



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718186-8 A2



(22) Data de Depósito: 12/10/2007
(43) Data da Publicação: 05/11/2013
(RPI 2235)

(51) Int.Cl.:
H01B 1/22
H05K 1/09
C09D 11/00

(54) Título: FORMULAÇÃO AQUOSA CONTENDO PRATA E SEU USO PARA PRODUZIR REVESTIMENTOS ELETRICAMENTE CONDUTIVOS OU REFLETIVOS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 25/10/2006 DE 10 2006 050 380.5, 06/08/2007 DE 10 2007 037 079.4, 06/08/2007 DE 10 2007 037 079.4, 25/10/2006 DE 10 2006 050 380.5

(73) Titular(es): Bayer Materialscience AG

(72) Inventor(es): Johan Kijlstra, Matthias Boll, Stefanie Eiden

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007008876 de 12/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/049519de 02/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FORMULAÇÃO AQUOSA CONTENDO PRATA E SEU USO PARA PRODUZIR REVESTIMENTOS ELETRICAMENTE CONDUTIVOS OU REFLETIVOS"**.

A presente invenção refere-se a partículas metálicas finamente
5 divididas e suspensões metálicas para a produção de camadas eletricamente condutivas.

Na verdade, componentes estruturais plásticos geralmente possuem boas propriedades mecânicas e, em alguns casos, boas propriedades ópticas (tais como por exemplo transparência no caso de policarbonato), na
10 maioria das vezes isoladores elétricos e plásticos industriais.

A combinação de propriedades mecânicas, tais como estabilidade, propriedades ópticas, tais como transparência e propriedades elétricas, tais como condutividade elétrica, no caso de plásticos transparentes, pode fornecer uma enorme vantagem para uma ampla faixa de aplicações. O mais
15 importante disso, é a transparência de componentes, que deve ser a mais elevada possível em algumas áreas de aplicação, por exemplo, para janelas no setor da indústria de construção de automóveis ou para o uso em edificações, ou para janelas de inspeção em instrumentos, que são projetadas para um extenso espectro de aplicações elétricas (aquecimento elétrico,
20 blindagem de radiação eletromagnética, dissipação de carga de superfície). Ao mesmo tempo, na maioria dos casos, a estabilidade mecânica do material básico, e portanto a liberdade de projeto com relação à moldagem deve ser a mais elevada possível. Uma vez que a largura de linha pode ser selecionada para ser bem pequena, o uso no campo de tecnologia celular solar
25 (unidades fotovoltaicas) enquanto condutores elétricos altamente condutivos é, portanto, uma possibilidade viável. As vantagens nesse caso são o resultado da baixa cobertura de superfície devido à presença do condutor elétrico no lado voltado para a fonte de luz.

Com o uso de tintas carregadas com partículas metálicas na es-
30 cala nanométrica, vias finas eletricamente condutivas de qualquer geometria possível, podem ser impressas, por exemplo, em películas plásticas, por exemplo, utilizando-se a tecnologia de jato de tinta. Nesse caso, é especial-

mente desejado que a largura de linha de vias condutoras desse tipo seja de aproximadamente 20µm, ou até menos. A partir desse limite, estruturas geralmente são difíceis de serem detectadas pelo olho humano, sendo produzido um efeito óptico importuno em componentes transparentes.

5 Um outro possível método para produzir via condutoras que apresentam a finura acima descrita, ou seja, que são visualmente difíceis de serem detectadas em superfícies ou até mesmo não podem ser detectadas em superfícies (estruturas com uma largura de linha < 20 µm), em particular em substratos poliméricos, é prover o substrato em um estágio de pré-
10 aquecimento com a estrutura necessária a fim de subsequentemente carregar a estrutura resultante com o material condutor.

No entanto, outras exigências a seguir também precisam ser atendidas se possível, sendo que nem todas podem ser satisfeitas com as tintas até então conhecidas.

15 As vias eletricamente condutoras devem ser termicamente resistentes (ou seja, estáveis até 400°C para períodos curtos), e também mecanicamente flexíveis, as tintas com partículas de metal utilizadas para produzi-las, permitem a produção de vias com uma espessura de linha de 100µm e menos (inferior a 20µm) e elas precisam ser mais adequadas e mais fáceis
20 ao processamento do que pastas condutivas conhecidas. Isso significa que a pasta deve apresentar uma viscosidade significativamente baixa se forem utilizados métodos de jato de tinta, e deve apresentar também um comportamento de molhagem e de espalhamento adequado assim como partículas menores do que as pastas condutivas convencionais. Particularmente, o
25 comportamento de molhagem e capacidade de espalhamento devem ser considerados em associação à possibilidade acima citada de preenchimento das depressões de superfícies pré-estruturadas. Para uma tal aplicação especial, a tinta deve apresentar, além das propriedades acima especificadas, também um ângulo de contato baixo (<45°C) no substrato selecionado e/ou
30 uma superfície o mais ampla possível (> 10 mN/m).

Particularmente, deve ser portanto obtida uma condutividade elétrica específica da tinta impressa, secada e termicamente tratada bem

melhor do que $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. O tratamento térmico deve ser feito, particularmente, a uma temperatura máxima de 140°C , ou seja, o ponto de amolecimento de por exemplo o policarbonato. Além disso, as vias condutoras que são orçadas devem ser mecanicamente o mais flexíveis possível, de forma que elas mantenham a condutividade mesmo quando o material se expande. Em particular, as vias condutoras também devem apresentar uma adesão especialmente boa aos substratos comumente utilizados, especialmente ao policarbonato.

Uma exigência muito específica feita em relação a uma tinta desse tipo, é que o tamanho das partículas metálicas deve ser significativamente menor do que $20\mu\text{m}$ e que a tinta deve apresentar uma baixa viscosidade (menos do que $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Também parece ser vantajoso se as partículas utilizadas na formulação forem adequadas para formar embalagens compactas após o procedimento de impressão, que já sob baixas concentrações e sob baixas temperaturas de processo produzem a condutividade desejada da estrutura impressa.

