



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 19 197 T2 2008.01.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 453 877 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 19 197.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/13155

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 781 325.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/048227

(86) PCT-Anmeldetag: 22.11.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.06.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 08.09.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.03.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.01.2008

(51) Int Cl.⁸: C08G 61/12 (2006.01)
C09D 165/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01000698	04.12.2001	EP
01000780	20.12.2001	EP
02100500	16.05.2002	EP

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(72) Erfinder:

LOUWET, Frank, B-2640 Mortsel, BE;
GROENENDAAL, Bert, B-2640 Mortsel, BE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LÖSUNGEN ODER DISPERSIONEN VON POLYTHIOPHENEPOLYMEREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

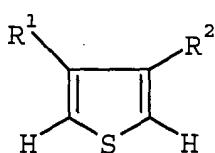
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly(3,4-Dialkoxythiophen)-Polymeren in Gegenwart eines Polyanions.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Aufgrund ihrer interessanten elektrischen und/oder optischen Eigenschaften sind Polythiophene Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Durch chemische oder elektrochemische Oxidation oder Reduktion werden Polythiophene elektrisch leitfähig gemacht.

[0003] In EP-A 257 573 wird ein elektrisch eigenleitfähiges Polymer offenbart, bei dem durch Verknüpfung in 2-Stellung und/oder 5-Stellung folgende Struktureinheiten im angegebenen statistischen Mittel miteinander verbunden sind:

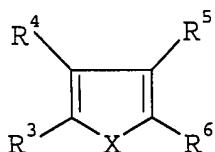
60 bis 100 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (1) ableiten:



(1)

worin R¹ eine C₁-C₂-Alkoxygruppe oder -O(CH₂CH₂O)_nCH₃ mit n = 1 bis 4 und R² ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₂-Alkoxygruppe oder -O(CH₂CH₂O)_nCH₃ mit n = 1 bis 4 bedeuten oder R¹ und R² zusammen -O(CH₂)_m-CH₂- oder -O(CH₂)_m-O-, worin m = 1 bis 12 ist, darstellen,

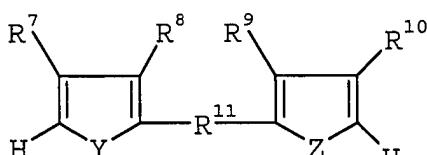
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (2) ableiten:



(2)

worin R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeuten oder zusammen mit den sie verbindenden C-Atomen einen aromatischen Ring bilden, R³ und R⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom bedeuten oder R³ zusammen mit R⁴ und den sie verbindenden C-Atomen oder R⁵ zusammen mit R⁶ und den sie verbindenden C-Atomen jeweils einen aromatischen Ring bilden, und X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine =NH-Gruppe, eine =N-Alkylgruppe oder eine =N-Arylgruppe bedeutet,

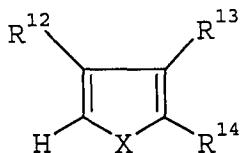
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (3) ableiten:



(3)

worin R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₂-Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe bedeuten, Y und Z unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine =NH-Gruppe, eine =N-Alkylgruppe oder eine =N-Arylgruppe bedeuten, und R¹¹ eine Arylengruppe, eine Heteroarylengruppe oder ein konjugiertes System der Formel (CH=CH)_o, worin o 1, 2 oder 3 ist, bedeutet, und

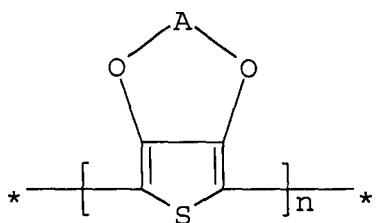
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (4) ableiten:



(4)

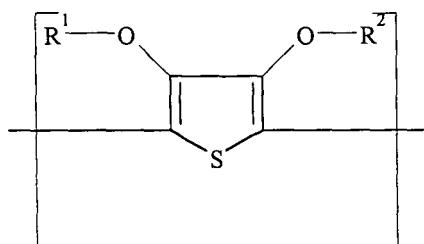
worin R¹² und R¹³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₂-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkylaminogruppe oder eine C₁-C₄-Acylaminogruppe bedeuten, R¹⁴ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₂-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkylaminogruppe oder eine C₁-C₄-Acylaminogruppe bedeutet und X die oben angegebene Bedeutung hat, wobei das Polymer in der oxidierten Form in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln bei 25°C völlig löslich ist und Lösungen mit einem Gehalt von zumindest 0,1 g des Polymers in 100 ml Lösungsmittel bei 25°C erhalten werden.

[0004] In EP-A 339 340 wird ein Polythiophen, das aus Struktureinheiten der Formel:



worin A eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylengruppe bedeutet, aufgebaut ist, sowie seine Herstellung durch Oxidationspolymerisation des entsprechenden Thiophens offenbart.

[0005] In EP-A 440 957 werden Dispersionen von Polythiophenen offenbart, die aus Struktureinheiten der Formel (I) aufgebaut sind:



in der R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₄-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₄-Alkylengruppe bilden, wobei die Dispersionen ferner Polyanionen enthalten. In Beispiel 3 wird Luft durch die polymerisierende Lösung geblasen.

[0006] Ferner berichteten Walsh et al. 1999 in „Macromolecules“, Band 32, Seiten 2397-2399, über die Herstellung von 3-substituiertem Heteroarylpolythiophen durch chemische Polymerisation unter Verwendung 4-molarer Äquivalente von FeCl₃ in Chloroform bei 50°C unter langsamer Abfuhr von Trockenluft und berichteten Pomerantz et al. 1991 in „Synthetic Metals“, Bände 41-43, Seiten 825-830, über die Herstellung von Poly(3-alkylthiophenen) unter Verwendung von wasserfreiem FeCl₃ in Chloroform, wobei Trockenluft durch das Reaktionsgemisch geblasen wird.

[0007] Die Elektropolymerisation von Polymeren, wie Polymeren von 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen, die 1 Sauerstoffatom oder Stickstoffatom enthalten, erfolgt aber in herkömmlicher Art und Weise unter einer Inertgasschutzdecke, wobei zum Beispiel auf JP 59-210947 und Zhang et al., „Journal of Solid State Electrochemistry“, Band 5, Seiten 74-79, 2001, hingewiesen wird.

[0008] Die bisher hergestellten und untersuchten leitfähigen Polymere beinhalten den allgemeinen Nachteil, dass ihre Leitfähigkeit für gewisse Anwendungen noch immer nicht ausreicht, ihre Durchlässigkeit für sichtbares Licht nicht hoch genug ist, ihre Beständigkeit gegen eine Belichtung mit sichtbarem Licht und Ultraviolettsicht zu niedrig ist und/oder sie nicht verarbeitbar sind.

Aufgaben der vorliegenden Erfindung

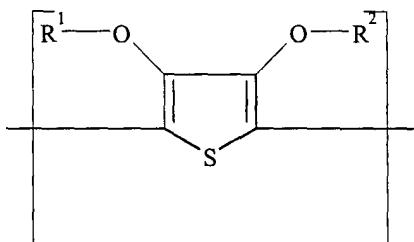
[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß das Bereitstellen von Polythiophenen und Thiophencopolymeren, die mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, einer hohen Durchlässigkeit für sichtbares Licht und einer hohen Beständigkeit gegen eine Belichtung mit sichtbarem Licht und UV-Licht aufwarten und gut verarbeitbar sind.

[0010] Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

Kurze Darstellung der vorliegenden Erfindung

[0011] Die herkömmliche Polymerisation von Polythiophenen erfolgte in Gegenwart von Luft, wobei sogar Luft durch das Reaktionsgemisch geblasen wurde. Man hat unerwartet gefunden, dass Polythiophene oder Copolymeren von Thiophenen, die durch Oxidation oder Reduktion unter Inertgasatmosphäre in Gegenwart eines Polyanions, wie Poly(styrolsulfonsäure), in einem wässrigen Medium, in dem weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsgemisch enthalten ist, polymerisiert sind, im Vergleich zu in Gegenwart von Luft polymerisierten Polythiophenen mit einer merklich verbesserten elektrischen Leitfähigkeit bei vorgegebener Lichtdurchlässigkeit sowie einer verbesserten Beständigkeit aufwarten.

[0012] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält:



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-5} -Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_{1-5} -Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

[0013] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine nach dem oberbeschriebenen Verfahren erhältliche wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers.

[0014] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch Ermöglichen der Verwendung einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion, wobei es sich um die oben offenbarte wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers handelt.

[0015] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine druckbare Paste, die die oben offenbarte wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält.

[0016] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine elektrisch leitende Schicht, die unter Verwendung einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion, wobei es sich um die oben offenbarte wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers handelt, hergestellt wird.

[0017] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine antistatische Schicht, die

unter Verwendung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion, wobei es sich um eine wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers handelt, hergestellt wird.

[0018] Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden aus den Unteransprüchen ersichtlich.

Ausführliche Beschreibung der vorliegenden Erfindung

[0019] Der Begriff "C₁-C₅-Alkylengruppe" bedeutet eine Methylengruppe, eine 1,2-Ethylengruppe, eine 1,3-Propylengruppe, eine 1,4-Butylengruppe und eine 1,5-Pentylengruppe.

[0020] Der Begriff „Initiator“ deutet auf eine Substanz, die eine Polymerisation auszulösen vermag.

[0021] Der Begriff „Alkyl“ umfasst alle möglichen Varianten für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, d.h. für drei Kohlenstoffatome: n-Propyl und Isopropyl, für vier Kohlenstoffatome : n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl, für fünf Kohlenstoffatome: n-Pentyl, 1, 1-Dimethylpropyl, 2, 2-Dimethylpropyl und 2-Methylbutyl usw.

[0022] Die Bezeichnung „wässrig“ im Sinne der vorliegenden Erfindung deutet auf Gemische, die zumindest 60 Vol.-% Wasser, vorzugsweise zumindest 80 Vol.-% Wasser, und gegebenenfalls mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Butanol, Isoamylalkohol, Octanol, Cetylalkohol usw., Glycole, z.B. Ethylenglycol, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, Methoxypropanol, und Ketone, z.B. 2-Propanon, 2-Butanon usw., enthalten.

[0023] Der Begriff "nicht-wässriges Polyhydroxylösungsmittel" bedeutet ein nicht-wässriges Lösungsmittel mit zumindest zwei Hydroxylgruppen.

[0024] Der wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff "Azeotrop", der ebenfalls als azeotropes Gemisch bekannt ist, bedeutet eine Lösung einer oder mehrerer Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung sich bei Destillation nicht ändert.

[0025] Der wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff „leitfähige Schicht“ umfasst sowohl elektrisch leitende Schichten als antistatische Schichten.

[0026] Unter dem Begriff „elektrisch leitfähig“ versteht sich einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10⁶ Ω/Quadrat aufweisend. Unter dem Begriff „antistatisch“ versteht sich einen Oberflächenwiderstand zwischen 10⁶ und 10¹¹ Ω/Quadrat aufweisend und also nicht als Elektrode geeignet.

[0027] Eine „Verbesserung der Leitfähigkeit“ deutet auf ein Verfahren, in dem die Leitfähigkeit gesteigert wird, z.B. durch Kontakt mit hochsiedenden Flüssigkeiten, wie einer dihydroxyl- oder polyhydroxyl- und/oder carboxyl-, amid- oder lactamhaltigen organischen Verbindung, und gegebenenfalls anschließendes Erwärmen bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C während vorzugsweise 1 bis 90 s. Bei protonenfreien Verbindungen mit einer Dielektrizitätskonstante von zumindest 15, z.B. N-Methylpyrrolidon, können Temperaturen unter 100°C angewandt werden. Eine solche Verbesserung der Leitfähigkeit lässt sich bei Polythiophenen beobachten und kann während der Herstellung der Außenschicht oder daran anschließend erzielt werden. Besonders bevorzugte Flüssigkeiten für eine solche Behandlung sind N-Methylpyrrolidon und Diethylen glycol, wie beschrieben in EP-A 686 662 und EP-A 1 003 179.

[0028] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PEDOT bedeutet Poly(3,4-ethylendioxythiophen).

[0029] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung EDOT bedeutet 3,4-Ethylendioxythiophen.

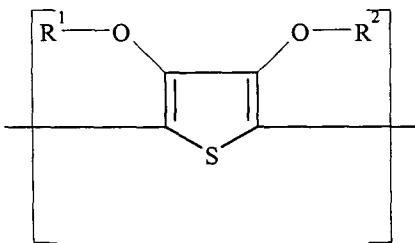
[0030] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung ADOT bedeutet 3,4-Alkylendioxythiophen.

[0031] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PSS bedeutet Poly(styrolsulfonsäure) oder Poly(styrolsulfonat)

[0032] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PET bedeutet Poly(ethylenterephthalat).

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers

[0033] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält:



(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₅-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₅-Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator bei 25°C und unter Luftdruck in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

[0034] Nach einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren den Schritt, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator bei 25°C und Luftdruck in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 1,5 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

[0035] Nach einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren den Schritt, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator bei 25°C und Luftdruck in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 0,5 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

[0036] Das Sauerstoffverhältnis im Reaktionsmedium kann nach einer beliebigen Technik gesteuert werden, z.B. gemäß einer Gefrier-Tau-Technik, durch längeres Durchblasen eines Inertgases, wie Argon, Stickstoff oder Helium, durch das Reaktionsmedium oder aber durch Verbrauch von Sauerstoff in einer anodischen Reaktion unter einer Inertgasdecke. Das Inertgas wird vorzugsweise bis zu vollendeter Polymerisation durch das Reaktionsmedium durchgeblasen, wobei das Sauerstoffverhältnis im Reaktionsmedium auf weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium gehalten wird.

[0037] Nach einer dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Inertgasatmosphäre eine Stickstoff-, Helium- oder Argonatmosphäre.

[0038] Nach einer vierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt das Gewichtsverhältnis des Polymers oder Copolymers von (3,4-Dialkoxythiophen) zum Polyanion in der Lösung oder Dispersion zwischen 1:0,95 und 1:6,5.

