



سازمان ثبت اسناد و املاک کشور کواهی نامه ثبت اختراع

محل الصاق
هولوگرام

۰۰۸۷۹۹ الف/۸۹

مشخصات مالک:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (۳۰٪) به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
مصطفی جعفری (۳۵٪) به شماره ملی ۲۳۰۰۸۹۸۸۶۱ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
پروین شکرالهی (۱۰٪) به شماره ملی ۰۰۵۱۵۷۴۱۴۴ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
امیر ارشاد لنگرودی (۵٪) به شماره ملی ۲۵۹۴۱۸۵۹۷۳ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
اعظم رحیمی (۲۰٪) به شماره ملی ۱۲۳۹۴۸۳۱۴۷ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع:

پروین شکرالهی به شماره ملی ۰۰۵۱۵۷۴۱۴۴ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
اعظم رحیمی به شماره ملی ۱۲۳۹۴۸۳۱۴۷ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
مصطفی جعفری به شماره ملی ۲۳۰۰۸۹۸۸۶۱ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
امیر ارشاد لنگرودی به شماره ملی ۲۵۹۴۱۸۵۹۷۳ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: تهیه پوشش های نانوکامپوزیتی هیبریدی ضد الکتروسیسته ساکن دارای نانوذرات ITO

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی: محل ثبت:

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۱/۰۹/۱۸ تا ۱۴۱۱/۰۹/۱۸	شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۱۰۹/۱۸ - ۱۳۹۱۵۰۱۴۰۰۰۳۰۷۳۲۹	شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۱۲/۰۲ - ۷۸۷۰۵
اداره کل مالکیت صنعتی رئیس اداره ثبت اختراعات	مهر داد الیاسی	تایخ: ۹۴۲۵۰۵ امضاء:

* تمام کواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات، مراتب شرح مندرج در کواهی نامه می باشد.

۵۵۰۰
بابل

توصیف اختراع

عنوان اختراع: تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی هیبریدی ضد الکتریسیته ساکن دارای نانوذرات ITO

زمینه فنی اختراع:

پوشش با قابلیت خاص، پوششی است که در کنار خواص معمول یک پوشش (زیبایی و حفاظت) کارکردهای دیگری نیز داشته باشد. در بیشتر موارد جنس این پوشش‌ها متنوع از مواد معدنی، آلی، هیبریدی آلی-معدنی، سرمایکی تشکیل شده‌اند، اما عملکردهای ویژه‌ای را بر عهده دارند. دوام و پایداری، قابلیت بازیافت، مصرف آسان و مقرون به صرفه بودن و سازگاری با محیط زیست از این مواردند. پوشش‌ها معمولاً به حالت مایع روی یک سطح اعمال می‌شود و پس از خشک شدن، به صورت فیلم پیوسته و یا سطحی ناپیوسته مشاهده می‌شود. شیشه از مواد پر مصرف روزمره در اکثر مکان‌ها است. فناوری نانو می‌تواند با هوشمند کردن شیشه‌ها جذابیت‌های کاربردی خاصی به آنها بدهد. کنترل ساختار نانویی مواد با افزایش استحکام و توانایی تطابق آنها با تغییرات، باعث بهبود کارکرد آنها می‌شود. مواد نانوکامپوزیتی شامل طیف وسیعی از سیستم‌های تک بعدی، دو بعدی، سه بعدی و مواد بی‌شکل است که در آنها اجزای ناهم‌اند در مقیاس نانومتری به هم آمیخته شده‌اند. یک گروه عمومی از این نانوکامپوزیتها مواد هیبریدی آلی-معدنی شامل اجزای پلیمری آلی و معدنی است. پوشش‌ها و شبکه‌های هیبریدی آلی-معدنی زمینه جدیدی از علوم مواد را ارائه می‌دهد که امکان تهیه موادی نوظهور با دامنه‌ای متنوع از خواص را فراهم می‌سازد. بدیهی‌ترین مزیت هیبریدهای آلی-معدنی این است که خواص غیر مشابه اجزای آلی پلیمری و معدنی بطور دلخواه در یک ماده تلفیق می‌شود. در مواد نانو کامپوزیتی هیبریدی آلی-معدنی یکی از واحدهای ساختاری معدنی یا آلی باید در محدوده اندازه تعریف شده ۱-۱۰۰ نانومتر باشد. اصطلاح مواد هیبرید اغلب وقتی استفاده می‌شود که واحدهای معدنی در جا از پیش‌ماده‌های مولکولی در ماتریس پلیمری آلی مثلاً به کمک واکنش‌های سل-ژل^۱ تشکیل شوند. نکته مهم در مورد مواد یاد شده این است که اجزای سازنده آلی و معدنی را پیش از مخلوط کردن و در هم آمیختن نمی‌توان به طور جداگانه تهیه کرد. به عبارت بهتر در یک پیمانه به صورت همزمان سنتز می‌شوند و سنتزهای متوالی و پشت سر هم دارند. امروزه مواد افزودنی گوناگونی برای ایجاد خواص متنوع از جمله رسانایی الکتریکی پلیمرها در دسترس است. از جمله می‌توان به: نیکل، نقره، فولاد ضد زنگ و نیز کربن در شکل و اندازه‌های مختلف مانند پودر، پولک و الیاف کوتاه و بلند اشاره کرد.

