



316.018

316613

MEMORIA DESCRIPTIVA.
=====

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO PARA HACER UN
"POLIMERO ELECTRONICAMENTE CON-
"DUCTOR".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New-York),
1, River-Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.275, A-R).
(Docket 15D-3840).



316613

- Este invento se refiere a composiciones polímeras que poseen propiedades electrónicamente conductoras y que comprenden una sal cuya parte catiónica es un polímero soluble que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario y cuya
- 5.- parte aniónica es el anión de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, conteniendo también dicha sal una cantidad suficiente de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano para dar una composición que tiene una conductividad mayor de 10^{-10} mho/cm, ya un procedimiento de producir tales composiciones.
- 10.- Los polímeros sintéticos, como clase general, son aisladores eléctricos. De hecho, fué esta propiedad la que dió origen y fuerte ímpetu al desarrollo de la industria de los polímeros sintéticos ya que existía la necesidad de materiales que pudieran usarse como aislantes eléctricos. Con el
- 15.- desarrollo de la industria eléctrica, nació la necesidad de materiales que, al no ser tan buenos conductores como los materiales tuvieran propiedades conductoras y que pudieran usarse, como pantallas contra las descargas en corona, o que pudieran incorporarse como capa separada al aislamiento
- 20.- para impedir la descarga en corona que era indeseable ya que : provocaba la completa degradación del aislamiento eléctrico. También, con el desarrollo de la industria de los polímeros sintéticos, surgió el uso de estos materiales en aplicaciones distintas de las eléctricas para fines decorativos y
- 25.- utilitarios. A causa de sus propiedades aislantes eléctricas,



- los artículos fabricados con polímeros sintéticos tienen la desagradable propiedad de acumular las cargas estáticas sobre su superficie que tiende a recoger polvo del aire. Se han hecho muchos intentos para proveer tales artículos con
- 30.- una superficie que disipara la carga electrostática de modo que los artículos no tendieran tanto a recoger polvo en su superficie. También son deseables las superficies conductoras para el chapeado de no conductores con fines decorativos y utilitarios por ejemplo, tableros con circuitos impresos.
- 35.- También han surgido aplicaciones en los casos en que es deseable hacer composiciones que tengan una conductividad particular de manera que se controle la cantidad de corriente eléctrica que pasa en el circuito que incorpora tal composición.
- 40.- Se han hecho muchos intentos para desarrollar polímeros sintéticos que fueran electrónicamente conductores. Cuando se desarrollaron las resinas sintéticas de permutación iónica, se esperó que estos productos encontraran aplicaciones como polímeros conductores. Sin embargo, pronto se descubrió
- 45.- que, bajo la influencia de un potencial eléctrico, gran parte de la conductividad era iónica, emigrando los grupos iónicos del polímero hacia el ánodo o hacia el cátodo, dependiendo de la carga particular del grupo iónico en el polímero. Esto constituía una propiedad indeseable ya que empobrecía
- 50.- los grupos iónicos de la estructura interna del polímero con un aumento consiguiente en la resistencia y en la degradación del polímero.
- 55.- Otros enfoques del problema han consistido en incorporar cargas metálicas u otras conductoras, tal como el negro de humo, en polímeros, para producir composiciones con pro-



- 4 - 316613

- propiedades conductoras. Como la cantidad de carga determina la conductividad de la composición, la conductividad de tales composiciones depende de la cantidad máxima de la carga conductora que puede ser incorporada en la composición sin afectar de modo adverso a las propiedades mecánicas de la composición. Estas composiciones tienen también la desventaja de que, aunque son conductores eléctricos, poseen también alguna resistencia eléctrica que genera calor en la composición al pasar la corriente eléctrica. Al calentarse, estas composiciones se expanden lo que, de hecho, separa más las partículas conductoras disminuyendo la conductividad de la composición y aumentando correspondientemente la resistencia lo que, a su vez, tiene el efecto de producir más calor hasta que las composiciones fallan debido a la descomposición térmica.
- 60.-
- 65.-
- 70.-
- De acuerdo con el presente invento, pueden hacerse polímeros electrónicamente conductores cuya conductividad aumenta con la temperatura usando el compuesto único 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, que, en lo que sigue, en gracia a la brevedad, se llamará TCNQ. Se ha encontrado que los polímeros solubles que tienen grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario, es decir, polímeros que tienen grupos de amina terciaria cuaternizados, reaccionarán con una sal soluble de TCNQ para formar una sal de polímero y CCNQ. Estas sales polímeras así producidas no son, en sí mismas, electrónicamente conductoras en grado alguno pero se ha descubierto que si se añade ahora TCNQ libre a estas sales polímeras, aumenta la conductividad eléctrica. Cuando la cantidad de TCNQ es mayor de 2% en peso del peso total de la composición, usualmente 4% o más, la conductividad de estas sales polímeras
- 75.-
- 80.-
- 85.-