Um outro objetivo alternativo especial consiste em encontrar uma possibilidade adequada para o material policarbonato no sentido de produzir superfícies refletoras o mais simples possível em estruturas tridimensionais do policarbonato. Um processo convencional utilizado até então para essa finalidade é, por exemplo, deposição física de vapor (PVD), com alumínio ou outros metais que podem ser vaporizados ou atomizados sob essas condições, mas que apresentam desvantagens quando estruturas tridimensionais são cobertas com um revestimento refletivo (revestimento não uniforme da matriz a ser revestida por meio de vapor físico), e que também exigem o uso de equipamentos relativamente complicados (operando sob pressão reduzida, uso de técnicas de vácuo e travas a pressão). Além disso, o PVD e processos de atomização apresentam desvantagens com relação à resistência de adesão da camada submetida à deposição de vapor sobre a estrutura. Desse modo, as camadas metálicas que são produzidas não podem ser tocadas diretamente sem primeiramente uma aplicação de camada protetora, caso contrário as camadas serão destruídas.

R.W. Vest (Metallo-organic materials for Improved Thick Film Reliability, 1º de novembro, 1980, Final Report, Contract Nº N00163-79-C-0352, National Avionic Center) descreve uma formulação imprimível para vias condutoras, porém, neste caso, a temperatura necessária para produzir a condutividade é de 250°C, ou seja, bem acima da possível temperatura de aplicação para diversos plásticos industriais.

As patentes americanas US-A-5,882,722 e US-A-6,036,889 descrevem uma formulação condutiva que contém partículas metálicas, um precursor e um solvente orgânico e que forma estruturas condutivas somente sob uma temperatura de 200°C e mais acima. Neste caso, a viscosidade da formulação é tão alta que basicamente essa formulação não pode ser processada em uma impressora a jato de tinta.

Formulações a base de compostos de prata decomponíveis como soluções de baixa viscosidade com uma baixa temperatura de sinterização são o objeto do documento de patente 03/032084 (A2). Temperaturas baixas de decomposição também são descritas aqui, porém as condutividades específicas da estrutura obtida não são mencionadas. A temperatura mais baixa sob a qual o revestimento condutivo pode ser obtido utilizando-se uma formulação de prata é mencionada como 185°C.

As especificações WO-2003/038002 A2 e US-A-2005/0078158 descrevem formulações com nanopartículas de prata, que são estabilizadas *inter alia* com celulose sódica de ácido metilcarboxílico. Embora essas especificações descrevam a necessidade de um tratamento posterior, por exemplo, mediante aquecimento ou agentes de floculação, eles não descrevem quaisquer temperaturas de processamento nem a condutividade das microestruturas obtidas a partir da formulação. Além disso, a distribuição exata das nanopartículas usadas e obtidas não é descrita, embora a faixa de tamanho seja inferior a 100 nm. O conteúdo das formulações descritas não é superior a 1,2% em peso. Naturalmente, é indicado que podem ser possíveis proporções de 60-74% em peso. Também é divulgado que essas proporções não são adequadas para impressão a jato de tinta devido ao aumento intenso de viscosidade da formulação resultante. Não é divulgado um limite supe-

rior do conteúdo, de acordo com o qual o uso ainda seria possível.

Na publicação WO 2006/072959 A2 é descrito um método para obter nanopartículas de metal que podem ser usadas, por exemplo, para impressão de jato de tinta. Neste caso, obtêm nanopartículas de tamanhos inferiores a 20 nm e de distribuição de tamanho desconhecida. Uma distribuição bimodal não é descrita. Os conteúdos utilizáveis das formações resultantes situam-se na faixa de 0,5 a 80% em peso. Além disso, é descrito que no processo de produção é necessária uma redução preliminar de acetato de prata por meio de polímeros hidrossolúveis a fim de impedir, *inter alia*, a aglomeração das nanopartículas obtidas. Por isso, é óbvio que também na formulação resultante os polímeros empregados para a redução preliminar ainda interajam com as partículas ou fiquem ligados a elas, a fim de que o efeito descrito acima possa ser mantido. Em suma, é divulgado um processo mais complicado até a formulação de uma tinta, incluindo uma redução preliminar, redução principal, concentração por evaporação e formulação final, que significa que não pode ser assumida uma aplicabilidade em larga escala, de baixo custo.

Outra via para a formação de nanopartículas metálicas coloidais é descrita na publicação US 2004/147618. Distribuições monomodais de nanopartículas metálicas em tamanhos entre 2 e 10 nm são obtidas mediante dissolução de um sal metálico junto com um polímero hidrossolúvel em um solvente e tratamento com radiação sob um gás protetor (por exemplo nitrogênio ou argônio). O uso da dispersão obtida como uma tinta é mencionado. Porém, não é descrita nenhuma formulação para uma tinta desse tipo. Particularmente, não são indicadas as quantidades de partículas metálicas que podem ser usadas na prática em uma formulação de tinta. Portanto, neste caso também a produção da tinta mediante operação sob um gás protetor é muito complicada para um processo em larga escala.

Para obter uma baixa temperatura de sinterização, uma mistura de nanopartículas de prata e de ouro é empregada na publicação 2005/0136638. É mencionada boa condutividade partindo de uma temperatura de sinterização de 200°C.

O documento EP 1 493 780 A1 descreve uma pasta de prata que é um condutor muito bom após tratamento térmico a 150°C, embora essa formulação seja extremamente viscosa para poder ser usada em impressão a jato de tinta.

5 A empresa Cabot oferece o produto "Cabot Inkjet Silver Conductor AG-IJ-G-100-SI", que é uma tinta condutiva de prata que pode ser aplicada utilizando-se tecnologia de jato de tinta. Testes sobre adesão em plásticos tais como policarbonato, não são mencionados nos documentos existentes.

