

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

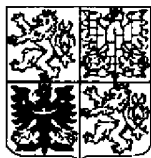
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3446-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 10. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.10.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/962059**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 05. 99**
(Věstník č. 5/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

H 01 G 9/028
H 01 G 9/025

(71) Přihlášovatel:

KEMET ELECTRONICS CORPORATION,
Greenville, SC, US;

(72) Původce:

Melody Brian J., Greenville, SC, US;
Kinard John T., Simpsonville, SC, US;
Lessner Philip M., Simpsonville, SC, US;

(74) Zástupce:

Kanla František Ing., Mendlovo nám. 1a,
Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Dopované polyanilinové roztoky

(57) Anotace:

Z kyselinou dopovaných polymerů na bázi polyanilinu se vytváří vlákna, filmy a krycí vrstvy s rozpouštědlem N-pyrrolidonem. Takové rozpouštědlo je zvláště užitečné pro tvorbu pevného elektrolytu na kapacitním prvku. Způsob spočívá v tom, že roztok se nanese například na kovový prvek a rozpouštědlo povede vypařit.

CZ 3446-98 A3

10.11.98
PV 3446-98

Dopované polyanilinové roztoky

Oblast techniky

Vynález se týká dopovaných polyanilinových roztoků, v nich použitých systémů rozpouštědel a z nich vytvořených vodivých článků.

Dosavadní stav techniky

O kyselinou dopovaný polyanilin roste zájem jako o pevný elektrolyt v kondenzátorech a jiných elektronických zařízeních. Dopanty se vybírají z poměrně malé skupiny kyselin, které zvyšují rozpustnost v organických rozpouštědlech s nízkou dielektrickou konstantou, např. dielektrickou konstantou menší než asi 17. O kyselinou dopovaných polyanilinových polymerech se obecně předpokládá, že nemají žádnou praktickou rozpustnost v rozpouštědlech s dielektrickou konstantou vyšší než asi 17, viz US Patent č. 5,567,356. Nejvíce preferovaným polyanilinovým dopantem je kyselina dinonylnaftalensulfonová (DNSA).

Komerčně dostupný roztok obsahuje DNSA-dopovaný polyanilin ve směsi rozpouštědel obsahujících xylen, ethylenglykolmonobutylether. Naneštěstí se tento systém rozpouštědel vyznačuje toxicitou, nepříjemným zápachem a rozpouštěcí schopností pro anorganické soli, která je dostatečně nízká, aby znemožnila použití rozpouštědla na spolunanášení těchto solí s polymerem.

Bylo by užitečné mít systém rozpouštědel, který by vykazoval nízký tlak par a nízkou toxicitu.

Bylo by dokonce ještě užitečnější mít systém rozpouštědel, který by měl také poměrně vysoký bod varu a poměrně vysokou dielektrickou konstantu. Vyšší bod varu by usnadnil použití a zacházení s rozpouštědlem v komerčním

prostředí. Vyšší dielektrická konstanta by zvýšila vodivost do té míry, že by to bylo obdobné jako u systémů používajících systémů solí polárních rozpouštědel, a byla by použitelná pro některé druhy kondenzátorů, kde po vypaření rozpouštědla zůstane elektricky vodivý zbytek.

Zlepšené systémy pro tvorbu polymerních filmů a krycích vrstev na bázi polyanilinů by byly obzvlášť užitečné při výrobě kondenzátorů. U takovýchto předmětů lze použít jednu nebo více krycích vrstev elektricky vodivého polymeru na bázi polyanilinu jako pevného elektrolytu mezi vrstvou dielektrického oxidu a elektrodami. Bylo by užitečné mít systém roztoku polymeru na bázi polyanilinu, který by neměl problémy a omezení dřívějších systémů rozpouštědel xylenu.

Podstata vynálezu

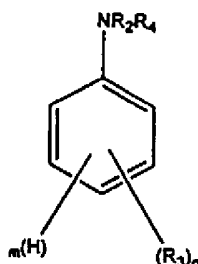
Cílem vynálezu je umožnit způsob nanesení polyanilinové krycí vrstvy nebo filmu z roztoku, který používá rozpouštědlo vyznačující se nižší toxicitou, nižším tlakem par, vyšší rozpouštěcí schopností pro anorganické soli, vyšším bodem varu a dielektrickou konstantou vyšší než mají systémy rozpouštědel na bázi xylenu, které se užívaly dříve.

