

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **235481**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406130**

(22) Data zgłoszenia: **19.11.2013**

(51) Int. Cl.

C09D 5/24 (2006.01)

C09D 179/02 (2006.01)

C09K 3/16 (2006.01)

(54) **Sposób nadawania właściwości elektroprzewodzących i antystatycznych foliom
i płaskim wyrobom z tworzyw sztucznych, szkła i papierom oraz wytwarzania warstw
elektroprzewodzących na powierzchni metali, przy użyciu polianiliny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.05.2015 BUP 11/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

24.08.2020 WUP 12/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ZBIGNIEW STEMPIEŃ, Łódź, PL

TOMASZ RYBICKI, Łódź, PL

EDWARD RYBICKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 235481 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nadawania właściwości elektroprzewodzących i antystatycznych foliom z tworzyw sztucznych, foliom z tworzyw sztucznych pokrytym tlenkiem indowu-cynowym (ITO) lub srebrem, płaskim wyrobom z tworzyw sztucznych, szkłu, szkłu pokrytemu ITO, papierom oraz wytwarzania warstw elektroprzewodzących na powierzchni metali, przy użyciu polianiliny (PANI), z wykorzystaniem techniki druku cyfrowego.

W opisie patentowym nr US 6,569,706 B2 ujawniono metodę wytwarzania organicznych diod emitujących światło (OLED), zgodnie z którą na powierzchnię wyświetlacza nanosi się warstwę polimeru elektroprzewodzącego, jak PANI, poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) (PEDOT) lub warstwę PANI/PEDOT. Warstwę polimeru elektroprzewodzącego nakłada się selektywnie w taki sposób, aby polimer elektroprzewodzący był z dala od obszarów, gdzie jego obecność jest niepożądana dla wytwarzanej struktury lub byłby trudny do usunięcia za pomocą zwykłych technik. Inne warstwy polimeru mogą być nakładane równomiernie na powierzchnię wyświetlacza za pomocą powlekania wirowego (spin-coating) lub innych metod: druku filmowego, cyfrowego, elektrostatycznego, transferowego.

Z opisu patentowego nr US 7,371,336 B2 znany jest sposób wytwarzania dyspersji wodnych cząstek PANI oraz PEDOT w obecności rozpuszczalnego w wodzie polimeru kwasowego – kwasu poli(styrenosulfonowego) (PSSA), otrzymanych w wyniku utleniającej polimeryzacji odpowiednich monomerów za pomocą wodnego roztworu utleniacza w postaci nadsiarczuanu amonowego, w obecności wodnej dyspersji kwasu perfluoroetylenosulfonowego (Nafion®). Ujawniono, iż ww dyspersje mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania warstw przewodzących, między innymi, w urządzeniach elektrycznych.

W opisie patentowym nr US 7,785,496 B1 ujawniono sposób tworzenia koloidalnych atramentów elektrochromowych, zawierających przewodzące polimerowe nanokompozyty, które stanowi polimer przewodzący polimeryzowany w matrycy nanocząstek krzemionki (PANI-krzemionka, PEDOT-krzemionka). Atramenty takie stanowią dyspersję koloidalnych nanokompozytów w polarnym rozpuszczalniku organicznym i mogą być stosowane w procesie druku cyfrowego na różnych substratach za pomocą komercyjnych biurowych drukarek cyfrowych.

W opisie patentowym nr US 8,338,512 B2 ujawniono sposób wytwarzania wodnych dyspersji elektroprzewodzących polimerów organicznych, jak PANI, politiofen (PEDT) czy PEDOT, w obecności kwasu poli(2-akrylamido-2-metylo-1-propanosulfonowego) (PAAMPSA) czy kwasu poli(styrenosulfonowego) (PSSA). Filmy wytwarzane z tych dyspersji mogą służyć jako warstwy buforowe w organicznych urządzeniach elektrycznych, jak organiczne diody emitujące światło (OLED) czy elektrody w cienkowarstwowych tranzystorach polowych (OFET).

Z czasopisma *Langmuir* 2007,23, 8569–8574 jest znana metoda otrzymywania nanodyspersji PANI domieszkowanej kwasem dodecylobenzenosulfonowym, w obecności nadsiarczuanu amonowego jako czynnika utleniającego. W artykule tym wykazano możliwość druku cyfrowego za pomocą syntezowanych wodnych dyspersji nanocząstek polianiliny.

