



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1799108 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 16

(21) 申请号 200480015233. 3

(22) 申请日 2004. 03. 20

(30) 优先权数据

10314978. 3 2003. 04. 02 DE

10324534. 0 2003. 05. 28 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005. 12. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/002951 2004. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02004/088672 DE 2004. 10. 14

(73) 专利权人 H. C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

(72) 发明人 U·默克 S·柯希迈尔 K·伍索

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 王景朝

(51) Int. Cl.

H01B 1/12(2006. 01)

C08G 61/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1101161 A, 1995. 04. 05, 全文.

US 5300575 A, 1994. 04. 05, 全文.

CN 1354192 A, 2002. 06. 19, 说明书第 2-7 页.

CN 1279699 A, 2001. 01. 10, 全文.

审查员 沈嘉琦

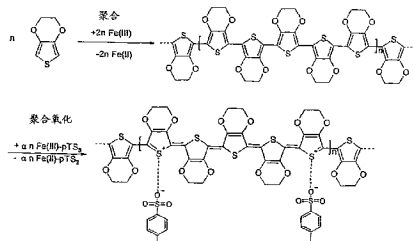
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于制备导电聚合物的延迟氧化剂

(57) 摘要

本发明涉及用于产生特定氧化剂的方法,其,当与生产导电聚合物的前体混合时,在聚合过程中显示了长的加工时间。本发明也涉及通过所说的方法可获得的氧化剂,涉及包含这类特定(延迟)氧化剂的混合物和涉及它们对于产生固体电解质电容器和导电层的应用。通过用离子交换剂处理有机酸或包含有机基团的无机酸的金属盐产



CN 1799108 B

生氧化剂。

1. 制备用于制备导电聚合物的氧化剂的方法,特征在于有机酸或包含有机基团的无机酸的金属盐用离子交换剂处理。
2. 根据权利要求 1 制备氧化剂的方法,特征在于使用的离子交换剂是阴离子交换剂。
3. 根据权利要求 1 或 2 的制备氧化剂的方法,特征在于使用的离子交换剂是弱碱性阴离子交换剂。
4. 根据权利要求 1-3 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于金属盐是过渡金属盐。
5. 根据权利要求 4 制备氧化剂的方法,特征在于过渡金属盐是铁(III)盐。
6. 根据权利要求 1-5 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于有机酸的基团是磺酸的基团。
7. 根据权利要求 1-6 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于过渡金属盐是对-甲苯磺酸铁(III),邻-甲苯磺酸铁(III)或对-甲苯磺酸铁(III)和邻-甲苯磺酸铁(III)的混合物。
8. 根据权利要求 1-7 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于该方法在一种或多种溶剂存在的条件下进行。
9. 根据权利要求 1-8 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于使用的溶剂是一种或多种醇,水或一种或多种醇和水的混合物。
10. 根据权利要求 1-9 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于醇是丁醇,乙醇或甲醇。
11. 根据权利要求 1-10 至少之一项的制备氧化剂的方法,特征在于用离子交换剂处理后氧化剂与溶剂分离并任选再溶解于相同的溶剂或另外的溶剂中。
12. 通过根据权利要求 1-11 至少之一项的方法可获得的氧化剂。
13. 根据权利要求 12 的氧化剂,特征在于它存在于溶液中并且该溶液具有基于溶液总重量的 0-10 重量%的含水率。
14. 根据权利要求 12 或 13 的氧化剂作为制备导电聚合物的前体的氧化聚合中延迟氧化剂的应用。
15. 包含制备导电聚合物的前体和一种或多种根据权利要求 12 或 13 的氧化剂,任选一种或多种溶剂的混合物,特征在于延迟了混合物中聚合物的形成。
16. 根据权利要求 15 的混合物,特征在于取代或未取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩或其衍生物用作制备导电聚合物的前体。
17. 根据权利要求 15 或 16 的混合物,特征在于它包含水。
18. 根据权利要求 15-17 至少之一项的混合物,特征在于它包含抗衡离子。
19. 根据权利要求 15-18 至少之一项的混合物,特征在于它包含一种或多种粘合剂,交联剂和/或添加剂。
20. 包含制备导电聚合物的前体和至少一种氧化剂的混合物,特征在于前体的聚合具有 75kJ/mol 或更高的活化能。
21. 根据权利要求 20 的混合物,特征在于它包含作为制备导电聚合物的前体的取代或未取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩或其衍生物。
22. 根据权利要求 20 或 21 的混合物,特征在于它包含作为氧化剂的过渡金属盐,优选

铁(III)盐。

23. 生产电解质电容器的方法,特征在于根据权利要求 15-22 至少之一项的混合物任选地以溶液的形式涂覆到金属的氧化物层上并通过在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下的化学氧化聚合形成相应的聚合物。

24. 生产电解质电容器的方法,特征在于制备导电聚合物的前体和根据权利要求 12 或 13 的氧化剂任选地以溶液的形式顺序涂覆到金属的氧化物层上,并通过在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下的化学氧化聚合形成相应的聚合物。

25. 根据权利要求 23 或 24 的方法,特征在于可氧化的金属是阀用黄铜合金或具有可比性能的化合物。

26. 根据权利要求 23-25 至少之一项的方法,特征在于阀用黄铜合金或具有可比性能的化合物是钽,铌,铝,钛,锆,铅,钒,至少一种这种金属和其它元素的合金或化合物,NbO 或 Nb₂O₅ 与其它元素的合金或化合物。

27. 生产导电层的方法,特征在于根据权利要求 15-22 至少之一项的混合物任选地以溶液的形式涂覆到底材上并通过在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下的化学氧化聚合形成相应的导电聚合物。

28. 生产导电层的方法,特征在于制备导电聚合物的前体和根据权利要求 12 或 13 中要求保护的氧化剂任选地以溶液的形式顺序涂覆到底材上,并在底材上通过在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下的化学氧化聚合形成相应的导电聚合物。

29. 根据权利要求 23 和 28 的方法,特征在于向溶液中添加抗衡离子。

30. 根据权利要求 23-29 至少之一项的方法,特征在于取代或未取代的噻吩,吡咯,苯胺或其衍生物用作制备导电聚合物的前体。

31. 根据权利要求 30 的方法,特征在于使用的取代或未取代的噻吩或其衍生物是取代或未取代的亚烷基-3,4-二氧噻吩或其衍生物。

32. 根据权利要求 31 的方法,其中使用的取代或未取代的亚烷基-3,4-二氧噻吩是 3,4-亚乙基二氧噻吩。

33. 根据权利要求 23-32 至少之一项的方法,特征在于溶液还包含一种或多种粘合剂,交联剂和 / 或添加剂。

34. 根据权利要求 23-33 至少之一项的方法,特征在于抗衡离子是单体或聚烷基磺酸或环烷基磺酸或芳族磺酸的阴离子。

35. 根据权利要求 23-34 至少之一项的方法,特征在于包含聚合物的层(电解质层)聚合后并且任选地干燥后用合适的溶剂洗涤以除去过量的氧化剂和残余的盐。

36. 根据权利要求 12 或 13 的氧化剂对于生产导电层或电解质电容器的应用。

37. 根据权利要求 15-22 至少之一项的混合物对于生产导电层或电解质电容器的应用。

用于制备导电聚合物的延迟氧化剂

[0001] 本发明涉及制备特定氧化剂的方法,该氧化剂在聚合过程中在与用于制备导电聚合物的前体的混合物中显示了长的加工时间,涉及通过该方法可获得的氧化剂,涉及包含这种特定(延迟)氧化剂的混合物和涉及它们对于制备固体电解质电容器和导电层的应用。

[0002] 作为一个类别的 π -共轭聚合物在最近几十年中是大量出版物的主题。它们也称为导电聚合物或合成金属。

[0003] 导电聚合物在经济上正越来越重要,因为聚合物相对于金属就加工性能,重量和通过化学改性对特性的目标调节而言具有优势。已知的 π -共轭聚合物的例子是聚吡咯,聚噻吩,聚苯胺,聚乙炔,聚苯和聚(对-亚苯基-乙烯)。在工业上广泛应用导电聚合物的层。综述可以在 L. Groenendaal, E. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* 12(2002)481-494 中发现。

[0004] 导电聚合物由用于制备导电聚合物的前体,例如取代或未取代的噻吩,吡咯和苯胺和它们各自可能的低聚衍生物通过化学氧化或电化学制备。通过化学氧化的聚合是特别广泛使用的,因为它可以以技术上简单的方式应用到多种底材上。为此目的,制备导电聚合物的前体通过氧化剂聚合。聚合如此之快以至于制备导电聚合物的前体和氧化剂通常必须相继涂覆到底材上。然而,用这种连续涂覆的问题是制备导电聚合物的前体和氧化剂之间的化学计量比仅能很困难地设定。结果,形成聚合物的反应是不完全的,前体仅不完全的使用并且导电层的质量和它的导电性下降了。

[0005] 并且,连续涂覆扩大了必须的方法步骤的数量,以至于连续加工关系到显著高的加工费。因此希望一起并且以静确定义的混合物使用制备导电聚合物的前体和氧化剂。

[0006] 氧化剂和制备导电聚合物的前体的混合物使得足够低的反应速率能够仅仅在低温下以工业上可使用的方法使用。因此,例如,在 US 5455 736 中,为了充分降低聚合冷却却吡咯和氧化剂的稀释混合物到低温。然而,低温的使用首先就工程而言非常复杂,并且第二氧化剂的溶解性在低温下受限制和溶液的粘度随着温度的降低极大地增加了。进一步的缺点是低温导致了来自进入冷却溶液的周围空气的水分和由该溶液制备的导电聚合物的质量以不利的方式被改变了。

[0007] EP-A 339 340 描述了通过化学氧化的 3,4-二取代噻吩的聚合。如果氧化剂选择适当,这些噻吩也可以在氧化剂存在的条件下在溶液中加工产生导电层。然而,这里,反应也仅仅在几分钟后开始。

[0008] EP-A 615 256 阐述在氧化剂和用于制备导电聚合物的前体的混合物中的聚合可以通过添加非挥发的基体例如咪唑减缓。以这种方式,聚合可以被抑制几个小时。然而,添加剂残留在导电层中并且可能对于层的功能具有不利影响。

[0009] 在 US 6 001 281 中,聚合通过使用两种具有不同沸点的溶剂减缓。选择更挥发的溶剂以便它与用作氧化剂的 Fe(III) 形成弱配合物并且因此减缓了反应。具有更高沸点的溶剂不与 Fe(III) 配合。为了进行聚合,首先蒸发更挥发性的溶剂,之后反应以加速的方式继续进行。这种方法具有很大的缺点,即反应溶液必须用进一步的溶剂强烈稀释。并且,使

用的溶剂,例如四氢呋喃,在工业上是不希望的。

[0010] 因此持续需要这种氧化剂,该氧化剂可以与用于制备导电聚合物的前体在工业上易于管理的温度下一起使用,同时对于工业应用而言聚合被抑制足够长的时间而不必为防止它而进行复杂的进一步的方法步骤。

[0011] 因此本发明的目的是发现和制备用于通过化学氧化聚合用于导电聚合物的前体的合适的氧化剂,该氧化剂抑制聚合足够长的时间并且通过该氧化剂可以产生例如用于固体电解质电容器或其它应用的导电层。

[0012] 进一步的目的是发现这些合适的氧化剂,其也是存储稳定的。

[0013] 现在已经惊人地发现通过用离子交换剂处理有机酸或具有有机基团的无机酸的金属盐制备的氧化剂满足了这些要求。

[0014] 本发明相应提供了制备用于制备导电聚合物的氧化剂的方法,特征在于有机酸或具有有机基团的无机酸的金属盐用离子交换剂处理。

[0015] 在本发明的范围内,以下给出的以通用术语或以优选的范围列出的定义,基团的定义,参数和解释可以以任何所需方式彼此和在各个范围和优选的范围之间组合。

[0016] 作为离子交换剂,可以使用无机或有机离子交换剂,但优选使用有机离子交换剂。

[0017] 无机阴离子交换剂的例子是沸石,蒙脱石,绿坡缕石,膨润土和其它硅铝酸盐和多价金属离子的酸盐,例如磷酸铝,钨酸钛,六氰基高铁(II)酸镍。

[0018] 有机阴离子交换剂的例子是缩聚物,例如苯酚和甲醛的缩聚物,或聚合物,例如通过苯乙烯,丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和二乙烯基苯共聚可获得的聚合物,其随后被适当官能化。然而,也可以使用其它合适官能化的大分子,例如具有天然来源的大分子,例如纤维素,糊精和 aragose。

[0019] 以上列出是为了解释的目的但并不意味着限制。

[0020] 离子交换剂可以以本领域技术人员已知的使用形式,例如以珠状形式,作为颗粒,作为粉末树脂,以加入织物或纤维的粉碎形式,作为纸,层或其它形体,以离子交换膜的形式,作为液体有机离子交换剂或任选作为磁性离子交换剂使用。离子交换剂可以是孔的,微孔的或以凝胶的形式。优选使用大孔离子交换剂。

[0021] 阴离子交换剂优选用作离子交换剂。阴离子交换剂具有与离子交换剂结合的碱性官能团,例如伯,仲或叔胺基团或季铵基团。取决于官能团的类型和结合,离子交换剂的碱度可以变化。例如,强碱性离子交换剂通常包含季铵基团,而弱碱性离子交换剂通常具有较少的碱性伯,仲和 / 或叔胺基团。然而,任何强碱和弱碱性离子交换剂之间的混合物形式也是已知的。弱碱性阴离子交换剂对于本发明的目的是特别有用的。例如,这些可以具有伯,仲和 / 或叔胺基团,任选与季铵基团一起。特别优选主要或只具有作为官能团的叔胺基团的弱碱性离子交换剂。

[0022] 离子交换剂和它们的制备对于本领域技术人员是已知的并在相关技术文献中,例如在 Ullmanns Enzyklop Ö die der Technischen Chemie (Verlag Chemie, Weinheim), 卷 13, 第四版, 281-308 页中描述。然而,所有可以通过最近的方法制备的和具有以上描述的性质离子交换剂对于进行本发明的方法也是合适的。

[0023] 合适的离子交换剂的例子是苯乙烯和二乙烯基苯的大孔聚合物,其用叔胺官能化,正如例如以商品名 Lewatit[®] 被 Bayer AG, Leverkusen 销售。

[0024] 离子交换剂可以在本发明的方法中使用而没有预先处理。然而,同样可以在其使用前例如用酸,例如硫酸或用碱,例如氢氧化钠或氢氧化钾处理离子交换剂,例如在它们使用前以再生它们。当根据本发明它们的能力耗尽时,即它们变得负载到这种程度以至于对于进行本发明的方法它们不再具有足够的交换能力,根据本发明使用的离子交换剂也可以经过这种再生。以这种方法,离子交换剂可以在本发明的方法中循环使用。

[0025] 用离子交换剂对金属盐的处理优选在溶剂或多种不同的溶剂存在的条件下进行。处理可以连续或分批,例如通过混合,搅拌或摇动和随后分离进行。在优选的实施方案中,处理连续进行。为此目的,金属盐的溶液例如通过包含离子交换剂的柱。然而,金属盐,溶剂和离子交换剂也可以一起放入容器中并在那里存储一段时间,例如一分钟到72小时。例如,离子交换剂可以之后通过过滤器,膜或离心从氧化剂中分离掉。

[0026] 取决于使用的溶剂和使用的离子交换剂的热稳定性,本发明的方法可以在例如 -20°C ~ 120°C 的温度下进行。优选使该方法在工业规模上简单和不昂贵地进行的温度,例如 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度,特别优选室温。

[0027] 添加的离子交换剂的量取决于它的能力和金属盐和离子交换剂的接触时间。它可以任选通过初步试验进行确立。选择这样量的离子交换剂以至于根据本发明产生的氧化剂仅仅导致了足够低的聚合速率是有利的。如果离子交换剂的量太低,离子交换剂在金属盐被充分处理前可能耗尽;然而太短的接触时间可能导致金属盐的不完全处理,尽管离子交换剂的能力充分。在适当的方法温度下太高的能力和/或太长的与离子交换剂的接触时间可能制备几乎完全抑制聚合的氧化剂。添加的离子交换剂的量可以任选通过初步试验确立。

[0028] 使用的离子交换剂可以包含水或是不含水的。为了本发明的目的,“含水的”特别地指1重量%或更多的含水率。在优选的实施方案中,使用具有例如30-70重量%的商业含水率商业离子交换剂。离子交换剂的含水率可以任选通过例如用溶剂冲洗或干燥在金属盐处理前减少。如果希望具有低含水率的氧化剂的溶液,则这是特别有利的。

[0029] 令人惊讶地已经发现具有低含水率的根据本发明氧化剂的溶液在通常贮存和运输条件下是贮存稳定的。通常的贮存和运输条件是,例如在运输和贮存中周围压力和周围温度。周围温度特别地可以取决于地理位置和一年中的时间而变化并且通常例如是最高达 30°C 。然而,也可以达到最高 50°C 或更高的温度。

[0030] 因此在本发明进一步优选的实施方案中,使用具有这样低水含量的离子交换剂,使得在用该离子交换剂处理以后的根据本发明的氧化剂的溶液含有0-10重量%,优选0-5重量%,特别优选0-2重量%的含水率,在各种情况下基于溶液的总重量。为此目的具有高含水率的离子交换剂的含水率可以在氧化剂的处理前通过例如逐步或连续用不含水的溶剂冲洗或通过热干燥或真空干燥减少。作为冲洗溶剂,优选使用溶解氧化剂的相同的溶剂。然而,也可能使用其它的,例如更便宜的溶剂。当使用具有相对高含水率的溶剂时,用离子交换剂处理后的本发明的氧化剂的含水率也可以随后减少,例如通过干燥和随后溶解于不含水的溶剂中或通过使用吸水剂,例如分子筛。

[0031] 发现这种具有低含水率的本发明的氧化剂的溶液在通常贮存和运输条件下是贮存稳定的,即它们在最高达几个月的时间内不能形成任何沉淀。另一方面,具有增加的含水率的本发明的氧化剂的溶液在相同的条件下经过时间,即有时几小时或几天后形成沉淀。

然而,后者根据本发明的氧化剂的溶液可以冷却到 10°C 或以下的温度,优选 6°C 或以下,以增加贮存稳定性。

[0032] 因此具有低含水率的本发明的氧化剂的溶液相对于具有较高含水率的本发明的氧化剂的溶液的优点是运输和 / 或存储不需要单独冷却。

[0033] 本发明的氧化剂的溶液优选包含 1-80 重量%,特别优选 10-60 重量%,非常特别优选 15-50 重量%的本发明的氧化剂。

[0034] 作为金属盐,对于噻吩,苯胺或吡咯的氧化聚合可以使用所有本领域技术人员已知的金属盐。

[0035] 合适的金属盐是门捷列夫元素周期表的主族或过渡族金属的金属盐,后者以下也称作过渡金属盐。优选过渡金属盐。合适的过渡金属盐特别是无机或有机酸或具有有机基团的无机酸与过渡金属,例如铁 (III),铜 (II),铬 (VI),铈 (IV),锰 (IV),锰 (VII),钇 (III) 和锌 (II) 的盐。

[0036] 优选的过渡金属盐是铁 (III) 的那些。铁 (III) 盐通常是不昂贵的,易于获得和易于处理,例如无机酸的铁 (III) 盐,例如卤化铁 (III) (例如 FeCl_3) 或其它无机酸的铁 (III) 盐,例如 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和有机酸和具有有机基团的无机酸的铁 (III) 盐。

[0037] 具有有机基团的无机酸的铁 (III) 盐的例子是 C_1 - C_{20} -链烷醇的硫酸一酯 (Schwefelsäureester) 的铁 (III) 盐,例如硫酸月桂酯的铁 (III) 盐。

[0038] 特别优选的过渡金属盐是有机酸的那些,特别是有机酸的铁 (III) 盐。

[0039] 有机酸的铁 (III) 盐的例子是以下酸的铁 (III) 盐: C_1 - C_{20} -链烷磺酸,例如甲烷磺酸,乙烷磺酸,丙烷磺酸,丁烷磺酸或更高级的磺酸,例如十二烷基磺酸,脂族全氟磺酸,例如三氟甲烷磺酸,全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸,脂族 C_1 - C_{20} -羧酸,例如 2-乙基己基羧酸,脂族全氟羧酸,例如三氟乙酸或全氟辛酸,和芳族的未取代的或 C_1 - C_{20} -烷基-取代的磺酸,例如苯磺酸,邻-甲苯磺酸,对-甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸和环烷基磺酸,例如樟脑磺酸。

[0040] 也可以使用以上提到的有机酸的铁 (III) 盐的任何混合物。

[0041] 有机酸和具有有机基团的无机酸的铁 (III) 盐的应用具有它们不被腐蚀的巨大优点。

[0042] 非常特别优选的金属盐是对-甲苯磺酸铁 (III),邻-甲苯磺酸铁 (III) 或对-甲苯磺酸铁 (III) 和邻-甲苯磺酸铁 (III) 的混合物。

[0043] 进一步合适的金属盐是过氧化物,例如过氧二硫酸盐 (过二硫酸盐),特别是过氧二硫酸铵和碱金属盐,例如过氧二硫酸钠和过氧二硫酸钾,或碱金属过硼酸盐和过渡金属氧化物,例如褐石 (氧化锰 (IV)) 或氧化铈 (IV)。

