

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237572**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422045**

(22) Data zgłoszenia: **28.06.2017**

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2014.01)

C09D 5/24 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania pasty do druku powłok przewodzących prąd elektryczny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2019 BUP 01/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.05.2021 WUP 09/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

SŁAWOMIR BONCEL, Knurów, PL

RAFAŁ JĘDRYSIAK, Gliwice, PL

ARTUR HERMANN, Rybnik, PL

ANNA KOLANOWSKA, Ruda Śląska, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda

PL 237572 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pasty do druku powłok przewodzących prąd elektryczny.

Cel wynalazku

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania pasty do druku dającej po wyschnięciu powłoki przewodzące prąd elektryczny. Powłoki te mogą znaleźć zastosowanie w tzw. *tekstronice* i dziedzinach pokrewnych wykorzystujących elektronikę drukowaną.

Tekstronika jako technologia realizuje synergię wyrobów włókienniczych, elektroniki i informatyki. Na różny sposób implementowane elementy przewodzące (kable, powłoki, filmy, etc.) produktów tektonicznych (znanych również jako tekstylia typu 'smart') stanowią ich podstawowy komponent. Szczególnie powłoki przewodzące wymagają dogodnej technologii nanoszenia/integracji z tekstyliami oraz powtarzalnej charakterystyki elektrycznej i mechanicznej. Uzyskanie takich produktów nie jest jednak łatwe z uwagi na konieczność równomiernego i stabilnego wprowadzenia przewodzącego składnika do nieprzewodzącej matrycy/bazy; np. do dnia dzisiejszego nie udało się uzyskać powłok, które miałyby opór elektryczny porównywalny z typowymi przewodnikami metalicznymi (Cu, Al, Ag, etc.). Poza tym przewodniki metaliczne mają szereg wad, od których w dużej mierze są wolne powłoki przewodzące – te ostatnie mają niewielką gęstość, wysoką elastyczność, odporność na warunki atmosferyczne oraz istnieje możliwość ich trwałej i 'dostrajalnej' kompatybilizacji fizykochemicznej z powierzchnią tekstyliów.

Możliwość zastosowań układów tektonicznych (tzw. e-tekstyliów) obejmuje następujące dziedziny życia:

- 1) bezpieczeństwo osobiste (czujniki zanieczyszczeń, czujniki promieniowania, grzejne/chłodzące elementy, czujniki temperatury (C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, L. Forro, *Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. Appl. Phys. A* **1999**, 69, 283).
- 2) medycyna (kontrola temperatury, czujniki oddechu, analizatory pracy serca (Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, E. V. Barrera, *Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. Sci. Rep.* **2011**, 1, 83.)
- 3) inżynieria wojskowa (kamouflaż, kamizelki kuloodporne, żołnierz przyszłości (B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. Science* **2000**, 290, 1331–1334.)
- 4) styl życia, moda i rekreacja/sport np. elektronika zintegrowana z meblami, ubrania interaktywne, naklejki reklamowe, pomiar parametrów pracy organizmu (Eds: Y. Pauleau, P. B. Barna, *Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization and Applications. Springer, Houten (Netherlands)* **1997**).

Stan techniki

W stanie techniki nanorurki węglowe (CNTs) cieszą się dużym zainteresowaniem w inżynierii materiałowej (kompozyty, nośniki, farby, etc.) z uwagi na ich dobre właściwości elektryczne i inne właściwości fizykochemiczne, np. doskonałe przewodnictwo cieplne i obojętność chemiczną. Stąd też prowadzone są coraz intensywniejsze badania nad powłokami elektrycznie przewodzącymi w kierunku zastosowań w inteligentnych tekstyliach, drukowanej elektronice, sensorach, elastycznych wyświetlaczach, etc.

Z opisu patentowego US2008044651 (A1) znany jest atrament przewodzący otrzymany przez zawieszenie CNTs w alkoholu etylowym (96% obj.) z dodatkiem środka dyspergującego. Całość poddano działaniu ultradźwięków przez 25 minut i odwirowano (6500 obr/min, 10 minut). Otrzymany atrament naniesiono na poliestr i po wysuszeniu pokryto warstwą polimeru przewodzącego. Opór powierzchniowy uzyskanego pokrycia wynosił 7500–15000 Ω /kwadrat.

Z literatury T. Kitano, Y. Maeda, T. Akasaka, *Preparation of transparent and conductive thin films of carbon nanotubes using a spreading/coating technique, Carbon* **2009**, 47, 3559–3565 znany jest atrament otrzymany przez zdyspergowanie jednościennych CNTs w izopropanolu, odwirowanie, a następnie zmieszanie stałej pozostałości z wodą destylowaną, izopropanolem, $C_{60}(OH)_n$ i wodorotlenkiem sodu oraz ponowne odwirowanie. Supernatant otrzymany po drugim odwirowaniu wykorzystany został jako atrament. Powierzchniowy opór elektryczny pokrycia mieścił się w zakresie 4300–13000 Ω /kwadrat.

Dodatkowo z literatury (M. in het Panhuis, J. Wu, S.A. Ashraf, G.G. Wallace, Conducting textiles from single-walled carbon carbon nanotubes, *Synth. Met.* **2007**, 157, 358–362) znany jest także przewodzący barwnik otrzymany przez zdyspergowanie jednościenne CNTs w wodnym roztworze PMAS przy użyciu ultradźwięków. Powierzchniowy opór elektryczny uzyskanego pokrycia wyniósł 7800 Ω /kwadrat.