^۱ Sol- Gel

نانو ذرات ایندیم قلع اکسید (ITO) یکی از موادی است که به دلیل چسبندگی خوب ، شفافیت بالا و پایداری شیمیایی مطلوب بر روی انواع زیرلایه ها، رسانایی بالا و بازتاب عالی در محدوده امواج زیر قرمز (IR) و همچنین داشتن سختی خوب، کاربرد های فراوانی را در زمینه های مختلف فراهم ساخته است. می توان از بکارگیری آن در صنعت اپتوالکترونیک، حسگرهای گاز، در ساخت پنجره های الکتروکرومیک، پوشش های ضد بازتابش و ضد الکتریسیته بر روی پنجره ها و ورقه ها اشاره کرد.

مشکلات فنی و بیان اهداف :

در کارهای قبلی، نانوذرات ایندیم قلع اکسید را به صورت افشاندن لایه ای بر روی بستر مورد نظر قرار می گرفت. که یکی از مشکلات این روش نیاز به دمای بالا (بالای ۶۰۰ درجه سانتی گراد) برای ایجاد و تشکیل فیلم مورد نظر بود. این مساله هم باعث افزایش مصرف انرژی می شود و هم اینکه در مواردی که حساسیت دمایی وجود دارد استفاده از آنها را محدود می سازد. از جهتی این پوشش ها انعطاف پذیری بالایی ندارند و امکان وجود حفره و ترک خوردگی در حین کاربرد وجود دارد. بنابراین جهت رفع مشکلات بیان شده، در این اختراع پوشش های هیبریدی آلی-معدنی ساخته شد. در پاره ای از کاربردها که زیبایی سطح نیز مورد توجه است، نیاز به پوشش شفاف حاوی این نانوذرات مد نظر است. در این اختراع برای این قبیل کاربردها، از پیش ماده های آلکوکسید فلزی و فرایند سل-ژل در دمای پایین استفاده شده است که هدف از تهیه آن :

- (۱) تهیه پوشش های هیبریدی آلی-معدنی نانو ساختار دارای خواص مورد نظر
- (۲) افزایش خاصیت ضد الکتریسیته ساکن پوشش ها با بکارگیری نانوذرات ITO
- (۳) ارائه روشی برای تهیه پوشش های هیبریدی در دمای پایین
- (۴) بکارگیری موادی که ضمن داشتن خواص فوق، شفافیت بسیار مطلوب داشته باشند
- (۵) تهیه پوششی که دارای خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوبی بوده و با ایجاد چسبندگی مناسب با زیرلایه مورد نظر (مخصوصا بستر شیشه ای) کارایی لازم را داشته باشد.
- (۶) این پوشش ها با داشتن جزء آلی در سیستم خود واکنش پذیری و انعطاف پذیری بالایی نشان می دهند که می-توانند با امکان وجود ترک و نقص در پوشش، تا میزان قابل توجهی مقابله کنند.

شرح دانش پیشین :

هدایت الکتریکی پلیمرها را می‌توان به کمک پرکننده‌ها در دامنه‌ی گسترده‌ای تغییر داد. برای کم کردن مقاومت الکتریکی می‌توان از پرکننده‌های هادی مثل دوده، گرافیت، پودر و الیاف فلزی، میکا پوشش شده با فلز و مانند آن استفاده کرد. با توجه به U.S. Pat. No. S, ۱۷۶,۹۴۳ این نتیجه بدست آمده است که استفاده از نانوذرات معدنی اکسید فلزی و تشکیل فیلم یکنواخت با اندازه ذرات نانو باعث کاهش مقاومت الکتریکی سطحی می‌شود. یکی از این نانوذرات اکسید فلزی، نانوذرات ITO می‌باشد که به دلیل چسبندگی خوب بر روی انواع بسترها و همچنین مقاومت الکتریکی نسبتاً کم و بازتاب عالی در محدوده امواج IR، از لحاظ شیمیایی خنثی و همچنین داشتن سختی خوب کاربردهای فراوانی را در زمینه‌های مختلف فراهم ساخته است. ITO نیم‌رسانای نوع n است که اتم-های قلع موجود در آن به عنوان دوپه شدن در شبکه In_2O_3 وارد می‌شوند و یک الکترون اضافی برای رسانش فراهم می‌کنند. باید دقت کرد که در این موارد یک درصد وزنی بحرانی وجود دارد که کمتر از آن افزایش هدایت ناچیز است و بعد از آن هدایت به شدت زیاد می‌شود.

ارائه راه حل

در این اختراع پوشش‌های نانوکامپوزیتی هیبریدی بر پایه اپوکسی-سیلیکا و با بکارگیری پیش‌ماده‌های آلکوکسید سیلانی ساخته شدند که خواص مواد آلی و معدنی را بصورت ترکیبی داشته به گونه‌ای که ضعف‌های هر قسمت توسط بخش دیگر جبران می‌شود. این فرایند با روش سل-ژل و تحت شرایط خاص انجام گردید. نانوذرات ITO با روش‌های مشخصی به پوشش هیبریدی اضافه شد تا ضمن کمتر شدن تجمع (Agglomeration) ذرات و رسیدن به شفافیت بالاتر، خاصیت رسانایی با افزایش نسبت سطح به حجم افزایش یابد. پوشش‌های تهیه شده در این اختراع مقاومت الکتریکی پایینی نشان دادند که به عنوان پوشش‌های رسانا و آنتی استاتیک می‌توانند ایفای نقش کنند. جهت ساخت این نوع پوشش‌ها مراحل زیر انجام شد.

مرحله اول:

- ۱- محلول سل که در پوشش از آن استفاده می‌شود از پیش‌ماده‌های آلکوکسی سیلانی Si(OR)_4 در حضور حلال مناسب و در محدوده دمایی 150°C - 60°C تهیه می‌شود و سرعت همزدن باید در محدوده مناسب قرار گیرد.
- ۲- استفاده از کاتالیزور، سرعت واکنش مناسب و فرایند هیدرولیز در شرایط مشخص و معین دستیابی به سل دارای اندازه ذرات ریز را ممکن می‌سازد.

۳- اندازه نانوذرات حاصله زیر ۶۰ نانومتر است و این محلول سل دارای ذرات با اندازه نانو، از شفافیت بالایی برخوردار است و مانع از تفرق نور می گردد.

مرحله دوم:

استفاده از نانو ذرات ایندیم قلع اکسید برای کاهش مقاومت الکتریکی پوشش، که نانوذرات در حلال مورد نظر در مدت زمان ۶۰-۱ دقیقه کاملاً مخلوط می شوند. پخش بهتر ذرات موجب بهبود خواص فوق می شود.

مرحله سوم:

در این مرحله محلول دارای نانوذرات از مرحله دوم در محلول سل ترکیب آلی-معدنی شامل گروه های سیلانی پراکنده و اجازه داده می شود مخلوط فوق در دمای کمتر از ۷۰ درجه سانتیگراد با سرعت همزدن معینی به خوبی مخلوط شود.

مرحله چهارم:

به منظور سخت شدن، افزایش وزن مولکولی، متراکم شدن و تشکیل پوشش هیبریدی پلیمری از عامل پخت آمینی استفاده شد که باید قبل از مرحله ژل شدن، پوشش دهی انجام شود. محصول نهایی بر روی سطح مورد نظر که قبلاً سطح آن با فرایند خاصی اصلاح شده اعمال شد و پس از خشک شدن فیلم تحت آزمون های بررسی خاصیت رسانایی و چسبندگی و نوری قرار گرفت. برای رسیدن به فرمولاسیون بهینه پارامترهای مختلفی از جمله دما، زمان، حلال، کاتالیزور و pH محلول سل و نسبت ترکیب پیش ماده های آلکوکسید سیلانی بررسی شد که برخی فرمولاسیون ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: بررسی پارامترهای مختلف برای رسیدن به فرمولاسیون بهینه

pH سل اولیه (SiO ₂)	نسبت پیش ماده‌های آلکوکسید سیلانی	زمان تیتراسیون کاتالیزور	نسبت عامل پخت آمینی به پیش‌ماده‌ها
< ۴	۱ : ۱	آنی	۱ : ۰/۵
< ۷	۱ : ۲	۴۰ ثانیه	۱ : ۱
۷ >	۲ : ۱	۲۵ دقیقه	۱ : ۲
---	۱ : ۳	۱/۴ ساعت	۱ : ۳
---	۳ : ۱	۳/۷ ساعت	۱ : ۴

روش تهیه نانو کامپوزیت به همراه یک مثال اجرایی :

مرحله اول :

جهت تولید سل اولیه پیش ماده‌های آلکوکسید سیلانی مانند تترا متوکسی اورتوسیلان^۲ (TMOS) و ۳-گلیسیدوکسی پروپیل اورتو سیلیکات^۳ (GPTMS) با نسبت‌های استوکیومتری مشخص در حلال مخلوط کرده، زمان داده می‌شود تا محلول همگن شود. کنترل واکنش هیدرولیز و pH محلول برای رسیدن به یک سل شفاف، همگن و دارای اندازه ذرات بسیار ریز اهمیت ویژه‌ای دارد. دمای فرایند کمتر از ۷۰ در نظر گرفته شد.

مرحله دوم :

برای دیسپرس کردن مناسب نانوذرات در حلال از دستگاه التراسونیک دارای پراب استفاده شد، بدین منظور به مدت کمتر از ۶۰ دقیقه و با قدرت مناسب عمل پخش ذرات انجام شد.

مرحله سوم :

برای داشتن درصدهای متفاوت از نانوذرات درون ماتریس هیبریدی اپوکسی-سیلیکا، نسبت‌های وزنی محاسبه شده نانوذرات به TMOS و GPTMS انتخاب می‌شود. با سرعت مناسب و در دمای ثابت با هم ترکیب می‌شوند.

^۲ Tetramethoxy orthosilicate

^۳ Glycidoxypyltrimethoxysilane

مرحله چهارم :

برای تشکیل پیوندهای عرضی و افزایش وزن مولکولی و تشکیل شبکه پلیمری جهت رسیدن به خواص مطلوب، از یک عامل شبکه ای کننده آمینی به پوشش آلی-معدنی اضافه شد. پوشش بدست آمده بر روی لام شیشه ای روکش شده و در دمای بین ۹۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد زمان داده می شود تا واکنش پخت تکمیل شود. جدول ۳: نسبتهای مولی به کار رفته برای تهیه پوشش نانوکامپوزیتی آنتی استاتیک

Amine /SiO ₂	Solvent / SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	GPTMS/TMOS
۰/۵:۱	۱۰:۱	۲:۱	۲:۱

خلاصه نتایج :

- (۱) نتایج حاصل از TEM نشان می دهد که اندازه ذرات پوشش ساخته شده در حد نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) بوده و توزیع مناسبی در سیستم دارند.
- (۲) برای آزمون مقاومت الکتریکی سطحی از دستگاه DAVENPORT استفاده شد با توجه به مقاومت الکتریکی سطحی پایین این پوشش ها تا $5 \times 10^6 \Omega/\text{square}$ ، می توانند به عنوان پوشش های آنتی استاتیک استفاده شوند.
- (۳) به وسیله آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی و با تکنیک EDX توزیع خوب نانوذرات ITO در پوشش نهایی تایید شد.
- (۴) به وسیله آزمون cross-cut چسبندگی پوشش به دست آمده بر روی سطوح شیشه ای انجام شد و چسبندگی مطلوب پوشش ها با بستر مورد نظر حاصل گردید..
- (۵) درصد عبور نوری در این پوشش ها بالای ۸۰٪ گزارش شد.
- (۶) با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مشاهده شد که مورفولوژی سطحی عاری از هرگونه حفره، ترک خوردگی و وجود نقص می باشد. و همچنین اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر و توزیع و پراکندگی مناسب نانوذرات قابل مشاهده بود.
- (۷) نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که میانگین زبری سطحی (RMS) پوشش ها زیر ۳۰ نانومتر می باشد و سطح بسیار یکنواخت و صافی را دارا هستند.

مزایای اختراع :

(۱) پوششهای تهیه شده در این اختراع مقاومت الکتریکی پایینی دارند و می توانند به عنوان پوشش های آنتی استاتیک مورد استفاده قرار بگیرند.

(۲) این پوشش ها از شفافیت بسیار بالایی برخوردارند و می توانند در صنایع اپتو الکترونیک ایفای نقش کنند.

(۳) بدلیل حضور بخش آلی در سیستم، فرایندپذیری و انعطاف پذیری بالاتری به پوشش می بخشد که دوام پوشش را در مقابل ترک خوردگی و ایجاد نقص بالا می برد.

(۴) بخش معدنی پوشش ها موجب شده تا نفوذپذیری و پایداری شیمیایی و حرارتی پوشش ها بهبود یابد.

(۵) این پوشش ها دارای چسبندگی بسیار خوب بر روی سطوح شیشه و منسوجات و ... می باشند.

(۶) وجود ابعاد ریز ذرات معدنی و ایجاد ساختار نانو و در نتیجه افزایش خواص با توجه به افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات.

بیان صریح کاربرد :

پوشش های تهیه شده در این اختراع با فرمولاسیونهای خاص در زمینه پوشش های آنتی استاتیک و اپتو الکترونیک، الکترودهای شفاف، پوشش های پلیمری الکترواستاتیک، در صنعت نساجی برای تهیه پارچه های ضد الکتریسته ساکن، در پوشش های شفاف آنتی استاتیک برای شیشه مانیتورها، LCD ها، پنجره ها و ورقه ها، کارایی دارند.