

Silberhaltige wässrige Tinten-Formulierung zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Strukturen und Tintenstrahldruckverfahren zur Herstellung solcher elektrisch leitfähigen Strukturen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine silberhaltige wässrige Tintenzusammensetzung zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Strukturen, insbesondere auf flexiblen Substraten, insbesondere durch Tintenstrahldruckverfahren, wobei diese Formulierung als Ein- oder Zweikomponenten-System aus einer Trägerkomponente A und einem Silbernanopartikelisol, enthaltend elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel als Komponente B bereitgestellt wird. Sie betrifft weiterhin aus der erfindungsgemäßen druckbaren Tinten-Formulierung erhältliche elektrisch leitfähige Strukturen und die Verwendung der Tinten-Formulierung als Tinte für Tintenstrahldrucker.

Tintenstrahldruckverfahren (inkjet printing) und andere Druckverfahren können als alternative Möglichkeiten für das Auftragen von funktionellen Materialien in Betracht kommen. Der Vorteil an Tintenstrahldruckverfahren ist, dass das Druckbild, also letztendlich die fertigen Strukturen, jederzeit verändert werden kann. Im Siebdruckverfahren müsste erst eine neue Maske erstellt werden. Ein wichtiger Anwendungsbereich betrifft den der gedruckten Elektronik leitfähiger Strukturen, insbesondere aus Silber. Diese weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und gleichzeitig eine verringerte Anfälligkeit für Korrosion aufgrund des edlen Charakters auf.

Bei der Verarbeitung von Silber oder anderen Metallen in einem fluiden Zustand existieren zwei grundlegende Konzepte. Einerseits können stabilisierte Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln oder in Wasser dispergiert werden. Jedoch lässt sich feststellen, dass Partikel zu einer Verstopfung der Düsen im Tintenstrahldruckverfahren neigen, wenn ihr Durchmesser etwa 5% des Düsendurchmessers überschreitet. Weiterhin werden vergleichsweise hohe Temperaturen benötigt, um die stabilisierten Nanopartikel zu sintern. Derartige Temperaturen sind nicht mit allen Substraten verträglich.

Die zweite Möglichkeit ist die Verwendung einer Metalltinte, also einer Lösung eines metallhaltigen Moleküls bzw. Partikel in einem entsprechenden Lösungsmittel. Durch die Verwendung von mit Metallpartikeln im Nanometerbereich gefüllten Tinten lassen sich zum Beispiel mit Hilfe der InkJet-Technologie schmale, elektrisch leitfähige Bahnen mit praktisch beliebigen Geometrien drucken. Auch hier müssen aber die metallhaltigen Moleküle beispielsweise durch Zersetzung und anschließendes Sintern in das Metall überführt werden, was die Auswahl der Substrate einschränkt. So ist bei flexiblen Polymersubstraten die Sintertemperatur eine kritische Verfahrensgröße.

- 2 -

Pastenförmige Silbercarboxylatzubereitungen zur Herstellung von leitfähigen Strukturen werden in der WO 2008/038976 offenbart. Diese Patentanmeldung betrifft einen organischen Silberkomplex, in welchem ein organischer Ligand, umfassend eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe, an ein aliphatisches Silbercarboxylat mit einem Äquivalentverhältnis von 2:1 gebunden ist. Ebenfalls

5 offenbart wird eine leitfähige Paste, umfassend eine Silberquelle aus Silberoxidpulver, Silberpulver und Silberflocken, sowie einen organischen Silberkomplex, in welchem ein organischer Ligand mit einer Aminogruppe und einer Hydroxylgruppe an den organischen Silberkomplex gebunden ist. Der organische Silberkomplex weist eine hohe Löslichkeit in Lösungsmitteln auf und liegt bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vor. Daher muss in einer leitfähigen Paste mit diesem

10 Komplex ein zusätzliches Lösungsmittel nicht oder nur in geringen Mengen zugegen sein. Hierdurch kann der Silbergehalt erhöht werden. Weiterhin weist die leitfähige Paste mit dem Komplex eine hohe Viskosität auf, eine hohe Stabilität ohne zusätzliches Dispergiermittel und kann gleichzeitig einfach industriell verwendet werden. Jedoch können mit dieser leitfähigen Paste keine Strukturen mittels Tintenstrahldruckverfahren aufgebaut werden, so dass auf Siebdruckmethoden

15 zurückgegriffen werden muss.

Die Schriften WO-2003/038002 und US-A-2005/0078158 beschreiben Formulierungen mit Silbernanopartikeln, die unter anderem mit Natrium-Cellulosemethylecarbonsäure stabilisiert werden. In diesen Schriften werden zwar die Notwendigkeit der Nachbehandlung zum Beispiel durch Wärme oder Flockungsmittel, jedoch weder Verarbeitungstemperaturen noch die Leitfähigkeit der aus der

20 Formulierung erhaltenen Mikrostrukturen beschrieben. Die Gehalte an Silberpartikeln der offenbarten Formulierungen betragen nicht mehr als 1,2 Gew-%. Es wird dargestellt, dass bei Erhöhung des Silberanteils die Partikelgröße ansteigt und innerhalb von Stunden eine Ausfällung der Silberpartikel auftritt. Es wird ebenfalls beschrieben, dass die Formulierung schon durch die starke Viskositätssteigerung der resultierenden Formulierung für Tintenstrahldruck nicht geeignet wäre.

25 In der Patentschrift US 7 615 111 B2 wird ein wasser-basiertes Silbernanopartikelpigment beschrieben, welches mit einem Trägermittel und mit mindestens einem weiteren Farbstoff oder Pigment zu einer Tintenzusammensetzung kombiniert wird. Der weitere Farbstoff und das Silbernanopartikelpigment können vor ihrer Kombination zur Tintenzusammensetzung auch mit jeweils einem separaten Trägermittel gemischt werden. Die Tintenzusammensetzungen der

30 US 7 615 111 B2 sollen für den Tintenstrahldruck und zur Erzeugung elektrisch leitfähiger oder metallisch glänzender Beschichtungen auf Substraten geeignet sein.

Es besteht weiterhin Bedarf an druckbaren Tinten-Formulierungen zur Herstellung leitfähiger Strukturen, die insbesondere für den Tintenstrahldruck (Inkjet-Technologie) geeignet sind. Weiterhin

- 3 -

soll erfindungsgemäß die Aufgabe gelöst werden, dass die Tinten-Formulierung schon bei niedrigen Nachbehandlungstemperaturen und einer möglichst kurzen Wärmebehandlung eine elektrische Leitfähigkeit ausbildet, so dass die Herstellung von elektrisch leitfähigen Strukturen auch auf Substraten aus temperaturempfindlichen Werkstoffen, beispielsweise auf Kunststoffsubstraten wie Polycarbonatsubstraten, möglich ist. Darüber hinaus ist es wünschenswert, dass diese Tinten-Formulierungen über einen längeren Zeitraum stabil gelagert werden können und damit auch nach der Lagerung insbesondere noch für den Tintenstrahl Druck geeignet sind. Eine alternative Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, die Herstellung von flexiblen elektrisch leitfähigen Strukturen auf flexiblen Substraten zu ermöglichen.

10 Gegenstand der Erfindung ist eine silberhaltige wässrige Tinten-Formulierung zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Strukturen, wobei die Tintenformulierung als Ein- oder Zweikomponentensystem aus einer

-Trägermittelkomponente A wenigstens enthaltend ein organisches Lösungsmittel, Additive und Wasser und

15 -einem Silbernanopartikelsol als Komponente B, wenigstens enthaltend ein flüssiges Dispersionsmittel und elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,

bereitgestellt wird und die aus den Komponenten A und B zusammengesetzte Tinten-Formulierung wenigstens

- a) 1 – 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
- 20 b) 0,005 – 12 Gew.-% Additive, und
- c) 40 – 70 Gew.-% Wasser,
- sowie
- d) 15-50 Gew.-% elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel

enthält, wobei sich die Summe der gesamten Anteile der Tinten-Formulierung jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.

25

Bevorzugt enthält die aus den Komponenten A und B zusammengesetzte Tinten-Formulierung wenigstens

- a) 1 – 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
- b-1) 0,1 - 1,5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid,

- 4 -

- b-2) 0,005 - 2,0 Gew.-% ionisches Tensid,
 - b-3) 0,01 - 2,0 Gew.-% Binder,
 - b-4) 0,05 - 2,0 Gew.-% Benetzungsmittel,
 - b-5) 0,0 - 3,0 Gew.-% weitere Tintenadditive, und
 - 5 c) 40 - 70 Gew.-% Wasser,
sowie
 - d) 15-50 Gew.-% elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel
- wobei sich die Summe der gesamten Anteile der Tinten-Formulierung jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.
- 10 Besonders bevorzugt enthält die aus den Komponenten A und B zusammengesetzte Tinten-Formulierung wenigstens
- a) 10 - 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
 - b-1) 0,1 - 1,5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid,
 - b-2) 0,005 - 2,0 Gew.-% ionisches Tensid,
 - 15 b-3) 0,01 - 2,0 Gew.-% Binder,
 - b-4) 0,05 - 2,0 Gew.-% Benetzungsmittel,
 - b-5) 0,0 - 3,0 Gew.-% weitere Tintenadditive, und
 - c) 40 - 70 Gew.-% Wasser,
sowie
 - 20 d) 15-25 Gew.-% elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,
- wobei sich die Summe der gesamten Anteile der Tinten-Formulierung jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.

Die Trägermittelkomponente A wird erfindungsgemäß auch als Komponente A, Trägermittel oder als Trägermittelkomponente (Ink vehicle) bezeichnet.

- 25 Die Auswahl geeigneter organischer Lösungsmittel erfolgt erfindungsgemäß vor allem im Hinblick auf eine niedrige Nachbehandlungstemperatur der Tinten-Formulierung zur Ausbildung elektrisch leitfähiger Strukturen. Mit anderen Worten sind erfindungsgemäß insbesondere Lösungsmittel geeignet und bevorzugt, die bei Temperaturen von ca. ≤ 140 °C durch eine Wärmebehandlung entfernt werden können.

- 5 -

Als geeignete organische Lösungsmittel kommen bevorzugt ein- oder mehrwertige Alkohole, besonders bevorzugt ein- oder mehrwertige C₁-C₅-Alkohole, wie z.B. Ethanol, Ethylenglykol, i-Propanol, n-Propanol, 1,2-Propandiol, n-Butanol, i-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol und 2-Methyl-1-butanol in Frage. Bevorzugt wird erfindungsgemäß als organisches Lösungsmittel a) 5 1,2-Propandiol verwendet. Erfindungsgemäß bevorzugt wird das organische Lösungsmittel in Konzentrationen von 15 – 30 Gew.-%, beispielsweise in einer Konzentration von 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Tinten-Formulierung eingesetzt.

Das Trägermittel enthält wenigstens ein organisches Lösungsmittel, bei welchem es sich in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform um 1,2-Propandiol handelt, sowie Additive und 10 Wasser.

Die weiteren Tintenadditive b-5) für die Tinten-Formulierung sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der oberflächenaktiven Substanzen, Pigmente, Entschäumer, Lichtschutzmittel, optischen Aufheller, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Algizide, Weichmacher, Verdicker und Puffer wobei die Aufzählung nicht abschließend ist.

15 Die Komponente B wird erfindungsgemäß auch als Silbernanopartikelsol (Ag-Sol) bezeichnet. Das Silbernanopartikelsol enthält erfindungsgemäß wenigstens ein flüssiges Dispersionsmittel und mit einem elektrostatischen Dispersionsstabilisator stabilisierte Silbernanopartikel, die erfindungsgemäß als elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel oder elektrostatische Silbernanopartikel bezeichnet werden.

20 Bei dem flüssigen Dispersionsmittel oder den Dispersionsmitteln für das Silbernanopartikelsol handelt es sich bevorzugt um Wasser oder Mischungen enthaltend Wasser und organische, vorzugsweise wasserlösliche organische Lösungsmittel. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem oder den flüssigen Dispersionsmittel(n) um Wasser oder Mischungen aus Wasser mit Alkoholen, Aldehyden und/oder Ketonen, besonders bevorzugt um Wasser oder Mischungen aus Wasser mit 25 ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit bis zu fünf, vorzugsweise mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. ein- oder mehrwertige C₁-C₅-Alkohole, wie z.B. Ethanol, Ethylenglykol, i-Propanol, n-Propanol, 1,2-Propandiol, n-Butanol, i-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol und 2-Methyl-1-butanol, vorzugsweise ein- oder mehrwertige C₁-C₅-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol oder Ethylenglykol, Aldehyden mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. 30 Formaldehyd, und/oder Ketonen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, wie z.B. Aceton oder Methylethylketon. Ganz besonders bevorzugtes Dispersionsmittel ist Wasser.

- 6 -

Zur elektrostatischen Stabilisierung der Silbernanopartikel wird bei der Herstellung des Silbernanopartikelsols wenigstens ein elektrostatischer Dispersionsstabilisator zugegeben. Unter einem elektrostatischen Dispersionsstabilisator im Sinne der Erfindung ist ein solcher zu verstehen, durch dessen Anwesenheit die Silbernanopartikel mit abstoßenden Kräften versehen werden und auf Basis dieser abstoßenden Kräfte nicht mehr zu einer Aggregation neigen. Es herrschen folglich durch die Anwesenheit und Wirkung des elektrostatischen Dispersionsstabilisators zwischen den Silbernanopartikeln abstoßende elektrostatische Kräfte, die den auf die Aggregation der Silbernanopartikel hin wirkenden van-der-Waals Kräften entgegenwirken.

Durch die Stabilisierung der Silbernanopartikel mittels elektrostatischer Abstoßung wird darüber hinaus erreicht, dass aus der erfindungsgemäßen vorteilhaft stabilen Tinten-Formulierung in vereinfachter Art und Weise leitfähige Strukturen oder Oberflächenbeschichtungen auf Substraten hergestellt werden können. Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich, diese Strukturen und Oberflächenbeschichtungen schneller und unter geringerer thermischer Belastung der beschichteten Oberfläche zu erhalten.

Unter Silbernanopartikeln im Rahmen der Erfindung sind beispielsweise solche mit einem d_{50} -Wert von weniger als 100 nm, bevorzugt weniger als 80 nm gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung zu verstehen. Für die Messung mittels dynamischer Lichtstreuung eignet sich beispielsweise ein ZetaPlus Zeta Potential Analyzer der Fa. Brookhaven Instrument Corporation.

Erfindungsgemäß kann die Tinten-Formulierung als Ein- oder Zweikomponentensystem bereitgestellt werden. Mit anderen Worten kann die Tintenformulierung in Form von zwei separat hergestellten Komponenten A und B vorteilhafterweise zunächst separat gelagert und nachfolgend am Einsatz- oder Benutzungsort (pou = point of use) aus den beiden Komponenten A und B zusammengesetzt, beispielsweise gemischt, werden. Die beiden erfindungsgemäßen Einzel-Komponenten A und B sind unter geeigneten Bedingungen über mehrere Monate überraschend lagerstabil. Die aus den beiden Einzel-Komponenten A und B zusammen gemischte Tinten-Formulierung kann vorteilhafterweise über Tage, beispielsweise eine Woche, stabil in einem empfohlenen Temperaturbereich von 5 - 10 °C gelagert werden.

Unter stabil, beziehungsweise lagerstabil, wird erfindungsgemäß verstanden, dass keine wesentliche Agglomeration und/oder Ausfällung von Partikeln oder wesentliche Erhöhung der Viskosität der Tinten-Formulierung auftritt. Weiterhin bedeutet lagerstabil, dass auch nach der Lagerzeit die Komponenten A und B für die Herstellung der Tinten-Formulierung und die erzeugte Tinten-Formulierung, insbesondere für den Einsatz in der Inkjet-Technologie, also für den

- 7 -

Tintenstrahldruck, geeignet sind. So lassen sich erfindungsgemäß beispielsweise Probleme mit verstopften Düsen an Tintenstrahldruckköpfen vermeiden.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann der Dispersionsstabilisator zur elektrostatischen Stabilisierung der Silbernanopartikel eine Di- oder Tricarbonsäure mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen oder deren Salz sein. Die Auswahl eines solchen elektrostatischen Dispersionsstabilisators für die
5 Silbernanopartikel bewirkt, dass die erfindungsgemäße Tinten-Formulierung zur Ausbildung elektrisch leitfähiger Strukturen, beispielsweise im Vergleich zu Formulierungen unter Verwendung von Polymer-stabilisierten Silbernanopartikeldispersionen, niedrigere Nachbehandlungstemperaturen und kürzere Wärmebehandlungszeiten benötigt.

10 Besonders bevorzugte elektrostatische Dispersionsstabilisatoren zur Stabilisierung der Silbernanopartikel sind Zitronensäure oder Citrate, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumcitrat. Ganz besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Citrat, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumcitrat, als elektrostatischer Dispersionsstabilisator eingesetzt. In einer wässrigen Dispersion liegen die salzartigen
15 elektrostatischen Dispersionsstabilisatoren weitestgehend in ihre Ionen dissoziiert vor, wobei die jeweiligen Anionen die elektrostatische Stabilisierung bewirken.

Die vorgenannten elektrostatischen Dispersionsstabilisatoren sind gegenüber Polymeren und rein durch Oberflächenbelegung sterisch stabilisierenden Dispersionsstabilisatoren außerdem vorteilhaft, weil diese die Ausbildung des Zeta-Potentials der Silbernanopartikel in der Dispersion fördern,
20 zugleich aber keine oder nur eine vernachlässigbar kleine sterische Hinderung der Silbernanopartikel in der später aus der mit der Dispersion erzeugten Tinten-Formulierung und er daraus erhaltenen leitfähigen Struktur oder Oberflächenbeschichtung zur Folge haben.

Die Verwendung von Citrat als elektrostatischem Dispersionsstabilisator in der Tinten-Formulierung ist insbesondere vorteilhaft, weil es bei relativ niedrigen Temperaturen von ca.150 °C bereits
25 schmilzt, bzw. sich bei Temperaturen oberhalb von 175°C zersetzt.

Für eine weitere Verbesserung der aus den erfindungsgemäßen Tinten-Formulierungen erhaltenen leitfähigen Strukturen oder Oberflächebeschichtungen kann es wünschenswert sein, nicht nur das Dispersionsmittel und Lösungsmittel, sondern auch den elektrostatischen Dispersionsstabilisator weitestgehend zu entfernen, weil dieser gegenüber den Silbernanopartikeln eine verringerte
30 Leitfähigkeit aufweist und somit gegebenenfalls die spezifische Leitfähigkeit der resultierenden Struktur oder Beschichtung geringfügig beeinträchtigen könnte. Aufgrund der vorgenannten Eigenschaften von Citrat ist dies in einfacher Weise durch Erwärmen zu erreichen.

- In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung ist vorgesehen, dass das wenigstens eine nicht-ionische Tensid b-1) ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylphenylpolyethylenoxide (erhältlich von der Fa. Rohm & Haas Co.), Polyethylenoxid-Block-Copolymere, acetylenischen Polyethylenoxiden, Polyethylenoxid (POE)-Ester; Polyethylenoxid-Diester; Polyethylenoxid-Aminen; Polyethylenoxid-Amiden und Dimethiconcopolyolen. Besonders bevorzugt sind acetylenische Polyethylenoxide, beispielsweise Surfynol® SEF, die von der Firma Air Products erhältlich sind. Das oder die nicht-ionischen Tenside werden insbesondere zur Einstellung der Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung in einen geeigneten Bereich eingesetzt.
- 10 In einer anderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung kann das wenigstens eine ionische Tensid b-2) bevorzugt ausgewählt sein aus Sulfonat-basierten Tensiden, Phosphonat-basierten Tensiden oder Carboxylaten. Besonders bevorzugt ist das ionische Tensid b-2) jedoch erfindungsgemäß ausgewählt aus der Gruppe der Sulfonat-basierten Tenside, wie beispielsweise Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat (AOT), Alkyl-disulfonierten-
- 15 diphenyloxid-dinatriumsalzen wie beispielsweise Mono- und Dialkyl-disulfoniertes-diphenyloxid-dinatriumsalz, kommerziell erhältlich als Dowfax™ 2A1 (The Dow Chemical Company), Alkyldiphenyloxid Disulfonat (kommerziell erhältlich als Dowfax™ 8390, The Dow Chemical Company), Polyfox™ 136A, Polyfox™ 156 (Fa. Omnova) oder anionischen Fluor-Tensiden, wie z.B. Zonyl® FS 62 (Fa. duPont de Nemour).
- 20 Anionische Fluortenside, wie z.B. Zonyl® FS 62, zeigen sich auch über die angestrebte lange Lagerungszeit der Tinten-Formulierung besonders günstig und kompatibel im Zusammenwirken mit den erfindungsgemäß eingesetzten elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikeln.
- Sulfonat-basierte Tenside, wie z.B. Polyfox™ 136A, Polyfox™ 156 (Fa. Omnova), oder anionische Fluor-Tenside, wie z.B. Zonyl® FS 62 (Firma duPont) können vorteilhafterweise auch als Fließ- oder
- 25 Verlaufsmittel in der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung dienen und eingesetzt werden.
- Sulfonat-basierte Tenside, bevorzugt Alkyl-disulfonierten-diphenyloxid-dinatriumsalze oder Alkyldiphenyloxid Disulfonate, wie z.B. Dowfax™ 2A1 oder Dowfax™ 8390 zeigen bei gemeinsamer Verwendung mit nicht-ionischen Tensiden vorteilhafte synergistische Effekte hinsichtlich der Eigenschaften der resultierenden Tinten-Formulierung, insbesondere hinsichtlich der
- 30 Tropfenbildung und Tropfenform, Tropfenausstoß und Vermeidung oder Verminderung von Pfützenbildung.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, Phosphonat-basierte Tenside, wie z.B. Zonyl® FSP oder Carboxylate, wie z.B. Zonyl® FSA, oder N-Alkylsarkosinate als ionische Tenside einzusetzen, wobei die Sulfonat-basierten Tenside demgegenüber, wie vorstehend schon ausgeführt, bevorzugt sind.

Als Binder b-3) kommen bevorzugt Polyvinylpyrrolidon oder Blockcopolyether und
5 Blockcopolyether mit Polystyrolblöcken in Frage. In einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung ist vorgesehen, dass der Binder b-3) ein Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist. Das PVP ist kommerziell erhältlich, beispielsweise als PVP-K15 der Fa. BASF. Der Binder kann beispielsweise in einer Menge von 0,01 – 1,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 – 1,0 Gew.-%, zum Beispiel 0,15 Gew.-%, in der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung
10 eingesetzt werden.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann das wenigstens eine Benetzungsmittel e) ein nicht-ionisches Tensid, beispielsweise ein Polyethylenoxid-Block-Copolymer, wie z.B. Pluronic® PE 10400 der Firma BASF, sein. Das Benetzungsmittel kann in der Tinten-Formulierung bevorzugt in einer Menge von 0,05 – 1,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 – 1,0 Gew.-%, beispielsweise in einer
15 Menge von 0,12 Gew.-% eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Tinten-Formulierung zeigt eine hervorragende Benetzung von verschiedensten Substrat-Oberflächen und kann daher auf eine Vielzahl von Substraten, beispielsweise auf Kunststoffsubstraten, wie Polycarbonat (z.B. Makrofol® DE-1), Polyvinylchlorid (PVC), oder Polyester, wie z.B. PET, PETG, PBT, PBTG oder PEN, einschließlich verschmutzter und
20 energiearmer Oberflächen, aufgebracht werden.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung beträgt die bevorzugt eingesetzte Menge an Wasser als Lösungsmittel 50 – 65 Gew.-%, beispielsweise 55 – 62 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Tinten-Formulierung. Erfindungsgemäß ist Wasser als Lösungsmittel bevorzugt, da es kostengünstig, nicht brennbar und gesundheitlich unbedenklich ist.

25 Es ist erfindungsgemäß auch möglich, jedoch weniger bevorzugt, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Ethanol, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, aromatische Amine, Monoalkylamine, Dialkylamine, Trialkylamine, Monoalkanolamine, Dialkanolamine und/oder Trialkanolamine, und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser. Die vorgenannten Lösungsmittel weisen einen verhältnismäßig niedrigen Dampfdruck auf, so dass ein
30 Verstopfen der Düse eines Tintenstrahldruckkopfs durch Substanzreste nach dem Abdampfen des Lösungsmittels selten vorkommen und/oder durch geeignete Spülzyklen schnell behoben werden können.

- 10 -

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Oberflächenspannung der Tinten-Formulierung ≥ 20 mN/m bis ≤ 70 mN/m betragen. Die Oberflächenspannung kann anhand der Methode des hängenden Tropfens bestimmt werden. Hierfür eignet sich beispielsweise ein sogenanntes Tensiometer der Firma Krüss Modell K100. Es ist möglich, dass die

5 Oberflächenspannung der Tinten-Formulierung beispielsweise in einem Bereich von ≥ 25 mN/m bis ≤ 35 mN/m oder von ≥ 26 mN/m bis ≤ 33 mN/m, beispielsweise in einem Bereich von ≥ 29 mN/m bis ≤ 31 mN/m liegt. Tinten mit solchen Oberflächenspannungen lassen sich gut in Tintenstrahl Druckern verarbeiten. Weiterhin lassen sich mit solchen Tinten auf polaren Substraten wie Glas, Polyimid oder Polyethylenterephthalat auch kleine Strukturen gut darstellen. Die

10 Oberflächenspannung kann beispielsweise über die Auswahl und Konzentration des nicht-ionischen Tensids in der Tinten-Formulierung eingestellt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Viskosität der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung ≥ 1 mPa s bis ≤ 100 mPa s, bevorzugt bis ≤ 20 mPa s betragen. Die Viskosität kann anhand der Norm DIN 51562 Teil 1 oder mit einem handelsüblichen Rotationsviskosimeter bei einer

15 ausgewählten Scherrate bestimmt werden. Beispielsweise kann die Viskosität in einem Bereich von $\geq 1,5$ mPa s bis ≤ 10 mPa s oder von $\geq 2,0$ mPa s bis ≤ 6 mPa s liegen. Es ist erfindungsgemäß auch möglich, dass die Viskosität beispielsweise in einem Bereich von ≥ 3 mPa s bis ≤ 4 mPa s liegt. Tinten mit solchen Viskositäten lassen sich gut in Tintenstrahl Druckern verarbeiten.

Hinsichtlich weiterer Merkmale einer erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung wird hiermit explizit

20 auf die Erläuterungen im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Verwendung verwiesen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung, bei dem die beiden Komponenten

- Trägermittelkomponente A wenigstens enthaltend ein organisches Lösungsmittel, Additive und

25 Wasser und

- ein Silbernanopartikelsol als Komponente B, wenigstens enthaltend ein flüssiges Dispersionsmittel und elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,

separat hergestellt und dann zusammen gegeben werden, so dass die so erhaltene Tinten-Formulierung wenigstens

- 30 a) 1 – 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
- b) 0,005 – 12 Gew.-% Additive, und

- 11 -

c) 40 – 70 Gew.-% Wasser,

sowie

d) 15-50 Gew.-% elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel

enthält, wobei sich die Summe der gesamten Anteile der Tinten-Formulierung jeweils zu 100 Gew.-%

5 % ergänzen.