W publikacji zamieszczonej w materiałach 14th International Meeting on Chemical Sensors (DOI 10.5162/IMCS2012/P1.8.3) opisano sposób otrzymywania wodnej dyspersji nanocząstek PANI w drodze typowej polimeryzacji za pomocą nadsiarczuanu amonowego w obecności organicznych kwasów sulfonowych. W publikacji tej stwierdza się, że wodną dyspersję nanocząstek polianiliny stosuje się jako atrament do druku cyfrowego sensora wilgotności na folii poliestrowej (PET), za pomocą drukarki atramentowej HP oraz że atramenty polianiliny mogą być wykorzystane również do wytwarzania innych urządzeń elektronicznych.

W doniesieniach prezentowanych na konferencjach międzynarodowych: Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Kyoto, Japan, July 4–9, 2010, 43 IUPAC World Polymer Congress: Polymer Science In the Service of Society, Glasgow, UK, July 11–16, 2010 przedstawiono możliwości drukowania cyfrowego na różnych podłożach, jak szkło, filmy polimerowe oraz tkaniny wykonane z włókien syntetycznych za pomocą atramentów uzyskanych w wyniku syntezy polimerów przewodzących w obecności kwasu dodecylobenzenosulfonowego oraz możliwość tworzenia dyspersji.

Dotychczasowe sposoby nadawania właściwości elektroprzewodzących foliom z tworzyw sztucznych, szkłu, papierom, oraz wyrobom włókienniczym przy użyciu dyspersji nanocząstek PANI polegają na wytwarzaniu nanodyspersji cząstek PANI, samych, bądź z udziałem odpowiednich związków domieszkujących, a następnie ich aplikacji za pomocą druku cyfrowego na foliach, wykonanych z tworzyw sztucznych, bądź płaskich wyrobach włókienniczych.

Mimo istniejących już rozwiązań dotyczących nadawania właściwości elektroprzewodzących foliom z tworzyw sztucznych, szkła oraz wyrobom włókienniczym przy użyciu dyspersji nanocząstek PANI, istnieje ciągle potrzeba znajdowania jeszcze bardziej skutecznych i przede wszystkim wielkopowierzchniowych sposobów nadawania właściwości elektroprzewodzących tym wyrobom, wykorzystujących nanocząstki PANI, zapewniających równomierność nanoszenia PANI i jej silną adhezję do powlekanych powierzchni.

Sposób nadawania właściwości elektroprzewodzących i antystatycznych foliom z tworzyw sztucznych, foliom z tworzyw sztucznych pokrytym tlenkiem indowo-cynowym lub srebrem, płaskim wyrobom z tworzyw sztucznych, szkła, szkła pokrytemu tlenkiem indowo-cynowym i papierom oraz wytwarzania warstw elektroprzewodzących na powierzchni metali, polegający na aplikacji na tych wyrobach wodnej dyspersji nanocząstek polianiliny otrzymanej w drodze utlenienia aniliny lub chlorowodorku aniliny za pomocą środka utleniającego w postaci nadsiarczanu amonowego, nadsiarczanu sodowego lub nadsiarczanu potasowego, ewentualnie zawierającej dodatek substancji domieszkujących, przy użyciu druku cyfrowego, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że wodną dyspersję nanocząstek polianiliny wytwarza się bezpośrednio na powierzchni powlekanych wyrobów, z roztworu aniliny lub chlorowodorku aniliny w wodzie destylowanej, o stężeniu co najwyżej 1,2 M, ewentualnie zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz substancje domieszkujące, jak kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, nanoszonego na powierzchnię wyrobu w drodze natryskania lub nadrukowania, oraz z roztworu środka utleniającego w wodzie destylowanej, o stężeniu 0,05–2,4 M, zawierającego ewentualnie także alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, nanoszonego na powierzchnię wyrobu w drodze natryskiwania lub nadrukowania w takiej ilości, aby stosunek molowy tego środka do aniliny bądź chlorowodorku aniliny był równy od 1:1 do 2:1, w temperaturze pokojowej i po naniesieniu obu roztworów wodnych wyrób suszy się w temperaturze pokojowej. Stosuje się technikę druku cyfrowego typu druk cyfrowy ciągły lub druk cyfrowy „kropla na żądanie” (ang. Drop on Demand). Na wyrób nanosi się w pierwszej kolejności, w drodze natryskiwania lub druku cyfrowego, wodny roztwór środka utleniającego i następnie zadrukowuje się go wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny zawierającym alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz ewentualnie kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe rzędu 40 mN/m, gęstość nie większą niż 0,9855 g/dm³. Wyrób nadrukowuje się, w dowolnej kolejności, wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny zawierającym nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz ewentualnie kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe rzędu 35 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³ oraz wodnym roztworem środka utleniającego zawierającym nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe co najmniej 35 mN/m, gęstość nie większą niż 0,9855 g/dm³. Wyrób natryskuje się, w dowolnej kolejności, wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny, zawierającym nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz ewentualnie kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,008 Pa·s, napięcie powierzchniowe co najmniej 35 mN/m i gęstość nie większą niż 1,12 g/dm³ oraz wodnym roztworem środka utleniającego, zawierającym alkohol izopropylowy, glikol etylenowy oraz niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,008 Pa·s, napięcie powierzchniowe co najmniej 35 mN/m, gęstość nie większą niż 1,12 g/dm³. Wyrób najpierw nadrukowuje się w pierwszej kolejności wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny, a następnie wodnym roztworem środka utleniającego.

Nanocząstki polianiliny wytworzone sposobem według wynalazku i aplikowane na płaskich wyrobach z tworzyw sztucznych, szkła, metalach oraz papierach powodują małą rezystancję powierzchniową podłoża już przy zastosowaniu ich w bardzo niskich stężeniach. Podłoża wykończone sposobem według wynalazku, dzięki obecności na ich powierzchni nanocząstek polianiliny charakteryzują się właściwościami przewodnictwa elektrycznego, które są rezultatem reakcji polimeryzacji *in-situ* nanocząstek polianiliny na powierzchni powlekanego podłoża. Podłoża wykończone sposobem według wynalazku, stanowiące elastyczne wyroby przewodzące prąd elektryczny, w zależności od stężenia użytych komponentów – częściowo przepuszczające światło komponenty, mogą znaleźć zastosowanie w elektronice do wytwarzania sensorów oparów, gazów i wilgoci, wielkopowierzchniowych ogniw fotowoltaicznych,

siłowników elektromechanicznych, czujników ruchu na przykład w zastosowaniach medycznych, ogrzewaczy opornościowych, opakowań i tworzyw antystatycznych, urządzeń emitujących światło (OLED), urządzeń elektrochromowych, biosensorów, urządzeń elektroluminescencyjnych.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Do wykończenia elektroprzewodzącego przeznaczono 0,1 m² folii z poliestru (PET), o masie powierzchniowej 145 g/m² i grubości 0,1 mm oraz folię polietylenową (PE) o masie powierzchniowej 111 g/m² i grubości 0,08 mm. Najpierw przygotowano 100 cm³ roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,2 M chlorowodoru aniliny w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Następnie przygotowano 100 cm³ roztworu nadsiarczuanu amonowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,25 M nadsiarczuanu amonowego w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami drukowano w dowolnej kolejności folię PET oraz folię PE metodą „mokro na mokro” używając do tego celu drukarki cyfrowej o pojedynczej głowicy firmy Xaar, stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”. Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczuanu amonowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania obu rodzajów folii, był równy 1:1,25. Proces drukowania wykonywano w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu procesu drukowania folie poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia folie, o barwie jasnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej za pomocą tzw. metody czteropunktowej, opisanej w czasopiśmie The Bell System Technical Journal w 1958 r. Zgodnie z tą metodą zastosowano cztery elektrody ułożone w linii prostej w jednakowej odległości. Prąd elektryczny I ze źródła prądowego, płynął pomiędzy dwoma zewnętrznymi elektrodami przez badane podłoże, wywołując spadek napięcia U pomiędzy dwoma wewnętrznymi elektrodami. Na podstawie pomiaru napięcia U oraz prądu I , rezystencję powierzchniową obliczono z zależności:

$$R_p = \frac{\pi U}{\ln 2 I}$$

W badaniach zastosowano kołowe elektrody o średnicy 2 mm. Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 7 mm, a siła nacisku elektrody do powierzchni próbki 1 N. Jako źródło prądowe zastosowano przyrząd Agilent 34410A, napięcie mierzono przyrządem PICOTEST M3500A.

