

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525946

(P2004-525946A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl.⁷

C07D 495/04

C08G 61/12

H01B 1/12

F I

C07D 495/04

I O 1

C08G 61/12

H01B 1/12

F

テーマコード (参考)

4 C O 7 1

4 J O 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2002-578309 (P2002-578309)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月29日 (2003.9.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/003023
 (87) 国際公開番号 W02002/079295
 (87) 国際公開日 平成14年10月10日 (2002.10.10)
 (31) 優先権主張番号 01000094.1
 (32) 優先日 平成13年3月29日 (2001.3.29)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

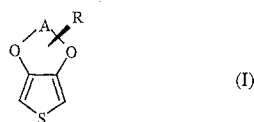
(71) 出願人 593194476
 アグファ-ゲヴェルト, ナームローゼ・フ
 エンノートシヤツプ
 ベルギー・ビー-2640モルトセル・セブ
 テストラート27
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 グローネンダール, ランベルトウス
 ベルギー・ビー-2640モルトセル・セブ
 テストラート27・コーポレートアイビー
 デパートメント (3800)・アグファ-
 ゲヴェルト

最終頁に続く

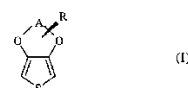
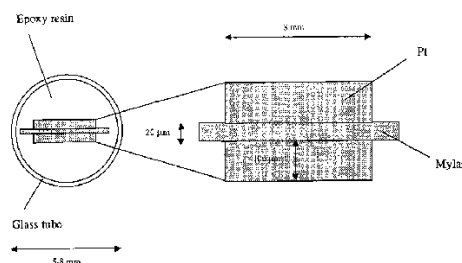
(54) 【発明の名称】 チオフェン類およびそれらから誘導される重合体

(57) 【要約】

【化1】



C2 - C5 アルキレン架橋、立体選択的に置換された線状もしくは分枝鎖状のC2 - C4 アルキル、C3 - C18 シクロアルキル、C1 - C18 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基(場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも1個の置換基で置換されていてもよい)、または場合により置換されていてもよいアリール基を含んでなる式により示される、該C2 - C5 アルキレン架橋において置換された少なくとも1個のキラル中心を有するチオフェン化合物、それから誘導される重合体、式(I)に従うチオフェンを重合するための場合により化学的または電気化学的であってよい方法、並びにそれらから誘導される重合体を含有する分散

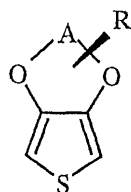


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



(I)

10

[式中、

A は C 2 - C 5 アルキレン架橋を表し、R は立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されていてもよい C 2 - C 2 4 アルキル、C 3 - C 1 8 シクロアルキル、C 1 - C 1 8 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

により示される、該 C 2 - C 5 アルキレン架橋において置換された少なくとも 1 個のキラル中心を有するチオフエン化合物。

【請求項 2】

該基 R が C 4 - C 2 0 アルキル基である請求項 1 に記載のチオフエン化合物。

20

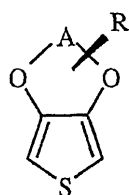
【請求項 3】

該基 R が C 6 - C 1 8 アルキル基である請求項 1 に記載のチオフエン化合物。

【請求項 4】

式 (I) :

【化 2】



(I)

30

[式中、

A は C 2 - C 5 アルキレン架橋を表し、R は立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されていてもよい C 2 - C 2 4 アルキル、C 3 - C 1 8 シクロアルキル、C 1 - C 1 8 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

により示される、該 C 2 - C 5 アルキレン架橋において置換された少なくとも 1 個のキラル中心を有するチオフエン化合物から誘導されるポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフエン) 。

40

【請求項 5】

該ポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフエン) がポリ { キラル 2 - n - ヘキシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシシ } である請求項 4 に記載のポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフエン) 。

【請求項 6】

該ポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフエン) がポリ { キラル 2 - n - オクチル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシシ } である請求項 4 に記載のポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフエン) 。

50

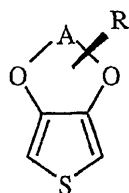
【請求項 7】

該ポリ(3, 4-アルキレンジオキシ-チオフェン)がポリ{キラル2-n-デシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシン}である請求項 4 に記載のポリ(3, 4-アルキレンジオキシ-チオフェン)。

【請求項 8】

式(I)：

【化 3】



(I)

10

[式中、

AはC2-C5アルキレン架橋を表し、Rは立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも1個の置換基で置換されていてもよいC2-C24アルキル、C3-C18シクロアルキル、C1-C18アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

20

により示される、該C2-C5アルキレン架橋において置換された少なくとも1個のキラル中心を有するチオフェンの重合方法。

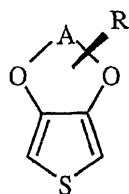
【請求項 9】

該方法が化学的または電気化学的方法である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

式(I)：

【化 4】



(I)

30

[式中、

AはC2-C5アルキレン架橋を表し、Rは立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも1個の置換基で置換されていてもよいC2-C24アルキル、C3-C18シクロアルキル、C1-C18アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

40

により示される、該C2-C5アルキレン架橋において置換された少なくとも1個のキラル中心を有する、チオフェン化合物から誘導されるポリ(3, 4-アルキレンジオキシ-チオフェン)を含有する分散液。

【請求項 11】

ポリアニオンをさらに含有する請求項 10 に記載の分散液。

【請求項 12】

該ポリアニオンがポリ(スチレンスルホン酸)である請求項 11 に記載の分散液。

【請求項 13】

分散媒体が水性分散媒体である請求項 10 に記載の分散液。

【請求項 14】

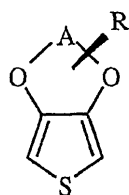
50

物体をコーティングするための請求項 10 に記載の分散液の使用。

【請求項 15】

式 (I) :

【化 5】



(I)

10

[式中、

A は C 2 - C 5 アルキレン架橋を表し、R は立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されていてもよい C 2 - C 2 4 アルキル、C 3 - C 1 8 シクロアルキル、C 1 - C 1 8 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

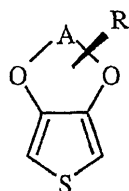
により示される、該 C 2 - C 5 アルキレン架橋において置換された少なくとも 1 個のキラル中心を有する、チオフェン化合物から誘導されるポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン) を含有する印刷可能なペースト。

20

【請求項 16】

式 (I) :

【化 6】



(I)

30

[式中、

A は C 2 - C 5 アルキレン架橋を表し、R は立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されていてもよい C 2 - C 2 4 アルキル、C 3 - C 1 8 シクロアルキル、C 1 - C 1 8 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

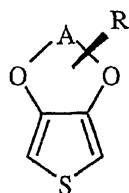
により示される、該 C 2 - C 5 アルキレン架橋において置換された少なくとも 1 個のキラル中心を有する、チオフェン化合物から誘導されるポリ (3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン) を含有する電気伝導層。

40

【請求項 17】

式 (I) :

【化 7】



(I)

50

[式中、

AはC 2 - C 5 アルキレン架橋を表し、Rは立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも1個の置換基で置換されていてもよいC 2 - C 2 4 アルキル、C 3 - C 1 8 シクロアルキル、C 1 - C 1 8 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

により示される、該C 2 - C 5 アルキレン架橋において置換された少なくとも1個のキラル中心を有する、チオフェン化合物から誘導されるポリ(3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン)を含有する帯電防止層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、新規なチオフェン化合物およびそれらから誘導されるポリチオフェン類に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリチオフェン類はそれらの興味ある電気および/または光学性質のために徹底的に研究されてきた。ポリチオフェン類は化学的もしくは電気化学的な酸化または還元で電気伝導性になる。それらの最終的に得られうる電気伝導率は、それらの化学的組成、ポリチオフェン連鎖中のチオフェン単量体の重合の立体規則性およびそれらの - 共役長さにより決められる。未置換のチオフェン類または同じ基で3 - および4 - 位置で置換されたチオフェン類を重合する場合には、そのような立体規則性問題は起きない。

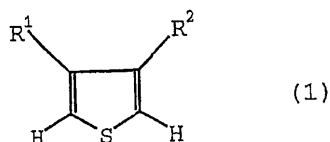
20

【0003】

特許文献1には、統計学的に平均して60 ~ 100重量%の式(1)：

【0004】

【化1】



30

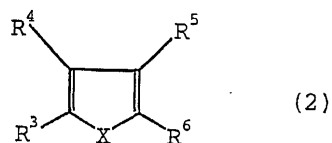
【0005】

[式中、R¹はC 1 - C 2 - アルコキシ基または - O (CH₂CH₂O)_nCH₃であり、n = 1 ~ 4であり、そしてR²は水素原子、C 1 - C 1 2 - アルキル基、C 1 - C 1 2 - アルコキシ基または - O (CH₂CH₂O)_nCH₃であり、n = 1 ~ 4であるか、或いはR¹およびR²は一緒になって - O (CH₂)_m - CH₂ - または - O (CH₂)_m - O - であり、m = 1 ~ 12である]

の少なくとも1種の単量体から誘導される構造単位、0 ~ 40重量%の式(2)：

【0006】

【化2】



40

【0007】

[式中、R⁴およびR⁵は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、C 1 - C 1 2 アルキル基またはアリール基であるか或いはそれらに結合しているC - 原子と一緒に芳香族環を形成し、R³およびR⁶は互いに独立して水素原子を表すか或いはR³はR⁴およ

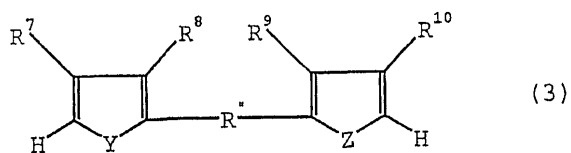
50

びそれらに結合している C - 原子と一緒にあってまたは R⁵ は R⁶ およびそれらに結合している C - 原子と一緒にあって各々が芳香族環を形成し、X は酸素原子、硫黄原子、= N H 基、= N - アルキル基または = N - アリール基を表す]

の少なくとも 1 種の単量体から誘導される構造単位、0 ~ 40 重量%の式 (3) :

【0008】

【化3】



10

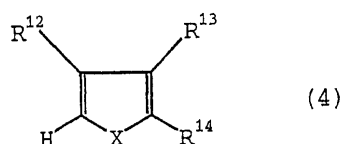
【0009】

[式中、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ は互いに独立して水素原子、C1 - C12 アルキル基、C1 - C12 アルコキシ基またはアリール基を表し、Y および Z は互いに独立して酸素原子、硫黄原子、= N H 基、= N - アルキル基または = N - アリール基を表し、R¹¹ はアリーレン基、ヘテロアリーレン基または式 (CH = CH)。の共役系を表し、ここで o は 1、2 または 3 である]

の少なくとも 1 種の単量体から誘導される構造単位、0 ~ 40 重量%の式 (4) :

【0010】

【化4】



20

【0011】

[式中、R¹² および R¹³ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、C1 - C12 アルキル基、C1 - C12 アルコキシ基、C1 - C4 アルキルアミノ基または C1 - C4 アシルアミノ基を表し、R¹⁴ はハロゲン原子、C1 - C12 アルキル基、C1 - C12 アルコキシ基、C1 - C4 アルキルアミノ基または C1 - C4 アシルアミノ基を表し、そして X は上記の意味を有する]