Komponente B (Silbernanopartikelsol) enthält dabei die elektrostatisch stabilisierten Silbernanopartikel bevorzugt in einer Menge von 15 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt von 18 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.

10 Der elektrostatische Dispersionsstabilisator ist in der Komponente B (Silbernanopartikelsol) bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Silbers der Silbernanopartikel in der Komponente B, enthalten.

Das Silberpartikelsol lässt sich beispielsweise durch Reduktion eines Silbersalzes in einem flüssigen Dispersionsmittel in Gegenwart eines elektrostatischen Dispersionsstabilisators und etwaige nachträgliche Reinigungs- und Aufkonzentrierungsschritte herstellen. Geeignete Reduktionsmittel sind dabei bevorzugt Thioharnstoffe, Hydroxyaceton, Borhydride, Eisenammoniumcitrat, Hydrochinon, Ascorbinsäure, Dithionite, Hydroxymethansulfinsäure, Disulfite, Formamidinsulfinsäure, schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin, Ethylendiamin, 15 Tetramethylethylendiamin und/oder Hydroxylaminsulfate. Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Borhydride. Ganz besonders bevorzugtes Reduktionsmittel ist Natriumborhydrid. Geeignete Silbersalze sind beispielsweise und bevorzugt Silbernitrat, Silberacetat, Silbercitrat. Besonders bevorzugt ist Silbernitrat.

Die Komponente A) kann beispielsweise durch einfaches Mischen der einzelnen Komponenten organisches Lösungsmittel, Additive und Wasser hergestellt werden.

Hinsichtlich weiterer bevorzugter Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung wird hiermit explizit auf die Erläuterungen im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung und deren Verwendung verwiesen.

Dieses Verfahren der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung bietet den Vorteil einer besseren Lagerstabilität, da die erfindungsgemäße Tintenformulierung in Form von zwei separat hergestellten Komponenten A und B vorteilhafterweise zunächst separat gelagert und nachfolgend erst am

- 12 -

Einsatz- oder Benutzungsort (pou = point of use) aus den beiden Komponenten A und B zusammengesetzt, beispielsweise gemischt, werden kann. Die beiden erfindungsgemäßen Einzel-Komponenten A und B sind unter geeigneten Bedingungen über mehrere Monate überraschend lagerstabil.

- 5 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Strukturen und/oder Beschichtungen auf einem Substrat – im Folgenden als erfindungsgemäßes Verfahren bezeichnet - umfassend die Schritte

A) Bereitstellung eines Substrats,

- 10 B) Aufbringung der Tinten-Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 insbesondere mittels Drucken, bevorzugt mittels Tintenstrahldrucken, auf mindestens eine Oberfläche des Substrats,

C) Trocknung der Tinten-Formulierung und Wärmebehandlung des bedruckten Substrats.

Elektrisch leitfähige Strukturen und/oder Beschichtungen sind hierbei insbesondere Strukturen und Oberflächenbeschichtungen, welche eine Leitfähigkeit von mehr als $1 \cdot 10^6$ S/m aufweisen.

- 15 Insbesondere kann auch eine elektrische Leitfähigkeit der gedruckten, getrockneten und wärmebehandelten Tinten-Formulierung besser als $5 \cdot 10^6$ S/m, beispielsweise von $7 \cdot 10^6$ S/m erreicht werden.

Das unter A) bereitgestellte Substrat kann erfindungsgemäß ein Substrat aus einem elektrisch isolierenden oder schlecht leitenden, insbesondere auch flexiblem, Material ausgebildet sein.

- 20 Beispielsweise kann dies ein Gegenstand aus Glas oder Kunststoff, wie eine Glasplatte oder eine Kunststofffolie sein.

Als Kunststoffe für ein solches Substrat kommen beispielsweise thermoplastische Kunststoffe in Frage. Dies können beispielsweise Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylate wie beispielhaft und vorzugsweise

- 25 Polymethylmethacrylat, Poly- oder Copolymere mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise transparentes Polystyrol oder Polystyrolacrylnitril (SAN), thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise Polypropylentypen, Polyvinylchloridtypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z.B. TOPAS[®], Hoechst), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET), glycol-modifiziertes PET (PETG) oder Poly- oder Copolybuty-
- 30

lenterephthalat (PBT oder CoPBT), Polyimide, Polyamide oder Mischungen aus den vorangehend genannten sein.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung im Schritt B) kann insbesondere mittels eines Druckverfahrens, bevorzugt mittels Tintenstrahldrucken, strukturiert oder als flächiger Auftrag erfolgen. Geeignete Tintenstrahldruck-Prozesse umfassen beispielsweise thermisches Tintenstrahldrucken (thermal inkjet printing), piezoelektrisches Tintenstrahldrucken (piezoelectric inkjet printing) oder kontinuierliches und drop-on-demand Tintenstrahldrucken (continuous inkjet printing, DOD-inkjet printing).

Die Trocknung der Tinten-Formulierung und die Wärmebehandlung im Schritt C) kann vorteilhafterweise in einem Schritt erfolgen und insbesondere als Sintern bei günstigen, milden Temperaturen unter Entweichen der Lösungsmittel durchgeführt werden. Schritt C) kann erfindungsgemäß auch ein photonisches Niedertemperatur-Sintern umfassen und/oder Mikrowellen oder Laser - unterstützt erfolgen.

In einer anderen Ausführungsform des Verfahrens umfasst das Substrat bevorzugt ein Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Glas, Polyimid, Polycarbonat, Polyester, PVC und/oder Polyamid, besonders bevorzugt Glas, Polyimid (PI), Polycarbonat (PC) und/oder Polyethylenterephthalat (PET). Diese Materialien lassen sich gut bedrucken und können leicht weiter funktionalisiert werden, wobei die Aufzählung der geeigneten Materialien nicht abschließend ist.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Wärmebehandlung bei mindestens einer Temperatur von mehr als 40 °C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 180 °C, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 120 °C bis 160 °C, beispielsweise bei 130 °C oder 140 °C, erfolgen. Die gewählte Temperatur oder die gewählten Temperaturbereiche können dabei vorteilhafterweise unterhalb des Erweichungspunkts des eingesetzten Substratmaterials gehalten und daran angepasst werden. Vorteilhafterweise ist es hierdurch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Herstellung von elektrisch leitfähigen Strukturen auf temperaturempfindlichen Substraten, wie beispielsweise Polycarbonatfolien, einzusetzen.

Erfindungsgemäß ist es vorteilhafterweise auch bei der geringen thermischen Belastung während der Wärmebehandlung in Schritt C) möglich sehr gut haftende, elektrisch leitfähige Strukturen und Beschichtungen auf Substraten wie Glaträgern aber auch Kunststoff-, beispielsweise Polycarbonatfolien, zu erhalten.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Wärmebehandlung im Schritt C) über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu einem Tag, bevorzugt über einen Zeitraum

von 5 Minuten bis zu einer Stunde, besonders bevorzugt über einen Zeitraum von 7 Minuten bis 20 Minuten, beispielsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten oder 15 Minuten durchgeführt werden. Insbesondere für die Herstellung von flexiblen elektrisch leitfähigen Strukturen und Beschichtungen sind die erfindungsgemäß vorgesehenen kurzen Wärmebehandlungszeiten im Schritt C) vorteilhaft.