10 A empresa HARIMA oferece o produto "NP Series Nano-Paste", que é uma tinta condutiva de prata a base de nanopartículas e apresenta uma baixa viscosidade. Porém, a HARIMA especifica temperaturas de sinterização de 210°C – 230°C. A temperatura de processamento significa que a pasta é inadequada para a impressão de polímeros.

15 Os objetos acima mencionados podem ser obtidos utilizando-se a formulação contendo prata, descrita abaixo, Em particular, artigos feitos de policarbonato podem ser revestidos uniformemente com uma camada brilhante de prata firmemente aderente de maneira particularmente simples e de baixo custo, por exemplo, mediante imersão ou fundição seguido de tratamento térmico. Além disso, é possível com uma formulação, de acordo
20 com a invenção, produzir sobre superfícies pré-construídas, mediante preenchimentos das cavidades estruturais, vias condutoras (largura <20 µm, por exemplo em policarbonato) que são dificilmente detectadas visualmente ou não podem ser detectadas.

25 Sob o aspecto econômico, a concentração menor possível de prata na pintura usada e camadas finas são preferidas pois uma camada muito fina de prata é suficiente para produzir uma camada refletiva continuamente e prata é uma matéria prima cara para uma tal formulação.

 O objetivo acima mencionado que consiste na impressão de
30 plásticos, é solucionado, por exemplo, ao se utilizar uma formulação contendo prata que pode ser aplicada com uma impressora, por exemplo uma impressora a jato de tinta piezo sobre um substrato, por exemplo policarbona-

to, e que é aquecida após e durante a aplicação (ou ambos) de tal forma que seja formada uma camada com a condutividade elétrica desejada. Essa formulação desenvolve, preferivelmente, uma condutividade elétrica mesmo sob baixas temperaturas de tratamento posterior ($\leq 140^{\circ}\text{C}$), de forma que
 5 seja possível a produção de estruturas eletrônicas, por exemplo, em materiais tais como policarbonato.

O objeto postulado para produção de vias condutoras, que visualmente são difíceis de serem detectadas ou que não podem ser detectadas visualmente, também pode ser obtido de maneira similar mediante formação
 10 seletiva de superfícies pré-estruturais nas vias e/ou depressões.

A invenção provê uma formulação com teor de prata, dispersa, contendo água, compreendendo pelo menos

a) 0,5 a 30 partes em peso de partículas metálicas de prata com um diâmetro eficaz de no máximo 150 nm, preferivelmente no máximo de
 15 100 nm, particularmente preferivelmente de 40 a 80 nm, determinadas utilizando-se espectroscopia de correlação a laser, na qual a distribuição de tamanho das partículas é bimodal.

b) 50 a 99,5 partes em peso de água e, opcionalmente, solvente até 30 partes em peso,

c) 0,01 a 10 partes em peso de pelo menos um dispersante, particularmente polimérico,
 20

d) 0 a 5 partes em peso de formador de película e opcionalmente 0 a 5 partes em peso de aditivos,

e) 0 a 5 partes em peso de polímeros condutivos, caracterizado
 25 pelo fato de que a formulação apresenta uma viscosidade de no máximo 150 mPa.s.

No caso da aplicação em substratos pré-estruturados, a formulação é, além disso, caracterizada pelo fato de que ela forma com o substrato um ângulo de contato mais baixo possível (isto é, $<45^{\circ}$ em policarbonato),
 30 e de que apresenta uma tensão de superfície mais elevada possível (>10 mN/m). Preferivelmente, neste caso, o ângulo de contato é inferior a 30° e/ou a tensão de superfície da formulação é superior a 20 mN/m. Particular e

preferivelmente o ângulo de contato, neste caso, é inferior a 10° e/ou a tensão de superfície da formulação é superior a 40 mN/m. O ângulo de contato é medido no policarbonato a 25°C e sob condições normais.

A soma das partes em peso dos componentes da formulação é, particularmente, 100 partes em peso.

A determinação do tamanho mediante utilização de espectroscopia de correlação a laser é conhecida pela literatura técnica e é descrita, por exemplo, em T. Allen, "Particle Size Measurements", vol. 1, Kluwer Academic Publishers, 1999.

O dispersante compreende, preferivelmente, pelo menos um agente selecionado a partir do grupo alcóxilatos, alquilolamidas, ésteres, óxidos de amina, alquil poliglucosídeos, alquilfenóis, arilalquilfenóis, homopolímeros hidrossolúveis, copolímeros aleatoriamente hidrossolúveis, copolímeros em bloco hidrossolúveis, polímeros enxertados hidrossolúveis, em particular alcoóis polivinílicos, copolímeros de alcoóis polivinílicos e acetatos polivinílicos, pirrolidonas polivinílicas, celulose, amido, gelatina, derivados de gelatina, polímeros de aminoácidos, polilisina, ácido poliaspártico, poliacrilatos, sulfonatos de polietileno, sulfonatos de poliestireno, polimetacrilatos, produtos de condensação de ácidos sulfônicos aromáticos e formaldeído, naftaleno sulfonatos, lignina sulfonatos, copolímeros de monômeros acrílicos, polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, poli(2-vinilpiridinas), copoliéteres em bloco, copoliéteres em bloco com blocos de poliestireno e/ou cloreto de polidialildimetilamônio.

O dispersante é particular e preferivelmente selecionado do grupo: polivinilpirrolidona, copoliéteres em bloco e copoliéteres em bloco com blocos de poliestireno. Polivinilpirrolidona com um peso molecular de aproximadamente 10000 amu (por exemplo PVP K15 da Fluka) e polivinilpirrolidona com um peso molecular de aproximadamente 360000 amu (por exemplo PVP K90 da Fluka) são o mais particularmente preferidos, e copoliéteres em bloco com blocos de poliestireno com 62% em peso de C₂-poliéter, 23% em peso de C₃-poliéter e 15% em peso de poliestireno, são particularmente preferivelmente utilizados com relação ao dispersante seco com uma razão

do comprimentos de bloco de C₂-poliéter para C₃-poliéter de 7:2 unidade (por exemplo Disperbyk 190 da BYK-Chemie, Wesel).

