

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85113674.7

51 Int. Cl.⁴: **H 01 B 1/12**

22 Anmeldetag: 28.10.85

30 Priorität: 09.11.84 DE 3440914

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.86 Patentblatt 86/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Jonas, Friedrich, Dr.
Krugenofen 15
D-5100 Aachen(DE)

72 Erfinder: Hocker, Jürgen, Dr.
Eichenweg 6
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

54 Schmelzbare, elektrisch leitfähige Mischungen.

57 Schmelzbare Mischungen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, bestehend aus 0, 5 bis 99 Gew.-% eines TCNQ-Komplexes.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
G/Kü-c

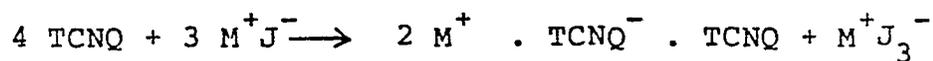
Schmelzbare, elektrisch leitfähige Mischungen

Komplexsalze aus dem 7,7,8,8-Tetracyano-p-chinodime-
thananion (TCNQ)⁻ der Formel



neutralem 7,7,8,8-Tetracyano-p-chinodimethan (TCNQ)
und anorganischen oder organischen Kationen sind als
elektrisch leitende Verbindungen bekannt.

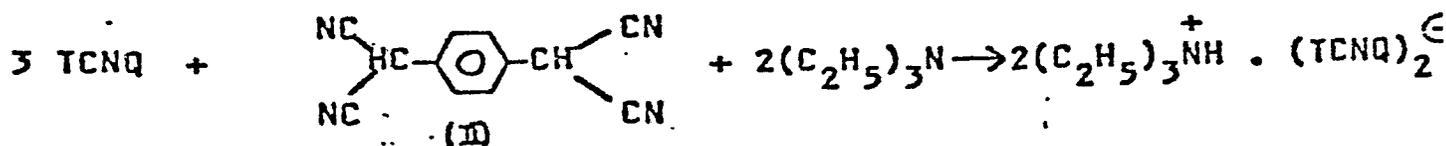
Diese Komplexe können durch Umsetzung von TCNQ mit or-
ganischen Kationjodiden hergestellt werden [J. Am.
Chem. Soc. 84, 3374-3387 (1962)]⁷, z.B.



Reaktionsschema I

Hierbei wird ein TCNQ-Molekül durch Jodid zum TCNQ-Anion unter Freisetzung von Jod reduziert.

Ein anderes Verfahren besteht in der Umsetzung von stickstoffhaltigen Heteroaromaten oder tertiären Aminen mit P-Phenylen-1.4-dimalodinitril der Formel H_2TCNQ (II) und TCNQ, z.B.



Reaktionsschema II

Die Verarbeitung dieser Komplexe bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes bereitet Schwierigkeiten, da bei den bisher bekannten Verbindungen Schmelz- und Zersetzungstemperatur sehr nahe beieinander liegen. Aus der DE-OS 3 214 355 ist bekannt, daß bestimmte TCNQ-Komplexe kurze Zeit, maximal 1 bis 2 Minuten, auf Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt werden können, ohne ihre elektrische Leitfähigkeit zu verlieren. Erschwerend ist, daß die zur Verarbeitung erforderlichen Temperaturen zu hoch sind.

Es wurde gefunden, daß Mischungen aus TCNQ-Komplexen und schmelzbaren, niedermolekularen, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen als die reinen TCNQ-Komplexe zu festen,

elektrisch leitfähigen Überzügen auf Substraten verarbeitet werden können, ohne daß die elektrische Leitfähigkeit verloren geht.

Geeignete organische Verbindungen sind z.B. gegebenenfalls substituierte lineare oder cyclische Kohlenwasserstoffe wie Octadecan, 1-Chloroctadecan, Ester aliphatischer Carbonsäuren, wie Palmitinsäuremethylester, Stearinsäuremethylester, Ethylencarbonat; lineare oder cyclische aliphatische Ketone und Alkohole, wie Cyclododecanon, Cyclooctanon; Octadecanol; gegebenenfalls substituierte, aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, Anthracen, Biphenyl, Fluoren, Terphenyl; gegebenenfalls substituierte aromatische oder araliphatische Ketone wie Diphenylketon, Dibenzylketon; gegebenenfalls substituierte aromatische oder araliphatische Ether wie Diphenylether; gegebenenfalls substituierte aromatische oder araliphatische Thioether und Sulfone wie Dibenzylsulfid, Diphenylsulfon; Ester aromatischer Carbonsäuren, wie 4-Chlorbenzoesäuremethylester, Terephthalsäuredimethylester; Nitrile aromatischer Carbonsäuren wie 4-Chlorbenzonnitril; heterocyclische Verbindungen, wie Caprolactam, Phthalimid.

Schmelzpunkte geeigneter organischer Verbindungen liegen im allgemeinen oberhalb 30°C, bevorzugt oberhalb 60°C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des TCNQ-Komplexes. Ein typischer Bereich ist eher 60 bis etwa 180°C.

Die organischen Verbindungen können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Mischungen mit TCNQ-Komplexen enthalten 0,5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% TCNQ-Komplex der Formel III und 1 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer der beschriebenen organischen Verbindungen.

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen geeigneten TCNQ-Komplexe sind an sich bekannt. Ihre Zusammensetzung kann durch die Formel III

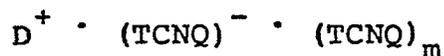


beschrieben werden, in der

D für einen Elektronendonator bzw. für ein Kation und

n für eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise für 2, steht.

Besonders geeignete CT-Komplexe entsprechen der Formel



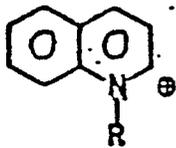
worin D^+ ein Kation und m in 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 ist.

Diese Komplexe werden auch als Chargetransfer- (abgekürzt CT-) Komplexe oder Radikalionensalze bezeichnet. Ein Überblick findet sich in J. Am. Chem. Soc. 84, 3374-3387 (1962).

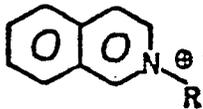
Bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung solche CT-Komplexe, deren Donatorteil leicht zugänglich ist und sich von einer organischen, Stickstoff und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder Phosphor enthaltenden, Verbindung ableitet und als Kation vorliegt. Beispiele hierfür sind die Kationen der folgenden Verbindungen bzw. die entsprechenden quarternären Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen:

Triethylamin, Diethylcyclohexylamin, Chinolin, Benzo-2,3-chinolin, o-Phenanthrolin, Benzthiazol, N-Methylbenzimidazol, Pyridin, 2,2'-Dipyridin, 4,4'-Dipyridin, 4,5-Dimethylthiazolin, 1-Phenylimidazolidin, Bis- $\overline{[1,3}$ -diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] $\overline{]}$, Bis- $\overline{[3}$ -methyl-benzthiazolinyliden-(2)] $\overline{]}$, Isochinolin, Triphenylphosphin, Trimethylsulfoniumion.

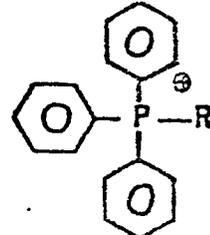
Besonders bevorzugt sind TCNQ-Komplexe der Formel III, in denen D für ein Kation der Formel IV, V oder VI



IV



V



VI

steht, in dem

R einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen bedeutet und

n 1 oder 2 ist.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können durch Vermischen der Einzelbestandteile im festen Zustand nach bekannten Verfahren z.B. durch Mahlen, Mörsern hergestellt werden. Man kann aber auch den TCNQ-Komplex in eine Schmelze der organischen Verbindungen eintragen.

Die Leitfähigkeit der Mischungen kann durch Verändern des Verhältnisses von TCNQ-Komplex zu organischer Verbindung in weiten Bereichen variiert werden. Die Mischungen können im allgemeinen mindestens 5 Minuten in der Schmelze gehalten werden, ohne daß ihre elektrischen Eigenschaften verloren gehen. Auch ein mehrmaliges Aufschmelzen der Mischungen ist möglich.

Die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Mischungen hängen vom Mischungsverhältnis sowie von den Schmelzpunkten der Einzelbestandteile ab. Sie liegen aber immer deutlich unter den Schmelzpunkten der reinen TCNQ-Komplexe, wodurch eine geringere thermische Belastung der TCNQ-Komplexe und leichtere Verarbeitung erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können darüber hinaus noch weitere Bestandteile enthalten, wie polymere Binder, Stabilisatoren, Pigmente.

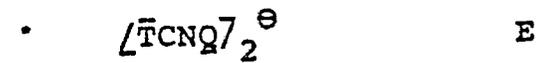
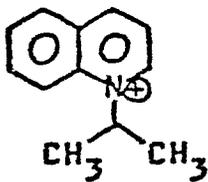
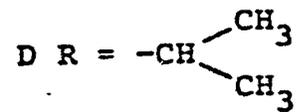
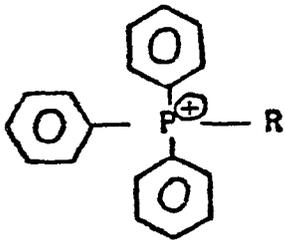
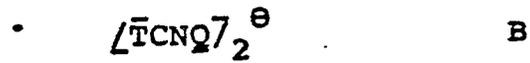
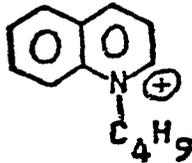
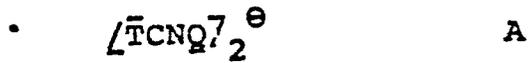
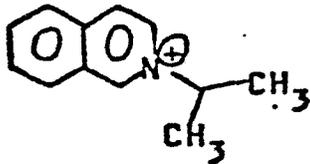
Aufgrund ihres günstigen Schmelz- und Zersetzungsverhaltens können die erfindungsgemäßen Mischungen zur Herstellung elektrisch leitender Überzüge auf Substraten durch Aufschmelzen verwendet werden.

Als geeignete Substrate seien genannt: Glas, Metalle, Metalloxide, organische Polymere. Solche Substrate können beschichtet werden, indem Schmelzen der erfindungsgemäßen Mischungen auf vorgeheizte Substrate aufgebracht werden. Man kann auch die erfindungsgemäßen Mischungen bei Raumtemperatur auf die zu beschichtenden Substrate aufbringen und anschließend in einem vorgeheizten Ofen aufschmelzen. Beide Verfahren führen zu elektrisch leitfähigen gut haftenden Überzügen.

Die so hergestellten Überzüge können in der Elektrotechnik und in der Elektronik verwendet werden.

Beispiele

Eingesetzte TCNQ-Komplexe:



Die Leitfähigkeiten der Mischungen wurden mittels Zweielektrodenmessung bei einem Druck von 2000 kp/cm^2 bestimmt.

Beispiel 1

X g TCNQ-Komplex der Formel A und Y g der Verbindung * (siehe Tabelle 1) werden durch Mörsern innig vermischt und anschließend für z-Minuten in einem Glasprobenröhrchen durch Erhitzen in einem Metallbad der Temperatur T geschmolzen. In allen Fällen wurden dünnflüssige Schmelzen erhalten. Die Leitfähigkeiten der wieder erstarrten Schmelzen wurden bestimmt.

Tabelle 1

x	y	*	z	°C	σ
\sqrt{q}	\sqrt{q}		$\sqrt{\text{Min}}$		$\sqrt{\text{S/cm}}$
1,0	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-2}$
1,0	-	-	4	250	$5 \cdot 10^{-8}$
1,0	0,1	Naphthalin	4	230	$2 \cdot 10^{-2}$
0,75	0,25	"	4	200	$3,7 \cdot 10^{-2}$
0,75	0,25	"	10	200	$2,8 \cdot 10^{-2}$
0,75	0,25	"	20	200	$5 \cdot 10^{-3}$
0,75	0,25	"	6x4	200	$1,5 \cdot 10^{-2}$
1,0	0,5	Naphthalin Anthracen 1:1	6	200	$3,6 \cdot 10^{-2}$
1,0	0,5	"	6x4	220	$1,1 \cdot 10^{-2}$
1,0	0,5	"	15	200	$8 \cdot 10^{-3}$
1,0	1,0	Naphthalin	4	200	$1 \cdot 10^{-2}$
1,0	1,0	"	2	250	$2,6 \cdot 10^{-2}$
1,0	1,0	"	3	250	$1,3 \cdot 10^{-2}$
0,5	3	"	4	200	$9 \cdot 10^{-3}$
0,5	10	"	4	200	$5 \cdot 10^{-4}$
0,5	15	"	6	200	$6 \cdot 10^{-6}$
0,5	0,5	Biphenyl	4	220	$5 \cdot 10^{-3}$
0,5	5,0		4	220	$10 \cdot 10^{-5}$
0,5	0,5	Dioxolan-2-on	4	200	$4 \cdot 10^{-3}$
0,5	0,5	Benzil	4	200	$5 \cdot 10^{-2}$
0,5	0,5	Dibenzylsulfid	4	200	$6 \cdot 10^{-2}$
0,5	0,3	Diphenylsulfon	4	200	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Beispiel 2

Es wird wie im Beispiel 1 vorgegangen unter Verwendung der TCNQ-Komplexe B-E.