- 5 Hinsichtlich weiterer Merkmale eines erfindungsgemäßen Verfahrens wird hiermit explizit auf die Erläuterungen im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung und deren Verwendung verwiesen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine elektrisch leitfähige Struktur und/oder Beschichtung auf einem Substrat, erhältlich aus einer erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung, wie sie vorstehend
10 beschrieben wurde, insbesondere mittels eines Druckverfahrens. Hierbei können die verschiedenen Ausführungsformen der Tinten-Formulierung einzeln oder in Kombination miteinander zur Herstellung der elektrisch leitfähigen Struktur und/oder Beschichtung eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise können die aus der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung entstandenen elektrisch leitfähigen Strukturen oder Beschichtungen, beispielsweise Leiterbahnen, mechanisch
15 flexibel sein, so dass sie auch bei einer Dehnung des Substrat-Materials die Leitfähigkeit beibehalten. Insbesondere können die elektrisch leitfähigen Strukturen oder Beschichtungen auch eine besonders gute Haftung auf den gängigen Substraten, beispielsweise auf Polycarbonat, haben.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung einer erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung als Tinte für Tintenstrahldrucker und/oder zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Strukturen und/oder
20 elektrisch leitfähiger Beschichtungen auf Substraten. Insbesondere können mit der Tinten-Formulierung gemäß der Erfindung auch flexible Substrate beschichtet werden. Hinsichtlich weiterer Merkmale und Vorteile einer erfindungsgemäßen Verwendung wird explizit auf die vorstehend beschriebene Tinten-Formulierung sowie das erfindungsgemäße Verfahren verwiesen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektrisch leitfähige Strukturen und/oder Beschichtungen
25 auf einem Substrat, erhältlich aus einer erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung, insbesondere mittels eines Druckverfahrens, bevorzugt mittels Tintenstrahldruck. Solche elektrisch leitfähigen Strukturen können beispielsweise Leiterbahnen, Antennenelemente, Sensorelemente oder Bondverbindungen zum Kontaktieren mit Halbleiterbauelementen sein. Erfindungsgemäß denkbar ist auch der Einsatz der erfindungsgemäßen Tintenformulierung im Flexodruck oder im Aerosol-Jet
30 Printing.

- 15 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektrisch leitfähige Strukturen und/oder Beschichtungen, insbesondere erhalten durch ein Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, insbesondere mittels der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise auch zur Herstellung von flexiblen, elektrisch leitfähigen Strukturen eingesetzt werden, die auch bei Dehnen oder Biegen des Substrats ihre Leitfähigkeit behalten und zudem eine gute Haftung auf dem Substrat zeigen können.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird beim Tintenstrahldrucken die Tropfenbildung bevorzugt in einem piezoelektrisch angetriebenen Druckkopf erreicht. Hierbei wird mit Hilfe des piezoelektrischen Effekts über die Wände der Tintendüse eine Schallwelle im Tintenvolumen der Druckdüse erzeugt, die an der Öffnung der Düse das Herausschleudern eines Tintentropfens in Richtung des Drucksubstrats verursacht. In Hinblick auf die thermische Stabilität der Funktionstinten liegt der Vorteil der Piezo-Köpfe im vergleichsweise milden Umgang mit den Tinten.

Einflussgrößen auf die Tropfenformation bei der Piezo-Technologie sind die Schallgeschwindigkeit in der Tinte selbst, die Grenzflächenspannungen zwischen den beteiligten Materialien und die Viskosität der Tinte. Darüber hinaus können über den zeitlichen Verlauf der an den Piezokristall angelegten Steuerspannung (Waveform) die Tropfengröße, -geschwindigkeit und -form und somit die Druckqualität beeinflusst werden. Angestrebt wird eine kugelförmige Tropfenform ohne Satellitentropfen. Tropfengröße und Tropfengeschwindigkeit bestimmen zusammen mit der Relativbewegung von Druckkopf zu Substrat Auflösung, Kantenschärfe und Druckgeschwindigkeit des Drucksystems.

Das Piezo-Inkjet Verfahren ist mit den beschriebenen Eigenschaften besonders geeignet für das Verdrucken von Tinten, mit Hilfe derer auf verschiedensten Substraten bildmäßig strukturierte Funktionsschichten erzeugt werden können. Es ergeben sich breite Variationsmöglichkeiten bei der Auswahl von Tintenbestandteilen und der Optimierung der Tropfenbildung. Damit erlaubt die Piezo-Technologie eine große Palette an Funktionsmaterialien zum gezielten strukturierten Abscheiden.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird der piezoelektrisch angetriebene Druckkopf mit einer Ansteuerspannung von ≥ 1 V bis ≤ 40 V und einer Pulsbreite von ≥ 1 μ s bis ≤ 20 μ s betrieben. Die Ansteuerspannung kann auch in einem Bereich von ≥ 10 V bis ≤ 20 V oder von ≥ 14 V bis ≤ 18 V liegen. Die Pulsbreite kann auch in einem Bereich von ≥ 3 μ s bis ≤ 10 μ s oder von ≥ 6 μ s bis ≤ 7 μ s liegen.

- 16 -

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend weiter anhand der Ausführungsbeispiele und unter Bezugnahme auf die Zeichnungen weiter erläutert ohne hierauf beschränkt zu sein. Es zeigen hierbei:

FIG. 1 in einem Diagramm die Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer aus der Tinten-Formulierung gemäß Beispiel 2 erhältlichen Beschichtung von der Sintertemperatur bei einer
5 Wärmebehandlungsdauer von 10 Minuten und

FIG. 2 in einem Diagramm die Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer aus der Tinten-Formulierung gemäß Beispiel 3 erhältlichen Beschichtung von der Sintertemperatur bei einer Wärmebehandlungsdauer von 15 Minuten.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Silbernanopartikelsols (Ag-Sol; Komponente B)

- a) In einen Kolben mit 2 l Fassungsvermögen wurde 1 l destilliertes Wasser vorgelegt. Es wurden
5 anschließend 100 ml einer 0,7 Gew.-%-igen Tri-Natrium-Citrat-Lösung und hiernach 200 ml einer
0,2-Gew.-%-igen Natriumborhydrid-Lösung unter Rühren zu gegeben. Zu der erhaltenen Mischung
wurde unter Rühren eine 0,045 molare Silbernitrat-Lösung langsam über einen Zeitraum von einer
Stunde mit einem Volumenstrom von 0,2 l/h zudosiert. Hierbei bildete sich die erfindungsgemäße
Dispersion (Ag-Sol), welche anschließend durch Diafiltration aufgereinigt und auf 32,0 Gew.-%
10 Feststoffgehalt an Citrat stabilisierten Silbernanopartikeln, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Dispersion, aufkonzentriert wurde.
- b) Die Herstellung des Silbernanopartikelsols wurde wiederholt, wobei die erfindungsgemäße
Dispersion (Ag-Sol) durch Diafiltration aufgereinigt und auf 32,6 Gew.-% Feststoffgehalt an Citrat
15 stabilisierten Silbernanopartikeln, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, aufkonzentriert
wurde.