V souladu s tímto a s dalšími cíly tohoto vynálezu, které budou zřejmé z popisu, jsou způsob, pokrytí a pokrytý předmět podle vynálezu založeny na použití systému rozpouštědel, který užívá N-ethylpyrrolidon jako rozpouštědlo pro kyselinou dopované polymery na bázi polymeru. Toto rozpouštědlo se vyznačuje požadovanou nižší toxicitou, nižším tlakem par, vyšší rozpouštěcí schopností pro anorganické soli, vyšším bodem varu a dielektrickou konstantou vyšší než u systémů rozpouštědel na bázi xylenu.

Příklady provedení vynálezu

Kyselinou dopovaný polymer na bázi polyanilinu se rozpustí v rozpouštědle N-ethylpyrrolidonu a použije se k tvorbě vodivých prvků. Takové prvky zahrnují vlákna, filmy, krycí vrstvy, zejména krycí vrstvy pro disipaci statické energie, pokryté předměty, baterie, elektrolytické senzory a kapacitní prvky. Jedním pokrytým prvkem, o který je obzvlášť zájem, je kapacitní prvek, který používá kyselinou dopovaný polymer na bázi polyanilinu jako pevného nebo kapalného elektrolytu. Těleso anody takového kondenzátoru je výhodně zhotoveno z polovodivého kovu jako je hliník nebo tantal, kde tantal je obecně z těchto dvou preferován.

Polymery na bázi polyanilinu použitelné pro tento vynález jsou obecně popsány v US patentu č. 5,069,820, jehož popis je zde zahrnut jako reference. Patent '820 popisuje elektricky vodivé polymery na bázi polyanilinu, mající následující obecný vzorec:



kde:

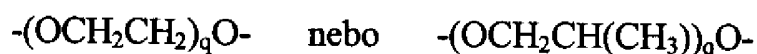
n je celé číslo od 0 do 5;

m je celé číslo od 0 do 5 s podmínkou, že součet n a m musí být roven 5;

R_2 a R_4 jsou stejné nebo různé a jsou to vodík nebo alkyl s 1-10 atomy uhlíku;

R_3 je stejný nebo různý a je vybrán ze skupiny alkyl, alkenyl, alkoxy, cykloalkoxy, cykloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, alkylamino, aryloxy, alkylthioalkyl, alkylaryl, arylalkyl, amino, dialkylamino, aryl, aryloxyalkyl, alkylsulfinylalkyl, alkylsulfonyl, arylsulfonyl, karboxylová kyselina, halogen,

kyano, sulfonová kyselina, nitro, alkylsilan, nebo alkyl substituovaný jednou nebo více zbytky sulfonové kyseliny, karboxylové kyseliny, halo, nitro, kyano, nebo epoxy; nebo jakékoliv dvě skupiny R_3 vzaté spolu mohou tvořit alkylen nebo alkylenový řetězec za tvorby 3,4,5,6 nebo 7-členný aromatický nebo acyklický kruh, který může obsahovat jeden nebo více divalentních atomů dusíku, síry, sulfiny, esteru, karbonylu, sulfonylu nebo oxidu; R_3 je alifatický zbytek s opakujícími se jednotkami kteréhokoliv ze vzorců:



kde q je celé kladné číslo.

Kyselinové dopanty užívané pro polymery na bázi polyanilinu jsou obecně vybrány z aniontů sulfonových kyselin (např. dinonylnaftalensulfonová kyselina (DNSA), toluensulfonová kyselina, dodecylbenzinsulfonová kyselina, kafrosulfonová kyselina, allylsulfonová kyselina, 1-propansulfonová kyselina, 1-butansulfonová kyselina, 1-hexansulfonová kyselina, 1-heptansulfonová kyselina, benzensulfonová kyselina, styrensulfonová kyselina, naftalensulfonová kyselina, včetně jejich homologů a analogů), a karboxylových kyselin (např. kyselina octová a kyselina šťavelová). Preferované dopanty organické sulfonové kyseliny zahrnují toluensulfonovou kyselinu, dodecylbenzinsulfonovou kyselinu a kafrosulfonovou kyselinu.