[0044] 作为溶剂,特别地可以提到以下的在反应条件下是惰性的有机溶剂:脂族醇,例如甲醇,乙醇,异丙醇和丁醇;脂族酮,例如丙酮和甲基乙基酮;脂族羧酸酯,例如乙酸乙酯和乙酸丁酯;芳族烃,例如甲苯和二甲苯;脂族烃,例如己烷,庚烷和环己烷;氯代烃,例如二氯甲烷和二氯乙烷;脂族腈,例如丙烯腈,脂族亚砷和砷,例如二甲基亚砷和环丁砷;脂族酰胺 (carboxamide),例如甲基乙酰胺,二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺;脂族和芳族脂族醚,例如乙醚和茴香醚。也可能使用水或水与以上提到的有机溶剂的混合物作为溶剂。仅仅在用离子交换剂处理后-或在前面的溶剂预先除去后或除此之外-添加来自以上选择的溶剂,该溶剂经过了与离子交换剂的反应,该反应不利地影响本发明的方法。

[0045] 优选使用一种或多种醇,水或一种或多种醇和水的混合物作为溶剂。特别优选的醇是丁醇,乙醇和甲醇。

[0046] 根据本发明制备的氧化剂可以在用离子交换剂处理后从溶剂中分离并可以任选重新溶解于相同的溶剂中或来自以上提到的选择的另一种溶剂。

[0047] 本发明还提供了通过以上描述的新方法可获得的氧化剂或氧化剂的溶液。这里,适用于本发明的方法的所有优选范围也单独或以任何混合适用于通过该方法可获得的氧化剂或其溶液。根据本发明,优选通过以上描述的新方法制备的氧化剂或氧化剂的溶液。

[0048] 与不用离子交换剂处理的氧化剂相比,在制备导电聚合物的前体和根据本发明的氧化剂的反应混合物中以相同浓度和在相同温度下的本发明的氧化剂减缓或延迟了聚合。因此它们在以下也称作延迟氧化剂。

[0049] 在反应混合物中的反应速率和因此延迟或减缓的作用也可以任选进一步通过稀释和/或冷却减少。

[0050] 并且,与由未被用离子交换剂处理的氧化剂相比由本发明的氧化剂可以能够制备任选具有较高导电性的层。

[0051] 本发明的氧化剂的延迟(拖延或减缓)作用可以例如以简单的方式纯粹通过视觉观察到。为了测定延迟作用,例如可以测定对于眼睛可看到的第一聚合物颗粒形成的时间。在反应混合物中聚合物颗粒可视形成的时间优选长于一小时,特别优选长于10小时和非常特别优选长于20小时。

[0052] 因此本发明提供了通过本发明的方法可获得的氧化剂的应用,该氧化剂作为制备导电聚合物的前体的氧化聚合中的延迟氧化剂。

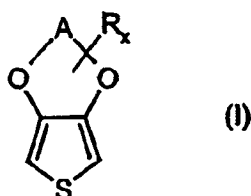
[0053] 为了本发明的目的,术语聚合物包括所有具有多于一个重复单元的化合物。

[0054] 在本文中,导电聚合物是属于 π -共轭聚合物一类的聚合物,其在氧化或还原后显示了导电性。为了本发明的目的,导电聚合物优选是 π -共轭聚合物,其在氧化后是导电性的。这里可以提到的例子是取代或未取代的聚噻吩,聚吡咯和聚苯胺。为了本发明的目的优选的导电聚合物是取代或未取代的聚噻吩,特别是取代或未取代的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。

[0055] 因此制备导电聚合物的前体(在下文中也称作前体)是相应的单体或其衍生物。也可以使用不同的前体的混合物。合适的单体前体是,例如取代或未取代的噻吩,吡咯或苯胺,优选取代或未取代的噻吩,特别优选取代或未取代的3,4-亚烷基二氧噻吩。

[0056] 作为取代的3,4-亚烷基二氧噻吩,可以提到具有下式(I)的化合物的例子,

[0057]



[0058] 其中

[0059] A 是取代或未取代的 C_1-C_5 -亚烷基基团,优选取代或未取代的 C_2-C_3 -亚烷基基团,

[0060] R 是线性的或分支的、取代或未取代的 C_1-C_{18} -烷基基团,优选线性的或分支的、取代或未取代的 C_1-C_{14} -烷基基团,取代或未取代的 C_5-C_{12} -环烷基基团,取代或未取代的

C_6-C_{14} -芳基基团,取代或未取代的 C_7-C_{18} -芳烷基基团,取代或未取代的 C_1-C_4 -羟基烷基基团,优选取代或未取代的 C_1-C_2 -羟基烷基基团,或羟基基团,

[0061] x 是 0-8 的整数,优选 0-6,特别优选 0 或 1,

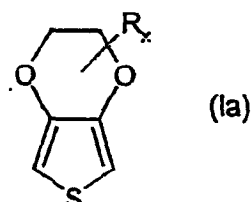
[0062] 其中如果多个基团 R 和 A 结合,它们可以是相同的或不同的。

[0063] 在式 (I) 中, x 个取代基 R 可以结合到亚烷基基团 A 上。

[0064] 非常优选的单体前体是任选取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩。

[0065] 作为取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩,提到具有下式 (Ia) 的化合物的例子,

[0066]

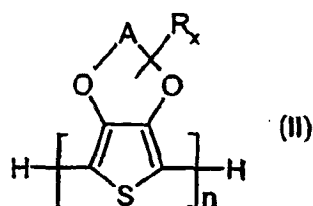


[0067] 其中 R 和 x 如在式 (I) 中所定义。

[0068] 为了本发明的目的,这些单体前体的衍生物是例如这些单体前体的二聚物或三聚物。单体前体的更高分子量的衍生物,即四聚物,五聚物等作为衍生物也是可能的。

[0069] 作为取代的 3,4-亚烷基二氧噻吩的衍生物,提到具有下式 (II) 的化合物的例子,

[0070]



[0071] 其中

[0072] n 是 2-20 的整数,优选 2-6,特别优选 2 或 3,

[0073] 和

[0074] A, R 和 x 如式 (I) 中所定义。

[0075] 衍生物可以由相同的或不同的单体单元形成并可以以纯的形式或以与彼此和/或与单体前体的混合物使用。正如在以上提到的前体的情况下,为了本发明的目的这些前体的氧化或还原的形式也包含在术语“前体”中,只要它们的聚合形成相同的导电聚合物。

[0076] 对于前体,特别是对于噻吩,优选对于 3,4-亚烷基二氧噻吩可用的取代基是以上提到的式 (I) 中的对于 R 列举的那些基团。

[0077] 为了本发明的目的, C_1-C_5 -亚烷基基团 A 是亚甲基,亚乙基,正-亚丙基,正-亚丁基或正-亚戊基。为了本发明的目的, C_1-C_{18} -烷基指线性或分支的 C_1-C_{18} -烷基基团,例如甲基,乙基,正-丙基或异丙基,正丁基,异丁基,仲-丁基或叔-丁基,正-戊基,1-甲基丁基,2-甲基丁基,3-甲基丁基,1-乙基丙基,1,1-二甲基丙基,1,2-二甲基丙基,2,2-二甲基丙基,正-己基,正-庚基,正-辛基,2-乙基己基,正-壬基,正-癸基,正-十一烷基,正-十二烷基,正-十三烷基,正-十四烷基,正-十六烷基或正-十八烷基, C_5-C_{12} -环烷基指 C_5-C_{12} -环烷基基团,例如环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基或环癸基, C_6-C_{14} -芳基指 C_6-C_{14} -芳基基团,例如苯基,邻-,间-,对-甲苯基,2,3-,2,4-,2,5-,2,6-,3,4-,3,5-二

甲基, 萘基或萘基, 和 C_7-C_{18} -芳烷基指 C_7-C_{18} -芳烷基基团, 例如苄基。以上列出的用于通过例子解释本发明但不认为是穷尽的。

[0078] 在基团 R 上的可能的取代基包括大量有机基团, 例如烷基, 环烷基, 芳基, 卤素, 羟基, 醚基, 硫醚基, 二硫化物基, 亚砷基, 磺酸基, 磺酸酯基, 氨基基, 醛基, 酮基, 羧酸酯基, 碳酸酯基, 羧化物 (Carboxylat), 氰基, 烷基硅烷基和烷氧基硅烷基团和酰胺 (carboxamide) 基团。

[0079] 为制备导电聚合物和它们的衍生物的单体前体的制备方法对于本领域的技术人员是已知的并在例如 L. Groenendaal, E. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2002) 481-494 中描述, 并且在此引作参考。

[0080] 为了在工业上易于管理的温度下制备导电聚合物的氧化剂和前体的同时涂覆的优点是它极大地减少了方法步骤的数量。并且, 定义的反应物间的化学计量比可以以这种方法设定。这使得可以例如转化高比例的前体成为聚合物, 可能甚至最高达几乎 100%。

[0081] 并且, 根据本发明可获得的氧化剂和前体的溶液或混合物特别适合于在多孔的或光滑的底材上生产导电层。作为氧化剂和前体均相分布在混合物中的结果, 在聚合中形成了均相的, 即就具有很少或不具有孔隙而言浓密的聚合物层。相反, 就氧化剂和前体的相继涂覆而言, 因为氧化剂和前体的局部缺乏或过量形成了多孔的聚合物层。由本发明的混合物可获得的导电层因此是特别均相的并具有高导电性。

[0082] 并且, 本发明的溶液或混合物比包含未被离子交换剂处理的氧化剂的那些具有显著更长的时间保持可加工性。这使得可以第一次以连续的工业生产方法使用这些混合物或溶液。

[0083] 本发明同样提供了包含制备导电聚合物的前体和一种或多种根据本发明的氧化剂和任选一种或多种溶剂的混合物, 特征在于与未处理的氧化剂相比延迟了混合物中聚合物的形成。

[0084] 对于前体以上指明的优选的范围, 定义和例子, 根据本发明的氧化剂和溶剂在这里同样适用。

[0085] 本发明的混合物可以是均相的或多相的并由一相或多相组成。本发明的混合物优选是溶液。

[0086] 氧化剂和制备导电聚合物的前体可以作为固体和 / 或液体彼此混合。然而, 优选向混合物中添加一种或多种溶剂。合适的溶剂特别是以上已经提到的溶剂。也可以直接在要涂覆的表面, 例如在金属的氧化物层或在底材表面上制备混合物。为此目的, 氧化剂和制备导电聚合物的前体连续涂覆, 优选以溶液的形式加到要涂覆的表面。之后通过在氧化剂和前体界面上的扩散在要涂覆的表面上或任选地溶剂部分或完全蒸发后, 通过混合各个组分, 即氧化剂和前体形成该混合物。

[0087] 本发明的混合物可以包含水。该水可以例如来源于本发明的氧化剂或它的溶液和 / 或可以之后添加到本发明的混合物中。水的添加可以加强抑制本发明的混合物中聚合物的形成, 即贮存期。当使用根据本发明的氧化剂或其具有低含水率的溶液时优选另外添加水。优选添加 1-100 重量%, 特别优选 1-60 重量%, 非常特别优选 1-40 重量%的水, 基于本发明的氧化剂的重量。

