

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

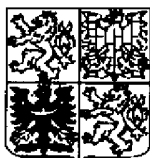
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4036-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08. 12. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.12.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/987207**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 09. 99**
(Věstník č. 9/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

H 01 G 4/06

H 01 G 9/07

H 01 G 9/15

(71) Přihlášovatel:

**KEMET ELECTRONICS CORP., Greenville,
SC, US;**

(72) Původce:

**Melody Brian John, Greer, SC, US;
Kinard John Tony, Simpsonville, SC, US;
Lessner Philip Michael, Simpsonville, SC,
US;**

(74) Zástupce:

**Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polyanilinové roztoky s bicyklickým
terpenovým rozpouštědlem**

(57) Anotace:

Kyselinou dopované polymery na bázi polyanilinu se tváří do formy vláken, fólií a povlaků pomocí rozpouštědla obsahujícího alespoň jeden bicyklický terpen. Tento rozpouštědlový systém charakterizuje teplota sušení nižší než 150°C a relativně nízká toxicita.

CZ 4036-98 A3

Polyanilinové roztoky s bicyklickým terpenovým
rozpouštědlem

Oblast techniky

Vynález se týká dopovaných polyanilinových roztoků, rozpouštědlových systémů používaných v těchto roztocích a vodivých částic vyráběných z těchto roztoků.

Dosavadní stav techniky

Kyselinou dopovaný polyanilin nachází rostoucí měrou uplatnění jako pevný elektrolyt pro kondenzátory a další elektronická zařízení. Dopanty jsou zvoleny z relativně malé skupiny kyselin, které zvyšují rozpustnost v organických rozpouštědlech s nízkou dielektrickou konstantou, například dielektrickou konstantou přibližně nižší než 17. Kyselinou dopované polyanilinové polymery lze obecně považovat za polymery, které prakticky nejsou rozpustné v rozpouštědlech s dielektrickou konstantou přibližně vyšší než 17. Viz patent US 5,567,356. Nejvýhodnějším polyanilinovým dopantem je dinonylnaftalensulfonová kyselina (DNSA).

Komerčně dostupný roztok obsahuje DNSA-dopovaný polyanilin ve směsi rozpouštědel obsahující xylen, ethylenglykol a monobutylether. Naneštěstí je tento rozpouštědlový systém toxický a pro odstranění rozpouštědla z kyselinou dopovaného polymeru jsou navrženy teploty sušení 150°C až 200°C. Tato vysoká teplota je potřebná pro

odstranění rozpouštědla na bázi xylenu z relativně porézních povrchů a rovněž z tenkých vrstev.

Použitelný by byl rozpouštědlový systém, který by vykazoval nízkou toxicitu a nižší teplotu sušení než rozpouštědlové systémy na bázi xylenu.

Ještě přínosnějším by mohl být rozpouštědlový systém, který by měl rovněž relativně vysokou teplotu varu. Vyšší teplota varu by mohla usnadnit použití a manipulaci s rozpouštědlem v komerčních podmínkách.

Vylepšené systémy pro výrobu polymerních fólií a povlaků na bázi polyanilinu by bylo možné využít zejména při výrobě kondenzátorů. U takových produktů se může jeden nebo více povlaků elektricky vodivých polymerů na bázi polyanilinu použít jako pevný elektrolyt mezi dielektrickou oxidovou vrstvou a elektrody. Bylo by užitečné mít rozpouštědlový systém pro polymer na bázi polyanilinu, který by nevykazoval problémy a omezení, které se objevují v případě již diskutovaných xylenových rozpouštědlových systémů.

Podstata vynálezu

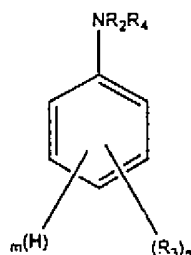
Předmětem vynálezu je poskytnutí způsobu pro uvolňování povlaku nebo fólie polyanilinu z roztoku, který používá rozpouštědlo, které je charakteristické nižší teplotou sušení než dříve používané rozpouštědlové systémy na bázi xylenu.

V souladu s tím a dalšími cíli vynálezu, které se stanou zřejmějšími po prostudování předloženého popisu, je podstatou způsobu, povlaku a potaženého materiálu podle

vynálezu použití rozpouštědlového systému, který používá jeden nebo více bicyklických terpenů jako rozpouštědlo pro kyselinou dopované polyanilinové polymery. Toto rozpouštědlo je charakteristické nízkými teplotami sušení (například 140°C nebo nižšími), dobrou smáčivostí většiny povrchů a porézních objektů a nižší toxicitou než rozpouštědla na bázi xylenů, která se pro kyselinou dopované polyanilinové polymery používala dříve. Výhodným rozpouštědlem je rozpouštědlo prodávané pod obecným označením pryskyřicový terpentýn (gum turpentin), jehož hlavní složkou jsou α -pinen a β -pinen.