aumenta bruscamente para producir una composición que tiene una conductividad mayor de 10^{-10} mho/cm. Para la mayoría de las aplicaciones, es deseable usar estas composiciones como películas o recubrimientos. Por consiguiente, el peso molecular de los polímeros debe ser lo bastante grande para que los polímeros tengan propiedades formadoras de películas.

- 90.-
- Los polímeros con grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario pueden producirse de muchos modos. El polímero debe ser soluble en algún disolvente. No debe estar reticulado y, por tanto, no debe ser capaz de ser disuelto. En general, los polímeros solubles son de naturaleza esencialmente lineal aunque puede haber presente alguna ramificación de la cadena y son termoplásticos o fusibles. Por ejemplo, pueden hacerse resinas solubles por polimerización de un monómero monovinílico que contenga un grupo básico de nitrógeno terciario, por ejemplo, vinil piridina, dialcoholamino estirenos, N-vinil imidazol, o por polimerización de monómeros que en la polimerización producen polímeros que tienen un grupo básico de amina primaria o secundaria, por ejemplo, etilamina que puede alcoholarse para formar un grupo de amina terciaria por técnicas bien conocidas, por ejemplo por reacción con haluros de alcoholo o sulfatos de dialcoholo. Luego estos polímeros se cuaternizan por técnicas bien conocidas para convertir el grupo amino básico del polímero en un grupo catiónico de nitrógeno cuaternario, por ejemplo, por reacción con un haluro de alcoholo, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de exilo, yoduro de octilo o sus correspondientes cloruros o bromuros, o por reacción con un sulfato de dialcoholo, por ejemplo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfa-
- 95.-
- 100.-
- 105.-
- 110.-
- 115.-



- to de etilmetilo, sulfato de dipropilo, sulfato de dibutilo o sulfato de dioctilo. Como el grupo alcohólico particular introducido en los grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario tiene poca influencia, si es que tiene alguna, sobre la
- 120.- conductividad de la composición final, se ha encontrado que es preferible usar los agentes cuaternizantes fácilmente disponibles, más baratos, que introducen grupos alcohilo con 1 a 8 átomos de carbono, aunque son satisfactorios otros agentes cuaternizantes bien conocidos. En el caso de los po-
- 125.- límeros que contienen aminas primarias o secundarias, la alcoholación a la amina terciaria y la cuaternización puede llevarse a cabo en una sola etapa, es decir, por alcoholación a fondo, ya que se usa el mismo reactivo para ambas reacciones. En general, se usa suficiente agente cuaternizante para
- 130.- convertir en esencia todos los grupos amínicos del polímero en grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario. Sin embargo, hemos preparado polímeros con muy buena conductividad electrónica cuando solamente el 15% de los grupos de amina terciaria han sido cuaternizados.
- 135.- Otros medios para producir polímeros que tienen grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario consisten en formar un polímero soluble que puede hacerse reaccionar luego para introducir grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario por ejemplo, por reacción de aminas terciarias con polímeros que con-
- 140.- tienen grupos de halometilo, por ejemplo, resinas de poliestireno halometiladas, resinas de polifenileno halometiladas y los éteres de polifenileno que se han hecho reaccionar con diversos reactivos para introducir grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario sustituidos en el núcleo. Los polímeros
- 145.- que contienen grupos nitrilo pueden reducirse, por ejemplo,



con hidruro de litio y aluminio a polimeros que contienen un grupo de amina primaria.