Rezystancja powierzchniowa folii PET po obróbce wynosiła 5,348 kΩ/sq ± 0,548, natomiast folii PE 6,542 kΩ/sq ± 0,625. Pomiary wykonywano w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład II

Do wykończenia elektroprzewodzącego przeznaczono 0,1 m² folii PET, o masie powierzchniowej 145 g/m² i grubości 0,1 mm. Przygotowano 100 cm³ roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 1 M chlorowodoru aniliny w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Następnie przygotowano 100 cm³ roztworu nadsiarczuanu amonowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 1,25 M nadsiarczuanu w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy Xaar. Proces drukowania wykonano stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, w temperaturze pokojowej aplikując najpierw na folię roztwór nadsiarczuanu amonowego, a następnie roztwór chlorowodoru aniliny („mokro na mokro”). Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczuanu amonowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania folii, był równy 1:1,25. Po zakończeniu procesu drukowania folię poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej. Następnego dnia folię, o barwie ciemnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej postępując jak w przykładzie I.

Rezystancja powierzchniowa folii po obróbce była równa 0,306 kΩ/sq. ± 0,006, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład III

Do wykończenia elektroprowadzącego przeznaczono 0,1 m² folii PET, o masie powierzchniowej 145 g/m² i grubości 0,1 mm. Folię poddawano obróbce wstępnej za pomocą 50% roztworu wodnego Appretanu N 9211, anionowej żywicy akrylowej, firmy Clariant, zapewniając hydrofilowość i silny ładunek elektroujemny na powierzchni folii, natryskując dwukrotnie i równomiernie roztwór na powierzchnię folii za pomocą pistoletu natryskowego. Tak przygotowaną folię poddano suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie przygotowano 100 cm³ roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,6 M chlorowodoru w 1 dm³. Lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,001 Pa·s, napięcie powierzchniowe 70 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowano również 100 cm³ roztworu nadsiarczany sodowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,78 M nadsiarczany w 1 dm³. Lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,001 Pa·s, napięcie powierzchniowe 68 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy Xaar. Proces drukowania wykonano w temperaturze pokojowej stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, aplikując najpierw na powierzchnię folii wykończonej wstępnie za pomocą roztworu wodnego Appretanu N 9211 roztwór wodny chlorowodoru aniliny, a następnie nadsiarczany sodowego („mokro na mokro”). Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczany sodowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania folii, był równy 1:1,3. Po zakończeniu procesu drukowania folię poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia folię, o barwie ciemnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej postępując jak w przykładzie I.

Rezystancja powierzchniowa folii po obróbce była równa 0,403 kΩ/sq. ± 0,018, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład IV

Do obróbki przeznaczono 0,1 m² folii PET pokrytej tlenkiem indowo-cynowym (ITO), o masie powierzchniowej 150 g/m², grubości 0,1 mm i rezystancji powierzchniowej warstwy ITO 80 Ω/sq, oraz 0,15 m² płytki szklanej pokrytej ITO, o masie powierzchniowej 2700 g/m², grubości 1,1 mm i rezystancji powierzchniowej warstwy ITO 80 Ω/sq. Przygotowano 100 cm³ roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,8 M chlorowodoru w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowano również 100 cm³ roztworu nadsiarczany amonowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 1,12 M nadsiarczany w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy Xaar. Proces drukowania wykonywano w temperaturze pokojowej, stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, aplikując najpierw na folię i szkło roztwór nadsiarczany amonowego, a następnie roztwór chlorowodoru aniliny („mokro na mokro”). Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczany amonowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania folii i szkła, był równy 1:1,4. Po zakończeniu procesu drukowania folię lub szkło poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia podłoża z warstwą nadruku o barwie ciemnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej postępując jak w przykładzie I. Rezystancja powierzchniowa folii po obróbce była równa 0,229 kΩ/sq. ± 0,005, natomiast podłoża szklanego 0,235 kΩ/sq. ± 0,006. Pomiary przeprowadzono w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład V