30

の少なくとも 1 種の単量体から誘導される構造単位が、2 - 位置および / または 5 - 位置における結合により互いに結合されている本質的に電気伝導性である重合体が開示されており、ここで酸化された形態の重合体は 25 において双極性非プロトン性溶媒の中に完全に可溶性でありそして 25 の 100 mL 溶媒中の少なくとも 0.1 g の重合体の含有量を有する溶液が得られる。

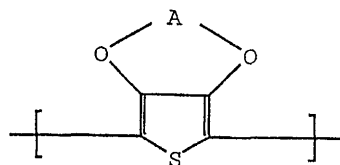
【0012】

特許文献 2 には、式 :

40

【0013】

【化5】



【0014】

[式中、A は場合により置換されていてもよい C1 - C4 - アルキレン基を示す]

50

の構造単位を含有するポリチオフェン、対応するチオフェンの酸化重合によるその製造が開示されており、そしてポリ(3,4-エチレン-ジオキシチオフェン)、ポリ[3,4-(1'-メチル)エチレンジオキシ-チオフェン]、ポリ[3,4-(1'-n-ヘキシル)-エチレンジオキシチオフェン]およびポリ[3,4-(1'-n-デシル)エチレンジオキシチオフェン]を例示している。3,4-(1'-n-オクチル)エチレンジオキシチオフェン、3,4-(1'-n-テトラデシル)エチレンジオキシチオフェンおよびそれらの対応するホモ重合体の合成が開示され(非特許文献1参照)、そしてアクリレート-およびグリム-置換された3,4-(1'-ヒドロキシメチル)エチレンジオキシチオフェンの合成が開示されている(非特許文献2参照)。3,4-(1'-アリルオキシメチル)エチレンジオキシチオフェン、3,4-(1'-グリシドキシメチルエチレン)ジオキシ-チオフェンおよび3,4-(1'-ヒドロキシヘキシルオキシメチル)エチレンジオキシチオフェン、3,4-(2'-アリルオキシメチル-プロピレン)ジオキシチオフェン、3,4-(2'-グリシドキシ-メチル)プロピレンジオキシ-チオフェンおよび3,4-(2'-ヒドロキシヘキシルオキシ-メチル)プロピレンジオキシ-チオフェン、並びにそれらの対応するホモ重合体の合成が開示されている(非特許文献3参照)。3,4-(1'-スルホブチルオキシメチル)エチレンジオキシ-チオフェンおよび対応するホモ重合体の合成が開示されている(非特許文献4参照)。3,4-(1'-n-ヘキシルオキシメチル)-エチレンジオキシチオフェン、3,4-(1'-n-オクチルオキシメチル)エチレンジオキシ-チオフェン、3,4-(1'-n-デシルオキシメチル)エチレンジオキシチオフェン、3,4-(1'-n-ドデシルオキシメチル)エチレンジオキシチオフェン、3,4-(1'-ヘキサデシルオキシメチル)エチレンジオキシチオフェンおよびそれらの対応するホモ重合体の合成が開示されている(非特許文献5参照)。3,4-(1'-(ポリオキシエチレンオキシメチル-エチレン)ジオキシ-チオフェン)および対応するホモ重合体の合成が開示されている(非特許文献6参照)。

10

20

30

40

50

【0015】

エステル交換反応による3,4-(2',2'-ジメチル)プロピレンジオキシチオフェンおよび3,4-(2',2'-ジエチル)プロピレンジオキシチオフェンの合成並びにそれらから誘導される重合体が開示されている(非特許文献7参照)。エステル交換反応による3,4-(2',2'-ジエチル)プロピレンジオキシチオフェン、3,4-(2',2'-ジブチル)プロピレンジオキシチオフェンおよび3,4-(2',2'-ジオクチル)プロピレンジオキシチオフェンの合成並びにそれらから誘導される重合体も開示されている(非特許文献8参照)。

【0016】

キラルチオフェン類である3-プロピルチオフェンの(S)(+)-および(R)(-)-2-フェニルブチルエーテルの重合が開示されている(非特許文献9参照)。ポリ{3-[2-(S)-2-メチルブトキシ)エチル]チオフェン}の重合が開示されている(非特許文献10参照)。さらに、位置規則性ポリ[3-(S-3',7'-ジメチルオクチル)-チオフェン]の製造も開示されている(非特許文献11参照)。彼らは、立体基が骨格から充分遠く離れている場合には共役は比較的影響を受けずそしてこの重合体が微小な溶媒変動により誘発される大きな配座変化を表したことを、示した。

【0017】

電気化学的に重合された3,4-(1'-メチル)エチレンジオキシ-チオフェン、3,4-(1'-n-ヘキシル-エチレン)-ジオキシチオフェン、3,4-(1'-n-デシル)エチレン-ジオキシチオフェンおよび3,4-(1'-n-テトラデシル)エチレン-ジオキシチオフェンの伝導率が開示されそして1'-位置で炭素数10もしくはそれ以下のn-アルキル基で置換されたポリ(3,4-エチレンジオキシ-チオフェン)類がポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)より低い電気伝導率を示すことを提示した(非特許文献12参照)。n-C₁₄H₂₉基で置換されたポリ(3,4-エチレンジオ

キシチオフエン)類はポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)と比べて650から850 S/cmへの電気伝導率における30%の増加を示した。

【0018】

今までに製造されそして研究されてきた伝導性重合体の一般的な欠点は、それらの伝導率がある種の用途にとっては依然として低すぎることに、それらの可視光線透過率が不十分に高いこと、および/またはそれらが加工可能でないことである。

【特許文献1】

欧州特許出願第257573号明細書

【特許文献2】

欧州特許出願第339340号明細書

10

【非特許文献1】

B. Sankaran and J. R. Reynolds, Polymer Material Science and Engineering, volume 72, p. 319 - 320, 1995

【非特許文献2】

D. M. Welsh et al., Polymer Preprints, volume 38(2), p. 320, 1997

【非特許文献3】

S. C. Ng et al., Journal of Materials Science Letters, volume 16, p. 809 - 811, 1997

20

【非特許文献4】

O. Stephan et al., Journal of Electroanalytical Chemistry, volume 443, p. 217 - 226, 1998

【非特許文献5】

P. Scottland et al., J. Chim. Phys., volume 95, p. 1258 - 1261, 1998

【非特許文献6】

S. Akoudad et al., Electrochemistry Communications, volume 2, p. 72 - 76, 2000

【非特許文献7】

D. M. Welsh et al., Polymer Preprints, volume 40(2), p. 1206, 1999

30

【非特許文献8】

L. J. Kloeppner et al., Polymer Preprints, volume 40(2), p. 792, 1999

【非特許文献9】

M. Lemaire et al., Journal of the Chemical Society Chemical Communications, p. 658, 1988

【非特許文献10】

M. M. Bauman et al., 1995

40

【非特許文献11】

G. Bidam, S. Guilleriez and V. Sorokin, (Advanced Materials, volume 8, p. 157 - 160, 1996)

【非特許文献12】

B. Groenendaal, G. Zotti and F. Jonas, Synthetic Metals, volume 118(1-3), p. 105 - 109, 2001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 9 】

従って、本発明の一面は重合時にポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン ）類を与える 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン類を提供することであり、該ポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン ）類は酸化または還元時に高い電気伝導率、高い可視光線透過率および / または良好な加工性を示す。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の面および利点は以下の記述から明らかになるであろう。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 1 】

エチレン基がある基で立体選択的に置換されている、すなわちエチレン架橋のところでキラル中心を有する、ポリ（ 3 , 4 - エチレンジオキシ - チオフェン ）類がそのエナンチオマー単量体のラセミ混合物を用いて製造される重合体と比べて酸化状態で改良された電気伝導率を示すことが驚くべきことに見出された。例えば d - および l - 形態の 2 - ヘキシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンのラセミ化合物でなくキラル 2 - n - デシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンの重合の場合には、Groenendaal et al. , により 2 0 0 1 年に Synthetic Metals , volume 1 1 8 (1 - 3) , p . 1 0 5 - 1 0 9 に開示された重合および測定技術を用いて 9 の因数の電気伝導率における増加が観察された。この電気伝導率値は同じ重合および測定技術を用いるポリ（ 3 , 4 - エチレンジオキシ - チオフェン ）のものより因数で約 2 . 8 高い。

10

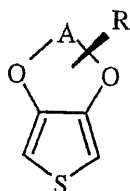
20

【 0 0 2 2 】

式（ I ）：

【 0 0 2 3 】

【 化 6 】



(I)

30

【 0 0 2 4 】

[式中、

A は C 2 - C 5 アルキレン架橋を表し、R は立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルもしくはスルホネート基よりなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されていてもよい C 2 - C 2 4 アルキル、C 3 - C 1 8 シクロアルキル、C 1 - C 1 8 アルコキシもしくはポリエチレンオキシド基、または場合により置換されていてもよいアリール基を表す]

により示される、該 C 2 - C 5 アルキレン架橋において置換された少なくとも 1 個のキラル中心を有するチオフェン化合物が本発明により提供される。

40

【 0 0 2 5 】

式（ 1 ）に従う上記のチオフェンから誘導されるポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン ）も本発明に従いさらに提供される。

【 0 0 2 6 】

上記のチオフェンを重合する方法も本発明に従い提供される。

【 0 0 2 7 】

式（ 1 ）に従う上記のチオフェンから誘導されるポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン ）を含有する分散液も本発明に従い提供される。

【 0 0 2 8 】

式（ 1 ）に従う上記のチオフェンから誘導されるポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チ

50

オフエン)を含有する印刷可能ペーストも本発明に従い提供される。

【0029】

物体、例えばガラス板、プラスチック箔、紙などをコーティングするための式(1)に従う上記のチオフエンから誘導されるポリ(3,4-アルキレンジオキシ-チオフエン)を含有する分散液の使用も本発明により提供される。

【0030】

式(1)に従う上記のチオフエンから誘導されるポリ(3,4-アルキレンジオキシ-チオフエン)を含有する帯電防止層も本発明に従い提供される。

【0031】

式(1)に従う上記のチオフエンから誘導されるポリ(3,4-アルキレンジオキシ-チオフエン)を含有する電気伝導層も本発明に従い提供される。 10

【0032】

図1は式(I)に従うキラルチオフエン化合物を電気化学的に重合するために使用される3電極電池の図式的表示である。100 μ m厚さおよび3mm幅の2つの白金バンドが20 μ mマイラー(Mylar)^{T M}スペーサーで離されて保たれておりそして直径5~8mmのガラス管中のエポキシ樹脂中に埋められている。

【0033】

定義

明細書および添付された特許請求の範囲で使用される単数形の冠詞はその概念が明らかに別のことを述べていない限り複数形も包含する。それ故、例えば、「式(I)に従うチオフエン」の対象は1種より多いそのようなチオフエンを包含し、「式(I)に従うチオフエン」の重合の対象は1種より多いそのようなチオフエンの共重合を包含する。 20