[0088] 使用本发明的氧化剂制备的导电聚合物可以是中性的或阳离子的, 但优选是阳离

子的。这里,术语“阳离子的”仅指位于聚合物主链上的电荷。这些正电荷必须在特定实施方案中被可共价结合到聚合物主链上的抗衡离子平衡,在该实施方案中重复单元被阴离子基团,例如磺酸根或羧酸根基团取代。在这种情况下,聚合物主链的正电荷可以部分或完全被共价结合的阴离子基团平衡。如果有比正电荷更多的共价结合的阴离子基团存在,则可能产生聚合物上整体的负电荷,但为了本发明的目的这些仍然被认为是阳离子聚合物,因为在聚合物主链的正电荷是主导的。正电荷通常不在式中显示,因为它们准确的数量和位置不能明确确定。然而,正电荷的数量至少是 1 和不超过 p , 其中 p 是所有在聚合物中存在的相同的或不同的重复单元的总数。

[0089] 为了平衡正电荷,如果这还未通过任选共价结合的磺酸根 - 或羧酸根 - 取代的并因此是负电荷的基团取得,导电聚合物要求阴离子作为抗衡离子。

[0090] 因此可以向混合物中添加抗衡离子。这些可以是单体或聚合阴离子,后者在以下称作聚阴离子。

[0091] 使用的聚阴离子优选是聚羧酸,例如聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸或聚马来酸的阴离子,或聚磺酸,例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸的阴离子。这些聚羧酸和聚磺酸也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合的单体,例如丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。

[0092] 特别优选聚苯乙烯磺酸的阴离子作为抗衡离子。

[0093] 提供聚阴离子的多酸的分子量优选是 1000-2 000 000,特别优选 2000-500 000。多酸或它们的碱金属盐可商购,例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸,或可以通过已知的方法制备(参见例如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 卷 E 20 Makromolekulare Stoffe, 第二部分, (1987), 1141 页及以下)。

[0094] 使用的单体阴离子是例如以下那些的阴离子: C_1-C_{20} - 链烷磺酸,例如甲烷磺酸,乙烷磺酸,丙烷磺酸,丁烷磺酸或更高级的磺酸,例如十二烷基磺酸;脂族全氟磺酸,例如三氟甲烷磺酸,全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸;脂族 C_1-C_{20} - 羧酸,例如 2- 乙基己基羧酸;脂族全氟羧酸,例如三氟乙酸或全氟辛酸和芳族的未取代的或 C_1-C_{20} - 烷基 - 取代的磺酸,例如苯磺酸,邻 - 甲苯磺酸,对 - 甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸和环烷基磺酸,例如樟脑磺酸,或四氟硼酸根,六氟磷酸根,高氯酸根,六氟锑酸根,六氟砷酸根或六氯锑酸根。

[0095] 优选对 - 甲苯磺酸,甲烷磺酸或樟脑磺酸的阴离子。

[0096] 例如抗衡离子以它们碱金属盐的形式或作为游离酸添加到混合物中。

[0097] 使用的氧化剂的存在阴离子优选作为抗衡离子,这样使得不是绝对必须添加另外的抗衡离子。

[0098] 并且,也可以向本发明的混合物中添加进一步的组分,例如一种或多种在有机溶剂中可溶解的有机粘合剂,例如聚乙酸乙烯基酯,聚碳酸酯,聚丁酸乙烯基酯,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚苯乙烯,聚丙烯腈,聚氯乙烯,聚丁二烯,聚异戊二烯,聚醚,聚酯,聚硅氧烷,吡咯 - 丙烯酸酯,乙酸乙烯基酯 / 丙烯酸酯和乙烯 / 乙酸乙烯基酯共聚物,或水溶粘合剂,例如聚乙烯基醇,交联剂,例如聚氨酯或聚氨酯分散体,聚丙烯酸酯,聚烯烃分散体,环氧硅烷,例如 3- 缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷和添加剂,例如表面活性物质。进一步地,在涂料的情况下可以添加烷氧基硅烷水解产物,例如基于四乙氧基硅烷的水解产物以增加抗刮擦性。

[0099] 制备导电聚合物的前体的氧化聚合理论上要求每摩尔噻吩 2.25 当量的氧化剂

(参见例如 J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry 卷 26, 1287 页 (1988))。然而,也可以使用更低或更高当量数的氧化剂。

[0100] 混合物优选包含 1-30 重量%的制备本发明的导电聚合物的前体和 0-50 重量%的粘合剂,交联剂和 / 或添加剂,两重量百分比均基于混合物的总重量。

[0101] 在包含制备导电聚合物的前体和至少一种氧化剂的混合物中聚合速率不仅由起始材料的浓度而且由聚合反应常数决定。反应常数 k 具有以下给出的热变 (Temperaturabhangigkeit):

$$[0102] \quad k = v * e^{-E_a/RT},$$

[0103] 其中 v 是频率因子, E_a 是以 J/mol 表示的活化能, R 是气体常数 = $8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 和 T 以开尔文表示的温度。

[0104] 活化能是取决于温度和浓度的参数,其影响反应速率。高的活化能导致相对慢的反应和因此相对长的混合物贮存期 (Topfzeiten)。

[0105] 本发明还提供了包含制备导电聚合物的前体和至少一种氧化剂的混合物,特征在于前体的聚合具有 75kJ/mol 或更高,优选 85kJ/mol 或更高,特别优选 95kJ/mol 或更高的活化能。过高的活化能可能具有聚合仅仅在非常高的温度开始的缺点,这是制备导电聚合物的缺点。因为该原因,活化能优选小于 200kJ/mol,特别优选小于 150kJ/mol 和非常特别优选小于 130kJ/mol。

[0106] 为了测定活化能,需要实验测定起始材料 (前体,氧化剂) 和产物的浓度曲线。如果描述各个反应子步骤的动力学的模型在各种反应温度下适合于浓度曲线,就获得了各种温度的反应常数。之后反应活化能使用上式由反应常数 k 的热变测定。

[0107] 为此目的活化能的测定和进行动力学测量的步骤对于本领域技术人员是已知的并例如在作为 R. G. Compton 和 G. Hancock 编辑的系列丛书 "Comprehensive Chemical Kinetics" (Elsevier, 阿姆斯特丹 2001) 的 38 卷, F. G. Helfferich 著的 "Kinetics of homogeneous multistep reactions" 中描述。例如实施例 11 描述了怎样测定在包含作为前体的 3,4-亚乙基二氧噻吩和作为氧化剂的对-甲苯磺酸铁 (III) 的混合物中的聚合活化能。

[0108] 本发明的混合物还可以包含溶剂,抗衡离子,粘合剂和 / 或交联剂。

[0109] 对于前体,抗衡离子粘合剂,交联剂和溶剂,以上指明的优选的范围,定义和前体的例子在这里同样适用。

[0110] 作为氧化剂,优选有机酸或具有有机基团的无机酸的金属盐。

[0111] 作为该金属盐,可以使用所有本领域技术人员已知的对于噻吩,苯胺或吡咯的氧化聚合作为氧化剂合适的金属盐。

[0112] 合适的金属盐是门捷列夫元素周期表的主族或副族金属的金属盐,后者以下也称作过渡金属盐。优选过渡金属盐。合适的过渡金属盐特别是无机或有机酸或具有有机基团的无机酸与过渡金属的盐,例如铁 (III),铜 (II),铬 (VI),铈 (IV),锰 (IV),锰 (VII),钪 (VII) 和锌 (II) 的盐。

[0113] 优选的过渡金属盐是铁 (III) 的那些。铁 (III) 盐通常是不昂贵的,易于获得和易于处理,例如无机酸的铁 (III) 盐,例如卤化铁 (III) (例如 FeCl_3) 或其它无机酸的铁 (III) 盐,例如 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和有机酸和具有有机基团的无机酸的铁 (III) 盐。

[0114] 具有有机基团的无机酸的铁(III)盐的例子是 C_1-C_{20} -链烷醇的硫酸一酯的铁(III)盐,例如硫酸月桂酯的铁(III)盐。

[0115] 特别优选的过渡金属盐是有机酸的那些,特别是有机酸的铁(III)盐。

[0116] 有机酸的铁(III)盐的例子是以下酸的铁(III)盐: C_1-C_{20} -链烷磺酸,例如甲烷磺酸,乙烷磺酸,丙烷磺酸,丁烷磺酸或更高级的磺酸,例如十二烷基磺酸;脂族全氟磺酸,例如三氟甲烷磺酸,全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸;脂族 C_1-C_{20} -羧酸,例如2-乙基己基羧酸;脂族全氟羧酸,例如三氟乙酸或全氟辛酸和芳族、未取代的或 C_1-C_{20} -烷基-取代的磺酸,例如苯磺酸,邻-甲苯磺酸,对-甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸和环烷基磺酸,例如樟脑磺酸。

[0117] 也可以使用以上提到的有机酸的铁(III)盐的任何混合物。

[0118] 有机酸和具有有机基团的无机酸的铁(III)盐的应用具有它们不被腐蚀的巨大优点。

[0119] 非常特别优选的金属盐是对-甲苯磺酸铁(III),邻-甲苯磺酸铁(III)或对-甲苯磺酸铁(III)和邻-甲苯磺酸铁(III)的混合物。

[0120] 进一步合适的金属盐是过氧化物,例如过氧二硫酸盐(过二硫酸盐),特别是过氧二硫酸铵和碱金属盐,例如过氧二硫酸钠和过氧二硫酸钾,或碱金属过硼酸盐和过渡金属氧化物,例如褐石(氧化锰(IV))或氧化铈(IV)。

[0121] 在优选的实施方案中,本发明的混合物包含通过以上描述的本发明的方法可获得的氧化剂。

[0122] 在进一步的优选的实施方案中,本发明的混合物包含作为制备本发明导电聚合物的前体的取代或未取代的噻吩,吡咯,苯胺或其衍生物。特别优选取代或未取代的3,4-亚乙基二氧噻吩或其衍生物,非常特别优选3,4-亚乙基二氧噻吩。

[0123] 在进一步的优选的实施方案中,本发明的混合物包含作为氧化剂的铁(III)盐,优选对-甲苯磺酸铁(III),邻-甲苯磺酸铁(III)或对-甲苯磺酸铁(III)和邻-甲苯磺酸铁(III)的混合物。

[0124] 在进一步的优选的实施方案中,随后以优选1-100重量%,特别优选1-60重量%,非常特别优选1-40重量%(基于氧化剂的重量),向本发明的混合物中添加水。

[0125] 本发明的混合物也可以就地在表面形成,例如通过顺序浸到氧化剂(如合适以溶液的形式)和前体中(如合适以溶液的形式),其中,在每一个浸渍步骤后任选地接着干燥步骤。之后通过例如界面扩散或各种液体在表面的混合形成混合物。这些混合物也被认为是根据本发明的混合物。

[0126] 本发明的混合物可以用于生产电解质电容器。原则上,电解质电容器首先通过氧化方法,例如通过电化学氧化用电介质,即氧化物层涂覆可氧化的金属生产。之后在电介质的上通过氧化聚合,根据本发明通过一种以上描述的混合物化学沉淀形成固体电解质的导电聚合物。具有进一步的良好导电层的涂层,例如石墨和银用于带走电流。最后,电容器器身装备触头(contact)并封装。

[0127] 在本发明的方法中,“可氧化的金属”优选形成具有大的表面面积的阳极体,例如以多孔的烧结体或毛面铝箔的形式。在下文中,这也简称作阳极体。

[0128] 根据本发明,包含导电聚合物的固体电解质通过上述混合物的氧化聚合在以氧化物层覆盖的阳极体上制备,其中,在阳极体的氧化物层上,这些混合物(优选以溶液的形式)

式)涂覆,根据所用氧化剂的活性,该氧化聚合任选通过加热所述涂层至完全。

[0129] 因此本发明同样提供了制备电解质电容器的方法,特征在于本发明的混合物,如合适以溶液的形式涂覆到金属的氧化物层上并通过在 $-10^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下的化学氧化聚合形成相应的聚合物。

[0130] 本发明还提供了制备电解质电容器的方法,特征在于制备导电聚合物的前体和根据本发明可获得的氧化剂,如合适以溶液的形式先后涂覆到金属的氧化物层上并通过在 $-10^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下的化学氧化聚合形成相应的聚合物。

[0131] 阳极体的氧化物层的涂覆可以直接或使用偶联剂(Haftvermittfer),例如硅烷,和/或另一功能层进行。

[0132] 制备导电聚合物的前体的氧化化学聚合通常在 $-10^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下,优选在 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行,取决于使用的氧化剂和希望的反应时间。

[0133] 象本发明的混合物一样,也可以向溶液中添加另外的抗衡离子。对于本发明的混合物合适的抗衡离子是以上已经提到的那些。

[0134] 为了用于根据本发明的电解质电容器,特别优选单体链烷磺酸或环烷磺酸或芳族磺酸的阴离子,因为包含这些的溶液能更好地渗透到多孔的阳极材料中并因此产生了后者和固体电解质之间更大的接触面积。

[0135] 并且,为了用于根据本发明的电解质电容器,任选存在的使用的氧化剂的阴离子优选作为抗衡离子,所以不是绝对必须添加另外的抗衡离子。

[0136] 象本发明的混合物一样,溶液还可以另外包含一种或多种粘合剂,交联剂和/或添加剂。对于本发明的混合物合适的粘合剂,交联剂和/或添加剂是以上提到的那些。

[0137] 合适的制备导电聚合物的前体是以上提到的那些。

[0138] 本发明的混合物通过已知的方法,例如通过浸渍,浇铸,滴淋,喷涂,刮涂,涂抹或印刷涂覆到阳极体的氧化物层上。

[0139] 涂覆混合物后可以通过在室温下简单的蒸发除去任选使用的任何溶剂。然而,为了取得更高的加工速度,在升温下,例如在 $20\text{--}300^{\circ}\text{C}$,优选 $40\text{--}250^{\circ}\text{C}$ 的温度下除去溶剂是更有利的。紧接着除去溶剂后或者涂层生产完后经过一段时间间隔可以进行热后处理。

[0140] 加热处理的持续时间是5秒到数小时,取决于对于涂层使用的聚合物的类型。对于热处理也可以使用具有不同温度和停留时间的温度曲线(profile)。

[0141] 热处理可以例如通过在以选择的温度下取得希望的停留时间的这种速率进行,在该速率下涂覆的阳极体通过维持在希望的温度下的加热室,或通过使它与维持在希望的温度下的电热板接触达到希望的停留时间进行。并且,热处理可以例如在一个加热炉中或每一个处于不同温度下的多个加热炉中进行。

[0142] 除去溶剂(干燥)后和任选地热后处理后,通过合适的溶剂,优选水或醇从涂层中洗掉过量的氧化剂和残余的盐可是有利的。

[0143] 残余的盐在本文中是氧化剂的还原形式的盐和任选存在的其他的盐。

[0144] 为了获得更厚的聚合物层,优选洗涤后以混合物再浸渍阳极体数次是有利的,这取决于阳极体的类型。

[0145] 聚合后并优选洗涤中或洗涤后,通过电化学方法再造氧化物层以弥补氧化物层中的任何缺陷并由此减少成品电容器的电流泄漏(再造)可能是有利的。

[0146] 并且,优选的方法特征在于可氧化的金属是阀用黄铜合金或具有可比性能的化合物。

[0147] 为了本发明的目的,阀用黄铜合金是其氧化物层不允许电流在两个方向上流动同样好的金属:在阳极施加电压下,阀用黄铜合金的氧化物层阻挡电流的流动,而阴极施加电压导致了大电流,其破坏氧化物层。阀用黄铜合金包括 Be, Mg, Al, Ge, Si, Sn, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 和 W 和至少一种这种金属与其它元素的合金或化合物。阀用黄铜合金最好的已知代表是 Al, Ta 和 Nb。具有可比性能的化合物是具有金属导电性、可氧化的并且其氧化物层具有以上描述的性能的那些。例如, NbO 具有金属导电性但通常不认为是阀用黄铜合金。然而,氧化的 NbO 层显示了阀用黄铜合金氧化物层典型的性能,所以 NbO 和 NbO 与其它元素的合金或化合物是具有可比性能的这类化合物的其型例子。

[0148] 因此,术语“可氧化的金属”不但包括金属而且包括金属与其它元素的合金或化合物,只要它们具有金属导电性并且是可氧化的。

[0149] 因此根据本发明特别优选的方法是以下的方法,其特征在于阀用黄铜合金或具有可比性能的化合物是钽,铌,铝,钛,锆,铅,钒,至少一种这种金属和其它元素的合金或化合物, NbO 或 NbO 与其它元素的合金或化合物。

[0150] 在本发明的方法中,“可氧化的金属”优选形成具有大表面面积的阳极体,例如以多孔的烧结体或毛面铝箔的形式。

[0151] 然而,本发明的方法不但适合于生产电解质电容器而且同样适合于生产用于其它应用的导电层。

[0152] 根据本发明,层通过以下方法生产,该方法通过本发明的混合物的氧化聚合形成了导电层。

[0153] 因此本发明同样提供了生产导电层的方法,特征在于本发明的混合物,优选以溶液的形式涂覆到底材上并在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下,优选在 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下在该底材上化学聚合形成导电聚合物。

[0154] 本发明还提供了生产导电层的方法,特征在于制备导电聚合物的前体和根据本发明可获得的氧化剂顺序涂覆(如合适以溶液的形式)到底材上并在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下通过化学氧化在该底材上聚合形成相应的导电聚合物。

[0155] 为生产电解质电容器例示性的和优选的反应条件,摩尔比,重量百分比,溶剂,氧化剂,制备导电聚合物的前体和与为进行氧化聚合的这些相关描述的变化形式或特例对应于以上描述的那些。

[0156] 在平的底材的情况下,不但可以使用对于电容器指明的涂覆方法而且可以特别地使用通过旋涂的混合物或溶液的涂覆。

[0157] 象本发明的混合物,溶液也可以另外包含一种或多种粘合剂,交联剂和/或添加剂。对于本发明的混合物合适的粘合剂,交联剂和/或添加剂是以上提到的那些。

[0158] 正如在本发明的混合物的情况下,也可以向溶液中添加另外的抗衡离子。对于本发明的混合物合适的抗衡离子是以上提到的那些,在聚合物膜形成中聚阴离子能够导致改进的成膜特性并因此是优选的。

[0159] 正如在电解质电容器的情况下,为了除去过量的氧化剂和残余的盐根据本发明产生的导电层也可以在聚合后和如合适在干燥后用合适的溶剂洗涤。

[0160] 底材可以是,例如玻璃,挠性玻璃或塑料。

[0161] 特别合适的塑料是:聚碳酸酯,聚酯,例如 PET 和 PEN(分别是聚对苯二甲酸亚乙基酯和聚环烷酸亚乙基酯),共聚碳酸酯,聚砜,聚醚砜,聚酰亚胺,聚乙烯,聚丙烯或环状聚烯烃或环状烯烃共聚物(COC),氢化苯乙烯聚合物或氢化苯乙烯共聚物。

[0162] 合适的聚合物底材是例如膜,例如聚酯膜,来自 Sumitomo 的 PES 膜或来自 Bayer AG(Makrofol[®])的聚碳酸酯膜。

[0163] 根据本发明产生的导电层可以留在底材上或与其分离。

[0164] 聚噻吩层具有 1nm-100 μm,优选 10nm-10 μm,特别优选 50nm-1 μm 的厚度,这取决于应用。

[0165] 根据本发明产生的导电层极适合于用作抗静电涂层,作为透明加热,作为透明的或不透明的电极,在有机发光二极管中作为空穴-喷射层或空穴-导电层,在印刷电路板中用于生产平板通过孔或作为电解质电容器中的固体电解质。它们透明可是有利的。

[0166] 作为抗静电涂层,它们可以例如用在膜上,电子元件的包装上,用于聚合物膜的抗静电处理和用于涂覆 VDU。并且,它们可以用作电容器中的阴极材料,在例如显示器中作为透明电极,例如作为氧化锡铟电极的替代品,作为聚合物电子器件中的电导体。进一步可能的应用是在传感器,电池,太阳能电池,电致变窗口(灵活窗口)和显示器中和用于防腐蚀。

[0167] 本发明还提供了根据本发明或通过本发明的方法制备的氧化剂的应用和用于产生导电层和电解质电容器的本发明的混合物。

[0168] 以下的实施例不认为是限制。

[0169] 实施

[0170] 实施例 1:

[0171] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备

[0172] 使用测量体积的容器分别测量出两体积份对-甲苯磺酸铁(III)在乙醇中的 40%浓度溶液和一体积份弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62(Bayer AG)。使用简单的倾到测量固体阴离子交换剂(在以下的实施例中固体阴离子交换剂的体积份也用该方法测量)。随后测量体积的对-甲苯磺酸铁(III)的乙醇溶液和阴离子交换剂在密闭容器中通过摇荡器混合 24 小时。之后滤掉阴离子交换剂。

[0173] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0174] 1 重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩(BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH)和 20 重量份如

a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液伴随着搅拌混合,并且产生的混合物在大约 6°C 下贮存在冰箱中。每隔一定间隔,灯光通过根据本发明的混合物的稀溶液膜并且该膜可以可视检查固体颗粒。形成(Ansetzen)混合物的时间和第一个颗粒变得可见的时间之间的时间间隔定义为贮存期。

[0175] 发现贮存期是 24 小时。

[0176] 实施例 2:

[0177] 使用与实施例 1 类似的步骤向对-甲苯磺酸铁(III)在乙醇中的 40%浓度溶液中添加各种量的阴离子交换剂,并随后测定与 3,4-亚乙基二氧噻吩的混合物的贮存期。

[0178] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备

[0179] 为此目的,对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液以 9 : 1,3 : 1 和 2 : 1 的体积比与弱碱性,大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP62(Bayer AG) 在每一种情况下通过摇荡器混合 7 小时,并随后滤掉阴离子交换剂。

[0180] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0181] 制备一重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. StarckGmbH) 和 20 重量份如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物并且各个混合物在大约 6°C 下贮存在冰箱中。如实施例 1 描述测定贮存期。

[0182] c) 不是根据本发明的且未被离子交换剂处理的氧化剂和前体的时比混合物的制备,

[0183] 为了对比,制备一重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份未被离子交换剂处理的对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液的混合物,该混合物在大约 6°C 下贮存并同样用以上描述的方法检验 (参考)。

[0184] 获得以下的测量值:

体积比 氧化剂 :MP 62	9 : 1	3 : 1	2 : 1	参考
贮存期	2h	4h	24h	9min

[0185] 与未被离子交换剂处理的对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的混合物相比,根据本发明的混合物具有显著更长的贮存期。

[0186] 实施例 3 :

[0187] 为了测定由根据本发明的混合物产生的聚合物膜的电导率,通过旋涂由混合物产生膜并随后聚合。

[0188] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备

[0189] 为此目的,对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液以 2 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62(BayerAG) 使用与实施例 1 类似的步骤混合,并且使混合物能静止 64 小时。随后滤掉阴离子交换剂。

[0190] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物和导电涂层的制备

[0191] 制备一重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. StarckGmbH) 和 20 重量份如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物并且通过旋涂机 (Chemat Technology KW-4A) 以 2000rpm 将一部分该混合物在玻璃显微镜载片 (26mm*26mm*1mm) 上涂覆 5 秒。样本在 20°C 下干燥 60 分钟并随后在玻璃盘中用甲醇洗涤 15 分钟。之后样本在 50°C 下干燥 15 分钟并随后使用 Keithley 199Multimeter 通过四点测量法测定表面电阻。使用 Tencor Alpha Step 500 SurfaceProfiler 测定层厚度。由表面电阻和层厚度测定比电导。剩余的混合在大约 6°C 下贮存在冰箱中并如实施例 1 描述由其测定贮存期。

[0192] c) 不是根据本发明的且未被离子交换剂处理的氧化剂和前体的对比混合物的制备,

[0193] 为了对比,制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份未被离子交换剂处理的对-甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液的混合物,其在 6°C 下贮存并同样用以上描述的方法检验 (参考)。

[0194] 获得以下的测量值:

体积比 氧化剂:MP 62	2 : 1	参考
表面电阻	77 Ω / 方	145 Ω / 方
层厚度	230nm	305nm
比电导	565S/cm	226S/cm
贮存期	48h	18min

[0195] 与未被离子交换剂处理的氧化剂的混合物相比根据本发明的混合物具有显著更长的贮存期。同时,与在由参考混合物产生的样本的情况下相比,层的导电率显著更大并且表面电阻显著更低。

[0196] 实施例 4:

[0197] 与未被用离子交换剂处理的金属盐的混合物相比,用添加碱 (base) 测定根据本发明的混合物的贮存期。

[0198] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备

[0199] 为此目的,对-甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液以 2 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62 (BayerAG) 使用与实施例 1 类似的步骤混合,并且使混合物能静止 64 小时。随后滤掉阴离子交换剂。

[0200] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0201] 制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物。混合物在大约 6°C 下贮存在冰箱中并如实施例 1 描述由其测定贮存期。

[0202] c) 不是根据本发明的且未被离子交换剂处理的氧化剂和前体的对比混合物的制备,

[0203] 为了对比,制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份未被离子交换剂处理的对-甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液和 0.75 重量份的咪唑的混合物,其在大约 6°C 下贮存并同样用以上描述的方法检验 (参考)。

[0204] 获得以下的贮存期:

体积比 氧化剂:MP 62	2 : 1	参考
贮存期	48h	3h

[0205] 聚合物膜可以通过将混合物涂覆到玻璃板上和在 60°C 下干燥由以上的两种混合物产生。然而,在添加较大量的咪唑的参考混合物的情况下,聚合物膜甚至不能在 150°C 的温度下产生。

[0206] 与未被离子交换剂处理的氧化剂和添加了碱咪唑的混合物相比,根据本发明的混合物具有显著长的贮存期。

[0207] 实施例 5 :

[0208] 测定根据本发明包含两种以不同方法制备的根据本发明的氧化剂的混合物的贮存期。

[0209] a) 根据本发明的两种氧化剂的溶液的制备

[0210] 为此目的,对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液以 1 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62 (BayerAG) 使用与实施例 1 类似的步骤通过摇动器混合 7 小时,并且随后滤掉阴离子交换剂 (溶液 1)。

[0211] 类似地通过摇动器以 2 : 1 的体积比将对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62 (Bayer AG) 混合 7 小时制备第二溶液,并且随后滤掉阴离子交换剂 (溶液 2)。

[0212] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0213] 制备一重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH), 10 重量份的溶液 1 和 10 重量份的溶液 2 的混合物并且混合物在大约 6°C 下贮存在冰箱中。使用与实施例 1 描述的类似的方式测定贮存期。

[0214] 获得 96 小时的贮存期。

表面电阻	974 Ω / 方
层厚度	155nm
比电导	66S/cm
贮存期	96h

[0215] 如该实施例显示,也可以通过混合以不同方法制备的根据本发明的氧化剂调整贮存期。

[0216] 实施例 6 :

[0217] 测定在低温下贮存的根据本发明的混合物的贮存期。

[0218] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备

[0219] 为此目的,对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液以 2 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62 (BayerAG) 使用与实施例 1 类似的步骤通过摇动器混合 7 小时,并随后滤掉阴离子交换剂。

[0220] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0221] 制备一重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重

量份如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物, 并且混合物在大约 -15°C 下贮存在冰箱中。在该温度下混合物保持液态。如实施例 1 描述测定贮存期。

[0222] c) 不是根据本发明的且未被离子交换剂处理的氧化剂和前体的对比混合物的制备

[0223] 为了对比, 制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份未被离子交换剂处理的对-甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液的混合物, 其在 -15°C 下贮存并同样用以上描述的方法检验 (参考)。

[0224] 获得以下的测定值 (为了对比, 也显示了对于来自实施例 2 在 6°C 下贮存的相应贮存期):

氧化剂:MP 62 的体积比	2 : 1	参考
在 -15°C 下的贮存期	96h	2h
在 6°C 下的贮存期 (实施例 2)	24h	9min

[0225] 正如在不同温度下的贮存期的对比显示, 在根本发明的混合物的情况下和在参考的情况下通过冷却至低温可以显著增加贮存期。然而, 根本发明的混合物比包含未用离子交换剂处理的对-甲苯磺酸铁 (III) 的混合物具有远远更长的贮存期, 即使在低温下。

[0226] 实施例 7:

[0227] 测定根据本发明的混合物的贮存期, 该混合物包含使用不同离子交换剂制备的根据本发明的氧化剂。

[0228] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备

[0229] 为此目的, 对-甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液以 2 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62 (Bayer AG) 使用与实施例 1 类似的步骤混合, 并使混合物能够静止 24 小时。随后滤掉阴离子交换剂。通过用中等碱度的、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 64 (Bayer AG) 或强碱性的、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 600WS (Bayer AG) 处理对-甲苯磺酸铁 (III) 溶液类似地制备根据本发明的氧化剂。

[0230] b) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0231] 制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物, 并且在大约 6°C 下贮存在冰箱中。以与实施例 1 描述的类似的方式测定贮存期。

[0232] 使用类似的步骤, 制备用中等碱度的、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 64 (Bayer AG) 或强碱性的、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP600WS (Bayer AG) 通过相同处理如 a) 描述制备的溶液的混合物, 在 6°C 下贮存并同样类似地检验样品。

[0233] c) 不是根据本发明的且未被离子交换剂处理的氧化剂和前体的对比混合物的制备

[0234] 为了对比, 制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck

GmbH) 和 20 重量份未被离子交换剂处理的对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的丁醇溶液的混合物,在 6°C 下贮存并同样用以上描述的方法检验 (参考)。

[0235] 获得以下的测定值:

离子交换剂	MP 62	MP 64	MP 600WS	参考
贮存期	16h	16h	2h	18min

[0236] 实施例 8:

[0237] 制备具有低含水率和高贮存稳定性的根据本发明的氧化剂溶液。

[0238] a) 根据本发明的氧化剂的溶液的制备,该氧化剂具有低水含率为此目的,11 弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit® MP 62 (BayerAG) 与 21 无水乙醇混合并搅拌 6 小时。随后通过筛分离离子交换树脂并如描述再调节三次。

[0239] 随后对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液以 2 : 1 的体积比 (基于用乙醇处理前离子交换剂的体积) 与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit® MP 62 (Bayer AG) 使用与实施例 1 类似的步骤通过摇动器混合 7 小时,并随后滤掉阴离子交换剂。

[0240] b) 根据本发明的未用离子交换剂预先处理的氧化剂的溶液的制备

[0241] 对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 40 重量%浓度的乙醇溶液以 2 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit® MP 62 (Bayer AG) 使用与实施例 1 类似的步骤通过摇动器混合 7 小时,并随后滤掉阴离子交换剂。

[0242] 如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液具有基于溶液的总重量的 1.1 重量%的含水率,并且溶液在室温 (20°C) 下贮存 3 个月后不形成沉淀。

[0243] 如 b) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液具有基于溶液的总重量的 12.8 重量%的含水率并且溶液在室温下贮存一周后形成沉淀,而当溶液在大约 6°C 下在冰箱中贮存两个月后形成沉淀。

[0244] 实施例 9:

[0245] 测定根据本发明的混合物的贮存期,该混合物包含根据本发明具有低含水率的氧化剂。

[0246] a) 根据本发明的氧化剂和前体的混合物的制备

[0247] 制备一重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON® M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份如 8a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物。该混合物在 6 大约°C 下贮存在冰箱中并如实施例 1 描述测定其贮存期。

[0248] b) 根据本发明的氧化剂和前体添加水后的混合物的制备

[0249] 制备 1 重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON® M, H. C. Starck GmbH), 20 重量份如 8a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液和 2 份水的混合物。该混合物在大约 6°C 下贮存在冰箱中并如实施例 1 描述测定其贮存期。

[0250] 根据本发明来自 a) 的混合物具有 2.5 小时的贮存期,而根据本发明来自 b) 的混合物具有 30 小时的贮存期。

[0251] 实施例 10：

[0252] 使用根据发明的氧化剂的电容器的生产

[0253] 具有 50000 μ FV/g 比电容的钽粉压成片并烧结产生多孔的圆柱体,其具有 2.5mm 的直径和 1.9mm 的高度。片(阳极)在磷酸电解质中在 30V 下阳极化。

[0254] 对-甲苯磺酸铁(III)的 40 重量%浓度的乙醇溶液以 2 : 1 的体积比与弱碱性、大孔阴离子交换剂 Lewatit[®] MP 62(Bayer AG) 使用与实施例 1 类似的步骤通过摇荡器混合 7 小时,并随后滤掉阴离子交换剂。

[0255] 制备一重量份的 3,4-亚乙基二氧噻吩(BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份如 a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液的混合物。

[0256] 根据本发明的混合物用于浸渍阳极片。阳极片浸在该混合物中并随后在室温下干燥 15 分钟,在 50°C 下干燥 15 分钟和在 150°C 下干燥 15 分钟。热处理后,聚合片(Pellet)中的混合物。随后片在甲醇中洗涤 30 分钟。描述的浸渍和洗涤再进行两次。最后片用石墨层和银层涂覆。

[0257] 混合物陈化 24 小时后并且在此期间贮存在 6°C 下,使用根据本发明的相同混合物在新的片上进行相同的步骤。

[0258] 根据本发明的混合物陈化 72 小时后并且在此期间贮存在 6°C 下,过滤混合物并再一次在新片上进行该步骤。

[0259] 电容器具有以下的电学性能：

混合物	新的混合物	24h 陈化的混合物	72h 陈化的混合物
电容	67 μ F	67 μ F	65 μ F
等效串联电阻	63m Ω	57m Ω	61m Ω

[0260] 在 120Hz 下测定电容并在 100kHz 下通过 LCR 计(Agilent 4284A) 测量等效串联电阻。未发现在电学性能方面的显著差别。

[0261] 实施例 11：

[0262] 根据发明的和未根据本发明的混合物的活化能的测定

[0263] 以下描述了在包含作为前体的 3,4-亚乙基二氧噻吩和作为氧化剂的对-甲苯磺酸铁(III)的混合物中测定聚合活化能的方法。进行包含未处理的对-甲苯磺酸铁(III)的混合物和包含根据本发明已经用离子交换剂处理的对-甲苯磺酸铁(III)的混合物之间的对比。

[0264] 使用对-甲苯磺酸铁(III)的 3,4-亚乙基二氧噻吩聚合的动力学模型

[0265] 在反应混合物的溶液中通过 EDT, Fe(III) 和 Fe(II) 浓度进行 3,4-亚乙基二氧噻吩(EDT) 和对-甲苯磺酸铁(III) 的反应。因为产物聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)是不溶的并从溶液中沉淀,它的浓度不能直接监控。

[0266] 为了测定浓度对于时间的变化,制备(ansetzen)EDT 和对-甲苯磺酸铁(III)的醇溶液的活性混合物并且该混合物贮存在搅拌的、温控的密闭容器中。每隔一定时间间隔取样并由其测定 EDT, Fe(III) 和 Fe(II) 含量。通过 HPLC(高效液相色谱)测定 EDT 浓度。

光电测量铁 (II) 和铁 (III) 浓度。

[0267] 通过对 - 甲苯磺酸铁 (III) 形成导电聚 (3,4- 亚乙基二氧噻吩) 的氧化聚合的反应图解显示于图 1 中。

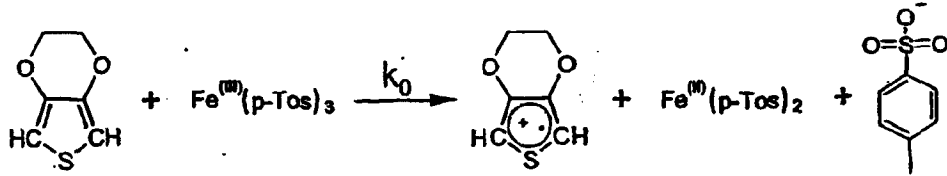
[0268] 图 1 :通过对 - 甲苯磺酸铁 (III) 形成导电聚 (3,4- 亚乙基二氧噻吩) 的氧化聚合的反应图解。

[0269] 该反应可以通过以下分步描述 :

[0270]  单体氧化

[0271] $r_0 = k_0 c_{EDT}^2 c_{Fe^{III}}^2 + k_{01} c_{H^+} c_{EDT} c_{Fe^{III}}$

[0272]

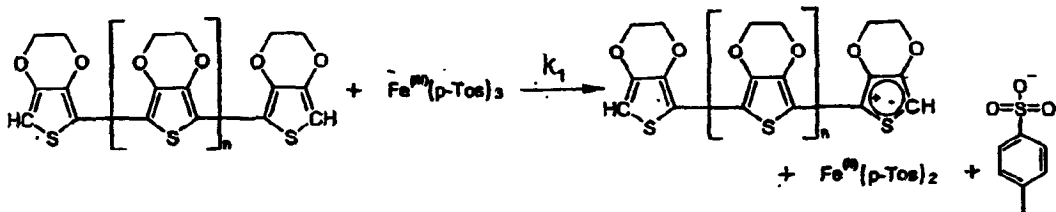


[0273] k_{01} 描述了通过在氧化中释放的酸引起的反应加速。


[0274]  端基氧化

[0275] $r_1 = k_1 c_{Polymer} c_{Fe^{III}} + k_{11} c_{H^+} c_{Polymer} c_{Fe^{III}}$

[0276]

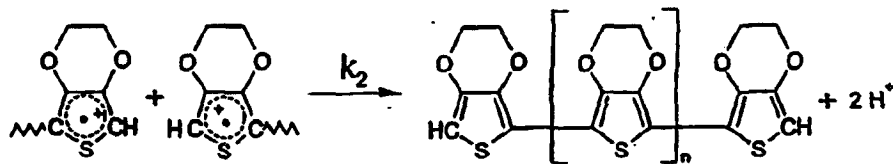


[0277] k_{11} 描述了通过在氧化中释放的酸引起的反应加速。

[0278]  通过自由基 (阳离子) 结合和去质子化的链增长

[0279] $r_2 = k_2 c_{自由基}$

[0280]

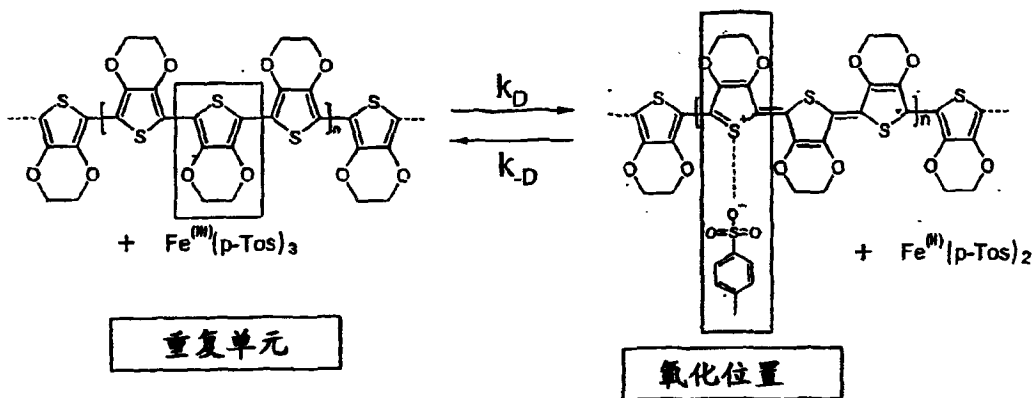


[0281]  聚合物氧化

[0282] $r_D = k_D c_{Fe^{III}}$ (c 重复单元 -c 氧化位置)

[0283] $r_{-D} = k_{-D} c_{Fe^{III}} c_{氧化位置}$

[0284]



[0285] 对于在 30℃ 下通过对 - 甲苯磺酸铁 (III) 形成氧化的聚 -3,4- 亚乙基二氧噻吩的氧化聚合, 试验测定的反应常数显示于下表中。

反应分步骤	反应常数	
单体氧化	k_0	$0.15 \text{ l}^3\text{mol}^{-3}\text{h}^{-1}$
	k_{01}	$0.026 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{h}^{-1}$
端基氧化	k_1	$3000 \text{ l}^1\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$
	k_{11}	$10^5 \text{ l}^4\text{mol}^{-2}\text{h}^{-1}$
自由基结合	k_2	$10^9 \text{ l}^1\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$
聚合氧化	k_D	$0.5 \text{ l}^1\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$
	k_D	$0.1 \text{ l}^1\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$

[0286] 决定速率的反应步骤是单体氧化 (k_0)。

[0287] 对于不同的起始浓度, EDT, Fe (III) 和 Fe (II) 浓度相对于时间的变化可以通过上表中的反应常数非常好地描述. 图 2 通过实施例显示了试验曲线和基于模型的模拟之间的对比。

[0288] 图 2 : 在 30℃ 下的 EDT (■ 正方形), Fe (III) (◆ 菱形) 和 Fe (II) (▲ 三角形) 浓度曲线的试验数据与基于模型 (连续线) 的模拟之间的对比。

[0289] 测定使用未处理的对 - 甲苯磺酸铁 (III) 的 3,4- 亚乙基二氧噻吩的聚合活化能

[0290] 为了测定活化能, 测定在各种温度 (10℃, 20℃, 30℃, 40℃, 50℃) 下浓度相对于时间的变化并且决定速率的反应常数 k_0 在每一种情况下适合于数据. 从阿累尼乌斯曲线图 (参见图 3), 活化能测定为 67kJ/mol 和频率因子测定为 $5.2 \times 10^{10} \text{ l}^3\text{mol}^{-3}\text{h}^{-1}$ 。

[0291] 图 3 : 速率常数 k_0 的阿累尼乌斯曲线图 (标志 ◆ : 试验数据, 线 : 模拟)。

[0292] 测定在根据本发明的混合物中 3,4- 亚乙基二氧噻吩聚合的活化能

[0293] 制备 6.3 重量份的 3,4- 亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON® M, H. C. Starck GmbH), 85.2 重量份如 8a) 描述制备的根据本发明的氧化剂的溶液和 8.5 重量份水的根据本发明的混合

物。

[0294] 通过根据本发明的氧化剂的聚合反应速率显著低于在使用未处理的氧化剂的对应反应中的聚合反应速率。与使用未处理的氧化剂的反应常数的模拟相比图 4 显示了在根据本发明的混合物中的 EDT 浓度曲线。

[0295] 图 4 :对于在 20℃下根据本发明的混合物中的 EDT 聚合试验测定的单体浓度曲线 (标志 ◆) 与使用模拟常数 (连续线) 对比,该常数由使用未处理的氧化剂的模型发展而来。

[0296] 为了使本模型适合于试验数据,对于氧化步骤的动力学参数 k_0 , k_{01} , k_1 , k_{11} 与相同的因子成比例。以这种方式,考虑氧化步骤的低反应速率。所有其它的参数未改变。图 5 显示试验浓度曲线可以以这种方式非常好地通过模型描述。

[0297] 图 5 :EDT, Fe(III) 和 Fe(II) (标志) 在 20℃下的试验浓度曲线和相关模拟 (线)。

[0298] 为了测定活化能,在各种温度 (20℃, 30℃, 45℃) 下测定浓度曲线并且决定速率的反应常数 k_0 在每一种情况下是适合的。阿累尼乌斯曲线图显示于图 6 中。其指明活化能为 100kJ/mol。频率因子为 $2.4 \times 10^{14} \text{ l}^1 \text{ mol}^{-3} \text{ h}^{-1}$ 。

[0299] 图 6 :对于单体氧化的速率常数 K_0 的阿累尼乌斯评估 (标志 :试验值, 线 :模拟)。

[0300] 由于较高的活化能,根据本发明的混合物中的聚合显著低于包含未处理的氧化剂的混合物中的聚合。

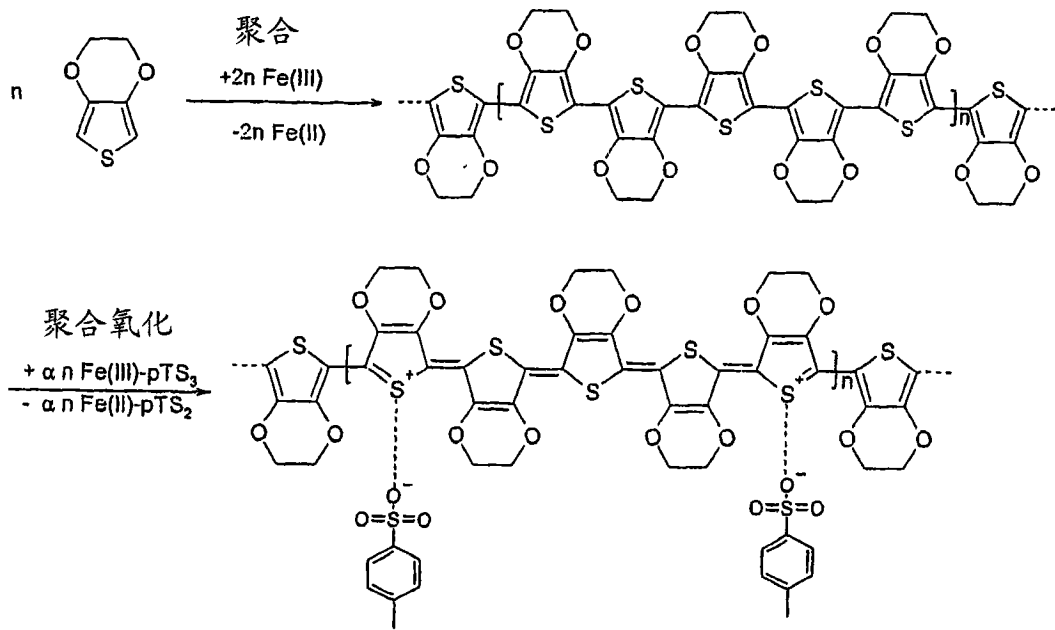


图 1

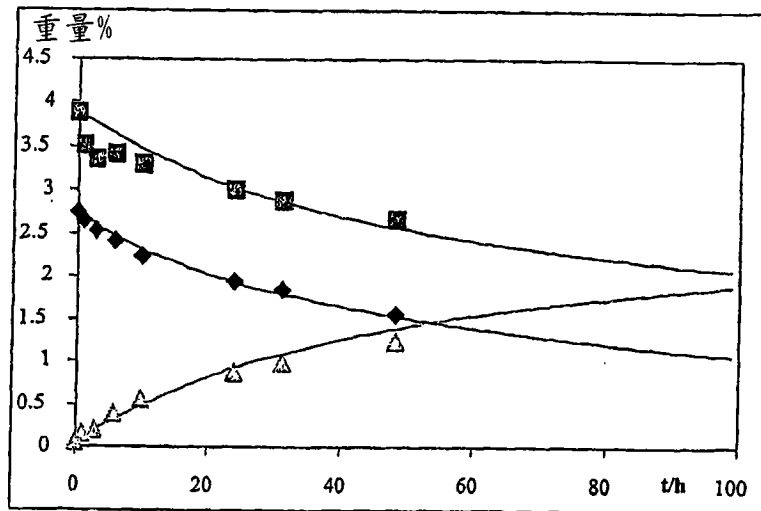


图 2

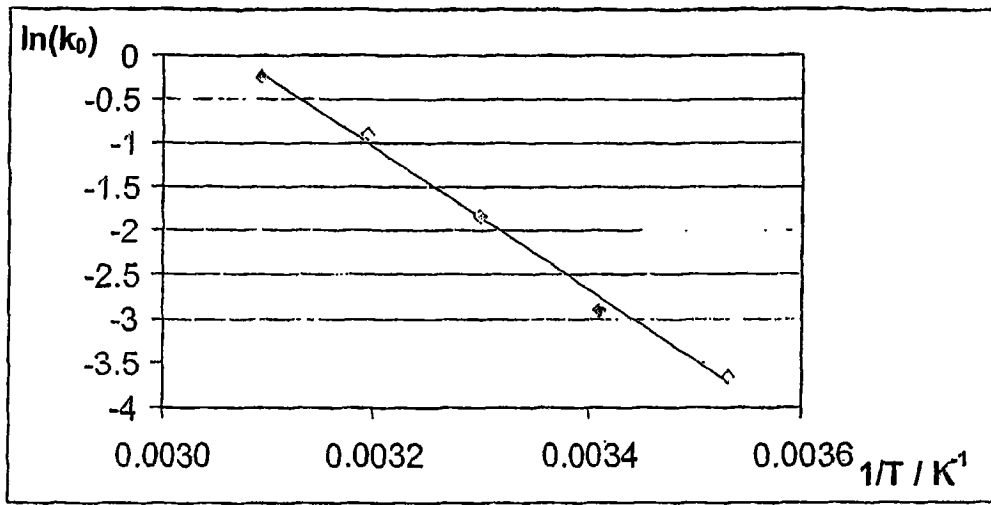


图 3

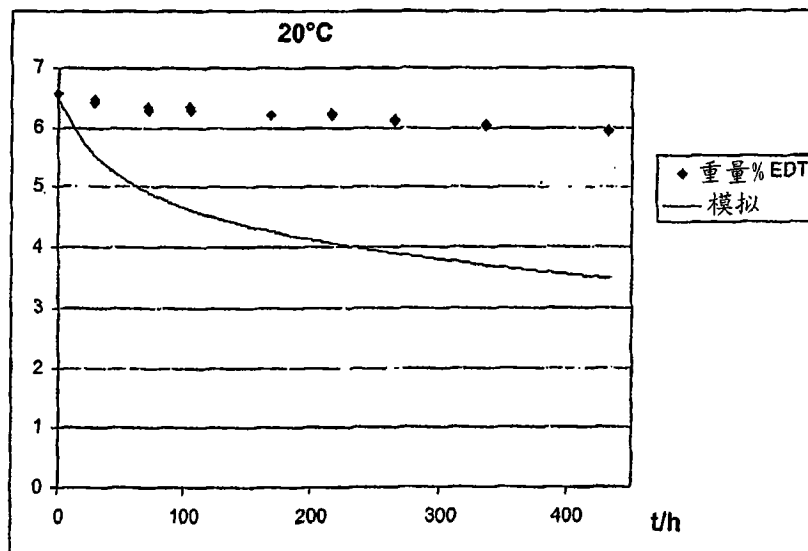


图 4

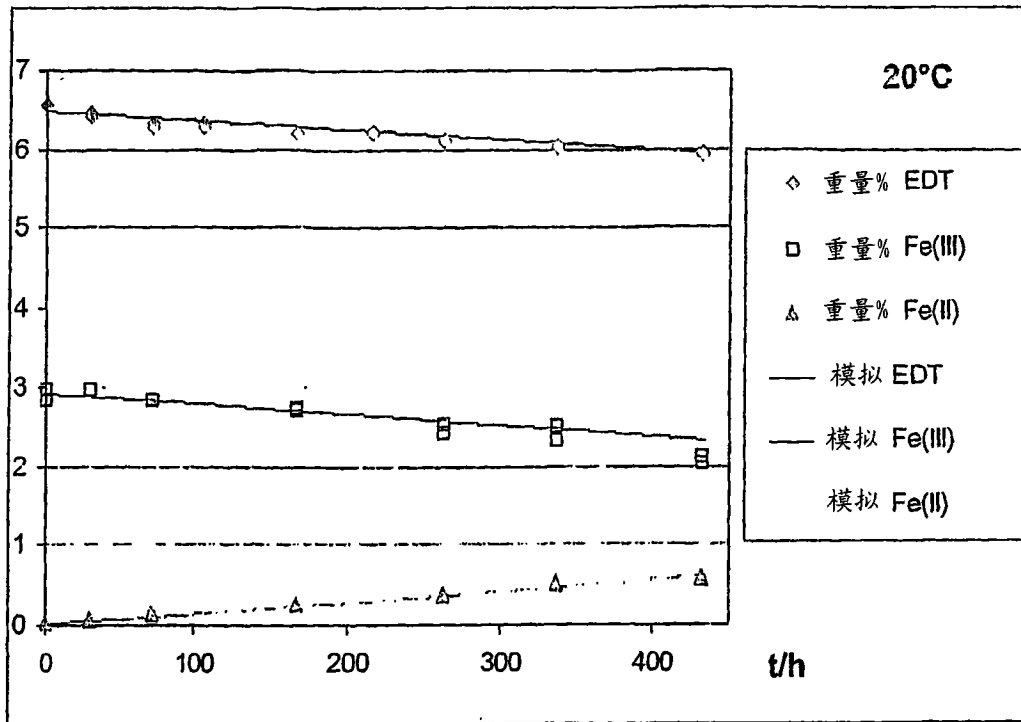


图 5

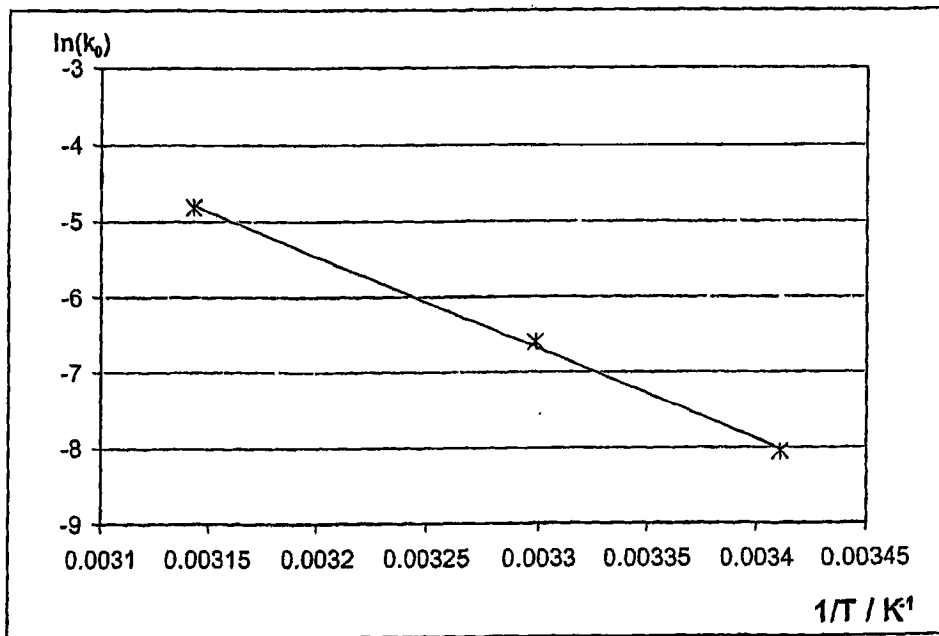


图 6