El grupo catiónico de nitrógeno cuaternario del polímero soluble puede estar en la forma de su sal de ácido, 150.- o en forma de la base libre. Como la preparación de esta última supone una etapa adicional en la preparación, que no cumple finalidad útil, es preferible usar aquellos polimeros en que el grupo catiónico de nitrógeno cuaternizado tiene la forma de una sal de ácido, por ejemplo el haluro, el sulfato, el sulfato de metilo o el sulfanato de arilo. Estos polimeros reaccionan fácilmente con una sal soluble de TCNQ, 155.- siendo la sal soluble de TCNQ más fácilmente disponible la sal del litio de TCNQ, para formar la sal de polímero y TCNQ más la sal de litio del ácido si el grupo catiónico de nitrógeno cuaternario estaba en forma de una sal de ácido, o 160.- hidróxido de litio si estaba presente en forma de la base libre. Como el ión TCNQ presente en soluciones de sales metálicas de TCNQ, especialmente soluciones acuosas de TCNQ y litio, es susceptible al oxígeno, se usan disolventes desai- 165.- reados para hacer las soluciones y se mantiene una atmósfera inerte, por ejemplo, de nitrógeno o argón sobre aquellas mezclas de reacción en que están presentes estas sales metálicas de TCNQ. En general, cuando se trata de un polímero soluble, es deseable disolver el polímero en un disolvente y 170.- añadir una solución de la sal de TCNQ. El agua, al alcohol etílico o sus mezclas son disolventes convenientes para llevar a cabo esta reacción, ya que la sal de polímero y TCNQ precipita dejando en solución la sal de litio producida. Sin embargo, los disolventes en los cuales es soluble la sal de 175.- polímero y TCNQ y en que la sal metálica producida es inso-



- 8 -
316613

- lubre pueden usarse también o pueden usarse análogamente los disolventes en los cuales ambos productos son solubles pero de los cuales puede extraerse o separarse de otro modo uno de los productos. Las sales de polímero de TCNQ son solubles
- 180.- en los disolventes fácilmente disponibles, por ejemplo, acetónitrilo o dimetil formamida. Pueden disolverse y mezclarse con una solución de TCNQ libre para incorporar el TCNQ en la sal de polímero y TCNQ, o el TCNQ libre, como sólido o en solución, puede mezclarse por amasado, molienda o remoción
- 185.- con la sal polímera sólida. Para obtener composiciones de conductividad uniforme en toda la masa las mezclas del TCNQ y de la sal de polímero y TCNQ deben ser tan uniformes como sea posible. Como las soluciones de los polímeros que contienen grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario permiten
- 190.- una conversión más fácil y, en general, más completa de los polímeros en la sal de polímero y TCNQ y las soluciones de la sal de polímero y TCNQ producen mezclas más íntimas y uniformes con el TCNQ, producen en general tales técnicas composiciones más uniformemente conductoras así como de
- 195.- conductividad más elevada. Por consiguiente, es preferible usar polímeros solubles y emplear soluciones para hacer la sal de polímero y TCNQ y la mezcla de la última con TCNQ.

- La cantidad de TCNQ libre a incorporar en la sal polímera de TCNQ depende de la conductividad particular deseada.
- 200.- En general, se ha visto que para obtener conductividades mayores de 10^{-10} mho/cm., debe añadirse una cantidad mayor del 2% en peso y, en general 4% en peso de la composición. La cantidad real depende del polímero particular y de su grado de cuaternización. Como ilustran los ejemplos, la cantidad a
- 205.- añadir es determinada fácilmente preparando una serie de mez-



- clas con cantidades diferentes de TCNQ dividiendo la conductividad de las diversas mezclas. Una curva dibujada a través de los valores examinados permite determinar la conductividad de otras concentraciones de TCNQ: A medida que aumenta:
- 210.- la cantidad de TCNQ, la conductividad aumenta de manera correspondiente, hasta cantidades de aproximadamente 15 a 25% en peso de la composición total, en cuyo punto la conductividad comienza a disminuir gradualmente, pero incluso a concentraciones tal altas como 40% en peso, la conductividad
- 215.- es todavía mayor de 10^{-10} mho/cm.

- Además de poder variar la conductividad variando la cantidad de TCNQ incorporada en una sal de polímero y TCNQ, la conductividad puede variarse también por el grado de cuaternización de los grupos de amina terciaria en el polímero.
- 220.- También puede variarse por la cantidad de grupos catiónicos de nitrógeno cuaternizado que se convierten en la sal de TCNQ.

- Además de usar la sal de polímero y TCNQ que contiene TCNQ libre como único componente de la composición electrónicamente conductora, podemos incorporar estos materiales
- 225.- en polímeros no conductores, por ejemplo, por copolimerización con otro monómero polimerizable, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo, al preparar el polímero de amina inicial, o mezclando con otros
- 230.- polímeros termoplásticos, por ejemplo poliacrilonitrilo, poliuretanos, polietileno, polipropileno, poliestireno, polietilacrilato, metacrilato de polimetilo, para aumentar la conductividad de tales composiciones. Se preparan composiciones interesantes incorporando una mezcla de sal de polímero y
- 235.- TCNQ con TCNQ en composiciones elastómeras, por ejemplo po-