Beispiel 2

Herstellung einer Tinten-Formulierung enthaltend 22 Gew.-% elektrostatisch stabilisierter Silbernanopartikel

- 20 Die in der Tab. 1 genannten Edukte wurden in der genannten Reihenfolge 1-6 zur Komponente A
gemischt und für 30 Minuten gerührt. Die Edukte sind beispielsweise als wässrige Lösungen unter
den angegebenen Handelsnamen kommerziell erhältlich: 1,2-Propanediol und PVP 15 (Sigma
Aldrich), Pluronic® PE10400 (BASF), Dowfax™ 8390 (DOW Chemical Company), Surfynol®
465 (Air products) und wurden mit de-ionisiertem Wasser zur Komponente A ergänzt. Die
25 Komponente A als Trägermittel wurde tropfenweise zu 12,5 g des Ag-Sols (Komponente A) aus
Beispiel 1a) unter konstantem Rühren zugegeben. Die Mischung wurde für zwei bis drei Stunden
gerührt.

Tab. 1

Reihen- folge der Zugabe	Edukte	Anteil in [g]	Konz. der Edukte [%]	Konz. in der Tintenformulierung [Gew.-%]
1	1,2 Propandiol	4,00	100,00	20,00
2	Surfynol® 465	0,50	20,00	0,50
3	Dowfax™ 8390	0,15	20,00	0,15
4	PVP-K15	0,30	10,00	0,15
5	Pluronic® PE 10400	0,24	10,00	0,12
6	DI Wasser	2,30		59,10
7	Ag-Sol (Komponente B)	12,50	32,00	22,00
		Σ 20		Σ 100

Die so hergestellte Tinten-Formulierung wies bei 20 °C, gemessen mit einem Rheometer der Firma Physica, Typ MCR 301 bei einer Scherrate von 1/s eine Viskosität von 3-4 mPa s und eine

5 Oberflächenspannung von 29-31 mN/m auf. Der pH-Wert betrug 6,5. Eine erfindungsgemäß optional mögliche Einstellung des pH-Wertes, beispielsweise mit wässriger KOH, NaOH oder mit DMEA war daher nicht notwendig. Mit den vorgenannten Charakteristika eignete sie sich für das Tintenstrahldrucken.

Die fertig gestellte Tinten-Formulierung konnte bei 5- 10 °C für 7 Tage stabil gelagert werden. Es

10 konnten mittels Tintenstrahldruck und nachfolgendem Sintern bei 140°C leitfähige Strukturen auf Makrofol DE 1-1-Folien und auf Glassubstraten erhalten werden.

Beispiel 3**Herstellung einer Tinten-Formulierung enthaltend 18 Gew.-% elektrostatisch stabilisierter Silbernanopartikel**

15 Zunächst wurden die in der Tab. 1 genannten Edukte in der genannten Reihenfolge 7 zur Komponente A gemischt und für 30 Minuten gerührt. Die Edukte sind unter den angegebenen Handelsnamen beispielsweise als wässrige Lösungen kommerziell erhältlich: 1,2-Propanediol und PVP K15 (Sigma Aldrich), Pluronic® PE10400 (BASF), Dowfax™ 8390 (DOW Chemical

Company), Surfynol® 465 (Air products) und wurden mit de-ionisiertem Wasser zu insgesamt 20 g (Komponente A) ergänzt. Die Komponente A als Trägermittel wurde tropfenweise zu 12,5 g des Ag-Sols (Komponente A) aus Beispiel 1b) unter konstantem Rühren zugegeben. Die Mischung wird für zwei bis drei Stunden gerührt.

5 Tab. 2

Reihen- folge der Zugabe	Edukte	Anteil in [g]	Konz. der Edukte [%]	Konz. in der Tintenformulierung [Gew.-%]
1	1,2 Propandiol	4,00	100,00	20,00
2	Surfynol® 465	1,00	10,00	0,50
3	Polyfox 136 A (ca.30%ig)	0,020	10,00	0,01
4	Dowfax™ 8390	0,010	10,00	0,005
5	PVP-K15	0,10	10,00	0,05
6	Pluronic® PE 10400	0,20	10,00	0,10
7	DI Wasser	3,60		61,3
8	Ag-Sol (Komponente B)	11,03	32,64	18,00
		Σ 20		Σ 100

Die so hergestellte Tinten-Formulierung wies bei 20 °C, gemessen mit einen Rheometer der Firma Physica, Typ MCR 301 bei einer Scherrate von 1/s eine Viskosität von 3-4 mPa s und eine Oberflächenspannung von 26-28 mN/m auf. Der pH-Wert betrug 6,5. Eine erfindungsgemäß optional mögliche Einstellung des pH-Wertes, beispielsweise mit KOH, NaOH oder DMEA war daher nicht notwendig. Mit den vorgenannten Charakteristika eignete sie sich für das Tintenstrahldrucken.

Die fertig gestellte Tinten-Formulierung konnte bei 5- 10 °C für 7 Tage stabil gelagert werden. Es konnten mittels Tintenstrahldruck und nachfolgendem Sintern bei 140°C leitfähige Strukturen auf Polycarbonat-Folien (Makrofol® DE 1-1-Folien) und auf Glassubstraten erhalten werden.

Die Tinten-Formulierungen aus Beispiel 2 und 3 wurden in einem Dimatix Materials Printer DMP 2831 mit einem 10 pL-Druckkopf eingesetzt. Zur Steuerung wurde eine auf diese Tinte

- 20 -

zugeschnittene Wellenform mit einer Maximalspannung von 16 V und einer Pulsbreite von 6,5 μ s verwendet. Beim Drucken wurden weder der Druckkopf noch das Substrat beheizt.

Beispiel 4

In einer Testreihe wurde weiterhin die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Silberstrukturen auf einem
 5 Glassubstrat von der Sintertemperatur bei einer Dauer der Wärmebehandlung von jeweils 10 min untersucht. Die Silberstrukturen waren mittels einer Tinten-Formulierung gemäß Beispiel 2 durch piezoelektrischen Tintenstrahldruck mit einem Dimatrix 2831 Drucker erhältlich. Die Ergebnisse sind in FIG. 1 und in der Tab. 3 wiedergegeben. Bei einer Sintertemperatur von 140 °C wurde nach
 10 einer Wärmebehandlungszeit von 10 Minuten eine Leitfähigkeit von 10 in %Ag der erhaltenen Beschichtung erreicht.

