

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81100583.4

51 Int. Cl.³: **H 01 B 1/12**

22 Anmeldetag: 28.01.81

30 Priorität: 13.02.80 DE 3005300

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.81 Patentblatt 81/34

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Naarmann, Herbert, Dr.**
Haardtblick 15
D-6719 Wattenheim(DE)

72 Erfinder: **Penzien, Klaus, Dr.**
Bensheimer Ring 18
D-6710 Frankenthal(DE)

54 Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polyaromaten und deren Verwendung in der Elektrotechnik und zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung leitfähigen Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeitswerten größer als 10^{-2} S/cm, wobei man Polyaromaten unter Ausschluß von Wasserfeuchtigkeit und von Sauerstoff 0,5 bis 5 Gew.% an Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium oder deren Amiden, bevorzugt in Hilfsflüssigkeiten, wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyglykol, Anthazen, Naphthalin oder 2-Methylstyrol zugesetzt werden. Die erhaltenen leitfähigen Polyaromaten können zur Herstellung von Solarzellen, zur Umwandlung und Fixierung von Strahlung, zur Herstellung elektrischer und magnetischer Schalter und zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen verwendet werden.

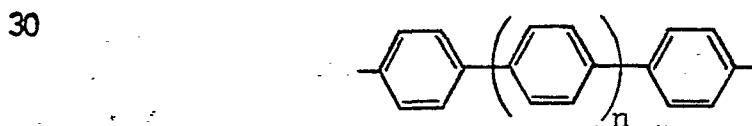
EP 0 034 273 A2

Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polyaromaten und deren Verwendung in der Elektrotechnik und zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeitswerten größer als 10^{-2} S/cm und deren Verwendung in der Elektroindustrie zur Herstellung von
10 Sonnenzellen, zur Umwandlung und Fixierung von Strahlung und zur Herstellung elektrischer und magnetischer Schalter sowie zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

Es ist bereits bekannt, Polyphenylene durch oxidative
15 Kupplung entsprechend der Literatur: "Macromolecular Syntheses Collectiven, Vol. 1, (1979) Seiten 109 bis 110, Verlag John Wiley & Sons und "Naturwissenschaften" 56 (1969) Seiten 308 bis 313 herzustellen. Außerdem ist die Herstellung von Polyphenylenen durch stufenweise Poly-
20 kondensation nach R. Gehm und W. Kern aus "Makromolekulare Chemie" 7 (1951) Seiten 46 61 bekannt, wobei besonders einheitliche para-verkettete methylsubstituierte Derivate erhalten werden, die nicht zusätzlich durch ortho- oder meta-verknüpfte Polymere verunreinigt sind.

25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die an sich bekannten Effekte bei den Polyphenylenen, die stäbchenförmig angeordnet sind entsprechend der Formel:



auf polycyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen die Ring-
35 systeme kondensiert oder anelliert sind, zu übertragen.
Fre/BL

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den Polyaromaten unter Ausschluß von Wasserfeuchtigkeit und von Sauerstoff, 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyaromaten, an Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium oder deren Amiden zugesetzt werden. Nach bevorzugter Verfahrensweise wird Na, K, Rb, Cs oder deren Amiden in Tetrahydrofuran, Dimethoxyglykol, Anthrazen, Naphthalin oder 2-Methylstyrol, jeweils im Molverhältnis 1:1 bis 1:50, vorzugsweise 1:2 bis 1:3, zugesetzt.

10

Unter Polyaromaten werden höhermolekulare Produkte verstanden, die nicht linear aufgebaut und - entsprechend den in para-Stellung verknüpften Polyphenylenen-, sondern sog. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind und anellierte Benzolkerne enthalten - entsprechend den Angaben E. Clav "Aromatische Kohlenwasserstoffe" II. Auflage 1952, Springer Verlag, Heidelberg S. VI-II - und mehr als zwei Benzolkerne in polycyclischen System enthalten und Molgewichte zwischen 300 und 3000, vorzugsweise zwischen 400 und 1500 enthalten.

20

Bevorzugte polycyclische Kohlenwasserstoffe sind: Tetraphenylen, 1,2,7,8-Dibenzperylen, Bianthen, 3,4,8,9-Dibenzpyren, Terylen, Peropyren, Anthanthren, Zethren, Fluoranthren, 11,12-peri Naphthylenfluoranthren, Dekacyclen, Naphtho[2',7',1,8]-anthren, Dihydro-triangulen.

25

Die Synthese des oben aufgeführten polycyclischen Kohlenwasserstoffs ist in dem cit. Buch von E. Clav angegeben.