【0034】

用語C1-C5アルキレンは、オキシメチレンオキシ、1,2-ジオキシエチレン、1,3-ジオキシプロピレン、1,4-ジオキシブテンおよび1,5-ジオキシペンテン基を表す。

【0035】

用語アルキルはアルキル基中の各炭素数に関して可能な全ての変種を意味し、すなわち炭素数3に関してはn-プロピルおよびイソプロピルを、炭素数4に関してはn-ブチル、イソブチルおよびターシャリー-ブチルを、炭素数5に関してはn-ペンチル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピルおよび2-メチル-ブチルなどを意味する。 30

【0036】

キラル中心は、4個の異なる基に結合する原子、すなわち炭素原子、である。キラル中心を含有する分子はその鏡像の下で重ねることができずそしてキラル性を示すであろうし、ここでキラル性は非対称性分子の利き手(handedness)である。そのような分子は一般的に、純粋状態で単離される場合には、偏光計で検出可能な偏光の旋光度を示す。

【0037】

用語d-および1-化合物のラセミ混合物は、化合物が光学活性基を有しそしてd-および1-エナンチオマー類の正確な混合物が統計学的に決められることを意味する。 40

【0038】

トリフラート基はトリフルオロメチルスルホネート基である。

【0039】

メシレート基はメチルスルホニル基である。

【0040】

シャープレス(sharpless)エポキシド化はA. Pfennigerにより1986年にSynthesis, p. 89-116に記載された非対称性エポキシド化である。

【0041】

用語水性は本発明の目的のためには、少なくとも60容量%の水、好ましくは少なくとも80容量%の水を含有し、そして場合により水混和性有機溶媒、例えばアルコール類、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、イソ-アミルアルコール、オクタノール、セチルアルコールなど、グリコール類、例えばエチレングリコール、グリセリン、N-メチルピロリドン、メトキシプロパノール、並びにケトン類、例えば2-プロパノンおよび2-ブタノンなどを含有してもよいことを意味する。

【0042】

式(I)に従うチオフェン化合物

本発明の第一態様によると、式(I)のチオフェン化合物はRがC₄-C₂₀アルキル基であるR基を有する。

10

【0043】

本発明の第二態様によると、式(I)のチオフェン化合物はRがC₆-C₁₈アルキル基であるR基を有する。

【0044】

本発明の第三態様によると、式(I)のチオフェン化合物はRがC₆-C₁₄アルキル基であるR基を有する。

【0045】

本発明の別の第四態様によると、式(I)のチオフェン化合物は基Rがエーテル、エステルもしくはアミド置換基を含有するかまたは置換基の少なくとも1個がスルホネート、ホスホネート、ハロゲンおよびヒドロキシ基よりなる群から選択されるR基を有する。

20

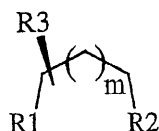
【0046】

本発明に従う式(I)に従うチオフェン化合物は、既知の方法、例えば独国特許第3804522号およびH O U B E N - W E Y L, volume VI / 3, part 3, p. 171 - 173 (1971)に開示されたチオフェン誘導体、例えば3,4-ジメトキシチオフェン、を用いるエステル交換反応または1994年にE l e c t r o c h i m i c a A c t a volume 39, p. 1345 - 1347に開示されたチオフェン誘導体、例えば3,4-ジヒドロキシチオフェン-2,5-ジカルボン酸のジメチルエステル、を用いる二重ウィリアムソン反応により製造することができる。式(II)：

【0047】

【化7】

30



(II)

【0048】

[式中、R¹およびR²は独立してOH、ハロゲン、メシレート置換基、トリフレート置換基、トシレートまたは他のスルホネート置換基を表し、R³は立体選択的に置換された、線状もしくは分枝鎖状の、場合により置換されていてもよいC₂-C₁₈アルキル、C₃-C₁₈シクロアルキル、C₁-C₁₈アルコキシまたはポリエチレンオキシド基(場合によりアルコール、アミド、エーテル、エステルおよびスルホネート基よりなる群から洗濯される少なくとも1個の置換基で置換されていてもよい)または場合により置換されていてもよいアリール基を表し、そしてmは0~3の数を表す]

40

により示されるキラル分子が、式(I)により表されるチオフェン誘導体の製造用試薬である。一般式(II)に従うキラル分子は有機化学で既知の標準的方法、例えばオレフィン類、例えば置換されたエテン、プロペン、1-もしくは2-ブテン、1,2-ジメチル-3-ブテン-2,3,1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、の非対称性ジヒドロキシル化もしくはハロゲン化、エポキシド類の非対称性開環、非対称性エポキシド化など、シャープレスエポキシド化およびその後のジヒドロキシル化、を用いて製造することができる。それらはエナンチオマー類のラセミ混合物から、キラル分子を有

50

する1種のエナンチオマーを錯化することにより、分離することもできる。数種の化合物、例えば(S) - (+) - 1, 2 - プロパンジオールおよび(S) - (+) - 1, 2 - ドデカンジオール、は市販されている。

【0049】

式(I)に従うチオフエン化合物から誘導されるポリ(3, 4 - アルキレンジオキシチオフエン)類

本発明の第五態様は、式(I)に従うチオフエン化合物から誘導されるポリ(3, 4 - アルキレンジオキシチオフエン)である。

【0050】

本発明の第六態様は、ポリ{キラル2 - ヘキシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}、ポリ{キラル2 - オクチル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}およびポリ{キラル2 - デシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}よりなる群から選択されるポリ(3, 4 - アルキレンジオキシチオフエン)である。

【0051】

本発明の第七態様は、ポリ{キラル2 - ヘキシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}、ポリ{キラル2 - オクチル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}およびポリ{キラル2 - デシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}、ポリ{キラル2 - ドデシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}、ポリ{キラル2 - テトラデシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}、ポリ{キラル2 - ヘキサデシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}およびポリ{キラル2 - オクタデシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}よりなる群から選択されるポリ(3, 4 - アルキレンジオキシチオフエン)である。

【0052】

本発明の第八態様は、ポリ{キラル2 - n - ヘキシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}である。

【0053】

本発明の第九態様は、ポリ{キラル2 - n - オクチル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}である。

【0054】

本発明の第十態様は、ポリ{キラル2 - n - デシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ[3, 4 - b][1, 4 -]ジオキシン}である。

式(I)に従うチオフエン化合物の化学的重合

式(I)に従うチオフエン化合物は化学的に(酸化および還元的に)重合することができる。例えばJournal of the American Chemical Society, volume 85 p. 454 - 458 (1963)およびJ. Polymer Science Part A Polymer Chemistry volume 26, p. 1287 - 1294 (1988)に記載されているようなピロールの酸化重合用に使われる酸化剤を、チオフエン類の酸化重合用に使することができる。本発明の第七態様によると、安価で且つ容易に入手可能な酸化剤、例えば鉄(III)塩類、例えばFeCl₃、有機酸類の鉄(III)塩類、例えばFe(OTs)、H₂O₂、K₂Cr₂O₇、過硫酸アルカリおよびアンモニウム、過ホウ酸アルカリおよび過マンガン酸カリウム、が酸化重合で使用される。

【0055】

理論的には、チオフエン類の酸化重合は1モルの式(I)のチオフエン当たり2.25当量の酸化剤を必要とする[例えば、J. Polymer Science Part A Polymer Chemistry, Volume 26, p. 1287 - 1294 (1988)参照]。実際には、重合可能単位1個当たり0.1 ~ 2当量の過剰の酸化剤

が使用される。過硫酸塩類および鉄(III)塩類の使用は、それらが腐食的に作用せず且つ特に式(I)に従うチオフェン化合物の場合には酸化重合は非常にゆっくり進行するためチオフェン類および酸化剤と一緒に溶液またはペースト状にすることができそして処理しようとする基質に適用できるという大きな技術的利点を有する。溶液またはペーストの適用後に、コーティングされた基質を加熱することにより酸化重合を促進させうる。

【0056】

還元重合は、2001年にTetrahedron Letters, volume 42, p. 155 - 157にそして1998年にMacromolecules, volume 31, p. 2047 - 2056にそれぞれ開示されたスチル(Stille)(有機錫)およびスズキ(Suzuki)(有機ホウ素)方式を用いてまたは1999年に日本化学会誌(Bull. Chem. Soc. Japan)、72巻、621頁にそして1998年にAdvanced Materials, volume 10, p. 93 - 116に開示されたニッケル錯体を用いて行なうことができる。

【0057】

式(I)に従うチオフェン化合物は他の重合可能な複素環式化合物、例えばピロール、と化学的に共重合されうる。

【0058】

式(I)に従うチオフェン化合物の電気化学的重合

式(I)に従うチオフェン化合物は電気化学的に重合されうる。式(I)に従うチオフェン化合物の電気化学的な酸化重合は-78 から使用される溶媒の沸点までの温度において行なわれ、-20 ~ 60 の間の温度が好ましい。反応時間は、特定のチオフェンによるが、一般的に数秒間~数時間の間である。チオフェン化合物の電気化学的重合は1994年にDietrich et al., Journal Electroanalytical Chemistry, volume 369, p. 87 - 92に記載された。

【0059】

式(I)に従うチオフェン化合物の電気化学的酸化中の使用に適する不活性液体は、水、アルコール類、例えばメタノールおよびエタノール、ケトン類、例えばアセトフェノン、ハロゲン化された炭化水素類、例えば塩化メチレン、クロロホルム、テトラクロロメタンおよびフルオロ炭化水素類、エステル類、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル、芳香族炭化水素類、例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン、脂肪族炭化水素類、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサン、ニトリル類、例えばアセトニトリルおよびベンゾニトリル、スルホキシド類、例えばジメチルスルホキシド、スルホン類、例えばジメチルスルホン、フェニルメチルスルホンおよびスルホラン、液体脂肪族アミド類、例えばメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチル-ピロリドン、カプロラクタム、N-メチル-カプロラクタム、脂肪族および混合脂肪族並びに芳香族エーテル類、例えばジエチルエーテルおよびアニソール、液体ウレア類、例えばテトラメチルウレアまたはN,N-ジメチル-イミダゾリジノンである。

【0060】

式(I)に従うチオフェン化合物の電気化学的重合中の使用に適する電解質添加剤は好ましくは遊離酸類または普通の導電性塩類であり、それらは使用する溶媒中である種の溶解度を示す。特に適する電解質は、過塩素酸塩、トシレート、テトラフルオロホウ酸塩またはヘキサフルオロホスホン酸塩アニオンと組み合わせられたアルカリ、アルカリ土類もしくは場合によりアルキル化されたアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムまたはオキソニウムカチオン類である。

【0061】

電解質添加剤は、少なくとも0.1 mAの電流が電気化学的酸化中に流れるような量で使用される。

【0062】

電気化学的重合は連続的にまたは不連続的に行うことができる。既知の電極材料は、IT 50

O - 被覆ガラス、貴金属または鋼メッシュ、炭素充填重合体、蒸発金属コーティング絶縁体層およびカーボンフェルト (carbon felt) である。

【0063】

電気化学的酸化中の電流密度は広い範囲内で変えることができる。本発明の第十一態様によると、電気伝導層中の電流密度は $0.0001 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ である。本発明の第十二態様によると、電気伝導層中の電流密度は $0.01 \sim 40 \text{ mA/cm}^2$ である。これらの電流密度では、約 $0.1 \sim 50 \text{ V}$ の電圧が設定される。

【0064】

式 (I) に従うチオフェン化合物は他の重合可能な複素環式化合物、例えばピロール、と電気化学的に共重合されうる。

式 (I) に従うチオフェン化合物から誘導されるポリ (3, 4 - アルキレンジオキシ - チオフェン) を含有する分散液

本発明に従う分散液の第一態様によると、分散液はさらにポリアニオンも含有する。

【0065】

本発明に従う分散液の第二態様によると、分散液はさらにポリ (スチレンスルホン酸) も含有する。

【0066】

本発明に従う分散液の第三態様によると、分散媒体は水性分散媒体である。

【0067】

ポリアニオン化合物

本発明に従う分散液中での使用のためのポリアニオン化合物は欧州特許出願第 440957 号に開示されており、そして重合体状カルボン酸類、例えばポリアクリル酸類、ポリメタクリル酸類またはポリマレイン酸類、およびポリスルホン酸類、例えばポリ (スチレンスルホン酸) を包含する。これらのポリカルボン酸類およびポリスルホン酸類はビニルカルボン酸類およびビニルスルホン酸類と他の重合可能単量体、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびスチレンとの共重合体でもありうる。

【0068】

工業的用途

式 (I) に従うキラルチオフェン化合物から誘導される化学的または電気化学的に製造される重合体は、可視光線の低い吸収および赤外線に対する高い吸収と一緒に高い電気伝導率を示す。従って、それらの層は高度に電気伝導性であり、可視光線に対して高度に透過性でありそして熱絶縁性である。そのようなポリチオフェン類は広範囲の硬質および柔軟性基質、例えばセラミック、ガラスおよびプラスチックに適用すること基質はができ、そして例えばプラスチックシートのような柔軟性基質に特に適しており、そしてポリチオフェン層の電気伝導性を失わずに実質的に曲げたり変形したりすることができる。

【0069】

そのようなポリチオフェン類は従って光電気装置、電池、コンデンサー並びに有機および無機エレクトロルミネッセント装置の中で、電磁遮蔽層の中で、熱遮蔽層の中で、写真フィルム、サーモグラフィック記録材料およびフォトサーモグラフィック記録材料を包含する広範囲の製品用の帯電防止コーティングの中で、スマートウィンドウ (smart windows) の中で、エレクトロクロミック装置の中で、有機および生物有機物質用のセンサーの中で、電界効果トランジスターの中で、印刷版の中で、伝導性樹脂接着剤の中で並びに自立性電気伝導性フィルムの中で利用することができる [the Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Chapter 10, Edited by D. Fichau, Wiley-VCH, Weinheim (1999) も参照のこと]。

【0070】

本発明を以下で比較例および本発明の実施例により説明する。これらの実施例に示された百分率および比は断らない限り重量による。キラル化合物の旋光度はヘキサン中の 3 種の濃度に関してオプティカル・アクティビティー (Optical Activity) A

10

20

30

40

50

A 10 多波長偏光計を用いて25 において5 mmの内径を有する5 cm電池を用いて365、436、540、578および579 nmの波長で測定した。

【0071】

比較例 1

キラル2 - メチル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンの合成

3, 4 - ジメトキシチオフェン (5.18 g)、(S) - 1, 2 - プロパンジオール (3.0 g) および p - トルエンスルホン酸一水和物 (100 mg) のトルエン (50 ml) 中溶液を95 に加熱し、その間に窒素の連続流を溶液上に通した。30時間後に、反応混合物を酢酸エチルの中に注ぎ、NaHCO₃ で洗浄しそして有機層を濃縮した。その後10 の n - ヘキサンを溶離剤として用いる SiO₂ 上での濾過で、純粋生成物 (3.90 g) を生じた。GC - MS : 156 (純度 > 99%)、¹H - NMR (CDCl₃) : 6.30 (2 x d、2 H)、4.26 (m、1 H)、4.15 (dd、1 H)、3.82 (dd、1 H)、1.35 (d、3 H) ppm、比旋光度 [] = 25 および 436 nm においてヘキサン (c = 0.066) 中で - 46°。

【0072】

比較例 2

ラセミ2 - メチル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンの合成

比較例 1 に記載された通りのラセミ 1, 2 - プロパンジオールを用いる 3, 4 - ジメトキシチオフェンのエステル交換によりラセミ2 - メチル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンを合成した。それを GC - MS および ¹H - NMR 分光学により同定し、そしてそれは旋光度を示さなかった。20

【0073】

本発明実施例 1

キラル2 - n - デシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンの合成

3, 4 - ジメトキシチオフェン (1.90 g)、トルエン (30 ml)、(S) - 1, 2 - ドデカンジオール (2.50 g) および p - トルエンスルホン酸一水和物 (100 mg) の溶液を、N₂ - 流を溶液上に連続的に導入しながら、95 に加熱した。24時間後30 に、反応混合物を酢酸エチル中に注ぎ、NaHCO₃ で洗浄しそして有機層を濃縮した。その後の n - ヘキサン / CH₂Cl₂ を溶離剤として用いる SiO₂ 上での濾過で、純粋生成物 (2.40 g) を生じた。¹H - NMR (CDCl₃) : 6.29 (s、2 H)、4.15 (dd、1 H)、4.11 (m、1 H)、3.93 (dd、1 H)、1.67 - 1.20 (18 H)、0.88 (t、3 H) ppm、比旋光度 [] = 25 および 436 nm においてヘキサン (c = 0.066) 中で - 88°。

【0074】

比較例 3

ラセミ2 - n - デシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンの合成40

実施例 1 に記載された通りのラセミ 1, 2 - ドデカンジオールを用いる 3, 4 - ジメトキシチオフェンのエステル交換によりラセミ2 - n - デシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンを合成した。それを GC - MS および ¹H - NMR 分光学により同定し、そしてそれは旋光度を示さなかった。

【0075】

本発明実施例 2

キラル2 - n - ヘキシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエノ [3, 4 - b] [1, 4] ジオキシンの合成

実施例 1 に記載された通りの (S) - 1, 2 - オクタンジオールを用いる 3, 4 - ジメトキシチオフェンのエステル交換によりキラル2 - n - ヘキシル - 2, 3 - ジヒドロ - チエ50

ノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンを合成し、そして99.69%の純度まで精製した。それをGC-MSおよび¹H-NMR分光光学により同定し、そしてそれは25 および436nmにおけるヘキサン中での-100°の比旋光度を示した。

【0076】

比較例4

ラセミ2-n-ヘキシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンの合成

実施例1に記載された通りのラセミ1, 2-オクタジオールを用いる3, 4-ジメトキシチオフェンのエステル交換によりラセミ2-n-ヘキシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンを合成した。それをGC-MSおよび¹H-NMR分光光学により同定し、そしてそれは旋光度を示さなかった。 10

【0077】

本発明実施例3

キラル2-n-オクチル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンの合成

実施例1に記載された通りの(S)-1, 2-デカンジオールを用いる3, 4-ジメトキシチオフェンのエステル交換によりキラル2-n-オクチル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンを合成し、そして99.24%の純度まで精製した。それをGC-MSおよび¹H-NMR分光光学により同定し、そしてそれは25 および436nmにおけるヘキサン中での-88°の比旋光度を示した。 20

【0078】

本発明実施例4

キラル2-n-ドデシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンの合成

実施例1に記載された通りの(S)-1, 2-テトラデカンジオールを用いる3, 4-ジメトキシチオフェンのエステル交換によりキラル2-n-ドデシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシンを合成し、そして98.01%の純度まで精製した。それをGC-MSおよび¹H-NMR分光光学により同定し、そしてそれは25 および436nmにおけるヘキサン中での-65°の比旋光度を示した。 30

【0079】

本発明実施例1~4および比較例1~4の3, 4-エチレンジオキシチオフェン誘導体の電気的重合

電気的重合を25 において標準的3電極電池を用いて行なった。作動電極は、白金、金または酸化錫インジウムであった。対電極は白金であり、基準電極は銀/アセトニトリル中0.1M過塩素酸銀(0.34V対SCE)であった。

【0080】

本発明の実施例1~4および比較例1~4の2-アルキル-2, 3-ジヒドロ-チエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシ化合物の1種のアセトニトリル中 10^{-2} M溶液およびNaClO₄中0.1M溶液を、図1に示された電池の中で0.7-0.8Vの電圧をかけることにより、重合した。 5mA cm^{-2} の電流密度を電気的重合で使用した。 40

本発明の実施例1~4および比較例1~4の電氣的に重合された3, 4-エチレンジオキシチオフェン誘導体のその場での電気伝導率測定

電気伝導率測定を電気的重合を行なったのと同じ3電極電池の中で単量体の不存在下で行なった。伝導率測定用の電極は、図1に示されているように、20μmのバンド間(interband)空間を有する2バンド白金電極(各バンドに関して0.3cm×0.01cm)であった。白金電極を重合体で、抵抗条件の制限を確実に得るための80mCの移動(passage)により、コーティングした。小振幅(典型的には10mV)DC電圧をバンド間をかけそしてそれにより得られる電流を記録することにより、電気伝導率を測定した。ポリ(3-メチルチオフェン)(60S/cm)を電気伝導率基準として使用した。本発明実施例1~4および比較例1~4の2-アルキル-2, 3-ジヒドロ-チ 50

エノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシン化合物の電氣的重合で觀察された電氣伝導率の結果を表3に示す。

【0081】

【表1】

表3：

下記の実施例番号 からの単量体	重合体	電氣伝導率 Scm^{-1}
比較例1	電氣的に重合されたキラル2-メチル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシン	350
比較例2	d-および1-2-メチル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシンの電氣的に重合されたラセミ混合物	350
本発明実施例1	電氣的に重合されたキラル2-n-デシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシン	1500
比較例3	d-および1-2-n-デシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシンの電氣的に重合されたラセミ混合物	550
本発明実施例2	電氣的に重合されたキラル2-n-ヘキシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシン	200
比較例4	d-および1-2-n-ヘキシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシンの電氣的に重合されたラセミ混合物	1800
本発明実施例3	電氣的に重合されたキラル2-n-オクチル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシン	1500
本発明実施例4	電氣的に重合されたキラル2-n-ドデシル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 4-b〕〔1, 4〕ジオキシン	600

10

20

30

40

【0082】

表3の結果は、電氣的に重合されたキラル2-メチル-2, 3-ジヒドロ-チエノ〔3, 50

4 - b] [1 , 4] ジオキシンの電氣的に重合されたラセミ混合物と同一の電気伝導率を示したことを示す。

【 0 0 8 3 】

しかしながら、電氣的に重合されたキラル 2 - n - デシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンは d - および 1 - 2 - n - デシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンの電氣的に重合されたラセミ混合物で得られたものより 2 . 7 倍の増加を示した。