Mit der erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung können daher bei vergleichsweise milden Sintertemperaturen und einer relativ kurzen Wärmebehandlung gute Leitfähigkeiten der gedruckten Strukturen erzielt werden. Es wurden qualitativ hochwertige, strukturierte Beschichtungen erzeugt deren Leitfähigkeit nahe an der spezifischen Leitfähigkeit für Silber liegt, was insbesondere
 15 vorteilhaft für die Verwendung im Bereich flexibler gedruckter Elektronik ist.

Tab. 3

Sintertemperatur [°C]	Sinterzeit [min]	Spezifische Leitfähigkeit [S/m (*10E6)]	Leitfähigkeit in % Ag
60	10	0,000262	0,00
80	10	0,000604	0,00
90	10	0,209597	0,32
100	10	0,684247	1,04
110	10	2,507202	3,80
120	10	3,062521	4,64
130	10	5,055523	7,66
140	10	6,610461	10,02
160	10	10,836734	16,42
180	10	11,591584	17,56
200	10	15,421245	23,37

Beispiel 5

In einer Testreihe wurde weiterhin die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Silberstrukturen auf einem
 20 Glassubstrat von der Sintertemperatur bei einer Dauer der Wärmebehandlung von 15 min untersucht. Die Silberstrukturen waren mittels der Tintenformulierung gemäß Beispiel 3 durch

- 21 -

piezoelektrischen Tintenstrahldruck mit einem Dimatrix 2831 Drucker erhältlich. Die Ergebnisse sind in FIG. 2 und in der Tab. 4 wiedergegeben. Bei einer Sintertemperatur von 140 °C wurde nach einer Wärmebehandlungszeit von 15 Minuten eine Leitfähigkeit von 6,8 in % Ag erreicht.

5 Auch mit dieser erfindungsgemäßen Tinten-Formulierung können daher bei vergleichsweise milden Sintertemperaturen und einer relativ kurzen Wärmebehandlung gute Leitfähigkeiten der gedruckten Strukturen erzielt werden. Es wurden qualitativ hochwertige, strukturierte Beschichtungen erzeugt deren Leitfähigkeit nahe an der spezifischen Leitfähigkeit für Silber liegt, was insbesondere vorteilhaft für die Verwendung im Bereich flexibler gedruckter Elektronik ist.

10 Bei dem Vergleich mit Beispiel 4 zeigt sich, dass mit der an Silbernanopartikeln höher konzentrierte Tinten-Formulierung (aus Beispiel 4) eine bessere Leitfähigkeit bei einer kürzeren Wärmebehandlungszeit von 10 Minuten erreicht werden kann. Sowohl die bessere Leitfähigkeit, als auch die kürzere Sinterzeit sind für die Herstellung und Erfordernisse flexibler, gedruckter Elektronik günstiger.

Tab. 4

Sintertemperatur [°C]	Sinterzeit [min]	Spezifische Leitfähigkeit [S/m (*10E6)]	Leitfähigkeit in % Ag
100	15	0,449836	0,68
140	15	4,485007	6,80
180	15	15,432770	23,38
225	15	15,657940	23,72
250	15	21,367166	32,37

Patentansprüche

1. Silberhaltige wässrige Tinten-Formulierung zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Strukturen, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als Ein- oder Zweikomponentensystem aus

5 -einer Trägermittelkomponente A wenigstens enthaltend ein organisches Lösungsmittel, Additive und Wasser und

 -einem Silbernanopartikelsol als Komponente B, wenigstens enthaltend ein flüssiges Dispersionsmittel und elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,

bereitgestellt ist und die aus den Komponenten A und B zusammengesetzte Formulierung wenigstens

- a) 1 – 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
- 10 b) 0,005 – 12 Gew.-% Additive, und
- c) 40 – 70 Gew.-% Wasser,

sowie

- d) 15-50 Gew.-% elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel
- enthält, wobei sich die Summe der gesamten Anteile der Tinten-Formulierung jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.
- 15

2. Tinten-Formulierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silbernanopartikel mit einer Di- oder Tricarbonsäure mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen oder deren Salz als elektrostatischem Dispersionsstabilisator stabilisiert sind.

3. Tinten-Formulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur elektrostatischen Stabilisierung der Silbernanopartikel Zitronensäure oder ein Citrat eingesetzt werden.

20

4. Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein nicht-ionisches Tensid als Additiv enthält und das wenigstens eine nicht-ionische Tensid ausgewählt ist aus Alkylphenylpolyethylenoxiden, Polyethylenoxid-Block-Copolymeren, acetylenischen Polyethylenoxiden, Polyethylenoxid-Estern, Polyethylenoxid-Diestern, Polyethylenoxid-Aminen, Polyethylenoxid-Amiden und Dimethiconcopolyolen.

25

- 23 -

5. Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein ionisches Tensid als Additiv enthält und das wenigstens eine ionische Tensid ausgewählt ist aus Sulfonat-basierten Tensiden, Phosphonat-basierten Tensiden oder Carboxylaten.
6. Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
5 dass sie wenigstens einen Binder enthält und der Binder Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist.
7. Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein Benetzungsmittel enthält und das wenigstens eine Benetzungsmittel ein nicht-ionisches Tensid ist.
8. Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Oberflächenspannung der Tinten-Formulierung ≥ 20 mN/m bis ≤ 70 mN/m beträgt.
9. Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Formulierung in einem Bereich zwischen ≥ 1 mPa s bis ≤ 100 mPa s liegt.
10. Verfahren zur Herstellung einer Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Komponenten
- 15 - Trägermittelkomponente A wenigstens enthaltend ein organisches Lösungsmittel, Additive und Wasser und
- ein Silbernanopartikelsol als Komponente B, wenigstens enthaltend ein flüssiges Dispersionsmittel und elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel,
- separat hergestellt und dann zusammen gegeben werden, so dass die so erhaltene Tinten-
- 20 Formulierung wenigstens
- a) 1 – 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
- b) 0,005 – 12 Gew.-% Additive, und
- c) 40 – 70 Gew.-% Wasser,
- sowie
- 25 d) 15-50 Gew.-% elektrostatisch stabilisierte Silbernanopartikel
- enthält, wobei sich die Summe der gesamten Anteile der Tinten-Formulierung jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.

- 24 -

11. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Strukturen und/oder Beschichtungen auf einem Substrat, gekennzeichnet durch die Schritte

- A) Bereitstellen eines Substrats,
- B) Aufbringen der Tinten-Formulierung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 mittels
5 Drucken, insbesondere mittels Tintenstrahldrucken, auf mindestens eine Oberfläche des Substrats,
- C) Wärmebehandlung des bedruckten Substrats.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei mindestens einer Temperatur in einem Temperaturbereich 40 °C bis 180 °C durchgeführt wird.

- 10 13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 1 Stunde durchgeführt wird.

14. Elektrisch leitfähige Struktur und/oder Beschichtung auf einem Substrat, erhältlich aus einer Tinten-Formulierung gemäß einer der Ansprüche 1 bis 9, insbesondere mittels eines Druckverfahrens.

- 15 15. Verwendung einer Tinten-Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Tinte für Tintenstrahldrucker und/oder zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Strukturen und/oder elektrisch leitfähiger Beschichtungen.