

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 61/12
H01B 1/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02806419.4

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日 [11] 授权公告号 CN 1219807C

[22] 申请日 2002.2.27 [21] 申请号 02806419.4
[30] 优先权
[32] 2001. 3.12 [33] DE [31] 10111790.6
[86] 国际申请 PCT/EP2002/002066 2002.2.27
[87] 国际公布 WO2002/072660 德 2002.9.19
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.12
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 F·约纳斯 S·基希迈尔
审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 周承泽

权利要求书 4 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 新颖的聚噻吩分散液
[57] 摘要

制备包含聚噻吩⁺An⁻离子配合物在有机溶剂中的分散液或溶液的方法，其特征在于在包含任选取代的聚噻吩的含水分散液或溶液中加入至少一种水混溶的有机溶剂或水混溶溶剂混合物，除去全部或一部分水，如果需要，产生的分散液或溶液用有机溶剂稀释。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

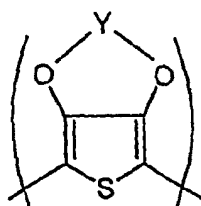
1. 制备包含取代或不取代的聚噻吩在有机溶剂中的分散液或溶液的方法，其特征在于：

5 a) 在包含取代或不取代的聚噻吩的含水分散液或溶液中加入水混溶的有机溶剂或水混溶溶剂混合物，

b) 从产生的混合物中除去至少一部分水。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

10 a) 在聚噻吩⁺An⁻离子配合物的含水分散液或溶液中加入水混溶的有机溶剂或水混溶溶剂混合物，其中的聚噻吩⁺是包含下式 (I) 重复单元的聚合物：



至少部分带正电荷，

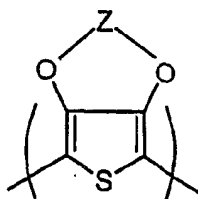
其中，Y 是 $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ 或取代或不取代的 1,2- C_3-C_8 -亚环烷基，

15 R^1 和 R^2 各自独立地是氢、羟甲基、取代或不取代的 C_1-C_{20} 烷基或取代或不取代的 C_6-C_{14} 芳基，和

m 和 n 为相同或不同，是 0-3 的整数，

An⁻是有机多酸的阴离子，

或聚噻吩⁺An⁻是包含式 (II) 重复单元的聚合物



20 其中，至少部分噻吩环带正电荷，

Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ ，

R^3 是氢或 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$ ，

R^4 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$ ，

m 和 n 是 0-3 的整数，

25 M^+ 是阳离子，

s 是 0-10 的整数,

p 是 1-18 的整数,

b) 从产生的混合物中除去水。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于产生的分散液或溶液在步骤 b) 的随后, 用有机溶剂或有机溶剂混合物稀释。

4. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 使用的含水分散液或溶液包含聚噻吩⁺An⁻离子配合物, 其中的聚噻吩⁺是包含式 (I) 重复单元的聚合物, 且聚合物至少一部分带正电荷,

Y 是 $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ 或取代或不取代的 1, 2-亚环己基,

10 R¹ 和 R² 各自独立地是氢、羟甲基、C₁-C₈ 烷基或苯基,

m 和 n 为相同或不同, 是 0 或 1,

An⁻ 是聚丙烯酸、聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸或它们的混合物的阴离子。

5. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 使用的含水分散液或溶液包含聚噻吩⁺An⁻离子配合物, 其中的聚噻吩⁺是包含式 (II) 重复单元的聚合物, 且至少一部分噻吩环带正电荷,

Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

R³ 是氢,

R⁴ 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$,

m 和 n 是 0-3 的整数,

20 M⁺ 是阳离子,

s 是 0, 1 或 2,

p 是 4 或 5。

6. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 使用的含水分散液或溶液包含聚噻吩⁺An⁻离子配合物, 其中的聚噻吩⁺是包含式 (I) 重复单元的聚合物, 且其至少一部分带正电荷,

