

PATENTE DE INVENCION

Ref: B 1347-3

314158



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN DIELECTRICO  
ORGANICO".

---

*Solicitante:* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad  
francesa, residente en 29, rue de la Fédération  
Paris 13<sup>ème</sup>., Francia.

---

5. La presente invención tiene por objeto  
dieléctricos orgánicos que se presentan bajo la  
forma de películas, y su procedimiento de fabrica-  
ción. Los dieléctricos orgánicos hallan una aplica-  
ción particularmente ventajosa en la realización



de condensadores y más particularmente en la realización de condensadores de gran capacidad y de poco volumen.

5. Las películas orgánicas constituidas por polímeros covalentes poseen en general constantes dieléctricas débiles. Para mejorar sus características dieléctricas y para poder utilizarlas como semiconductores en los condensadores o rectificadores, es necesario someterlas a una irradiación o incorporar a las mismas un material emisor de radiaciones ionizantes. Bajo el efecto de las radiaciones hay formación de iones de signos opuestos, estos iones son inestables y se disocian para dar nacimiento a radicales libres.

10. Las películas orgánicas sometidas a una irradiación presentan, no obstante, una conductividad que decrece con el tiempo. La incorporación de material emisor de radiaciones ionizantes presenta grandes dificultades, y por otra parte las calidades de las películas dependen de numerosos factores entre los que figura la elección de los constituyentes de polímero.

15. El presente invento tiene por objeto unos dieléctricos orgánicos que se presentan bajo la forma de películas y su procedimiento de fabricación. Tales películas pueden constituir excelentes dieléctricos sin que en adelante sea ya necesario someterlas a una irradiación o incorporar a las mismas un material emisor de radiaciones ionizantes. Encuentran una aplicación particularmente ven-



- 3 - 314158

tajosa en la fabricación de condensadores de gran capacidad y de débil volumen.

5. La presente invención tiene igualmente por objeto la aplicación de estos dieléctricos orgánicos para la realización de condensadores de gran capacidad y de pequeño volumen.

10. Los dieléctricos conforme a la invención se caracterizan por el hecho de que comprenden por lo menos un polímero eventualmente adicionado iónico de un alto polímero destinado a asegurar propiedades mecánicas convenientes al conjunto.

15. Por polímero iónico, hay que entender un polímero en el que se dispone por una parte de una cadena macromolecular que comprende un gran número de átomos portadores de cargas eléctricas, y por otra parte iones de signo contrario unidos a esta cadena macromolecular por enlaces iónicos.

20. Según una forma de realización, el polímero iónico se obtiene por reacción de un derivado parcialmente sustituido del cloruro de fosfonitrilo con la dimetilformamida.

Los dieléctricos conforme al invento deben presentar propiedades mecánicas suficientes y tener en particular cierta elasticidad.

25. Según una de las características interesantes del invento, se puede incorporar a un polímero iónico que se presenta bajo la forma de un líquido, un polímero de peso molecular elevado y que posea propiedades mecánicas adecuadas convenientes sin  
30. que las propiedades dieléctricas del polímero iónico



sean por ello afectadas. Estas características hacen general la utilización de los polímeros iónicos en la realización de dieléctricos conforme a la invención.

5. Se obtienen las películas por vaciado sobre una cara plana, del polímero iónico en solución en un solvente con o sin soporte plástico, y por evaporación del citado solvente. Pueden recortarse y colocarse después entre las láminas metálicas constitutivas de las armaduras de un condensador plano.
- 10.

La descripción que sigue permitirá hacerse una idea más precisa sobre la forma en que se obtienen los dieléctricos orgánicos con arreglo al invento.

- 15.
- Se parte por ejemplo de un derivado disustituido o trisustituido del cloruro de fosfonitrilo preparado por el método de RAY y SHAW - J. Chem. Soc. p.872 (1961) - es decir, haciendo reaccionar a baja temperatura la dimetilamina sobre el cloruro de fosfonitrilo diluido en un disolvente que es por ejemplo el benceno, el tolueno o el éter; de este modo, operando a 0°C se obtiene el derivado trisustituido; a la temperatura de -78°C, el derivado disustituido. Después de filtrar el clorhidrato de amina, se obtiene el derivado trisustituido por evaporación del solvente.
- 20.
- 25.

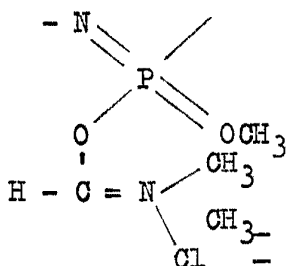
30. El calentamiento a aproximadamente 130°C de este derivado dimetilaminado en un exceso de dimetilformamida provoca una sustitución de los átomos



12 JUN. 1961



314158



5.

De manera general, todos los derivados parcialmente sustituidos del cloruro de fosfonitrilo convienen a la realización de películas dieléctricas conforme a la invención.

10.

Los polímeros iónicos así obtenidos se presentan bajo la forma de un líquido muy viscoso de un empleo difícil. Para suprimir este inconveniente, se realiza una mezcla de estos polímeros

15.

con un polímero de peso molecular elevado, tal como el poliacrilonitrilo en solución en la dimetilformamida. Por el hecho de su buena solubilidad en la dimetilformamida, el poliacrilonitrilo permite realizar en una sola operación, la reacción entre derivados del cloruro de fosfonitrilo y la dimetilformamida así como la introducción del soporte plástico. Queda entendido, sin embargo, que podría ser sustituido al poliacrilonitrilo cualquier otro alto polímero, que posea propiedades mecánicas adecuadas.

20.

25.

Se pueden así mezclar en un solvente común el polímero iónico y otro polímero no iónico convencionalmente escogido por sus propiedades mecánicas.

30.

Por vaciado de dicha mezcla sobre placa de vidrio y evaporación del disolvente en exceso,



- 7 - 314158

5. se obtienen películas que conservan las propiedades dieléctricas del polímero iónico, Estas películas que son transparentes, pueden quitarse fácilmente de la placa de vidrio, recortarse después y colocarse entre dos láminas de alumina para realizar capacidades planas. Es posible igualmente superponer varias de estas películas.

10. En el caso de que el polímero iónico obtenido presente propiedades mecánicas satisfactorias, se puede suprimir la adición del soporte.

15. Se obtienen condensadores que presentan una capacidad cuyo valor medio es 200.000 pF/cm<sup>2</sup>. Estos condensadores poseen inmediatamente después de su preparación, un coeficiente de sobretensión próximo a 12. Con un envejecimiento natural de una duración de un mes, este coeficiente se eleva a aproximadamente 20, en tanto que el valor de la capacidad por su parte no se modifica.

20. La constante dieléctrica elevada de las películas obtenidas, según el procedimiento con arreglo al invento, ha de atribuirse probablemente a la movilidad limitada de los iones cloruros procedentes de la reacción entre la dimetilformamida y el derivado del cloruro de fosfonitrilo y que quedan retenidos en la red de polímero portadora de cargas como es el caso con los compuestos ferroeléctricos en los que aparece una constante dieléctrica elevada por el hecho de una posibilidad de un desplazamiento limitado de ciertos iones al interior de una red cristalina.
- 25.
- 30.



Los iones parcialmente libres deben contribuir igualmente a la formación de una doble capa eléctrica en los electrodos del condensador.

5. A título no limitativo, daremos a continuación tres ejemplos de realización del procedimiento de preparación de un dieléctrico conforme a la invención.

EJEMPLO 1 -

10. Se preparó el derivado triaminado del cloruro de fosfonitrilo,  $P_3N_3Cl_3 [N(CH_3)_2]_3$  por aplicación del procedimiento de RAY y SHAW.

15. A 0,6 g de poliacrilonitrilo en solución en 15 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida mantenida a 120°C, se añadió lentamente, gota a gota, una solución de 0,3 g de derivado triaminado de cloruro de fosfonitrilo, igualmente en solución en 15 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida.

20. Después de esta operación, se dejó proseguir la reacción durante dos horas aproximadamente a la misma temperatura. Se procedió entonces al vaciado de las películas, extendiendo volúmenes idénticos de la mezcla líquida procedente (7 cm<sup>3</sup>) sobre placas de vidrio de dimensiones 7 x 10 cm.

25. La evaporación del disolvente se hizo por estufa a 80°C durante dos horas. Se cogieron a continuación las películas que se colocan entre dos láminas de aluminio que constituyeron las armaduras de un condensador plano.

EJEMPLO 2-

30. Se preparó una mezcla de derivados parcialmente sustituidos del cloruro de fosfonitrilo,



$P_3^N Cl_{6-n} (OCH_3)_n$  variando n entre 1 y 6 por aplicación del procedimiento de DISHON.

5. A 0,6 g de poliacrilonitrilo en solución en 15 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida mantenida a 200°C, se añadió lentamente, gota a gota, una solución de 0,3 g de derivados del cloruro de fosfonitrilo, igualmente en solución en 15 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida.

10. Después de esta preparación se dejó proseguir la reacción durante dos horas aproximadamente a la misma temperatura. Se procedió entonces al vaciado de las películas extendiendo volúmenes idénticos de la mezcla líquida precedente (7 cm<sup>3</sup>) sobre placas de vidrio de dimensiones 7 x 10 cm.

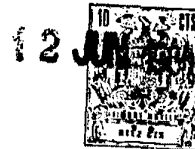
EJEMPLO 3-

15. Se parte de un derivado di o tetrafenilado del cloruro de fosfonitrilo obtenido por reacción de FRIEDEL y CRAFTS según el método descrito por SHAW y WELLS (Chemistry and Industry, 1960, p.1189).

20. A 0,6 g de poliacrilonitrilo en solución en 15 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida mantenida a 120°C, se añadió lentamente una solución de 0,3 g de uno u otro de los derivados precedentes igualmente en solución en 15 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida. Se dejó proseguir la reacción durante dos horas a la misma temperatura.

25. Se procedió entonces al vaciado de la película extendiendo volúmenes idénticos ( 7 cm<sup>3</sup>) de la mezcla líquida obtenida precedentemente sobre placas de vidrio de dimensiones 7 x 10 cm.

30. Después de la evaporación del disolvente en la estufa a 80°C, se obtuvo una película que per-



mitió realizar un condensador de aproximadamente 200.000 pF/cm<sup>2</sup> y cuyo coeficiente de sobretensión es del orden de 15.

N O T A

- 5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
- 10. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Francia nº PV.978.178 de 12 de junio de 1964 y nº PV.978.179 de 12 de junio de 1964, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, por: Procedimiento de preparación de un dieléctrico orgánico", caracterizándose por lo siguiente:
- 15. 1ª.- Procedimiento de preparación de un dieléctrico orgánico caracterizado porque de comprender las etapas sucesivas, de preparación de un polímero iónico por reacción de la dimetilformamida sobre un derivado parcialmente sustituido del cloruro de fosfonitrilo en solución en un disolvente, de vaciado o de impregnación del polímero iónico para obtener una película, y de evaporación de dicho disolvente.
- 20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque de comprender las etapas sucesivas de preparación de un polímero iónico por
- 25.
- 30:



reacción de la dimetilformamida sobre el cloruro de fosfonitrilo disustituido o trisustituido por el radical dimetilamino a una temperatura de aproximadamente 130°C, de adición al polímero iónico de un polímero de peso molecular elevado en solución en un disolvente, de vaciado de la mezcla así obtenida para formar una película, y de evaporación del indicado disolvente.

5.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque de comprender las etapas de preparación de un polímero iónico por reacción de la dimetilformamida sobre el derivado parcialmente sustituido del cloruro de fosfonitrilo, siéndo el resto metoxi a una temperatura de aproximadamente 130°C, de adición al polímero iónico de un polímero de peso molecular elevado en solución en un disolvente, de vaciado de la mezcla así obtenida para formar una película, y de evaporación de dicho disolvente.

15.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de comprender las etapas sucesivas de preparación de un polímero iónico por reacción de la dimetilformamida sobre el derivado di o tetrafenilado del cloruro de fosfonitrilo a una temperatura del orden de 120°C, de adición al polímero iónico de un polímero de peso molecular elevado en solución de un disolvente, de vaciado de la mezcla así obtenida para formar una película, y de evaporación de dicho disolvente.

25.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que el

30.



- 12 **314158**

polímero de peso molecular elevado está constituido por el poliacrilonitrilo en solución en la dimetilformamida.

5. 6ª.- Procedimiento de preparación de un dieléctrico orgánico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de DOCE HOJAS, escritas a máquina por una sola cara.

**12 JUL 1965**

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

**J. GOMEZ ACEBO Y MODET**

P. p. Firmado: F. Fernández Rula