

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2010 (06.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/049067 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 73/02 (2006.01) **H01B 1/12** (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007424

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Oktober 2009 (16.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 053 589.3
28. Oktober 2008 (28.10.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES
GMBH** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNINGER, Björn**
[DE/DE]; Vondelstr. 29-31, 50677 Köln (DE). **WEIS-
SENBERG, Heinz-Guenter** [DE/DE]; Heymannstr. 40,
51373 Leverkusen (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE];
Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **ULRICH, Dieter**
[DE/DE]; Ludwig-Girtler-Str. 5, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES
GMBH**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTING POLYMERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REINIGUNG HALBLEITENDER POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to a novel method for cleaning semiconducting polymers by contact with an ion exchanger, and to the high-purity polymers obtained by said method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Reinigung von halbleitenden Polymeren, durch Kontakt mit einem Ionenaustauscher, sowie die aus dem Verfahren gewonnen Polymere hoher Reinheit.



WO 2010/049067 A2

Verfahren zur Reinigung halbleitender Polymere

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Reinigung von halbleitenden Polymeren, durch Kontakt mit einem Ionenaustauscher, sowie die aus dem Verfahren gewonnenen Polymere hoher Reinheit.

- 5 Halbleitende Polymere werden vielfach in hohen Reinheiten benötigt, damit die aus den halbleitenden Polymeren gefertigten Produkte, oder Halbzeuge den Anforderungen ihres späteren Verwendungszwecks gerecht werden.

Solche Produkte und Halbzeuge, die aus halbleitenden Polymeren gefertigt werden, sind etwa Tinten oder mit diesen Tinten auf Oberflächen gedruckte Strukturen, die im Sinne elektrischer Schaltkreise
10 betrieben werden.

Bei halbleitenden Polymeren ist eine ausreichende Reinheit insbesondere in Bezug auf Verunreinigungen mit Metallen, oder Halbmetallen von besonderer Wichtigkeit, da diese den halbleitenden Charakter der Polymere negativ beeinflussen. So können starke Verunreinigungen von halbleitenden Polymeren mit Metallen zum Beispiel zu einer Polymerzusammensetzung führen, die
15 ihren halbleitenden Charakter gänzlich verliert und bei Verwendung, z.B. als Transistorelement auf Oberflächen mit Schaltkreisstrukturen, als elektrischer Leiter wirkt, der seiner Schaltungsaufgabe nicht mehr gerecht wird. Insbesondere eine Verunreinigung mit Metallen und/oder Halbmetallen von maximal 5 ppm und darunter, ist eine Forderung, die möglicherweise zur Anwendung in hochwertigen Produkten erfüllt werden muss.

- 20 In der WO 2004 106403 A1 wird ein Verfahren zur Darstellung reinerer halbleitender Polymere offenbart, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die halbleitenden Polymere in einer ersten Stufe in einem Lösungsmittel gebildet werden und in einer weiteren Stufe durch Auflösen in einem Lösungsmittel, kontaktieren mit einer wässrigen Phase umfassend ein Metallionenkomplexierungsmittel und nachfolgendes Isolieren aus dem Lösungsmittel, von den
25 Verunreinigungen befreit werden.

Das Auflösen in der zweiten Stufe der WO 2004 106403 A1 erfolgt bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel unter Schutzgas.

Als geeignete Metallionenkomplexierungsmittel werden verschiedene Essigsäurederivate offenbart, die in der wässrigen Phase gelöst vorliegen.

- 30 Die Lösungsmittelphase und die wässrige Phase werden in der WO 2004 106403 A1 nachfolgend intensiv im Sinne einer Extraktion miteinander in Kontakt gebracht. Es wird hierbei offenbart, dass ein einfaches „Ausschütteln“ für die erwünschte Reinigung nicht ausreichend ist, sondern dass die Extraktion für eine bis 24 Stunden unter intensiver mechanischer Durchmischung stattfinden muss.

Das somit offenbarte Verfahren zur Reinigung halbleitender Polymere ist nachteilig, da es sehr aufwändig und umwelttechnisch bedenklich ist. Das bevorzugte organische Lösungsmittel ist Chloroform, welches nach Verunreinigung im Zuge des offenbarten Reinigungsverfahrens entweder als Sondermüll entsorgt, oder ebenfalls aufwändig gereinigt werden muss, um wieder verwendet werden zu können. Weiter ist eine mehrstündige Extraktion zur Reinigung in Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von halbleitenden Polymeren nicht einsetzbar, was ebenfalls nachteilig ist. Es stellt sich außerdem die Frage inwiefern die wässrige Phase einer mehrfachen Wiederverwendung zugänglich ist, da gemäß grundlegender thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten eine gewisse Aufnahme von Chloroform in die wässrige Phase nicht ausgeschlossen werden kann, was zu den oben genannten Problemen im Umgang mit dieser Phase führt und da nicht offenbart wird, dass die Metallionenkomplexierungsmittel nach erwünschter Komplexierung der Metallionen von diesen wieder befreit werden können, um nochmalig Metallionen zu extrahieren.

Ein Einsatz von Ionenaustauschmaterialien wird nicht offenbart.

Die Verwendung von Ionenaustauschmaterialien ist im Zusammenhang mit der Reinigung von halbleitenden Polymeren problematisch, da es grundsätzlich allgemein bekannt ist, dass eine Reihe von verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen zu beachten sind, die die Verwendbarkeit von Ionenaustauschmaterial einschränken, um zu verhindern, dass dieses nicht geschädigt oder nicht in seiner Wirkung negativ beeinflusst wird.

Solche Rahmenbedingungen sind etwa, dass der Druckverlust über einer Reaktionszone, in der sich das Ionenaustauschermaterial befindet möglichst gering zu halten ist, um die mechanische Belastung des Ionenaustauscherharzes zu minimieren. Dies ist aufgrund der allgemein hohen Viskosität der halbleitenden Polymere und hieraus resultierenden, hohen Druckverlusten, bei schon geringen Strömungsgeschwindigkeiten eine starke Einschränkung für solche Verfahren.

Weiter ist die Temperatur, unter der das Ionenaustauschermaterial eingesetzt wird dahingehend limitiert, als dass viele der Materialien bei Temperaturen oberhalb von 50°C in ihrer chemischen Struktur geschädigt werden.

Um einen Belag des Ionenaustauschermaterials zu verhindern, sollten abfiltrierbare Stoffe nach DIN 38409 nur bis zu einem Maximum von 0,5 ppm Trockensubstanz vorliegen.

Freies Chlor, sowie H_2O_2 und andere oxidierende Stoffe sollten in Bereichen von maximal 1 ppm in den Ausgangsstoffen vorliegen, um eine oxidative Zerstörung des Ionenaustauschermaterials zu verhindern. Ebenso sollten irreversibel adsorbierende Stoffe wie ionische Tenside oder Metallcyanid-Komplexe sowie Gelpartikel oder organische Nebenprodukte aus dem Ausgangsstoff vorher abgetrennt werden, da diese ebenfalls das Ionenaustauschermaterial irreversibel belegen und somit zum totalen Verlust der reinigenden Eigenschaften des Ionenaustauschermaterials führen können.

Ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von halbleitenden Polymeren wird in der WO 2005 041321 A1 offenbart. Im dort offenbarten Verfahren werden die halbleitenden Polymere in einer Verdünnung zunächst einer Ultrafiltration unterzogen, um nicht-ionische Verunreinigungen einer gewissen Größe zu entfernen. Hierbei richtet sich die Größe der entfernbaren Verunreinigungen nach der Art der in der Ultrafiltration verwendeten Membran. In einem weiteren Verfahrensschritt werden dann die ionischen Verunreinigungen, zu denen auch die oben genannten Metalle oder Halb-Metalle in Form von Salzen derselben gehören, abgetrennt. Es wird offenbart, dass der maximale Anteil an Verunreinigungen im offenbarten Produkt, bei Verdünnung auf 2 Gew.-% 90 ppm betragen kann. Der Anteil an kationischen und anionischen Verunreinigungen kann jeweils bis zu 30 ppm betragen.

Die Verfahrensweisen, die zur Entfernung von anionischen und kationischen Verunreinigungen offenbart werden, sind Filtration, Säulenfiltration (Adsorption), Dialyse, chromatographische Methoden und Zentrifugation. Als mögliche chromatographische Methode wird auch eine Ionenaustauschchromatographie offenbart. Bevorzugt ist aber eine Säulenfiltration unter Verwendung von Anionenaustauschern für die Reinigung von Anionen und Kationenaustauschern für die Reinigung von Kationen, da diese gemäß der WO 2005 041321 A1 in besonders einfacher und schneller Weise eine Reinigung von anionischen und kationischen Verunreinigungen erlaubt.

Als geeignete Kationenaustauscher werden Kationenaustauscher starker und schwacher Säureeigenschaft, insbesondere solche mit $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$ oder $-\text{N}=(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{M}$ (wobei M bevorzugt ein Wasserstoffatom ist) Resten an Polystyrol, Polymethacryl oder Polyacryl offenbart.

Alternativ werden auch chelatbildende Kationenaustauscher, die spezifisch für Schwermetalle sind offenbart.

Als geeignete Anionenaustauscher werden Anionenaustauscher von sehr starker bis hin zu schwacher Baseneigenschaft, insbesondere solche mit quartären Ammoniumbasen oder tertiären Aminen an Polystyrolen und Polyacrylen offenbart.

Im offenbarten Verfahren werden bei einer stattfindenden Reinigung von anionischen und kationischen Verunreinigungen stets zunächst Filter enthaltend einen Anionenaustauscher eines quartären Ammoniumsalzes an Polystyrol und nachfolgend Filter enthaltend einen Kationenaustauscher mit $-\text{SO}_3\text{H}$ an Polystyrol verwendet. Die Anzahl der offenbarten Filterstufen beträgt jeweils entweder zwei, vier oder sechs. Die besten Ergebnisse werden offenbarungsgemäß erhalten, wenn je sechs Filterstufen zur Reinigung verwendet werden.

Es wird weiter offenbart, dass vor der jeweiligen Reinigung mit einem Ionenaustauscher stark in einem Verhältnis 1:20 verdünnt werden muss. Dies offenbart, um eine Verringerung der Viskosität zu erreichen, um die oben dargelegten Problemstellungen im Zusammenhang mit der Verwendung von Ionenaustauschermaterialien zu umgehen.

Das in der WO 2005 041321 A1 offenbarte Verfahren ist nachteilig, weil die maximal erreichbare Reinheit von Metallen (kationische Verunreinigungen) kleiner als 5 ppm nur erreicht werden kann, wenn sechs Filter in Reihe geschaltet werden und wenn die oben dargestellte Vorverdünnung einer 2 Gew.-% Lösung des halbleitenden Polymers durchgeführt wurde.

- 5 Weiter wird der Gehalt an Metallen in der Lösung angegeben, was bezogen auf den Gehalt an Metallen im Polymer bei einer Lösung umfassend 2 Gew.-% halbleitenden Polymers einen Gehalt an Metallen in diesen von etwa 250 ppm ergibt. Dies ist beträchtlich und demzufolge ebenfalls nachteilig.

Ausgehend von den Nachteilen des Stands der Technik besteht also immer noch die Aufgabe ein Verfahren zur Reinigung von halbleitenden Polymeren zur Verfügung zu stellen, das in einem
10 einfachen Verfahrensschritt die Entfernung von Metallen und/oder Halbmetallen aus den halbleitenden Polymeren erlaubt, und das in einen kontinuierlichen Prozess zu deren Herstellung integrierbar ist.

- Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass die Aufgabe durch ein Verfahren zur Reinigung halbleitender Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung umfassend die halbleitenden Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% durch eine Reinigungszone enthaltend ein
15 Ionenaustauscherharz, das Sulfonsäuregruppen auf einem Copolymer mit Polystyrolgruppen umfasst, geleitet wird, gelöst werden kann.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind mit halbleitende Polymere solche Polymere gemeint, welche mindestens eine Monomereinheit ausgewählt aus der Liste enthaltend Thiophen, Styrolsulfonsäure, Anilin oder Pyrrol umfassen.

- 20 Bevorzugt sind Polymere umfassend mindestens eine Monomereinheit von Thiophen-basierten Monomeren, besonders bevorzugt mit mindestens einer Monomereinheit von 3-Hexylthiophenen.

Nicht abschließende Beispiele für halbleitende Polymere, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gereinigt werden können sind jene, wie sie mittels des Verfahrens der WO 2008 080513 A1 erhalten werden können.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass die dem Verfahren zugeführten Lösungen umfassend halbleitende Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% einen Anteil an Metall/Halbmetall von mehr als 1000 ppm umfassen.

- Es hat sich überraschend gezeigt, dass insbesondere Sulfonsäuregruppen auf Copolymeren mit Polystyrolgruppen dazu in der Lage sind, auch hochkonzentrierte Lösungen von halbleitenden
30 Polymeren mit Anteilen von 1 bis 3 Gew.-% direkt von Metallen und/oder Halbmetallen zu befreien, so dass sich ein Anteil dieser von weniger als 1 ppm in der Lösung nach Durchführung des Verfahrens ergibt. Insbesondere kann dies erreicht werden, ohne dass ein Verkleben der Ionenaustauscherharze mit dem halbleitenden Polymeren im Rahmen der Durchführung des Verfahrens festzustellen ist.

Bevorzugte Ionenaustauscherharze, umfassend Sulfonsäuregruppen auf einem Copolymer mit Polystyrolgruppen sind solche Ionenaustauscherharze, in denen das Copolymer neben Polystyrolgruppen insbesondere auch Divinylbenzolgruppen umfasst.

5 Besonders bevorzugte Ionenaustauscherharze sind jene, die unter den Handelsnamen Lewatit®SP112, Lewatit®K2621 und Lewatit®K2629 allgemein verfügbar sind.

Die erfindungsgemäßen, bevorzugten und besonders bevorzugten Ionenaustauscherharze sind neben der gerade dargelegten besonders vorteilhaften Eigenschaft, dass bei ihrer Verwendung zur Reinigung von Metallen und/oder Halbmetallen auf eine Verdünnung vor ihrer Verwendung verzichtet werden kann auch deshalb besonders vorteilhaft, weil sie bei Temperaturen bis zu 120°C verwendet werden
10 können, so dass auch warme Ströme direkt aus der Herstellung der halbleitenden Polymere dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt werden können.

Es ist daher bevorzugt das erfinderische Verfahren bei Temperaturen von 80°C bis 120°C in der Reinigungszone auszuführen.

Diese Temperaturen sind besonders vorteilhaft, weil sie hoch genug sind, um die Löslichkeit der
15 halbleitenden Polymere in Lösungsmitteln signifikant zu erhöhen und gleichzeitig die Viskosität der Lösung umfassend die halbleitenden Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% signifikant verringert wird.

Lösungsmittel bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle bei Temperaturen von über 0°C bis zu 120°C flüssigen Stoffe oder Stoffgemische, in denen sich die halbleitenden
20 Polymere in einem Anteil von mindestens 1 Gew.-% lösen lassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei Drücken eingangs der Reinigungszone von 1,1 bis 20 bar ausgeführt. Bevorzugt sind Drücke von 1,3 bis 5 bar.

Solche Drücke sind besonders vorteilhaft, weil sie im Zusammenspiel mit den zuvor offenbarten, bevorzugten Betriebstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens und zusammen mit den
25 bevorzugten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, die nachfolgend offenbart werden, zu einem Betrieb des Verfahrens führen, bei dem die Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische flüssig sind und immer noch eine gegenüber Wasser verringerte Viskosität aufweisen. Gleichmaßen erlauben die Drücke ein Fördern durch die Reinigungszone, was je nach Konzentration der halbleitenden Polymere in der Lösung durch einen starken Druckverlust gekennzeichnet ist.

30 Allgemein ist das erfindungsgemäße Verfahren hinsichtlich der verwendbaren Lösungsmittel nicht beschränkt. Wesentlich für die Durchführbarkeit des Verfahrens ist lediglich die oben genannte Löslichkeit von mindestens 1 Gew.-% der halbleitenden Polymere bei den Temperaturen und Drücken unter denen das Verfahren durchgeführt wird und die Tatsache, dass die Lösungsmittel keine

Lösungsmittel für die Ionenaustauscherharze sind und dass die Lösungsmittel keine Stoffe umfassen, die die Ionenaustauschermaterialien oxidativ angreifen können.

Geeignete Lösemittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Alkane, insbesondere Pentan, Hexan, Cyclohexan oder Heptan, unsubstituierte oder substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol und Xylole, sowie Ethergruppen enthaltende Verbindungen, wie z. B. Diethylether, tert.-Butylmethylether, Dibutylether, Amylether, Dioxan und Tetrahydrofuran (THF).

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel eingesetzt, das einen Stoff umfasst, der Ethergruppen umfasst. Besonders bevorzugt ist als Lösungsmittel Tetrahydrofuran. Es ist auch möglich Lösungsmittelgemische aus zwei oder mehreren der vorgenannten Lösungsmittel einzusetzen. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittelgemisch umfasst Tetrahydrofuran und Toluol.

Im Allgemeinen wird das Lösungsmittel, oder das Lösungsmittelgemisch nach den Maßgaben des Herstellungsverfahrens und nicht nach den Maßgaben des hier offenbarten, erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ausgewählt.

Üblicherweise ist das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch daher so gewählt, dass vor Zugabe des Katalysators im Rahmen des Herstellungsverfahrens die eingesetzten Thiophen-Derivate bzw. die polymerisationsaktiven Monomere bereits in gelöster Form vorliegen. Da hier im Allgemeinen höhere Konzentrationen der Ausgangsstoffe notwendig oder bevorzugt sind, ist im Allgemeinen die Anforderung seitens des hier offenbarten Reinigungsverfahrens, dass die Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, die halbleitenden Polymere in einem Anteil von mindestens 1 Gew.-% zu lösen vermögen bereits durch die Anforderungen des Herstellungsverfahrens erfüllt.

Für die hier offenbarte Reinigung haben sich halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid und Chloroform neben dem bevorzugten Lösungsmittel Tetrahydrofuran und dem bevorzugten Lösungsmittelgemisch umfassend Tetrahydrofuran und Toluol als besonders geeignet erwiesen.

Das Lösungsmittelgemisch umfassend Tetrahydrofuran und Toluol ist besonders vorteilhaft, weil es eine Kombination von besonders vorteilhaften Eigenschaften aufweist. So ist Tetrahydrofuran mit Wasser und Toluol mischbar, so dass es als Lösungsvermittler für Wasser in der Lösung dienen kann, ohne dass sich getrennte Phasen bilden und beide Lösungsmittel haben eine geringere Viskosität als Wasser, was ebenfalls vorteilhaft ist. Die Kombination der beiden Lösungsmittel in einem Gemisch ist also für das hier offenbarte Verfahren besonders vorteilhaft.

Die Tatsache, dass das hier offenbarte, erfindungsgemäße Verfahren im Lichte des notwendigen, vorher stattfindenden Herstellungsverfahrens hinsichtlich des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches faktisch nicht limitiert ist, bildet einen wesentlichen weiteren Vorteil des

erfindungsgemäßen Verfahrens, da es somit in einfacher Weise, ohne die Notwendigkeit der aufwändigen Zwischenschaltung von Zwischenstufen zwischen Herstellungsverfahren und Reinigungsverfahren, in bestehende Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Polymeren integriert werden kann.

- 5 Das Ionenaustauscherharz kann in der Reinigungszone in jeder geometrischen Form vorliegen. Bevorzugt sind aber Schüttungen von Partikeln der Ionenaustauscherharze.

Besonders bevorzugt sind Schüttungen von Partikeln des Ionenaustauscherharzes, deren Partikel einen mittleren Durchmesser von 0.01 bis 2 mm aufweisen. Es ist weiter besonders bevorzugt, dass die Partikeldurchmesserverteilung der Schüttung der Partikel möglichst monomodal ist.

- 10 Solche Schüttungen von Partikeln sind besonders vorteilhaft, weil hierdurch ein relatives Optimum zwischen verfügbarer Oberfläche der Partikel zum Druckverlust über der Schüttung erreicht wird. Sind die Partikel kleiner, so steht zwar eine größere Oberfläche dieser für die Reinigung zur Verfügung, allerdings erhöht sich der Druckverlust beim erfindungsgemäßen Durchleiten durch die
15 Polymere notwendige Energieaufwand zum Betrieb der Pumpen das Verfahren gegebenenfalls unwirtschaftlich macht.

- Sind die Partikel größer, so steht gegebenenfalls nicht mehr genügend Oberfläche bei konstanter Menge an Ionenaustauscherharz zur Verfügung, was zwar durch eine entsprechend größere Menge an Ionenaustauscherharz in der Reinigungszone ausgeglichen werden könnte, womit aber in jedem Fall
20 ein großer Anteil der Austauschkapazität der Ionenaustauscherharze ungenutzt bliebe, was mindestens wirtschaftlich unvorteilhaft wäre. Gegebenenfalls würde bei einer nicht stattfindenden Erhöhung der Menge an Ionenaustauscherharz in der Reinigungszone das Reinigungsziel aber nicht mehr erreicht werden.

- Die möglichst monomodale Verteilung der Partikelgröße ist vorteilhaft, weil hierdurch bei
25 Durchströmung der Reinigungszone keine Zonen mit größeren Partikeln und Zonen mit kleineren Partikeln entstehen können. Dies würde wiederum in solchen Zonen zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten führen, wodurch keine einheitliche Verweilzeit der Lösung umfassend die halbleitenden Polymere sichergestellt werden könnte und wodurch eine sichere Reinigung von Metallen und/oder Halbmetallen gegebenenfalls nicht, mindestens aber nicht reproduzierbar, erreicht
30 werden kann.

Weiter bevorzugt ist es, wenn die Partikel des Ionenaustauscherharzes porös sind.

Poröse Partikel sind vorteilhaft, weil diese bei gleichem Volumenbedarf in der Reinigungszone eine größere Oberfläche zur Reinigung zur Verfügung stellen.

Die bevorzugten und besonders bevorzugten Eigenschaften der Ionenaustauscherharze weisen insbesondere die oben angegebenen Ionenaustauscherharze, die unter den Handelsnamen Lewatit®SP112, Lewatit®K2621 und Lewatit®K2629 allgemein verfügbar sind, auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden.

- 5 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet diskontinuierlich, dass die zu reinigende Lösung umfassend die halbleitenden Polymere in eine Reinigungszone eingeleitet wird, in der sich das Ionenaustauscherharz befindet und dass die Lösung so lange in dieser Reinigungszone verbleibt, bis entweder die erwünschte Reinigung von Metall und/oder Halbmetall vollzogen ist, oder bis das Ionenaustauscherharz im Wesentlichen keine Beladungskapazität für weiteres Metall und/oder
10 Halbmetall mehr besitzt.

In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen, diskontinuierlichen Verfahrens wird die Lösung umfassend die halbleitenden Polymere von dem Ionenaustauscherharz in einem weiteren Schritt getrennt.

- Dieses Trennen nach entweder erfolgter Reinigung oder Erreichen der Beladungskapazität geschieht
15 zweckmäßigerweise mit dem Fachmann allgemein bekannten Filtrationsmethoden.

Als Filtrvorrichtungen können hierbei prinzipiell alle technischen Ausführungsformen zum Einsatz kommen, die eine ausreichende Filterfläche mit der benötigten Feinheit des Filtermediums zur Verfügung stellen können. Nicht abschließende Beispiele hierfür sind Nutschen, Druckfilter, Filterpressen und Bandfilter.

- 20 Als Filtermittel können sowohl Kunststoff- als auch Metallgewebe oder, vor allem bei Nutschen verbreitete, fest eingeschweißte Filterplatten eingesetzt werden.

Die Porengröße der Filtermittel beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform des Trennens weniger als 100 µm.

- Das erfindungsgemäße Durchleiten bedeutet also in dieser bevorzugten, diskontinuierlichen
25 Weiterentwicklung, dass die Lösung umfassend die halbleitenden Polymere in die Reinigungszone eingeleitet wird, dort verweilt und hiernach das Ionenaustauscherharz in einem weiteren Schritt von der Lösung getrennt und abgeleitet wird.

- Analog zu der Verweilzeit im nachfolgend beschriebenen kontinuierlichen Verfahren, kann die Verweildauer der Lösung in der Reinigungszone bis zum Abtrennen nach den gleichen Einflussgrößen
30 eingestellt werden.

Innerhalb dieser diskontinuierlichen Ausführungsform des Verfahrens ist es bevorzugt, dass die Konzentration von Ionenaustauscherharz bezogen auf das Volumen an Lösung umfassend halbleitendes Polymer größer als 60 g/l, bevorzugt größer als 120 g/l ist und dass zugleich die Verweilzeit dann mindestens vier Stunden, besonders bevorzugt mindestens sechs Stunden beträgt.

Diese Konzentrationen resultieren zusammen mit den bevorzugten Verweilzeiten in einer besonders guten Reinigungsleistung des erfindungsgemäßen, diskontinuierlichen Verfahrens.

Alternativ kann in der diskontinuierlichen Ausführungsform des Verfahrens die Masse an Ionenaustauscherharz auch in Abhängigkeit von der in der Lösung befindlichen Menge an Metall und/oder Halbmetall bestimmt werden. Hierbei ist es bevorzugt, dass in der Reinigungszone von 20 bis 35 g Ionenaustauscherharz pro g an Metall und/oder Halbmetall in der Lösung umfassend das halbleitende Polymer vorliegen, wenn eine Verweilzeit von sechs Stunden eingestellt wird.

Der Fachmann erkennt hieran, dass die Verweilzeit und die Menge an verwendetem Ionenaustauscherharz mit einander in Wechselwirkung stehen. Die zuvor angegebenen Bereiche stellen nur eine vorteilhafte Ausführungsform dar. Es sind weitere Ausführungsformen denkbar, bei denen zu Gunsten geringerer Verweilzeit höhere Mengen an Ionenaustauscherharz entweder in Abhängigkeit von der Menge an Lösung umfassend ein halbleitendes Polymer, oder in Abhängigkeit von dessen Verunreinigung in der Reinigungszone vorgesehen werden. Umgekehrt ist es zu Gunsten geringerer Mengen an Ionenaustauscherharz möglich längere Verweilzeiten vorzusehen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet ein kontinuierliches Ausführen dass die Verweilzeit der Lösung umfassend die halbleitenden Polymere in der Reinigungszone beim erfindungsgemäßen Durchleiten so gewählt wird, dass nach dem Durchströmen der Lösung durch die Reinigungszone das Ionenaustauscherharz im Wesentlichen keine Beladungskapazität für weiteres Metall und/oder Halbmetall mehr besitzt, oder dass die Verweilzeit so gewählt wird, dass der Gehalt an Metall und/oder Halbmetall hinter der Reinigungszone einen Maximalwert nicht mehr überschreitet.

Hinsichtlich Verweilzeit bis zur vollständigen Beladung und hinsichtlich der möglichen Durchsätze durch das erfindungsgemäße Verfahren besteht keine Limitierung. Vielmehr ist es dem Fachmann im Einzelfall möglich die Reinigungszone und die Menge des darin befindlichen Ionenaustauscherharzes in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Ionenaustauscherharzes und in Abhängigkeit von den Parametern des Herstellverfahrens so zu wählen, dass das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren mit den hier dargestellten Vorteilen betrieben werden kann. Solche Eigenschaften des Ionenaustauscherharzes oder Parameter des Herstellverfahrens, die einen Einfluss auf die Reinigungsleistung haben könnten sind etwa die spezifische Oberfläche der Ionenaustauscherharze oder die notwendigen Durchsätze, die durch das Verfahren zur Herstellung der halbleitenden Polymere bekannt sein sollten.

Ausgehend hiervon, ist eine bevorzugte Weiterentwicklung des hier vorgestellten Verfahrens **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung umfassend die halbleitenden Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% durch eine erste Reinigungszone enthaltend ein Ionenaustauscherharz, das Sulfonsäuregruppen auf einem Copolymer mit Polystyrolgruppen umfasst geleitet wird, bis der Gehalt

an Metall und/oder Halbmetall am Ausgang der ersten Reinigungszone einen Schwellenwert erreicht und dass die Lösung umfassend die halbleitenden Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% dann stattdessen durch eine zweite Reinigungszone gleich der ersten Reinigungszone geleitet wird, während das Ionenaustauscherharz der ersten Reinigungszone gewechselt oder regeneriert wird.

5 Schwellenwert bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jenen Wert an Metall und/oder Halbmetall, der maximal in der gereinigten Lösung umfassend das halbleitende Polymer enthalten sein darf. Dieser kann im Allgemeinen willkürlich festgesetzt werden. Die besondere Vorteilhaftigkeit des hier vorgestellten Verfahrens wird aber erst genutzt, wenn dieser Schwellenwert einen Wert von 1 ppm oder kleiner annimmt.

10 Geeignete Verfahren und Vorrichtungen zur Ermittlung des Gehalts an Metallen und/oder Halbmetallen in der Lösung am Ausgang der Reinigungszone sind dem Fachmann allgemein bekannt. Als nicht abschließende Beispiele dienen etwa Streulichtmessungen und Messungen der Transmission von Licht durch den Strom der Lösung.

Die Verweilzeit in dieser bevorzugten, kontinuierlichen Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen
15 Verfahrens wird also anhand des zuvor beschriebenen Schwellenwertes bestimmt.

Das Regenerieren der Ionenaustauscherharze erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden. Als nicht abschließendes Beispiel dient etwa das Durchströmen mit einer salzsauren Lösung.

In dieser bevorzugten, kontinuierlichen Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt
20 das Ionenaustauscherharz in der Reinigungszone als Festbett vor.

Demzufolge sind entweder die vorgenannten Schüttungen von Partikeln des Ionenaustauscherharzes zwischen dem Fachmann allgemein bekannten Vorrichtungen zum Fixieren solcher Schüttungen eingebracht, oder das Ionenaustauscherharz liegt in monolithischer Form oder in Form von Packungen, wie sie der Fachmann allgemein kennt, vor.

25 Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung von Ionenaustauscherharzen, umfassend Sulfonsäuregruppen auf einem Copolymer mit Polystyrolgruppen zur Reinigung von Lösungen mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% halbleitender Polymere von Metallen und/oder Halbmetallen.

Bevorzugt Verwendung finden Ionenaustauscherharze, umfassend Sulfonsäuregruppen auf einem
30 Copolymer mit Polystyrolgruppen in denen das Copolymer neben Polystyrolgruppen insbesondere auch Divinylbenzolgruppen umfasst.

Diese Verwendung ist besonders vorteilhaft, weil überraschend gefunden wurde, dass diese speziellen Ionenaustauscherharze dazu in der Lage sind auch hochkonzentrierte Lösungen von halbleitenden

Polymere mit Anteilen von 1 bis 3 Gew.-% direkt von Metallen und Halbmetallen zu befreien, ohne dass ein Verkleben der Ionenaustauscherharze mit den halbleitenden Polymeren festzustellen ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und Figuren näher erläutert, ohne sie jedoch dadurch hierauf zu beschränken.

- 5 Figuren 1a-c zeigen einen Verfahrensablauf nach einer bevorzugten Weiterentwicklung des Verfahrens zur Reinigung von halbleitenden Polymeren.

Hierbei zeigt Figur 1a den Zustand einer ersten und zweiten Reinigungszone (R_1 , R_2) zu einem Zeitpunkt t_1 , bei dem die Ionenaustauscherharze (A) beider Reinigungszone noch volle Kapazität besitzt. Die Lösung umfassend halbleitende Polymere und Verunreinigung in Form von Metallen und/oder Halbmetallen (L) wird der ersten Reinigungszone (R_1) zugeführt. Man erhält die gereinigte Lösung ohne Metalle und/oder Halbmetalle (L').

10

Figur 1b zeigt den Zustand der ersten Reinigungszone (R_1) nach einer Zeit $t_2 > t_1$, bei der das Ionenaustauscherharz (A) fast mit Verunreinigung in Form von Metallen und/oder Halbmetallen beladen ist und der Schwellwert erreicht wurde. Es wird auf die zweite Reaktionszone (R_2) umgeschaltet, in der das Ionenaustauscherharz noch unbeladen ist.

15

Figur 1c zeigt den Zustand der Reinigungszone (R_2) nach einer Zeit $t_3 > t_2 > t_1$, bei der das Ionenaustauscherharz (A) voll mit Verunreinigung in Form von Metallen und/oder Halbmetallen beladen ist. Es wird wieder auf die erste Reaktionszone (R_1) umgeschaltet, in der das Ionenaustauscherharz wieder unbeladen ist. Der Vorgang beginnt erneut.

Beispiele:**Beispiel 1: Diskontinuierliches Reinigen einer Polythiophenlösung**

In einem ersten Versuch zur Reinigung einer Poly-3-Hexylthiophen-Lösung (nachfolgend Polythiophenlösung; Hergestellt gemäß Beispiel 1 der WO 2008 080513 A1) wurden 50 ml der Polythiophenlösung enthaltend 1,3 Gew.-% Polythiophen, sowie 22 mg/kg Nickel und 2150 mg/kg Magnesium in Tetrahydrofuran in einem ersten Behälter vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden verschiedene Massen an Ionenaustauscherharz (Lewatit®SP112) gemäß Tabelle 1 hinzugegeben und für vierundzwanzig Stunden unter Schütteln bei Raumtemperatur (23°C) gereinigt.

Nach den vierundzwanzig Stunden wurde das Ionenaustauscherharz jeweils durch Filtrieren über einem Metallsieb mit einer Maschenweite von 100 µm abgetrennt. Aus der gereinigten Lösung wurde jeweils eine Probe entnommen und auf den Gehalt an Magnesium und Nickel analysiert.

Sowohl die Bestimmung des zuvor angegebenen Gehalts an Nickel und Magnesium in der Lösung vor dem Verfahren, als auch jene gemäß der Daten in Tabelle 1 (sowie auch im Folgenden in der Tabellen 2 und 3) erfolgten nach Mikrowellenaufschluss (gemäß DIN EN 14084) mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry; Gerät: Perkin Elmer Optima 3300 XL) analog der DIN EN ISO 11885, bzw. mittels ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry; Gerät: Thermo Element II) analog der DIN EN ISO 172994-2, wenn der Gehalt der Metalle/Halbmatalle einen Betrag von 1 mg/kg unterschritt.

Tabelle 1: Versuchsdaten gemäß Beispiel 1

#	Masse Ionenaustauscherharz [g]	Gehalt Mg nach Reinigung [mg/kg]	Gehalt Ni nach Reinigung [mg/kg]
1	0,5	850	16
2	1	460	12
3	2	180	5
4	2,5	<1,0	<1,0
5	3	0,013	0,055

Es zeigt sich, dass nach einer Verweilzeit von vierundzwanzig Stunden, auch bei Raumtemperatur und bei Einsatz von 2,5 g Ionenaustauscherharz in einer Lösung mit 50 ml Volumen das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren sowohl den Gehalt von Magnesium, als auch von Nickel auf unter 1 mg/kg reduzieren kann. Aus den zuvor angegebenen Massen an Ionenaustauscherharz und der konstanten

Menge an Polythiophenlösung (50 ml) und hierin an Metall und/oder Halbmetall ergibt sich ein Anteil Ionenaustauscherharz pro Polythiophenlösung von 10 bis 60 g/l, bzw. ein Verhältnis von Ionenaustauscherharz zu Metall/Halbmetall von 4,6 bis 27,6 g/g.

- 5 In der Tabelle 1 (wie auch in der nachfolgenden Tabelle 3) werden Versuchsergebnisse mit komparativen Symbolen, wie „<“ dargestellt. Diese bedeuten, dass das jeweilige Ergebnis versuchsbedingt mit einer Messunsicherheit versehen ist, die in dem jeweils konkreten Fall keine genauere Aussage zuließ. Es ist im Einzelfall davon auszugehen, dass das reale Ergebnis signifikant unter dem angegebenen Wert liegen würde.

Beispiel 2: Diskontinuierliches Reinigen einer höher konzentrierten Polythiophenlösung

- 10 In einem weiteren Versuch zur Reinigung einer höher konzentrierten Polythiophenlösung, der im wesentlichen gleich zu jenem in Beispiel 1 ist, wurden abweichend zu Beispiel 1 25 ml einer Polythiophenlösung enthaltend 2,9 Gew.-% Polythiophen, sowie 54 mg/kg Nickel und 5200 mg/kg Magnesium in Tetrahydrofuran in einem ersten Behälter vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden analog zu Beispiel 1 verschiedene Massen an Ionenaustauscherharz (Lewatit®K2629) gemäß
15 Tabelle 2 hinzugegeben und gereinigt. Die Analyse erfolgte analog zu jener in Beispiel 1.

Tabelle 2: Versuchsdaten gemäß Beispiel 2

#	Masse Ionenaustauscherharz [g]	Gehalt Mg nach Reinigung [mg/kg]	Gehalt Ni nach Reinigung [mg/kg]
1	3	120	10
2	3,5	14	7
3	4	1,2	2
4	4,4	0,16	0,3
5	4,5	0,1	0,2

Es zeigt sich dass das erfindungsgemäß Verfahren auch dazu in der Lage ist noch höher konzentrierte Lösungen mit einem deutlich erhöhten Anteil an Metall/Halbmetall zu reinigen.

Beispiel 3: Diskontinuierliches Reinigen einer Polythiophenlösung – Ermittlung der Reinigungszeit/Verweilzeit

20 In einem weiteren Versuch zur Reinigung einer Polythiophenlösung, der im wesentlichen gleich zu jenem in Beispiel 1 ist, wurden abweichend zu Beispiel 1 150 ml einer Polythiophenlösung enthaltend

1,5 Gew.-% Polythiophen, sowie 26 mg/kg Nickel und 1190 mg/kg Magnesium in Tetrahydrofuran in einem ersten Behälter vorgelegt.

Zu dieser Lösung wurde jeweils eine Masse von 13,5 g an Ionenaustauscherharz (Lewatit®SP112) hinzugegeben und für verschiedene Zeiten gemäß Tabelle 3 gereinigt. Die Analyse erfolgte wiederum analog zu jener in Beispiel 1.

Tabelle 3: Versuchsdaten gemäß Beispiel 3

#	Reinigungszeit [h]	Gehalt Mg nach Reinigung [mg/kg]	Gehalt Ni nach Reinigung [mg/kg]
1	0,5	4,90	8,5
2	1	1,90	5,3
3	1,5	0,90	2,1
4	2	0,50	1,1
5	4	0,20	<0,05
6	6	0,11	<0,05

Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren auch bereits nach gegenüber den Beispielen 1 und 2 deutlich verkürzten Zeiten eine hohe Reinigungsleistung von Metall/Halbmetall ermöglicht. Anhand der hier diskontinuierlich gewonnen Versuchsdaten und anhand der hieraus ermittelten Ionenaustauscherharzbelastungen im Sinne von gereinigtes Metall/Halbmetall pro Masse Ionenaustauscherharz und Zeit, kann der Fachmann bereits in einfacher Weise auch kontinuierliche Reinigungsverfahren auslegen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung halbleitender Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung umfassend die halbleitenden Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% durch eine Reinigungszone enthaltend ein Ionenaustauscherharz, das Sulfonsäuregruppen auf einem Copolymer mit Polystyrolgruppen umfasst, geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Copolymer der Ionenaustauscherharze neben Polystyrolgruppen auch Divinylbenzolgruppen umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ionenaustauscherharz in Schüttungen von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,01 bis 2 mm vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikeln eine möglichst monomodale Größenverteilung aufweisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikeln des Ionenaustauscherharzes porös sind.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung umfassend die halbleitenden Polymere mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% auch einen Anteil an Metall/Halbmetall von mehr als 1000 ppm umfasst.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösungsmittel der Lösung einen Stoff umfasst, der Ethergruppen umfasst.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösungsmittel Tetrahydrofuran oder ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Toluol ist.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung durch eine erste Reinigungszone geleitet wird, bis der Gehalt an Metall und/oder Halbmetall am Ausgang der ersten Reinigungszone einen Schwellenwert erreicht und dass die Lösung dann stattdessen durch eine zweite Reinigungszone gleich der ersten Reinigungszone geleitet wird, während das Ionenaustauscherharz der ersten Reinigungszone gewechselt oder regeneriert wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es bei Temperaturen von 80°C bis 120°C in der Reinigungszone ausgeführt wird.
11. Verwendung von Ionenaustauscherharzen, umfassend Sulfonsäuregruppen auf einem Copolymer mit Polystyrolgruppen zur Reinigung von Lösungen mit einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-% halbleitender Polymere von Metallen und/oder Halbmetallen.

Fig. 1:

Fig. 1a

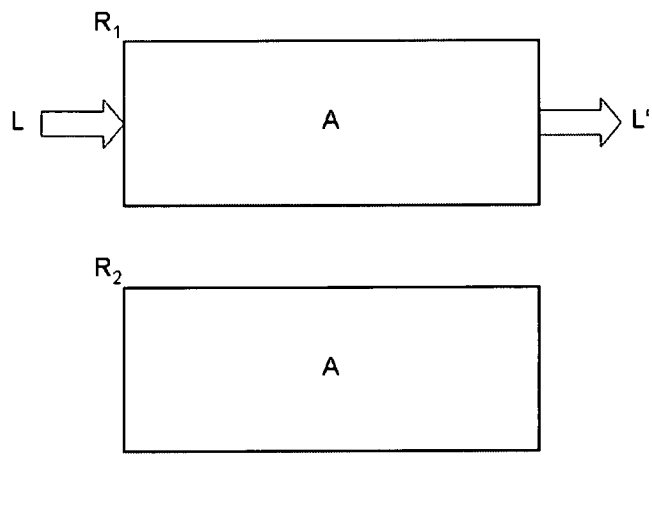


Fig. 1b

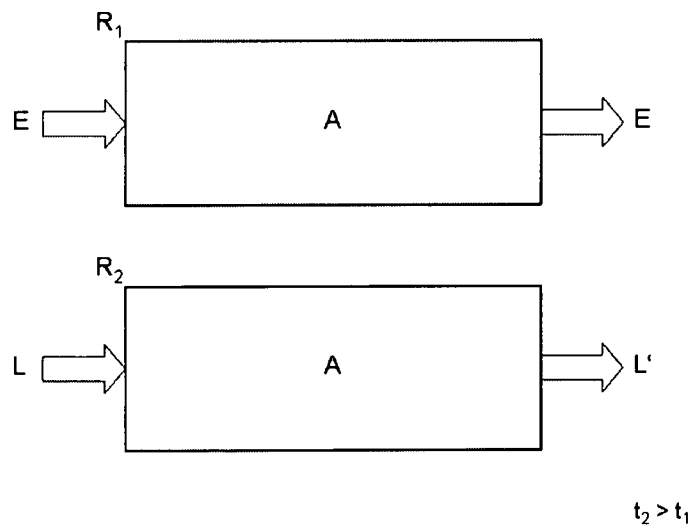


Fig. 1c