Y 是 1, 2-亚乙基,

An⁻ 是聚苯乙烯磺酸的阴离子。

7. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 使用的含水分散液或溶液包含聚噻吩⁺An⁻离子配合物, 其中的聚噻吩⁺An⁻是包含式 (II) 重复单元的聚合物, 且至少一部分噻吩环带正电荷,

30 Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

R^3 是氢,

R^4 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$,

m 是 1,

n 是 0 或 1,

5 M^+ 是阳离子,

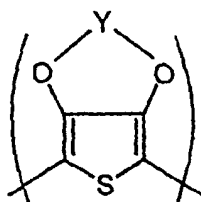
s 是 0 或 1,

p 是 4。

8. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于使用的原料是聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的含水分散液或溶液, 该配合物已完全或部分脱除无机盐组分。

10 9. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中通过蒸馏除去水。

10. 聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液, 其中, 聚噻吩 $^+$ 是包含下式 (I) 重复单元的聚合物:



至少部分带正电荷,

15 其中, Y 是 $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ 或取代或不取代的 1,2- C_3-C_8 -亚环烷基,

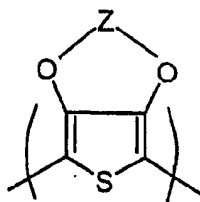
R^1 和 R^2 各自独立地是氢、羟甲基、取代或不取代的 C_1-C_{20} 烷基或取代或不取代的 C_6-C_{14} 芳基, 和

m 和 n 为相同或不同, 是 0-3 的整数,

An^- 是有机多酸的阴离子,

20 在含水量为 0-20 重量%的有机溶剂中。

11. 聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液, 其特征在于所述聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物是包含下式 (II) 重复单元的聚合物, 至少部分噻吩环带正电荷:



Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

R^3 是氢或 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$,

R^4 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$,

m 和 n 是 0-3 的整数,

M^+ 是阳离子,

5 s 是 0-10 的整数,

p 是 1-18 的整数,

在含水量为 0-20 重量%的有机溶剂中。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液, 其特征在于无机盐的含量小于单体氧化聚合反应最初所用量的 40%。

10 13. 如权利要求 10 或 11 所述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液, 其特征在于水含量为 0-5 重量%。

14. 提供基材导电性的方法, 其特征在于使用如权利要求 10-13 中任一权利要求所述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液。

15 15. 基材的抗静电整饰方法, 其特征在于使用如权利要求 10-13 中任一权利要求所述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液。

16. 如权利要求 15 所述的抗静电整饰方法, 其特征在于所述的基材是照相材料。

17. 制造固态电容器中的固体电解质的方法, 其特征在于使用如权利要求 10-13 中任一权利要求所述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液。

20 18. 制造场致发光排列的方法, 其特征在于使用如权利要求 10-13 中任一权利要求所述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液。

新颖的聚噻吩分散液

5 技术领域

本发明涉及制备包含任选取代的聚噻吩在无水或低水含量的有机溶剂的分散液或溶液，以及这种分散液或溶液的用途。

技术背景

10 基于取代的聚噻吩的导电聚合物的工业应用在不断增加，例如，线路板的通镀(through-plating)(EP-A 553671)、照相软片和塑料模塑材料的抗静电整饰(EP-A440957)或用于固体-电解质电容器的电极(EP-A 340512)。对这类应用，宜使用这种类型的 π -共轭的聚合化合物的分散体。

已经证实，聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的含水分散液或溶液特别适用于这些目的，因为这种分散液或溶液都具有高稳定性，并且能产生优良导电性的涂层。

这些聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物由 π -共轭聚噻吩组成，其正电荷在整个分子上非定域分布，而例如有机多酸的阴离子补偿这些正电荷。

EP-A 440957 指出，在聚苯乙烯磺酸存在下，使用过(二)硫酸钾作为氧化剂，取代的3,4-亚烷基二氧噻吩的氧化聚合中，聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物形成为含水分散液，由3,4-聚亚烷基二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸阴离子组成。这些分散液可以直接应用于上述目的。

取代的3,4-亚烷基二氧噻吩是在亚烷基单元被带酸基的基团取代时，取代的3,4-亚烷基二氧噻吩的氧化聚合同样导致形成聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液，但是，其中的共轭 π -体系的正电荷被存在于该分子中的酸阴离子补偿。

25 制备这种类型的含水分散液或溶液的一个改进的变种是使用离子交换剂，以除去主要是化学氧化产生的无机盐含量，或除去一部分(DE-A 19 627 071)。这一脱盐步骤防止在例如制备薄的抗静电层中形成混浊和多相，可以形成高度透明层。

然而，已发现，尽管含水分散液或溶液具备优良性能，和水相比不同的润湿能力以及有机溶剂的不同干燥行为对有些应用有利，例如，支撑材料的导电层的应用。

30 简单干燥或通过蒸馏除去上述分散液或溶液的水后获得的粉末不能采用加入

有机溶剂的简单方式进行再分散。

EP-A 203 438 揭示能分散于有机溶剂中的取代的噻吩聚合物。然而，所述方法的缺点是需在镍催化剂存在下借助于镁，由取代的 2,5-二卤代噻吩制备聚噻吩。实际上不能以这种方式大规模地进行反应，致癌的和过敏性的镍含量防止在
5 没有预先的复杂处理步骤使用该溶液。

EP-A 253 994 同样描述一种制备由聚噻吩和导电盐阴离子组成的聚噻吩⁺An⁻离子配合物在有机溶剂中的溶液或分散液的方法。这种情况下，单体噻吩聚合反应通过在有机溶剂本身的化学氧化进行。然而，该方法中，需要的产物从反应溶液沉淀，因此不能用于例如制备透明膜。

10 根据 EP-A 440957，可以直接在有机溶剂中制备 3,4-聚亚烷基二氧噻吩，但是，这种情况下主要来自化学氧化反应的无机盐组分残留在溶液中，在制备涂层时导致上述的不希望的效果。

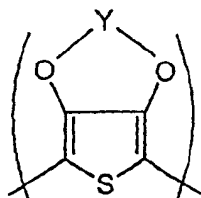
所以，需要找到一种能将全部或部分脱盐的聚噻吩⁺An⁻离子配合物的含水分散液或溶液的优良导电性和涂布性能与有机溶剂的宽范围润湿和干燥性能结合的
15 方法。

发明内容

现已发现一种制备包含任选取代的聚噻吩在有机溶剂中的分散液或溶液的方法，该方法的特点如下：

- 20 1) 在包含任选取代的聚噻吩的含水分散液或溶液中加入水混溶的有机溶剂或水混溶溶剂混合物，
- 2) 从产生的混合物中除去至少一部分水，
- 3) 如果需要，该混合物用有机溶剂稀释。

对步骤 1)，较好的是包含聚噻吩⁺An⁻离子配合物的分散液或溶液，其中的
25 聚噻吩⁺是包含下式 (I) 重复单元的聚合物：



至少部分带正电荷，

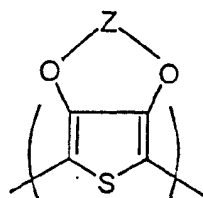
其中，Y 是 $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ 或任选取代的 1,2- C_3-C_8 -亚环烷基，

R^1 和 R^2 各自独立地是氢、羟甲基、任选取代的 C_1-C_{20} 烷基或任选取代的 C_6-C_{11} 芳基, 和

m 和 n 为相同或不同, 是 0-3 的整数,

An^- 是有机多酸的阴离子,

5 或聚噻吩 $^+An^-$ 是包含式 (II) 重复单元的聚合物



其中, 至少部分噻吩环带正电荷,

Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

R^3 是氢或 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$,

10 R^4 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$,

M^+ 是阳离子,

s 是 0-10 的整数,

p 是 1-18 的整数。

式 (I) 和式 (II) 的聚噻吩为多阳离子型。正电荷在整个分子上非定域分
15 布, 因此, 在这些式中未显示。

式 (II) 中的 M^+ 不仅例如是金属离子、质子或任选取代的铵离子, 而且较好是例如聚噻吩的阳离子单元。同样可优选碱金属离子和铵离子以及质子。

对步骤 1), 更好的是聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液, 其中的聚噻吩 $^+$ 是包含式 (I) 重复单元的聚合物, 且聚合物至少一部分带正电荷,

20 Y 是 $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ 或任选取代的 1,2- C_3-C_8 -亚环己基,

R^1 和 R^2 各自独立地是氢、羟甲基、 C_1-C_8 烷基或苯基,

m 和 n 为相同或不同, 是 0 或 1,

An^- 是聚丙烯酸、聚磺酸、聚苯乙烯磺酸、它们的混合物、或母单体共聚物或与无酸单体的共聚物的阴离子,

25 或聚噻吩 $^+An^-$ 是包含式 (II) 重复单元的聚合物, 其中至少部分噻吩环带正电荷,

Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

- R^3 是氢，
 R^4 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$ ，
 m 和 n 为相同或不同，是 0-3 的整数，
 M^+ 是阳离子，
5 s 是 0, 1 或 2，
 p 是 4 或 5。
最好的是聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物的分散液或溶液，其中的聚噻吩 $^+$ 是包含式 (I) 重复单元的聚合物，且聚合物至少一部分带正电荷，
 Y 是 1, 2-亚乙基，
10 An^- 是聚苯乙烯磺酸的阴离子，
或聚噻吩 $^+An^-$ 是包含式 (II) 重复单元的聚合物，其中至少部分噻吩环带正电荷，
 Z 是 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ ，
 R^3 是氢，
15 R^4 是 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$ ，
 m 是 0 或 1，
 n 是 0 或 1，
 M^+ 是阳离子，
 s 是 0 或 1，
20 p 是 4。
上述的聚噻吩 $^+An^-$ 离子配合物较好已完全或部分脱除无机盐组分。
在第一步骤中，以使用的含水离子配合物分散液或溶液为基准，水混溶溶剂或水混溶溶剂混合物的加入量例如为 5-1000 重量%。
在此，合适的溶剂例如(但不限于)是：
25 酰胺类溶剂，例如，甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺和 N-甲基-甲酰胺。
醇类和醚类，例如，乙二醇、甘油、乙二醇二甲醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚或二噁烷。
同样，可包含水溶性溶剂混合物，由本身为可水混溶的溶剂和本身为不能水
30 混溶的溶剂组成。
溶剂可以各自加入，或以混合物，或以和糖醇如山梨(糖)醇或甘露糖醇的混合物形式加入。

较好是酰胺类溶剂或大气压力下沸点高于 100℃ 的溶剂, 以及与水形成共沸的水混溶溶剂或水混溶溶剂混合物。

步骤 2) 例如可通过膜法如超滤或通过蒸馏来进行。在此优选蒸馏, 蒸馏例如可以在 0-200℃, 较好为 20-100℃ 进行。蒸馏使的压力可选自大气压或减压。较好是降至 0.001mbar 的减压。

如果需要, 进行步骤 3)。稀释用溶剂可以是在步骤 1) 中所述的溶剂或溶剂混合物。

另外, 例如下面的溶剂也是合适的:

脂族醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、异戊醇和新戊醇,

脂族酮, 例如, 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基叔丁基酮,

醚, 例如, 四氢呋喃和甲基叔丁基醚,

脂族和芳族羧酸酯, 例如, 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯和苯二甲酸丁酯,

脂族烃或芳烃, 例如, 戊烷、己烷、环己烷、辛烷、异辛烷、癸烷、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯。

稀释时, 可以使用单独的溶剂或溶剂混合物。

按照本发明, 获得水含量为 0-20 重量%, 较好为 0-5 重量% 的离子配合物分散液。

在本发明分散液中离子配合物的含量可为 0.01-20 重量%, 较好为 0.2-5 重量%。在该分散液中无机盐的含量较好小于单体氧化聚合反应最初所用量的 40%。