Do wykończenia elektroprowadzącego przeznaczono 0,1 m² folii PET, o masie powierzchniowej 145 g/m² i grubości 0,1 mm. Powierzchnię foli pokryto równomiernie, w drodze druku cyfrowego warstwą srebra, stosując handlową dyspersję nanocząstek srebra o zawartości srebra 40% wagowych, firmy UT Dots USA. Następnie folię z naniesioną cienką warstwą srebra wygrzewano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 140°C przez 1 godzinę, zapewniając jej przewodnictwo elektryczne. Następnie przygotowano 100 cm³ roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,6 M chlorowodoru aniliny w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowano także 100 cm³ roztworu nadsiarczany amonowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,84 M nadsiarczany w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek

powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy Xaar. Proces drukowania wykonano w temperaturze pokojowej stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, aplikując najpierw na folię z naniesioną warstwą srebra roztwór nadsiarczuanu amonowego, a następnie roztwór chlorowodorku aniliny („mokro na mokro”). Stosunek molowy chlorowodorku aniliny do nadsiarczuanu amonowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania folii, był równy 1:1,40. Po zakończeniu procesu drukowania folię poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia folię, o barwie ciemnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej postępując jak w przykładzie I.

Rezystancja powierzchniowa folii po obróbce była równa 0,423 kΩ/sq. ± 0,014, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

P r z y k ł a d VI

Do obróbki przeznaczono 0,2 m² przezroczystej płytki, wykonanej z polistyrenu, o masie powierzchniowej 1040 g/m² i grubości 1,0 mm. Przygotowano 100 cm³ roztworu aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,2 M aniliny w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowano również 100 cm³ roztworu nadsiarczuanu potasowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,3 M nadsiarczuanu w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy Xaar. Proces drukowania wykonywano w temperaturze pokojowej, stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, aplikując najpierw na płytkę polistyrenową roztwór nadsiarczuanu potasowego, a następnie roztwór chlorowodorku aniliny („mokro na mokro”). Stosunek molowy aniliny do nadsiarczuanu potasowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania folii, był równy 1:1,5. Po zakończeniu procesu drukowania płytkę polistyrenową poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia wydruk na powierzchni płytki, o barwie jasnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej metodą van der Pauwa. Zgodnie z tą metodą zastosowano cztery elektrody ułożone w narożnikach kwadratu. Prąd elektryczny I_1 ze źródła prądowego płynął pomiędzy dwoma elektrodami ułożonymi wzdłuż jednego boku kwadratu przez badane podłoże, wywołując spadek napięcia U_1 pomiędzy dwoma elektrodami ułożonymi wzdłuż przeciwnego boku. Po obróceniu układu elektrod o 90 stopni w ten sam sposób wyznaczono prąd I_2 i napięcie U_2 . Na podstawie pomiarów prądów i napięć, rezystancję powierzchniową R_p wyznaczono poprzez numeryczne rozwiązanie równania:

$$\exp\left(-\pi \frac{U_1}{I_1 R_p}\right) + \exp\left(-\pi \frac{U_2}{I_2 R_p}\right) - 1 = 0$$

W badaniach zastosowano kołowe elektrody o średnicy 2 mm. Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 25 mm, a siła nacisku elektrody do powierzchni próbki 0,25 N. Jako źródło prądowe zastosowano przyrząd Agilent 34410A, napięcie mierzono przyrządem PICOTEST M3500A.