【 0 0 8 4 】

さらに、電氣的に重合されたキラル 2 - n - ヘキシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンは d - および 1 - 2 - n - ヘキシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンの電氣的に重合されたラセミ混合物で得られたものより電気伝導率において 9 倍の増加を示した。

10

【 0 0 8 5 】

電氣的に重合されたキラル 2 - n - オクチル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンおよびキラル 2 - n - ドデシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンはそれぞれ 1 5 0 0 および 6 0 0 S / c m の電気伝導率を示す。

【 0 0 8 6 】

これらの測定はグレネダール他により 2 0 0 1 年にシンセティック・メタルズ、1 1 8 (1 - 3) 巻、1 0 5 - 1 0 9 頁に開示されたものと同じ方法で且つ同じ装置の中で行なわれたため、それらをグレネダール他によりポリ (3 , 4 - エチレンジオキシ - チオフェン) に関して示された $6 5 0 \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導率値と直接比較することができる。従って、電氣的に重合されたキラル 2 - n - ヘキシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシン、キラル 2 - n - オクチル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンおよびキラル 2 - n - デシル - 2 , 3 - ジヒドロ - チエノ [3 , 4 - b] [1 , 4] ジオキシンはポリ (3 , 4 - エチレンジオキシ - チオフェン) に関して得られたものより電気伝導率においてそれぞれ 2 . 8 倍、2 . 3 倍および 2 . 3 倍の増加を示した。

20

【 0 0 8 7 】

このようなその場での電気伝導率測定は電気化学的に重合された伝導性重合体フィルムの電気伝導率をそれらの酸化状態の函数として測定するための比較的新しく且つ非常に興味ある方法である。この技術は標準的電気伝導率測定 (2 点または 4 点プローブ) と比べて多くの利点を有する : 少量 (1 5 ~ 5 0 m g) だけの単量体が必要であり、全ての重合体が正確に同じ条件下で重合され、測定が非常に速く、測定が不活性条件下で行なわれるため得られた電気伝導率は例えば湿度、空気などの外部要因により影響されにくく、そして電気伝導率の最大値の他に電気伝導率に対する酸化状態の影響に関する情報も得られる。

30

【 0 0 8 8 】

本発明はここに暗黙にもしくは明瞭に開示された特徴もしくは特徴の組み合わせまたはそれらの概論をそれがここで特許請求された発明に関与するかどうかに関係なく包含する。以上の記述に鑑み、種々の改変を本発明の範囲内で行なえることは当業者に明らかになるであろう。

40

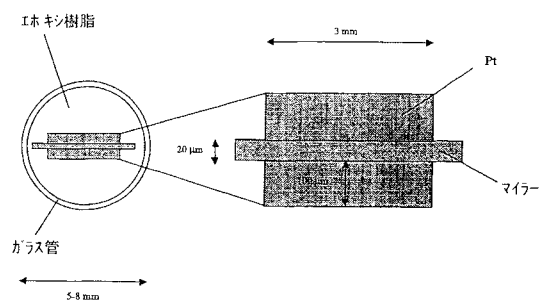
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 9 】

【 図 1 】 図 1 は式 (I) に従うキラルチオフェン化合物を電気化学的に重合するために使用される 3 電極電池の図式的表示である。

【図 1】

Figure 1:



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

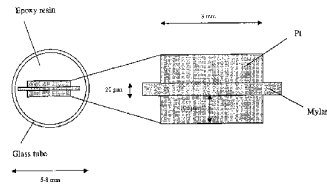
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/079295 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 61/12, C07D 495/04
- (21) International Application Number: PCT/EP02/03023
- (22) International Filing Date: 19 March 2002 (19.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 01060094.1 29 March 2001 (29.03.2001) EP
- (71) Applicant: AGFA-GEVAERT [BE/BE]; Corporate IP Department (3800), Septestraat 27, B-2640 Mortsel (BE).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LU, MW, MY, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (72) Inventors: GROENENDAAL, Lambertus; Agfa-Gevaert, Corporate IP Department (3800), Septestraat 27, B-2640 Mortsel (BE). LOUWET, Frank; Agfa-Gevaert, Corporate IP Department (3800), Septestraat 27, B-2640 Mortsel (BE). ZOTTI, Gianni; Istituto di Poligrafia CNR, Corso Stati Uniti 4, I-35020 Padova (IT).
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: THIOPHENES AND POLYMERS DERIVED THEREFROM



(I)

(57) Abstract: thiophene compound represented by a formula comprising a C2-C5 alkylene bridge; a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethylenoxide group (optionally with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group) or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge; polymers derived therefrom; a process for polymerizing a thiophene according to formula (I), optionally chemically or electrochemically; and dispersions, pastes and layers containing polymers derived therefrom.

WO 02/079295 A1

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

THIOPHENES AND POLYMERS DERIVED THEREFROM

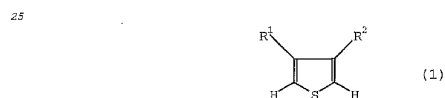
Field of the invention

5, The present invention relates to new thiophene compounds and polythiophenes derived therefrom.

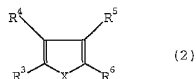
Background of the invention.

10 Polythiophenes have been studied extensively due to their interesting electrical and/or optical properties. Polythiophenes become electrically conducting upon chemical or electrochemical oxidation or reduction. Their ultimately achievable electrical conductivity is determined by their chemical composition, the
 15 stereoregularity of the polymerization of the thiophene monomers in the polythiophene chain and by their π -conjugation lengths. Such stereoregularity problems do not arise when unsubstituted thiophenes or thiophenes substituted in the 3- and 4-positions with identical groups are polymerized.

20 EP-A 257 573 discloses an intrinsically electrically conductive polymer, wherein through connection in the 2-position and/or the 5-position are coupled to one another, statistically averaged from 60 to 100% by weight structural units, which are derived from at least one monomer of the formula (1):



in which R^1 is a C1-C2-alkoxy group or $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ with $n=1$ to 4 and R^2 is a hydrogen atom, a C1-C12-alkyl group, a C1-C12-alkoxy group or $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ with $n=1$ to 4, or R^1 and R^2 together are
 30 $-O(CH_2)_m-CH_2-$ or $-O(CH_2)_m-O-$ with $m=1$ to 12, 0 to 40% by weight structural units, which are derived from at least one monomer of the formula (2):



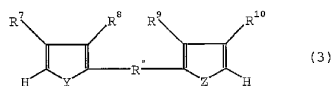
35 wherein R^4 and R^5 are independently of one another a hydrogen atom, a halogen atom, a C1-C12 alkyl group or aryl or together with C-

WO 02/079295

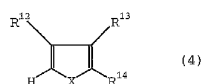
PCT/EP02/03023

2

atoms connected to them form an aromatic ring, R^3 and R^6 independently of one another represent a hydrogen atom or R^3 together with R^4 and the C-atoms connected to them or R^5 together with R^6 and the C-atoms connected to them each form an aromatic ring, X represents an oxygen atom, a sulfur atom, a =NH group, a =N-alkyl group or a =N-aryl group, 0 to 40% by weight structural units, which are derived from at least one monomer of formula (3):

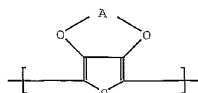


where R^7 , R^8 , R^9 and R^{10} independently of one another represent a hydrogen atom, a C1-C12 alkyl group, a C1-C12 alkoxy group or an aryl group, Y and Z independently of one another represent an oxygen atom, a sulfur atom, a =NH group, a =N-alkyl group or a =N-aryl group, R^{11} represents an arylene group, a heteroarylene group or a conjugated system of the formula $(CH=CH)_o$, wherein o is 1, 2 or 3, 0 to 40% by weight structural units, which are derived from at least one monomer of formula (4):



wherein R^{12} and R^{13} independently of one another represent a hydrogen atom, a halogen atom, a C1-C12 alkyl group, a C1-C12 alkoxy group, a C1-C4 alkylamino group or a C1-C4 acylamino group, R^{14} represents a halogen atom, a C1-C12 alkyl group, a C1-C12 alkoxy group, a C1-C4 alkylamino group or a C1-C4 acylamino group and X has the meaning given above, wherein the polymer in the oxidized form is completely soluble in dipolar aprotic solvents at 25°C and solutions with a content of at least 0.1g of the polymer in 100 mL solvent at 25°C are obtained.

EP-A 339 340 discloses a polythiophene containing structural units of the formula:



WO 02/079295

PCT/EP02/03023

3

in which A denotes an optionally substituted C1-C4-alkylene radical, its preparation by oxidative polymerization of the corresponding thiophene and exemplifies poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), poly[3,4-(1'-methyl)ethylenedioxy-thiophene],
 5 poly[3,4-(1'-n-hexyl)-ethylene-dioxythiophene] and poly[3,4-(1'-n-decyl)ethylenedioxythiophene]. B Sankaran and J. R. Reynolds in 1995 in Polymer Material Science and Engineering, volume 72, pages 319-320 disclosed the synthesis of 3,4-(1'-n-octyl)ethylenedioxy-thiophene, 3,4-(1'-n-tetradecyl)-ethylenedioxythiophene and their
 10 corresponding homopolymers and D. M. Welsh et al. in 1997 in Polymer Preprints, volume 38(2), page 320 disclosed acrylate- and glyme-substituted 3,4-(1'-hydroxymethyl)-ethylenedioxythiophene). S. C. Ng et al. in 1997 in Journal of Materials Science Letters, volume 16, pages 809-811 disclosed the synthesis of 3,4-(1'-
 15 allyloxymethyl)ethylenedioxythiophene, 3,4-(1'-glycidoxymethyl-ethylene)dioxy-thiophene and 3,4-(1'-ω-hydroxyhexyloxymethyl)-ethylenedioxythiophene, 3,4-(2'-allyloxymethyl-propylene)dioxy-thiophene, 3,4-(2'-glycidoxy-methyl)propylenedioxy-thiophene and 3,4-(2'-ω-hydroxyhexyloxy-methyl)propylenedioxy-thiophene and their
 20 corresponding homopolymers. O. Stephan et al. in 1998 in Journal of Electroanalytical Chemistry, volume 443, pages 217-226 disclosed the synthesis of 3,4-(1'-ω-sulfobutyloxymethyl)ethylenedioxy-thiophene and the corresponding homopolymer. P. Scotland et al. in 1998 in J. Chim. Phys., volume 95, pages 1258-1261 disclosed the
 25 synthesis of 3,4-(1'-n-hexyloxymethyl)-ethylenedioxythiophene, 3,4-(1'-n-octyloxymethyl)ethylenedioxy-thiophene, 3,4-(1'-n-decyloxymethyl)ethylenedioxythiophene, 3,4-(1'-n-dodecyloxymethyl)ethylenedioxythiophene, 3,4-(1'-n-tetradecyloxymethyl)ethylenedioxythiophene, 3,4-(1'-n-hexadecyloxymethyl)ethylenedioxythiophene and their corresponding
 30 homopolymers. S. Akoudad et al. in 2000 in Electrochemistry Communications, volume 2, pages 72-76 disclosed the synthesis of 3,4-(1'-(polyoxyethyleneoxymethyl-ethylene)dioxy-thiophene and the corresponding homopolymer.
 35 D. M. Welsh et al. in 1999 in Polymer Preprints, volume 40(2), page 1206 disclosed the synthesis of 3,4-(2',2'-dimethyl)-propylenedioxythiophene and 3,4-(2',2'-diethyl)propylenedioxy-thiophene by a transesterification reaction and polymers derived therefrom. L. J. Kloeppner et al. in 1999 in Polymer Preprints,
 40 volume 40(2), page 792 also disclosed the synthesis of 3,4-(2',2'-diethyl)propylenedioxythiophene, 3,4-(2',2'-dibutyl)propylene-

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

4

dioxythiophene and 3,4-(2',2'-dioctyl)propylenedioxythiophene by a transesterification reaction and polymers derived therefrom.

