

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2010.03.12	(73) Titular(es): CLARIANT INTERNATIONAL AG	
(30) Prioridade(s):	ROTHAUSSTRASSE 61 4132 MUTTENZ	CH
(43) Data de publicação do pedido: 2011.09.28	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2014.06.25 182/2014	STEFANIE EIDEN	DE
	DANIEL RUDHARDT	DE
	DIRK STORCH	DE
	ELSA KAROLINE SCHAEGLICH	DE
	SVEN SOMMERFELD	DE
	(74) Mandatário:	
	ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO	
	RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE SUPERFÍCIE CONDUTORES COM DISPERSÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS ELECTROESTATICAMENTE**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE SUPERFÍCIE CONDUTORES COM DISPERSÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS ELECTROESTATICAMENTE, A DISPERSÕES PARTICULARMENTE ADEQUADAS PARA ESTE PROCESSO, BEM COMO A UM PROCESSO PARA A SUA PRODUÇÃO.

RESUMO

"PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE SUPERFÍCIE CONDUTORES COM DISPERSÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS ELECTROESTATICAMENTE"

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de revestimentos de superfície condutores com dispersão com nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente, a dispersões particularmente adequadas para este processo, bem como a um processo para a sua produção.

DESCRIÇÃO

"PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE SUPERFÍCIE CONDUTORES COM DISPERSÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS ELECTROESTATICAMENTE"

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de revestimentos de superfície condutores com dispersão com nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente.

Em *Adv. Mater.*, **2003**, 15, No.9, 695 - 699, Xia et al., descreve a produção de dispersões aquosas estáveis de nanopartículas de prata com polivinilpirrolidona (PVP) e citrato de sódio como estabilizadores. Xia obtém assim dispersões monodispersas com nanopartículas de prata com tamanhos de partículas inferiores a 10 nm e uma distribuição estreita de tamanhos de partículas. A utilização de PVP como estabilizador polimérico conduz neste caso a uma estabilização estérica das nanopartículas contra a agregação. Os estabilizadores de dispersão poliméricos estéricos deste género têm contudo a desvantagem de que nos revestimentos condutores obtidos reduzem o contacto directo das partículas entre si e, deste modo, a condutividade do revestimento devido à cobertura superficial das partículas de prata. De acordo com Xia não se consegue obter dispersões monodispersas estáveis deste género sem a utilização de PVP.

O documento US 2009/104437 A1 descreve a redução de nitrato de prata com borohidreto de sódio na presença de citrato de

sódio, bem como a produção de revestimentos de superfície com uma solução assim obtida.

O documento WO 03/038002 A1 descreve uma composição para impressoras de jacto de tinta, obtida através da redução de nitrato de prata com borohidreto de sódio ou citrato. A tinta para impressoras de jacto de tinta é utilizada para a produção de revestimentos de superfície.

O documento EP 1493780 A1 descreve a produção de revestimentos de superfície condutores com uma composição condutora líquida de um ligante e de partículas de prata, sendo que as partículas de prata anteriormente referidas que contêm prata podem ser partículas de óxido de prata, partículas de carbonato de prata ou partículas de acetato de prata, as quais podem apresentar respectivamente um tamanho de 10 nm até 10 µm. O ligante é um composto fenólico polivalente ou uma de diferentes resinas, isto é, de qualquer modo um componente polimérico. De acordo com o documento EP 1493780 A1, a partir desta composição obtém-se, sob aquecimento, uma camada condutora após a aplicação sobre uma superfície, sendo que o aquecimento deve ser executado, de um modo preferido, a temperaturas de 140 °C até 200 °C. As composições condutoras descritas de acordo com o documento EP 1493780 A1 são dispersões num meio de dispersão seleccionado de álcoois, tais como metanol, etanol e propanol, de isoforonas, de terpineóis, de éteres monobutílicos de trietilenoglicol e de acetato de éter monobutílico de etilenoglicol. No documento EP 1493780 A1 refere-se novamente ao facto de que as partículas contendo prata no meio de dispersão devem ser protegidas contra uma agregação, de um modo preferido, através da adição de estabilizadores de dispersão, tais como hidroxipropilcelulose, polivinilpirrolidona e álcool

polivinílico. Também estes estabilizadores de dispersão são componentes poliméricos. Em conformidade com isso, as partículas contendo prata são sempre estabilizadas de forma estérica contra uma agregação no meio de dispersão, através dos estabilizadores de dispersão anteriormente referidos ou do ligante como estabilizador de dispersão. Os estabilizadores de dispersão poliméricos deste género que actuam de forma estérica têm contudo a desvantagem - tal como já foi referido acima - de que nos revestimentos condutores obtidos reduzem o contacto directo das partículas entre si e, deste modo, a condutividade do revestimento devido à cobertura superficial das partículas de prata. Os solventes orgânicos utilizados como meio de dispersão no documento EP 1493780 A1 aceleram, com efeito, o tempo de secagem ou reduzem as temperaturas de secagem dos revestimentos aplicados com estes, de modo que com os mesmos podem também ser revestidas superfícies plásticas sensíveis à temperatura, contudo os meios de dispersão orgânicos deste género dissolvem a superfície de substratos plásticos ou podem difundir-se nestes, o que pode conduzir ao empolamento ou à danificação da superfície do substrato e de camadas eventualmente situadas por debaixo.

Em conformidade com isso, continuou a existir a necessidade de um processo para o revestimento de superfícies com revestimentos condutores sob a utilização de dispersões contendo nanopartículas de prata, no qual podem ser utilizados, com efeito, tempos curtos de secagem e de sinterização e/ou temperaturas baixas de secagem e de sinterização, de modo que podem também ser revestidas superfícies plásticas sensíveis à temperatura, no qual não se corre no entanto o risco de uma danificação de superfícies deste género através do meio de dispersão utilizado, sendo que também neste processo uma

agregação precoce e, deste modo, floculação das nanopartículas de prata nas dispersões utilizadas deve ser impedida através de uma estabilização adequada.

Partindo do estado da técnica, o objectivo residiu portanto no facto de encontrar um processo deste género. A conjugação desvantajosa anteriormente referida de uma estabilização melhorada contra a agregação, com a redução da condutividade dos revestimentos de superfície produzidos a partir das dispersões, deverá ser evitada neste caso. Em formas de realização preferidas, a possibilidade da aplicação deste processo para o revestimento de superfícies plásticas através de tempos curtos de secagem e de sinterização e/ou de temperaturas baixas de secagem e de sinterização não deverá além disso implicar o risco da danificação das superfícies.

Surpreendentemente verificou-se que o objectivo anteriormente referido é solucionado por um processo para a produção de revestimentos de superfície condutores, no qual uma dispersão contendo pelo menos um meio de dispersão líquido e nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente, sendo que as nanopartículas de prata apresentam um potencial zeta no intervalo de -20 até -55 mV no meio de dispersão anteriormente referido aquando de um valor de pH no intervalo de 2 até 10, é aplicada sobre uma superfície e a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma é colocada pelo menos a uma temperatura no intervalo de 50 °C abaixo do ponto de ebulição do meio de dispersão até 150 °C acima do ponto de ebulição do meio de dispersão da dispersão.

O processo de acordo com a invenção não precisa neste caso de nenhuns estabilizadores de dispersão estéricos, eventualmente

poliméricos e, no caso da utilização de substratos plásticos, existe a possibilidade de evitar temperaturas elevadas de secagem e de sinterização, nas quais o substrato a revestir pode ser danificado.

Em conformidade com isso, o objecto da presente invenção é um processo para a produção de revestimentos de superfície condutores, caracterizado por uma dispersão contendo

- pelo menos um meio de dispersão líquido e
- nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente,

sendo que as nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente apresentam um potencial zeta no intervalo de -20 até -55 mV no meio de dispersão anteriormente referido aquando de um valor de pH no intervalo de 2 até 10,

ser aplicada sobre uma superfície e a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma ser colocada pelo menos a uma temperatura no intervalo de 50 °C abaixo do ponto de ebulição do meio de dispersão até 150 °C acima do ponto de ebulição do meio de dispersão da dispersão.

No caso do ou dos meios de dispersão líquidos trata-se, de um modo preferido, de água ou de misturas contendo água e solventes orgânicos, de um modo preferido orgânicos solúveis em água. No caso do ou dos meios de dispersão líquidos trata-se, de um modo particularmente preferido, de água ou de misturas de água com álcoois, aldeídos e/ou cetonas, de um modo

particularmente preferido de água ou de misturas de água com monoálcoois ou poliálcoois com até quatro átomos de carbono, tais como por exemplo metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol ou etilenoglicol, aldeídos com até quatro átomos de carbono, tais como por exemplo formaldeído, e/ou cetonas com até quatro átomos de carbono, tais como por exemplo acetona ou metiletilcetona. O meio de dispersão muito particularmente preferido é a água.

Por nanopartículas de prata devem ser entendidas aquelas com um valor de d_{50} inferior a 100 nm, de um modo preferido inferior a 80 nm, de um modo particularmente preferido inferior a 60 nm, medido mediante espalhamento dinâmico de luz. Para a medição mediante espalhamento dinâmico de luz adequa-se por exemplo um ZetaPlus Zeta Potential Analyzer da empresa Brookhaven Instrument Corporation.

Uma dispersão designa um líquido compreendendo estas nanopartículas de prata. De um modo preferido, as nanopartículas de prata encontram-se contidas na dispersão numa quantidade de 0,1 até 65% em peso, de um modo particularmente preferido de 1 até 60% em peso, de um modo muito particularmente preferido de 5 até 50% em peso, em relação ao peso total da dispersão.

Na produção das dispersões é adicionado pelo menos um estabilizador de dispersão electroestático para a estabilização electroestática das nanopartículas de prata. Por um estabilizador de dispersão electroestático nos termos da invenção deve ser entendido um tal, através de cuja presença as nanopartículas de prata são providas de forças repelentes e, com base nestas forças repelentes, não tendem mais a uma agregação. Devido à presença e ao efeito do estabilizador de dispersão

electroestático existem por conseguinte forças electroestáticas repelentes entre as nanopartículas de prata que actuam contra as forças de van der Waals que actuam no sentido da agregação das nanopartículas de prata.

No caso do ou dos estabilizadores de dispersão electroestáticos trata-se, de um modo preferido, de ácidos carboxílicos com até cinco átomos de carbono, de sais de ácidos carboxílicos deste género ou de sulfatos ou fosfatos. Os estabilizadores de dispersão electroestáticos preferidos são ácidos dicarboxílicos ou tricarboxílicos com até cinco átomos de carbono ou os seus sais. No caso da utilização dos ácidos dicarboxílicos ou tricarboxílicos, estes podem ser utilizados juntamente com aminas para o ajuste do valor de pH. Como aminas adequadas são consideradas monoalquilaminas, dialquilaminas ou dialcanolaminas, tais como por exemplo dietanolamina. No caso dos sais pode tratar-se, de um modo preferido, dos sais alcalinos ou de amónio, de um modo preferido dos sais de lítio, de sódio, de potássio ou de amónio, tais como por exemplo sais de tetrametilamónio, de tetraetilamónio ou de tetrapropilamónio. Os estabilizadores de dispersão electroestáticos particularmente preferidos são o ácido cítrico ou citratos, tais como por exemplo o citrato de lítio, de sódio, de potássio ou de tetrametilamónio. Como estabilizador de dispersão electroestático é utilizado, de um modo muito particularmente preferido, o citrato, tal como por exemplo citrato de lítio, de sódio, de potássio ou de tetrametilamónio. Na dispersão aquosa, os estabilizadores de dispersão electroestáticos em forma de sais apresentam-se amplamente de forma dissociada nos seus iões, sendo que os respectivos aniões provocam a estabilização electroestática. Um excesso eventualmente existente do ou dos estabilizadores de dispersão electroestáticos é eliminado, de um

modo preferido, antes da aplicação da dispersão sobre a superfície. Para este efeito adequam-se processos de purificação conhecidos, tais como por exemplo diafiltração, osmose inversa e filtração por membrana.

Os estabilizadores de dispersão electroestáticos anteriormente referidos são vantajosos em comparação com os estabilizadores de dispersão poliméricos que estabilizam de forma estérica unicamente através de cobertura superficial, tais como por exemplo PVP, uma vez que estes promovem a formação do assim chamado potencial zeta das nanopartículas de prata na dispersão, mas simultaneamente não têm como consequência nenhum impedimento estérico das nanopartículas de prata ou têm apenas um negligenciável, no revestimento de superfície condutor obtido posteriormente a partir da dispersão.

Devido ao facto de as nanopartículas de prata apresentarem um potencial zeta no intervalo de -20 até -55 mV no meio de dispersão anteriormente referido aquando de um valor de pH no intervalo de 2 até 10, a estabilização das nanopartículas de prata na dispersão contra a agregação é obtida pela primeira vez não através de um impedimento estérico, mas antes as nanopartículas de prata não tendem mais, com base em forças repelentes, a uma agregação. Existem por conseguinte forças electroestáticas repelentes entre as nanopartículas de prata que actuam contra as forças de van der Waals que actuam no sentido da agregação das nanopartículas de prata.

De um modo preferido, as nanopartículas de prata da dispersão apresentam um potencial zeta no intervalo de -25 até -50 mV no meio de dispersão anteriormente referido com estabilizador de dispersão electroestático, aquando de um valor

de pH no intervalo de 4 até 10, de um modo muito particularmente preferido um potencial zeta no intervalo de -28 até -45 mV no meio de dispersão anteriormente referido com estabilizador de dispersão electroestático, aquando de um valor de pH no intervalo de 4,5 até 10,0.

A determinação do valor de pH é efectuada a 20 °C mediante um eléctrodo de pH, de um modo preferido sob a forma de um eléctrodo de vidro na versão como combinação de eléctrodo de trabalho e de referência.

A medição do potencial zeta é efectuada mediante electroforese. Para este efeito adequam-se diferentes aparelhos conhecidos pelo perito, tais como por exemplo aqueles da série ZetaPlus ou ZetaPALS da empresa Brookhaven Instruments Corporation. A medição da mobilidade electroforética de partículas é neste caso efectuada mediante espalhamento electroforético de luz (ELS). A luz dispersa pelas partículas movidas no campo eléctrico sofre, devido ao efeito Doppler, uma alteração de frequência que é utilizada para a determinação da velocidade de migração. Para a medição de potenciais muito pequenos ou para medições em meios apolares ou no caso de concentrações de sal elevadas pode também ser utilizado a assim chamada técnica de "Phase analysis light scattering (PALS)" (por exemplo com aparelhos ZetaPALS).

Devido ao facto de o potencial zeta anteriormente referido depender do meio de dispersão líquido que envolve as nanopartículas de prata, em particular do valor de pH do meio de dispersão, e devido ao facto de um potencial zeta deste género ser reduzido fortemente no exterior de uma dispersão deste género, as forças electroestáticas repelentes anteriormente

referidas não subsistem mais aquando da eliminação do meio de dispersão, de modo que a condutividade posterior de um revestimento de superfície condutor produzido a partir da dispersão não é prejudicada apesar da estabilização excelente contra a agregação das nanopartículas de prata na dispersão.

Para além disso, através da estabilização mediante repulsão electroestática é conseguido que a partir da dispersão podem ser mais facilmente produzidos revestimentos de superfície condutores. Com a presente invenção é pela primeira vez também possível obter estes revestimentos de superfície de uma forma mais rápida e sob carga térmica mais reduzida da superfície revestida.

De um modo preferido, a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma é colocada pelo menos a uma temperatura no intervalo de 20 °C abaixo do ponto de ebulição do meio de dispersão até 100 °C acima do ponto de ebulição do meio de dispersão, de um modo particularmente preferido pelo menos a uma temperatura no intervalo de 10 °C abaixo do ponto de ebulição do meio de dispersão até 60 °C acima do ponto de ebulição do meio de dispersão, à pressão existente. O aquecimento serve tanto para a secagem do revestimento aplicado, como também para a sinterização das nanopartículas de prata. O período de tempo do aquecimento perfaz neste caso, de um modo preferido, de 10 seg até 2 horas, de um modo particularmente preferido de 30 seg até 60 min. O período de tempo do aquecimento necessário para se obter a condutividade específica pretendida é neste caso tanto mais curto, quanto mais elevada(s) for(em) a(s) temperatura(s), até à(s) qual(uais) a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma é aquecida.

No caso de superfícies a revestir sobre substratos plásticos, a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma é aquecida pelo menos até uma temperatura inferior à temperatura de amolecimento Vicat deste substrato plástico. Neste caso são seleccionadas, de um modo preferido, temperaturas que se situam pelo menos 5 °C, de um modo particularmente preferido pelo menos 10 °C, de um modo muito particularmente preferido pelo menos 15 °C abaixo da temperatura de amolecimento Vicat deste substrato plástico.

No caso da temperatura de amolecimento Vicat B/50 de um material plástico trata-se da temperatura de amolecimento Vicat B/50 de acordo com a ISO 306 (50 N; 50 °C/h).

As indicações de temperatura anterior e subsequentemente referidas dizem respeito - salvo indicação em contrário - a indicações à pressão ambiente (1013 hPa). No âmbito da invenção, o aquecimento pode contudo também ser efectuado a uma pressão ambiente mais reduzida e a temperaturas correspondentemente reduzidas, para se obter o mesmo resultado.

A utilização de citrato como estabilizador de dispersão electroestático é particularmente vantajosa, uma vez que já se funde a temperaturas de 153 °C, respectivamente se decompõe a temperaturas superiores a 175 °C.

Para uma melhoria adicional dos revestimentos de superfície condutores obtidos a partir das dispersões pode ser desejável não apenas eliminar amplamente dos revestimentos o meio de dispersão, mas também o estabilizador de dispersão electroestático, uma vez que este apresenta uma condutividade mais reduzida em relação às nanopartículas de prata e, por

consequente, pode prejudicar marginalmente a condutividade específica do revestimento resultante. Devido às propriedades anteriormente referidas do citrato, isto pode ser conseguido facilmente através de aquecimento.

No caso das dispersões pode prescindir-se, em particular, da utilização de substâncias poliméricas como estabilizadores, as quais retardam a secagem e/ou sinterização do revestimento de superfície obtido a partir da dispersão ou até necessitam de uma temperatura elevada até que se verifique uma secagem e/ou sinterização e, deste modo, uma condutividade do revestimento de superfície através da sinterização das partículas de prata.

No caso da superfície a revestir trata-se, de um modo preferido, da superfície de um substrato. Neste caso pode tratar-se de substratos de quaisquer materiais uniformes ou diferentes e de qualquer forma. Os substratos podem por exemplo ser substratos de vidro, de metal, de cerâmica ou de material plástico ou substratos, nos quais componentes deste género foram processados em conjunto. O processo de acordo com a invenção apresenta vantagens particulares no caso do revestimento de superfícies de substratos contendo material plástico, uma vez que estas são apenas expostas a uma carga térmica moderada devido às possíveis temperaturas baixas de secagem e de sinterização e tempos curtos de secagem e de sinterização, podendo assim ser evitada uma deformação e/ou outra danificação indesejada. No caso da superfície a revestir trata-se, de um modo particularmente preferido, da superfície de um substrato plástico, de um modo preferido de uma película ou placa plástica ou de uma película ou placa laminada multicamada.

O revestimento de superfície condutor produzido de acordo com o processo de acordo com a invenção apresenta, de um modo preferido, uma condutividade específica de 10^2 até $3 \cdot 10^7$ S/m. A condutividade específica é determinada como valor recíproco da resistência específica. A resistência específica é calculada através da determinação da resistência óhmica e da geometria de pistas condutoras. Com o processo de acordo com a invenção podem ser conseguidas condutividades específicas elevadas superiores a 10^5 S/m, de um modo preferido superiores a 10^6 S/m. No entanto, consoante a aplicação, em absoluto, pode ser suficiente produzir revestimentos de superfície com condutividades específicas mais reduzidas e aplicar neste caso temperaturas mais baixas e tempos mais curtos para a secagem e/ou sinterização do que seriam necessários para se obter uma condutividade específica mais elevada.

O revestimento de superfície condutor produzido de acordo com o processo de acordo com a invenção apresenta, de um modo preferido, uma espessura de filme seco de 50 nm até 5 μ m, de um modo particularmente preferido de 100 nm até 2 μ m. A espessura de filme seco é por exemplo determinada mediante perfilometria. Para este efeito adequa-se, por exemplo, um MicroProf® da empresa Fries Research & Technology (FRT) GmbH.

No caso da dispersão trata-se, em formas de realização preferidas, de uma tinta, de um modo preferido, de uma tinta de impressão. As tintas de impressão deste género são, de um modo preferido, aquelas que se adequam para a impressão mediante impressão de jacto de tinta, impressão de gravura, flexografia, impressão rotativa, impressão por jacto de aerossol, revestimento rotativo, aplicação por espátula ou aplicação por rolo. Para este efeito, à dispersão podem ser adicionados os

correspondentes aditivos, tais como por exemplo aglutinantes, espessantes, agentes de fluidez, pigmentos corantes, formadores de filme, promotores de adesão e/ou antiespumantes. Em formas de realização preferidas, a dispersão de acordo com a invenção pode conter até 2% em peso, de um modo preferido até 1% em peso de aditivos deste género, em relação ao peso total da dispersão. Para além disso, à dispersão podem também ser adicionados co-solventes. Em formas de realização preferidas, a dispersão de acordo com a invenção pode conter até 20% em peso, de um modo preferido até 15% em peso de co-solventes deste género, em relação ao peso total da dispersão.

Numa forma de realização preferida, as tintas de impressão apresentam para a impressão mediante impressão de jacto de tinta uma viscosidade de 5 até 25 mPas (medida aquando de uma taxa de cisalhamento de 1/s), para a impressão mediante flexografia uma viscosidade de 50 até 150 mPas (medida aquando de uma taxa de cisalhamento de 10/s). As viscosidades podem ser determinadas com um reómetro da empresa Physica aquando da correspondente taxa de cisalhamento. Esta viscosidade é conseguida, de um modo preferido, através da adição dos aditivos anteriormente referidos.

Para a utilização no processo de acordo com a invenção são adequadas e, em conformidade com isso, igualmente objecto da presente invenção aquelas dispersões contendo

- pelo menos um meio de dispersão líquido,
- nanopartículas de prata e
- pelo menos um estabilizador de dispersão electroestático

- eventualmente outros aditivos,

caracterizadas por as nanopartículas de prata apresentarem um potencial zeta no intervalo de -20 até -55 mV no meio de dispersão anteriormente referido com um estabilizador de dispersão electroestático, aquando de um valor de pH no intervalo de 2 até 10, as quais estão contudo isentas de estabilizadores de dispersão estéricos poliméricos.

De um modo muito particularmente preferido estas são aquelas dispersões constituídas por

- pelo menos um meio de dispersão líquido,
- nanopartículas de prata e
- pelo menos um estabilizador de dispersão electroestático
- eventualmente outros aditivos,

caracterizadas por as nanopartículas de prata apresentarem um potencial zeta no intervalo de -20 até -55 mV no meio de dispersão anteriormente referido com um estabilizador de dispersão electroestático, aquando de um valor de pH no intervalo de 2 até 10, as quais estão contudo isentas de estabilizadores de dispersão estéricos poliméricos.

Por aditivos deve entender-se neste caso apenas aqueles componentes adicionais que anteriormente são utilizados para a produção de uma tinta de impressão, contudo não compreendem nenhuns estabilizadores de dispersão estéricos poliméricos.

As dispersões de acordo com a invenção podem ser produzidas através da redução de um sal de prata num meio de dispersão na presença de um estabilizador de dispersão electroestático.

Em conformidade com isso, o objecto da descrição é para além disso um processo caracterizado por um sal de prata ser reduzido para prata com um redutor, pelo menos num meio de dispersão na presença de pelo menos um estabilizador de dispersão electroestático.

Os redutores adequados para a utilização no processo de acordo com a invenção anteriormente referido são, de um modo preferido, tioureias, hidroxiacetona, borohidretos, citrato férrico de amónio, hidroquinona, ácido ascórbico, hidrossulfitos, ácido hidroximetanosulfínico, bissulfitos, ácido formamidinosulfínico, ácido sulfuroso, hidrazina, hidroxilamina, etilenodiamina, tetrametiletilenodiamina e/ou sulfatos de hidroxilamina.

Os redutores particularmente preferidos são borohidretos. O redutor particularmente muito preferido é borohidreto de sódio.

Os sais de prata adequados são por exemplo e de um modo preferido nitrato de prata, acetato de prata e citrato de prata. Particularmente preferido é o nitrato de prata.

Os intervalos de preferência anteriormente referidos para o processo de acordo com a invenção para a produção de revestimentos de superfície condutores são válidos de igual modo para o processo para a produção de dispersões.

O ou os estabilizadores de dispersão electroestáticos são neste caso utilizados, de um modo preferido, em excesso molar em relação ao sal de prata e os correspondentes excessos são eliminados antes da utilização das dispersões para o revestimento de superfícies. Para este efeito adequam-se processos de purificação conhecidos, tais como por exemplo diafiltração, osmose inversa e filtração por membrana.

Em conformidade com isso, numa forma de realização preferida do processo para a produção de dispersões, o produto de redução obtido é submetido a uma purificação após a redução do sal de prata. Os processos de purificação que podem ser utilizados para este efeito são por exemplo os processos geralmente conhecidos pelo perito, tais como por exemplo diafiltração, osmose inversa e filtração por membrana.

No que se segue a invenção é explicada mais ao pormenor com base em exemplos e ilustrações, contudo sem limitá-la por este meio aos mesmos.

Exemplos:

Medição das condutividades específicas:

Para a medição das condutividades específicas referidas no que se segue, foram impressas quatro linhas com um comprimento idêntico e larguras diferentes:

- | | |
|-----------|-----------------------------------|
| 1ª linha: | comprimento 9 cm, largura 3 mm |
| 2ª linha: | comprimento 9 cm, largura 2,25 mm |
| 3ª linha: | comprimento 9 cm, largura 2 mm |
| 4ª linha: | comprimento 9 cm, largura 1 mm |

Após a secagem e sinterização numa estufa a uma temperatura constante de 140 °C durante 10 min, a resistência óhmica foi determinada mediante um multímetro (Benning MM6). A medição foi executada nos pontos exteriores das respectivas linhas, isto é, nas duas extremidades da linha, o que correspondeu a uma distância de 9 cm.

Em seguida é efectuada uma determinação da espessura de camada através de um Surfaceprofiler Veeco Dektak 150. Neste caso foram executadas duas mediações por cada linha - respectivamente uma após um terço do comprimento e uma após dois terços do comprimento da respectiva linha - e o valor médio foi calculado. Caso a espessura de camada não tenha sido suficientemente homogênea, é efectuada uma medição adicional no meio da linha. A partir dos valores obtidos, a condutividade específica κ foi calculada como o que se segue:

$$\kappa = 1/(((\text{largura da linha} \cdot \text{espessura de camada em mm}) \cdot \text{resistência medida em Ohm}) / \text{comprimento da linha em m})$$

Os valores obtidos são indicações em $\text{S/m} \cdot 10^6$.