Rezystancja powierzchniowa płytki po obróbce była równa 2,898 kΩ/sq. ± 0,507, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

P r z y k ł a d VII

Do obróbki przeznaczono 0,2 m² przezroczystej płytki, wykonanej z polimetakrylanu metylu (PLEXI), o masie powierzchniowej 4760 g/m² i grubości 4 mm. Przygotowano 100 cm³ roztworu chlorowodorku aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,5 M chlorowodorku w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³. Następnie przygotowano 100 cm³ roztworu nadsiarczuanu sodowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 0,8 M nadsiarczuanu w 1 dm³, zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe 40 mN/m, i gęstość 0,9855 g/dm³. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki dru-

karki cyfrowej z dwoma głowicami firmy Xaar. Proces drukowania wykonywano w temperaturze pokojowej, stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, aplikując najpierw na płytkę roztwór nadsiarczanu sodowego, a następnie roztwór chlorowodoru aniliny („mokro na mokro”). Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczanu sodowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania płytki, był równy 1:1,6. Po zakończeniu procesu drukowania płytkę PLEXI poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia wydruk na powierzchni płytki, o barwie ciemnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej metodą van der Pauwa jak w przykładzie VI.

Rezystancja powierzchniowa płytki po obróbce była równa $0,547 \text{ k}\Omega/\text{sq.} \pm 0,015$, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład VIII

Do obróbki przeznaczono $0,2 \text{ m}^2$ przezroczystej płytki szklanej, o masie powierzchniowej 7500 g/m^2 i grubości 3 mm. Przygotowano 100 cm^3 roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 1,0 M chlorowodoru w 1 dm^3 , zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa $0,005 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, napięcie powierzchniowe 40 mN/m , gęstość $0,9855 \text{ g/dm}^3$. Następnie przygotowano 100 cm^3 roztworu nadsiarczanu sodowego w wodzie podwójnie destylowanej, zawierającego 1,6 M nadsiarczanu w 1 dm^3 , zawierającego nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach dobranych tak, że lepkość sporządzonego roztworu była równa $0,005 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, napięcie powierzchniowe 40 mN/m , gęstość $0,9855 \text{ g/dm}^3$. Przygotowanymi roztworami napełniono pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy REA Jet. Proces drukowania wykonywano w temperaturze pokojowej, stosując druk cyfrowy „kropla na żądanie”, aplikując najpierw na płytkę szklaną roztwór nadsiarczanu sodowego, a następnie roztwór chlorowodoru aniliny („mokro na mokro”). Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczanu sodowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania płytki, był równy 1:1,6. Po zakończeniu procesu drukowania płytkę szklaną poddano leżakowaniu i suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnego dnia wydruk na powierzchni płytki, o barwie ciemnozielonej, poddano ocenie rezystancji powierzchniowej metodą van der Pauwa jak w przykładzie VI.

Rezystancja powierzchniowa płytki po obróbce była równa $0,221 \text{ k}\Omega/\text{sq.} \pm 0,001$, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład IX

Do obróbki przeznaczono $0,15 \text{ m}^2$ folii poliimidowej (KAPTON HN), o masie powierzchniowej 178 g/m^2 i grubości 0,125 mm. Za pomocą drukarki zawierającej dwie głowice firmy ReaJet (Niemcy), wykonane w technologii valve-jet, folię zadrukowano w ten sposób, że jedna struga natryskiwała folię roztworem wodnym chlorowodoru aniliny, zaś druga dysza wodnym roztworem nadsiarczanu sodowego lub w odwrotnej kolejności. Zastosowano 100 cm^3 roztworu nadsiarczanu sodowego w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,66 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa $0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość $1,112 \text{ g/dm}^3$, 100 cm^3 roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,6 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, a także substancję domieszkującą w postaci kwasu octowego (roztwór wodny o stężeniu 1M), w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa $0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość $1,112 \text{ g/dm}^3$ oraz 100 cm^3 roztworu chlorowodoru aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,6 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, a także substancję domieszkującą w postaci kwasu dodecylobenzenosulfonowego (roztwór wodny o stężeniu 0,1M) w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa $0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość $1,112 \text{ g/dm}^3$. Stosunek molowy chlorowodoru aniliny do nadsiarczanu sodowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania folii, był równy 1:1,1. Druk cyfrowy wykonano w temperaturze pokojowej przy wydatku obydwu strug roztworów $0,1 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$. Następnego dnia po wysuszeniu w temperaturze pokojowej transparentną folię o barwie ciemnozielonej poddano ocenie rezystancji powierzchniowej jak w przykładzie I.

Rezystancja powierzchniowa folii była równa $0,3565 \text{ k}\Omega/\text{sq.} \pm 0,014$ dla kwasu octowego jako substancji domieszkującej oraz $0,7382 \text{ k}\Omega/\text{sq.} \pm 0,096$ dla kwasu dodecylobenzenosulfonowego jako substancji domieszkującej, w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład X

Do obróbki przeznaczono 0,15 m² papieru pergaminowego, o masie powierzchniowej 120 g/m² i grubości 0,1 mm, cechujący się dodatkowo neutralnym pH. Za pomocą drukarki zawierającej dwie głowice firmy ReaJet (Niemcy), wykonane w technologii valve-jet, papier zadrukowano w ten sposób, że jedna struga natryskiwała papier roztworem wodnym chlorowodorku aniliny, zaś druga dysza wodnym roztworem nadsiarczanu sodowego lub w odwrotnej kolejności. Stosowano 100 cm³ roztworu nadsiarczanu sodowego w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,66 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,008 Pa·s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość 1,112 g/dm³, 100 cm³ roztworu chlorowodorku aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,6 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, a także substancję domieszkującą, jak kwas octowy (roztwór wodny o stężeniu 1M), w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,008 Pa s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość 1,112 g/dm³ oraz 100 cm³ roztworu chlorowodorku aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,6 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, a także substancję domieszkującą w postaci kwasu dodecylobenzenosulfonowego (roztwór wodny o stężeniu 0,1M), w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,008 Pa·s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość 1,112 g/dm³. Stosunek molowy chlorowodorku aniliny do nadsiarczanu sodowego zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania papieru był równy 1:1,1. Druk cyfrowy wykonano w temperaturze pokojowej przy wydatku obydwu strug roztworów 0,1 dm³/godzinę. Następnego dnia po wysuszeniu w temperaturze pokojowej papier o barwie ciemnozielonej poddawano ocenie rezystancji powierzchniowej jak w przykładzie I.

Rezystancja powierzchniowa wytworzonej warstwy była równa 8,905 kΩ/sq. ± 0,525 w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Przykład XI

Do obróbki przeznaczono 0,4 m² płytki szklanej, o masie powierzchniowej 2500 g/m² i grubości 1 mm. Na czterech różnych płytkach szklanych naniesiono metaliczne warstwy srebra (Ag), złota (Au), platyny (Pt), palladu (Pd) o wymiarach 3x3 cm za pomocą napylarki próżniowej Classic 250 firmy Pfeiffer Vacuum. Grubość naniesionych warstw wynosiła około 300 nm. W procesie nanoszenia warstw stosowano metale o dużej czystości: Ag – 99,99%, Au – 99,99%, Pt – 99,99%, Pd – 99,95%. W dalszej kolejności tak przygotowane podłoża metaliczne (Ag, Au, Pt, Pd), zadrukowywano za pomocą drukarki cyfrowej zawierającej dwie głowice firmy ReaJet (Niemcy), wykonane w technologii valve-jet w ten sposób, że jedna struga natryskiwała podłoże metaliczne roztworem wodnym chlorowodorku aniliny, zaś druga dysza wodnym roztworem nadsiarczanu sodowego lub w odwrotnej kolejności. Stosowano 100 cm³ roztworu nadsiarczanu sodowego w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,66 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,008 Pa s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość 1,112 g/dm³, 100 cm³ roztworu chlorowodorku aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,6 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, a także substancję domieszkującą w postaci kwasu octowego (roztwór wodny o stężeniu 1M) lub kwasu dodecylobenzenosulfonowego (roztwór wodny o stężeniu 0,1M), w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,008 Pa s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość 1,112 g/dm³ oraz 100 cm³ roztworu chlorowodorku aniliny w wodzie podwójnie destylowanej, o stężeniu 0,6 M, zawierającego alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny a także substancję domieszkującą w postaci kwasu dodecylobenzenosulfonowego (roztwór wodny o stężeniu 0,1M), w ilościach tak dobranych, że lepkość sporządzonego roztworu była równa 0,008 Pa s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m i gęstość 1,112 g/dm³. Stosunek molowy chlorowodorku aniliny do nadsiarczanu sodowego, zawartych w roztworach wprowadzonych w procesie drukowania płytek był równy 1:1,1. Druk cyfrowy wykonano w temperaturze pokojowej przy wydatku obydwu strug roztworów 0,1 dm³/godzinę. Następnego dnia po wysuszeniu w temperaturze pokojowej podłoża metaliczne o barwie ciemnozielonej poddano ocenie rezystancji powierzchniowej jak w przykładzie VI.

Rezystancja powierzchniowa wytworzonych warstw PANI była równa 0,438 kΩ/sq. ± 0,016 dla podłoża wykonanego ze srebra, 0,456 kΩ/sq. ± 0,018 dla podłoża wykonanego ze złota, 0,427 kΩ/sq. ± 0,015 dla podłoża wykonanego z platyny i 0,417 kΩ/sq. ± 0,014 dla podłoża wykonanego z palladu. Pomiary przeprowadzono w warunkach wilgotności względnej powietrza 60%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nadawania właściwości elektroprowadzących i antystatycznych foliom z tworzyw sztucznych, foliom z tworzyw sztucznych pokrytym tlenkiem indow-cynowym lub srebrem, płaskim wyrobom z tworzyw sztucznych, szkła, szkła pokrytemu tlenkiem indow-cynowym i papierom oraz wytwarzania warstw elektroprowadzących na powierzchni metali, polegający na aplikacji na tych wyrobach wodnej dyspersji nanocząstek polianiliny otrzymanej w drodze utlenienia aniliny lub chlorowodorku aniliny za pomocą środka utleniającego w postaci nadsiarczuanu amonowego, nadsiarczuanu sodowego lub nadsiarczuanu potasowego, ewentualnie zawierającej dodatek substancji domieszkujących, przy użyciu druku cyfrowego, **znamienny tym**, że wodną dyspersję nanocząstek polianiliny wytwarza się bezpośrednio na powierzchni włókien wyrobów tekstylnych, z roztworu aniliny lub chlorowodorku aniliny w wodzie destylowanej, o stężeniu co najwyżej 1,2 M, ewentualnie zawierającego także alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz substancje domieszkujące, jak kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, nanoszonego na powierzchnię wyrobu w drodze natryskania lub nadrukowania, oraz z roztworu środka utleniającego w wodzie destylowanej, o stężeniu 0,05–2,4 M, zawierającego ewentualnie także alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, nanoszonego na powierzchnię wyrobu w drodze natryskiwania lub nadrukowania, w takiej ilości aby stosunek molowy tego środka do aniliny bądź chlorowodorku aniliny był równy od 1:1 do 2:1, w temperaturze pokojowej i po naniesieniu obu roztworów wodnych wyrób suszy się w temperaturze pokojowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na wyrób nanosi się wpierw, w drodze natryskania czy drukowania, wodny roztwór środka utleniającego, a następnie zadrukowuje się go wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny zawierającym także alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe rzędu 40 mN/m, gęstość nie większą niż 0,9855 g/dm³.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyrób nadrukowuje się, w dowolnej kolejności, wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny zawierającym także alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz ewentualnie kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe rzędu 35 mN/m, gęstość 0,9855 g/dm³ oraz wodnym roztworem środka utleniającego zawierającym nadto alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,005 Pa·s, napięcie powierzchniowe co najmniej 35 mN/m, gęstość nie większą niż 0,9855 g/dm³.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyrób natryskuje się, w dowolnej kolejności, wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny zawierającym także alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz ewentualnie kwas octowy lub kwas dodecylobenzenosulfonowy, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,008 Pa s, napięcie powierzchniowe co najmniej 35 mN/m i gęstość nie większą niż 1,12 g/dm³ oraz wodnym roztworem środka utleniającego, zawierającym alkohol izopropylowy, glikol etylenowy oraz niejonowy związek powierzchniowo czynny, w ilościach tak dobranych, aby zapewnić lepkość roztworu nie większą niż 0,008 Pa s, napięcie powierzchniowe co najmniej 35 mN/m, gęstość nie większą niż 1,112 g/dm³.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyrób najpierw nadrukowuje się wpierw wodnym roztworem aniliny bądź chlorowodorku aniliny, a następnie wodnym roztworem środka utleniającego.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się technikę druku cyfrowego typu druk cyfrowy ciągły lub druk cyfrowy „kropla na żądanie”.