Opór elektryczny powłok uzyskiwanych z użyciem komercyjnie dostępnych past po naniesieniu na materiał (drewno, papier, plastik, korek, tkanina) wynosi od 500 Ω /kwadrat (Bare Conductive's Electric Paint™). Podsumowując, dotychczasowe rozwiązania skutkowały oporem powierzchniowym powyżej 90 Ω /kwadrat. Od tych problemów wolne jest proponowane według wynalazku rozwiązanie.

Istota wynalazku polega na sposobie wytwarzania past do druku powłok przewodzących prąd elektryczny prowadzonym poprzez mieszanie surfaktantu, nanorurek węglowych i wody oraz poddaniu mieszaniny działaniu ultradźwięków i charakteryzuje się tym, że nanorurki węglowe wprowadza się do mieszaniny po rozpuszczeniu surfaktantu w wodzie, następnie oddziałuje się ultradźwiękami w czasie 1 godziny i przy mocy ultradźwięków 480 W, przesącza się mieszaninę pod zmniejszonym ciśnieniem w stosunku do atmosferycznego, po czym odsączone nanorurki węglowe równomiernie i równowagowo pokryte surfaktantem przemywa się wodą destylowaną, a następnie suszy w temperaturze 85–90°C.

Jako surfaktant stosuje się dodecylobenzenosulfonian sodu. Jako surfaktant stosuje się dodecylobenzenosulfonian sodu. Jako surfaktant stosuje się laurylosiarczan sodu.

Poprzez sposób według wynalazku otrzymuje się grubość powłoki po kondycjonowaniu od 1 μ m do > 5 mm, a powierzchniowy opór elektryczny w zależności od grubości powłoki wynosi => 5 Ω /kwadrat.

Wynalazek przedstawiono w przykładach realizacji.

P r z y k ł a d sposobu przygotowania pasty 1

10 g dodecylobenzenosulfonianu sodowego (SDBS) rozpuszczono w 300 ml wody destylowanej. Do tak przyrządzonego roztworu dodano 1 g MWCNTs (produkt komercyjny Nanocyl NC7000™), a całość poddano działaniu ultradźwięków przez 1 godzinę przy mocy ultradźwięków 480 W. Mieszaninę przesącza pod zmniejszonym ciśnieniem (45 torr) na lejku ze spiekem G2 i przemyto dwoma litrami wody destylowanej w celu odmycia nadmiaru niezaadsorbowanego surfaktantu. Suszono w suszarce elektrycznej temperaturze 85°C przez 2 godziny. Z tak przygotowanych CNTs przygotowano pastę. Do j/w zindywidualizowanych MWCNTs dodano 20 g transparentnej bazy akrylowej SICO SX 150™ oraz 60 ml wody destylowanej. Całość mieszano przez 15 minut na mieszadle mechanicznym przy szybkości 1800 rpm uzyskując pastę gotową do dalszych zastosowań.

P r z y k ł a d sposobu przygotowania pasty 2

10 g laurylosiarczanu sodowego (SDS) rozpuszczono w 300 ml wody destylowanej. Do tak przyrządzonego roztworu dodano 2 g MWCNTs (warunki syntezy: 760°C, 5,5% ferrocen w toluenie, natężenie przepływu argonu 1,8 l/min, dozowanie surowca 2,8 ml/h, rura kwarcowa ϕ = 75 mm, l = 1 m przy morfologii MWCNTs: l = 250 μ m, $d_{zewn.}$ = 50 nm) i poddano działaniu ultradźwięków przez 1 h. Powstałą w ten sposób dyspersję przesącza pod zmniejszonym ciśnieniem (45 torr) na lejku ze spiekem G2 i przemyto dwoma litrami wody destylowanej w celu odmycia nadmiaru niezaadsorbowanego surfaktantu. Suszono w suszarce elektrycznej przez 2 godziny w temperaturze 85°C. Z tak zindywidualizowanych MWCNTs przygotowano pastę, tj. do MWCNTs dodano 25 g transparentnej bazy akrylowej SICO SX 150™ oraz 75 ml wody destylowanej. Całość mieszano przez 15 minut w blenderze kielichowym o mocy 800 W przy maksymalnych obrotach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pasty do druku powłok przewodzących prąd elektryczny prowadzony poprzez mieszanie surfaktantu, nanorurek węglowych i wody oraz poddaniu mieszaniny działaniu ultradźwięków **znamienny tym**, że nanorurki węglowe wprowadza się do mieszaniny po rozpuszczeniu surfaktantu w wodzie, następnie oddziałuje się ultradźwiękami w czasie 1 godziny i przy mocy ultradźwięków 480 W, przesącza się mieszaninę pod

zmniejszonym ciśnieniem w stosunku do atmosferycznego, po czym odsączone nanorurki węglowe, równomiernie i równowagowo pokryte surfaktantem, przemywa się wodą destylowaną a następnie suszy w temperaturze 85–90°C.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako surfaktant stosuje się dodecylobenzenosulfonian sodu.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako surfaktant stosuje się laurylosiarczan sodu.