Polymer na bázi kyselinou dopovaného polyanilinu se rozpustil v rozpouštědle obsahujícím jeden nebo více bicyklických terpenů a použil pro výrobu vodivých výrobků. Tyto výrobky zahrnují vlákna, fólie, povlaky (zejména povlaky pro disipaci statické elektřiny), potažené výrobky, baterie, elektrolytické senzory a prvky kondenzátoru. Jedním zvláště zajímavým potaženým výrobkem je prvek kondenzátoru, který používá polymer na bázi kyselinou dopovaného polyanilinu jako pevný elektrolyt. Tělo anody tohoto kondenzátoru je výhodně vyrobeno z elektrodového kovu (valve metal), jakým je hliník nebo tantal, přičemž tantal je zpravidla výhodnějším kovem.

Polymery na bázi polyanilinu podle vynálezu jsou obecně popsány v patentové přihlášce US 5,069,820. Tato přihláška popisuje elektricky vodivé polymery na bázi polyanilinu, které mají obecný vzorec:



ve kterém

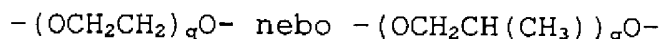
n znamená celé číslo od 0 do 5;

m znamená celé číslo od 0 do 5 pod podmínkou, že součet n a m bude roven 5;

R_2 a R_4 jsou identické nebo odlišné a znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku;

R_3 jsou identické nebo odlišné a zvolené ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkoxy skupinu, cykloalkoxy skupinu, cykloalkenylovou skupinu, alkanoylovou skupinu, alkylthio skupinu; alkylaminoskupinu, aryloxy skupinu, alkylthioalkylovou skupinu, alkylarylovou skupinu, arylalkylovou skupinu, aminoskupinu, dialkylaminoskupinu, arylovou skupinu, aryloxyalkylovou skupinu, alkylsulfinylalkylovou skupinu, alkylsulfonylovou skupinu, arylsulfonylovou skupinu, karboxylovou kyselinu, atom halogenu, kyanoskupinu, kyselinu sulfonovou, nitroskupinu, alkylsilanovou skupinu nebo alkylovou skupinu substituovanou jednou nebo více sulfonovou kyselinou, karboxylovou kyselinou, halogenoskupinou, nitroskupinou, kyanoskupinou nebo epoxyzbytky; nebo libovolné dvě R_3 skupiny mohou společně tvořit alkylen nebo alkylenový řetězec tvořící 3, 4, 5, 6 nebo 7-členný aromatický nebo acyklický kruh, který může obsahovat jeden nebo více dvouvalenčních atomů dusíku, síry, sulfinylových skupin, esterů, karbonylových skupin,

sulfonylových skupin nebo atomů kyslíku; R_3 znamená alifatický zbytek mající opakující se jednotky jednoho z následujících dvou obecných vzorců:



ve kterých q znamená kladné celé číslo.

Kyselinové dopanty, používané pro polymery na bázi polyanilinu se zpravidla zvolí z aniontů sulfonových kyselin (např. dinonylnaftalensulfonové kyseliny (DNSA), kyseliny toluensulfonové, kyseliny dodecylbenzensulfonové, kyseliny kafrosulfonové, kyseliny allylsulfonové, kyseliny 1-propansulfonové, kyseliny 1-butanansulfonové, kyseliny 1-hexansulfonové, kyseliny 1-heptansulfonové, kyseliny benzensulfonové, kyseliny styrensulfonové, kyseliny naftalensulfonové včetně jejich homologů a analogů) a karboxylových kyselin (např. kyseliny octové a kyseliny oxalové). Výhodné dopanty na bázi organických sulfonových kyselin zahrnují kyselinu toluensulfonovou, kyselinu dodecylbenzensulfonovou a kyselinu kafrosulfonovou.

Základní rozpouštědlo pro účely vynálezu lze charakterizovat jako kompozici obsahující jeden nebo více bicyklických terpenů. Výhodné rozpouštědlo zahrnuje terpentýn a vděčí za své rozpouštěcí účinky chemickému vztahu mezi kapalinou a kyselinou dopovaným polyanilinovým polymerem. Pokud je to žádoucí, může rozpouštědlo obsahovat pouze terpentýn a pouze minimální nečistoty nebo jiné látky, které materiálově nebudou ovlivňovat solvatační efekty terpentýnu na polyanilinové polymerní pevné látky. Nejvýhodněji lze přínosné účinky rozpouštědel pro vynález charakterizovat teplotou vysoušení 140°C nebo nižší. Zvláště výhodnými jsou rozpouštědlové kompozice, které

vyžadují teplotu sušení 120°C nebo nižší, přičemž zvláště výhodnými jsou ta rozpouštědla, která vyžadují teplotu sušení 100°C nebo nižší. Odstraňování rozpouštědla lze usnadnit použitím vakua.

