

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 035307

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.27

(21) Номер заявки
201690878

(22) Дата подачи заявки
2014.10.28

(51) Int. Cl. C08F 222/04 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)
C08F 234/02 (2006.01)
C08L 35/00 (2006.01)

(54) ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА 1-ОКТАДЕЦЕНА С 2,5-ФУРАНДИОНОМ, КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ КОТОРОГО НАХОДЯТСЯ В ВИДЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

(31) 14/064,827

(32) 2013.10.28

(33) US

(43) 2016.08.31

(86) PCT/US2014/062638

(87) WO 2015/066015 2015.05.07

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

ЛАУРИНО ДЖОЗЕФ П. (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(56) US-B2-7964688

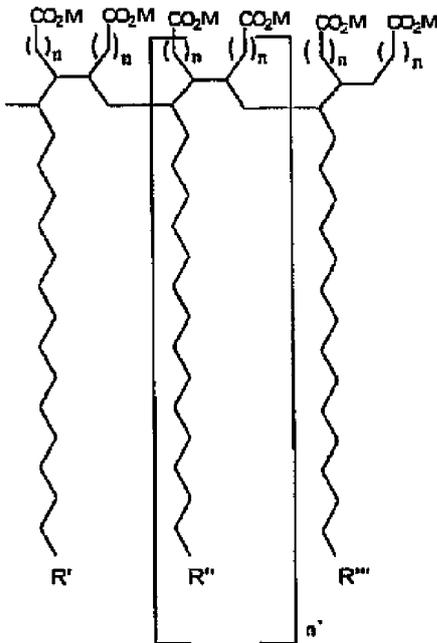
US-B1-6323309

US-A-4150067

US-A1-20090020734

US-A-6107428

(57) Изобретение относится к проводящему электроны полимеру, представляющему собой нерастворимый в воде карбоксилатный полимер, имеющий следующую формулу:



при этом указанный нерастворимый в воде карбоксилатный полимер получен в результате взаимодействия нерастворимого в воде поликарбоксилатного полимера, имеющего кислотное число больше 100, с ионами металлов (М) при комнатной температуре, при этом указанные М выбраны из группы ионов металлов, состоящей из непереходного металла, представляющего собой алюминий, и переходных металлов, представляющих собой скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, технеций, рутений, родий, палладий, серебро, кадмий, гафний,

035307 B1

035307 B1

тантал, вольфрам, осмий, иридий, платину, золото, ртуть, лютеций и рений, и по меньшей мере один из указанных М связан по меньшей мере с одной карбоксилатной группой указанного нерастворимого в воде карбоксилатного полимера согласно приведенной выше формуле, где группы R', R'' и R''' независимо выбраны из алкильных, алкенильных и арильных групп, n представляет собой целое число метиленовых групп, включая 0, и n' представляет собой целое число звеньев мономера, и его применению в качестве проводящего средства для передачи электрической энергии. Технический результат состоит в предоставлении новых проводящих полимерных соединений, способных к передаче электронов и не требующих использования систем сопряженных кратных связей или фторкарбоновых кислотных функциональных групп, переходных металлов, связанных лигандами, или гомополимерных компонентов, связывающих металлы.

035307 B1

035307 B1

Уровень техники предшествующий изобретению
Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к сополимеру 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, и более конкретно относится к применению сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов. В настоящем документе описан способ применения полимера на основе 1-октадецена с 2,5-фурандионовыми солями металлов в качестве средства для передачи электрической энергии.

Описание предшествующего уровня техники

До 1988 года все углеродные полимеры классифицировались исключительно как изолирующие материалы. Фактически именно из-за этого свойства пластики широко использовались в электронной промышленности. В 1979 году Диас и его коллеги сообщили о проводящих свойствах полипиррола (Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., and Gardini, G.P., *Electrochemical Polymerization of Pyrrole*, *J Chem Soc Chem Commun*, 635-6 (1979)). На сегодняшний день было разработано большое количество полимеров с внутренней проводимостью или электроактивных полимеров. Эти полимеры имеют универсальное многообещающее применение в областях электронных устройств (Novak, P., Muller, K., Santhanam, K.S.V., and Haas, O., *Electrochemically active polymers for rechargeable batteries*, *Chem Rev*, 97, 207 (1997)); оптических устройств (Potember, R.S., Hoffman, R.C., Hu, H.S., Cocchiaro, J.E., Viands, C.A., Murphy, R.A., and Poehler, T.O., *Conducting organics and polymers for electronic and optical devices*, *Polymer*, 28, 574 (1987)); датчиков (Nicholas, M., Fabre, B., and Simonet, J., *Electrochemical sensing of F- and Cl- with a boric ester-functionalized polypyrrole*, *J Electroanal Chem*, 5091 (2001)), хранения энергии, медицины, а также электрической инфраструктуры.

Полимеры с внутренней проводимостью

Полимеры с внутренней проводимостью представляют собой полимерные органические соединения, которые проявляют свойство электропроводности. В общем случае эти материалы либо являются полупроводниками, либо имеют металлическую проводимость. Проводящие полимеры имеют углеродные скелеты, состоящие из сопряженных связей sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Один валентный электрон, связанный с каждым из этих sp^2 -гибридизованных атомов углерода, находится на p_z -орбитали, расположенной ортогонально относительно трех сигма-связей, принадлежащих этому гибридизованному атому углерода. Электроны на этих p_z -орбиталях называются делокализованными и, как правило, имеют высокую подвижность, когда материал "легирован" путем окисления, процесса, который удаляет некоторые из этих делокализованных электронов. Подобно этому полимеры с внутренней проводимостью могут быть созданы путем восстановления сопряженных углеродных скелетов. Как правило, большинство проводящих полимеров "легируют" путем окисления с получением материалов "p-типа". Этот процесс аналогичен легированию кремниевых полупроводников.

На сегодняшний день все эти способы получения полимеров страдают от тех же недостатков - плохой обрабатываемости и отсутствия необходимых механических свойств. В попытке преодолеть эти ограничения усилия были направлены на получение композитов проводящих полимерных пленок и изолирующих полимеров. Например, изолирующий полимер, такой как поликарбонат, комбинируют с проводящим полимером, таким как полипиррол, для получения проводящих полимерных композитов, которые являются проводящими и обладают более высокой механической функциональностью. (Wang, H.L., Torpare, L., and Fernandez, J.E., *Conducting polymer blends: polythiophene and polypyrrole blends with polystyrene and poly(bisphenol A carbonate)*, *Macromolecules*, 23, 1053-9 (1990)).

Другие использованные изолирующие полимеры включают в себя полистиролсульфонат (Otero, T.F., and Sansinena, J.M., *Influence of synthesis conditions on polypyrrole-poly(styrenesulphonate) composite electroactivity*, *J Electroanal Chem*, 412, 109-16 (1996)); поливинилхлорид (De Paoli, M.A., Waltman, R.J., Diaz, A.F., and Bargon, J., *An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly(vinylchloride)*, *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 23, 1687-97 (1985)); нитрильный каучук (Naoi, K., and Osaka, T., *Highly enhanced anion doping-undoping process at the polypyrrole electrode of regulated morphology prepared with the aid of insulating NBR film*, *J Electrochem Soc Electrochem Sci Tech*, 134, 2479-83 (1987)); полиимид (Iroh, J.O., and Levine, K., *Electrochemical synthesis of polypyrrole/polyimide conducting composite using a polyamic acid precursor*, *Eur Polym J*, 38, 1547-50 (2002)) и поливиниловый спирт (Gangopadhyay, R., and De, A., *Conducting polymer composites: novel materials for gas sensing*, *Sensors and Actuators B*, 77, 326-9 (2001)). Сообщалось о других проводящих полимерах, включая полианилин и политиофен.

Сообщалось об устройствах хранения энергии, которые включают в себя электрод, состоящий из проводящего полимера и либо жидкого, либо твердого электролита. В твердотельных устройствах слой электролита зажат либо в чистом виде, либо в импрегнированном в матрицу между двумя электродами. Производительность устройств хранения повышается за счет электрохимического легирования проводящих полимеров легирующими анионами или катионами. В этих устройствах проводящий полимер служит в качестве проводника электронов, а матрица электролита служит в качестве проводника ионов. Основным известным недостатком этих устройств является относительно низкая скорость диффузии легирующих ионов в полимерный электрод, что приводит к высокой степени внутреннего сопротивления и снижению производительности устройства.

Также сообщались о новых композитах полимера с ионной проводимостью и полимера с электронной проводимостью (Berthier, C.M., Friend, R.H., Novel composites of an ionic conducting polymer and an electronic conducting polymer, United States Patent 4,681,822). Эти композиты состоят из взаимопроникающих сеток непрерывного материала с электронной проводимостью и непрерывного материала с ионной проводимостью. Материалы с электронной проводимостью включают в себя полиацетилен, полифенилен, полифенилдифенилвинил или замещенный полиацетилен, при тщательном смешивании с непрерывным материалом с ионной проводимостью, соответствуют определению "такая смесь комплекса ионной соли и полимерного сольватирующего агента, что материал с ионной проводимостью имеет повышенную температуру плавления по сравнению с его нормальной температурой плавления". Используемые ионные соли ограничивались многоатомными анионами, такими как AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- и ClO_4^- и катионами щелочных металлов. Кроме того, для того чтобы быть эффективными, эти ионные соли должны были быть смешаны с полимерным сольватирующим агентом, таким как полиалкиленоксид, способный сольватировать ионную соль. Кроме того, полимер с электронной проводимостью должен содержать сопряженные углерод-углеродные двойные связи, способные образовывать материалы "р-типа" или "п-типа". Основное преимущество этих композитов над соответствующими устройствами на основе проводящего полимера/твердого-жидкого электролита является увеличение скорости диффузии ионов легирующей примеси и, следовательно, повышение производительности твердотельного устройства хранения энергии.

Композиты, содержащие наночастицы

Сообщалось о большом количестве композитных проводящих материалов органическое соединение/наночастицы металла. Янг и соавторы сообщили о синтезе проводящих нанотрубок полипиррол/серебро (Yang, X., Li, L., Yan, F., Fabrication of Polypyrrole/Ag Composite Nanotubes via In Situ Reduction of AgNO_3 on Polypyrrole Nanotubes, Chemistry Letters, 39(2) : 118 (2009)). Мефтах и соавторы сообщили о синтезе композитных пленок наночастицы никеля/полианилин и их применении в электронике, электрокатализе и оптоэлектронике (Meftah, A.M., Saion, E., Abd, M., Mohd, M.B., Zainuddin, H.B., Absorbance of Nickel Nanoparticles/Polyaniline Composite Films Prepared by Radiation Technique, Solid State Science and Technology, 17(2), 167-174 (2009)). Баттри в заявке на патент США 2009/0272949A1 описывает способ получения наночастиц оксидов металлов, заключенных в проводящем полимере, которые пригодны для использования в качестве катодов литий-ионных батарей или в качестве каталитических материалов (Buttry, D.A., Method for Producing Metal Oxide Nanoparticles Encapsulated with Conducting Polymers, United States Patent Application Publication US 2009/0272949A2, 2009). Холлидей в заявке на патент США 2010/0038599 A1 описывает соединения, содержащие по меньшей мере один полупроводник и/или поглощающее фотоны вещество, ковалентно связанные с сопряженным проводящим полимером (Holliday, B.J., Polymerizable Semiconductors, Polymers Thereof, and Methods of Making and Using Same, United States Patent Application Publication US 2010/0038599A1, 2010). Во всех этих случаях, и как видно для полимеров с внутренней проводимостью, все полимеры, представленные в этих нанокompозитных системах, содержали либо системы сопряженных двойных связей, либо системы электронов, делокализованных по нескольким сопряженным атомам углерода.

Металлсодержащие полимеры

В 1979 году Дэванс и Морел в патенте США 4150067 сообщили о разработке металлоорганических полимеров, состоящих из скелета насыщенных атомов углерода, закомплексованной с атомами переходных металлов. Для получения этих металлоорганических материалов полимеры должны были содержать группы фторкарбоновых кислот, а также требовалась стабилизация переходных металлов лигандами. Как было сказано авторами этого изобретения "... возник интерес в получении полимеров, содержащих группы, способные повысить каталитическую активность металла и одновременно прочно связать указанный металл с полимерным носителем для того, чтобы избежать высвобождения каталитического комплекса в среду во время реакции... В настоящее время обнаружено, что полимеры, содержащие традиционные группы фторкарбоновой кислоты, могут быть использованы в качестве носителей для производных металлов и приводят, в частности, к образованию очень активных катализаторов для различных реакций." (Dawans, F., Morel, D., Metal-Containing Polymers, Their Manufacture and Use, United States Patent 4,150,067 (1979)).

Таким образом, авторы этого изобретения отошли от концепции, что только карбоксильные группы могут в достаточной степени прочно связывать металлы с полимерным носителем, таким образом, избегая высвобождения в ходе последующих реакций.

Использование сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов

В литературе широко освещены твердые полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО) в связи с тем, что звено этиленоксида обеспечивает эффективную сольватацию катионов металлов (Armand, M.B. In Polymer Electrolytes Reviews; McCallum, J.R., Vincent, C., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1987; Vol.1, p1.; Gray, F.M. Polymer Electrolytes; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, (1997)). Из-за высокой склонности ПЭО к кристаллизации при комнатной температуре наблюдалась низкая проводимость комплексов солей, что ограничивает использование в твердотельных электрохимиче-

ских устройствах. Чтобы преодолеть этот недостаток, к боковой цепи полимеров, таких как полиакрилат и сополимеры малеинового ангидрида, прививали монометилловый эфир полиэтиленгликоля (МЭПЭГ). Танг и его коллеги описывают синтез и свойства многофункциональных гребнеобразных полимерных электролитов, синтезированных с использованием монометилового эфира полиэтиленгликоля (МЭПЭГ) в качестве связывающей металл боковой цепи и чередующегося сополимера малеинового ангидрида с 1-октадеценом (ПМАО) в качестве скелета (Tang, Z-l., Qi, L., Gao, G-t., Sun, M., Dong, S-j. Synthesis and Properties of Multifunctional Comblike Polymer Electrolytes, *Journal of Functional Polymers*, 21(1): 36-43, (2008)).

Саад и коллеги сообщили об электрических свойствах композиции на основе поливинилхлорида (ПВХ), содержащей ПВХ, полярный пластификатор и сополимер 1-октадецена и малеинового ангидрида (Saad, A.L. G., Hassan, A.M., Gad, E.A.M. Electrical Properties of Poly(vinyl chloride) Compositions, *Journal of Applied Polymer Science*, 49(10): 1725-31 (1993)).

Ким и коллеги сообщили о композитах с наполнителем электропроводящим полимером, состоящих из поликарбоната и сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола, в котором отношение поликарбоната и сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола варьировалось от 4 к 6 до от 6 к 4 (Kim, W. and Lee, Y., Electrically Conductive Polymer/Filler Composites, International Patent Application No.: PCT/KR2011/010189, Publication Number WO 20122012115344)

Кроме того, сообщалось о полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт, содержащих связывающий металл лиганд, такой как имидазол, образованных из полимеров, получаемых в результате взаимодействия гистамина с чередующимся сополимером малеинового ангидрида и 1-октадецена (Jeong, H., Lee, B-J., Cho, W.J., Ha, C-S., Polymeric Langmuir-Blodgett Films Containing Imidazole-coordinated Metal Complexes, *Polymer*, 41(14): 5525-5529 (2000); Jung, S-B., Yoo, S-Y., Kwon, Y-S., Characterization of Metal-ion Complexes of IMI-O Polymer LB Films, *J. Kor. Phys. Soc.*, 37(4): 378-308 (2000); Yoo, S-Y., Shin, H-K., Jeong, H., Park, J-C., Kwon, Y-S., Structure Analysis of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films with Metal Complexes, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 337:357-360 (1999)). Также сообщалось о схожих пленках с использованием полимеров, состоящих из других азотсодержащих связывающих металл лигандов, таких как 4-аминопиридин, 4-аминометилпиридин или полиимид (Nagel, J., Ulrich, O., Langmuir-Blodgett Layers from Polymer-metal Complexes: Behavior of Monolayers and Preparation of Multilayers, *Polymer*, 36(2):381-386 (1995); Bruckner-Lea, C., Petelenz, D., Janata, Use of Poly (octadec-1-ene-maleic anhydride) for Interfacing Bilayer Membrane Supports in Sensor Applications, *J. Microchimica Acta* 100:169-185 (1990)).

Гидрофобность и кислотное число

В отношении полимерных материалов, содержащих карбоксильные функциональные группы, кислотное число определяется как количество миллиграммов гидроксида калия, требуемое для нейтрализации 1 г полимера. Таким образом, оно является показателем мольного отношения карбоксильных групп к полимеру и отражает содержание полярной кислоты в полимерах или смолах. Чем больше значение кислотного числа, тем больше число карбоксильных групп и тем больше полярность молекулы.

Что касается сополимера 1-октадецена и малеинового ангидрида, то Сузуки в патенте США 5298568 описал модифицированную смолу на основе олефинов, которая может быть растворена в воде при нейтрализации щелочью и имеет кислотное число по меньшей мере 30. Эти смолы были получены из "α-олефина, имеющего по меньшей мере 6 атомов углерода и малеинового ангидрида по меньшей мере с одним модификатором, обладающим по меньшей мере одной функциональной группой, выбранной из группы, состоящей из гидроксильной, амино, азиридино и меркапто групп". Кроме того, Сузуки говорит о том, что для того, чтобы получить желаемую растворимость в воде, "кислотное число модифицированной смолы на основе олефинов должно составлять по меньшей мере 30, предпочтительно 80 или более. Модифицированная смола с кислотным числом менее чем 30 почти не показывает щелочной растворимости и совместимости с водой".

Сузуки говорит о том, что смолы с низким значением кислотного числа (менее 30) нерастворимы в воде, в то время как смолы со значением более 30 растворимы в воде. Сузуки отошел от полимеров, описанных в настоящем изобретении, так как полимеры, описанные в настоящем изобретении, являются нерастворимыми в воде и гидрофобными со значениями кислотного числа больше 100. Смолы, описанные Сузуки, также ограничены в металлах, которые они способны связывать. Сузуки описывает, что его смолы связывают соединения переходных металлов с валентностью по меньшей мере 2. Полимеры, описанные в настоящем изобретении, способны связывать соединения металлов с валентностью по меньшей мере 1.

Койде и соавторы в патенте Японии № 05-202234 описывают смолы на основе сополимеров, состоящие из α,β-этиленненасыщенного мономера с этиленненасыщенной двухосновной кислотой или ее ангидридом, которые являются хелатирующими агентами. Смолы, описанные Койде, имеющие кислотное число от 20 до 100, являются гидрофобными, в то время как смолы с большим кислотным числом являются гидрофильными. Полимеры, подробно описанные в настоящем изобретении, представляют собой нерастворимые в воде, гидрофобные хелатирующие агенты с кислотным числом более 100. Кроме того, агенты, описанные Койде, хелатируют натрий, калий и магний. Полимеры, описанные в настоящем

изобретении, не связывают натрий, калий или магний. Таким образом, Койде отходит от нерастворимых в воде полимеров на этиленовой основе, имеющих кислотное число более 100, которые способны связывать металлы.

Ограничения существующих проводящих полимеров

В настоящее время все проводящие полимеры страдают от одного или более из следующих ограничений: плохая обрабатываемость, отсутствие достаточных механических свойств, высокая степень внутреннего сопротивления и ограниченная производительность устройства с полимерами, содержащими легирующие ионы. Кроме того, все проводящие полимеры требуют присутствия в структуре либо систем сопряженных кратных связей, либо фторкарбонных кислотных функциональных групп, либо переходных металлов, стабилизированных лигандами. Таким образом, существующий уровень техники отходит от проводящих полимеров, таких как сополимер 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, которые не содержат систем сопряженных кратных связей, фторкарбонных кислотных функциональных групп или переходных металлов, стабилизированных лигандами.

Кроме того, использование сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом в качестве компонента в проводящих полимерах было ограничено его использованием исключительно в качестве скелета или подложки. Эти наблюдения указывают на то, что использование сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом и как основной цепи или подложки, и как связывающей металлы функциональной группы не предполагалось или не было очевидно для специалистов в данной области техники.

Таким образом, характеристики полимера, описанные в настоящем документе, не были предсказаны в литературе, так как электропроводность возникает без необходимости привлечения системы сопряженных кратных связей или фторкарбонных кислотных функциональных групп и переходных металлов, стабилизированных лигандами. Таким образом, применение данного полимера в качестве проводника описанным образом является неожиданным, представляет собой новое и неожиданное применение данного полимера, функционирующее новым непредвиденным образом.

В то время как эти соединения, описанные в предшествующем уровне техники, выполняют свои соответствующие конкретные задачи и требования, указанные выше патенты и предшествующий уровень техники не описывают проводящих полимеров, на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, которые позволяют использовать проводящие полимеры без потребности в системах сопряженных кратных связей или фторкарбонных кислотных функциональных группах, переходных металлах, связанных лигандами, или гомополимерных компонентах, связывающих металлы.

С учетом этого проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, в соответствии с настоящим изобретением, существенно отходят от традиционных концепций и соединений, описанных в предшествующем уровне техники, и при этом предлагаются уникальные проводящие полимерные соединения, способные к передаче электронов.

Следовательно, можно в полной мере понять, что существует постоянная потребность в новых и улучшенных проводящих полимерах и сополимерах 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, которые могут быть использованы для передачи электронов. В связи с этим настоящее изобретение, по существу, удовлетворяет эту потребность.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает сополимеры 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, полученные из сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде натриевой соли, как было описано ранее (Лаурино Дж.П., патент США 7964688), или с помощью других способов получения, как это было бы очевидно специалисту в данной области техники, которые обладают новыми характеристиками проводящих полимеров. Эти характеристики включают в себя, но не ограничиваются ими, проводимость от 4 до 200 См/см или более, в зависимости от концентрации и природы связанного металла, проводимость пропорциональна количеству металла, связанного с полимером; способность связывать с полимером металлы с валентностью +1, +2, +3, +4, или +5 заряд, а также способность связывать два или более различных металла отдельными центрами, участвующими в связывании, в полимере.

Основные характеристики полимеров

Данные полимеры, как описано в данном документе, содержат многочисленные карбоксильные группы, непосредственно связанные со скелетом полимера, которые обеспечивают характеристики гидрофильного связывания металла. Данные полимеры также содержат нерастворимый в воде алифатический гидрофобный полимерный скелет. Эти полимеры обеспечивают специфичное, селективное и быстрое комплексообразование с ионами металлов, тем самым образуя проводящие полимерные материалы.

Сравнение значений проводимости

Ниже в таблице даны значения проводимости для различных проводящих полимеров:

Полимер	Проводимость (См/см)
Полианилин	10*
Поли- <i>p</i> -фениленвинилен	1*
Политиофен	200*
Полипиррол	600*
Поли- <i>p</i> -фениленсульфид	20*
Сополимеры 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде соли железа (III)	250
Сополимеры 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде соли меди (II)	20
Сополимеры 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде соли никеля (II)	5
Сополимеры 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде соли кадмия (II)	5
Сополимеры 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде соли цинка (II)	20

* Как сообщалось в статье Kumar, D., Sharma, R.C., Eur. Polym. J., 34(8):1053-1060 (1998)

Показания проводимости сополимеров 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, были получены с использованием самой низкой концентрации раствора соли металла для получения проводящих полимеров. Возрастающие значения проводимости были получены при использовании растворов солей металлов с возрастающими концентрациями для получения проводящих сополимеров 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов.

Полимеры, описанные в данном документе, имеют несколько потенциально возможных полезных применений. Данные полимеры могут быть использованы в качестве проводящего материала электрической энергии. Термин "проводящий материал" означает по меньшей мере одну структуру из группы структур, используемых для передачи электроэнергии, которая включает в себя, но не ограничиваясь ими, пленки, проволоки, электроды, нанопроволоки, волокна, нити, краски, печатные схемы и печатные продукты.

Данный полимер также может быть использован в качестве "электронного компонента", который включает в себя, но не ограничивается ими, конденсаторы, переключатели, изделия, полученные литьем под давлением, температурные датчики, соленоиды, фотоэлектрические ячейки, дисплеи, электрические клеи, ячейки хранения энергии, включая батареи, полупроводники, биосенсоры и устройства, которые используются для измерения электрического импеданса. При использовании в устройствах хранения энергии по меньшей мере одна ячейка устройства хранения энергии использует описанный в данном документе полимер. Ячейки устройства хранения энергии содержат по меньшей мере два электрода, связанных по меньшей мере с одной ячейкой.

Эти полимеры могут быть также использованы в качестве "каталитических материалов". Многочисленными исследователями сообщалось об использовании катализаторов "платина-поликислота", "палладий-поликислота", родиевого катализатора "металл-полимер" и других катализаторов "переходный металл-полимер".

При использовании в данном документе термин "каталитические материалы" включает в себя переходные металлы (Mayer, A.B.R., Mark, J.E., and Hausner, S.N. Colloidal platinum-polyacid nanocatalyst systems, Angew. Makromol. Chem., 259:45-53 (1998); Mayer, A.B.R., Mark, J.E., and Hausner, S.N. Palladium

nanocatalysts protected by polyacids. J. Appl. Poly. Sci., 70(6):1209-1219 (1998); Banavali, R., Deetz, M.J., and Schultz, A.K. Transition Metal Catalysts, in The Power of Functional Resins in Organic Synthesis (eds. J. Tulla-Puche and F. Albericio), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009)) и переходные металлы. К переходным металлам относятся, например, алюминий и свинец. К переходным металлам относятся, например, скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, технеций, рутений, родий, палладий, серебро, кадмий, гафний, тантал, вольфрам, осмий, иридий, платина, золото, ртуть, лютеций или рений.

С учетом указанных выше недостатков, присущих известным типам проводящих полимеров, присутствующих на существующем уровне техники, в настоящем изобретении предлагаются улучшенные проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов. Таким образом, главная цель настоящего изобретения заключается в создании нового проводящего полимера, который обладает преимуществами предшествующего уровня техники и не имеет некоторых или всех его недостатков.

Для достижения этой цели настоящее изобретение предлагает проводящий полимер, содержащий алифатический полимерный скелет. Данный скелет представляет собой гидрофобную алифатическую структуру насыщенных атомов углерода. В данном полимере есть две металл-карбоксилатные группы на повторяющееся звено, которые непосредственно связаны со скелетом полимера.

Таким образом, в данном документе были достаточно широко описаны наиболее важные особенности настоящего изобретения для того, чтобы его последующее подробное описание могло быть лучше понято, и для того, чтобы мог быть лучше оценен вклад настоящего изобретения в данную область техники. Существуют, конечно, дополнительные особенности данного изобретения, которые будут описаны ниже и которые образуют объект прилагаемой формулы изобретения.

В связи с этим перед подробным объяснением по меньшей мере одного из вариантов осуществления настоящего изобретения следует понять, что данное изобретение не ограничивается в своем применении деталями конструкции и расположением компонентов, изложенными в последующем описании или проиллюстрированными на чертежах. Данное изобретение допускает другие варианты осуществления и может быть внедрено и осуществлено различными способами. Кроме того, следует понять, что формулировки и терминология, используемые в данном документе для цели и описаний, не должны рассматриваться как ограничивающие.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что концепция, на которой основано данное описание, может быть легко использована в качестве основы для разработки других составов и способов для осуществления нескольких целей настоящего изобретения. Поэтому важно, чтобы формула изобретения рассматривалась как включающая в себя такие эквивалентные составы, поскольку они не отклоняются от сущности и объема настоящего изобретения.

Настоящее изобретение предлагает новые и улучшенные проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, а также способы применения проводящих полимеров на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, которые обладают преимуществами проводящих полимеров предшествующего уровня техники без некоторых или всех недостатков.

Преимущественно улучшенные проводящие полимеры соли на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, и способы применения могут быть легко и эффективно произведены, поставлены на рынок и воспроизведены.

Настоящее изобретение предлагает новые и улучшенные проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, и способы применения, которые восприимчивы к низкой стоимости производства, что касается материалов и рабочей силы, и которые соответственно восприимчивы к низким ценам продажи для потребителей, что делает такие новые и улучшенные проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, и способы применения экономически доступными для покупателей.

Настоящее изобретение также предлагает новые и усовершенствованные проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, и способы применения для использования в передаче энергии.

Данные полимеры вместе с другими объектами настоящего изобретения, наряду с различными особенностями новизны, которые характеризуют данное изобретение, указаны с подробностями в формуле изобретения, прилагаемой к и образующей часть данного описания. Для лучшего понимания изобретения, его функциональных преимуществ и специфических объектов, достигаемых при его использовании, должна быть сделана ссылка на сопровождающие чертежи и описательный материал, в которых проиллюстрированы предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

Данное изобретение будет лучше понято и объекты, отличные от указанных выше, станут очевидными при рассмотрении следующего подробного их описания. Это описание ссылается на прилагаемые

чертежи.

Фиг. 1 представляет собой чертеж соединения, показывающий соответствующую структуру и формулу, в которой М представляет собой ион металла, группы R', R'' и R''' каждая, независимо друг от друга, выбраны из алкильных, алкенильных и арильных групп; n представляет собой целое число, включая 0, метиленовых групп; и n' представляет собой целое число звеньев мономера.

Фиг. 2 представляет собой чертеж пути синтеза аналогов сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, где М представляет собой металл, R представляет собой H, группы R', R'' и R''' каждая независимо друг от друга, выбраны из алкильных, алкенильных и арильных групп; n представляет собой целое число, включая 0, метиленовых групп; n' представляет собой целое число звеньев мономера, а x и y обозначают число ионов металлов и многоатомных ионов соответственно.

Подробное описание

Далее со ссылкой на чертежи, и в частности на фиг. 1, будет описан один предпочтительный вариант осуществления новых и улучшенных проводящих полимеров на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, осуществляющий принципы и концепции настоящего изобретения. Полимер, описанный в данном документе, содержит множество реакционноспособных групп, представляющих собой карбоксилаты или карбоксильные группы, связанные с ионами металлов с определенной валентностью. Термин "ион металла с определенной валентностью" относится к члену группы металлов с определенной валентностью, включающей ионы одновалентных металлов, ионы двухвалентных металлов, ионы трехвалентных металлов, ионы четырехвалентных металлов и ионы пятивалентных металлов.

Реакционноспособные группы непосредственно присоединены к углеродному скелету.

Для специалиста в данной области техники понятно, что ион одновалентного металла способен связываться с одной реакционноспособной группой, ион двухвалентного металла способен связываться с двумя реакционноспособными группами, ион трехвалентного металла способен связываться с тремя реакционноспособными группами, ион четырехвалентного металла способен связываться с четырьмя реакционноспособными группами и ион пятивалентного металла способен связываться с пятью реакционноспособными группами.

Следует понимать, что обозначение "ионы металлов с определенной валентностью" при использовании для обозначения одновалентного иона означает, что существует связь по меньшей мере с одной реакционноспособной группой. Подобным же образом обозначение "ионы металлов с определенной валентностью" при использовании для обозначения двухвалентного иона металла означает, что существует связь по меньшей мере с двумя реакционноспособными группами. Термин ионы металлов с определенной валентностью при использовании для обозначения трехвалентного иона означает, что существует связь с по меньшей мере тремя реакционноспособными группами. Термин "ионы металлов с определенной валентностью" при использовании для обозначения тетравалентного иона металла означает, что существует связь по меньшей мере с четырьмя реакционноспособными группами. Термин "ионы металлов с определенной валентностью" при использовании для обозначения пентавалентного иона означает, что существует связь по меньшей мере с пятью реакционноспособными группами.

Начальный или первичный компонент для синтеза получают с помощью процесса, который описан в патенте США 7964688, выданном Дж.П. Лаурино, озаглавленном как "Chelating compound, and method of use of, poly(1-octadecyl-butanedioate) and the corresponding acid, poly(1-octadecyl-butane dioic acid)". Проводящие полимеры на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, могут быть получены из поликарбоксилата, как показано на фиг. 2, следующим образом: 10 г поликарбоксилата добавляют к раствору нитрата металла при комнатной температуре, реакционную смесь оставляют реагировать в течение 5 мин, фильтруют на вакууме и твердый проводящий полимер сушат.

Существуют и другие способы получения проводящих полимеров на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов. Один из способов заключается в использовании соответствующего сложного полиэфира. Последующий гидролиз полиэфира приведет к образованию поликарбоксилата, который затем может быть подвергнут взаимодействию с раствором нитрата металла. Кроме того, другие растворимые соли металлов могут быть использованы для получения проводящего полимера из поликарбоксилата. Эти схемы реакций будут очевидны специалисту в данной области органического синтеза или синтеза полимеров, имеющих преимущество настоящего описания.

Следует также отметить, что поликарбоксилат имеет два различных типа центров, участвующих в связывании. На фиг. 2, если n=0, реакционноспособные группы в повторяющемся звене находятся на расстоянии двух атомов углерода друг от друга, в то время как реакционноспособные группы между повторяющимися звеньями находятся на расстоянии четырех атомов углерода друг от друга. Вполне очевидно, что эти два центра, участвующие в связывании, имеют различные трехмерные геометрические формы. Кроме того, реакционноспособные группы должны быть присоединены к скелету и не должны быть присоединены к соседним атомам углерода. Поэтому вполне возможно, что полимерная цепь(и), будучи

гибкой(гибкими), способна(ы) окружать металл, тем самым повышая связывание с ионами металлов.

На фиг. 1 показана соответствующая структура и формула проводящих полимеров на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов. Фиг. 1. представляет собой первую конфигурацию соединения.

На фиг. 2. показан путь синтеза проводящих полимеров на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов.

С учетом измеренной проводимости проводящих полимеров на основе сополимера 1-октадецена с 2,5-фурандионом, карбоксильные группы которого находятся в виде солей металлов, полимеры, описанные в данном документе, имеют множество полезных применений. Полимеры могут быть использованы в качестве проводящего материала, который включает в себя, но не ограничивается ими, пленки, проволоки, электроды, нанопроволоки, волокна, нити, краски, печатные схемы и печатную продукцию.

Эти полимеры также могут быть использованы в качестве электрических компонентов средств, который включает в себя, но не ограничиваясь ими, электролитические конденсаторы, переключатели, изделия, полученные литьем под давлением, датчики температуры, соленоиды, фотоэлектрические элементы, дисплеи, электрические клеи, ячейки хранения энергии, полупроводники, биосенсоры и электрические датчики импеданса.

И, наконец, эти полимеры также могут быть использованы в качестве "материала катализатора". Материал катализатора может представлять собой, например, переходный металл или непереходный металл.

Непереходными металлами могут быть, например, алюминий или свинец. Переходными металлами могут быть, например, скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, технеций, рутений, родий, палладий, серебро, кадмий, гафний, тантал, вольфрам, осмий, иридий, платина, золото, ртуть, лютеций или рений.

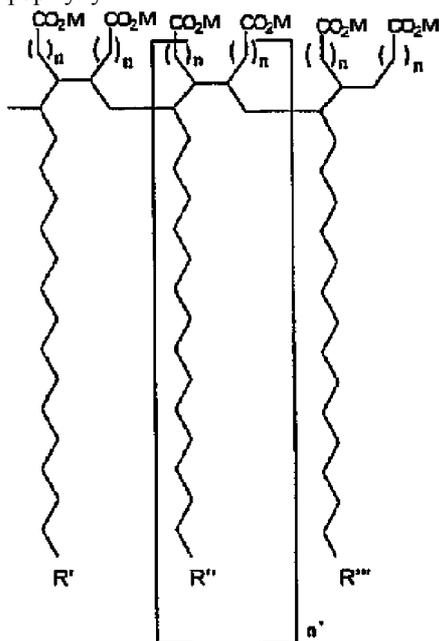
Что касается способа использования и эксплуатации настоящего изобретения, то они должны быть очевидны из приведенного выше описания. Соответственно не приводится дополнительное обсуждение способа применения и эксплуатации.

Что касается приведенного выше описания, то должно быть понятно, что оптимальные размерные соотношения частей изобретения для включения вариаций размеров, материалов, контура, формы, функции и способа функционирования, монтажа и использования считаются легко понятными и очевидными для специалиста в данной области техники, и все соотношения, эквивалентные показанным на чертежах и описанным в настоящем описании, охватываются настоящим изобретением.

Таким образом, вышеприведенное рассматривается только как иллюстрация принципов изобретения. Кроме того, поскольку многочисленные модификации и изменения будут очевидны специалистам в данной области техники, то нежелательно ограничивать изобретение показанными и описанными точными конструкцией и эксплуатацией, и соответственно все подходящие модификации и эквиваленты могут быть отнесены к попадающим в объем настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

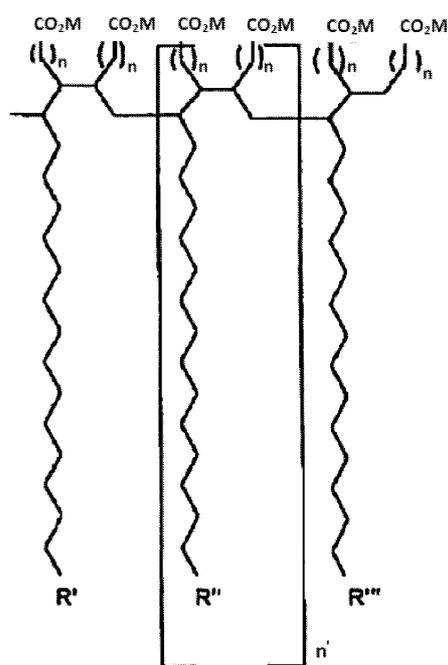
1. Проводящий электроны полимер, представляющий собой нерастворимый в воде карбоксилатный полимер, имеющий следующую формулу:



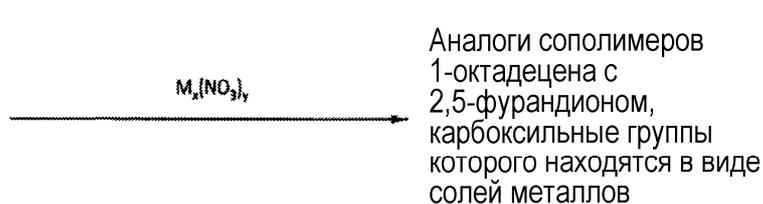
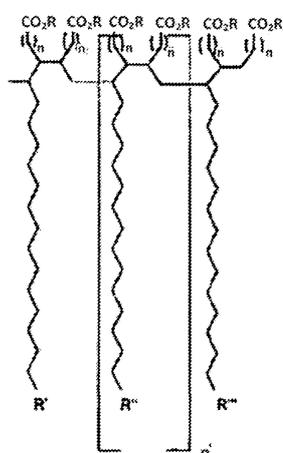
при этом указанный нерастворимый в воде карбоксилатный полимер получен в результате взаимодействия нерастворимого в воде поликарбоксилатного полимера, имеющего кислотное число больше 100, с ионами металлов (М) при комнатной температуре, при этом указанные М выбраны из группы ионов металлов, состоящей из непереходного металла, представляющего собой алюминий, и переходных металлов, представляющих собой скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, технеций, рутений, родий, палладий, серебро, кадмий, гафний, тантал, вольфрам, осмий, иридий, платину, золото, ртуть, лютеций и рений, и по меньшей мере один из указанных М связан по меньшей мере с одной карбоксилатной группой указанного нерастворимого в воде карбоксилатного полимера согласно приведенной выше формуле, где группы R', R'' и R''' независимо выбраны из алкильных, алкенильных и арильных групп, n представляет собой целое число метиленовых групп, включая 0, и n' представляет собой целое число звеньев мономера.

2. Проводящий электроны полимер по п.1, отличающийся тем, что получен в результате взаимодействия нерастворимого в воде поликарбоксилатного полимера с ионами металлов при комнатной температуре в течение 5 мин.

3. Применение полимера по п.1 или 2 в качестве проводящего средства для передачи электрической энергии.



Фиг. 1



Фиг. 2