M. Lemaire et al. in 1988 in Journal of the Chemical Society Chemical Communications page 658 disclosed the polymerization of the chiral thiophenes: (S)(+)- and (R)(-)-2-phenylbutyl ether of 3-propylthiophene. M. M. Bouman et al. in 1995 disclosed the polymerization of poly{3-[2-((S)-2-methylbutoxy)ethyl]thiophene}. Furthermore, G. Bidam, S. Guillerez and V. Sorokin in 1996 in Advanced Materials, volume 8, pages 157-160 disclosed the preparation of regioregular poly[3-(S-3',7'-dimethyloctyl)-thiophene]. They showed that if the steric group is far enough removed from the backbone then the conjugation is relatively unaffected and this polymer exhibited large conformational changes induced by minute solvent variation.

B. Groenendaal, G. Zotti and F. Jonas in 2001 in Synthetic Metals, volume 118(1-3), pages 105-109 disclosed the conductivity of electrochemically polymerized 3,4-(1'-methyl)ethylenedioxythiophene, 3,4-(1'-n-hexyl-ethylene)-dioxythiophene, 3,4-(1'-n-decyl)ethylene-dioxythiophene and 3,4-(1'-n-tetradecyl)ethylene-dioxythiophene and established that poly(3,4-ethylenedioxythiophene)s substituted at the 1'-position with n-alkyl groups with 10 carbon atoms or less exhibited lower electrical conductivities than that of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) substituted with a n-C₁₄H₂₉ group exhibited a 30% increase in electrical conductivity compared with poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) from 650 to 850 S/cm.

A general drawback of conductive polymers which have been prepared and studied up to now, is that their conductivities are still too low for certain applications, their visible light transmittances are insufficiently high and/or they are not processable.

Objects of the invention.

It is therefore an aspect of the present invention to provide 3,4-alkylenedioxy-thiophenes which upon polymerization provide poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene)s, which upon oxidation or reduction exhibit high electrical conductivities, high visible light transmittances and/or good processability.

Further aspects and advantages of the invention will become apparent from the description hereinafter.

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

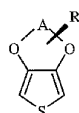
5

Summary of the invention

It has been surprisingly found that poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)s in which the ethylene group is stereoselectively substituted with a group, i.e. with a chiral centre at the ethylene bridge, exhibit improved electrical conductivities in the oxidized state compared with polymers produced using a racemic mixture of its enantiomeric monomers. For example in the case of the polymerization of chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine rather than a racemic mixture of the d- and l-forms of 2-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine an increase in electrical conductivity of a factor of 9 was observed using the polymerization and measurement techniques disclosed by Groenendaal et al. in 2001 in Synthetic Metals, volume 118(1-3), on pages 105-109. This electrical conductivity value was also a factor of almost 2.8 higher than that of poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) using the same polymerization and measurement techniques.

A thiophene compound is provided by the present invention represented by formula (I):

20



(I)

25

in which:

A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.

A poly(3,4-alkylenedioxythiophene) is further provided by the present invention derived from the above-mentioned thiophene according to formula (I).

A process is also provided according to the present invention for polymerizing the above-mentioned thiophene.

A dispersion is also provided according to the present invention containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from the above-mentioned thiophene according to formula (I).

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

6

A printable paste is also provided according to the present invention containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from the above-mentioned thiophene according to formula (I).

Use of a dispersion containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from the above-mentioned thiophene according to formula (I) for coating an object, such as a glass plate, a plastic foil, paper etc., is also provided by the present invention.

An electroconductive layer is also provided according to the present invention containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from the above-mentioned thiophene according to formula (I).

An antistatic layer is also provided according to the present invention containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from the above-mentioned thiophene according to formula (I).

Detailed description of the invention.

Figure 1 is a schematic representation of the three electrode cell used for electrochemically polymerizing the chiral thiophene compounds according to formula (I). Two 100µm thick and 3 mm wide platinum bands are kept apart with a 20 µm Mylar™ spacer and embedded in epoxy resin in a glass tube 5 to 8 mm in diameter.

Definitions

It should be noted that as used in the specification and the appended claims, the singular forms "a" and "an" include plural references unless the context clearly dictates otherwise. Thus, for example, reference to "a thiophene according to formula (I)" includes more than one such thiophene, reference to polymerization of "a thiophene according to formula (I)" includes copolymerization of more than one such thiophene.

The term C1-C5 alkylene group represents oxymethyleneoxy, 1,2-dioxyethylene, 1,3-dioxypropylene, 1,4-dioxybutene and 1,5-dioxypentene groups.

The term alkyl means all variants possible for each number of carbon atoms in the alkyl group i.e. for three carbon atoms: n-propyl and isopropyl; for four carbon atoms: n-butyl, isobutyl and tertiary-butyl; for five carbon atoms: n-pentyl, 1,1-dimethylpropyl, 2,2-dimethylpropyl and 2-methyl-butyl etc.

A chiral centre is an atom, e.g. a carbon atom, that is attached to four different groups. A molecule containing a chiral

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

7

centre is not superimposable upon its mirror image and will exhibit chirality, chirality being the handedness of an asymmetric molecule. Such molecules, if isolated in a pure state, will generally exhibit rotation of polarized light detectable with a
5 polarimeter.

The term racemic mixture of d- and l- compounds means that the compound has an optically active group and the precise mixture of d- and l- enantiomers is determined statistically.

A triflate group is a trifluoromethylsulfonate group.

10 A mesylate group is a methylsulfonyl group.

A Sharpless epoxidation is an asymmetric epoxidation as described by A. Pfenniger in 1986 in *Synthesis* on pages 89-116.

The term aqueous for the purposes of the present invention means containing at least 60% by volume of water, preferably at
15 least 80% by volume of water, and optionally containing water-miscible organic solvents such as alcohols e.g. methanol, ethanol, 2-propanol, butanol, iso-amyl alcohol, octanol, cetyl alcohol etc.; glycols e.g. ethylene glycol; glycerine; N-methyl pyrrolidone; methoxypropanol; and ketones e.g. 2-propanone and 2-butanone etc.

20

Thiophene compounds according to formula (I)

According to a first embodiment of the present invention the thiophene compounds of formula (I) have an R group in which R is a
25 C4-C20 alkyl group.

According to a second embodiment of the present invention the thiophene compounds of formula (I) have an R group in which R is a C6-C18 alkyl group.

According to a third embodiment of the present invention the
30 thiophene compounds of formula (I) have an R group in which R is a C6-C14 alkyl group.

According to a fourth embodiment of the present invention the thiophene compounds of formula (I) have an R group in which the group R contains an ether, an ester or an amide substituent, or in
35 which at least one of the substituents is selected from the group consisting of a sulfonate, phosphonate, halogen and hydroxy group.

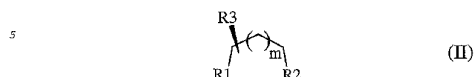
Thiophene compounds according to formula(I), according to the present invention, can be prepared by known methods such the transesterification reaction disclosed in DE 3804522 and in Houben-
40 Weyl, volume VI/3, part 3, pages 171-173 (1971) using a thiophene derivative such as 3,4-dimethoxythiophene, or the double Williamson reaction as disclosed in 1994 in *Electrochimica Acta* in volume 39,

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

8

pages 1345-1347 using a thiophene derivative such as the dimethyl ester of 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylic acid. Chiral molecules represented by formula (II):



in which: R^1 and R^2 independently represent OH, a halogen, a mesylate substituent, a triflate substituent, a tosylate or other sulfonate substituent; R^3 represents a stereoselectively substituted, linear or branched, optionally substituted C2-C18 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group (optionally with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester and sulfonate group) or an optionally substituted aryl group; and m represents a number from 0 to 3, are reagents for the preparation of the thiophene derivatives represented by formula (I). Chiral molecules according to general formula (II) can be prepared using standard methods known in organic chemistry e.g. asymmetric dihydroxylation or halogenation of olefins e.g. substituted ethene, propene, 1- or 2-butene, 1,2-dimethyl-3-butene-2,3, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, asymmetric ring opening of epoxides, asymmetric epoxidation e.g. Sharpless epoxidation followed by dihydroxylation. They can also be separated from racemic mixtures of enantiomers by complexing one enantiomer with a chiral molecule. Several compounds are also commercially available e.g. (S)-(+)-1,2-propandiol and (S)-(+)-1,2-dodecanediol.

Poly(3,4-alkylenedioxythiophene)s derived from thiophene compounds according to formula (I)

A fifth embodiment of the present invention is a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from a thiophene compound according to formula (I).

A sixth embodiment of the present invention is a poly(3,4-alkylenedioxythiophene) selected from the group consisting of: poly(chiral 2-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine), poly(chiral 2-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine) and poly(chiral 2-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).

A seventh embodiment of the present invention is a poly(3,4-alkylenedioxythiophene) selected from the group consisting of: poly(chiral 2-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine),

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

9

poly(chiral 2-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine) and
 poly(chiral 2-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine),
 poly(chiral 2-dodecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine),
 poly(chiral 2-tetradecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine),
 5 poly(chiral 2-hexadecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine) and
 poly(chiral 2-octadecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).

An eighth embodiment of the present invention is poly(chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).

A ninth embodiment of the present invention is poly(chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).

A tenth embodiment of the present invention is poly(chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).

Chemical polymerization of thiophene compounds

15 according to formula (I)

Thiophene compounds according to formula (I) can be polymerized chemically (oxidatively and reductively). The oxidation agents used for the oxidative polymerisation of pyrrole, 20 such as described for example in Journal of the American Chemical Society, volume 85, pages 454-458 (1963) and J. Polymer Science Part A Polymer Chemistry, volume 26, pages 1287-1294 (1988), can be utilized for the oxidative polymerization of thiophenes. According to a seventh embodiment of the present invention, the inexpensive 25 and easily accessible oxidation agents such as iron(III) salts such as FeCl₃, the iron(III) salts of organic acids, e.g. Fe(OTf)₃, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, alkali and ammonium persulfates, alkali perborates and potassium permanganate are used in the oxidative polymerization.

Theoretically the oxidative polymerization of thiophenes 30 requires 2.25 equivalents of oxidation agent per mole thiophene of formula (I) [see e.g. J. Polymer Science Part A Polymer Chemistry, volume 26, pages 1287-1294 (1988)]. In practice an excess of 0.1 to 2 equivalents of oxidation agent is used per polymerizable unit. The use of persulfates and iron(III) salts has the great technical 35 advantage that they do not act corrosively and particularly in the case of the thiophene compounds according to formula (I) oxidative polymerization proceeds so slowly that the thiophenes and oxidation agent can be brought together as a solution or paste and applied to the substrate to be treated. After application of the solution or 40 paste the oxidative polymerization can be accelerated by heating the coated substrate.

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

10

Reductive polymerization can be carried out using Stille (organotin) and the Suzuki (organoboron) routes as disclosed in 2001 in Tetrahedron Letters, volume 42, pages 155-157 and in 1998 in Macromolecules, volume 31, pages 2047-2056 respectively or with
5 nickel complexes as disclosed in 1999 in Bull. Chem. Soc. Japan, volume 72, page 621 and in 1998 in Advanced Materials, volume 10, pages 93-116.

Thiophene compounds according to formula (I) may also be chemically copolymerized with other polymerizable heterocyclic
10 compounds such as pyrrole.

Electrochemical polymerization of thiophene compounds
according to formula (I)

15 Thiophene compounds according to formula (I) can be polymerized electrochemically. Electrochemical oxidative polymerization of thiophene compounds according to formula (I) carried out at temperatures from -78°C to the boiling point of the solvent employed, temperatures between -20°C and 60°C is preferred.
20 The reaction time, depending upon the particular thiophene, is generally between a few seconds and several hours. Electrochemical polymerization of thiophene compounds was described in 1994 by Dietrich et al. in Journal Electroanalytical Chemistry, volume 369, pages 87-92.

25 Inert liquids suitable for use during electrochemical oxidation of thiophene compounds according to formula (I) are: water, alcohols such as methanol and ethanol, ketones such as acetophenone, halogenated hydrocarbons such as methylene chloride, chloroform, tetrachloromethane and fluorohydrocarbons, esters such
30 as ethyl acetate and butyl acetate, aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene, aliphatic hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane and cyclohexane, nitriles such as acetonitrile and benzonitrile, sulfoxides such as dimethylsulfoxide, sulfones such as dimethylsulfone,
35 phenylmethylsulfone and sulfolan, liquid aliphatic amides such as methyl acetamide, dimethyl acetamide, dimethyl formamide, pyrrolidone, N-methyl-pyrrolidone, caprolactam, N-methyl-caprolactam, aliphatic and mixed aliphatic and aromatic ethers such
40 as diethylether and anisole, liquid ureas such as tetramethylurea or N,N-dimethyl-imidazolidinone.

Electrolyte additives for use in the electrochemical polymerization of thiophene compounds according to formula (I) are

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

11

preferably free acids or the usual conducting salts, which exhibit a certain solubility in the solvent used. Particularly suitable electrolytes are alkali, alkaline earth or optionally alkylated ammonium, phosphonium, sulfonium or oxonium cations in combination
5 with perchlorate, tosylate, tetrafluoroborate or hexafluorophosphonate anions.

The electrolyte additives are used in such quantities, that a current of at least 0.1 mA flows during electrochemical oxidation.

Electrochemical polymerization can be carried out continuously
10 or discontinuously. Known electrode materials are ITO-covered glass, precious metal or steel mesh, carbon-filled polymers, evaporated metal-coated insulator layers and carbon felt.

Current densities during electrochemical oxidation may vary within wide limits. According to an eleventh embodiment of the
15 present invention the current densities in the electroconductive layer is 0.0001 to 100 mA/cm². According to a twelfth embodiment of the present invention the current density in the electroconductive layer is 0.01 to 40 mA/cm². At these current densities voltages of ca. 0.1 to 50 V are set up.

20 Thiophene compounds according to formula (I) may also be electrochemically copolymerized with other polymerizable heterocyclic compounds such as pyrrole.

Dispersion containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived
25 from a thiophene according to formula (I)

According to a first embodiment of the dispersion according to the present invention, the dispersion further contains a polyanion.

According to a second embodiment of the dispersion according
30 to the present invention, the dispersion further contains poly(styrene sulphonic acid).

According to a third embodiment of the dispersion according to the present invention, the dispersion medium is an aqueous dispersion medium.

35

Polyanion compound

The polyanion compounds for use in the dispersion according to the present invention are disclosed in EP-A 440 957 and include
40 polymeric carboxylic acids, e.g. polyacrylic acids, polymethacrylic acids, or polymaleic acids and polysulphonic acids, e.g. poly(styrene sulphonic acid). These polycarboxylic acids and

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

12

polysulphonic acids can also be copolymers of vinylcarboxylic acids and vinylsulphonic acids with other polymerizable monomers, e.g. acrylic acid esters, methacrylic acid esters and styrene.

5 Industrial application

Chemically or electrochemically prepared polymers derived from chiral thiophene compounds according to formula (I) exhibit high electrical conductivity together with low absorption of visible
10 light and high absorption to infrared radiation. Therefore layers thereof are highly electrically conducting, highly transparent to visible light and heat shielding. Such polythiophenes can be applied to a wide variety of rigid and flexible substrates, e.g. ceramics, glass and plastics, and are particularly suitable for
15 flexible substrates such as plastic sheeting and the substrates can be substantially bent and deformed without the polythiophene layer losing its electrical conductivity.

Such polythiophenes can therefore be utilized in photovoltaic devices, batteries, capacitors and organic and inorganic
20 electroluminescent devices, in electromagnetic shielding layers, in heat shielding layers, in antistatic coatings for a wide variety of products including photographic film, thermographic recording materials and photothermographic recording materials, in smart windows, in electrochromic devices, in sensors for organic and bio-
25 organic materials, in field effect transistors, in printing plates, in conductive resin adhesives and in free-standing electrically conductive films [see also chapter 10 of the Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Edited by D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim (1999)].

30 The invention is illustrated hereinafter by way of comparative and invention examples. The percentages and ratios given in these examples are by weight unless otherwise indicated. The optical rotation of the chiral compounds was determined for three concentrations in n-hexane with an Optical Activity AA10 multi-
35 wavelength polarimeter at 25°C using a 5 cm cell with an internal diameter of 5 mm at wavelengths of 365, 436, 540, 578 and 589 nm.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

40 Synthesis of chiral 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

13

A solution of 3,4-dimethoxythiophene (5.18 g), (S)-1,2-propanediol (3.0 g) and p-toluenesulfonic acid monohydrate (100 mg) in toluene (50 ml) was heated at 95°C during which a continuous stream of nitrogen was passed over the solution. After 30 h the reaction mixture was poured into ethyl acetate, washed with NaHCO₃ and the organic phase was concentrated. Subsequent filtration over SiO₂ using n-hexane as eluant resulted in pure product (3.90 g). GC-MS: 156 (purity > 99%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.30 (2 x d, 2H), 4.26 (m, 1H), 4.15 (dd, 1H), 3.82 (dd, 1H), 1.35 (d, 3H) ppm; specific rotation [α] = - 46° at 25°C and 436 nm in hexane (c = 0.066).

COMPARATIVE EXAMPLE 2

Synthesis of racemic 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine
15 Racemic 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine was synthesized by transesterification of 3,4-dimethoxythiophene with racemic 1,2-propanediol as described in COMPARATIVE EXAMPLE 1. It was characterized by GC-MS and ¹H-NMR-spectroscopy, and exhibited
20 no optical rotation.

INVENTION EXAMPLE 1

Synthesis of chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine
25 A solution of 3,4-dimethoxythiophene (1.90 g), toluene (30 ml), (S)-1,2-dodecanediol (2.50 g) and p-toluenesulfonic acid monohydrate (100 mg) was heated at 95°C, continuously leading a N₂-stream over the solution. After 24 h the reaction mixture was
30 poured into ethyl acetate, washed with NaHCO₃ and the organic phase was concentrated. Subsequent filtration over SiO₂ using n-hexane/CH₂Cl₂ (98/2) as eluant resulted in pure product (2.40 g). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.29 (s, 2H), 4.15 (dd, 1H), 4.11 (m, 1H), 3.93 (dd, 1H), 1.67-1.20 (18H), 0.88 (t, 3H) ppm; specific rotation [α]
35 = - 88° at 25°C and 436 nm in hexane (c = 0.066).

COMPARATIVE EXAMPLE 3

Synthesis of racemic 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine
40

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

14

Racemic 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine was synthesized by transesterification of 3,4-dimethoxythiophene with racemic 1,2-dodecanediol as described in EXAMPLE 1. It was characterized by GC-MS and ¹H-NMR-spectroscopy, and exhibited no optical rotation.

INVENTION EXAMPLE 2

Synthesis of chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine

10 Chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine was synthesized by transesterification of 3,4-dimethoxythiophene with (S)-1,2-octanediol and purified to a purity of 99.69% as described in INVENTION EXAMPLE 1. It was characterized by GC-MS and ¹H-NMR-spectroscopy, and exhibited a specific rotation of - 100° at 25°C and 436 nm in hexane.

COMPARATIVE EXAMPLE 4

20 Synthesis of racemic 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine

Racemic 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine was synthesized by transesterification of 3,4-dimethoxythiophene with racemic 1,2-octanediol as described in EXAMPLE 1. It was characterized by GC-MS and ¹H-NMR-spectroscopy, and exhibited no optical rotation.

INVENTION EXAMPLE 3

30 Synthesis of chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine

Chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine was synthesized by transesterification of 3,4-dimethoxythiophene with (S)-1,2-decanediol and purified to a purity of 99.24% as described in INVENTION EXAMPLE 1. It was characterized by GC-MS and ¹H-NMR-spectroscopy, and exhibited a specific rotation of - 88° at 25°C and 436 nm in hexane.

40 INVENTION EXAMPLE 4

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

15

Synthesis of chiral 2-n-dodecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine

Chiral 2-n-dodecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine was synthesized by transesterification of 3,4-dimethoxythiophene with (S)-1,2-tetradecanediol and purified to a purity of 98.01% as described in INVENTION EXAMPLE 1. It was characterized by GC-MS and ¹H-NMR-spectroscopy, and exhibited a specific rotation of - 65° at 25°C and 436 nm in hexane.

10

Electropolymerization of the 3,4-ethylenedioxythiophene derivatives of INVENTION EXAMPLE 1 to 4 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 4

Electropolymerization was performed at 25°C using a standard three electrode cell. The working electrode was platinum, gold or indium-tin-oxide. The counter electrodes was platinum; the reference electrode was silver/0.1 M silver perchlorate in acetonitrile (0.34 V vs SCE).

Acetonitrile solutions 10⁻² M in one of the 2-alkyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine compounds of INVENTION EXAMPLE 1 to 4 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 5 and 0.1 M in NaClO₄ were polymerized by applying a potential of 0.7-0.8 V in the cell shown in Figure 1. A current density of 5 mA cm⁻² was used in the electropolymerization.

25

In-situ electrical conductivity measurements of the electropolymerized 3,4-ethylenedioxythiophene derivatives of INVENTION EXAMPLE 1 to 4 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 4

Electrical conductivity measurements were carried out in the absence of monomer in the same three electrode cell in which the electropolymerization was carried out. The electrode for conductivity measurements was a two-band platinum electrode (0.3 cm x 0.01 cm for each band) with an interband spacing of 20 μm, as shown in Figure 1. The platinum electrode was coated with polymer by the passage of 80 mC, which assured the attainment of limiting resistance conditions. Electrical conductivities were measured by applying a small amplitude (typically 10 mV) DC voltage between the bands and recording the current thereby obtained. Poly(3-methylthiophene) (60 S/cm) was used as an electrical conductivity standard. The results are shown electrical conductivities observed upon electropolymerizing the 2-alkyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-

40

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

16

b][1,4]-dioxine compounds of INVENTION EXAMPLES 1 to 4 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 4 are given in Table 3.

Table 3:

Monomer from Example nr	Polymer	Electrical conductivity in S cm ⁻¹
Comparative 1	electropolymerized chiral 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	350
Comparative 2	electropolymerized racemic mixture of d- & l- 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	350
Invention 1	electropolymerized chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	1500
Comparative 3	electropolymerized racemic mixture of d- and l- 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	550
Invention 2	electropolymerized chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	200
Comparative 4	electropolymerized racemic mixture of d- and l- 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	1800
Invention 3	electropolymerized chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	1500
Invention 4	electropolymerized chiral 2-n-dodecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine	600

The results in Table 3 show that electropolymerized chiral 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine exhibited an identical electrical conductivity to electropolymerized racemic mixture of d- and l- 2-methyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine.

However, electropolymerized chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine exhibited a 2.7-fold increase in electrical conductivity over that obtained with a electropolymerized racemic mixture of d- and l- 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine.

Furthermore, electropolymerized chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine exhibited a 9-fold increase in electrical conductivity over that obtained with a electropolymerized racemic

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

17

mixture of d- and l- 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine.

Electropolymerized chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine and chiral 2-n-dodecyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine exhibit electrical conductivities of 1500 and 600 S/cm respectively.

Since these measurements were carried out in an identical manner and in the same apparatus as those disclosed by Groenendaal et al. in 2001 in Synthetic Metals, volume 118(1-3), on pages 105-109, they can be directly compared with the electrical conductivity value given by Groenendaal et al. for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) of 650 S cm^{-1} . Therefore, electropolymerized chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine, chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine and chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine exhibited a 2.8-fold, 2.3-fold and 2.3-fold increase respectively in electrical conductivity over that obtained for poly(3,4-ethylenedioxythiophene).

Such in-situ electrical conductivity measurements are a relatively new and very interesting tool to measure electrical conductivities of electrochemically polymerized conducting polymer films as a function of their oxidation state. The technique has a number of advantages compared to standard electrical conductivity measurements (2- or 4-point probe): only small amounts of monomer are required (15-50 mg), all monomers are polymerized under exactly the same conditions, the measurements are very fast, the electrical conductivity values obtained are hardly influenced by external factors such as humidity, air, etc., since the measurements are performed under inert conditions, and in addition to the maximum value of the electrical conductivity, information is also obtained about the influence of the oxidation state on the electrical conductivity.

The present invention may include any feature or combination of features disclosed herein either implicitly or explicitly or any generalisation thereof irrespective of whether it relates to the presently claimed invention. In view of the foregoing description it will be evident to a person skilled in the art that various modifications may be made within the scope of the invention.

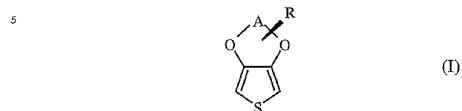
WO 02/079295

PCT/EP02/03023

18

CLAIMS

1. A thiophene compound represented by formula (I):



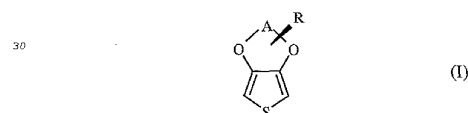
10 in which:

A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.

- 20 2. Thiophene compound according to claim 1, wherein said group R is a C4-C20 alkyl group.

3. Thiophene compound according to claim 1, wherein said group R is a C6-C18 alkyl group.

- 25 4. A poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from a thiophene compound represented by formula (I):



35 in which:

A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted

40

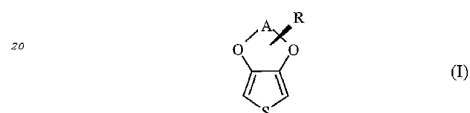
WO 02/079295

PCT/EP02/03023

19

aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.

- 5 5. Poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) according to claim 4, wherein said poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) is poly(chiral 2-n-hexyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).
- 10 6. Poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) according to claim 4, wherein said poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) is poly(chiral 2-n-octyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).
- 15 7. Poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) according to claim 4, wherein said poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) is poly(chiral 2-n-decyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine).
8. A process for the polymerization of a thiophene represented by formula (I):



in which:

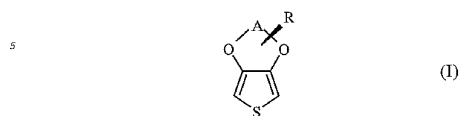
- 25 A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted
- 30 aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.
9. Process according to claim 8, wherein said process is a
- 35 chemical or an electrochemical process.

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

20

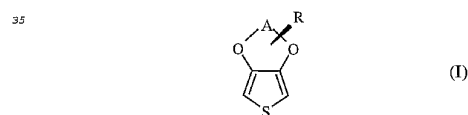
10. A dispersion containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from a thiophene compound represented by formula (I):



in which:

- 10 A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide,
- 15 ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.

11. Dispersion according to claim 10 further containing a polyanion.
- 20 12. Dispersion according to claim 11, wherein said polyanion is poly(styrene sulphonic acid).
- 25 13. Dispersion according to claim 10, wherein the dispersion medium is an aqueous dispersion medium.
14. Use of a dispersion according to claim 10 for coating an object.
- 30 15. A printable paste containing a poly(3,4-alkylenedioxy-thiophene) derived from a thiophene compound represented by formula (I):



40 in which:

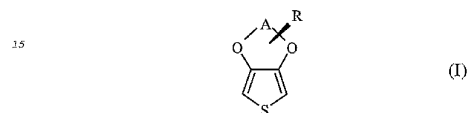
WO 02/079295

PCT/EP02/03023

21

A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.

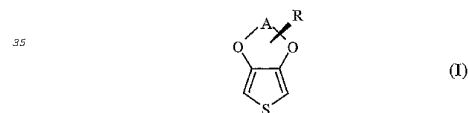
- 10 16. An electroconductive layer containing a poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derived from a thiophene compound represented by formula (I):



20 in which:

A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge..

- 30 17. An antistatic layer containing a poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derived from a thiophene compound represented by formula (I):



40 in which:

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

22

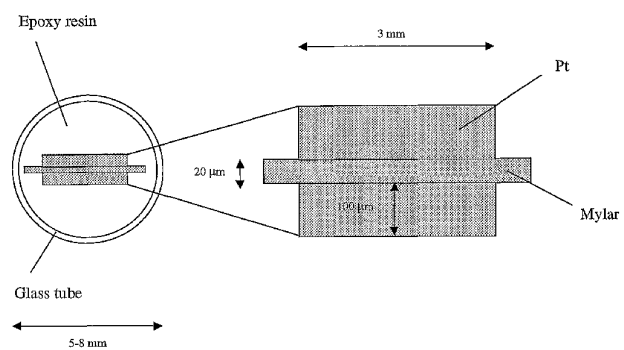
A represents a C2-C5 alkylene bridge; R represents a stereoselectively substituted, linear or branched C2-C24 alkyl, C3-C18 cycloalkyl, C1-C18 alkoxy or polyethyleneoxide group, optionally substituted with at least one substituent selected from the group consisting of an alcohol, amide, ether, ester or sulfonate group; or an optionally substituted aryl group having at least one chiral centre substituted at said C2-C5 alkylene bridge.

WO 02/079295

PCT/EP02/03023

1/1

Figure 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<p align="center">INTERNATIONAL SEARCH REPORT</p> <p align="right">International Application No. PC17/EP 02/03023</p>		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/12 C07D495/04		
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) IPC 7 C08G C07D		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 111 327 A (PICKETT JAMES E ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05) the whole document	1-16
A	SANKARAN B ET AL: "HIGH-CONTRAST ELECTROCHROMIC POLYMERS FROM ALKYL-DERIVATIZED POLY(3,4-ETHYLENEDIPOXYTHIOPHENES)" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 30, no. 9, 5 May 1997 (1997-05-05), pages 2582-2588, XP000688333 ISSN: 0024-9297 the whole document	1-16
---		-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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		
** 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 *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 July 2002	08/07/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstein 2 TL - 2880 IV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Grassi, D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/03023

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BIDAN G ET AL: "CHIRALITY IN REGIOREGULAR AND SOLUBLE POLYTHIOPHENE: AN INTERNAL PROBE OF CONFORMATIONAL CHANGES INDUCED BY MINUTE SOLVATION VARIATION" ADVANCED MATERIALS, WEINHEIM, DE, vol. 8, no. 2, 1996, pages 157-160, XP001008704 cited in the application the whole document	1-16
A	LEMAIRE M ET AL: "ENANTIOSELECTIVE CHIRAL POLY(THIOPHENES)" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH, GB, 1988, pages 658-661, XP001013547 ISSN: 0022-4936 cited in the application the whole document	1-16
A	BOUMAN M M ET AL: "CHIROPTICAL PROPERTIES OF REGIOREGULAR CHIRAL POLYTHIOPHENES" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, GORDON AND BREACH, LONDON, GB, vol. 256, 1994, pages 439-448, XP001013579 ISSN: 0026-8941 the whole document	1-16
A	EP 0 339 340 A (BAYER AG) 2 November 1989 (1989-11-02) cited in the application the whole document	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family membersInternational Application No.
PCT/EP 02/03023

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5111327	A	05-05-1992	US	5187608 A	16-02-1993
EP 0339340	A	02-11-1989	DE	3813589 A1	02-11-1989
			DE	3843412 A1	28-06-1990
			CA	1337950 A1	16-01-1996
			DE	58909864 D1	03-02-2000
			EP	0339340 A2	02-11-1989
			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

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルーエト, フランク

ベルギー・ビー 2 6 4 0 モルトセル・セプテストラート 2 7 ・コーポレートアイピーデパートメン
ト(3 8 0 0)・アグファ-ゲヴェルト

(72)発明者 ソツテイ, ジヤンニ

イタリア・アイ - 3 5 0 2 0 パドバ・コルソスタテユニティ 4 ・シーエヌアール・インステイテ
ユトディパラログラフィア

F ターム(参考) 4C071 AA01 BB01 CC12 CC21 EE13 FF16 GG01 KK01 LL03
4J032 BA04 BA07 BB01 BC21 BC22 CG01

【要約の続き】

液、ペーストおよび層。