Tabelle 2

TCNQ-Komplex	X $\frac{1}{\bar{q}}$	Y $\frac{1}{\bar{q}}$	*	Z $\frac{1}{\bar{M}in}$	°C	δ $\frac{1}{\bar{S}/cm}$
B	1,0	-	-	4	240	$7 \cdot 10^{-9}$
B	0,5	0,5	Naphthalin	2	200	$3,2 \cdot 10^{-2}$
B	0,5	0,5	"	4	200	$1,1 \cdot 10^{-2}$
B	0,5	0,5	"	1	250	$1,5 \cdot 10^{-2}$
C	1,0	-	-	4	270	$6 \cdot 10^{-7}$
C	0,5	0,5	Naphthalin	4	220	$2 \cdot 10^{-4}$
C	0,5	0,2	"	4	220	$1 \cdot 10^{-3}$
C	0,5	0,1	"	4	220	$1,5 \cdot 10^{-3}$
D	0,5	0,5	"	4	200	$1,4 \cdot 10^{-3}$
D	0,5	0,5	"	6	200	$1,2 \cdot 10^{-3}$
D	0,5	0,25	"	2	250	$4,1 \cdot 10^{-3}$
D	0,5	0,25	"	4	250	$2 \cdot 10^{-3}$
D	0,5	0,25	Diphenyl	4	200	$1,2 \cdot 10^{-4}$
E	0,5	0,5	Naphthalin	4	200	$5 \cdot 10^{-2}$
E	0,5	0,5	"	4	180	$7 \cdot 10^{-3}$
E	0,5	0,5	"	10	180	$4,6 \cdot 10^{-2}$
E	0,5	0,5	"	15	180	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Aus den Beispielen 1 und 2 wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen gegenüber den reinen TCNQ-Komplexen niedrigere Schmelzpunkte bei stark erhöhter Stabilität bei hohen Temperaturen und gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispiel 3

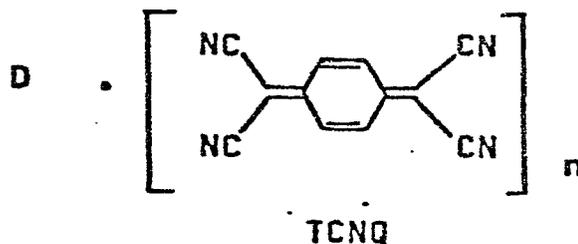
Mischungen aus je 2 g der TCNQ-Komplexe der Formeln A-E und je 2 g Naphthalin wurden bei 200°C aufgeschmolzen. Die erhaltenen Schmelzen wurden in flüssigem Zustand auf vorgeheizte (180°C) Glasplatten bzw. Aluminiumplatten aufgetragen. Schichtdicke ca. 0,5 mm. Nach dem Abkühlen wurden in allen Fällen harte, glänzende Überzüge mit guter elektrischer Leitfähigkeit erhalten.

Beispiel 4

In eine Schmelze von 2 g Naphthalin bei 160°C werden unter Rühren 2 g TCNQ-Komplex der Formel B eingetragen. Es wird eine dünnflüssige Schmelze erhalten, die nach dem Abkühlen eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ S/cm aufweist.

Patentansprüche

1. Schmelzbare Mischungen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, bestehend aus 0,5 bis 99 Gew.-% eines TCNQ-Komplexes der Formel



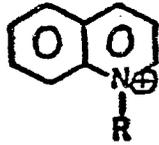
in der

D für einen Elektronendonator oder ein Kation und

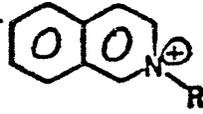
n für eine Zahl von 1 bis 5 steht,

und 1 bis 99,5 Gew.-% einer oder mehrerer bei Raumtemperatur festen, schmelzbaren, niedermolekularen organischen Verbindung.

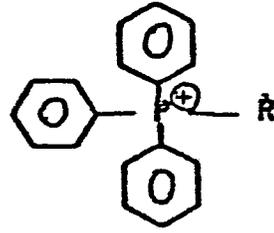
2. Schmelzbare Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gegenion zum TCNQ Radikalanion durch ein organisches Kation, insbesondere durch eine der Formeln A-C wiedergegeben wird,



A



B



C

worin

R für einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen steht und

n 1 bis 2 ist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
P, X	EP-A-0 136 626 (BAYER) * Insgesamt *	1-2	H 01 B 1/12
A	FR-A-2 211 464 (MONSANTO) * Ansprüche 1-5 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			H 01 B 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-03-1986	Prüfer DROUOT M. C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	