- 10
316613

liuretanos elastómeros, para producir composiciones cuya conductividad no sólo depende de la cantidad de mezcla de sal de polímero y TCNQ y TCNQ libre incorporada en la composición, sino también de la presión o de la tensión aplicadas a tales composiciones elastómeras. En tales composiciones elastómeras, la conductividad aumenta a medida que se aplica presión a la composición y disminuye a medida que se aplica tensión y la composición se estira. Por consiguiente, tales composiciones son útiles en aplicaciones para descubrir presiones y tensiones mecánicas.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento. En todos los ejemplos, las partes y los porcentajes son en peso, a menos que se diga específicamente otra cosa. Todas las soluciones de la sal de litio de TCNQ se prepararon usando disolventes desaireados y una atmósfera de nitrógeno mantenida sobre las soluciones hasta que se usaron, para reducir al mínimo la reacción del oxígeno con el ión de TCNQ.

Ejemplo 1

Se preparó poli(2-vinilpiridina) por polimerización en masa de 40 ml. de 2-vinilpiridina que contenía 0,05 g. de azobisisobutironitrilo por calentamiento a 50°C. Una parte de este polímero se cuaternizó parcialmente por la reacción de 10 g. del polímero en 400 ml. de metanol con 10 g. de sulfato de dimetilo a 60°C. durante dos días. El volumen de la mezcla de reacción se redujo a la mitad por destilación en vacío a la temperatura ambiente y luego se diluyó con agua hasta 1 litro. Para cuaternizar por completo el polímero, se añadieron 60 ml. de sulfato de dimetilo durante un periodo de 3 horas y el pH se mantuvo a más de 8 por adición de hidróxido sódico 5N. Durante toda la reacción se mantuvo una vi-



gorosa agitación. Esta reacción se llevó a cabo a la temperatura ambiente aunque la reacción desarrolló algo de calor. Se añadieron 10 ml. más de sulfato de dimetilo y la agitación continuó durante la noche para asegurar la cuaternización completa de todos los grupos de nitrógeno de los anillos piridínicos del polímero a grupos de sulfato de metil-piridinometilo.

La sal de TCNQ de este polímero plenamente cuaternizado se preparó haciendo reaccionar 1,68 g. polímero plenamente cuaternizado disuelto en una mezcla de 140 ml. de agua y 330 ml. de etanol, con 2,11 g. de sal de litio de TCNQ disueltos en 60 ml. de etanol. La reacción se llevó a cabo durante una hora a la temperatura ambiente al tiempo que se mantenía la atmósfera de nitrógeno sobre la mezcla de reacción. Para asegurar la reacción completa, la mezcla de reacción se calentó a 40°C. durante 20 minutos y luego se enfrió. Al cabo de 1 hora, la sal de polímero y TCNQ que había precipitado de la solución se separó por decantación del líquido sobrenadante. El precipitado se lavó con etanol acuoso del 75% y luego, dos veces, con etanol acuoso del 95%. La sal de polímero y TCNQ se separó del etanol y se secó. Era fácilmente soluble en dimetilformamida y acetonitrilo.

Se prepararon soluciones de una concentración aproximada del 10% de la sal de polímero y TCNQ en dimetilformamida. En diversas muestras de esta solución, se disolvió TCNQ en cantidades variables y se colaron películas de estas soluciones sobre placas de vidrio para dar películas que contenían diversas concentraciones de TCNQ en la sal de polímero y TCNQ. Las conductividades de estas películas se midieron con los resultados que se muestran en la tabla I.



% TCNQ en la película.	Conductividad, MHO/cm. Temperatura °C.			
	27°	60°	100°	130°
0	$< 10^{-10}$	--	--	--
300.- 2,5	$< 10^{-10}$	--	--	--
5,1	$3,3 \times 10^{-6}$	--	--	--
14,6	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-4}$
22,3	$1,7 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$
40,0	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$

305.- Ejemplo 2

Se cuaternizó poli(2-vinilpiridina) con yoduro de metilo para dar un producto en el cual estaban cuaternizados el 60% de los átomos de nitrógeno. El procedimiento fué como sigue: 15 g. de poli(2-vinilpiridina) disueltos en 300 ml. de metanol se calentaron a reflujo con agitación; se añadieron 25 ml. de yoduro de metilo y la mezcla de reacción se calentó durante un período de 6 horas a reflujo en ausencia de luz.