É particularmente preferivelmente utilizado um solvente b) selecionado do grupo: alcoóis C₁- a C₅, em particular alcoóis C₁- a C₃, éteres, em particular dioxalano, cetonas, em particular acetona.

O formador de película d) é preferivelmente selecionado do grupo: polidimetilsiloxano, poliacrilato, sais de amônio de poliacrilatos, siloxanos, combinações combinações de cera, copolímeros com grupos pigmentativos, polímeros de baixo peso molecular, hidroxietil celulose, polivinilálcool, ou do grupo de dispersantes acima mencionados, neste caso particularmente preferivelmente, por exemplo, o dispersante BYK 356 fabricado pela BYK-Chemie, Wesel, um poliacrilato, assim como BYK 154 da mesma empresa, que é o sal de amônio de um copolímero acrilato.

O aditivo e) é preferivelmente selecionado do grupo: pigmentos, agentes antiespumanetes, estabilizantes de luz, abrillantador óptico, inibidores de corrosão, antioxidantes, algicidas, plastificantes, espessantes, substâncias superfície-ativas. Pluronic PE10400 (fabricado pela BASF, Ludwigshafen), um copolímero tribloco de C₃-poliéter, C₂-poliéter, unidades de C₃-poliéter com 40% em peso do C₂-poliéter é o mais particularmente preferivelmente utilizado como aditivo.

O polímero condutivo f) é preferivelmente selecionado do grupo: polipirrol, polianilina, politiofeno, polifenilenovinileno, poliparafenileno, polietileno-dioxitiofeno, polifluoreno, poliacetileno, particularmente preferivelmente polietileno-dioxitiofeno em combinação com ácido sulfônico de poliestireno.

Uma formulação particularmente preferida é caracterizada pelo fato de as partículas de prata a) apresentarem um diâmetro de partícula de 10 a 150 nm, preferivelmente de 40 a 80 nm, determinado por espectroscopia de correlação a laser.

As partículas de prata a) estão particularmente presentes na formulação em uma proporção de 1 para 20 partes em peso, particularmente preferivelmente de 2 a 6 partes em peso.

A concentração de dispersante c) é preferivelmente de 0,02 a 5

partes em peso, particularmente preferivelmente de 0,04 a 2 partes em peso.

Uma formulação particularmente vantajosa é obtida mediante filtração de membrana do sol de prata com uma finura de filtro de no máximo 100,000 Da, para fins de purificação e concentração.

5 A invenção também prevê para o uso da formulação, de acordo com a invenção, produzir revestimentos eletricamente condutivos e/ou opticamente refletivos, em particular vias condutoras com uma largura de linha inferior a 100 μm , preferivelmente inferior a 80 μm . A invenção também prevê um processo para produção de vias condutoras com uma largura de linha
10 inferior a 100 μm , preferivelmente inferior a 80 μm , caracterizada pelo fato de a nova formulação ser impressa sobre uma superfície de substrato utilizando-se a tecnologia de jato de tinta e é termicamente tratada, em particular sob uma temperatura de no máximo 140°C, para remover água residual e opcionalmente solventes, assim como opcionalmente sinterizar as partículas
15 de prata presentes.

A presente invenção também provê um processo para produção de vias condutoras com uma largura de linha inferior a 20 μm , na qual a nova formulação é introduzida nas estruturas predeterminadas no substrato, sendo que a estruturação apresenta uma largura de linha de <20 μm e a
20 formulação aplicada é termicamente tratada, em particular sob uma temperatura de no máximo 140°C, para remover água e opcionalmente solvente.

A invenção também provê um substrato, em particular um substrato plástico transparente que apresenta um revestimento eletricamente condutivo e/ou opticamente refletivo, que pode ser obtido a partir da formulação de acordo com a invenção.
25

É particularmente preferido um substrato que é caracterizado pelo fato de o revestimento eletricamente condutivo compreender vias condutoras com uma largura de linha inferior a 100 μm , preferivelmente inferior a 80 μm , sendo que a condutividade nas vias condutoras é de no mínimo
30 $7 \cdot 10^6 \text{S/m}$.

A nova formulação compreende, conforme acima descrito, partículas de prata com uma distribuição de tamanho bimodal. Verificou-se, sur-

preendentemente, que a distribuição bimodal é vantajosa para a formação de estruturas condutivas já com teores relativamente baixos das nanopartículas de prata. Podemos afirmar que isso se deve ao fato de que os interstícios formados entre as partículas maiores são preenchidas por partículas menores. Desse modo, superfícies de contato contínuas maiores são formadas durante o tratamento posterior térmico da tinta. Assim, a formulação resultante sob um teor de massa mais baixo apresenta a mesma condutividade de uma tinta com uma distribuição aproximadamente monodispersa sob aproximadamente o mesmo diâmetro eficaz, ou apresenta uma condutividade mais elevada com o mesmo teor de massa e o mesmo diâmetro eficaz.

As exigências descritas acima são, além disso, satisfeitas por uma formulação que contém nanopartículas de prata, solvente, formador de película, dispersante e possivelmente outros aditivos. Ela contém preferivelmente nanopartículas de prata pequenas que apresentam substancialmente um diâmetro eficaz de 75 nm com uma distribuição bimodal em uma baixa concentração de 0,5 a 20% em peso, preferivelmente 2 a 5% em peso, que significa ser necessária somente uma pequena quantidade de dispersante. Presumidamente, isso se dá por que uma baixa temperatura de tratamento posterior de 140°C é suficiente para produzir condutividades elevadas. A formulação pode ser aplicada a policarbonato, por exemplo, por meio da tecnologia de jato de tinta, por imersão, métodos de inundação ou fundição, em seguida secada e condicionada a 140°C por várias horas. Obtém-se assim estruturas eletricamente condutivas, muito aderentes, ou, no caso de aplicação em superfícies bidimensionais, camadas opticamente refletivas, ambas com excelente aderência ao policarbonato.

Os sóis de prata, preferivelmente usados na formulação, são preparados a partir Ag_2O , mediante redução com um agente de redução, tais como solução aquosa de formaldeído (FA), em seguida com adição de um dispersante. Para tanto, os sóis de Ag_2O são produzidos por batelada, por exemplo, misturando rapidamente a solução de nitrato de prata com NaOH, sob rápida agitação, ou em um processo contínuo utilizando-se um micromisturador de acordo com o pedido de patente alemã ainda não publi-

cado sob o número 10 2006 017 696. O conteúdo do presente pedido de patente sob o número de arquivo 10 2006 017 696 faz parte do conteúdo de publicação do presente pedido de patente. Em seguida, as nanopartículas de Ag_2O são reduzidas utilizando-se FA em excesso em um procedimento a
5 bateladas e o produto é então purificado por centrifugação ou por filtração por membrana, preferivelmente por filtração por membrana. Esse procedimento é particularmente preferido já que a quantidade de substâncias auxiliares orgânicas ligadas à superfície das nanopartículas de prata pode assim ser mantida baixa e além disso ser obtida uma distribuição de tamanho bi-
10 modal. Em particular, não são necessárias neste caso etapas de pré-tratamento, por exemplo, uma redução preliminar na presença de polímeros, ou outras etapas de pré-tratamento além da adição de energia, por exemplo ativação de um sistema precursor, ou floculação.

Além disso, verificou-se, surpreendentemente, que o conteúdo
15 de dispersante c) na dispersão de prata após diafiltração ou centrifugação, apresenta uma influência decisiva sobre a condutividade das estruturas produzidas.

A invenção é mais detalhadamente esclarecida a seguir, com referência às figuras. A figura 1 mostra a microfotografia de um revestimento,
20 de acordo com a invenção, em policarbonato após um teste de riscamento. A figura 2 mostra uma microfotografia de um revestimento, de acordo com o estado da técnica, após um teste de riscamento.

Exemplos

Exemplo 1

25 Preparação de partículas de prata com purificação por centrifugação

Uma mistura de uma solução 0,054 molar de soda cáustica e o dispersante Disperbyk 190 (fabricante: BYK Chemie) (1 g/l) em uma razão volumétrica de 1:1 foram adicionados a uma solução 0,054 molar de nitrato de prata e agitados durante 10 minutos. Um nanosol marrom de Ag_2O nano-
30 sol foi produzido. Uma solução aquosa 4,6 molar de formaldeído foi adicionada a essa mistura de reação durante agitação, de forma que a razão molar de Ag^+ para agente de redução foi de 1:10. Essa mistura foi aquecida a

60°C, mantida sob essa temperatura durante 30 minutos e depois resfriada. As partículas foram purificadas por centrifugação (60 min a 30000 rpm) e redispersadas em água totalmente deionizada mediante aplicação de energia ultrasom (1 min). Esse processo foi repetido duas vezes. Foi obtido um sol coloidal-estável com um teor de sólidos de 5% em peso (partículas de prata e dispersante). O rendimento foi de quase 100%. A dispersão de prata continha 3% em peso de Disperbyk 190, com relação ao teor de prata, de acordo com a análise elementar após centrifugação. Uma investigação sob utilização de espectroscopia de correlação a laser deu como resultado um diâmetro de partícula eficaz de 73 nm.

Exemplo 2

Preparação de partículas de prata com purificação por filtração por membrana

Uma mistura de uma solução 0,054 molar de soda cáustica e o dispersante Disperbyk 190 (fabricante: BYK Chemie) (1 g/l) em uma razão volumétrica de 1:1 foram adicionados a uma solução 0,054 molar de nitrato de prata e agitados durante 10 minutos. Uma solução aquosa 4,6 molar de formaldeído foi adicionada a essa mistura de reação durante agitação, de forma que a razão molar de Ag^+ para agente de redução foi de 1:10. Essa mistura foi aquecida a 60°C, mantida sob essa temperatura durante 30 minutos e depois resfriada. Em uma primeira etapa as partículas foram separadas dos edutos não reagidos por diafiltração e depois o sol foi concentrado, sendo usada uma membrana 30000 Dalton para tal fim. Foi obtido um sol coloidal-estável com um teor de sólidos de 10% em peso (partículas de prata e dispersante). A proporção de Disperbyk 190 foi de 6% em peso com relação ao teor de prata, de acordo com a análise elementar após filtração por membrana. Uma investigação sob utilização de espectroscopia de correlação a laser deu como resultado um diâmetro de partícula eficaz de 78 nm.

Exemplo 3

Formulação de uma tinta de prata

1 ml de uma mistura de 99 partes em peso de água, 1 parte em peso de dioxalan, 0,03 parte em peso de PVP K15 e 0,17 parte em peso de

Disperbyk 190 foram adicionados a 1 ml de um sol de prata a 8% em peso do exemplo 2 e bem agitados. Uma gota dessa mistura foi colocada em um PC e sinterizada durante 1 h sob 140°C. A resistência elétrica relativa da gota foi de 0,1 ohm.

5 Exemplo 4

Formulação de uma tinta de prata

1 ml de uma mistura de 92 partes em peso de água, 8 partes em peso de etanol, 0,01 parte em peso de PVP K15 e 0,15 parte em peso de PVPK90 foram adicionados a 1 ml de um sol de prata a 8% em peso do exemplo 2 e bem agitados. Uma gota dessa mistura foi colocada em um PC e sinterizada durante 1 h sob 140°C. A resistência elétrica relativa da gota foi de 0,1 ohm.

Exemplo 5

Formulação de uma tinta de prata

1 ml de uma mistura de 90 partes em peso de água, 10 partes em peso de etanol, 0,6 parte em peso de PVP K15 e 0,3 parte em peso de Pluronic PE 10400 foram adicionados a 1 ml de um sol de prata a 8% em peso do exemplo 2 e bem agitados. A tinta obtida foi particularmente boa para impressão em PC utilizando-se impressora piezo-jato de tinta. A linha obtida é mantida sob 140°C por 17 horas no ar. A condutividade específica então medida, obteve com 7×10^6 S/m, bons dez por cento da condutividade elétrica de prata metálica.

Exemplo 6

Formulação de uma tinta de prata (EID 1034 V14)

1 ml de uma mistura de 99 partes em peso de água, 1 parte em peso de etanol, 0,01 parte em peso de PVP K90 e 0,04 parte em peso de Pluronic PE 10400, assim como 0,02 parte em peso de BYK 356 foram adicionados a 1 ml de um sol de prata a 8% em peso do exemplo 2 e bem agitados. Uma gota dessa mistura foi colocada em um PC e sinterizada durante 1h sob 140°C. A tinta obtida foi particularmente boa para moldagem de inserção com policarbonato.

Exemplo 7

Formulação de uma tinta de prata

1,5 ml de etanol puro foram adicionados a 8,5 ml de um sol de prata a 18,5% em peso do exemplo 2. Para tanto, 0,05 g de polivinilpirrolidona K15, junto com 0,04 g de Pluronic PE 10400 e 0,03 g de BYK 348 foram pesados. A formulação resultante é bem misturada de forma que seja formada uma dispersão marrom-acizentado homogênea. A tinta obtida é particularmente adequada para a produção de linhas que são difíceis de serem detectadas visualmente, ou seja, a olho nu, ou que não podem ser detectadas visualmente, em policarbonato pré-estruturado. As estruturas no policarbonato são preenchidas com a tinta por 17 horas sob 140°C. A resistência elétrica relativa de uma gota igualmente formada a partir da tinta foi de 0,1 ohm. A tensão de superfície da formulação foi de 22 mN/m.

Resultados

Força de aderência

Para testar a força de aderência, películas de policarbonato foram revestidas por "inundação" com a dispersão de prata a ser testada – doravante também chamada apenas de tinta – inclinando a película em um ângulo e permitindo que as tintas dos exemplos 1 a 6 escorram a jusante sobre a película de policarbonato não tratada. Em seguida as películas foram secadas e armazenadas por 17 horas a aproximadamente 140°C em ar. A espessura do revestimento obtido foi de aproximadamente 1 µm (no caso da tinta do exemplo 1) e de aproximadamente 6 µm ao ser utilizada tinta comparativa comercialmente disponível (Cabot Ink-jet Silver Conductor AG-U-G-100-S1). A maior espessura da camada de tinta comparativa resulta de seu teor de sólidos elevado.

A força de aderência da camada de prata da tinta, de acordo com a invenção, conforme o exemplo 1, foi comparada com aquela da camada de prata da tinta comercialmente disponível por duas maneiras: por um lado, o assim chamado teste de aderência cross-hatch foi realizado: com uma lâmina os dois revestimentos foram riscados até o substrato, várias vezes, ao longo de linhas paralelas e depois em ângulos retos em relação a elas. A fita adesiva foi então prensada sobre as seções riscadas e puxada

novamente para fora. A imagem formada depois de ter sido puxada a fita adesiva produz um resultado genuinamente qualitativo com relação à força de aderência do revestimento em comparação com a película de policarbonato. Neste caso, a película revestida com uma tinta, de acordo com o exemplo 1, demonstra surpreendentemente que a aderência da camada de prata é substancialmente melhor (figura 1) do que a aderência da camada de prata da tinta de acordo com o estado da técnica (figura 2).

Como outro método de comparação quanto à força de aderência da camada de prata da tinta, de acordo com o exemplo 1, e a camada de prata do estado da técnica, foram colados pequenos selos metálicos sobre a superfície que recebeu aplicação das tintas. Sobre o selo metálico foi aplicado um giro de 3° por minuto e medido o torque necessário, até que o selo se soltasse novamente do substrato.

Basicamente, podem ser distinguidos dois diferentes tipos de fratura – uma fratura de aderência, quando a tinta se solta do substrato, e uma fratura de coesão, quando a fratura ocorre dentro da camada de prata, pois a aderência entre o substrato e a camada de prata é maior do que as forças que agem dentro da camada de prata. Basicamente, uma fratura de coesão é uma indicação de boa aderência entre a camada de prata e o substrato.

Seis amostras de cada uma das duas camadas de prata foram medidas conforme descrito acima, utilizando-se tinta de acordo com o exemplo 1. O valor médio das medições mostrou que, no caso da tinta do estado da técnica, ocorreu uma fratura de aderência, que na média aritmética já acontece com 1,26 Nm, enquanto que no caso da tinta de acordo com o exemplo 1, ocorreu uma fratura de coesão, que ocorre em média com 4,24 Nm.

A espessura das camadas no presente caso foram de aproximadamente 6 μm para a tinta de acordo com o estado da técnica e de aproximadamente 1 μm para a tinta de acordo com o exemplo 1.

Condutividade elétrica específica

Como o uso de poliarbonato como um substrato para um reves-

timento condutivo restringe a temperatura de tratamento posterior de produção de uma estrutura eletricamente condutiva para aproximadamente 140°C, tais tratamentos posteriores só podem ser executados a baixas temperaturas de até no máximo 140°C. A condutividade elétrica máxima possível das estruturas impressas como o resultado da temperatura de tratamento posterior mais baixa possível é de grande importância para a maioria dos polímeros comerciais.

A condutividade elétrica específica de linhas com um comprimento de aproximadamente 4 cm, das tintas de acordo com os exemplos 1-5 e impressas sobre policarbonato por meio de uma impressora de jato de tinta, foi medida após 17 horas de tratamento posterior a aproximadamente 140°C. Para tanto, a seção transversal condutiva das linhas foi determinada utilizando-se um microscópio topográfico de luz branca. Quatro contatos foram montados com cola condutiva de prata em uma distância de 1 cm, 2cm e 1cm e a condutividade da linha foi determinada por meio de uma medição de quatro pontos ao longo de um comprimento de 2 cm.

Com a ajuda dos dados da área de seção transversal, resultou uma condutividade específica para uma tinta, de acordo com o exemplo 5 de 7×10^6 S/m (aproximadamente 10% da condutividade de prata sólida), que também está acima do valor para a tinta de comparação Cabot de aproximadamente 4×10^6 S/m, também após o tratamento posterior a aproximadamente 140°C.

Moldabilidade de Inserção

Gotas de tinta do exemplo 6 são colocadas em uma película de policarbonato (Makrofol). As gotas obtidas secam à temperatura ambiente e a tinta secada é mantida sob 140°C durante 17 horas em ar.

As gotas brilhantes em tom prata, assim obtidas, são colocadas em um molde de inserção e atomizadas com policarbonato líquido.

A amostra obtida mostra que o formato das gotas reluzentes em prata não se alteraram sob a interferência da pressão da luz e temperaturas elevadas predominantes durante a moldagem de inserção de forma que a tinta descrita no exemplo 6 também é adequada para uso em um processo

- de moldagem de inserção.

-

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação contendo água, dispersa, com teor de prata, compreendendo pelo menos

5 a) 0,5 a 30 partes em peso de partículas metálicas de prata com um diâmetro eficaz de no máximo 150 nm, preferivelmente no máximo de 100 nm, particular e preferivelmente de 40 a 80 nm, com uma distribuição de tamanho bimodal das partículas metálicas de prata, determinada sob utilização de espectroscopia de correlação a laser,

10 b) 50 a 99,5 partes em peso de água e opcionalmente até 30 partes em peso de solvente,

c) 0,01 a 10 partes em peso de pelo menos um dispersante, em particular polimérico,

d) 0 a 5 partes em peso de formador de película,

e) 0 a 5 partes em peso de aditivos,

15 f) 0 a 5 partes em peso de polímeros condutivos, caracterizada pelo fato de que a formulação apresenta uma viscosidade de no máximo 150mPa.s.

2. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dispersante é pelo menos um agente selecionado do grupo: alcoxilatos, alquilolamidas, ésteres, óxidos de amina, alquil poliglucosídeos, alquilfenóis, arilalquilfenóis, homopolímeros hidrossolúveis, aleatoriamente copolímeros hidrossolúveis, copolímeros em bloco hidrossolúveis, polímeros de enxerto hidrossolúveis, em particular alcoóis polivinílicos, copolímeros de alcoóis polivinílicos e acetatos polivinílicos, polivinilpirrolidonas, 25 celulose, amido, gelatina, derivados de gelatina, polímeros de aminoácidos, polilisina, ácido poliaspártico, poliacrilatos, polietileno sulfonatos, poliestireno sulfonatos, polimetacrilatos, produtos de condensação de ácidos sulfônicos aromáticos e formaldeído, naftaleno sulfonatos, lignina sulfonatos, copolímeros de monômeros acrílicos, polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, 30 poli(2-vinilpiridinas), copoliéteres em bloco, copoliéteres em bloco com blocos de poliestireno e/ou cloreto de polidialildimetilamônio.

3. Formulação, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracteri-

zada pelo fato de que o dispersante é selecionado do grupo: copolíéteres em bloco e copolíéteres em bloco com blocos de poliestireno.

4. Formulação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o solvente b) é selecionado da série: alcoóis C₁- a C₅, em particular alcoóis C₁- a C₃, éteres, em particular dioxalano, cetonas, particularmente acetona.

5. Formulação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o formador de película d) é selecionado da série: polidimetilsiloxano, poliácrlato, sais de amônio de poliácrlatos, siloxanos, combinações de cera, copolímeros com grupos pigmento-ativos, polímeros de baixo peso molecular, hidroxietil celulose, álcool polivinílico.

6. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o aditivo e) é selecionado da série: pigmentos, agentes antiespumantes, estabilizantes de luz, abrilhantadores ópticos, inibidores de corrosão, antioxidantes, algicidas, plastificantes, espessantes, substâncias superfície-ativas.

7. Formulação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o polímero condutivo f) é selecionado da série: polipirróis, polianilina, politiofeno, polifenilenovinileno, poliparafenileno, polietileno-dioxitiofeno, polifluoreno, poliácrleno, preferivelmente polietileno-dioxitiofeno/poliestireno ácido sulfônico.

8. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que as partículas de prata a) apresentam um diâmetro eficaz de 10 a 150 nm, preferivelmente de 40 a 80 nm, determinado por meio de espectroscopia de correlação a laser.

9. Formulação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que as partículas de prata a) estão presentes a uma razão de 1 para 20 partes em peso, preferivelmente 2 a 6 partes em peso.

10. Formulação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a concentração de dispersante c) é 0,02 a 5 partes em peso, preferivelmente 0,04 a 2 partes em peso.

11. Formulação, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de que as partículas de prata dispersadas são submetidas a filtração por membrana com uma finura de filtro de no máximo 100.00 Da.

5 12. Uso da formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11 para produzir revestimentos eletricamente condutivos e/ou opticamente refletivos, particularmente vias condutoras com uma largura de linha inferior 100µm, preferivelmente inferior a 80 µm.

10 13. Processo para produzir vias condutoras com uma largura de linha inferior a 100 µm, preferivelmente inferior a 80µm, caracterizado pelo fato de que a formulação, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 11 é impressa sobre uma superfície de substrato, mediante utilização da tecnologia de jato de tinta e tratada termicamente, particularmente sob uma temperatura de no máximo 140°C, para remover água e opcional-
15 mente solvente.

14. Processo para produzir vias condutoras com uma largura de linha inferior a 20 µm, caracterizado pelo fato de que a formulação, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, é introduzida na estruturação predeterminada de um substrato, no qual a estruturação apresenta
20 uma largura de linha de <20 µm, e a formulação aplicada ser termicamente tratada particularmente sob uma temperatura de no máximo 140°C para remover água e opcionalmente solvente.

15. Substrato, em particular, substrato plástico transparente, com um revestimento eletricamente condutivo e/ou opticamente refletivo,
25 que pode ser obtido a partir de uma formulação como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

16. Substrato, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o revestimento eletricamente condutivo compreende vias condutoras com uma largura de linha inferior a 100µm, preferivelmente inferior a 80µm, sendo que a condutividade nas vias condutoras é de pelo me-
30 nos $7 \cdot 10^6$ S/m.

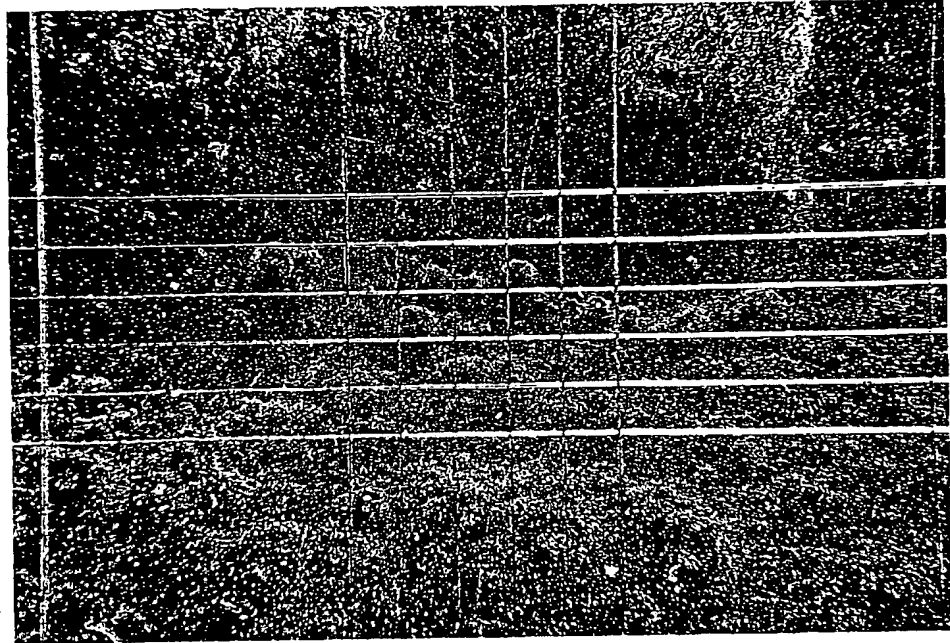


Fig. 1

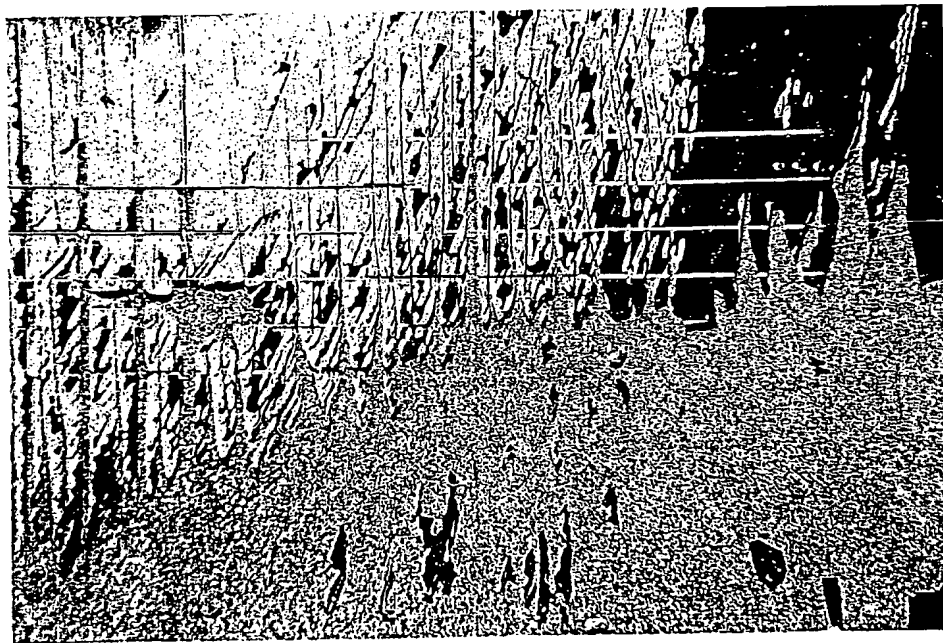


Fig. 2

RESUMO

Patente da Invenção: **"FORMULAÇÃO AQUOSA CONTENDO PRATA E SEU USO PARA PRODUZIR REVESTIMENTOS ELETRICAMENTE CONDUTIVOS OU REFLETIVOS"**.

5 A presente invenção refere-se a uma formulação com teor de prata, dispersa, contendo água e a seu uso para produzir revestimentos eletricamente condutivos e/ou opticamente refletivos. A formulação contém pelo menos

 a) 0,5 a 30 partes em peso de partículas metálicas de prata com
10 um diâmetro eficaz de no máximo 150 nm, preferivelmente no máximo de 100 nm, particular preferivelmente de 40 a 80 nm, com uma distribuição de tamanho bimodal,

 b) 50 a 99,5 partes em peso de água e opcionalmente até 30 partes em peso de solvente,

15 c) 0,01 a 10 partes em peso de pelo menos um dispersante, em particular polimérico,

 d) 0 a 5 partes em peso de formador de película,

 e) 0 a 5 partes em peso de aditivos,

 f) 0 a 5 partes em peso de polímeros condutivos, e apresenta
20 uma viscosidade de no máximo 150mPa.s.