[0039] Nach einer fünften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt das Gewichtsverhältnis des Polymers oder Copolymers von (3,4-Dialkoxythiophen) zum Polyanion in der Lösung oder Dispersion zwischen 1:1,8 und 1:6,4.

[0040] Nach einer sechsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt das Gewichtsverhältnis des Polymers oder Copolymers von (,4-Dialkoxythiophen) zum Polyanion in der Lösung oder Dispersion

zwischen 1:3,0 und 1:6,4.

[0041] Nach einer siebten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Struktureinheiten der Formel (I) aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls alkylsubstituierten 3,4-Methylendioxythiopheneinheiten, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten 3,4-Ethylendioxythiopheneinheiten, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten 3,4-Ethylendioxythiopheneinheiten, einer Einheit der Formel (I), in der R¹ und R² zusammen eine 1,2-Cyclohexengruppe bilden, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten 3,4-Propylendioxythiopheneinheiten, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten 3,4-Butylendioxythiopheneinheiten und gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten 3,4-Pentylendioxythiopheneinheiten ausgewählt.

[0042] Nach einer achten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Thiophencopolymer ein Copolymer von zumindest einer 3,4-Alkylendioxythiophenverbindung mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25°C von weniger als 2,2 g/l mit zumindest einer 3,4-Alkylendioxythiophenverbindung mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25°C von zumindest 2,2 g/l und einem Polyanion.

[0043] Nach einer neunten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die 3,4-Alkylendioxythiophenverbindung mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25°C von zumindest 2,2 g/l 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol, 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-3-ol, (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester, (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure, 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-ethoxymethyl}-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin oder 4-(2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-butan-1-sulfonsäure-Natriumsalz.

[0044] Als Oxidationsmittel für die Oxidationspolymerisation von Thiophenen können die für die Oxidationspolymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden, wie sie beispielsweise in „Journal of the American Chemical Society“, Band 85, Seiten 454-458 (1963), und in „J. Polymer Science“, Teil A, Polymer Chemistry, Band 26, Seiten 1287-1294 (1988), beschrieben werden.

[0045] Nach einer zehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Polymerisation eine Oxidationspolymerisation und werden als preiswerte und einfach erhältliche Oxidationsmittel zum Auslösen der Polymerisation Eisen-III-Salze, wie FeCl₃, die Eisen-III-Salze organischer Säuren, z.B. Fe(Ots₃), H₂O₂, K₂Cr₂O₇, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate und Kaliumpermanganat benutzt.

[0046] Für die Oxidationspolymerisation von Thiophenen werden theoretisch je Mol Thiophen der Formel (I) 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt [siehe z.B. J. Polym. Sc., Teil A, Polymer Chemistry, Band 26, S. 1287 (1988)]. Praktisch wird das Oxidationsmittel in einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je polymerisierbare Einheit verwendet. Der Einsatz von Persulfaten und Eisen-III-Salzen beinhaltet den wichtigen technischen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken. In Gegenwart bestimmter Additive erfolgt die Oxidationspolymerisation der Thiophenverbindungen der Formel (I) ferner so langsam, dass die Thiophene und das Oxidationsmittel in gelöster Form oder als Paste zusammengebracht und auf das zu behandelnde Substrat aufgetragen werden können. Nach Auftrag einer solchen Lösung oder Paste kann die Oxidationspolymerisation durch Erwärmung des beschichteten Substrats beschleunigt werden, wie beschrieben in US 6 001 281 und WO 00/14139.

[0047] Die Reduktionspolymerisation kann durch eine Stille-Kupplung (Organozinn) und Suzuki-Kupplung (Organobor) vorgenommen werden, wie 2001 in „Tetrahedron Letters“, Band 42, Seiten 155-157, bzw. 1998 in „Macromolecules“, Band 31, Seiten 2047-2056, beschrieben, oder mit Nickelkomplexen, wie 1999 in „Bull. Chem. Soc. Japan“, Band 72, Seite 621, und 1998 in „Advanced Materials“, Band 10, Seiten 93-116, beschrieben.

[0048] Nach einer elften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist. Vorzugsweise ist zumindest eines der zugesetzten nicht-wässrigen Lösungsmittel nicht in der Lage, ein Azeotrop mit Wasser zu bilden. Vorzugsweise ist zumindest ein weiteres Lösungsmittel des zumindest einen der zugesetzten nicht-wässrigen Lösungsmittel in der Lage, ein Azeotrop mit Wasser zu bilden. Letzteres Lösungsmittel erlaubt eine schnellere Abdampfung des Wassers und wird in zweckmäßiger Weise erst dann zugegeben, wenn der Wassergehalt schon in merklichem Maße verringert worden ist und das Lösungsmittel die Verringerung des restlichen Wassergehalts beschleunigt. Ethanol, Isopropanol,

n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, Methylisobutylketon und Ethylacetat sind alle Beispiele für organische Flüssigkeiten, die binäre Azeotrope mit Wasser bilden. Beispielhaft sorgt n-Butanol dafür, dass der Wassergehalt zügig bis unter 5 Gew.-% gesenkt werden kann.

[0049] Im Allgemeinen wird das Ausmaß, in dem sich Wasser im erfindungsgemäßen Verfahren entfernen lässt, bedingt durch die Fähigkeit des Wassers, durch die Dispersion hindurch zur Oberfläche zu wandern, die wiederum durch die Viskosität des Gemisches aus dem Polythiophen oder Thiophencopolymer und Polyanionen unter den Abdampfungsbedingungen bedingt wird. Die Viskosität der Dispersionen aus Polythiophen oder Thiophencopolymer und Polyanionen ist stark abhängig vom Gehalt an Polythiophen oder Thiophencopolymer und Polyanionen in der fertigen Dispersion. Ein Wassergehalt von 1 bis 5 Gew.-% lässt sich zwar problemlos mit Dispersionen, die 0,8 Gew.-% PEDOT/PSS in einem Gewichtsverhältnis von PEDOT zu PSS von 1:2,4 enthalten, erreichen, doch die bloße Steigerung des Gehalts an PEDOT/PSS mit einem Gewichtsverhältnis von PEDOT zu PSS von 1:2,4 auf 1,0 Gew.-% hat einen solch starken Einfluss auf die Viskosität der Dispersion, dass der zügig erzielbare Wassergehalt auf 10 bis 15 Gew.-% ansteigt.

[0050] Die Destilliertemperatur beträgt vorzugsweise höchstens 80°C, besonders bevorzugt höchstens 70°C. Es hat sich ergeben, dass bei einer Destillation bei einer Temperatur von 88°C-89°C eine Dispersion aus Polythiophen oder Thiophencopolymer und Polyanionen, die nach deren Verarbeitung zu einer Siebdruckpaste Abzüge mit merklich höherem Oberflächenwiderstand ergibt, erhalten wird.

[0051] Es soll bemerkt werden, dass die viskoelastischen Kennzeichen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Dispersionen aus Polythiophen oder Thiophencopolymer und Polyanionen bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen stabil bleiben.

[0052] Nach einer zwölften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 70 Gew.-% verringert ist.

[0053] Nach einer dreizehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polymers oder Copolymers von (3,4-Dialkoxythiophen) und des Polyanions und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 80 Gew.-% verringert ist.

[0054] Nach einer vierzehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nichtwässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 90 Gew.-% verringert ist.

[0055] Nach einer fünfzehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 95 Gew.-% verringert ist.

[0056] Nach einer sechzehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nichtwässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 99 Gew.-% verringert ist.

[0057] Nach einer siebzehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nichtwässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei das nichtwässrige Lösungsmittel ein azeotropes Gemisch mit Wasser bildet. Dadurch kann das Wasser zügiger abgedampft werden. n-Butanol ist ein Beispiel für ein solches

nicht-wässriges Lösungsmittel und sorgt dafür, dass der Wassergehalt zügig bis unter 5 Gew.-% gesenkt werden kann.

Sauerstoffmessungen

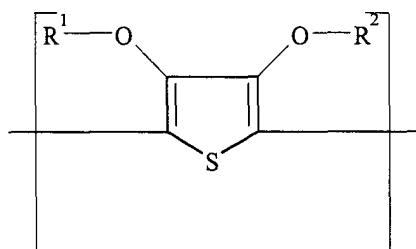
[0058] Das Sauerstoffverhältnis kann mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mit O₂ Sensoren der InPro 6000-Serie von Mettler Toledo gemessen werden. Diese Sensoren arbeiten nach dem Prinzip der polarografischen Sauerstoffmessung. Der polarografische Sensor nach Clark ist grundsätzlich aus einer Messelektrode (Kathode), einer Gegenelektrode/Bezugselektrode (Anode) und einer sauerstoffdurchlässigen, die Elektroden vom Medium trennenden Membran aufgebaut. Der Transmitter versorgt die Kathode mit einer konstanten, zur Reduktion von Sauerstoff benötigten Polarisationsspannung. Die durch die Membran dringenden Sauerstoffmoleküle werden an der Kathode reduziert. Zu gleicher Zeit findet an der Anode eine Oxidation statt und wird oxidiertes Anodenmetall (Silber) in den Elektrolyten freigesetzt. Der Elektrolyt schließt den elektrischen Kreis zwischen der Anode und der Kathode (Innenleitfähigkeit). Der in dieser Weise erzeugte Strom wird durch den Transmitter gemessen und ist proportional zum Sauerstoffteildruck (O₂-Teildruck) im Mustermedium.

[0059] Die gemäß dieser Technik gemessene Sauerstoffmenge in einer 6 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) beträgt 6,5 mg/l.

[0060] Eine durch Durchblasen von Sauerstoff mit Sauerstoff gesättigte Poly(styrolsulfonsäure)-Lösung weist bei 25°C und 1.013 hPa (mBar) einen Sauerstoffgehalt von 38,45 mg/l auf. Dieser Wert kann als Höchstlöslichkeit von Sauerstoff in einer Poly(styrolsulfonsäure)-Lösung bei 25°C und 1.013 hPa (mBar) betrachtet werden.

Struktureinheiten der Formel (I):

Thiophenmonomere gemäß Struktureinheiten der Formel (I):



(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₅-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₅-Alkylengruppe bilden, können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch die in DE 3 804 522 und in Houben-Weyl, Band VI/3, Teil 3, Seiten 171-173 (1971), beschriebene Umetherungsreaktion, bei der ein Thiophen-Derivat, wie 3,4-Dimethoxythiophen, verwendet wird, oder die 1994 in „Electrochimica Acta“, Band 39, Seiten 1345-1347, beschriebene doppelte Williamson-Reaktion, bei der ein Thiophen-Derivat, wie der Dimethylester von 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäure, verwendet wird.

Polyanionverbindung

[0061] Die Polyanionverbindungen zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Dispersion sind beschrieben in EP-A 440 957. Als Beispiele sind u.a. polymere Carbonsäuren, z.B. Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und Polysulfonsäuren, z.B. Poly(styrolsulfonsäure), zu nennen. Diese Polycarbonsäuren und Polysulfonsäuren können ebenfalls Copolymeren von Vinylcarbonsäuren und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, z.B. einem Acrylsäureester, einem Methacrylsäureester und Styrol, sein.

[0062] Nach einer achtzehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Polyanion Poly(styrolsulfonsäure).

[0063] Nach einer neunzehnten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei als nicht-wässriges Lösungsmittel ein Alkohol, ein Keton, ein Aren, ein Ester, ein Ether oder ein Gemisch derselben verwendet wird.

[0064] Nach einer zwanzigsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei als nichtwässriges Lösungsmittel ein Glycolether oder ein cyclischer Ether, wie Tetrahydrofuran, verwendet wird.

[0065] Nach einer einundzwanzigsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei das nichtwässrige Lösungsmittel wassermischbar ist.

[0066] Nach einer zweiundzwanzigsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nichtwässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei das zumindest eine nicht-wässrige Lösungsmittel ein nichtwässriges Lösungsmittel auf Polyhydroxybasis ist.

[0067] Nach einer dreiundzwanzigsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nichtwässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei zumindest ein weiteres nichtwässriges Lösungsmittel in einem weiteren Verfahrensschritt zugesetzt wird.

[0068] Nach einer vierundzwanzigsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nichtwässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei das nicht-wässrige Lösungsmittel ein dihydroxy-, polyhydroxy- und/oder carboxyl- oder amid- oder lactamhaltige organische Verbindung ist, zum Beispiel Zuckerkalkohole, wie Sorbit, Mannit, Saccharose und Fruktose, Diethylenglycol, 1,2-Propandiol, Propylenglycol, N-Methylpyrrolidinon sowie leitfähige Beschichtungen auf Basis dieser Verbindungen, die getempert sind, um deren Beständigkeit vorzugsweise auf < 300 Ω/Quadrat zu senken, wie beschrieben in EP-A 686 662.

[0069] Um auszuwerten, ob vorgegebene nichtwässrige Lösungsmittel geeignet sind oder nicht, werden 8 g einer 1,2 gew.-%igen wässrigen Dispersion von PEDOT/PSS mit 12 g Lösungsmittel versetzt. Vermischen sich die Substanzen ohne Gelbildung, so wird das nichtwässrige Lösungsmittel als geeignet betrachtet. Tetrahydrofuran mag mischbar sein, doch die damit erhaltenen Dispersionen sind sehr viskos. Die Eignungsprüfung nach obiger Mischbarkeitsprüfungstechnik schließt aber eine Phasentrennung bei nachträglicher Verdünnung der PEDOT/PSS-Dispersion mit dem gleichen Lösungsmittel nicht aus, wie sich bei der Prüfung von Tetrahydrofuran ergibt. Fachleuten ist klar, dass eine PEDOT/PSS-Dispersion nicht in unbeschränktem Maße ohne Risiko einer Phasentrennung verdünnt werden kann.

[0070] Bei Verwendung von Ethyllactat tritt Gelbildung auf, wodurch es nicht geeignet ist. Bei Verwendung von Benzylalkohol, Furfurylalkohol und Cyclohexan tritt Phasentrennung auf, wodurch auch sie nicht geeignet sind.

[0071] Nach einer fünfundzwanzigsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das

Verfahren ferner folgende Schritte: (i) Vermischen von zumindest einem nicht-wässrigen Lösungsmittel mit der wässrigen Dispersion des Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, und (ii) Abdampfung von Wasser aus dem in Schritt (i) hergestellten Gemisch, bis der Wassergehalt im Gemisch um zumindest 65 Gew.-% verringert ist, wobei als nicht-wässriges Lösungsmittel 1,2-Propandiol, Propylenglycol, Diethylenglycol, N-Methylpyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, Glycerin, Hexylenglycol oder Carbitolacetat verwendet wird.

Bindemittel

[0072] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polythiophens oder Thiophencopolymers.

[0073] Nach einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein Bindemittel. Dieses Bindemittel bindet die Inhaltsstoffe der mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellten antistatischen oder elektrisch leitenden Schicht solchermaßen, dass sich eine unebene Oberflächenbeschaffenheit eines Trägers besser beschichten lässt. Dieses Bindemittel kann ferner die Viskosität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzung steigern.

[0074] Nach einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein Polyesterurethancopolymer-Bindemittel, z.B. DISPERCOLL VPKA 8481 von BAYER.

[0075] Nach einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein Bindemittel aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxypropylcellulose, carboxylathaltigen Copolymeren mit Sulfonsäuregruppen, hydroxymodifizierten Acrylsäurecopolymeren und Poly(vinylalkohol).

[0076] Um auszuwerten, ob vorgegebene Bindemittel geeignet sind oder nicht, gibt man 0,1 Gew.-% des geprüften Bindemittels zu einem typischen Dispersionsmedium für die erfindungsgemäßen PEDOT/PSS-haltigen Zusammensetzungen, wie 87 Gew.-% 1,2-Propandiol, 9 Gew.-% Diethylenglycol, 3 Gew.-% entmineralisiertem Wasser, 0,5 Gew.-% ZONYL® FSO und 0,5 Gew.-% des Entschäumungsmittels auf Silikonbasis X50860A. Ein Bindemittel, das sich um 0,1 Gew.-% in solchem Dispersionsmedium löst, wird als geeignetes Bindemittel für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen betrachtet.

[0077] Besonders geeignete Bindemittel sind u.a.:

Bindemittel 01 = CARBOPOL® ETD-2623, mit einem Polyalkenylpolyether vernetzte hochmolekulare Homopolymeren und Copolymeren von Acrylsäure/B.F. Goodrich,

Bindemittel 02 = CARBOPOL® Aqua 30, ein Latex eines Copolymers von Acrylsäure und Ethylacrylat/B.F. Goodrich,

Bindemittel 03 = AMBERGUM® 3021, eine Carboxymethylcellulose von Hercules Inc.,

Bindemittel 04 = LUVISKOL® K30, ein Polyvinylpyrrolidon von BASF,

Bindemittel 05 = ein Hydroxyalkylcellulosemethylpropylether von Shin-Etsu Chemical Company,

Bindemittel 06 = KLUCEL® L, Hydroxypropylcellulose von Hercules Inc.,

Bindemittel 07 = NEOCRYL® BT24, ein wässriger Latex auf Acrylatbasis von Zenica,

Bindemittel 08 = AQUACER® 503, ein wässriger Latex auf Acrylatbasis von BYC Cera,

Bindemittel 09 = POLYPHOBE® TR117, ein wässriger Latex auf Acrylatbasis von Union Carbide,

Bindemittel 10 = AMOREX® CR2900, ein wässriger Latex auf Acrylatbasis von Westvaco Corporation,

Bindemittel 11 = CRX-8057-45, ein wässriger Latex auf Acrylatbasis von Westvaco Corporation,

Bindemittel 12 = PRIMAL™ EP-5380, ein 54 gew.-%iger wässriger Latex auf Acrylatbasis von Rohm and Haas, Bindemittel 13 = JAGOTEX® KEM1020, ein 58 gew.-%iger wässriger Latex auf Acrylatbasis von Ernst Jager Chem. Rohstoffe GmbH,

Bindemittel 14 = PERMUTEX® PS-34=320, ein 54 gew.-%iger wässriger Latex auf Acrylatbasis von Stahl Holland BV,

Bindemittel 15 = JAGOTEX® KEM4009, ein 55 gew.-%iger wässriger Latex auf Acrylatcopolymerbasis von

Ernst Jager Chem. Rohstoffe GmbH,
Bindemittel 16 = GOOD RITE® K797, ein 50 gew.-%iger wässriger Latex auf Basis eines Acrylsäure-AMPS-Co-polymers/B.F. Goodrich,
Bindemittel 17 = GOOD RITE® K-7058, ein 50 gew.-%iges wasserlösliches Acrylsäurepolymer von B.F. Goodrich,
Bindemittel 18 = NARLEX® DX2020, ein Latex auf Basis eines Copolymers aus Acrylsäure und Styrol von Alco Chemical,
Bindemittel 19 = ALCOPERSE® 725, ein Latex auf Basis eines Copolymers aus Acrylsäure und Styrol von Alco Chemical,
Bindemittel 20 = CARBOPOL® EP2, ein 18,1 gew.-%iger Latex eines nicht-vernetzten Copolymers aus Methacrylsäure und Ethylacrylat von B.F. Goodrich,
Bindemittel 21 = zu 97,5-99,5% hydrolysiertes Poly(vinylalkohol) von WACKER CHEMIE,
Bindemittel 22 = DISPERCOLL™ U VP KA 8481, eine Polyesterurethancopolymerdispersion von BAYER.

[0078] Die Bindemittel 1, 2 und 20 haben unabhängig vom PEDOT/PSS-Gehalt einen sehr starken Einfluss auf die Viskosität der Dispersion.

Pigmente und Farbstoffe

[0079] Nach einer vierten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein Pigment oder einen Farbstoff, mit dem gefärbte oder nicht-durchsichtige Zusammensetzungen erhalten werden. Zum Erhalten durchsichtiger gefärbter Zusammensetzungen werden gefärbte Farbstoffe oder Pigmente, z.B. Diazo- und Phthalocyaninpigmenten, in der Lösung oder Dispersion verwendet.

[0080] Nichtdurchsichtige Zusammensetzungen erhält man ebenfalls durch Verwendung eines Schwarzpigments, wie LEVANYL® A-SF von BAYER, LEVANYL® NLF von BAYER, KL1925, einer Russdispersion von De-gussa, und MHI Black 8102M, einer Russdispersion von Mikuni, oder Titandioxidpigmenten in einer Gewichtsmenge, die hinreicht, um bei vorgegebenem Auftragsverhältnis eine nicht-durchsichtige Schicht zu erhalten.

[0081] Geeignete Pigmente sind u.a.:

Pigment Nr.	Pigment	Hersteller	
PIG01	FLEXONYL® Blue B2G	CLARIANT	
PIG02	LEVANYL® Yellow HR-LF	BAYER	
PIG03	NOVOPERM® Yellow HR02	CLARIANT	

PIG04	LEVANYL® Blue G-LF	BAYER	
PIG05	HOSTAPERM® Blue B2G	CLARIANT	
PIG06	HOSTAPERM® Blue B2G-L	CLARIANT	

PIG07	LEVANYL® N-LF	BAYER	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG08	LEVANYL® A-SF	BAYER	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG09	MHI 8102M	DEGUSSA	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG10	GA Klack 1	Mikuni Color Ltd	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG11	Bonjet Klack CW-2	Orient Chemicals Industries Ltd	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG12	Bonjet Klack CW-1	Orient Chemicals Industries Ltd	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG13	FX-GBI-015	Nagase Nippon Shokubai	ein in 2-Butanon (50-80%) + Methylisobutylketon (8-20%) dispergiertes Russpigment
PIG14	LEVANYL® B-LF	BAYER	ein in Wasser dispergiertes Russpigment
PIG15	TPX100	CABOT CORP	eine 20%ige wässrige Dispersion eines modifizierten Rußes
PIG16	TPX100	CABOT CORP	eine 15%ige wässrige Dispersion eines modifizierten Rußes

Vernetzungsmittel

[0082] Nach einer fünften Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein in einem weiteren Verfahrensschritt zugesetztes Vernetzungsmittel.

[0083] Geeignete Vernetzungsmittel sind Epoxysilane (z.B. 3-Glycidoxypipropyltrimethoxysilan), Hydrolyseprodukte von Silanen (z.B. Hydrolyseprodukte von Tetraethoxy silan oder Tetramethoxysilan), wie beschrieben in EP 564 911, und Di- oder Oligoisocyanate, gegebenenfalls in blockierter Form.

Entschäumungsmittel

[0084] Nach einer sechsten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein Entschäumungsmittel.

[0085] Ein geeignetes Entschäumungsmittel ist das Entschäumungsmittel auf Silikonbasis X50860A.

Tenside

[0086] Nach einer siebten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein Tensid.

[0087] Nach einer achten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein anionisches Tensid.

[0088] Nach einer neunten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers enthält die wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers ferner ein nicht-ionisches Tensid, z.B. ethoxylierte Fluoralkyl-Tenside, polyethoxylierte Silikon-Tenside, Polysiloxan/Polyether-Tenside, Ammoniumsalze von Perfluoralkylcarbonsäuren, polyethoxylierte Tenside und fluorhaltige Tenside.

[0089] Geeignete nichtionische Tenside sind u.a.:

Tensid Nr. 01 = ZONYL® FSN, eine 40 gew.-%ige Lösung von $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ in einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Isopropanol, wobei $x = 0$ bis etwa 25/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 02 = ZONYL® FSN 100: $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, wobei $x = 0$ bis etwa 25/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 03 = ZONYL® FS300, eine 40 gew.-%ige wässrige Lösung eines Fluor-Tensids/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 04 = ZONYL® FSO, eine 50 gew.-%ige Lösung eines Gemisches aus ethoxyliertem nichtionischem Fluor-Tensid der Formel $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, wobei $y = 0$ bis etwa 15, in einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Ethylenglycol/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 05 = ZONYL® FSO100, ein Gemisch aus ethoxyliertem nicht-ionischem Fluor-Tensid der Formel $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, wobei $y = 0$ bis etwa 15/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 06 = Tegoglide® 410, ein Polysiloxan-Polymer-Copolymer-Tensid/vertrieben von Goldschmidt,

Tensid Nr. 07 = Tegowet®, ein Polysiloxan-Polyester-Copolymer-Tensid/vertrieben von Goldschmidt,

Tensid Nr. 08 = FLUGRAD® FC431: $CF_3(CF_2)_7SO_2(C_2H_5)N-CH_2CO-(OCH_2CH_2)_nOH$ /vertrieben von 3M,

Tensid Nr. 09 = FLUORAD® FC126, ein Gemisch aus den Ammoniumsalzen von Perfluorcarbonsäuren/vertrieben von 3M,

Tensid Nr. 10 = Polyoxyethylen-10-laurylether,

Tensid Nr. 11 = FLUGRAD® FC430, ein 98,5%iger alifatischer aktiver Fluorester/vertrieben von 3M.

[0090] Geeignete anionische Tenside sind u.a.:

Tensid Nr. 12 = ZONYL® 7950, ein Fluor-Tensid von DuPont,

Tensid Nr. 13 = ZONYL® FSA, eine 25 gew.-%ige Lösung von $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$ in einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Isopropanol/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 14 = ZONYL® FSE, eine 14 gew.-%ige Lösung von $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$, wobei $x = 1$ oder 2, $y = 2$ oder 1 und $x + y = 3$, in einer 70 gew.-%igen wässrigen Lösung von Ethylenglycol/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 15 = ZONYL® FSJ, eine 40 gew.-%ige Lösung eines Gemisches aus $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$, wobei $x = 1$ oder 2, $y = 2$ oder 1 und $x + y = 3$, und einem Kohlenwasserstoff-Tensid in einer 25 gew.-%igen wässrigen Lösung von Isopropanol / vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 16 = ZONYL® FSP, eine 35 gew.-%ige Lösung von $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$, wobei $x = 1$ oder 2, $y = 2$ oder 1 und $x + y = 3$, in einer 69,2 gew.-%igen wässrigen Lösung von Isopropanol / vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 17 = ZONYL® UR: $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_y$, wobei $x = 1$ oder 2, $y = 2$ oder 1 und $x + y = 3$ /vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 18 = ZONYL® TBS: eine 33 gew.-%ige Lösung von $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3H$ in einer 4,5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Essigsäure/vertrieben von DuPont,

Tensid Nr. 19 = Ammoniumsalz von Perfluorcaprylsäure.

Industrielle Anwendung

[0091] Wässrige Lösungen oder Dispersionen von Polythiophenen und Thiophenpolymeren weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine niedrige Absorption von sichtbarem Licht sowie eine hohe Absorption von Infrarotstrahlung auf. Wässrige Lösungen oder Dispersionen, wie wässrige Lösungen oder Dispersionen von Polythiophenen und Thiophenpolymeren, können auf eine große Verschiedenheit harter und biegsamer Substrate angebracht werden, z.B. Keramik, Glas und Kunststoffe, und sind besonders geeignet für biegsame Substrate wie Kunststofffolien. Zudem lassen sich die Substrate ohne Einbuße an elektrischer Leitfähigkeit der Polythiophenschicht oder Thiophencopolymerschicht in erheblichem Maße biegen und verformen.

[0092] Solche Polythiophene und Thiophencopolymere können zum Beispiel in fotovoltaischen Geräten, Batterien, Kondensatoren und organischen und anorganischen elektrolumineszierenden Geräten, in Schichten für elektromagnetische Schirmung, in Wärmeschutzschichten, in Antistatikbeschichtungen für eine große Verschiedenheit von Produkten, wozu fotografischer Film, thermografische Aufzeichnungsmaterialien und foto-thermografische Aufzeichnungsmaterialien zählen, in intelligenten Fenstern („smart windows“), in elektrochro-

men Geräten, in Sensoren für organische und bioorganische Materialien, in Feldeffekttransistoren, in Druckplatten, in elektrisch leitenden Harzklebemitteln und in frei stehenden elektrisch leitenden Folien verwendet werden [siehe ebenfalls Kapitel 10 des „Handbook of Oligo- and Polythiophenes“, herausgegeben von D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim (1999)].

[0093] Die nachstehenden erfindungsgemäßen und vergleichenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Die in diesen Beispielen angegebenen Prozentsätze und Verhältnisse sind in Gewicht ausgedrückt, wenn nichts anders vermerkt ist.

[0094] In den ERFINDUNGSGEMÄßen und VERGLEICHENDEN BEISPIELEN werden die folgenden Träger verwendet:

- AUTOSTAT® = ein 175 µm starker, wärmebeständig gemachter, beidseitig substrierter Poly(ethylenterephthalat)-Träger [PET-Träger], vertrieben von AUTOTYPE INTERNATIONAL LTD,
- ein 175 µm starker, wärmebeständig gemachter, mit Haftschicht Nr. 01 beschichteter PET-Träger.

[0095] Haftschicht Nr. 1 hat folgende Zusammensetzung:

Copolymer aus 88% Vinylidenchlorid, 10% Methylacrylat und 2% Itaconsäure	79,1%
Kieselgel® 100F, eine kolloidale Kieselgsäure von BAYER	18,6%
Mersolat® H, ein Tensid von BAYER	0,4%
Ultravon® W, ein Tensid von CIBA-GEIGY	1,9%

[0096] Die folgenden Schichten werden in den ERFINDUNGSGEMÄßen und VERGLEICHENDEN BEISPIELEN verwendet:

- eine durch Siebdruck durch ein P55-Sieb gedruckte Schicht aus LUXPRINT™ 7153E (einer dielektrisch isolierenden Substanz mit hoher Dielektrizitätskonstante),
- eine durch Siebdruck durch ein P55-Sieb gedruckte Schicht aus LUXPRINT™ 7138J (einem weißen Leuchtstoff).

[0097] Die folgenden, nicht oben erwähnten Inhaltsstoffe werden in den Zusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄßen und VERGLEICHENDEN BEISPIELE verwendet:

- nicht-wässrige Lösungsmittel:
CA = Carbitolacetat-[di(ethylenglycol)-ethyletheracetat]
DEG = Diethylenglycol
PD = 1,2-Propandiol-(propylenglycol)
BuOH = n-Butanol
- GTMS = 3-Glycidoxymethoxysilan

HERSTELLUNG VON 3,4-ALKYLENDIOXYTHIOPHEN-HOMOPOLYEREN

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1

[0098] Bei 25°C werden 562,5 g einer 5,6 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000), 2.437,5 g entmineralisiertes Wasser und 12,78 g (90 mMol) EDOT in einem mit einem Rührer ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt 6,5 mg/l. Anschließend werden 0,225 g Fe₂(SO₄)₃·H₂O und 25,7 g Na₂S₂O₈ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g Na₂S₂O₈ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB von BAYER) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)]. Ausbeute dieses Prozesses: 1.800 g einer 1,09 gew.-%igen blauen Dispersion.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 2

[0099] Bei 25°C werden 562,5 g einer 5,6 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000), 2.437,5 g entmineralisiertes Wasser und 12,78 g (90 mMol) EDOT in einem mit

einem Rührer und einem Sauerstoffeinlass ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Sauerstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung 12,78 g (90 mMol) EDOT zugesetzt werden. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt 38,45 mg/l.

[0100] Anschließend werden 0,225 g Fe₂(SO₄)₃·9H₂O und 25,7 g Na₂S₂O₈ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g Na₂S₂O₈ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB von BAYER) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet {Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)}. Ausbeute dieses Prozesses: 1.760 g einer 1,12 gew.-%igen blauen Dispersion.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 1

[0101] Bei Zimmertemperatur werden 438,23 g einer 5,99 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) und 2.061,77 g entmineralisiertes Wasser in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung 12,78 g (90 mMol) EDOT zugesetzt werden. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt 0,52 mg/l. Anschließend werden 0,225 g Fe₂(SO₄)₃·9H₂O und 25,7 g Na₂S₂O₈ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g Na₂S₂O₈ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)]. Ausbeute dieses Prozesses: 1.950 g einer 1,02 gew.-%igen blauen Dispersion von PEDOT 1.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 2

[0102] Bei 25°C werden 438,23 g einer 5,99 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) und 2.061,77 g entmineralisiertes Wasser in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung 12,78 g (90 mMol) EDOT zugesetzt werden. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt 2,66 mg/l. Anschließend werden 0,225 g Fe₂(SO₄)₃·9H₂O und 25,7 g Na₂S₂O₈ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g Na₂S₂O₈ zugegeben werden.

[0103] Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB von BAYER) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)]. Ausbeute dieses Prozesses: 1.840 g einer 1,03 gew.-%igen blauen Dispersion von PEDOT 2.

Kennzeichnung von PEDOT 1 und PEDOT 2

[0104] Die Molekulargewichte von PEDOT 1 und PEDOT 2 werden durch Gelpermeationschromatografie mit wässrigem Gel, bezogen auf Natriumpoly(styrolsulfonat), mit UV-VIS-Absorptionsdetektion bei 785 nm ermittelt. Die Molekulargewichte und die Verhältnisse von PEDOT 1 und PEDOT 2 in den wässrigen Dispersionen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1:

Polymer Nr.	PEDOT/PSS-Verhältnis [Gew.-%]	Molekulargewicht [785 nm]
PEDOT 1	1,02	490.000
PEDOT 2	1,03	390.000

Herstellung elektrisch leitender Schichten mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2 und der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 1 und 2

[0105] Durch Zugabe von 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan, ZONYL® FSO100, einem Copolymerlatex von Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2) und N-Methylpyrrolidinon zu den Dispersionen der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2 und der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 1 und 2 werden Be- schichtungsdispersionen angefertigt, die nach Aufrakeln auf einen 175 µm starken, mit Haftsicht Nr. 1 be- schichteten Poly(ethylenterephthalat)-Träger und 3,5minütiger Trocknung bei 45°C Schichten mit folgender Zusammensetzung ergeben:

PEDOT	28,9 mg/m ²
[PEDOT]/PSS	100 mg/m ²
ZONYL® FSO100	8 mg/m ²
3-Glycidoxypolytrimethoxysilan	100 mg/m ²
Copolymerlatex aus Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2)	100 mg/m ²
N-Methylpyrrolidinon	2 ml/m ²

[0106] Kennzeichnung elektrisch leitender Schichten, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2 und der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 1 und 2 hergestellt sind

[0107] Die Messung der optischen Dichte der Schichten erfolgt durch Messung eines Stapels von 10 Streifen mit einem Macbeth® TD904-Densitometer hinter einem Filter für sichtbares Licht, wonach aus diesem Gesamtwert die optische Dichte eines einzelnen Streifens errechnet wird. Die in Tabelle 2 aufgelisteten Dichtewerte sind einschließlich der optischen Dichte des PET-Trägers.

[0108] Der Oberflächenwiderstand der Schichten wird in einer auf eine Temperatur von 25°C und 30% relative Feuchtigkeit klimatisierten Kammer durch Inkontaktbringen der gedruckten Schicht mit parallelen, 35 mm lan- gen, in einem Abstand von 35 mm zueinander angeordneten, durch einen Teflon®-Isolator getrennten Kupfer- elektroden gemessen.

[0109] Bei solcher Messanordnung kann der Oberflächenwiderstand direkt gemessen werden. Die Ergebnisse sind auch in Tabelle 2 aufgelistet.

[0110] Die Schichten werden dann gemäß der Norm DIN 54 004 in einer durch Atlas Material Testing Technology BV erhältlichen SUNTEST™ CPS-Vorrichtung hinter einem Glasfilter mit (von einer Xenonlampe her- rührendem) künstlichem Sonnenlicht bestrahlt. Der in Tabelle 2 angegebene Faktor ist das Verhältnis des Oberflächenwiderstands nach x Stunden Suntest™-Belichtung zum Oberflächenwiderstand vor der Suntest™-Belichtung.

[0111] Tabelle 2:

Beisp.	MS* mg/l	PEDOT/ PSS- Verh. [Gew.-%]	OW° Be- ginnwert [Ω/D]	OD**	Verhältnis des Oberflächen- widerstands nach der Sun- test'- Belichtung zum Be- ginnwert des Oberflächenwi- derstands	
					nach 48 h Belichtung	nach 96 h Belichtung
vergl. 1	6,5	1,09	2.900	0,067	83	11.000
vergl. 2	38,45	1,11	21.000	0,066	50	1.646
erf. 1	0,52	1,02	1.200	0,066	13	157
erf. 2	2,66	1,03	1.200	0,065	12	151

* MS = Menge Sauerstoff im Reaktionsmedium

° OW = Beginnwert des Oberflächenwiderstands

** OD = optische Dichte

[0112] Aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der Oberflächenwiderstandsbeginnwert und die Beständigkeit der PEDOT/PSS-Schichten in hohem Maße durch die Sauerstoffmenge im Reaktionsmedium während der Polymerisation von 3,4-Ethylendioxythiophen in Gegenwart von Poly(styrolsulfonsäure) bedingt werden, wobei mit abnehmendem Sauerstoffverhältnis im Reaktionsmedium der Oberflächenwiderstand um so niedriger und die Beständigkeit während der Suntes™-Belichtung um so höher zu liegen kommt, wie sich aus den niedrigeren Verhältnissen des Oberflächenwiderstands nach der Suntest--Belichtung zu den Beginnwerten des Oberflächenwiderstands ergibt.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 3

[0113] Bei Zimmertemperatur werden 10,649 g einer 4,93 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) und 39,351 g entmineralisiertes Wasser in einem mit einem Rührer (180 TpM) und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 60 Liter-Reaktionsgefäß von Büchi versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung 213 g (1,5 Mol) EDOT zugesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird auf 30°C erwärmt. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt 0,08 mg/l. Anschließend werden 3,75 g Fe₂(SO₄)₃·9H₂O und 428,2 g Na₂S₂O₈ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 30°C gerührt, wonach weitere 71,6 g Na₂S₂O₈ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt und das Durchblasen von N₂ gestoppt. Die Dispersion wird zweimal mit einem Ionenaustauscher (5.000 ml Lewatit™ S100MB + 8.320 ml Lewatit M600MB) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch (50,730 g, 1,03 Gew.-%) zunächst mit 14.585 g entmineralisiertem Wasser verdünnt und dann bei hoher Schergeschwindigkeit [Microfluidizer® bei 40 MPa (400 Bar)] verarbeitet. Ausbeute dieses Prozesses: 65,315 kg PEDOT 3, eine 0,82 gew.-%ige blaue Dispersion von PEDOT/PSS mit einem Gewichtsverhältnis von PEDOT zu PSS von 1:2,46.

ANWENDUNG IN SIEBDRUCKTINTEN

ERFINDUNGSGEMÄÑE BEISPIELE 4 bis 7

[0114] Die Ausgangszusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄÑEN BEISPIELE 4 bis 7 werden durch Versetzen des in Tabelle 3 erwähnten Lösungsmittels in der ebenfalls in Tabelle 3 erwähnten Menge mit der in Tabelle 3 erwähnten Menge PEDOT 3 und anschließendes Abdampfen unter Röhren von Wasser aus den erhaltenen Gemischen durch Destillation mittels eines Wasserbads bei der in Tabelle 3 erwähnten Temperatur und einem Vakuum von 50 hPa (mBar) hergestellt. Es werden die in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen erhalten.

Tabelle 3:

EB* Nr.	Gemisch vor Abdampfung des Wassers		TW° [°C]	(fertige) Zusammensetzung				
	nichtwässriges Lösungsmittel			Menge PEDOT [g]	PE-DOT/PS S [Gew.-%]	nicht- wässriges Lösungsmittel		
	Typ	Menge [g]				Typ	Menge [Gew.-%]	
4	BuOH PD DEG	2.335 900 98	2.333	60	2,74	PD + DEG	93,06	4,2
5	BuOH PD DEG	2.335 900 98	2.333	70	3,10	PD + DEG	94,70	2,2
6	PD DEG	900 98	2.333	60	2,88	PD + DEG	91,02	6,1
7	PD DEG	900 98	2.333	70	3,00	DEG PD +	94,50	2,5

* EB = erfindungsgemäßes Beispiel

° TW = Temperatur des Wasserbads

[0115] Der durch Teilung des PEDOT/PSS-Gehalts durch 3,4 erhaltene PEDOT-Gehalt in diesen Zusammensetzungen variiert zwischen 0,806 und 0,912 Gew.-%.

[0116] Diese Ausgangszusammensetzungen für die ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 4 bis 7 werden durch Siebdruck mittels einer manuellen Siebdruckpresse durch das in Tabelle 4 erwähnte Sieb auf AUTO-STAT™ CT07-Träger aufgetragen und die erhaltenen Abdrucke 2 Minuten bei 130°C getrocknet.

[0117] Die optische Dichte des Abdrucks wird mittels eines MacBeth TR924-Densitometers in Durchsicht hinter einem Blaupfilter (D_{blau}), Grünfilter ($D_{\text{grün}}$), Rotfilter (D_{rot}) und einem Filter für sichtbares Licht (D_{vis}) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

[0118] Der Oberflächenwiderstand des Abdrucks wird analog der bei den VERGLEICHENDEN BEISPIELEN 1 und 2 und den ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELEN 1 und 2 beschriebenen Verfahrensweise gemessen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgelistet.

[0119] Die Druckqualität in punkto Wolkigkeit wird visuell gemäß einer nach den nachstehenden Kriterien bestimmten Skala von 0 bis 5 ausgewertet, wobei 0 einer guten wolkenlosen Schicht entspricht:

Wolkigkeitsauswertung von 0:	keine Wolkigkeit bei visueller Beurteilung
Wolkigkeitsauswertung von 1:	Wolkigkeit über 1 bis 10% des Abdrucks
Wolkigkeitsauswertung von 2:	Wolkigkeit über 11 bis 20% des Abdrucks
Wolkigkeitsauswertung von 3:	Wolkigkeit über 21 bis 40% des Abdrucks
Wolkigkeitsauswertung von 4:	Wolkigkeit über 41 bis 60% des Abdrucks
Wolkigkeitsauswertung von 5:	Wolkigkeit über mehr als 60% des Abdrucks

[0120] Die Druckqualität in punkto Kometen (d.h. Druckfehlern, bei denen ein Punktfehler wie bei Kometen eine Spur hinter sich zieht) wird visuell gemäß einer nach den nachstehenden Kriterien bestimmten Skala von 0 bis 5 ausgewertet, wobei 0 einer guten kometfreien Schicht entspricht:

Kometenauswertung von 0:	keine Kometen bei visueller Beurteilung
Kometenauswertung von 1:	Kometen über 0 bis 1% des Abdrucks
Kometenauswertung von 2:	Kometen über 1,1 bis 5% des Abdrucks
Kometenauswertung von 3:	Kometen über 5,1 bis 10% des Abdrucks
Kometenauswertung von 4:	Kometen über 10,1 bis 15% des Abdrucks
Kometenauswertung von 5:	Kometen über mehr als 15% des Abdrucks.

[0121] Die Druckqualitätsergebnisse und die Messwerte der optischen Dichte sowie die Ergebnisse bezüglich des Oberflächenwiderstands sind in Tabelle 4 aufgelistet.

[0122] Es gibt keinen wesentlichen Unterschied in Druckeigenschaften zwischen Abdrucken, die mit durch azeotrope Abdampfung von Wasser mit dem Wasserbad bei 60°C erhaltenen Ausgangsmaterialien hergestellt sind, und Abdrucken, die mit durch azeotrope Abdampfung von Wasser mit dem Wasserbad bei 70°C erhaltenen Ausgangsmaterialien hergestellt sind. Durch Zugabe von Alkoholen, wie Isopropanol oder n-Butanol, wird eine Verringerung der Wolkigkeit und Anwesenheit von Kometen und somit eine Verbesserung der Druckqualität erzielt.

Tabelle 4:

	Ausgangszusammensetzung für erfindungsgemäßes Beispiel Nr.			
	4	5	6	7
benutzter Siebtyp	P34	P34	P34	P34
D _{blau}	0,29	0,32	0,29	0,29
D _{grün}	0,36	0,39	0,36	0,37
D _{rot}	0,47	0,52	0,48	0,49
D _{vis}	0,30	0,34	0,31	0,31
Wolkigkeitsprüfung	3	3	3	3
Kometenprüfung	1	1	1	1
Oberflächenwiderstand [Ohm/Quadrat]	101	90	96	95

[0123] Diese Ausgangszusammensetzungen werden dann zur Herstellung der lichtundurchlässigen Zusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 4 bis 7 verwendet, wobei die angemessenen Mengen der in Tabelle 5 aufgelisteten Inhaltsstoffe, u.a. des Schwarzpigments PIG07, zur Herstellung von 100 g der in Tabelle 5 erwähnten Zusammensetzungen zugesetzt werden.

Tabelle 5:

	Zusammensetzung des erfindungsgemäßes Beispiels [Gew.-%]			
Inhaltsstoff	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
PEDOT	0,733	0,830	0,771	0,803
PEDOT/PSS	2,494	2,822	2,622	2,731
PD + DEG + BuOH	88,546	88,218	88,418	88,309
3-Glycidoxypolypropyltrimethoxysilan	0,5	0,5	0,5	0,5
ZONYL® FSO100	0,25	0,25	0,25	0,25
X50860A	0,05	0,05	0,05	0,05
Bindemittel 02	6,66	6,66	6,66	6,66
PIG07	1,50	1,50	1,50	1,50

[0124] Die lichtundurchlässigen Zusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 4 bis 7 werden mittels einer manuellen Siebdruckpresse durch Siebdruck unter Verwendung der in Tabelle 6 erwähnten Siebtypen auf einen AUTOSTAT® CT7-Träger und Schichten aus LUXPRINT® 7138J und LUXPRINT™ 7153E gedruckt und anschließend 2 Minuten bei 120°C für den AUTOSTAT® CT7-Träger und 5 Minuten bei 130°C für die Schichten aus LUXPRINT® 7138J und LUXPRINT™ 7153E getrocknet. Der Oberflächenwiderstand, die optische Dichte und die Druckqualität werden wie oben beschrieben ausgewertet.

[0125] In Tabelle 6 sind sowohl die Druckqualitätsergebnisse und die Messwerte der optischen Dichte für Abdrucke auf einem AUTOSTAT™ CT7-Träger als die Oberflächenwiderstandswerte für Abdrucke auf einem AUTOSTAT™ CT7-Träger und Schichten aus LUXPRINT 7138J und LUXPRINT™ 7153E aufgelistet.

Tabelle 6:

		lichtundurchlässige Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Beispiels Nr.			
		4	5	6	7
benutzter Siebtyp		P34	P34	P34	P34
auf einem AUTOSTAT® CT7-Träger					
D _{blau}	1,57	1,52	1,28	1,42	
D _{grün}	1,54	1,47	1,26	1,35	
D _{rot}	1,52	1,45	1,25	1,37	
D _{vis}	1,54	1,46	1,26	1,39	
Wolkigkeitsprüfung	1	1	2	2	
Kometenprüfung	1	1	2	2	
Oberflächenwiderstand in Ohm/Quadrat					
Autostat® CT7	205	211	209	274	
Luxprint® 7138J	176	177	161	226	
Luxprint® 7153E	269	262	211	300	

[0126] Die Druckeigenschaften sind befriedigend auf allen drei ausgewerteten Oberflächen.

ERFINDUNGSGEMÄÙE BEISPIELE 8 bis 19

[0127] Die Ausgangszusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄÙEN BEISPIELE 8 bis 19 werden durch Versetzen des in Tabelle 7 erwähnten Lösungsmittels in der ebenfalls in Tabelle 7 erwähnten Menge mit der in Tabelle 7 erwähnten Menge PEDOT 3 und anschließendes Abdampfen unter Röhren von Wasser aus den erhaltenen Gemischen durch Destillation mittels eines Wasserbads bei 60°C und einem Vakuum von 50 hPa (mBar) hergestellt. Es werden die ebenfalls in Tabelle 7 angegebenen Zusammensetzungen erhalten.

Tabelle 7:

Gemisch vor Abdampfung des Wassers		(fertige) Zusammensetzung				
nichtwässriges Lösungsmittel		Menge PE-DOT 3 [kg]	PE-DOT/PSS [Gew.-%]	nicht-wässriges Lösungsmittel		Wasser [Gew.-%]
Typ	Menge [kg]			Typ	Menge [Gew.-%]	
PD DEG	9,765 1,085	44,310	3,0	PD + DEG	91,5	5,5

[0128] Diese Ausgangszusammensetzung wird dann zur Herstellung der lichtundurchlässigen Zusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄÙEN BEISPIELE 8 bis 19 verwendet, wobei die angemessenen Mengen der in Tabelle 8 aufgelisteten Inhaltsstoffe, u.a. der verschiedenen Schwarzpigmente, zur Herstellung von 100 g der in Tabelle 8 erwähnten Zusammensetzungen zugesetzt werden. Zunächst werden 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan, ZONYL® FSO100 und X50860A und anschließend das Pigment und Bindemittel 02 in die Ausgangszusammensetzung eingerührt, ausgenommen bei den ERFINDUNGSGEMÄÙEN BEISPIELEN 13 und 14. Für die Paste des ERFINDUNGSGEMÄÙEN BEISPIELS 17 wird als letzter Inhaltsstoff Bindemittel 22 eingerührt.

[0129] Tabelle 8:

Inhaltsstoff	Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Beispiels Nr. [Gew.-%]											
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
PE-DOT	0,76	0,74	0,74	0,76	0,77	0,78	0,77	0,77	0,77	0,75	0,74	0,73
PE-DOT/PSS	2,66	2,60	2,60	2,66	2,69	2,73	2,69	2,69	2,69	2,63	2,60	2,55
PD + DEG	81,01	79,46	79,46	81,20	81,92	83,30	81,92	81,92	81,92	80,10	79,46	77,72
GTM S	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ZO-NYL® FSO 100	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
X508 60A	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
BM° 02	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66
BM° 22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
PIG0 7	-	-	-	-	-	1,5	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-
PIG1 0	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIG1 1	-	5,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIG1 2	-	-	5,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIG1 3	-	-	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-
PIG1 4	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-
PIG1 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,7	-
PIG1 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,6
EW*	4,87	4,78	4,78	4,88	4,93	5,01	4,93	4,93	4,93	4,81	4,78	4,67

* EW = entmineralisiertes Wasser

° BM = Bindemittel

[0130] Die lichtundurchlässigen Zusammensetzungen der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 8 bis 19 sind alle leicht viskos, ausgenommen die Zusammensetzung des ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELS 12, die ein bisschen viskoser ist. Man lässt all diese lichtundurchlässigen Zusammensetzungen zumindest über Nacht stehen, ehe sie mittels einer manuellen Siebdruckpresse unter Verwendung des in Tabelle 9 erwähnten Siebtyps durch Siebdruck auf einen AUTOSTAT® CT7-Träger und Schichten aus LUXPRINT® 7138J und LUXPRINT™ 7153E zu drucken und anschließend 2 Minuten bei 130°C für den AUTOSTAT® CT7-Träger und 5 Minuten bei 130°C für die Schichten aus LUXPRINT® 7138J und LUXPRINT™ 7153E zu trocknen. Der Oberflächenwiderstand, die optische Dichte und die Druckqualität werden analog der für die ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 3 bis 7 beschriebenen Verfahrensweise ausgewertet.

[0131] In Tabelle 9 sind sowohl die Druckqualitätsergebnisse und die Messwerte der optischen Dichte für Ab-

drucke auf einem AUTOSTAT™ CT7-Träger als die Oberflächenwiderstandswerte für Abdrucke auf einem AUTOSTAT™ CT7-Träger und Schichten aus LUXPRINT 7138J und LUXPRINT™ 7153E aufgelistet.

[0132] Tabelle 9:

	lichtundurchlässige Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Beispiels Nr.											
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
be-nut-z-ter Sieb-typ	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34
auf einem AUTOSTAT® CT7-Träger												
D _{blau}	0,70	1,71	2,03	0,36	2,84	0,98	1,65	1,87	2,22	2,20	2,85	0,94
D _{grün}	0,75	1,66	1,97	0,43	2,71	0,99	1,62	1,85	2,16	2,04	2,64	0,94
D _{rot}	0,83	1,64	1,88	0,52	2,62	1,05	1,62	1,87	2,16	2,01	2,57	0,98
D _{vis}	0,71	1,67	1,97	0,38	2,77	0,97	1,62	1,85	2,18	2,07	2,77	0,93
Wol-kig-keits-prü-fung	3	3-4	3	3	0	3	2	1	1	3	0	4
Ko-me-ten-prü-fung	2	1-2	2-3	0-1	1	1	2-3	1	1	4	0-1	1-2
Oberflächenwiderstand in Ohm/Quadrat												
Auto stat0 CT7	98	106	115	100	91	94	94	94	84	113	114	121
Luxpr intΩ 7138 J	-	104	99	-	89	88	83	86	77	94	104	-
Luxpr intΩ 7153 E	-	114	124	-	92	95	104	98	89	108	113	-

[0133] Die Druckeigenschaften sind befriedigend auf allen drei ausgewerteten Oberflächen.

HERSTELLUNG VON PEDOT/PSS MIT UNTERSCHIEDLICHEN

PSS: PEDOT-VERHÄLTNISSEN

BEISPIEL 20

[0134] Die in Tabelle 10 angegebene Menge der Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) wird mit der in Tabelle 10 für den jeweiligen PEDOT-Typ angegebenen Menge entmineralisiertem Wasser bei 25°C im angemessenen, mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung die für den jeweiligen PEDOT-Typ in Tabelle 10 angegebene Menge EDOT zugesetzt wird. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis

in dieser Lösung beträgt < 1,0 mg/l. Anschließend werden eine Menge $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, die 0,13 mMol entspricht, und eine Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, die 41,6 mMol entspricht, zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das EDOT-Verhältnis in den Reaktionsgemischen beträgt 30 mMol und das PSS-Verhältnis 57 mMol. Die Reaktionsgemische werden anschließend 7 h lang bei 25°C gerührt, wonach für den jeweiligen PEDOT-Typ eine weitere Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, die einem Verhältnis von 6,95 mMol entspricht, zugesetzt wird. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h werden die Reaktionsgemische zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB) verarbeitet. Die so erhaltenen Gemische werden dann einer 2ständigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)] verarbeitet.

Tabelle 10:

PEDOT Typ	EDOT Gewicht [g]	PSS		Eisen-[III]-sulfatno-na- hydrat Gewicht [g]	zuges. Be-ginn- menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [g]	nach 7 Stunden zuges. Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [g]	Wasser-gewicht [g]
		Lösungs-gewicht [g]	Lösungs-verhältnis [Gew.-%]				
4	12,78	438,23	5,99	0,225	25,7	4,3	2.061,77
5	12,78	438,23	5,99	0,225	25,7	4,3	2.061,77

[0135] Herstellung und Kennzeichnung elektrisch leitender Schichten des Typs 1 mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen von BEISPIEL 2 Durch Zugabe von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, ZONYL® FSO100, einem Copolymerlatex von Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2) und N-Methylpyrrolidinon zu den Dispersionen des BEISPIELS 20 werden Beschichtungsdispersionen angefertigt, die nach Aufrakeln auf einen 175 µm starken, mit Haftsicht Nr. 1 beschichteten Poly(ethylenterephthalat)-Träger und 3,5minütiger Trocknung bei 45°C Schichten des Typs 1 mit folgender Zusammensetzung ergeben:

PEDOT	28,9 mg/m ²
[PEDOT]/PSS	100 mg/m ²]
ZONYL® FSO100	8 mg/m ²
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	100 mg/m ²
Copolymerlatex aus Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2)	100 mg/m ²
N-Methylpyrrolidinon	2 ml/m ²

[0136] Kennzeichnung elektrisch leitender Schichten, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen des BEISPIELS 20 hergestellt sind

Die Messung der optischen Dichte der Schichten erfolgt durch

[0137] Messung eines Stapels von 10 Streifen mit einem Macbeth® TD904-Densitometer hinter einem Filter für sichtbares Licht, wonach aus diesem Gesamtwert die optische Dichte eines einzelnen Streifens errechnet wird. Die in Tabelle 11 aufgelisteten Werte sind einschließlich der optischen Dichte des PET-Trägers.

[0138] Der Oberflächenwiderstand der Schichten wird analog der für die VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2 und die ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 1 und 2 beschriebenen Verfahrensweise in einer auf eine Temperatur von 25°C und 30% relative Feuchtigkeit klimatisierten Kammer gemessen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 11 aufgelistet.

[0139] Die Schichten des Typs 1 werden dann gemäß der Norm DIN 54 004 in einer durch Atlas Material Testing Technology BV erhältlichen SUNTEST™ CPS-Vorrichtung hinter einem Glasfilter mit (von einer Xenonlampe herrührendem) künstlichem Sonnenlicht bestrahlt. Der in Tabelle 11 angegebene Faktor ist das Verhältnis des Oberflächenwiderstands nach x Stunden Suntest™-Belichtung zum Oberflächenwiderstand vor der Suntest™-Belichtung.

Tabelle 11:

PEDOT Typ	MD* [ml]	PEDOT/ PSS-Verh. [Gew.-%]	OW° Beginnwert [Ω/\square]	OD**	Verhältnis des Oberflächenwiderstands nach der Suntest™-Belichtung zum Beginnwert des Oberflächenwiderstands nach 48 h Belichtung
4	1.950	1,02	1.200	0,066	13
5	1.840	1,03	1.200	0,065	12

* MD = Menge PEDOT/PSS-Dispersion

° OW = Beginnwert des Oberflächenwiderstands

** OD = optische Dichte

[0140] Aus den Ergebnissen in Tabelle 11 ist ersichtlich, dass bei den erfindungsgemäßen Schichten, die in wesentlicher Abwesenheit von Sauerstoff hergestelltes PEDOT/PSS enthalten, der Beginnwiderrstand verringert und die Beständigkeit verbessert ist gegenüber dem Beginnwiderrstand und der Beständigkeit der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2, die in Gegenwart von Sauerstoff hergestelltes PEDOT/PSS enthalten (vgl. Tabelle 2).

BEISPIEL 21

[0141] Die in Tabelle 12 angegebene Menge der Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) wird mit der in Tabelle 12 für den jeweiligen PEDOT-Typ angegebenen Menge entmineralisiertem Wasser bei 25°C im angemessenen, mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung die für den jeweiligen PEDOT-Typ in Tabelle 12 angegebene Menge EDOT, die einem EDOT-Verhältnis von 30 mMol entspricht, zugesetzt wird. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt < 1,0 mg/l. Anschließend wird eine Menge Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, die 0,13 mMol entspricht, und eine Menge Na₂S₂O₈, die 41,6 mMol entspricht, zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das EDOT-Verhältnis in den Reaktionsgemischen beträgt 30 mMol und das PSS-Verhältnis 23 mMol für die PEDOT-Typen 6 und 7, 36 mMol für die PEDOT-Typen 8 und 9, 57 mMol für die PEDOT-Typen 10 und 11, 74 mMol für die PEDOT-Typen 12 und 13 und 149 mMol für die PEDOT-Typen 14 bis 17. Die Reaktionsgemische werden anschließend 7 h lang bei 25°C gerührt, wonach für den jeweiligen PEDOT-Typ eine weitere Menge Na₂S₂O₈, die einem Verhältnis von 6,95 mMol entspricht, zugesetzt wird. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h werden die Reaktionsgemische zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB) verarbeitet. Die so erhaltenen Gemische werden dann einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)] verarbeitet.

Tabelle 12:

PEDOT Typ	EDOT Gewicht [g]	PSS		Eisen-[III]-hydrat Gewicht [g]	zuges. Beginn- menge Na ₂ S ₂ O ₈ [g]	nach 7 Stunden zuges. Menge Na ₂ S ₂ O ₈ [g]	Wasser- gewicht [g]
		Lösungs- verh. [mMol]	Lösungs- verhältnis [Gew.-%]				
6	10,65	23	4,81	0,187	21,4	3,58	2.280,87
7	10,65	23	4,81	0,187	21,4	3,58	2.280,87
8	10,65	36	4,81	0,187	21,4	3,58	2.152,25
9	10,65	36	4,81	0,187	21,4	3,58	2.152,25
10	10,65	57	5,99	0,187	21,4	3,58	2.061,77
11	10,65	57	5,99	0,187	21,4	3,58	2.061,77
12	10,65	74	4,81	0,187	21,4	3,58	1.788,2
13	10,65	74	4,81	0,187	21,4	3,58	1.788,2
14	8,52	149	4,81	0,149	17,1	2,86	862,11
15	8,52	149	4,81	0,149	17,1	2,86	862,11
16	213	149	4,90	3,75	482,2	71,6	22.092,7
17	213	149	4,90	3,75	482,2	71,6	22.092,7
18*	213	149	4,90	3,75	482,2	71,6	22.092,7

[0142] * gleiche Bedingungen wie für PEDOT Typ 17, ausgenommen, dass keine 2stündige Wärmebehandlung bei 95°C vorgenommen wird.

[0143] Die erhaltenen PSS:PEDOT-Gewichtsverhältnisse und PSS:PEDOT-Molverhältnisse, die PEDOT/PSS-Verhältnisse, die mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters in einem Bad mit einer auf 25°C thermostatisierten Temperatur gemessene Viskosität, die maximalen Teilchengrößen in der bimodalen Teilchengrößeverteilung und die Anzahl der Teilchen pro ml mit einer Teilchengröße von mehr als 1 um sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13:

PEDOT Typ	PSS/PE-DOT- Ge- wichts- ver- hältnis	PSS/PE-DOT- Mol- verhältnis	PEDOT/ PSS- Verh. [Gew.-%]	Visko- sität cP	maximale Teilchengröße vor/nach Homogeni- sierung [nm]	AT*
6	0,98	0,76	0,73	226	1.086/47	$4,7 \times 10^7$
7	0,98	0,76	0,65	120	1.076/45	$1,6 \times 10^7$
8	1,55	1,20	0,86	225	1.042/44	$1,7 \times 10^7$
9	1,55	1,20	0,82	150	973/42	2×10^7
10	1,96	1,51	0,96	-	910/43	$1,4 \times 10^8$
11	2,46	1,90	0,03	240	647/68	$4,8 \times 10^7$
12	3,18	2,45	1	64	759/33	$3,6 \times 10^7$
13	3,18	2,45	0,93	60	734/32	$3,2 \times 10^7$
14	6,36	4,91	1,83	94	493/27	$2,9 \times 10^7$
15	6,36	4,91	1,89	118	560/26	$3,3 \times 10^7$
16	6,42(50 l)	4,96	1,55	59	/26	$1,1 \times 10^6$
17	6,42 (50 1-UT)	4,96	1,66	53	/23	$1,2 \times 10^6$
18	keine Wärme- behandlung	4,96	1,32	59	/18	$1,5 \times 10^6$

* AT = Anzahl der Teilchen pro ml mit einer Teilchengröße von $> 1 \mu\text{m}$

[0144] Herstellung und Kennzeichnung elektrisch leitender Schichten des Typs 1, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen von BEISPIEL 21 hergestellt sind. Die elektrisch leitenden Schichten des Typs 1, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen des BEISPIELS 21 hergestellt werden, werden analog der für die Dispersionen des BEISPIELS 15 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt und gekennzeichnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 für die elektrisch leitenden Schichten des Typs 1 aufgelistet.

Tabelle 14:

PEDOT Typ	PSS/PEDOT- Ge- wichtsverhältnis	PSSA/PEDOT- Mol- verhältnis	Oberflächen- wi- derstand [Ohm/Quadrat]	optische Dichte (Schicht + Träger)
6	0,98	0,76	3.000	0,061
7	0,98	0,76	3.300	0,062
8	1,55	1,20	1.700	0,065
9	1,55	1,20	1.600	0,065
10	1,96	1,51	1.000	0,066
11	2,46	1,90	1.100	0,065
12	3,18	2,45	870	0,063
13	3,18	2,45	770	0,065
14	6,36	4,91	730	0,064
15	6,36	4,91	720	0,065
16	6,42 (50 l)	4,96	640	0,066
17	6,42 (50 l-UT)	4,96	640	0,065
18	keine Wärmebe- handlung	4,96	690	0,067

[0145] Aus den Ergebnissen in Tabelle 14 ergibt sich unerwartet, dass der Oberflächenwiderstand bei erfindungsgemäßen Schichten, die in wesentlicher Abwesenheit von Sauerstoff hergestelltes PEDOT/PSS enthalten, mit zunehmendem PSS:PEDOT-Verhältnis abnimmt. Diese Ergebnisse widersprechen den aus der Literatur für PEDOT/PSS bekannten Daten, die einen Anstieg des Oberflächenwiderstands mit zunehmendem PSS:PEDOT-Verhältnis aufzeigen. Es sei zum Beispiel hingewiesen auf den 1999 von M. Lefebvre et al. in "Chem. Mater.", Band 11, Seiten 262-268, veröffentlichten Artikel, in dem die Herstellung von PEDOT/PSS aus wässrigen Lösungen und Acetonitrillösungen (AN-Lösungen) von EDOT und NaPPS mit PSS:PEDOT-Verhältnissen zwischen 0,24 und 3,33 beschrieben wird.

benutzter Lösungsmittel- Typ	erhaltenes PSS:PEDOT-Verhältnis	Beginnwert der elektrischen Leitfähigkeit [S cm ⁻¹]
AN/Wasser	0,48	1,3
AN/Wasser	0,67	1,0
AN/Wasser	0,71	1,5
AN/Wasser	0,91	0,3
AN/Wasser	1,0	2,5
AN/Wasser	3,33	6×10^{-3}
Wasser	0,24	9,9
Wasser	2,0	0,3
Wasser	2,5	0,4

BEISPIEL 22

[0146] Die in Tabelle 15 angegebene Menge der Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (VERSA TL77 von ALCO mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 25.000 und einem Molekulargewicht von 72.000) wird mit der in Tabelle 15 für den jeweiligen PEDOT-Typ angegebenen Menge entmineralisiertem Wasser bei 25°C im angemessenen, mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung die für den jeweiligen PEDOT-Typ in Tabelle 15 angegebene Menge EDOT, die einem EDOT-Verhältnis von 30 mMol entspricht, zugesetzt wird. Das mit einem Knick Process Unit 73 O₂ mittels O₂-Sensoren der InPro 6000-Serie gemessene Sauerstoffverhältnis in dieser Lösung beträgt < 1,0 mg/l. Anschließend wird eine Menge Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, die 0,13 mMol entspricht, und eine Menge Na₂S₂O₈, die 41,6 mMol entspricht, zugesetzt,

um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das EDOT-Verhältnis in den Reaktionsgemischen beträgt 30 mMol und das PSS-Verhältnis 46 mMol für den PEDOT-Typ 19, 57 mMol für den PEDOT-Typ 20, 57 mMol für den PEDOT-Typ 21, 69 mMol für den PEDOT-Typ 22 und 93 mMol für den PEDOT-Typ 23. Die Reaktionsgemische werden anschließend 7 h lang bei 25°C gerührt, wonach für den jeweiligen PEDOT-Typ eine weitere Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, die einem Verhältnis von 6,94 mMol entspricht, zugesetzt wird. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h werden die Reaktionsgemische zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit™ S100MB + 500 ml Lewatit™ M600MB) verarbeitet. Die so erhaltenen Gemische werden dann einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)] verarbeitet.

Tabelle 15:

PEDOT Typ	EDOT Gewicht [g]	PSS		Eisen-[III]-hydrat Gewicht [g]	zuges. Beginn- menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [g]	nach 7 Stunden zuges. Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [g]	Wasser- gewicht [g]
		Gewicht [g]	Lösungs- verhältnis [Gew.-%]				
19	8,52	17,04	4,01	0,149	17,13	2,86	1.575,07
20	8,52	21,00	4,01	0,149	17,13	2,86	1.476,31
21	8,52	21,00	4,01	0,149	17,13	2,86	1.476,31
22	8,52	25,56	4,01	0,149	17,13	2,86	1.362,6
23	8,52	34,08	4,01	0,149	17,13	2,86	1.150,07

[0147] Die erhaltenen PSS:PEDOT-Gewichtsverhältnisse und PSS:PEDOT-Molverhältnisse, die PEDOT/PSS-Verhältnisse, die mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters in einem Bad mit einer auf 25°C thermostatisierten Temperatur gemessene Viskosität, die maximalen Teilchengrößen in der bimodalen Teilchengrößenverteilung und die Anzahl der Teilchen pro ml mit einer Teilchengröße von mehr als 1 μm sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16:

PEDOT Typ	PSS/PE-DOT- Gewichts- verhältnis	PSS/PE-DOT- Mol- verhältnis	PEDOT/ PSS- Verh. [Gew.-%]	Visko- sität cP	maximale Teilchengröße vor/nach Homogenisierung [nm]	AT*
19	2,00	1,54	0,93	240	983/67	$8,2 \times 10^5$
20	2,46	1,90	1,21	10	1.249/101	$7,9 \times 10^5$
21	2,46	1,90	1,22	50	1.224/98	$7,2 \times 10^5$
22	3,00	2,32	1,35	31	1.062/87	$8,0 \times 10^5$
23	4,00	3,09	1,75	57	126/83	$8,4 \times 10^5$

* AT = Anzahl der Teilchen pro ml mit einer Teilchengröße von > 1 μm

[0148] Herstellung und Kennzeichnung elektrisch leitender Schichten des Typs 1, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen von BEISPIEL 22 hergestellt sind

[0149] Die elektrisch leitenden Schichten des Typs 1, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen des BEISPIELS 22 hergestellt werden, werden analog der für die Dispersionen des BEISPIELS 20 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt und gekennzeichnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 für die elektrisch leitenden Schichten des Typs 1 aufgelistet.

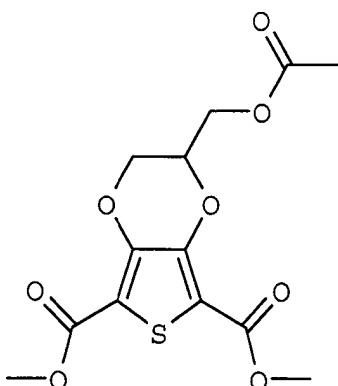
Tabelle 17:

PEDOT Typ	PSSA/PEDOT- Gewichtsverhältnis	PSSA/PEDOT- Mol- verhältnis	Oberflächen- widerstand [Ohm/Quadrat]	optische Dichte (Schicht + Träger)
19	2,00	1,54	3.300	0,059
20	2,46	1,90	1.900	0,063
21	2,46	1,90	1.700	0,063
22	3,00	2,32	1.500	0,062
23	4,00	3,09	1.300	0,062

[0150] Die Ergebnisse in Tabelle 17 bestätigen die Ergebnisse in Tabelle 14 und zeigen unerwartet, dass bei erfundungsgemäßen Schichten, die in wesentlicher Abwesenheit von Sauerstoff hergestelltes PEDOT/PSS enthalten, der Oberflächenwiderstand mit zunehmendem PSS: PEDOT-Verhältnis abnimmt.

SYNTHESE VON COMONOMEREN

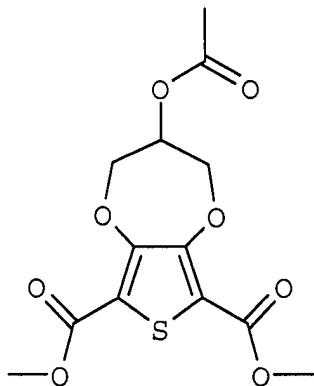
Synthese von 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5, 7-dicarbonsäuredimethylester



[0151] Ein Gemisch aus 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester und 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester in einem Molverhältnis von 70/30 wird durch eine wie in US 5 111 327 beschriebene Reaktion zwischen 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester und Epibromhydrin erhalten. Dieses Gemisch wird anschließend durch einen Prozess von Acetylierung und selektiver Kristallisierung abgetrennt, wobei das Gemisch aus 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester und 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester mit einem Molverhältnis von 70/30 (143 g, 0,496 Mol) in Methylenechlorid (1,5 l) gelöst wird. Nach anschließender Zugabe von Triethylamin (80 ml) wird Acetylchlorid (43 ml) zugetropft, während die Reaktionstemperatur durch leichtes Abkühlen stetig rund 25°C gehalten wird. Nach beendeter Zutropfung wird das Gemisch 1 h bei 25°C weiter gerührt.

[0152] Danach wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit einer 1-molaren Chlorwasserstoffsäurelösung, einer 1-molaren wässrigen Natriumwasserstoffcarbonatlösung und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Nach Filtrierung und Waschen des Rückstandes wird reiner 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester erhalten, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

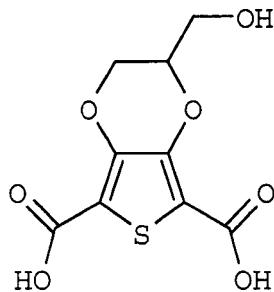
Synthese von 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-



6,8-dicarbonsäuredimethylester

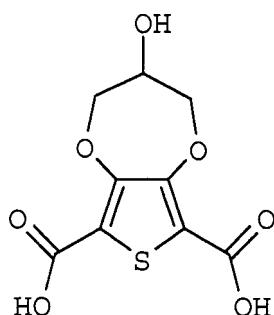
[0153] Das Isomer mit siebengliedrigem Ring, 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester, kann durch Konzentrieren des in oben erwähntem Umkristallisierungsprozess erhaltenen Filtrats abgetrennt werden. Der verbleibende Rückstand, der ein Gemisch aus 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester und 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester (Molverhältnis etwa 1:2) ist, wird anschließend unter Verwendung von SiO_2 (Elutionsmittel: CH_2Cl_2 /Ethylacetat in einem Verhältnis von 90/10) durch Säulenchromatografie in die einzelnen Verbindungen aufgetrennt. Dabei werden schließlich reiner 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester und eine geringe zusätzliche Menge reiner 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester erhalten.

Synthese von 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure



[0154] 2-Acetoxyethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester (60 g, 0,18 Mol) wird in Ethanol (680 ml) gelöst. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid (36 g) in dieser Lösung wird unter stetiger Abkühlung Wasser (500 ml) zugesetzt. Nach beendeter Zugabe des Wassers wird das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gerührt, wonach die Lösungsmittel abdestilliert werden. Dem restlichen Reaktionsgemisch wird unter Rühren ein Gemisch aus Eis (50 g) und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (25 ml) zugetropft. Das Gemisch wird dann filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Während der anschließenden Trocknung wird eine quantitative Bildung reiner 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure ausgelöst, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

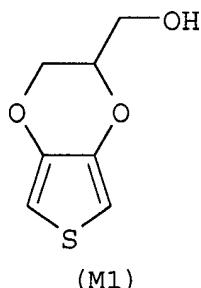
Synthese von 3-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäure



[0155] Reine 3-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäure wird analog der oben

beschriebenen Synthese von 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure unter Verwendung der gleichen Molmengen der Reagenzien hergestellt.

Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol

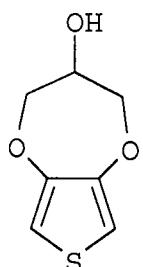


M1

2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure (48 g, 0,184 Mol) wird in N,N-Dimethylacetamid (500 ml) gelöst, wonach $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (8,6 g) und Chinolin (15 Tropfen) zugesetzt werden. Dieses Gemisch wird dann 2 Stunden bei 150°C gerührt, wonach es auf 25°C abgekühlt und in Ethylacetat gegossen wird. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat mit saurem Wasser und einer wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und wird durch Vakuumdestillation (115-120°C, 0,05 mm Hg) reines (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol abgetrennt.

Synthese von 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-3-ol

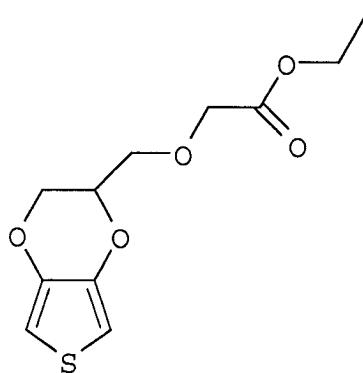
M2



[0156] Reines 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-3-ol wird analog der oben beschriebenen Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol unter Verwendung der gleichen Molmengen der Reagenzien hergestellt. Unter Verwendung von SiO_2 (Elutionsmittel: CH_2Cl_2) wird durch Säulenchromatografie eine Reinigung vorgenommen.

Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester

(M3)

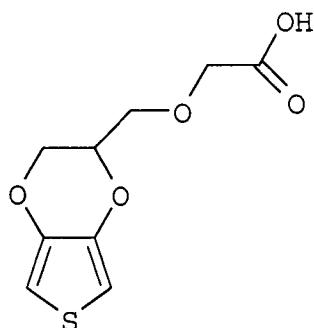


[0157] (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol (6,9 g, 40 mMol) wird unter einer Stickstoffschutzdecke in Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst. Anschließend wird Natriumhydrid (1,9 g) portionsweise zugesetzt,

wonach das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gerührt wird. Anschließend wird Ethylbromacetat (5,3 ml) zugetropft und 1 h bei 25°C weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Ethylacetat gegossen, anschließend der Reihe nach mit einer 1-molaren Chlorwasserstoffsäurelösung und einer 1-molaren wässrigen Lösung von Natriumwasserstoffcarbonat gewaschen und dann konzentriert. Dies führt zu einer quantitativen Bildung von reinem (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethyl, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure

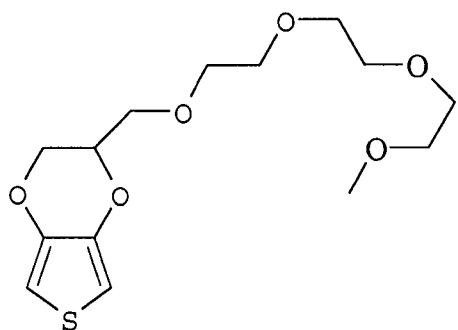
(M4)



[0158] (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester (10,2 g, 40 mMol) wird unter einer Stickstoffschutzdecke in Ethanol (100 ml) und Wasser (50 ml) gelöst. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid (2,9 g) wird das Gemisch 30 Minuten lang auf 35°C erhitzt. Anschließend werden die Lösungsmittel abdestilliert und Ethylacetat (50 ml), Eiswasser (50 ml) und konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (5 ml) zugesetzt, wonach das Gemisch kräftig gerührt wird. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Schließlich wird das Rohprodukt aus Ethylacetat/Hexanen (1/1) umkristallisiert, wobei reine (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure erhalten wird, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

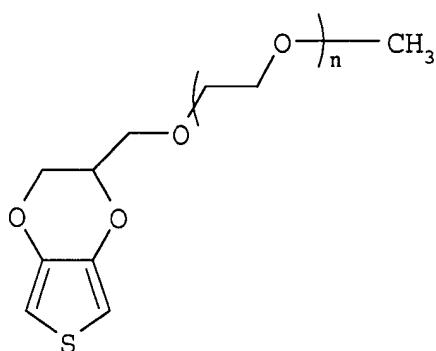
Synthese von 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-ethoxymethyl}-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

(M5)



[0159] Es wird eine Umetherungsreaktion zwischen 3,4-Dimethoxythiophen (12,9 g, 89 mMol) und {2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-ethoxymethyl}-1,2-ethandiol (24,5 g) in Toluol (150 ml) ausgelöst, indem ein Gemisch aus diesen Verbindungen unter stetigem Durchfluss von Stickstoff 24 h lang (bei 100°C) erhitzt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Methylchlorid (200 ml) gegossen und die organische Phase mit einer 1-molaren wässrigen Lösung von Natriumwasserstoffcarbonat und einer konzentrierten wässrigen Lösung von Natriumchlorid gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Dabei wird ein viskoses Öl erhalten. Schließlich wird durch Vakuumdestillierung reines 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-ethoxymethyl}-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin erhalten.

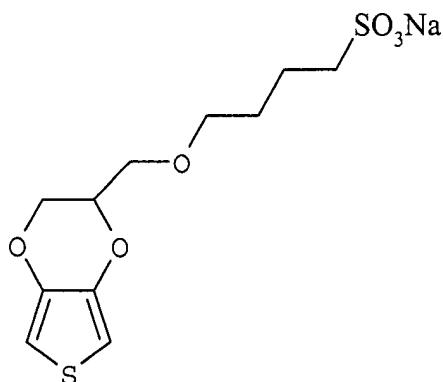
Synthese von mit Polyethylenoxid substituiertem (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol
(M6)



[0160] p-Toluolsulfonylchlorid (8,4 g, 44 mMol) wird unter einer Stickstoffschutzdecke in Pyridin (20 ml) gelöst. Eine Lösung von Polyethylenoxid mit einer Monohydroxyfunktion (Molekulargewicht = 750 g/Mol, 15 g, 20 mMol) in Pyridin (30 ml) wird unter konstant auf etwa 25-30°C gehaltener Reaktionstemperatur zugetropft. Nach beendeter Zutropfung wird das Reaktionsgemisch weitere 2 h gerührt und dann in Eiswasser/Chlorwasserstoffsäure gegossen. Diese wässrige Phase wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, wonach die kombinierten organischen Fraktionen mit einer 1-molaren wässrigen Lösung von Natriumwasserstoffcarbonat gewaschen werden. Danach wird eine Endreinigung durch Säulenchromatografie (SiO_2 , Elutionsmittel: CH_2Cl_2 und Ethanol) vorgenommen, wobei reines Polyethylenoxid mit einer Tosylatfunktion erhalten wird.

[0161] (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol (1,0 g, 5,8 mMol) wird unter einer Stickstoffschutzdecke in Tetrahydrofuran (25 ml) gelöst. Nach Zugabe von Natriumhydrid (0,25 g) wird 30 Minuten lang weiter gerührt. Anschließend wird eine Lösung des tosylierten Polyethylenoxids (5,3 g) in Tetrahydrofuran (25 ml) zugetropft. Nach beendeter Zutropfung wird das Reaktionsgemisch 2 h lang unter Rückflusskühlung erhitzt und anschließend wieder auf 25°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird dann in (ein Paar Tropfen konzentrierte Chlorwasserstoffsäure enthaltendes) Eiswasser gegossen und dann mit CH_2Cl_2 extrahiert. Anschließend werden die kombinierten organischen Fraktionen mit einer 1-molaren wässrigen Lösung von Natriumwasserstoffcarbonat und einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumchlorid gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Danach wird eine Endreinigung durch Säulenchromatografie (SiO_2 , Elutionsmittel: CH_2Cl_2 /Methanol in einem Verhältnis von 95/5) vorgenommen, wobei reines PEO-substituiertes EDOT erhalten wird, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Gelpermeationschromatografie ermittelt wird.

Synthese von 4-(2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-butan-1-sulfonsäurenatriumsalz



[0162] (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol (6,9 g, 40 mMol) wird unter einer Stickstoffschutzdecke in Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst. Nach Zugabe von Natriumhydrid (1,76 g) wird 30 Minuten lang weiter gerührt. Anschließend wird Butansulton (6,0 g) zugetropft, wonach das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang unter Rückflusskühlung erhitzt wird. Anschließend wird es auf 25°C abgekühlt und wird das Lösungsmittel entfernt und Methanol zugesetzt, wonach das Gemisch gerührt und filtriert und das Filtrat konzentriert wird. Der Ölrückstand wird durch Zugabe von Hexanen und Ethanol erstarrt und anschließend gerührt. Eine Endfiltrierung und Endtrocknung ergeben reines 4-(2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-butan-1-sulfonsäurenatriumsalz, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

HERSTELLUNG VON 3,4-ALKYLENDIOXYTHIOPHEN-COPOLYMEREN

ERFINDUNGSGEMÄÙE BEISPIELE 23 bis 34

Wässrige Copolymerisation von EDOT mit M1 bis M7 in Gegenwart von Poly(styrolsulfonsäure) (CP1 bis CP12)

[0163] Die Dispersionen der 3,4-Alkylendioxythiophencopolymere der ERFINDUNGSGEMÄÙEN BEISPIELE 23 bis 34 werden durch Versetzen von 87 g einer 5,99 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) mit 413 g entmineralisiertem Wasser bei 25°C in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 1 Liter-Reaktionsgefäß hergestellt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung EDOT (für die Mengen, vgl. die Tabellen 18A und 18B) und Comonomer (für die Mengen und die Anzahl, vgl. die Tabellen 18A und 183) zugesetzt werden. Anschließend wird 30 Minuten lang erneut Stickstoff durch das Reaktionsgemisch durchgeblasen. Danach werden 0,0375 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und 4,28 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen.

[0164] Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 0,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (50 ml Lewatit™ S100MB + 80 ml Lewatit™ M600MB) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch verdünnt und bei hoher Schergeschwindigkeit [Microfluidizer® bei 60 MPa (600 Bar)] verarbeitet. Es wird eine Dispersion des Copolymers erhalten (für den Copolymerotyp, die hergestellte Copolymermenge und das Copolymerverhältnis in der Dispersion sei auf die Tabellen 18A und 188 hingewiesen).

Tabelle 18A:

ERFIN-DUNGSGE-MÄÙES BEI-SPIEL NUM-MER	23	24	25	26	27	28
EDOT-Ge-wicht [g]	1,92	1,7	1,92	1,7	1,92	1,7
EDOT [mMol]	13,5	11,96	13,5	11,96	13,5	11,96
Comonomer	M1	M1	M2	M2	M4	M4
Comono-mergewicht [g]	0,258	0,516	0,258	0,516	0,345	0,69
Comono-mer [mMol]	1,49	3,00	1,49	3,00	1,49	3,00
Copolymer-dispersion	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Gewicht der hergestell-ten (Co)polymerdispersion [g]	570	470	560	495	450	455
(Co)poly-merverhältnis in der Dispersion [Gew.-%]	0,78	0,82	0,82	0,83	0,76	1,14

Tabelle 18B:

ERFIN-DUNGSGE-MÄßES BEI-SPIEL NUM-MER	29	30	31	32	33	34
EDOT-Ge-wicht [g]	1,92	1,7	1,92	1,7	1,92	1,7
EDOT [mMol]	13,5	11,96	13,5	11,96	13,5	11,96
Comonomer	M5	M5	M6	M6	M7	M7
Comono-mergewicht [g]	0,477	0,954	1,104	2,208	0,496	0,992
Comono-mer [mMol]	1,49	3,00	1,49	3,00	1,49	3,00
Copolymer-dispersion	CP7	CP8	CP9	CP10	CP11	CP12
Gewicht der hergestell-ten (Co)polymerdispersion [g]	690	680	380	510	570	60
(Co)poly-merverhältnis in der Dispersion [Gew.-%]	0,65	0,70	0,80	0,80	0,80	0,82

Kennzeichnung von Copolymeren der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 23 bis 34

[0165] Die Molekulargewichte der Copolymeren werden durch Gelpermeationschromatografie mit wässrigem Gel, bezogen auf Natriumpoly(styrolsulfonat), mit UV-VIS-Absorptionsdetektion bei 785 nm ermittelt. Die Molekulargewichte der Copolymeren, die in Reaktionsmedien, die vor Zugabe des Initiators weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthalten, hergestellt sind, deren Verhältnisse in den hergestellten Disper-sionen und das theoretische Verhältnis in mol-% im Comonomer sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19:

Copolymer Nr.	Comonomer		Verhältnis Copolymer/PSS [Gew.-%]	Molekulargewicht [785 nm]
	Nr.	mol-%		
CP1	M1	10	0,78	620.000
CP2	M1	20	0,82	580.000
CP3	M2	10	0,82	670.000
CP4	M2	20	0,83	725.000
CP5	M4	10	0,76	560.000
CP6	M4	20	1,14	540.000
CP7	M5	10	0,65	650.000
CP8	M5	20	0,70	725.000
CP9	ME	10	0,8	430.000
CP10	M6	20	0,8	415.000
CP11	M7	10	0,80	750.000
CP12	M7	20	0,82	780.000

Herstellung von Schichten, die mit die Copolymeren der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 23 bis 34 enthaltenden Dispersionen hergestellt sind

[0166] Mit den Dispersionen der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 23 bis 34 werden analog der oben für die Dispersion der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2 und der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 1 und 2 beschriebenen Verfahrensweise Beschichtungsdispersionen angefertigt, die nach Aufrakeln auf einen 175 µm starken, substrierten Poly(ethylenterephthalat)-Träger und 3,5minütiger Trocknung bei 45°C Schichten mit folgender Zusammensetzung ergeben:

Copolymer von ADOT und Comonomer (oder PE-DOT)	28,9 mg/m ²
[Copolymer von ADOT und Comonomer (oder PE-DOT)/PSS]	100 mg/m ²
ZONYL® FSO100	8 mg/m ²
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	100 mg/m ²
Copolymerlatex aus Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2)	100 mg/m ²
N-Methylpyrrolidinon	2 ml/m ²

Kennzeichnung von Copolymeren der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 23 bis 34 enthaltenden Schichten

[0167] Im Allgemeinen liegen die erwarteten Eigenschaften von EDOT-Copolymeren zwischen denen der entsprechenden Homopolymere.

[0168] Homopolymere von EDOT, M1 und M3, die unter den gleichen Bedingungen elektropolymerisiert werden, weisen vergleichbare Widerstandswerte auf, während Homopolymere von M2, M4 und M6 mit wesentlich höheren Widerstandswerten als elektropolymerisiertes PEDOT aufwarten (vgl. Tabelle 20).

Tabelle 20:

Homopolymer von Monomer nr.	elektrischer Widerstand [Ohm-cm]	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
EDOT	$1,67 \times 10^{-3}$	599
M1	$2,0 \times 10^{-3}$	500
M2	$14,3 \times 10^{-3}$	70
M3	$2,5 \times 10^{-3}$	400
M4	$14,3 \times 10^{-3}$	70
M6	100×10^{-3}	10

[0169] Die Ermittlung des Oberflächenwiderstands und der optischen Dichte der die Copolymeren der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 23 bis 34 enthaltenden Schichten erfolgt analog der oben für die die Homopolymeren der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 und 2 und der ERFINDUNGSGEMÄßen BEISPIELE 1 und 2 enthaltenden Schichten beschriebenen Verfahrensweise. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 20:

EB* Nr.	(Co)polymer Nr.	Comonomer		(Co)polymer enthaltende Schicht		
		Nr.	mol-%	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]	Verhältnis des Oberflächenwiderstands nach 48stündiger Suntest- TM -Belichtung zum Beginnwert des Oberflächenwiderstands	OD [°]
1	PEDOT 1	-	0	1.200	13	0,066
2	PEDOT 2	-	0	1.200	12	0,065
3	CP1	M1	10	1.300	21	0,068
4	CP2	M1	20	1.400	27	0,068
5	CP3	M2	10	1.300	24	0,067
6	CP4	M2	20	1.200	20	0,067
7	CP5	M3	10	2.200	74	0,060
8	CP6	M3	20	2.500	72	0,063
9	CP7	M4	10	1.700	38	0,067
10	CP8	M4	20	1.300	24	0,067
11	CP9	M5	10	5.800	91	0,067
12	CP10	M5	20	23.000	1766	0,062
13	CP11	M6	10	1.900	28	0,069
14	CP12	M6	20	1.800	22	0,066

* EB = erfindungsgemäßes Beispiel

° OD = optische Dichte

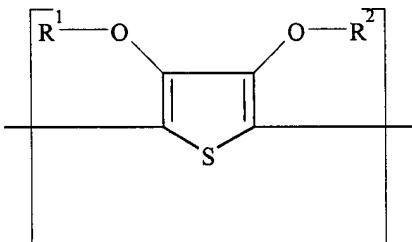
[0170] Bei den Schichten, die die Copolymeren CP1, CP2, CP3, CP4 und CP8, bei denen es sich um Copolymeren von EDOT mit M1, M2 und M5 handelt, enthalten, hat sich unerwartet herausgestellt, dass sie mit ver-

gleichbaren Eigenschaften wie bei PEDOT 1 und PEDOT 2 aufwarten.

[0171] Die vorliegende Erfindung kann implizit oder explizit jegliche hierin beschriebene Eigenschaft, jegliche Kombination von hierin beschriebenen Eigenschaften oder Verallgemeinerung davon umfassen, ungeachtet ob sie sich auf die hierin beanspruchte Erfindung bezieht. Aufgrund der obigen Beschreibung der vorliegenden Erfindung dürfte es den Fachleuten auf diesem Gebiet klar sein, dass hier innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung zahlreiche Modifikationen möglich sind.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten gemäß der Formel (I) enthält:



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-5} -Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_{1-5} -Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 1,5 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 0,5 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß der Formel (I) aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls alkylsubstituierten

3,4-Methylendioxythiopheneinheiten, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten

3,4-Ethylendioxythiopheneinheiten, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten

3,4-Ethylendioxythiopheneinheiten, einer Einheit der Formel (I), in der R^1 und R^2 zusammen eine 1,2-Cyclohexengruppe bilden, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten

3,4-Propylendioxythiopheneinheiten, gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten

3,4-Butylendioxythiopheneinheiten und gegebenenfalls alkylsubstituierten oder arylsubstituierten

3,4-Pentylendioxythiopheneinheiten ausgewählt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Thiophencopolymer ein Copolymer einer

3,4-Alkylendioxythiophenverbindung mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25°C von weniger als 2,2 g/l mit zumindest einer

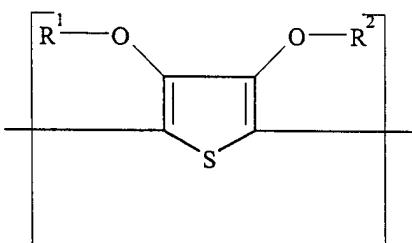
3,4-Alkylendioxythiophenverbindung mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25°C von zumindest 2,2 g/l und einem Polyanion ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylendioxythiophenverbindung mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25°C von zumindest 2,2 g/l 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol, 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-3-ol, (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester, (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-ethoxymethyl]-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin oder 4-(2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-butan-1-sulfonsäure-Natriumsalz ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyanion Poly(styrolsulfonsäure) ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Inertgasatmosphäre eine Stickstoff-, Helium- oder Argonatmosphäre ist.

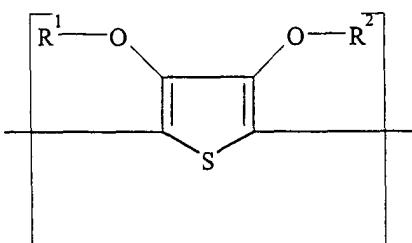
9. Eine nach einem Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers erhältliche wässrige oder nicht-wässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten gemäß der Formel (I) enthält:



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-5} -Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_{1-5} -Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

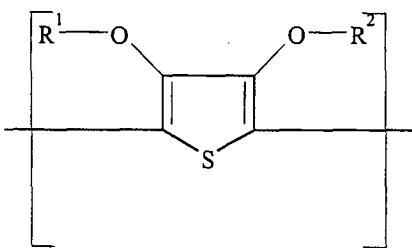
10. Verwendung zur Beschichtung eines Gegenstands von einer nach einem Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers erhältlichen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten gemäß der Formel (I) enthält:



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-5} -Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_{1-5} -Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

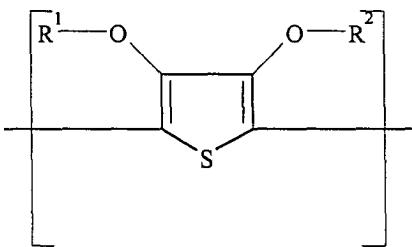
11. Eine druckbare Paste, enthaltend eine nach einem Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers erhältliche wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten gemäß der Formel (I) enthält:



(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₅-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₅-Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

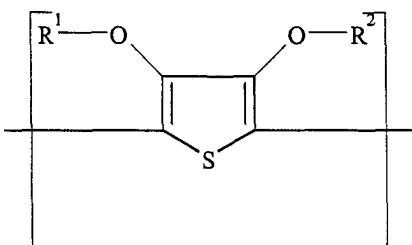
12. Eine elektrisch leitende Schicht, hergestellt unter Verwendung einer nach einem Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers erhältlichen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten gemäß der Formel (I) enthält:



(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₅-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₅-Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

13. Eine antistatische Schicht, hergestellt unter Verwendung einer nach einem Verfahren zur Herstellung einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers erhältlichen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion eines Polythiophens oder Thiophencopolymers, das Struktureinheiten gemäß der Formel (I) enthält:



(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₅-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₅-Alkylengruppe bilden, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, in dem das Polythiophen oder Thiophencopolymer mit einem Initiator in einem Reaktionsmedium in

Gegenwart von Polyanionen unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen unter Inertgasatmosphäre hergestellt wird, wobei der Initiator erst dann zugesetzt wird, wenn das Reaktionsmedium weniger als 3 mg Sauerstoff pro Liter Reaktionsmedium enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen