

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2007 (02.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/085371 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 61/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/000399

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2007 (18.01.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102006002797.3 20. Januar 2006 (20.01.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **H.C. STARCK GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Im
Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REUTER, Knud**
[DE/DE]; Thorn-Prikker-Str. 9, 47800 Krefeld (DE).
KIRCHMEYER, Stephan [DE/DE]; Ernst-Lud-
wig-Kirchner-Str. 45, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **H.C. STARCK GMBH & CO.**
KG; CLAUSWITZ, Kai-Uwe, Im Schleeke 78-91, 38642
Goslar (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYTHIOPHENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTHIOPHENEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel process for preparing polythiophenes, especially conductive polythiophenes, and to the use of hypervalent iodine compounds as an oxidizing agent in the oxidative polymerization of thiophenes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, insbesondere leitfähigen Polythiophenen sowie die Verwendung hypervalenter Iodverbindungen als Oxidationsmittel bei der oxidativen Polymerisation von Thiophenen.



WO 2007/085371 A1

Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, insbesondere leitfähigen Polythiophenen sowie die Verwendung hypervalenter Iodverbindungen als Oxidationsmittel bei der oxidativen Polymerisation von Thiophenen.

- 5 Die Verbindungsklasse der π -konjugierten Polymeren war in den letzten Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Sie werden auch als leitfähige Polymere oder als synthetische Metalle bezeichnet.

10 Leitfähige Polymere gewinnen zunehmend an wirtschaftlicher Bedeutung, da Polymere gegenüber Metallen Vorteile bezüglich der Verarbeitbarkeit, des Gewichts und der gezielten Einstellung von Eigenschaften durch chemische Modifikation haben. Beispiele für bekannte π -konjugierte Polymere sind Polypyrrole, Polythiophene, Polyaniline, Polyacetylene, Polyphenylene und Poly(p-phenylen-vinylene). Schichten aus leitfähigen Polymeren werden technisch vielfältig eingesetzt.

15 Die Herstellung leitfähiger Polymere erfolgt chemisch oder elektrochemisch oxidativ aus Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere wie z. B. gegebenenfalls substituierten Thiophenen, Pyrrolen und Anilinen und deren jeweiligen gegebenenfalls oligomeren Derivaten. Insbesondere die chemisch oxidative Polymerisation ist weit verbreitet, da sie technisch einfach in einem flüssigen Medium bzw. auf vielfältigen Substraten zu realisieren ist.

20 Ein besonders wichtiges und technisch genutztes Polythiophen ist das Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen), das in seiner oxidierten Form sehr hohe Leitfähigkeiten aufweist und beispielsweise in der EP 339 340 A2 beschrieben ist. Eine Übersicht über zahlreiche Poly(alkylen-3,4-dioxythiophen)-Derivate, insbesondere Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen)-Derivate, deren Monomer-bausteine, Synthesen und Anwendungen geben L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12, (2000) S. 481 – 494.

25 Technisch gebräuchliche bzw. in der Literatur und Patentliteratur genannte Oxidationsmittel zur Herstellung von Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen), (PEDT oder PEDOT, im folgenden PEDT genannt) aus Ethylen-3,4-dioxythiophen (EDT oder EDOT, im folgenden EDT genannt) stammen z. B. aus den Klassen der peroxidischen Verbindungen oder der Übergangsmetallsalze.

30 Als Oxidationsmittel geeignete peroxidische Verbindungen des Standes der Technik sind zum Beispiel Wasserstoffperoxid, Natriumperborat, Persulfate (Peroxodisulfate) der Alkalimetalle, wie Natrium- oder Kaliumpersulfat, oder Ammoniumpersulfat. In chemisch verwandter Weise erfolgt die Oxidation mit Luft bzw. Sauerstoff.

Solche Oxidationsmittel eignen sich besonders zur Herstellung von Polythiophen-Dispersionen, speziell Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen)-Dispersionen, wie sie in EP-A 440 957 beschrieben werden. Solche wässrige Dispersionen enthalten bevorzugt polymere Sulfonsäuren als Polyanionen, die die Rolle der Gegenionen für die Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen)-Kationen übernehmen.

- 5 Nachteilig an diesen im Wesentlichen peroxidischen Oxidationsmitteln ist die Beschränkung auf wässrige Systeme und eine Neigung zur Oxidation der Schwefelatome des Thiophenrings, die unter Umständen zu einer Begrenzung der erreichbaren elektrischen Leitfähigkeit oder zur Bildung von Nebenprodukten führen kann. Auch eignen sie sich nicht zur Herstellung leitfähiger Polymere aus weitere Schwefelatome enthaltenden Thiophenen, wie zum Beispiel dem Ethylen-3,4-
10 oxythiathiophen, da das S-Atom des 6-Rings unter Bildung einer Sulfongruppe oxidiert wird und das gebildete Thiophen-Produkt nicht mehr oxidativ polymerisiert werden kann. Außerdem ist eine reproduzierbare Reaktionsführung mit peroxidischen Oxidationsmitteln üblicherweise nur möglich, wenn geeignete Katalysatoren in Form von Übergangsmetallsalzen, wie Eisen-II- oder Eisen-III-sulfat, zugesetzt werden. Die im Produkt von diesen Übergangsmetallionen verbleibenden Reste
15 müssen in der Regel zur Erzielung optimaler Eigenschaften der leitfähigen Polythiophene, z. B. mittels Ionenaustauschern, entfernt werden.

- Als Oxidationsmittel geeignete Übergangsmetallsalze des Standes der Technik sind z. B. Eisen-III-salze wie FeCl_3 , Eisen-III-perchlorat, Eisen-III-sulfat, Eisen-III-tosylat oder andere Fe-III-Sulfonate, wie z. B. Eisen-III-Camphersulfonat, Cer-IV-Salze, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, oder Kupfer-II-salze wie Kupfer-II-tetrafluoroborat.
20

- Nachteilig an Oxidationsmitteln auf Basis solcher Übergangsmetallsalze ist die Bildung von Salzen dieser Metalle in niedrigeren Oxidationsstufen (z. B. Fe-II-Salze, Mn-IV-Verbindungen, Cu-I-Salze) als zwangsläufig entstehende Nebenprodukte. Bei einer technischen Verwendung von leitfähigen Schichten, die auf Basis z. B. von EDT und Fe-III-Salzen z. B. für den Einsatz in Kondensatoren hergestellt werden, können diese Salze bzw. die in der leitfähigen Schicht verbleibenden Übergangsmetallionen in niedrigeren Oxidationsstufen stören und müssen in der Regel möglichst vollständig ausgewaschen werden. Hierzu sind oft mehrere Waschvorgänge erforderlich. Andernfalls kann die Kristallisation der Salze im Laufe der Zeit zu einem erhöhten Serienwiderstand durch auftretende Kontaktwiderstände führen. Zudem können die Kristalle bei mechanischer Beanspruchung des Kondensators das Dielektrikum oder die äußeren Kontaktschichten beschädigen, so dass
25 der Reststrom ansteigt.
30

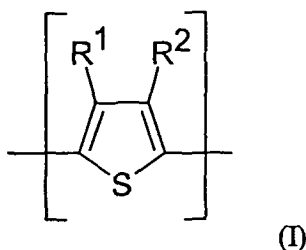
Es besteht somit Bedarf an Oxidationsmitteln zur Herstellung von Polythiophenen mittels chemischer oxidativer Polymerisation, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, geeignete Oxidationsmittel für die oxidative Polymerisation von Thiophenen aufzufinden und ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen mittels chemisch oxidativer Polymerisation aufzufinden, wobei kein nachträgliches vollständiges Entfernen von Übergangsmetallionen erforderlich ist.

5 Diese Aufgabe wurde überraschend durch den Einsatz von hypervalenten Iodverbindungen als Oxidationsmittel für Herstellung von Polythiophenen mittels oxidativer Polymerisation gefunden. Bei Verwendung der hypervalenten Iodverbindungen ist kein zusätzlicher übergangsmetallionenhaltiger Katalysator erforderlich und eine vollständige und aufwändige Entfernung von Übergangsmetallionen entfällt somit.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen durch oxidative Polymerisation von Thiophenen oder Thiophenderivaten, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel wenigstens eine hypervalente Iodverbindung eingesetzt wird.

Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polythiophene enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (I),



15 worin

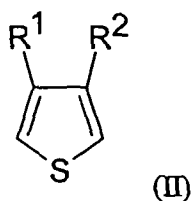
R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils für H, einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkoxyrest, oder

20 R^1 und R^2 zusammen für einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Alkylrest, worin ein oder mehrere C-Atom(e) durch ein oder mehrere gleiche oder unterschiedliche Heteroatome ausgewählt aus O oder S ersetzt sein können, bevorzugt einen C_1 - C_8 -Dioxyalkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Oxythiaalkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Dithiaalkylrest, oder für einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Alkylidenrest, worin gegebenenfalls wenigstens ein C-Atom durch ein Heteroatom ausgewählt aus O oder S ersetzt sein ist, stehen,

25

durch oxidative Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel (II),

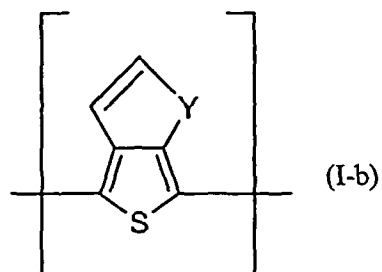
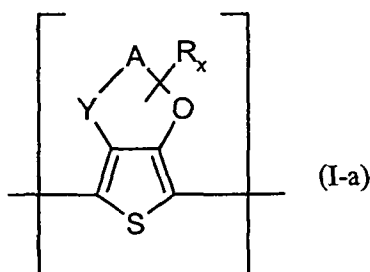
- 4 -



worin R^1 und R^2 die für die allgemeine Formel (I) genannte Bedeutung haben,

hergestellt.

5 Besonders bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polythiophene enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (I-a) und/oder (I-b)



worin

A für einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_5 -Alkylrest, bevorzugt für einen gegebenenfalls substituierten C_2 - C_3 -Alkylrest steht,

10 Y für O oder S steht,

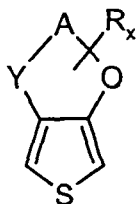
R für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_5 - C_{12} -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_7 - C_{18} -Aralkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Hydroxyalkylrest oder einen Hydroxylrest steht,

15 x für eine ganze Zahl von 0 bis 8, bevorzugt für 0 oder 1 steht und

für den Fall, dass mehrere Reste R an A gebunden sind, diese gleich oder unterschiedlich sein können,

durch oxidative Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel (II-a) und/oder (II-b),

- 5 -



(II-a)

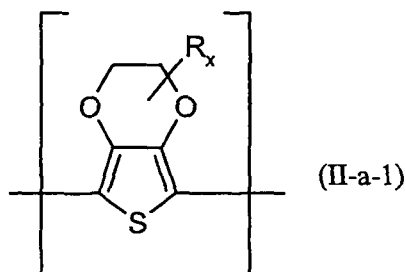


(II-b)

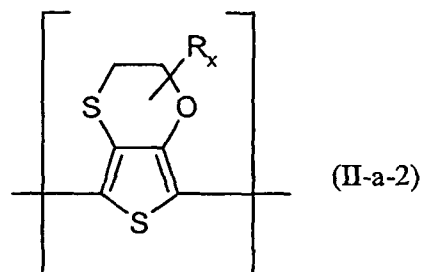
worin A, Y, R und x die für die allgemeinen Formeln (II-a) und (II-b) genannte Bedeutung haben, hergestellt.

- 5 Die allgemeinen Formeln (I-a) und (II-a) sind so zu verstehen, dass x Substituenten R an den Alkylenrest A gebunden sein können.

Bevorzugt sind Polythiophene enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (II-a) solche enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (II-a-1) und/oder (II-a-2),



(II-a-1)

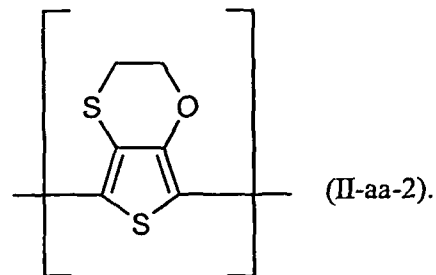
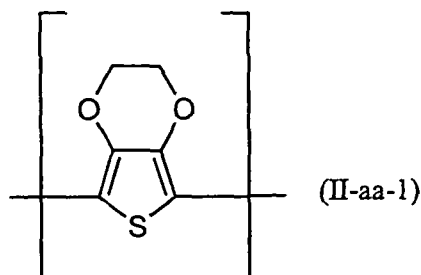


(II-a-2)

- 10 worin

R und x die oben genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind dies solche Polythiophene enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (II-aa-1) und/oder (II-aa-2)



In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist das Polythiophen mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (II-a) und/oder (II-b) Poly(3,4-ethylendioxythiophen), Poly(3,4-ethylenoxythiathiophen) oder Poly(thieno[3,4-b]thiophen, d.h. ein Homopolythiophen aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II-aa-1), (II-aa-2) oder (II-b).

In weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen ist das Polythiophen mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (II-a) und/oder (II-b) ein Copolymer aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II-aa-1) und (II-aa-2), (II-aa-1) und (II-b), (II-aa-2) und (II-b) oder (II-aa-1), (II-aa-2) und (II-b), wobei Copolymere aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II-aa-1) und (II-aa-2) sowie (II-aa-1) und (II-b) bevorzugt sind.

Die Polythiophene können neutral oder kationisch sein. In bevorzugten Ausführungsformen sind sie kationisch, wobei sich „kationisch“ nur auf die Ladungen bezieht, die auf der Polythiophenhauptkette sitzen. Je nach Substituent an den Resten R können die Polythiophene positive und negative Ladungen in der Struktureinheit tragen, wobei sich die positiven Ladungen auf der Polythiophenhauptkette und die negativen Ladungen gegebenenfalls an den durch Sulfonat- oder Carboxylatgruppen substituierten Resten R befinden. Dabei können die positiven Ladungen der Polythiophenhauptkette zum Teil oder vollständig durch die gegebenenfalls vorhandenen anionischen Gruppen an den Resten R abgesättigt werden. Insgesamt betrachtet können die Polythiophene in diesen Fällen kationisch, neutral oder sogar anionisch sein. Dennoch werden sie im Rahmen der Erfindung alle als kationische Polythiophene betrachtet, da die positiven Ladungen auf der Polythiophenhauptkette maßgeblich sind. Die positiven Ladungen sind in den Formeln nicht dargestellt, da ihre genaue Zahl und Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Die Anzahl der positiven Ladungen beträgt jedoch mindestens 1 und höchstens n, wobei n die Gesamtanzahl aller wiederkehrenden Einheiten (gleicher oder unterschiedlicher) innerhalb des Polythiophens ist.

Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren leitfähige Polythiophene mit einer spezifischen Leitfähigkeit von mehr als 10^{-3} Scm^{-1} , besonders bevorzugt von 10^{-2} Scm^{-1} hergestellt.

- 7 -

Zur Kompensation der positiven Ladung, soweit dies nicht bereits durch die gegebenenfalls Sulfonat- oder Carboxylat-substituierten und somit negativ geladenen Reste R erfolgt, benötigen die kationischen Polythiophene Anionen als Gegenionen.

5 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart wenigstens eines Gegenions durchgeführt.

Als Gegenionen kommen monomere oder polymere Anionen, letztere im Folgenden auch als Polyanionen bezeichnet, in Frage.

10 Bevorzugte polymere Anionen sind beispielsweise Anionen polymerer Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren oder Polymaleinsäuren, oder polymerer Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein. Dies können beispielsweise auch SO_3M^+ - oder COOM^+ -Gruppen enthaltende teilfluorierte oder perfluorierte Polymere sein, wobei M^+ beispielsweise für $^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ oder NH_4^+ , bevorzugt für H^+ , Na^+ oder K^+ steht. Bei einem solchen

15 SO_3M^+ - oder COOM^+ -Gruppen enthaltenden teilfluorierten oder perfluorierten Polymer kann es sich beispielsweise um Nafion[®] handeln, welches z.B. kommerziell im Handel erhältlich ist. Auch Mischungen aus einem oder mehreren dieser polymeren Anionen kommen in Frage.

Besonders bevorzugt als polymeres Anion ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure (PSS) als Gegenion.

20 Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

25 Als monomere Anionen dienen beispielsweise solche von C_1 - C_{20} -Alkansulfonsäuren, wie der Methan-, Ethan-, Propan-, Butan- oder höheren Sulfonsäuren, wie der Dodecansulfonsäure, von aliphatischen Perfluorsulfonsäuren, wie der Trifluormethansulfonsäure, der Perfluorbutansulfonsäure oder der Perfluoroctansulfonsäure, von aliphatischen C_1 - C_{20} -Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbonsäure, von aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure oder

30 der Perfluoroctansäure, und von aromatischen, gegebenenfalls durch C_1 - C_{20} -Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, o-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Dinonylnaphthalinsulfonsäure oder Dinonylnaphthalindisulfonsäure, und

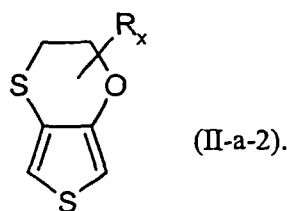
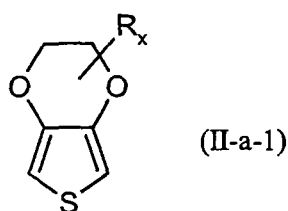
von Cycloalkansulfonsäuren wie Camphersulfonsäure oder Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Perchlorate, Hexafluoroantimonate, Hexafluoroarsenate oder Hexachloroantimonate.

Besonders bevorzugt sind die Anionen der p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Camphersulfonsäure.

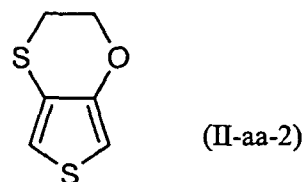
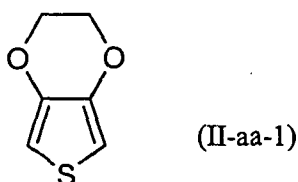
- 5 Es können auch Anionen des verwendeten Oxidationsmittels oder aus diesem nach der Reduktion gebildete Anionen als Gegenionen dienen, so dass eine Zugabe zusätzlicher Gegenionen nicht zwingend erforderlich ist.

Kationische Polythiophene, die zur Ladungskompensation Anionen als Gegenionen enthalten, werden in der Fachwelt auch oft als Polythiophen/(Poly-)Anion-Komplexe bezeichnet.

- 10 Bevorzugte Thiophene der allgemeinen Formel (II-a) sind solche der allgemeinen Formel (II-a-1) und/oder (II-a-2)



Besonders bevorzugt werden als Thiophene der allgemeinen Formel (II-a) solche der allgemeinen Formel (II-aa-1) und/oder (II-aa-2)



15

eingesetzt.

Unter Derivaten der vorangehend aufgeführten Thiophene werden im Sinne der Erfindung beispielsweise Dimere oder Trimere dieser Thiophene verstanden. Es sind auch höhermolekulare Derivate, d.h. Tetramere, Pentamere etc. der monomeren Vorstufen als Derivate möglich. Die Derivate können sowohl aus gleichen wie unterschiedlichen Monomereinheiten aufgebaut sein und in reiner Form sowie im Gemisch untereinander und/oder mit den vorangehend genannten Thiophenen eingesetzt werden. Auch oxidierte oder reduzierte Formen dieser Thiophene und Thiophenderivate sind im Sinne der Erfindung von dem Begriff Thiophene und Thiophenderivate umfasst, sofern bei

20

ihrer Polymerisation die gleichen leitfähigen Polymeren entstehen wie bei den vorangehend aufgeführten Thiophenen und Thiophenderivaten.

Verfahren zur Herstellung der Thiophene sowie deren Derivaten sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater.
5 12 (2000) 481 – 494 und darin zitierter Literatur beschrieben.

Die Thiophene können gegebenenfalls in Form von Lösungen eingesetzt werden. Als geeignete Lösungsmittel seien vor allem folgende unter den Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel genannt: aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol und Butanol; aliphatische Ketone wie Aceton und Methylethylketon; aliphatische Carbonsäureester wie Essigsäureethylester und Essigsäurebutylester; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan und Cyclohexan; Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Dichlorethan; aliphatische Nitrile wie Acetonitril, aliphatische Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; aliphatische Carbonsäureamide wie Methylacetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid; aliphatische und araliphatische Ether wie Diethylether
10 und Anisol. Weiterhin kann auch Wasser oder ein Gemisch aus Wasser mit den vorgenannten organischen Lösungsmitteln als Lösungsmittel verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole und Wasser sowie Mischungen enthaltend Alkohole oder Wasser bzw. Mischungen aus Alkoholen und Wasser.

Thiophene, die unter den Oxidationsbedingungen flüssig sind, können auch in Abwesenheit von
20 Lösungsmitteln polymerisiert werden.

C₁-C₅-Alkylreste A sind im Rahmen der Erfindung: Methylen, Ethylen, n-Propylen, n-Butylen oder n-Pentylen, C₁-C₈-Alkylreste darüber hinaus n-Hexylen, n-Heptylen und n-Oktylen. C₁-C₈-Alkylidenreste sind im Rahmen der Erfindung vorangehend aufgeführte C₁-C₈-Alkylreste enthaltend wenigstens eine Doppelbindung. C₁-C₈-Dioxyalkylreste, C₁-C₈-Oxythiaalkylreste und C₁-C₈-Dithiaalkylreste stehen im Rahmen der Erfindung für die den vorangehend aufgeführten C₁-C₈-Alkylreste entsprechenden C₁-C₈-Dioxyalkylreste, C₁-C₈-Oxythiaalkylreste und C₁-C₈-Dithiaalkylreste. C₁-C₁₈-Alkyl steht im Rahmen der Erfindung für lineare oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylreste wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl für C₅-C₁₂-Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl, C₅-C₁₄-Aryl für C₆-C₁₄-Arylreste wie Phenyl oder Naphthyl, und C₇-C₁₈-Aralkyl für C₇-C₁₈-Aralkylreste wie beispielsweise Benzyl, o-, m-, p-Tolyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-Xylyl oder Mesityl. C₁-C₁₈-Alkoxyreste stehen im Rahmen der Erfindung für die den vorangehend
35

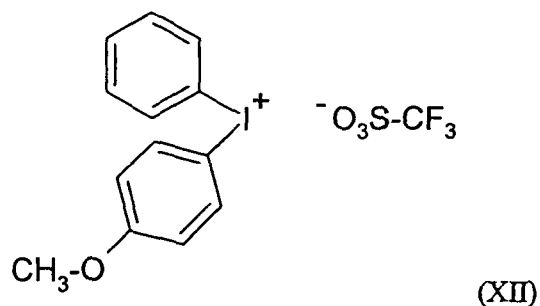
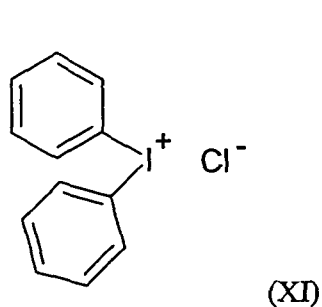
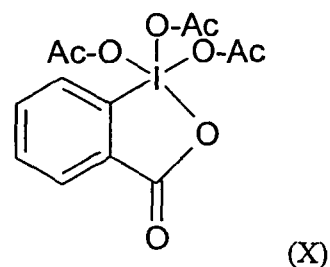
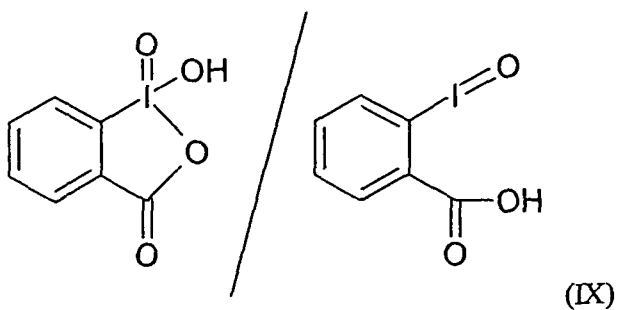
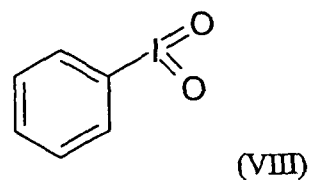
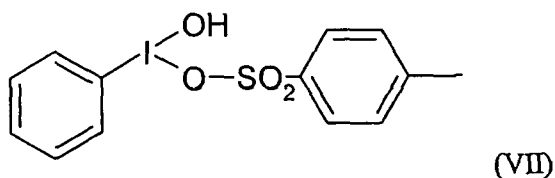
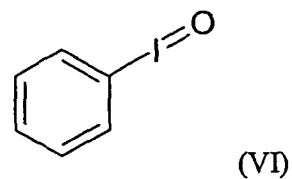
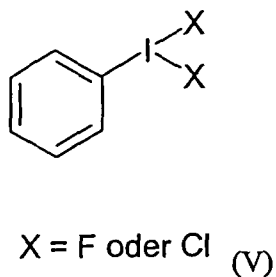
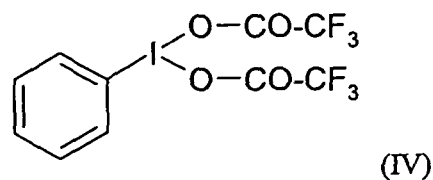
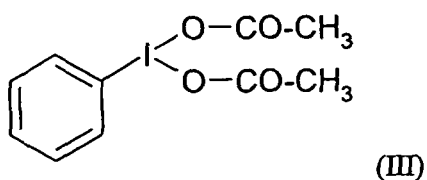
aufgeführten C₁-C₁₈-Alkylresten entsprechenden Alkoxyreste. Die vorangehende Aufzählung dient der beispielhaften Erläuterung der Erfindung und ist nicht als abschließend zu betrachten.

Als gegebenenfalls weitere Substituenten der vorangehenden Reste kommen zahlreiche organische Gruppen in Frage, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Halogen-, Ether-, Thioether-, Disulfid-, Sulfoxid-, Sulfon-, Sulfonat-, Amino-, Aldehyd-, Keto-, Carbonsäureester-, Carbonsäure-, Carbonat-, Carboxylat-, Cyano-, Alkylsilan- und Alkoxysilangruppen sowie Carboxylamidgruppen.

Unter hypervalenten Iodverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind organische Iodverbindungen zu verstehen, in denen das Iodatom mehr als einfach koordiniert, d.h. wenigstens zweifach koordiniert ist, und nicht in der formalen Oxidationsstufe -1 oder 0 vorliegt. Solche Iodverbindungen werden z. B. in „Hypervalent Iodine In Organic Synthesis“ von A. Vavoglis (Academic Press, San Diego/London 1997) beschrieben. Weiterhin sind unter hypervalenten Iodverbindungen im Sinne der Erfindung anorganische Iodverbindungen zu verstehen, in denen das Iodatom mehr als einfach koordiniert, d.h. wenigstens zweifach koordiniert ist, und nicht in der formalen Oxidationsstufe -1 oder 0 vorliegt. Bevorzugte anorganische hypervalente Iodverbindungen sind solche, in denen das Iodatom in der formalen Oxidationsstufe +1, +3, +5 oder +7 vorliegt. Solche hypervalenten anorganischen Iodverbindungen sind beispielsweise Iodsäure und ihre Salze, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalisalze wie Natrium- und Kaliumiodat (Oxidationsstufe + 5), Periodsäure und ihre Salze, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalisalze wie Natrium-periodat (Oxidationsstufe + 7), oder die formal von diesen Sauerstoffsäuren des Iods abgeleiteten Anhydride, wie z. B. das Iodpentoxid (I₂O₅). Besonders bevorzugte anorganische hypervalente Iodverbindungen sind solche, in denen das Iodatom in der formalen Oxidationsstufe +5 vorliegt.

Bevorzugte organische hypervalente Iodverbindungen sind z. B. Aryliod-(III)-Verbindungen, wie beispielsweise Bis(acyloxy)iod-aromaten wie Diacetoxy-iodbenzol (III) oder Bis(trifluoracetoxy)-iodbenzol (IV), Difluor- und Dichlor-iodbenzol (V), Iodosylbenzol (VI), Hydroxy(tosyloxy)iodbenzol („Koser's Reagens“, (VII)), ferner Iodylbenzol (VIII), 1-Oxido-1-1-hydroxybenzoiodoxol-3(1H)-on („o-Iodyl-benzoesäure“, (IX)), 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benzoiodoxol-3(1H)-on („Dess-Martin-Reagens“ oder „Dess-Martin-Periodinan“, (X)), weiterhin Aryl-iodoniumsalze, wie z. B. aus der Gruppe der Diaryliodoniumsalze Diphenyliodoniumchlorid (XI) oder Phenyl-4-methoxyphenyl-iodoniumtriflat (XII), gemischte Alkyl-aryl-iodoniumsalze, die gegebenenfalls teil- oder perfluoriert sein können, sowie weitere Iod-(III)-Salze organischer Säuren, beispielsweise Iod-(III)-Salze von gegebenenfalls teil- oder perfluorierten C₁-C₁₈-Alkylsulfon- oder C₁-C₁₈-Alkylcarbonsäuren wie Iod-tris(trifluoracetat) oder Iod-tris(trifluormethansulfonat). Die Verbindungen der Formeln (III) bis (XII) sind im Folgenden beispielhaft gezeigt:

- 11 -



Besonders bevorzugte hypervalente Iodverbindungen sind Natriumiodat, Kaliumiodat, Natriumperiodat, Di(acetoxy)iodbenzol, Bis(trifluor-acetoxy)iodbenzol und Koser's Reagens (Hydroxy(tosyloxy)iodbenzol).

Die oxidative Polymerisation der Thiophene der Formel (II) wird je nach verwendetem Oxidationsmittel und gewünschter Polymerisationszeit im Allgemeinen bei Temperaturen von -10 bis + 250°C, bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 0

bis 100°C vorgenommen. Die Polymerisationszeit kann je nach Ansatzgröße, Polymerisationstemperatur und Oxidationsmittel von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen betragen. Im Allgemeinen liegt die Polymerisationszeit zwischen 30 Minuten und 150 Stunden.

Die oxidative Polymerisation der Thiophene der Formel (II) erfordert theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel (siehe z.B. J. Polym. Sc. Part A, Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988). Es ist jedoch auch möglich, Oxidationsmittel in einer geringeren Menge als der theoretisch erforderlichen einzusetzen. Bevorzugt werden Thiophene und Oxidationsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 20 eingesetzt. In bevorzugten Ausführungsformen wird das Oxidationsmittel jedoch in einem gewissen Überschuss, z.B. einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen angewendet. Besonders bevorzugt werden somit mehr als 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel je Mol Thiophen verwendet.

Es ist ausgesprochen überraschend, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden hypervalenten Iodverbindungen sich zur oxidativen Polymerisation von Thiophenen eignen. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Schwefelverbindungen mit Natriumperiodat zu Sulfoxiden oxidiert werden (N. J. Leonard, C. R. Johnson, J. Org. Chem. 27 (1962), S. 282; K.-T. Liu, Y.-C. Tong, J. Org. Chem. 43 (1978), S. 2717). Auch durch organische hypervalente Iodverbindungen werden Sulfide zu Sulfoxiden und Sulfonen oxidiert (siehe z. B. R.-Y. Yang, L.-X. Dai, Synth. Commun. 24 (1994), S. 2229 und die Bemerkung „Sulphides are oxidized readily by most hypervalent iodine reagents“ in „Hypervalent Iodine In Organic Synthesis“ von A. Varvoglis, Academic Press, San Diego/London, 1997, S. 94). Außerdem ist bekannt, dass hypervalente Iodverbindungen häufig geeignet sind, Alkohole zu Carbonylverbindungen zu oxidieren (siehe z. B. „Hypervalent Iodine In Organic Synthesis“ von A. Varvoglis S. 70, 84, 206 - 208), wohingegen entsprechend der vorliegenden Erfindung insbesondere Alkohole oder Mischungen enthaltend Alkohole in bevorzugten Ausführungsformen gut geeignete Lösungsmittel für die oxidative Polymerisation der Thiophene darstellen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung hypervalenter Iodverbindungen zur oxidativen Polymerisation von Thiophenen oder deren vorangehend aufgeführten Derivaten. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Natriumiodat, Natriumperiodat, Di(acetoxy)iodbenzol, Bis(trifluor-acetoxy)iodbenzol und Koser's Reagens.

Die oxidative Polymerisation von Polythiophenen gemäß erfindungsgemäßem Verfahren kann für unterschiedliche Anwendungen der resultierenden Thiophene zum Einsatz kommen. Es ist beispielsweise möglich, stabile Dispersionen enthaltend Polythiophene oder aber direkt leitfähige Schichten enthaltend Polythiophene herzustellen, die jeweils zahlreichen weiteren Anwendungen zugänglich sind.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene durch oxidative Polymerisation von gegebenenfalls substituierten Thiophenen oder Thiophenderivaten in Gegenwart wenigstens eines Lösungsmittels und gegebenenfalls wenigstens eines Gegenions, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel wenigstens eine hypervalente Iodverbindung verwendet wird.

Zur Polymerisation werden die Thiophene oder deren Derivate, Oxidationsmittel und gegebenenfalls Gegenionen vorzugsweise in dem oder den Lösungsmitteln gelöst und solange bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

Thiophene und Gegenionen, insbesondere im Falle polymerer Gegenionen, werden dabei in einer solchen Menge eingesetzt, dass Gegenion(en) und Polythiophen(e) nachher in einem Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 50:1, bevorzugt von 1:1 bis 30:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 20:1 vorliegen. Das Gewicht der Polythiophene entspricht hierbei der Einwaage der eingesetzten Monomere unter der Annahme, dass bei der Polymerisation vollständiger Umsatz erfolgt.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung leitfähiger Schichten enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene, dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls substituierte Thiophene oder Thiophenderivate in An- oder Abwesenheit wenigstens eines Lösungsmittels mit wenigstens einer hypervalenten Iodverbindung als Oxidationsmittel auf einer geeigneten Unterlage oxidativ polymerisiert werden.

Letztgenanntes Verfahren – in der Fachwelt oft auch als *in-situ*-Polymerisation bezeichnet – wird beispielsweise auch zur Herstellung von Schichten eingesetzt die Bestandteil von Kondensatoren sind, beispielsweise zur Herstellung des Feststoffelektrolyten oder der Elektroden.

Bei der Unterlage kann es sich beispielsweise um Glas, Dünstglas (flexibles Glas) oder entsprechend zu beschichtende Kunststoffe in Form von Formkörpern oder Folien sowie um sonstige zu beschichtende Formkörper, beispielsweise Anoden von Kondensatoren handeln.

Je nach Anwendungsziel für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren synthetisierten Polythiophene kann der Einsatz unterschiedlicher hypervalenter Iodverbindungen von Vorteil sein.

Beispielsweise eignen sich wasserlösliche anorganische hypervalente Iodverbindungen, wie Iodsäure und ihre Salze, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalisalze wie Natrium- und Kaliumiodat (Oxidationsstufe + 5), Periodsäure und ihre Salze, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalisalze wie Natrium-periodat (Oxidationsstufe + 7), oder die formal von diesen Sauerstoffsäuren des Iods abgeleiteten Anhydride, wie z. B. das Iodpentoxid (I_2O_5) für die Herstellung wässriger Dispersionen enthaltend die vorangehend aufgeführten Polythiophene. Bevorzugt sind hierbei Natriumiodat oder Natriumperiodat. Eine besonders bevorzugte nach dieser Variante herstellbare Dispersion ist eine

wässrige Dispersionen enthaltend Poly(3,4-ethylendioxythiophen) und Polystyrolsulfonsäure (PEDT/PSS-Komplex).

In nichtwässrigen Lösungsmitteln lösliche hypervalente Iodverbindungen, wie z. B. Di(acetoxy)-iodbenzol, Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol, Koser's Reagens oder Iodosobenzol eignen sich besonders für die Herstellung nichtwässriger Dispersionen oder für die Herstellung *in situ*-polymerisierter Polythiophen-Schichten, bevorzugt Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-Schichten (PEDT-Schichten), die üblicherweise aus organischen Lösemitteln gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Gegenionen oder Gegenionen liefernden Säuren erzeugt werden.

In den vorangehend aufgeführten Verfahren zur Herstellung von Dispersionen und leitfähigen Schichten werden die bereits erwähnten Polythiophene erhalten und können die bereits erwähnten Thiophene und deren Derivate, hypervalenten Iodverbindungen, Gegenionen etc. verwendet werden. Vorzugsbereiche gelten analog.

Bevorzugte nichtwässrige Lösungsmittel für die Herstellung nichtwässriger Dispersionen oder *in situ*-polymerisierter Polythiophen-schichten können z. B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol sein, wobei von diesen alkoholischen Lösungsmitteln Ethanol und n-Butanol besonders bevorzugt eingesetzt werden. Es können aber auch Lösungsmittel aus der Gruppe der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, Toluol oder Xylol, der halogenierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, ferner Ether, wie Diethylether, Di-iso-propylether, tert. Butylmethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan oder Diglyme, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon alleine oder im Gemisch mit Alkoholen eingesetzt werden. Zu einem geringen Anteil, d.h. vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, kann auch Wasser enthalten sein.

Für die Herstellung wässriger Dispersionen können ebenfalls geringe Anteile, d.h. vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, vorangehender Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, im Wasser enthalten sein.

Für die Herstellung von stabilen wässrigen Polythiophen-Dispersionen ist es vorteilhaft, wasserlösliche Gegenionen der vorangehend aufgeführten, bevorzugt Sulfonsäuren, insbesondere polymere Sulfonsäuren, wie beispielsweise Polystyrolsulfonsäure (PSS) einzusetzen.

Für die Herstellung nichtwässriger Polythiophen-Dispersionen oder die *in-situ*-Herstellung von Schichten aus organischer Lösung ist es vorteilhaft, ausreichend in den Lösungsmitteln lösliche Gegenionen, bevorzugt Sulfonsäuren einzusetzen. Dies können vorteilhafterweise monomere Gegenionen wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure oder Camphersulfon-

- 15 -

Die folgenden Beispiele dienen der beispielhaften Erläuterung der Erfindung und sind nicht als Beschränkung aufzufassen.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung einer Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-Dispersion (PEDT:PSS-Dispersion) mit Natriumiodat als Oxidationsmittel

- 5 Eine Lösung von 5,0 g PSS (Molekulargewicht $M_w = 48000$), 2,0 g EDT und 1,178 g Natriumiodat in 489 g Wasser wurde 100 h bei 50 °C gerührt. Danach wurde die tiefblaue Reaktionsmischung mit je 41 g Kationen- und Anionenaustauscher (Lewatit® S 100 und Lewatit® MP 62) 8 h entionisiert und anschließend das Ionenaustauscher-Harz abfiltriert.

- 10 Die entstandene Zubereitung wurde im Gewichtsverhältnis 1 : 1 : 1 : 1 mit Aceton, Methanol und Wasser gemischt und mit 60 µm Nassfilmdicke auf eine Poly(ethylenterephthalat)-Folie aufgerakelt. Nach Trocknen bei 23 °C betrug der Oberflächenwiderstand der hellblauen, leitfähigen Beschichtung 46 kΩ/sq.

Beispiel 2

Herstellung einer PEDT:PSS-Dispersion mit Natriumperiodat als Oxidationsmittel

- 15 Eine Lösung von 5,0 g PSS (Molekulargewicht $M_w = 48000$), 2,0 g EDT und 0,937 g Natriumperiodat in 489 g Wasser wurde 16 h bei 23 °C gerührt. Danach wurde die tiefblaue Reaktionsmischung mit je 41 g Kationen- und Anionenaustauscher (Lewatit® S 100 und Lewatit® MP 62) 8 h entionisiert und anschließend das Ionenaustauscher-Harz abfiltriert.

- 20 Die entstandene Zubereitung wurde im Gewichtsverhältnis 1 : 1 : 1 : 1 mit Aceton, Methanol und Wasser gemischt und mit 60 µm Nassfilmdicke auf eine Poly(ethylenterephthalat)-Folie zu einer hellblauen, leitfähigen Beschichtung aufgerakelt.

Beispiel 3

In situ-Polymerisation von 3,4-Ethyldioxythiophen (EDT) mit Di(acetoxy)iodbenzol als Oxidationsmittel

- 25 5,66 g einer 10 %igen Lösung von Di(acetoxy)iodbenzol in Ethanol, 0,2 g EDT und 2,68 g einer 50 %igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in Ethanol wurden gemischt und mit 12 µm Nassfilmdicke auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt. Nach 1 h Trocknung bei 85 °C wurde kurz mit Wasser ausgewaschen; danach wurde ein leitfähiger blauer Film mit einem Oberflächenwiderstand von 7,66 kΩ/sq erhalten.

In situ-Polymerisation von EDT mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol als Oxidationsmittel

1,51 g einer 50 %igen Lösung von Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol in Ethanol, 0,2 g EDT und 2,68 g einer 50 %igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in Ethanol wurden gemischt und mit 12 µm Nassfilmdicke auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt. Nach 1 h Trocknung bei 85 °C wurde kurz mit Wasser ausgewaschen; danach wurde ein leitfähiger blauer Film mit einem Oberflächenwiderstand von 6,92 kΩ/sq erhalten.

Beispiel 5In situ-Polymerisation von EDT mit Hydroxy-tosyloxy-iodbenzol (Koser's Reagents) als Oxidationsmittel

2,76 g einer 25 %igen Lösung von Hydroxy-tosyloxy-iodbenzol (Koser's Reagents) in Ethanol, 0,2 g EDT und 2,68 g einer 50 %igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in Ethanol wurden gemischt und mit 12 µm Nassfilmdicke auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt. Nach 3 h Trocknung bei 60 °C wurde kurz mit Wasser ausgewaschen; danach wurde ein leitfähiger blaugrüner Film mit einem Oberflächenwiderstand von 1,45 kΩ/sq erhalten.

Beispiel 6Herstellung einer Poly(3,4-ethylenoxythiathiophen)-Dispersion (PEOTT:PSS-Dispersion) mit Natriumiodat als Oxidationsmittel

Eine Lösung von 1,06 g PSS (Molekulargewicht $M_w = 48000$), 0,47 g EOTT und 0,25 g Natriumiodat in 103,7 g Wasser wurde 7 d bei 50 °C gerührt. Danach wurde die tiefblaue Reaktionsmischung mit je 9 g Kationen- und Anionenaustauscher (Lewatit® S 100 und Lewatit® MP 62) 8 h entionisiert und anschließend das Ionenaustauscher-Harz abfiltriert. Ionengehalte: 1 ppm Sulfat, 14 ppm Na⁺, < 20 ppm Iodid.

Die entstandene Zubereitung wurde mit 60 µm Nassfilmdicke auf eine Poly(ethylenterephthalat)-Folie zu einer hellblauen, leitfähigen Beschichtung aufgerakelt; Oberflächenwiderstand 11 MΩ/sq.

Beispiel 7Herstellung einer Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-Dispersion (PEDT:PSS-Dispersion) mit Iodsäure als Oxidationsmittel

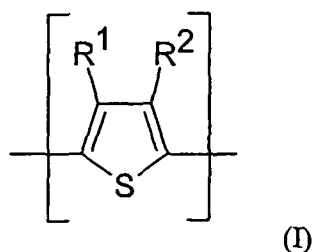
Eine Lösung von 5,0 g PSS (Molekulargewicht $M_w = 48000$), 2,0 g EDT und 1,04 g Iodsäure in 488,6 g Wasser wurde 100 h bei 50 °C gerührt. Danach wurde die tiefblaue Reaktionsmischung mit je 41 g Kationen- und Anionenaustauscher (Lewatit® S 100 und Lewatit® MP 62) 8 h entionisiert

- 18 -

und anschließend das Ionenaustauscher-Harz abfiltriert. 1g der entstandenen Zubereitung wurde mit je 1 g Methanol und 1 g Aceton gemischt und mit 60 µm Nassfilm-Schichtsdicke auf eine PET-Folie aufgerakelt. Nach Trocknung bei 23 °C wurde ein Oberflächenwiderstand des hellblauen, leitfähigen Films von 230 kΩ/sq gemessen.

Patentansprüche

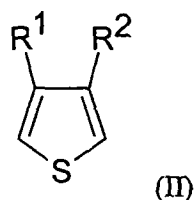
1. Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen durch oxidative Polymerisation von Thiophenen oder Thiophenderivaten, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel wenigstens eine hypervalente Iodverbindung eingesetzt wird.
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polythiophene enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (I),



worin

- | | |
|----|--|
| 10 | <p>R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils für H, einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_{18}-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_{18}-Alkoxyrest, oder</p> |
| 15 | <p>R^1 und R^2 zusammen für einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_8-Alkylenrest, einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_8-Alkylenrest, worin ein oder mehrere C-Atom(e) durch ein oder mehrere gleiche oder unterschiedliche Heteroatome ausgewählt aus O oder S ersetzt sein können, bevorzugt einen C_1-C_8-Dioxyalkylenrest, einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_8-Oxythiaalkylenrest oder einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_8-Dithiaalkylenrest, oder für einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_8-Alkylidenrest, worin gegebenenfalls wenigstens ein C-Atom durch ein He-</p> |
| 20 | <p>teroatom ausgewählt aus O oder S ersetzt sein ist, stehen,</p> |

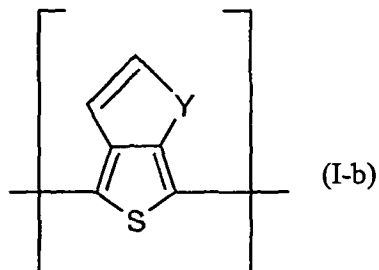
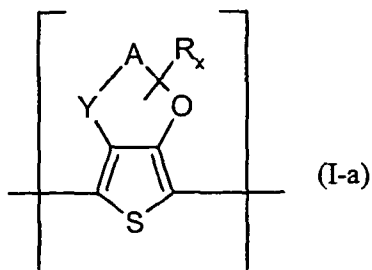
durch oxidative Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel (II),



worin R^1 und R^2 die für die allgemeine Formel (I) genannte Bedeutung haben,

hergestellt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Polythiophene enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (I-a) und/oder (I-b)



5 worin

A für einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_5 -Alkylrest, bevorzugt für einen gegebenenfalls substituierten C_2 - C_3 -Alkylrest steht,

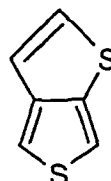
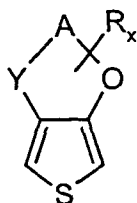
Y für O oder S steht,

10 R für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_5 - C_{12} -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_7 - C_{18} -Aralkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Hydroxyalkylrest oder einen Hydroxylrest steht,

x für eine ganze Zahl von 0 bis 8, bevorzugt für 0 oder 1 steht und

15 für den Fall, dass mehrere Reste R an A gebunden sind, diese gleich oder unterschiedlich sein können,

durch oxidative Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel (II-a) und/oder (II-b),



(II-a)

(II-b)

worin A, Y, R und x die für die allgemeinen Formeln (II-a) und (II-b) genannte Bedeutung haben,

hergestellt werden.

- 5 4. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) durch oxidative Polymerisation von 3,4-Ethylenedioxythiophen hergestellt wird.
5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
10 als Oxidationsmittel organische oder anorganische Iodverbindungen verwendet werden, in denen das Iodatome mehr als einfach koordiniert ist und nicht in der formalen Oxidationsstufe -1 oder 0 vorliegt.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
15 als Oxidationsmittel organische Iodverbindungen wie Aryliod-(III)-Verbindungen, Aryl- oder Aryl-alkyl-iodoniumsalze oder Iod-(III)-Salze von C₁-C₁₈-Alkylsulfon- oder C₁-C₁₈-Alkylcarbonsäuren oder anorganische Iodverbindungen wie Iodsäure und ihre Alkali- oder Erdalkalisalze, Periodsäure und ihre Alkali- oder Erdalkalisalze oder die von diesen Sauerstoffsäuren des Iods abgeleiteten Anhydride.
7. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
20 die oxidative Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidative Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Gegenions durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidative Polymerisation bei Temperaturen von -10 bis 250°C durchgeführt wird.
- 25 10. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Thiophene und Oxidationsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 20 eingesetzt werden.
11. Verwendung von hypervalenten Iodverbindungen als Oxidationsmittel für die Herstellung gegebenenfalls substituierter Polythiophene.

12. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene durch oxidative Polymerisation von gegebenenfalls substituierten Thiophenen oder Thiophenderivaten in Gegenwart wenigstens eines Lösungsmittels und gegebenenfalls wenigstens eines Gegenions, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel wenigstens eine hypervalente Iodverbindung verwendet wird.
- 5
13. Verfahren zur Herstellung leitfähiger Schichten enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene, dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls substituierte Thiophene oder Thiophenderivate in An- oder Abwesenheit wenigstens eines Lösungsmittels mit wenigstens einer hypervalenten Iodverbindung als Oxidationsmittel auf einer geeigneten Unterlage oxidativ polymerisiert werden.
- 10
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähige Schicht Bestandteil eines Kondensators ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/000399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 025 462 A (WANG FEI [US] ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) the whole document	1-14
A	EP 0 440 957 A2 (BAYER AG [DE]) 14 August 1991 (1991-08-14) cited in the application the whole document	1-14
A	EP 0 339 340 A2 (BAYER AG [DE]) 2 November 1989 (1989-11-02) cited in the application the whole document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2007

Date of mailing of the international search report

13/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/000399

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6025462	A	15-02-2000	NONE	
EP 0440957	A2	14-08-1991	JP 2636968 B2 JP 7090060 A	06-08-1997 04-04-1995
EP 0339340	A2	02-11-1989	CA 1337950 C DE 3843412 A1 JP 1313521 A JP 2721700 B2 US 4959430 A US 4987042 A US 5035926 A	16-01-1996 28-06-1990 19-12-1989 04-03-1998 25-09-1990 22-01-1991 30-07-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/000399

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 025 462 A (WANG FEI [US] ET AL) 15. Februar 2000 (2000-02-15) das ganze Dokument	1-14
A	EP 0 440 957 A2 (BAYER AG [DE]) 14. August 1991 (1991-08-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
A	EP 0 339 340 A2 (BAYER AG [DE]) 2. November 1989 (1989-11-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. März 2007	13/03/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Glomm, Bernhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/000399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6025462	A	15-02-2000	KEINE		
EP 0440957	A2	14-08-1991	JP	2636968 B2	06-08-1997
			JP	7090060 A	04-04-1995
EP 0339340	A2	02-11-1989	CA	1337950 C	16-01-1996
			DE	3843412 A1	28-06-1990
			JP	1313521 A	19-12-1989
			JP	2721700 B2	04-03-1998
			US	4959430 A	25-09-1990
			US	4987042 A	22-01-1991
			US	5035926 A	30-07-1991