein Polymer mit einer Zersetzungstemperatur $T_c < 150^\circ\text{C}$ enthalten ist, daß das Polymer aus einem blockierte Endgruppen aufweisenden, cyclischen Polyacetal, einem cyclischen Polyaldehyd aus bifunktionellen Monomeren, wie Polyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd oder einer polymeren Glyoxylsäure oder einem Glyoxylsäurederivat, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt ist und daß monomere Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzbaren Polymers als Reduktionsmittel für das Metallvorläufermaterial eingesetzt sind.

2. Metallische leitfähige Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgruppen durch stabile Gruppen, wie Ether, Ester, Amide oder Urethane blockiert sind.

3. Metallische leitfähige Tinte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallvorläufermaterial, ein Metallkomplex oder ein Metallsalz ist, dessen Metall-Zentralatom aus der Gruppe enthaltend Ag, Au, Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Pt, Ti, Zr, Cr, Ru, Os, Ir, Sn, Pb, Al, Mo, W gewählt ist, und ein(en) oder mehrere Liganden bzw. Gegenion(en), gewählt aus der Gruppe enthaltend H, OH, Halogen, Ammonium, Alkylammonium, Amin, Amid, Carboxylat, Carbonat, Acetylacetonat, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Phosphat, Phosphin, Alkoxid, Alkohol, Thiolat, Thiol, Nitrat, Nitrit, Azid, Terafluoroborat, Chlorat, Perchlorat

- 22 -

und Carbonyl, aufweist, wie beispielsweise H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{acac})_2$, PtCl_2 , PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ ($n=1-20$), $\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ ($n=1-20$), $\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_4$ ($n=1-20$), $\text{Au}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3$ ($n=1-20$), HAuCl_4 ,
5 $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$, $\text{Ag}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO})$ $n=4-25$, AgNO_3 , CuSO_4 , RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$, SnCl_2 , ZnCl_2 oder $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

4. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Phasentransferreagens gewählt aus der Gruppe R-NH_2 , wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, $\text{R}_4\text{N}^+\text{A}^-$, wobei R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe bedeutet und A^- Halogen, OH oder
10 OAc bedeutet, $\text{R-COO}^-\text{Kat}^+$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und Kat^+ H, NH_4 , NR_4 , K, Na oder Li bedeutet, $\text{R-SO}_3^-\text{Kat}^+$, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und
15 Kat^+ H, NH_4 , NR_4 , K, Na oder Li und R_3PO bedeutet, wobei R ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, enthalten ist.

5. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Lösungsmittel gewählt aus Dimethylsulfoxid, γ -Butyrolacton, 1,2-Dimethoxybenzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclopentanon, Alkylacetat, Alkylproionat, Alkylbutyrat, Toluol, Xylol, Butanon, Anisol oder Dichlormethan enthalten ist.

30

6. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tinte eine Viskosi-

- 23 -

tät von 1,5 bis 35 mPas, insbesondere 2,5 bis 12 mPas aufweist.

7. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tinte einen Metallanteil von größer 5 Gew.-%, insbesondere größer 8 Gew.-% aufweist.

8. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie grenzflächenaktive Substanzen, wie Tenside, Blockpolymere, Netzmittel oder Emulgatoren enthält.

9. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich metallische Nanopartikel mit einer Größe von 3 bis 200 nm, insbesondere 5 bis 60 nm enthalten sind.

10. Metallisch leitfähige Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Metallanteils der Tinte von metallischen Nanopartikeln gebildet sind.

11. Verfahren zur Herstellung einer metallisch leitfähigen Tinte für Tintenstrahldruck umfassend das Auflösen eines Metallvorläufermaterials und Zusetzen eines in einem organischen Lösungsmittel gelösten, thermisch zersetzbaren Polymers, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung des Metallvorläufermaterials, insbesondere eines Metallkomplexes, mit einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten, thermisch zersetzbaren Polymer, welches eine Zersetzungstemperatur $T_c < 150^\circ\text{C}$ aufweist, und welches aus einem blockierten Endgruppen aufweisenden, cyclischen Polyacetal, einem

- 24 -

cyclischen Polyaldehyd aus bifunktionellen Monomeren, wie Polyphthalaldehyd, Polyglutaraldehyd, Polysuccinaldehyd und einer polymeren Glyoxylsäure oder einem Glyoxylsäurederivat, wie Poly(methylglyoxylat) gewählt wird, versetzt wird
5 und daß das Metallvorläufermaterial durch monomere Depolymerisationsprodukte des thermisch zersetzbaren Polymers reduziert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß
10 eine wäßrige Lösung des Metallvorläufermaterials mit einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten Phasentransferreagens versetzt wird, gerührt wird und eine gebildete organische Phase nach ihrer Abtrennung von der wäßrigen Phase der Lösung des zersetzbaren Polymers zugesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die das Metallvorläufermaterial enthaltende, gebildete organische Phase verdampft wird und ein das Metallvorläufermaterial enthaltender Rückstand in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen wird.
20

14. Verfahren nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallvorläufermaterial ein Metallkomplex oder ein Metallsalz eingesetzt wird, dessen Metall-Zentralatom aus der Gruppe enthaltend Ag, Au, Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Pt, Ti, Zr, Cr, Ru, Os, Ir, Sn, Pb, Al, Mo, W gewählt wird, und ein(en) oder mehrere Liganden bzw. Gegenion(en) gewählt aus der Gruppe enthaltend H, OH, Halogen, Ammonium, Alkylammonium, Amin, Amid, Carboxylat, Carbonat, Acetylacetonat, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Phosphat, Phosphin, Alkoxid, Alkohol, Thiolat, Thiol, Nitrat, Nitrit, Azid, Terafluoroborat, Chlorat, Perchlorat und Carbonyl, aufweist, wie beispielsweise H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 ,
30

- 25 -

Pt(acac)₂, PtCl₂, PtCl₄, (NH₄)₂PdCl₄, (NH₄)₂PdCl₆, Pd(acac)₂,
Pd(C_nH_{2n+1}COO)₂ (n=1-20), Pt(C_nH_{2n+1}COO)₂ (n=1-20),
Pt(C_nH_{2n+1}COO)₄ (n=1-20), Au(C_nH_{2n+1}COO)₃ (n=1-20), HAuCl₄,
(NH₄)AuCl₄, Ag(CH₃(CH₂)_nCOO) worin n=4-25, AgNO₃, CuSO₄,
5 RuCl₃, Ru(acac)₃, SnCl₂, ZnCl₂, Zn(NO₃)₂.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch
gekennzeichnet, daß das Phasentransferreagens aus der
Gruppe R-NH₂, wobei R entweder ein aromatischer Kohlenwas-
10 serstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
R₄N⁺A⁻, wobei R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoff-
atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe bedeutet und A⁻
Halogen, OH oder OAc bedeutet, R-COO⁻Kat⁺, wobei R entweder
ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis
15 20 Kohlenstoffatomen ist und Kat⁺ H, NH₄, NR₄, K, Na oder Li
bedeutet, R-SO₃⁻Kat⁺, wobei R entweder ein aromatischer Koh-
lenwasserstoff oder ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffato-
men ist und Kat⁺ H, NH₄, NR₄, K, Na oder Li und R₃PO bedeu-
tet, wobei R ein Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
20 gewählt wird.