按照本发明方法制备的离子配合物分散液可用于, 例如, 制造再充电池、发光二极管、感应器、电致变色窗、复印机鼓涂层、阴极射线管、塑料薄膜、塑料模塑材料或照相材料上的导电和抗静电涂层。

本发明的分散液或溶液还可用于数据储存、光信号转换、抑制电磁干扰 (EMI) 和太阳能转化。本申请还涉及用本发明的分散液或溶液提供基材导电性的方法、基材的抗静电整饰方法和制造场致发光排列的方法。

此外, 它们可用于例如, 制造固态电容器中的固体电解质, 例如接触屏中的场致发光显示器和透明电极。

涂层可以通过已知方法, 例如喷涂、凹槽印刷、平板印刷、帘涂、旋转涂布、辊涂、刷涂和蘸涂的方法制备。

如果需要, 还可以在本发明制备的分散液中加入粘合剂和/或交联剂, 例如

聚氨酯或其分散液、聚丙烯酸酯、聚烯烃分散液和环氧硅烷，例如 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷。

为提高涂层的抗划伤性，还可以在本发明的分散液中加入例如基于四乙氧基硅烷的硅烷水解物(参见，EP-A 825 219)。

5

实施例

实施例 1

制备聚噻吩⁺An⁻离子配合物的水悬浮液

10 搅拌下，在 2000 毫升水中加入 20 克游离聚苯乙烯磺酸(Mn 约 40,000)、2.14 克过(二)硫酸钾和 50 毫克硫酸铁(III)。搅拌下加入 8.0 克 3,4-亚乙基二氧噻吩。该溶液室温下搅拌 24 小时。随后加入 100 克阴离子交换剂(Lewatit MP 62, Bayer AG 的产品)和 100 克阳离子交换剂(Lewatit S 100, Bayer AG 的产品)，这两种交换剂皆为水湿(water-moist)的，该混合物搅拌 8 小时。

过滤除去粒径交换剂。获得的待用溶液的固含量约为 1.2 重量%。

15

实施例 2

将按照实施例 1 制备的 100 克溶液投入 500 毫升的三口烧瓶，烧瓶配备有搅拌器和内温度计。搅拌下，在 15 分钟内加入 200 克二甲基乙酰胺，随后，在 40 °C 和 18mbar 压力下，蒸馏除去 122 克水与二甲基乙酰胺的混合物。

20 该溶液的水含量为 3.9 重量%(由 Karl Fisher 法测定)，固含量为 0.8 重量%(在 140 °C 干燥 12 小时测定)。

为制备涂层，10 克溶液用表 1 列出的乙醇量稀释。随后，使用螺旋刮板将溶液施涂到聚酯膜上，湿膜厚度为 24 微米，60 °C 干燥 15 分钟，测定表面电阻。测定值列于表中。各种情况下都获得了导电、透明的涂层。

25

试验编号	乙醇[克]	表面电阻[Ω/]
1	5	4200
2	10	68×10 ³
3	50	895×10 ³
4	100	3.6×10 ⁷

实施例 3

将按照实施例 1 制备的 70 克溶液投入 500 毫升的三口烧瓶，烧瓶配备有搅拌器和内温度计。搅拌下，在 10 分钟内加入 130 克 N-甲基吡咯烷酮，随后，在 20 5 °C 和 8mbar 压力下，蒸馏除去 67 克水与 N-甲基吡咯烷酮的混合物。

为制备涂层，使用螺旋刮板将溶液施涂到聚酯膜上，湿膜厚度为 24 微米，40 °C 或 100°C 干燥 12 小时，测定表面电阻。测定值列于表中。两种情况下都获得了导电、透明的涂层。

试验编号	干燥温度[°C]	表面电阻[Ω/]
1	40	1.8×10^3
2	100	7.8×10^3