310.-

Al final de este tiempo, se añadieron 10 ml. más de yoduro de metilo y 200 ml. de agua. El calentamiento a reflujo se continuó durante 24 horas más y se dejó que se enfriara la mezcla. El metanol se destiló de la mezcla de reacción por destilación a vacío a 40°C. Se añadió más agua para disolver el precipitado que se había formado y la solución se liofilizó (se secó por congelación, es decir, que la solución se congeló y el disolvente se evaporó bajo vacío desde la masa congelada). Los datos analíticos mostraron que se habían cuaternizado 60% de los átomos de nitrógeno. Aunque se había usado yoduro de metilo en exceso, el yoduro de hidrógeno, formado por solbolisis de yoduro de metilo, había impedido que algunos de los átomos de nitrógeno se alcohilaran, for-

315.-

320.-

325.-



mando la sal de yoduro de hidrógeno. Si este yoduro de hidrógeno no se separa, reaccionará con algo de la sal de litio y TCNQ para producir TCNQ libre. Esta es una forma de incorporar TCNQ libre en la sal de polímero y TCNQ de modo que esta
330.- reacción secundaria puede usarse, si se desea, para incorporar TCNQ en la sal de polímero y TCNQ. Sin embargo, la cantidad así incorporada no es determinable salvo midiendo la conductividad e interpolando a partir de las curvas conocidas de conductividad en función de la concentración de TCNQ.

335.- Con el fin de separar este yoduro de hidrógeno, así como de reemplazar el ión yoduro en el grupo catiónico de nitrógeno cuaternizado con cloro, se vertió una solución del polímero en agua a través de una columna de una resina de permutación aniónica en la forma cloruro. La solución eluida se
340.- ajustó a pH 7 con hidrógeno sódico y se dializó contra agua y luego se liofilizó para obtener la sal sólida de polímero y TCNQ. Los datos analíticos confirmaron de nuevo que se había cuaternizado el 60% de los átomos de nitrógeno.

El polímero cuaternizado se convirtió en la sal de TCNQ
345.- haciendo reaccionar 0,8 g. del polímero cuaternizado en la forma cloruro disueltos en 80 ml. de alcohol absoluto, que se habían mezclado con una solución de 0,8 g. de la sal de litio de TCNQ disueltos en 100 ml. de alcohol absoluto. Se formó inmediatamente un precipitado al mezclar las dos soluciones. Se dejó que la reacción continuara durante 30 minutos con agitación, después de lo cual el precipitado se separó por centrifugación, se lavó varias veces con alcohol absoluto y finalmente con éter seco, para dar 1,13 gramos de la sal de polímero y TCNQ.
350.-

355.- Se prepararon como en el ejemplo 1 películas de esta sal



de polímero y TCNQ con diversas concentraciones y TCNQ. Las conductividades de estas películas se muestran en la tabla II.

TABLA II

	<u>% TCNQ en las películas</u>	<u>Conductividad a 27°C. mho/cm.</u>
360.-	0	$< 10^{-10}$
	2,17	$< 10^{-10}$
	4,83	$4,2 \times 10^{-7}$
	8,50	$3,4 \times 10^{-5}$
	15,00	$1,0 \times 10^{-6}$
365.-	<u>Ejemplo 3</u>	

- Se cuaternizó poli(2-vinilpiridina) para dar un producto en el que estaba cuaternizado el 15% de los átomos de nitrógeno, como sigue: una solución de 1,8 gramos de poli (2-vinil piridina) en 70 ml. de acetato de tilo y 100 ml. de n-trometano se hizo reaccionar con 0,25 ml. de yoduro de metilo a la temperatura ambiente en ausencia de luz durante 3 días. La solución se concentró a la mitad de su volumen original y se vertió en un litro de una mezcla igual de hexano y éter para precipitar el polímero. El polímero se precipitó de nuevo por disolución en 60 ml. de etanol y vertiendo en 800 ml. de hexano. El precipitado se filtró desde la solución y se secó durante 48 horas a 100°C. en el vacío. El análisis mostró un grupo de nitrógeno cuaternizado por cada 6 grupos de nitrógeno sin alcoholar en el polímero, indicando que se había cuaternizado aproximadamente el 15% de los átomos de nitrógeno.