Exemplo 1: Produção de uma dispersão

1 L de água destilada foi introduzida num balão com uma capacidade de 2 L. Em seguida foram adicionados, sob agitação, 100 mL de uma solução de 0,7% em peso de citrato trissódico e depois 200 mL de uma solução de 0,2% em peso de borohidreto de sódio. À mistura obtida doseou-se, sob agitação e lentamente durante um período de tempo de uma hora com um caudal volúmico

de 0,2 L/h, uma solução 0,045 molar de nitrato de prata. Neste caso formou-se a dispersão de acordo com a invenção que em seguida foi purificada através de diafiltração e concentrada para um teor de sólidos de 20% em peso em relação ao peso total da dispersão.

Em seguida, a dispersão resultante foi diluída com água destilada na relação de 1/200 até um teor de sólidos de 0,05% em peso em relação ao peso total da amostra e o valor de pH da dispersão diluída obtida foi ajustado para diferentes valores de acordo com a tabela que se segue, através da adição de uma solução concentrada de hidróxido de sódio ou de ácido clorídrico concentrado.

A medição do valor de pH foi efectuada a 20 °C com um eléctrodo de vidro na versão como combinação de eléctrodo de trabalho e de referência.

Tabela 1

Amostra [#]	pH [-]
1	10
2	8,8
3	7,5
4	6,3
5	4,9
6	3,8
7	2,4

Em seguida, o potencial zeta das amostras 1 até 7 assim obtidas foi determinado de acordo com o exemplo 2.

Exemplo 2: Medição do potencial zeta das dispersões de acordo com o exemplo 1

Foram medidos os seguintes potenciais zeta das dispersões do exemplo 1 de acordo com a tabela que se segue. Todas as medições das amostras foram executadas respectivamente três vezes e daí foi determinado um desvio padrão resultante neste caso de $\pm 0,5$. A medição do potencial zeta é efectuada com um Brookhaven Instruments Corporation 90 Plus, ZetaPlus Particle Sizing Software Version 3.59, medido numa dispersão com um teor de sólidos de 0,05% em peso em relação ao peso total da amostra a medir.

Tabela 2

Amostra [#]	pH [-]	Potencial zeta [mV]
1	10	- 43,9 \pm 0,5
2	8,8	- 34,2 \pm 0,5
3	7,5	- 38,3 \pm 0,5
4	6,3	- 29,1 \pm 0,5
5	4,9	- 28,6 \pm 0,5
6	3,8	- 23,3 \pm 0,5
7	2,4	- 23,7 \pm 0,5

Reconhece-se que as nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente das dispersões de acordo com a invenção apresentam um potencial zeta no intervalo de -23 mV até -44 mV.

Exemplo 3: Produção de um revestimento de superfície condutor com a dispersão de acordo com o exemplo 1

Da dispersão de acordo com o exemplo 1 (amostra 3), uma linha com uma largura de 2 mm foi aplicada sobre uma película de polycarbonato (Bayer MaterialScience AG, Makrolon® DE1-1) e foi seca e sinterizada durante 10 minutos num forno a 140 °C e à pressão ambiente (1013 hPa). Depois disso, o revestimento de superfície já estava seco, de modo que uma esfregadela não conduziu a nenhum desgaste visível no revestimento de superfície.

Em seguida foi directamente determinada a condutividade específica mediante uma determinação da resistência em quatro pontos, sendo que a distância entre os pontos de contacto perfez respectivamente 1 cm. A condutividade específica calculada perfez $1,25 \cdot 10^6$ S/m.

Exemplo comparativo: Dispersão não de acordo com a invenção e revestimento de superfície

Para a comparação foi produzida uma dispersão com nanopartículas de prata estabilizadas de forma estérica. Para este efeito, uma solução 0,054 molar de nitrato de prata foi misturada com uma mistura de soda caustica 0,054 molar e do agente auxiliar de dispersão Disperbyk® 190 (fabricante BYK

Chemie) (1 g/L) numa relação volumétrica de 1:1 e agitada durante 10 min. A esta mistura de reacção adicionou-se, sob agitação, uma solução aquosa 4,6 molar de formaldeído, de modo que a relação de Ag^+ relativamente ao redutor perfaz 1:10. Esta mistura foi aquecida até 60 °C, mantida durante 30 min a esta temperatura e em seguida arrefecida. Numa primeira etapa, as partículas foram separadas dos reagentes não transformados mediante diafiltração e em seguida a sol foi concentrada, sendo que para este efeito foi utilizada uma membrana com 30000 Dalton. Originou-se uma sol coloidalmente estável com um teor de sólidos até 10% em peso (partículas de prata e agente auxiliar de dispersão). Após a filtração por membrana, a percentagem de Disperbyk® 190 perfez, de acordo com a análise elementar, 6% em peso em relação ao teor de prata. Uma análise mediante espectroscopia laser de correlação resultou num diâmetro efectivo das partículas de 78 nm.

Na dispersão resultante, as partículas de prata estão estabilizadas através dos estabilizadores estéricos poliméricos PVP K 15 e Disperbyk® 190.

A partir desta dispersão é aplicado um revestimento de superfície sobre uma película de polycarbonato de igual forma ao descrito no exemplo 3. A condutividade específica determinada analogamente ao exemplo 3 pôde apenas ser determinada após uma hora de tempo de secagem e de sinterização a 140 °C e à pressão ambiente (1013 hPa).

Após esta hora de tempo de secagem e de sinterização, a condutividade específica perfez aproximadamente 1 S/m. Apenas após um tempo total de secagem e de sinterização de quatro horas

pôde ser determinada uma condutividade específica mais elevada de 10^6 S/m.

Em conformidade com isso, o revestimento de superfície produzido de acordo com o processo de acordo com a invenção apresenta já após um tempo significativamente mais curto de secagem e de sinterização, uma condutividade específica significativamente mais elevada, aquando de uma temperatura baixa de secagem e de sinterização. O revestimento de superfície produzido com a dispersão com nanopartículas de prata estabilizadas de forma estérica necessita de um tempo significativamente mais longo de secagem e de sinterização para se obter uma condutividade específica comparável.

Lisboa, 16 de Setembro de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de revestimentos de superfície condutores, caracterizado por uma dispersão contendo

- pelo menos um meio de dispersão líquido e
- nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente,

sendo que as nanopartículas de prata estabilizadas electrostaticamente apresentam um potencial zeta no intervalo de -20 até -55 mV no meio de dispersão anteriormente referido aquando de um valor de pH no intervalo de 2 até 10,

ser aplicada sobre uma superfície e a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma ser colocada pelo menos a uma temperatura no intervalo de 50 °C abaixo do ponto de ebulição do meio de dispersão até 150 °C acima do ponto de ebulição do meio de dispersão da dispersão.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma ser colocada pelo menos a uma temperatura no intervalo de 20 °C abaixo do ponto de ebulição do meio de dispersão até 100 °C acima do ponto de ebulição do meio de dispersão da dispersão, à pressão existente.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a superfície e/ou a dispersão que se encontra sobre a mesma ser colocada a(s) temperatura(s) referida(s) durante um período de tempo de 10 seg até 2 h, de um modo preferido de 30 seg até 60 min.
4. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por as nanopartículas de prata da dispersão apresentarem um potencial zeta no intervalo de -25 até -50 mV no meio de dispersão anteriormente referido com estabilizador de dispersão electroestático, aquando de um valor de pH no intervalo de 4 até 10.
5. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por no caso do meio de dispersão se tratar de água ou de uma mistura de água com álcoois com até quatro átomos de carbono, aldeídos com até quatro átomos de carbono e/ou cetonas com até quatro átomos de carbono.
6. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por as nanopartículas de prata terem sido estabilizadas electroestaticamente mediante a utilização de pelo menos um estabilizador de dispersão electroestático seleccionado a partir do grupo dos ácidos carboxílicos com até cinco átomos de carbono, de sais de um ácido carboxílico deste género ou de sulfatos ou fosfatos.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por no caso do estabilizador de dispersão electroestático se tratar de pelo menos um ácido dicarboxílico ou

tricarboxílico com até cinco átomos de carbono ou do seu sal.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado por no caso do estabilizador de dispersão electroestático se tratar de ácido cítrico ou de citrato.
9. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por no caso da dispersão se tratar de uma tinta.
10. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o revestimento de superfície condutor apresentar uma condutividade específica de 10^2 até $3 \cdot 10^7$ S/m.
11. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por o revestimento de superfície condutor apresentar uma espessura de filme seco de 50 nm até 5 μ m.
12. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por no caso da superfície se tratar da superfície de um substrato plástico, de um modo preferido de uma película plástica ou de um compósito multicamada.

Lisboa, 16 de Setembro de 2014