30

Die elektrischen Leitfähigkeitswerte werden in S/cm bei 30°C gemessen, die Messung selbst erfolgt nach der Methode von F. Beck, Berichte Bunsengesellschaft, Physikalische Chemie" 68 (1964) Seiten 558 bis 567. Die elektrischen Leitfähigkeitswerte der erfindungsgemäßen leitfähigen Polyaromaten ist größer als 10^{-2} S/cm.

35

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird den Polyaroma-
ten unter Ausschluß von Wasserfeuchtigkeit und von Sauer-
stoff 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Poly-
phenylen, an Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium oder deren
5 Amide zugesetzt. Unter Amiden werden dabei die Ammoniak-
derivate, wie Natriumamid, verstanden.

Das Einarbeiten der Zusätze erfolgt unter Ausschluß von
Feuchtigkeit (Wasser) sowie Sauerstoff (Luft), es wird
10 daher vorzugsweise unter Argonatmosphäre gearbeitet.
Vorzugsweise werden Hilfsflüssigkeiten wie Tetrahydro-
furan, Dimethoxyglykol, Anthrazen, Naphthalin oder α -Me-
thylstyrol, jeweils im Molverhältnis 1:1 bis 1:50 einge-
setzt, die nach dem Einarbeiten bei Temperaturen unter
15 30°C im Vakuum abgezogen werden. Das obige Molverhältnis
ist bevorzugt 1:2 bis 1:3.

Durch die genannten Zusätze können elektrische Leitfähig-
keitsanstiege von einigen Größenordnungen erreicht werden.
20 Die Ausgangsleitfähigkeiten der Polyaromaten betragen ca.
 10^{-13} S/cm, liefern aber nach der Zugabe der erfindungsge-
mäßigen Zusätze Leitfähigkeiten größer als 10^{-2} S/cm.

Die erfindungsgemäß hergestellten elektrisch leitfähigen
25 Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeiten größer
als 10^{-2} S/cm sind zur antistatischen Ausrüstung von Kunst-
stoffen, zur Herstellung von Solarzellen, zur Umwandlung
und Fixierung von Strahlung sowie zur Herstellung elek-
trischer und magnetischer Schalter geeignet. Durch die
30 Zusätze der starken Lewis-Basen zum Polyaromaten ent-
stehen sog. n-Leiter.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind
Gewichtsteile, bzw. bei den Zusatzstoffen Molprozent.

Beispiele 1 bis 7

10 Teile eines Polyaromaten werden unter Argonatmosphäre
und Ausschluß von Feuchtigkeit mit dem jeweiligen Zu-
satzmittel versetzt, die Messung der elektr. Leitfähig-
5 keit erfolgt nach F. Beck, "Ber. Bunsengesellschaft, Phys.
Chem." 68, 558 bis 567 (1964).

10

15

20

25

30

35

35	38	25	20	15	10	5
rNr.	Polyphenylen Typ und Menge	Dopingmittel Art und Menge Mol. %	Leitfähigkeit S/cm 30°C vor d.Dopen, nach d.Dopen			
1	1 Teil Tetraphenylen	Na 0,2	10 ⁻¹⁴	4,9 · 10 ⁻²		
2	1 Teil "	Na 0,5	"	3,1 · 10 ⁻²		
3	1 Teil 1,2,4,8-Dibenzperylen	Na 1,0	"	0,4 · 10 ⁻¹		
4	1 Teil Bianthen	Na 0,2	10 ⁻¹³	3,6 · 10 ⁻¹		
5	1 Teil 3,4,8,9-Dibenzpyren	Na 0,2	10 ⁻¹¹	2,8 · 10 ⁺²		
6	1 Teil Zethren	Na 0,2	10 ⁻¹²	1,5 · 10 ⁺²		
7	1 Teil Dikacyclen	K 0,2	10 ⁻¹³	7,8 · 10 ⁻¹		

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeitswerten größer als 10^{-2} S/cm, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyaromaten unter Ausschluß von Wasserfeuchtigkeit und von Sauerstoff 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyaromaten, an Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium oder deren Amiden zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Na, K, Rb, Cs oder deren Amide in Tetrahydrofuran, Dimethoxyglykol, Anthazen, Naphthalin oder 2-Methylstyrol jeweils im Molverhältnis 1:1 bis 1:5, vorzugsweise 1:2 bis 1:3 zugesetzt wird.
3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten leitfähigen Polyaromaten in der Elektrotechnik zur Herstellung von Sonnenzellen, zur Umwandlung und Fixierung von Strahlung und zur Herstellung elektrischer und magnetischer Schalter.
4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten leitfähigen Polyaromaten zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.