Este polímero cuaternizado se convirtió en la sal de TCNQ añadiendo una solución de 0,562 g. del polímero cuaternizado disuelto en una mezcla de 70 ml. de alcohol y 10 ml. de agua destilada a una solución de 0,213g. de sal de litio



390.- y TCNQ disueltos en 50 ml. de alcohol. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno sobre la mezcla de reacción. No se formó precipitado, de manera que se añadieron, a gotas, agitando, 400 ml. de agua destilada manteniendo todavía la atmósfera de nitrógeno sobre la mezcla de reacción. Esto hizo que se formara un precipitado de la sal de polímero y TCNQ que se separó decantando el líquido que sobrenadaba. Después de secar, se obtuvieron 0,42 g. de la sal de polímero y TCNQ.

395.- Una película de este polímero que contenía 15% de TCNQ se preparó como se describió en el ejemplo 1. Tenía una conductividad, medida a 27°C., de 4×10^{-4} mho/cm.

Ejemplo 4

400.- Se preparó un copolímero de estireno y 2-vinilpiridina por la polimerización en masa de 20 ml. de estireno y 20 ml. de 2-vinilpiridina que contenían 0,05 g. de azobisisobutironitrilo. Este polímero se cuaternizó haciendo reaccionar 4 g. del polímero disuelto en una mezcla caliente de 80 ml. de acetato de etilo y 80 ml. de nitrometano con 15 ml. de yoduro de n-butiro. Esta solución se calentó a reflujo en ausencia de luz durante 60 horas añadiendo 40 ml. de nitrometano después de 40 horas para mantener el producto en solución.

410.- El polímero cuaternizado se precipitó añadiendo 500 ml. de éter anhidro. El producto aislado se lavó con éter adicional y se secó en vacío a 80°C. El rendimiento fue de 5,4 g. del polímero cuaternizado. Los datos analíticos indicaron que el polímero contenía 1,2 unidades polímeras de estireno por cada unidad de polímero de vinilpiridina y que se había cuaternizado el 80% de los átomos de nitrógeno de los núcleos piridínicos.

415.- Este polímero cuaternizado se convirtió en su sal de

18 AGO 1953



316613

TCNQ como sigue: Una solución de 1 g. del polímero cuaterni-
 zado en una mezcla de 125 ml. de alcohol y 100 ml. de agua
 destilada se mezcló con una solución de 0,5 g. de la sal de
 litio de TCNQ disueltos en una mezcla de 40 ml. de alcohol
 420.- y 20 ml. de agua destilada, manteniendo una atmósfera de ni-
 trógeno. La mezcla se agitó durante dos horas, para cuyo mo-
 mento había precipitado una sal de polímero y TCNQ. Se sepa-
 ró por centrifugación, se lavó con etanol que el metanol de
 lavado era incoloro y luego se lavó con éter y se secó en el
 425.- vacío. El rendimiento fué de 0,718 g. de la sal de polímero
 y TCNQ.

Se prepararon películas de esta sal de polímero y TCNQ
 que contenían cantidades variables de TCNQ, como se ha des-
 crito en el ejemplo 1. Las conductividades de estas pelícu-
 430.- las se muestran en la tabla III.

TABLA III

	<u>% de TCNQ en la película</u>	<u>Conductividad a 27°C. mho/cm.</u>
	0	10^{-10}
	3	1×10^{-10}
435.-	6	3×10^{-9}
	10	6×10^{-5}
	15	1.1×10^{-3}
	20	1.1×10^{-4}
	25	1.0×10^{-4}
440.-	30	3.0×10^{-5}

Ejemplo 5

Se preparó poli(4-dimetilaminoestireno) por la polimeri-
 zación en masa a 100°C. de 5 g. de 4-dimetilaminoestireno que
 contenían 0,02 g. de azobisisobutirenitriilo como catalizador
 445.- de polimerización. El polímero fué precipitado dos veces ver-



- 17 316613

tiendo soluciones bencénicas del polímero en metanol en ex-
 ceso. Este polímero se cuaternizó haciendo reaccionar una
 solución de 2,3 g. del polímero en 100 ml. de acetato de eti-
 lo con 10 ml. de yoduro de metilo. La solución se calentó a
 450.- reflujo. Se volvió turbia en unos pocos minutos. La transpa-
 rencia se restauró por la adición de 100 ml. de nitrometano
 pero la solución se enturbió de nuevo al cabo de 30 minutos.
 La adición de 200 ml. de nitrómetano no eliminó la turbidez.
 El calentamiento se continuó durante 12 horas realizándose
 455.- toda la reacción en ausencia de luz. Para este momento, el
 polímero cuaternizado había precipitado por completo desde
 la solución y se recuperó decantando el líquido que sobrena-
 daba. El polímero cuaternizado se disolvió en agua y se dia-
 lizó contra una solución que contenía iones de yoduro y de
 460.- tiosulfato hasta que fué casi incolora. Este procedimiento
 provocó la precipitación del polímero, pero la dialisis con-
 tra agua restauró la solución. Se dializó de nuevo contra una
 solución de yoduro potásico que provocó la precipitación del
 polímero y, finalmente, se dializó contra agua para eliminar
 465.- todo el yoduro en exceso. La solución dializada resultante
 se concentró a presión reducida a 80°C. Los datos analíticos
 indicaron que se habían cuaternizado del 75 al 87% de los
 grupos de dimetilamino del polímero.

Este polímero se convirtió en su sal de TCNQ mezclando
 470.- una solución de 1 g. del polímero cuaternizado en 75 ml. de
 agua destilada con una solución de 0,65 g. de la sal de li-
 tio de TCNQ disueltos en 150 ml. de agua destilada, lleván-
 dose a cabo la reacción bajo una atmósfera de nitrógeno. La
 mezcla de reacción fué agitada durante 30 minutos para cuyo
 475.- momento había precipitado la sal de polímero y TCNQ. El pre-

316613

18



precipitado se separó por centrifugación y decantación y se lavó con alcohol y se secó en vacío. Se obtuvo un rendimiento de 1,14 g. de la sal de polímero y TCNQ.

Se preparó, como se describió en el ejemplo 1, una película de esta sal de polímero y TCNQ que contenía 15% de TCNQ. La película tenía una conductividad de 2×10^{-3} mho/cm. medida a 27°C.

Ejemplo 6

Se polimerizó 2,6-xilenol a poli(2,6-dimetilfenileno) éter como se describe por Hay en J. Polymer Sci., 58, 581-591 (1.962). Los grupos metilo del polímero se cloraron haciendo pasar cloro dentro de una solución del polímero en tetracloruro de carbono calentada a temperatura de reflujo, a tiempo que se irradiaba con luz ultravioleta. El polímero clorado se precipitó vertiendo en metanol la mezcla de reacción. Un exceso de trimetilamina que se hizo pasar dentro de una solución de este polímero en tetrahidrofurano hizo que precipitara el polímero. Se añadió metanol para dar una suspensión libremente fluyente y el disolvente y la trimetilamina en exceso se separaron por destilación a presión reducida. El análisis mostro que había un grupo catiónico de nitrógeno cuaternario por cada unidad de polifenileno.

Una solución de 1,1 g. del polímero cuaternizado en 50 ml. de alcohol absoluto se mezcló con una solución de 1,28 g. de la sal de litio de TCNQ disueltos en 300 ml. de alcohol absoluto, manteniendo una atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó continuar durante 2,5 horas a la temperatura ambiente, para cuyo momento la sal de polímero y TCNQ había precipitado. El precipitado se separó por centrifugación y filtración y se lavó repetidamente con alcohol absoluto y finalmente con



éter y luego se secó en vacío. El rendimiento de la sal de polímero y TCNQ de 1,13 gramos.

Una película de este polímero que contenía 15% de TCNQ se preparó como se ha descrito en el ejemplo 1. Tenía una 510.- conductividad de 6×10^{-5} mho/cm. a 27°C.

Ejemplo 7

Una solución comercial acuosa, al 50%, del polímero de etilen-imina (88 g.) se cuaternizó diluyendo con 600 ml. de agua y haciendo reaccionar con 290 g. de sulfato de dimetilo 515.- como se ha descrito en el ejemplo 1. Los datos analíticos indicaron que por lo menos el 97% de los átomos de nitrógeno del polímero se habían cuaternizado. Este polímero cuaternizado se convirtió en su sal de TCNQ por la reacción de 0,8 g. del polímero cuaternizado disueltos en 125 ml. de agua desti- 520.- lada con 1,4 g. de la sal de litio de TCNQ disueltos en 125 ml. de agua destilada, realizándose la reacción en atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente, durante 30 minutos, para cuyo momento había precipitado por completo la sal de polímero y TCNQ. Después de lavar primero con agua y después 525.- con alcohol y luego con éter seco y de secar en vacío, se obtuvo un rendimiento de 1,0 g. de la sal de polímero y TCNQ.

Una película de esta sal de TCNQ polímera que contenía 15% de TCNQ se preparó como se describió en el ejemplo 1. Te- 530.- nía una conductividad de 5×10^{-4} mho/cm. a 27°C.

Ejemplo 8

Se preparó poli(N-vinilimidazol) por la polimerización en masa de 20 g. de N-vinilimidazol que contenían 0,07 g. de azobisisobutironitrilo por calentamiento a 85°C. Una solución 535.- de 3,4 g. de este polímero en 40 ml. de metanol se hizo reac-



cionar con 10 ml. de yoduro de metilo. La reacción se llevó a cabo en ausencia de luz a una temperatura de 90°C., con agitación, durante 3 horas, añadiendo agua en la medida necesaria para mantener el polímero en solución. La reacción
540.- se continuó durante la noche a la temperatura ambiente. El polímero se precipitó desde solución añadiendo 350 ml. de acetona. Se separó del líquido que sobrenadaba por contrifugación y lavado ulterior con acetona y se secó sobre pentóxido de fósforo a 80-85°C. a 15 mm. de presión. El rendimiento de polímero cuaternizado fué de 7,1 g.
545.-

El polímero cuaternizado se convirtió en la sal de polímero y TCNQ haciendo reaccionar una solución de 0,48 g. del polímero cuaternizado disueltos en 25 ml. de agua con una solución de 0,42 g. de la sal de litio de TCNQ disueltos en 40
550.- ml. de agua. La reacción se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 0,5 horas, para cuyo momento había precipitado por completo la sal de polímero y TCNQ. Se filtró desde la solución y se lavó con agua, hasta que las aguas de lavado eran incoloras, y luego con acetona
555.- y, finalmente, con éter. Se secó en vacío, dando 0,57 g. xx de la sal de polímero y TCNQ. Una película de este polímero, que contenía 15% de TCNQ, preparada como se ha descrito en el ejemplo 1, tenía una conductividad de 5×10^{-4} mho/cm. a 27°C.

Cuando se hizo pasar una corriente eléctrica a través de
560.- estas películas conductoras durante un periodo suficiente para electrolizar la sal de polímero y TCNQ, no se percibió pérdida de conductividad, demostrando que la conductividad es electrónica y no iónica.

La mezcla de sal de polímero y TCNQ con TCNQ tiene una
565.- amplia variedad de aplicaciones, además de las mencionadas



anteriormente. Por ejemplo, la sal de polímero y TCNQ descrita en el ejemplo 1, que contiene 15% de TCNQ, se disolvió en dimetilformamida para preparar una solución al 5%. Esta solución se usó, como adhesivo para la soldadura de los conductores de un transistor a un tablero de circuito impreso en lugar de la soldadura metálica. Después de la evaporación del disolvente, el transistor estaba unido firmemente al tablero de circuito impreso. El aparato de radio que incorporaba este circuito impreso está todavía funcionando satisfactoriamente desde hace 8 meses en que se montó por primera vez.

En otra aplicación, un lado de un disco de silicio semiconductor de tipo N fué provisto de una capa de oro. El otro lado del disco fué recubierto con una solución de 0,08 g. del polímero del ejemplo 1 disueltos en un ml. de dimetilformamida. Se conectó un electrodo de cobre a la capa de polímero depositada. Este conjunto mostró una característica interesante no lineal de intensidad-tensión.

N O T A.-
 =====

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

- 1.- Un procedimiento para hacer un polímero electrónicamente conductor, caracterizado por hacer reaccionar un polímero que contiene grupos de amina terciaria cuaternaria con una sal de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano en un disolvente mútuo desaireado para el polímero y la sal mientras se mantiene una atmósfera inerte sobre la mezcla de reacción, separar la sal obtenida de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano del polímero de la mezcla de reacción y mezclar la sal de



polímero separada con una cantidad suficiente de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano para formar una composición que tiene una conductividad eléctrica mayor de 10^{-10} mho por centímetro.

600.- 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque dicho disolvente mutuo es agua, etanol o una solución acuosa de etanol.

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque dicha sal metálica de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano es la sal de litio.

605.- 4º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el polímero que forma la sal es un polímero de vinilpiridina que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario.

610.- 5º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual el polímero que forma la sal es un copolímero de estireno y vinilpiridina que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario.

615.- 6º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el polímero que forma la sal es un polímero de aminostireno que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario.

7º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el polímero que forma la sal es un éter de polifenileno que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario.

620.- 8º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el polímero que forma la sal es un polímero de etilenoimina que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario.

625.- 9º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el polímero que forma la sal es un polímero de N-vinil



imidazol que tiene grupos catiónicos de nitrógeno cuaternario.

102.- "UN PROCEDIMIENTO PARA HACER UN POLIMERO ELECTRONICAMENTE CONDUCTOR", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 630 líneas.

Madrid, 18 AGO. 1965

Handwritten signature or initials