Primárním rozpouštědlem použitelným v tomto vynálezu je N-ethylpyrrolidon. Toto rozpouštědlo se vyznačuje vysokou dielektrickou konstantou (asi 28), vysokou vodivostí roztoku, schopností vlhčit substráty, které je jinak těžké vlhčit, a teplotou tuhnutí asi $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vysoká dielektrická konstanta naznačuje, že by toto rozpouštědlo mělo být schopné rozpouštět soli pro spolunášení s polymerem na bázi polyanilinu.

Rozpouštědlo podle vynálezu umožňuje, aby byly roztoky polymeru na bázi polyanilinu zhotoveny v různých koncentracích od 0,01-35 hmotnostních % za míchání a ohřátí na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ při vyšších koncentracích. Komerčně

užitečnější koncentrace pro důkladnou impregnaci a pokrytí porézních substrátů je roztok mající od asi 10 hmotnostních % do asi 20 hmotnostních % polymeru na bázi polyanilinu. Takové koncentrace roztoku jsou srovnatelné s koncentracemi komerčně dostupných roztoků se systémy rozpouštědel na bázi xylenu.

Roztok polyanilinového polymeru podle tohoto vynálezu je obzvlášť vhodný při výrobě kapacitních prvků, které používají elektricky vodivý, kyselinou dopovaný polymer na bázi polyanilinu jako elektrolyt. Takové kapacitní prvky jsou zhotoveny z prášků polovodivých kovů, které jsou anodicky oxidovány, aby vytvořily dielektrickou vrstvu na povrchu tělesa anody, pokryty elektricky vodivým polymerem za tvorby elektrolytické vrstvy, znovu upraveny, pokryty/znovu upraveny až je dosaženo požadované tloušťky elektrolytu, a ukončeny. Pro vysokonapěťové kapacitní prvky jsou obecně preferovány kapalné elektrolyty.

Polovodivé kovy, z nichž jsou zhotoveny kapacitní prvky, jsou výhodně vyrobeny z materiálů, které vytvoří izolační film, je-li těleso kladně nabito. Když je těleso negativně nabito, film povede. Vhodné materiály zahrnují kovy skupin IV a V (zejména niob, tantal, zirkonium a titan) a hliník. Když se zpráškovatí, jsou vhodné velikosti prášku v rozmezí 0,05 až 50 mikronů. Tyto prášky se lisují s pojivem nebo bez pojiva, čímž vytvoří surové těleso anody o hustotě asi 30-70% teoretické hustoty. Surové těleso se pak slinuje při teplotě v rozmezí od asi 1200 °C do asi 1800°C. Hliník se výhodně používá ve formě fólie nebo leptané fólie, která se buď svinuje nebo stohuje.

Anoda se pak elektrolyticky oxiduje tak, že se slinuté těleso ponoří do roztoku elektrolytu při formovacím napětí o velikosti 3-4 krát jmenovité napětí prvku. Například, typická součástka se jmenovitým napětím 10 V by se formovala při 30-40 V, obvykle 35 V. Vhodné roztoky elektrolytů zahrnují kyselinu fosforečnou nebo dusičnan amonný ve vodě s nebo bez zahušťovadla,

rozpouštědel, ko-rozpouštědel, povrchově aktivních činidel nebo jiných konvenčních aditiv.

Jakmile je anoda elektrolyticky zoxidována, je pokryta jednou nebo více vstvami elektricky vodivého, kyselinou dopovaného polymeru na bázi polyanilinu ponořením kapacitního prvku do roztoku obsahujícího polymer v rozpouštědle. Pokrytý prvek se pak zahřeje, aby se odstranilo rozpouštědlo. Vhodné teploty ohřevu jsou v rozmezí od asi 35 °C do asi 120 °C.

Polymerem pokrytý kapacitní prvek se pak znovu upravuje ponořením prvku do kyselého upravovacího roztoku. Po zahřátí tam mohou být zbytky monomeru nebo materiály vedlejších produktů, které jsou nežádoucí v konečném kapacitním prvku. Takové materiály se snadno odstraní promýváním vodou, rozpouštědly a/nebo povrchově aktivními činidly. Preferovaná promývací činidla zahrnují methanol nebo aceton.

Tloušťka vrstvy elektrolytu se může zvětšit opakováním shora zmíněných kroků postupu, až se dosáhne odpovídající tloušťky. Obecně se polymerní krycí vrstva může zhotovit pomocí 1-20 opakování impregnace, ohřevu a promývacích kroků.

Takto upravený kapacitní prvek se pak dokončí a vytvoří hotový výrobek. Dokončení by typicky vyžadovalo vnější krycí vrstvu z nedopovaného polymeru pevného elektrolytu, vytištění elektrodového vzoru na prvek, zatavení jednotky do nevodivého materiálu, např. epoxy, a tvorbu multiprvkového souboru (je-li to požadováno).

Příklady

Příklad 1

25% roztok obsahující 10 gramů DNSA dopovaného polyanilinu se připraví rozpuštěním polyanilinu v 80 °C roztoku N.E.P.TM (International Specialty Chemicals Corp.), komerčně dostupného produktu N-ethyl-2-

pyrrolidonu. Roztok má dielektrickou konstantu 28,1. Byla provedena měření měrného odporu při 1 kHz s Y.S.I. vodivostní kyvetou (konstanta kyvety = 1,0) a jsou zaznamenána v tabulce 1.

Tabulka 1

TEPLOTA (°C)

MĚRNÝ ODPOR (OHM - CM)

-35	8350
20	2070
80	1000

Vodivost tohoto roztoku se podobá vodivosti roztoku soli polárního rozpouštědla.

10.11.98

PV 68558

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob tvorby polymerního filmu v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje kroky:

aplikace roztoku obsahujícího kyselinou dopovaný polymer polyanilinu rozpuštěný v rozpouštědle obsahujícím N-ethylpyrrolidon na předmět; a ponechání zmíněného rozpouštědla, aby se vypařilo.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že předmětem je kapacitní prvek.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kapacitní prvek je vyroben z polovodivého kovu.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polovodivým kovem je tantal.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že předmětem je kovový povrch.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kyselinou dopovaný polymer polyanilinu je polymer polyanilinu dopovaný sulfonovou kyselinou.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kyselinou dopovaným polymerem polyanilinu je polymer polyanilinu dopovaný kyselinou dinonyl-naftalensulfonovou.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále obsahuje promytí polymerní krycí vrstvy buď acetonem nebo methanolem.

9. Způsob výroby kapacitních prvků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují kroky:

a. anodická oxidace tělesa anody z prášku slinutého polovodivého kovu za tvorby dielektrické povrchové vrstvy; a

b. pokrytí anody elektricky vodivým pevným elektrolytem aplikací roztoku obsahujícího kyselinou dopovaný polymer polyanilinu rozpuštěný v rozpouštědle obsahujícím N-ethylpyrrolidon na zmíněnou dielektrickou povrchovou vrstvu.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že těleso anody je vyrobeno z tantalu.

11. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kyselinou dopovaným polymerem polyanilinu je polymer polyanilinu dopovaný sulfonovou kyselinou.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kyselinou dopovaným polymerem polyanilinu je polymer polyanilinu dopovaný kyselinou dinonyl-naftalensulfonovou.

13. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále obsahuje:

promytí polymerové krycí vrstvy buď methanolem nebo acetonem.

14. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kapacitní prvek používá kapalný elektrolyt.

15. Kapalný roztok, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje:
N-ethylpyrrolidon a kyselinou dopovaný polymer na bázi polyanilinu.

16. Kapalný roztok podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
kyselinou dopovaným polymerem polyanilinu je polymer polyanilinu dopovaný
sulfonovou kyselinou.

17. Kapalný roztok podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
kyselinou dopovaným polymerem polyanilinu je polymer polyanilinu dopovaný
kyselinou dinonyl-naftalensulfonovou.

18. Kapalný roztok podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
obsahuje 0,01-35 hmotnostních % polymeru.

19. Kapalný roztok podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
polymerem je polyanilin dopovaný kyselinou dinonylnaftalensulfonovou.

20. Kapalný roztok podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
obsahuje 10-20 hmotnostních % polymeru.

21. Kapalný roztok podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
polymerem je polyanilin dopovaný kyselinou dinonylnaftalensulfonovou.