Rozpouštědlo podle vynálezu umožňuje roztokům polymerů na bázi polyanilinu připravit celou řadu koncentrací od 0,01 do 35 % hmotn., přičemž mícháním a zahříváním při teplotě 80 až 85°C lze dosáhnout ještě vyšších koncentrací. Komerčně použitelnějšími roztoky pro napouštění a potahování porézních substrátů jsou roztoky mající koncentrace přibližně 10 % hmotn. až 20 % hmotn. polymeru na bázi polyanilinu. Tyto koncentrace roztoku jsou srovnatelné s koncentracemi komerčně dostupných roztoků připravených za použití rozpouštědlových systémů na bázi xylenu.

Pokud je to žádoucí, lze bicyklické terpenové rozpouštědlo podle vynálezu použít v kombinaci s dalšími mísitelnými rozpouštědly, která mohou poskytnout další solvataci pro jeden nebo více dalších materiálů, které tak mohou být uvolněny z roztoku a použity pro nanášení nebo napouštění spolu s polyanilinem. Jedním takovým příkladem je N-ethylpyrrolidon, který kromě toho, že je dobrým rozpouštědlem pro kyselinou dopovaný polyanilin, má rovněž dostatečně vysokou dielektrickou konstantu, aby umožnil společné uvolnění různých solí.

Roztok polyanilinového polymeru podle vynálezu je vhodný zejména při výrobě jednotlivých prvků kondenzátoru, kde se elektricky vodivý kyselinou dopovaný polyanilinový polymer použije jako elektrolyt. Takové prvky kondenzátoru jsou vyrobeny z práškového elektrodového kovu, který se anodizuje za vzniku dielektrické vrstvy na povrchu

anodového těla, potáhne elektricky vodivým polymerem za vzniku elektrolytické vrstvy a přetvoří, přičemž tyto dva provozní kroky se střídavě opakují až do dosažení požadované tloušťky elektrolytu, a provede se konečná povrchová úprava. Kapalné elektrolyty jsou zpravidla výhodné pro vysokonapětové kapacitní prvky.

Kovy, z nichž jsou kapacitní prvky výhodně vyrobeny, jsou materiály, které tvoří izolační fólii, pokud je tělo kladně nabito. Pokud se tělo nabije záporně, potom bude fólie, vyrobená z těchto materiálů, vodivá. Mezi vhodné materiály lze zařadit kovy IV. a V. skupiny (zejména niob, tantal, zirkonium a titan) a hliník. Pokud se tento kov použije ve formě prášku, potom by se velikost částic prášku měla pohybovat v rozmezí od 0,05 do 50 mikrometrů. Tyto prášky se lisují společně s pojivem nebo bez pojiva za vzniku zeleného anodového těla, které má hustotu přibližně 30 až 70% teoretické hustoty. Zelené tělo se následně slinuje při teplotě přibližně 1200°C až 1800°C. Hliník se výhodně používá při výrobě fólie nebo leptané fólie, která je buď srolovaná nebo nastohovaná.

Anoda se následně „anodizuje“ ponořením slinutého těla do roztoku elektrolytu, při němž se nominální napětí prvku zvýší třikrát až čtyřikrát. Například u dílu s nominálním napětím 10 voltů lze získat napětí 30 až 40 voltů, zpravidla 35 voltů. Mezi roztoky vhodných elektrolytů lze zařadit kyselinu fosforečnou nebo dusičnan amonný ve vodě se zahušťovadly, rozpouštědly, ko-rozpouštědly, povrchově aktivními činidly nebo dalšími běžnými aditivy.

Po anodizaci se anoda potáhne jednou nebo více vrstvami elektricky vodivého kyselinou dopovaného polyanilinového polymeru tak, že se kapacitní prvek ponoří

do roztoku, obsahujícího polymer v rozpouštědle. Potažený prvek se následně ohřeje, čímž se odpaří rozpouštědlo. Vhodnou teplotou pro ohřívání je teplota pohybující se v rozmezí přibližně od 35°C do 120°C.

Kapacitní prvek potažený polymerem se následně „přetvoří“ ponořením prvku do kyselinového přetvářecího roztoku. Po ohřátí mohou zůstat na kapacitním prvku zbytky monomeru nebo vedlejší produkty, které jsou pro finální kapacitní prvek nežádoucí. Tyto materiály lze snadno odstranit promytím vodou, rozpouštědly a/nebo povrchově aktivními činidly. Výhodnými promývacími činidly jsou například methanol nebo aceton.

Tloušťka elektrolytické vrstvy se může zvětšit opakováním výše popsaných provozních kroků až do okamžiku, kdy se dosáhne odpovídající tloušťky. Zpravidla se polymerní potahování skládá z 1 až 20 opakování impregnačního, zahřívacího a promývacího kroku.

Přetvořený kapacitní prvek se následně podrobí konečné úpravě, při které se vytvoří nastohovaný díl. Konečná úprava by mohla zpravidla vyžadovat vnější potažení nedopovaného pevného elektrolytického polymeru, potištění prvku elektrodovým vzorem, uzavření jednotky v nevodivém materiálu, například epoxidu, a vytvoření víceprvkové sestavy (pokud je to žádoucí).

Následující příklad má pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezuje rozsah vynálezu, který je jednoznačně stanoven přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezuPříklad 1

Fólie DNSA-dopovaného polyanilinového polymeru se vyrobila z roztoku obsahujícího xylen, ethylenglykol a monobutylether. Fólie se vyjmula ze substrátu a kontaktovala s rozpouštědlem na bázi terpentýnu. Polyanilinové pevné látky se opět snadno rozpustily a vytvořily fólii s dobrou integritou.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby polymerní fólie, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje aplikaci roztoku obsahujícího kyselinou dopovaný polyanilinový polymer rozpuštěný v rozpouštědle, které obsahuje alespoň jeden bicyklický terpen, na výrobek; a odpaření rozpouštědla.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným výrobkem je kapacitní prvek.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedený kapacitní prvek je vyroben z elektrodového kovu.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným elektrodovým kovem je tantal.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným výrobkem je kovový povrch.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným kyselinou dopovaným polyanilinovým polymerem je sulfonovou kyselinou dopovaný polyanilinový polymer.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným kyselinou dopovaným polyanilinovým polymerem je dinonylnaftalensulfonovou kyselinou dopovaný polyanilinový polymer.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že dále zahrnuje omývání polymerního povlaku acetonem nebo methanolem.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené rozpouštědlo obsahuje α -pinen.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené rozpouštědlo obsahuje β -pinen.

11. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že rozpouštědlo obsahuje pryskyřicový terpentýn.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m , že rozpouštědlo je v podstatě tvořeno pryskyřicovým terpentýnem.

13. Způsob výroby kapacitních prvků, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

- a) anodizaci anodového těla slinutým práškovým elektrodovým kovem za vzniku dielektrické povrchové vrstvy; a
- b) potažení anody elektricky vodivým pevným elektrolytem aplikací roztoku obsahujícího kyselinou dopovaný polyanilinový polymer rozpuštěný v rozpouštědle, které obsahuje alespoň jeden bicyklický terpen, na uvedenou dielektrickou povrchovou vrstvu.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že se anodové tělo vyrobí z tantalu.

15. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným kyselinou dopovaným polyanilinovým polymerem je sulfonovou kyselinou dopovaný polyanilinový polymer.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným kyselinou dopovaným polyanilinovým polymerem je dinonylnaftalensulfonovou kyselinou dopovaný polyanilinový polymer.

17. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že dále zahrnuje omývání polymerního povlaku acetonem nebo methanolem.

18. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené rozpouštědlo obsahuje α -pinen.

19. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené rozpouštědlo obsahuje β -pinen.

20. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že rozpouštědlo obsahuje pryskyřicový terpentýn.

21. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že rozpouštědlo je v podstatě tvořeno pryskyřicovým terpentýnem.

22. Kapalný roztok, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje alespoň jeden bicyklický terpen a kyselinou dopovaný polymer na bázi polyanilinu.

23. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným kyselinou dopovaným polyanilinovým polymerem je sulfonovou kyselinou dopovaný polyanilinový polymer.

24. Kapalný roztok podle nároku 23, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným kyselinou dopovaným polyanilinovým

polymerem je dinonylnaftalensulfonovou kyselinou dopovaný polyanilinový polymer.

25. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje 0,01 až 35 % hmotn. uvedeného polymeru.

26. Kapalný roztok podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným polymerem je dinonylnaftalensulfonovou kyselinou dopovaný polyanilin.

27. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje 10 až 20 % hmotn. uvedeného polymeru.

28. Kapalný roztok podle nároku 27, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným polymerem je dinonylnaftalensulfonovou kyselinou dopovaný polyanilin.

29. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené rozpouštědlo obsahuje α -pínen.

30. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené rozpouštědlo rovněž obsahuje β -pínen.

31. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý
t í m , že uvedené rozpouštědlo obsahuje pryskyřicový
terpentýn.

32. Kapalný roztok podle nároku 22, v y z n a č e n ý
t í m , že uvedené rozpouštědlo je v podstatě tvořeno
pryskyřicovým terpentýnem.

Zastupuje: