



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 24 724 T2** 2009.01.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 458 784 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 24 724.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/13158**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 777 360.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/054053**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 61/12** (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

C07D 495/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
01000781 20.12.2001 EP

(73) Patentinhaber:
Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
**GROENENDAAL, Bert AGFA-GEVAERT, B-2640
Mortsel, BE; LOUWET, Frank AGFA-GEVAERT,
B-2640 Mortsel, BE**

(54) Bezeichnung: **3,4-ALKYLENDIOXYTHIOPHEN-VERBINDUNGEN UND IHRE POLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

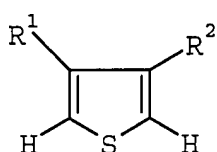
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3,4-Alkylendioxythiophenverbindungen und Polymere derselben.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Aufgrund ihrer interessanten elektrischen und/oder optischen Eigenschaften sind Polythiophene Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Durch chemische oder elektrochemische Oxidation oder Reduktion werden Polythiophene elektrisch leitfähig gemacht.

[0003] In EP-A 257 573 wird ein elektrisch eigenleitfähiges Polymer offenbart, bei dem durch Verknüpfung in der 2-Stellung und/oder 5-Stellung folgende Struktureinheiten im angegebenen statistischen Mittel miteinander verbunden sind:

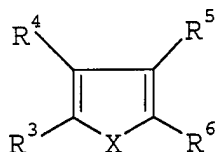
60 bis 100 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (1) ableiten:



(1)

worin R¹ eine C₁-C₂-Alkoxygruppe oder -O(CH₂CH₂O)_nCH₃ mit n = 1 bis 4 und R² ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₂-Alkoxygruppe oder -O(CH₂CH₂O)_nCH₃ mit n = 1 bis 4 bedeuten oder R¹ und R² zusammen -O(CH₂)_m-CH₂- oder -O(CH₂)_m-O-, worin m = 1 bis 12 ist, darstellen,

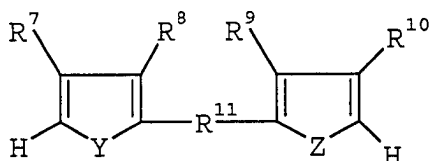
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (2) ableiten:



(2)

worin R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeuten oder zusammen mit den sie verbindenden C-Atomen einen aromatischen Ring bilden, R³ und R⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom bedeuten oder R³ zusammen mit R⁴ und den sie verbindenden C-Atomen oder R⁵ zusammen mit R⁶ und den sie verbindenden C-Atomen jeweils einen aromatischen Ring bilden, und X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine =NH-Gruppe, eine =N-Alkylgruppe oder eine =N-Arylgruppe bedeutet,

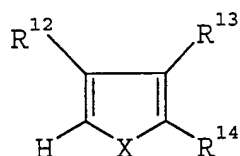
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (3) ableiten:



(3)

worin R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₂-Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe bedeuten, Y und Z unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine =NH-Gruppe, eine =N-Alkylgruppe oder eine =N-Arylgruppe bedeuten und R¹¹ eine Arylengruppe, eine Heteroarylengruppe oder ein konjugiertes System der Formel (CH=CH)_o, worin o 1, 2 oder 3 ist, bedeutet, und

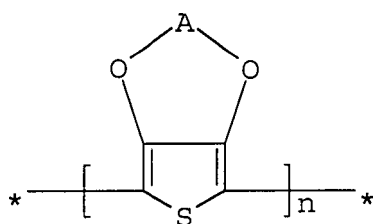
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (4) ableiten:



(4)

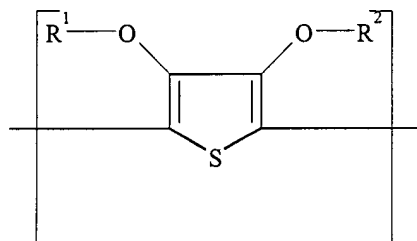
worin R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylaminogruppe oder eine C_1 - C_4 -Acylaminogruppe bedeuten, R^{14} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylaminogruppe oder eine C_1 - C_4 -Acylaminogruppe bedeutet und X die oben angegebene Bedeutung hat, wobei das Polymer in der oxidierten Form in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln bei 25°C völlig löslich ist und Lösungen mit einem Gehalt von zumindest 0,1 g des Polymers in 100 ml Lösungsmittel bei 25°C erhalten werden.

[0004] In EP-A 339 340 werden ein aus Struktureinheiten der Formel:



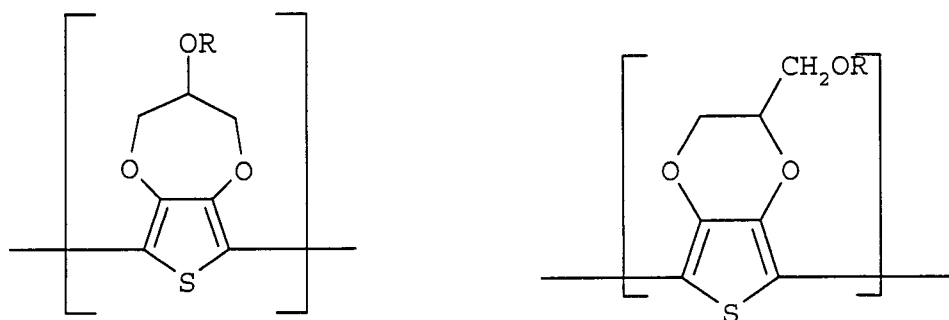
worin A eine gegebenenfalls substituierte C_1 - C_4 -Alkylengruppe bedeutet, aufgebautes Polythiophen sowie seine Herstellung durch Oxidationspolymerisation des entsprechenden Thiophens offenbart.

[0005] In EP-A 440 957 werden Dispersionen von Polythiophenen offenbart, die aus Struktureinheiten der Formel (I) aufgebaut sind:



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_{1-4} -Alkylengruppe bilden, wobei die Dispersionen ferner Polyanionen enthalten.

[0006] In US 5 111 327 wird ein auf elektrische Signale ansprechendes Polymer offenbart, das zusammengesetzt ist aus chemisch kombinierten Struktureinheiten aus der Klasse bestehend aus:



sowie einem Gemisch derselben, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine organische C_1 - C_{18} -Gruppe bedeutet. In den Beispielen, 5, 10 und 15 dieser Patentschrift werden Monomere und Polymere offenbart, wobei R $-\text{CO}(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ bedeutet.

[0007] Über stereoreguläre Polythiophene mit einer Carbonsäurefunktion ist 1997 von McCullough et al. in „Journal of the American Chemical Society“, Band 119, Seite 84 und Seiten 633–634, und in „Synthetic Metals“, Band 84, Seite 311, berichtet worden. Über irreguläre Polythiophene mit einer Carbonsäurefunktion ist 1990 von Bauerle et al. in „Advanced Materials“, Band 2, Seite 490, 1996 von Englebienne et al. in „Journal of the Chemical Society“, Chemical Communications, Seite 1651, und von Masuda et al. in „Makromol. Chem.“, Rapid Communications, Band 13, Seite 461, berichtet worden. Über Poly(3-(2-(methacryloyl)-ethylthiophen ist 1995 von Lowe et al. in „Macromolecules“, Band 28, Seite 4608, berichtet worden.

[0008] Für eine rezente Übersicht der Chemie und Eigenschaften von Poly(3,4-alkylendioxythiophen)-Derivaten sei verwiesen auf den Bericht von Groenendaal et al. in „Advanced Materials“, Band 12, Seiten 481–494, 2000.

[0009] Die bisher hergestellten und untersuchten leitfähigen Polymere beinhalten den allgemeinen Nachteil, dass ihre Leitfähigkeit für gewisse Anwendungen noch immer nicht ausreicht, ihre Durchlässigkeit für sichtbares Licht nicht hoch genug ist und/oder sie nicht verarbeitbar sind.

Aufgaben der vorliegenden Erfindung

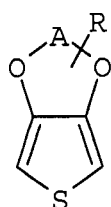
[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß das Bereitstellen von neuen 3,4-Alkylendioxythiophenen.

[0011] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß das Bereitstellen von Polymeren dieser neuen 3,4-Alkylendioxythiophene, wobei diese Polymere mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und hoher Durchlässigkeit für sichtbares Licht aufwarten.

[0012] Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

Kurze Darstellung der vorliegenden Erfindung

[0013] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch eine Thiophenverbindung der Formel (I):



(I)

in der:

A eine C_{1-6} -Alkylbrücke bedeutet,

R eine $-R^1-(C=O)-R^2$ -Gruppe bedeutet,

$-R^1$ eine $-R^3$ - oder $-R^4-X-R^5$ -Gruppe bedeutet,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-NR^6R^7$ -Gruppe, eine $-OR^8$ -Gruppe oder eine $-SR^9$ -Gruppe bedeutet, R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,

X $-O-$, $-S-$ oder $=NR^{10}$ bedeutet,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-SiR^{11}R^{12}R^{13}$ -Gruppe bedeuten,

R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Acylgruppe bedeutet und

R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

[0014] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein von der obenbeschriebenen Thiophenverbindung abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer.

[0015] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein Verfahren zur Polymerisation des oberbeschriebenen Thiophens.

[0016] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch eine Lösung oder Dispersion, die das obenbeschriebene (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält.

[0017] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch Verwendung der obenbeschriebenen Lösung oder Dispersion zur Beschichtung eines Gegenstands.

[0018] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine das obenbeschriebene (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthaltende Druckpaste.

[0019] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine elektrisch leitfähige Schicht, die das obenbeschriebene (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält.

[0020] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine antistatische Schicht, die das obenbeschriebene (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält.

[0021] Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen ersichtlich.

Ausführliche Beschreibung der vorliegenden Erfindung

Definitionen

[0022] Der Begriff „C₁-C₅-Alkylengruppe" oder "C₁-C₅-Alkylenbrücke" bedeutet eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, 1,4-Butylengruppe oder 1,5-Pentylengruppe bzw. -brücke.

[0023] Der Begriff „Alkyl" umfasst alle möglichen Varianten für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, d. h. für drei Kohlenstoffatome: n-Propyl und Isopropyl, für vier Kohlenstoffatome: n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl, für fünf Kohlenstoffatome: n-Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl und 2-Methylbutyl usw.

[0024] Der Begriff (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer umfasst Homopolymere, Copolymere und Terpolymere, die aus sowohl (3,4-Alkylendioxythiophen)-Monomeren und/oder anderen Monomeren als den (3,4-Alkylendioxythiophen)-Monomeren zusammengesetzt sind.

[0025] Die Bezeichnung „wässrig" im Sinne der vorliegenden Erfindung deutet auf Gemische, die zumindest 60 Vol.-% Wasser, vorzugsweise zumindest 80 Vol.-% Wasser, und gegebenenfalls mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Butanol, Isoamylalkohol, Octanol, Cetylalkohol usw., Glycole, z. B. Ethylenglycol, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, Methoxypropanol, und Ketone, z. B. 2-Propanon, 2-Butanon usw., enthalten.

[0026] Der wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff „leitfähige Schicht" umfasst sowohl elektrisch leitende Schichten als antistatische Schichten.

[0027] Unter dem Begriff „elektrisch leitfähig" versteht sich einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10⁶ Ω/Quadrat aufweisend.

[0028] Unter dem Begriff „antistatisch" versteht sich einen Oberflächenwiderstand zwischen 10⁶ und 10¹¹ Ω/Quadrat aufweisend und also nicht als Elektrode geeignet.

[0029] Eine „Verbesserung der Leitfähigkeit" deutet auf ein Verfahren, in dem die Leitfähigkeit gesteigert wird, z. B. durch Kontakt mit einer oder mehreren hochsiedenden Flüssigkeiten, wie einer dihydroxyl- oder polyhydroxyl- und/oder carboxyl-, amid- oder lactamhaltigen organischen Verbindung, und gegebenenfalls anschließendes Erwärmen bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, während vorzugsweise 1 bis 90 s. Bei protonenfreien Verbindungen mit einer Dielektrizitätskonstante von zumindest 15, z. B. N-Methylpyrrolidinon, können Temperaturen unter 100°C angewandt werden. Eine solche Verbesserung der Leitfähigkeit lässt sich bei Polythiophenen beobachten und kann während der Herstellung der Außenschicht oder daran anschließend erzielt werden. Besonders bevorzugte Flüssigkeiten für eine solche Behandlung sind N-Methylpyrrolidinon und Diethylenglycol, wie beschrieben in EP-A 686 662 und EP-A 1 003 179.

[0030] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PSS bedeutet Poly(styrolsulfonsäure) oder Poly(styrolsulfonat).

[0031] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PET bedeutet Poly(ethylenterephthalat).

Thiophenverbindung der Formel (I)

[0032] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch eine Thiophenverbindung der Formel (I):



(I)

in der A eine C_{1-5} -Alkylenbrücke bedeutet,

R eine $-R^1-(C=O)-R^2$ -Gruppe bedeutet,

$-R^1$ eine $-R^3$ - oder $-R^4-X-R^5$ -Gruppe bedeutet,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-NR^6R^7$ -Gruppe, eine $-OR^8$ -Gruppe oder eine $-SR^9$ -Gruppe bedeutet, R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,

X $-O-$, $-S-$ oder $=NR^{10}$ bedeutet,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-SiR^{11}R^{12}R^{13}$ -Gruppe bedeuten,

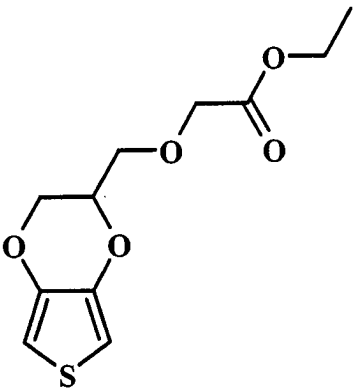
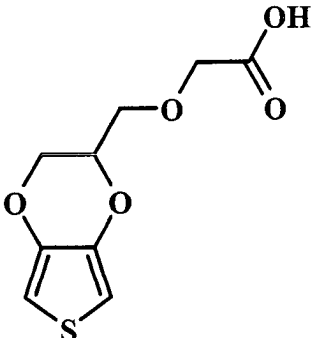
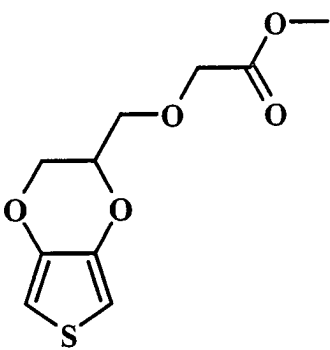
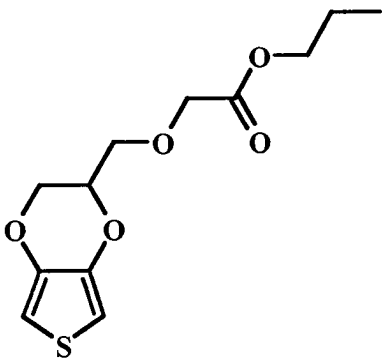
R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Arylgruppe bedeutet und

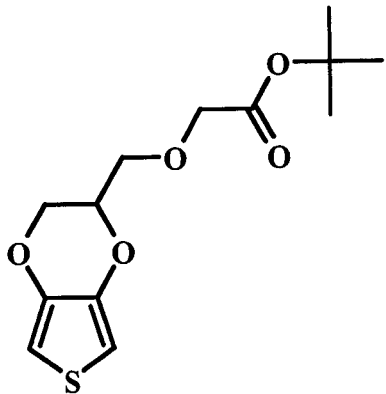
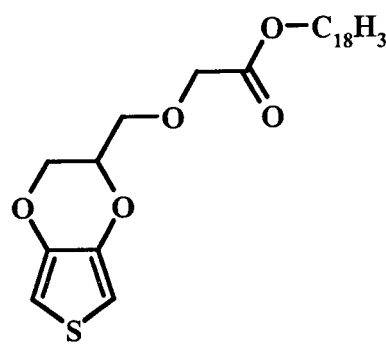
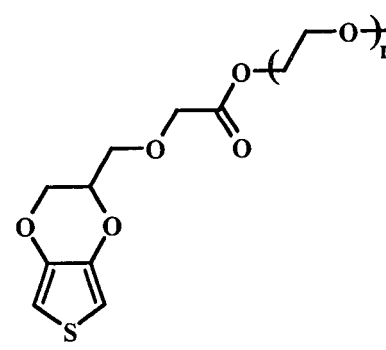
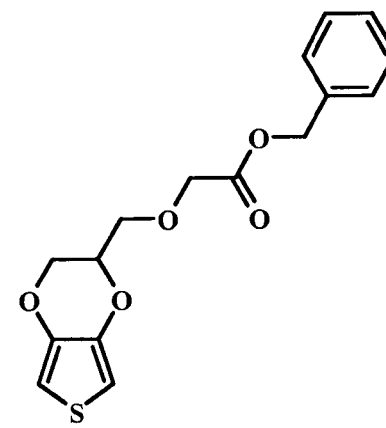
R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

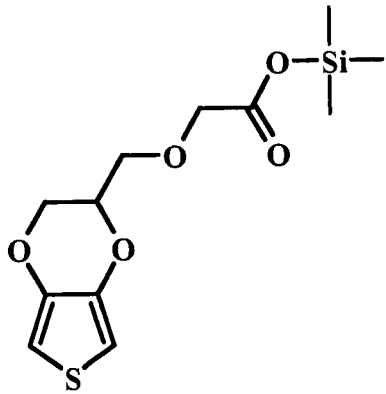
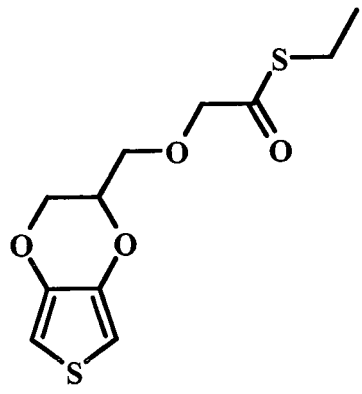
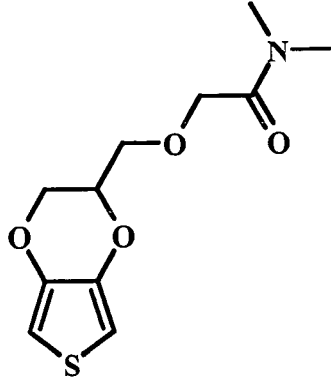
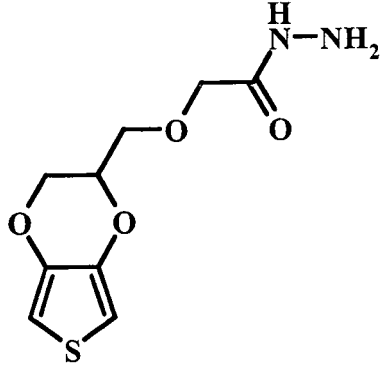
[0033] Nach einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung bedeutet R^2 in der Thiophenverbindung der Formel (I) eine Hydroxylgruppe, eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkoxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe.

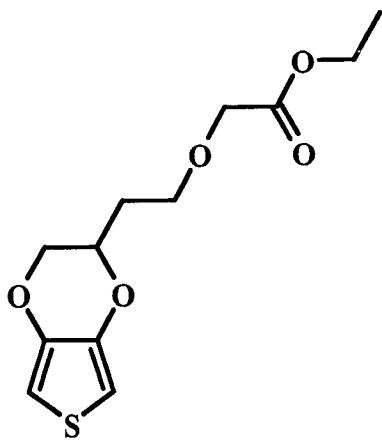
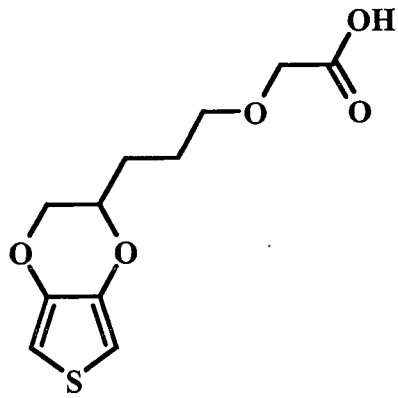
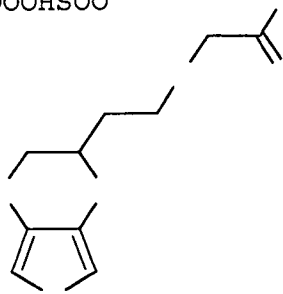
[0034] Nach einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung ist die Thiophenverbindung eine (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure, ein (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäuremethylester, ein (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester oder ein (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäurepropylester.

[0035] Geeignete erfindungsgemäße Thiophenverbindungen sind:

| Thiophen- verbindung Nr. | Strukturformel | |
|--------------------------------|---|--|
| M1 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäureethylester |
| M2 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-yl-methoxy) - essigsäure |
| M3 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäuremethylester |
| M4 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäurepropylester |

| | | |
|----|---|--|
| M5 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäure-t-butylester |
| M6 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäureoctadecylester |
| M7 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäurepolyethylenoxid- ester |
| M8 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäurebenzylester |

| | | |
|-----|---|--|
| M9 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäuretrimethylsilylester |
| M10 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - thioessigsäure-S-ethylester |
| M11 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) -N,N- dimethylacetamid |
| M12 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]- [1,4]-dioxin-2-ylmethoxy) - essigsäurehydrazid |

| | | |
|-----|---|---|
| M13 |  <p style="text-align: center;">M13</p> | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-ethoxy]-essigsäureethylester |
| M14 |  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-propoxy]-essigsäure |
| M15 | <p>OOOHSOO</p>  | (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-ethoxy]-essigsäure |

[0036] Erfindungsgemäße Thiophenverbindungen der Formel (I) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch die in DE 3 804 522 und in Houben-Weyl, Band VI/3, Teil 3, Seiten 171–173 (1971), beschriebene Umetherungsreaktion, bei der ein Thiophen-Derivat, wie 3,4-Dimethoxythiophen, verwendet wird, oder die 1994 in „Electrochimica Acta“, Band 39, Seiten 1345–1347, beschriebene doppelte Williamson-Reaktion, bei der ein Thiophen-Derivat, wie der Dimethylester von 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäure, verwendet wird.

[0037] Die Monomere M3–M12 können nach allgemein bekannten Verfahren, wie den im Buch „Protective Groups in Organic Synthesis“ (Herausgeber: T. W. Green und P. G. M. Wuts), Wiley-New York, 2. Ausgabe (1991), und in den darin erwähnten Verweisungen erwähnten Methoden, aus M2 hergestellt werden. M13 kann analog M1 und M14 und M15 können analog M2 hergestellt werden.

Von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer

[0038] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer.

[0039] Nach einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen (,4-Alkylendioxythiophen)-Polymers bedeutet R¹ in Formel (I) eine -CH₂OCH₂-Gruppe.

[0040] Nach einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymers ist das (,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer eine Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl-methoxy)-essigsäure], ein Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäuremethylester], ein Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester] oder ein Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäurepropylester].

Polymerisationsverfahren

[0041] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein Verfahren zur Polymerisation eines Thiophens der Formel (I).

[0042] Nach einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens ist das Verfahren ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren.

Chemische Polymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I)

[0043] Die erfindungsgemäße chemische Polymerisation kann eine oxidative oder reduktive Polymerisation sein. Als Oxidationsmittel für die Oxidationspolymerisation von Thiophenen können die für die Oxidationspolymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden, wie sie beispielsweise in „Journal of the American Chemical Society“, Band 85, Seiten 454–458 (1963), und in „J. Polymer Science“, Teil A, Polymer Chemistry, Band 26, Seiten 1287–1294 (1988), beschrieben werden.

[0044] Nach einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens ist das Verfahren ein chemisches Verfahren, in dem zum Auslösen der Polymerisation preiswerte und handelsübliche Oxidationsmittel, z. B. Eisen-III-Salze, wie FeCl₃, die Eisen-III-Salze organischer Säuren, z. B. Fe(OTs)₃, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate und Kaliumpermanganat, verwendet werden.

[0045] Für die Oxidationspolymerisation von Thiophenen werden theoretisch je Mol Thiophen der Formel (I) 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt [siehe z. B. J. Polym. Sc., Teil A, Polymer Chemistry, Band 26, S. 1287 (1988)]. Praktisch wird das Oxidationsmittel in einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je polymerisierbare Einheit verwendet. Der Einsatz von Persulfaten und Eisen-III-Salzen beinhaltet den wichtigen technischen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken. In Gegenwart bestimmter Additive erfolgt die Oxidationspolymerisation der Thiophenverbindungen der Formel (I) ferner so langsam, dass die Thiophene und das Oxidationsmittel in gelöster Form oder als Paste zusammengebracht und auf das zu behandelnde Substrat aufgetragen werden können. Nach Auftrag einer solchen Lösung oder Paste kann die Oxidationspolymerisation durch Erwärmung des beschichteten Substrats beschleunigt werden, wie beschrieben in den als Verweisung in diese Schrift aufgenommenen Patentschriften US 6 001 281 und WO 00/14139.

[0046] Die Reduktionspolymerisation kann durch eine Stille-Kupplung (Organozinn) oder Suzuki-Kupplung (Organobor) vorgenommen werden, wie 2001 in „Tetrahedron Letters“, Band 42, Seiten 155–157, bzw. 1998 in „Macromolecules“, Band 31, Seiten 2047–2056, beschrieben, oder mit Nickelkomplexen, wie 1999 in „Bull. Chem. Soc. Japan“, Band 72, Seite 621, und 1998 in „Advanced Materials“, Band 10, Seiten 93–116, beschrieben.

Elektrochemische Polymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I)

[0047] Thiophenverbindungen der Formel (I) können elektrochemisch polymerisiert werden. Die elektrochemische Oxidationspolymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I) erfolgt bei einer Temperatur zwischen -78°C und dem Siedepunkt des benutzten Lösungsmittels, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -20°C und 60°C. Die je nach verwendetem Thiophentyp variierende Reaktionszeit liegt in der Regel zwischen einigen Sekunden und verschiedenen Stunden. Die elektrochemische Polymerisation von Thiophenverbindungen wurde 1994 von Dietrich et al. in „Journal Electroanalytical Chemistry“, Band 369, Seiten 87–92, beschrieben.

[0048] Geeignete inerte Flüssigkeiten zur Verwendung bei der elektrochemischen Oxidation von Thiophenverbindungen der Formel (I) sind Wasser, Alkohole, wie Methanol und Ethanol, Ketone, wie Acetophenon, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan und Fluorkohlenwasser-

stoffe, Ester, wie Ethylacetat und Butylacetat, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, alifatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan, Nitrile, wie Acetonitril und Benzonitril, Suifoxide, wie Dimethylsulfoxid, Sulfone, wie Dimethylsulfon, Phenylmethylsulfon und Sulfolan, flüssige alifatische Amide, wie Methylacetamid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam, alifatische und gemischte alifatische und aromatische Ether, wie Diethylether und Anisol, flüssige Harnstoffe, wie Tetramethylharnstoff, oder N,N-Dimethylimidazolidinon.

[0049] Bevorzugte Elektrolyt-Additive zur Verwendung bei der elektrochemischen Polymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I) sind freie Säuren oder die üblichen leitfähigen Salze, die in gewissem Maße löslich im benutzten Lösungsmittel sind. Besonders geeignete Elektrolyte sind Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls alkylierte Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- oder Oxonium-Kationen in Kombination mit Perchlorat-, Tosylat-, Tetrafluorborat- oder Hexafluorphosphonat-Anionen.

[0050] Die Elektrolyt-Additive werden in solcher Menge verwendet, dass während der elektrochemischen Oxidation ein Stromwert von zumindest 0,1 mA erhalten wird.

[0051] Die elektrochemische Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bekannte Elektrodenmaterialien sind ITO-beschichtetes Glas, Edelmetall- oder Stahlmaschen, kohlenstoffbeladene Polymere, metallisierte Isolationsschichten und Kohlefilz.

[0052] Die Stromdichte während der elektrochemischen Oxidation kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Nach einer achten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Stromdichte zwischen 0,0001 und 100 mA/cm². Nach einer dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Stromdichte zwischen 0,01 und 40 mA/cm². Bei diesen Stromdichten werden Spannungen von etwa 0,1 bis 50 V erhalten.

[0053] Thiophenverbindungen der Formel (I) können ebenfalls mit anderen polymerisierbaren heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrol, elektrochemisch copolymerisiert werden.

Lösung oder Dispersion, die ein von einem Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly-(3,4-alkylendioxythiophen) enthält

[0054] Nach einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion enthält die Lösung oder Dispersion ferner ein Polyanion.

[0055] Nach einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion enthält die Lösung oder Dispersion ferner Poly(styrolsulfonsäure).

[0056] Nach einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion ist das Medium ein wässriges Medium.

Polyanion

[0057] Die Polyanionverbindungen zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion sind beschrieben in EP-A 440 957. Als Beispiele sind u. a. polymere Carbonsäuren, z. B. Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und Polysulfonsäuren, z. B. Poly(styrolsulfonsäure), zu nennen. Diese Polycarbonsäuren und Polysulfonsäuren können ebenfalls Copolymere von Vinylcarbonsäuren und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, z. B. einem Acrylsäureester, einem Methacrylsäureester und Styrol, sein.

Industrielle Anwendung

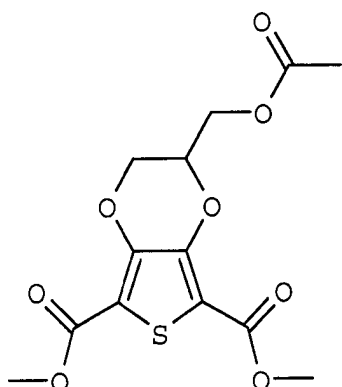
[0058] Chemisch oder elektrochemisch angefertigte, von Thiophenverbindungen der Formel (I) abgeleitete Polymere weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine niedrige Absorption von sichtbarem Licht sowie eine hohe Absorption von Infrarotstrahlung auf. Deshalb sind daraus hergestellte Schichten stark elektrisch leitfähig, sehr durchlässig für sichtbares Licht und wärmeschützend. Solche Polythiophene können auf eine große Verschiedenheit harter und biegsamer Substrate angebracht werden, z. B. Keramik, Glas und Kunststoffe, und sind besonders geeignet für biegsame Substrate wie Kunststofffolien. Zudem lassen sich die Substrate ohne Einbuße an elektrischer Leitfähigkeit der Polythiophenschicht in erheblichem Maße biegen und verformen.

[0059] Solche Polythiophene können zum Beispiel in fotovoltaischen Geräten, Batterien, Kondensatoren und organischen und anorganischen elektrolumineszierenden Geräten, in Schichten für elektromagnetische Schirmung, in Wärmeschutzschichten, in Antistatikbeschichtungen für eine große Verschiedenheit von Produkten, wozu fotografischer Film, thermografische Aufzeichnungsmaterialien und fotothermografische Aufzeichnungsmaterialien zählen, in intelligenten Fenstern („smart windows“), in elektrochromen Geräten, in Sensoren für organische und bioorganische Materialien, in Feldeffekttransistoren, in Druckplatten, in elektrisch leitenden Harzklebmitteln und in trägerlosen elektrisch leitenden Folien verwendet werden [siehe ebenfalls Kapitel 10 des „Handbook of Oligo- and Polythiophenes“, herausgegeben von D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim (1999)].

[0060] Die nachstehenden vergleichenden und erfindungsgemäßen Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Die in diesen Beispielen angegebenen Prozentsätze und Verhältnisse sind in Gewicht ausgedrückt, wenn nichts anders vermerkt ist.

SYNTHESE VON MONOMEREN

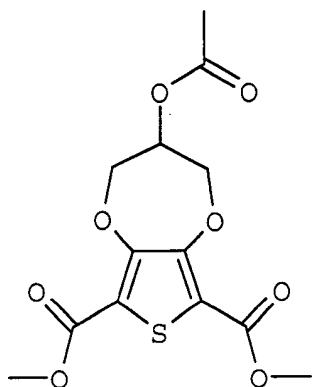
Synthese von 2-Acetoxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester



[0061] Ein Gemisch aus 2-Acetoxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester und 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester in einem Molverhältnis von 70/30 wird durch eine wie in US 5 111 327 beschriebene Reaktion zwischen 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester und Epibromhydrin erhalten. Dieses Gemisch wird anschließend durch einen Prozess von Acetylierung und selektiver Kristallisierung aufgetrennt, indem das Gemisch aus 2-Acetoxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester und 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester mit einem Molverhältnis von 70/30 (143 g, 0,496 Mol) in Methylenchlorid (1,5 l) gelöst wird. Nach anschließender Zugabe von Triethylamin (80 ml) wird Acetylchlorid (43 ml) zugetropft, während die Reaktionstemperatur durch leichtes Abkühlen stetig rund 25°C gehalten wird. Nach beendeter Zutropfung wird das Gemisch 1 h bei 25°C weiter gerührt.

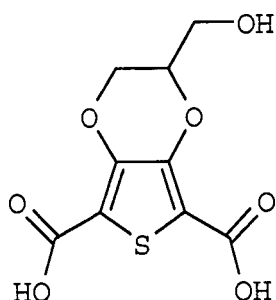
[0062] Danach wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit einer 1-molaren Chlorwasserstoffsäurelösung, einer 1-molaren wässrigen Natriumwasserstoffcarbonatlösung und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Nach Filtrierung und Waschen des Rückstandes wird reiner 2-Acetoxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester erhalten, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

Synthese von 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester



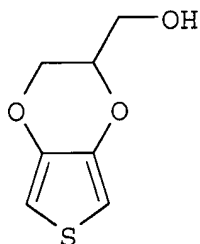
[0063] Das Isomer mit siebengliedrigem Ring, 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester, kann durch Konzentrieren des in oben erwähntem Umkristallisierungsprozess erhaltenen Filtrats abgetrennt werden. Der verbleibende Rückstand, der ein Gemisch aus 2-Acetoxy-methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester und 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester (Molverhältnis etwa 1:2) ist, wird anschließend unter Verwendung von SiO_2 (Elutionsmittel: CH_2Cl_2 /Ethylacetat in einem Verhältnis von 90/10) durch Säulenchromatografie in die einzelnen Verbindungen aufgetrennt. Dabei werden schließlich reiner 3-Acetoxy-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäuredimethylester und eine geringe zusätzliche Menge reiner 2-Acetoxy-methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester erhalten.

Synthese von 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure



[0064] 2-Acetoxy-methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäuredimethylester (60 g, 0,18 Mol) wird in Ethanol (680 ml) gelöst. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid (36 g) in dieser Lösung wird unter stetiger Abkühlung Wasser (500 ml) zugesetzt. Nach beendeter Zugabe des Wassers wird das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gerührt, wonach die Lösungsmittel abdestilliert werden. Dem verbleibenden Teil des Reaktionsgemisches wird unter Rühren ein Gemisch aus Eis (50 g) und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (25 ml) zugetropft. Das Gemisch wird dann filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Während der anschließenden Trocknung wird eine quantitative Bildung reiner 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure ausgelöst, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

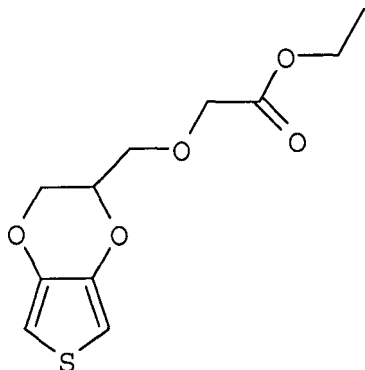
Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol



[0065] 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-5,7-dicarbonsäure (48 g, 0,184 Mol) wird in N,N-Dimethylacetamid (500 ml) gelöst, wonach $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (8,6 g) und Chinolin (15 Tropfen) zugesetzt werden. Dieses Gemisch wird sodann 2 Stunden bei 150°C gerührt, wonach es auf 25°C abgekühlt und in Ethylacetat

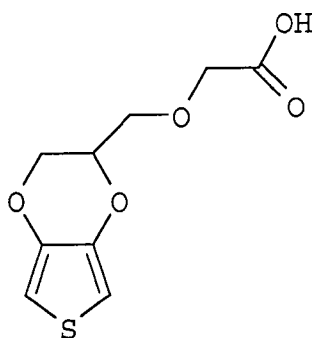
gegossen wird. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat mit saurem Wasser und einer wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und wird durch Vakuumdestillierung (115–120°C, 0,05 mm Hg) reines (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol abgetrennt.

Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester
(M1)



(2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol (6,9 g, 40 mMol) wird unter Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff in Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst. Nach portionsweiser Zugabe von Natriumhydrid (1,9 g) wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang weiter gerührt. Anschließend wird Ethylbromacetat (5,3 ml) zugetropft, wonach 1 Stunde lang bei 25°C weiter gerührt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Ethylacetat gegossen, mit einer 1-molaren Chlorwasserstoffsäurelösung gewaschen, mit einer 1-molaren wässrigen Natriumwasserstoffcarbonatlösung gewaschen und dann konzentriert. Es wird eine quantitative Ausbeute an reinem (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-essigsäureethylester erhalten, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

Synthese von (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure
(M2)



[0066] (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester (10,2 g, 40 mMol) wird unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff in Ethanol (100 ml) und Wasser (50 ml) gelöst. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid (2,9 g) wird das Gemisch 30 Minuten lang auf 35°C erhitzt. Anschließend werden die Lösungsmittel abdestilliert und Ethylacetat (50 ml), Eiswasser (50 ml) und konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (5 ml) zugesetzt, wonach das Gemisch kräftig gerührt wird. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Schließlich wird das Rohprodukt aus Ethylacetat/Hexanen (1/1) umkristallisiert, wobei reine (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure erhalten wird, wie durch kernmagnetische Resonanz (NMR) und Massenspektroskopie ermittelt wird.

HERSTELLUNG VON 3,4-ALKYLENDIOXYTHIOPHEN-HOMOPOLYMEREN

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1

[0067] Bei 25°C werden 562,5 g einer 5,6 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000), 2.437,5 g entmineralisiertes Wasser und 12,78 g (90 mMol) EDOT in einem mit einem Rührer ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. Anschließend werden 0,225 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

und 25,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml LewatitTM S100MB + 500 ml LewatitTM M600MB von BAYER) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet [Microfluidizer[®] bei 600 Bar]. Ausbeute dieses Prozesses: 1.800 g einer 1,09 gew.-%igen blauen Dispersion von PEDOT1.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 2

[0068] Bei 25°C werden 438,23 g einer 5,99 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) und 2.061,77 g entmineralisiertes Wasser in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung 12,78 g (90 mMol) EDOT zugesetzt werden. Anschließend werden 0,225 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 25,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml LewatitTM S100MB + 500 ml LewatitTM M600MB) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet [Microfluidizer[®] bei 600 Bar]. Ausbeute dieses Prozesses: 1.950 g einer 1,02 gew.-%igen blauen Dispersion von PEDOT2.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 3

[0069] Bei 25°C werden 438,23 g einer 5,99 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) und 2.061,77 g entmineralisiertes Wasser in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 4 Liter-Reaktionsgefäß versetzt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung 12,78 g (90 mMol) EDOT zugesetzt werden. Anschließend werden 0,225 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 25,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt, um die Polymerisationsreaktion auszulösen.

[0070] Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 4,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (300 ml Lewatit S100MB + 500 ml LewatitTM M600MB) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch bei hoher Schergeschwindigkeit verarbeitet [Microfluidizer[®] bei 600 Bar]. Ausbeute dieses Prozesses: 1.840 g einer 1,03 gew.-%igen blauen Dispersion von PEDOT3.

Herstellung elektrisch leitender Schichten mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 3

[0071] Durch Zugabe von 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan, ZONYL[®] FSO100, einem Copolymerlatex von Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2), und N-Methylpyrrolidinon zu den Dispersionen der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 3 werden Beschichtungsdispersionen angefertigt, die nach Auftragen auf einen substrierten, 175 µm starken Poly(ethylenterephthalat)-Träger und 3,5minütiger Trocknung bei 45°C Schichten mit folgender Zusammensetzung ergeben:

| | |
|--|------------------------|
| PEDOT | 28,9 mg/m ² |
| [PEDOT]/PSS | 100 mg/m ² |
| ZONYL [®] FSO100 | 8 mg/m ² |
| 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan | 100 mg/m ² |
| Copolymerlatex aus Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2) | 100 mg/m ² |
| N-Methylpyrrolidinon | 2 ml/m ² |

Kennzeichnung elektrisch leitender Schichten, die mit Dispersionen auf Basis der Dispersionen der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 3 hergestellt sind

[0072] Die Messung der optischen Dichte der Schichten erfolgt durch Messung eines Stapels von 10 Streifen mit Hilfe eines Macbeth[®] TD904-Densitometers hinter einem Filter für sichtbares Licht, wonach aus diesem Ge-

samtwert die optische Dichte eines einzelnen Streifens errechnet wird. Die in Tabelle 1 aufgelisteten Dichtewerte sind einschließlich der optischen Dichte des PET-Trägers.

[0073] Der Oberflächenwiderstand der Schichten wird in einer auf eine Temperatur von 25°C und 30% relative Feuchtigkeit klimatisierten Kammer durch Inkontaktbringen der gedruckten Schicht mit parallelen, 35 mm langen, in einem Abstand von 35 mm zueinander angeordneten, durch einen Teflon®-Isolator getrennten, Linienkontakte bildenden Kupferelektroden gemessen. Bei solcher Messanordnung kann der Oberflächenwiderstand direkt gemessen werden. Die Ergebnisse sind auch in Tabelle 1 aufgelistet.

[0074] Die Schichten werden dann gemäß der Norm DIN 54 004 in einer durch Atlas Material Testing Technology BV erhältlichen SUNTEST™ CPS-Vorrichtung hinter einem Glasfilter mit (von einer Xenonlampe herührendem) künstlichem Sonnenlicht bestrahlt. Der in Tabelle 1 angegebene Faktor ist das Verhältnis des Oberflächenwiderstands nach x Stunden Suntest™-Belichtung zum Oberflächenwiderstand vor der Suntest™-Belichtung.

Tabelle 1:

| vergl. Beisp. | ZR* | PEDOT/PSS | | OW° Beginnwert [Ω/□] | OD** | Verhältnis des Oberflächen-Widerstands nach 48stündiger Suntest™-Belichtung zum Beginnwert des Oberflächenwiderstands |
|---------------|------------------|-----------|-------------------|-------------------------|-------|--|
| | | | Verh. [Gew.-%] | | | |
| 1 | SA ⁺ | PEDOT1 | 1,09 | 2.900 | 0,067 | 83 |
| 2 | SE ^{°°} | PEDOT2 | 1,02 | 1.200 | 0,066 | 13 |
| 3 | SE ^{°°} | PEDOT3 | 1,03 | 1.200 | 0,065 | 12 |

* ZR = Zustand des Reaktionsmediums vor Zugabe des Initiators

° OW = Beginnwert des Oberflächenwiderstands

** OD = optische Dichte

+ SA = Sauerstoff anwesend

°° SE = Sauerstoff entfernt durch Durchblasen von N₂

[0075] Aus den Ergebnissen in Tabelle 1 ist ersichtlich, dass der Beginnflächenwiderstand und die Lichtbeständigkeit der PEDOT/PSS-Schichten in hohem Maße abhängig sind von den Bedingungen, unter denen die Polymerisation ausgelöst wird, wobei das Abführen von Sauerstoff durch Durchblasen von Stickstoff zu einem niedrigeren Oberflächenwiderstand und einer höheren Beständigkeit gegen die 48stündige Suntest™-Belichtung führt, wie sich aus den niedrigeren Verhältnissen des Oberflächenwiderstands nach der Suntest™-Belichtung zum Beginnflächenwiderstand ergibt.

Elektrochemische Polymerisation von EDOT und M2

[0076] Die Elektropolymerisation erfolgt bei 25°C mittels einer Standard-Dreielektrodenzelle. Die aktive Elektrode ist eine Platin-, Gold- oder Indium-Zinn-Oxid-Elektrode. Die Gegenelektrode ist eine Platinelektrode. Die Bezugselektrode ist eine Silber/0,1 M-Silberperchlorat-Elektrode in Acetonitril (0,34 V/Standardkalomelektrode).

[0077] 10⁻³-molare bis 10⁻²-molare Acetonitrillösungen im Monomer des VERGLEICHENDEN BEISPIELS 4 und des ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELS 1 (EDOT bzw. M2) und eine 1-molare Acetonitrillösung in NaClO₄ werden durch Anlegen einer Spannung von 0,7–0,9 V in der Zelle polymerisiert. Bei der Elektropolymerisation wird eine Stromdichte von 5 mA cm⁻² angewandt.

[0078] Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen ohne Monomer in der gleichen Dreielektrodenzelle als diejenige, in der die Elektropolymerisation vorgenommen wurde. Die Elektrode für die Messungen der Leitfähigkeit ist eine Doppelband-Platinelektrode (0,3 cm × 0,01 cm für jedes Band) mit einem Zwischenabstand zwischen den Bändern von 20 µm. Für die Beschichtung der Platinelektrode mit Polymer wird ein mC-Wert von 80 mC angelegt, wodurch die Widerstandsbedingungen beschränkt gehalten werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Anlegen einer Gleichspannung mit geringer Amplitude (in der Regel 10 mV) zwischen den Bändern gemessen und der dabei erhaltene Stromwert aufgezeichnet. Poly(3-methylthiophen) (60 S/cm) wird als elektrischer Leitfähigkeitsstandard genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengesetzt.

Tabelle 2:

| vergleichendes Beispiel Nr. | Polymer Nr. | Monomer Nr. | Widerstand [Ohm/cm] | elektrische Leitfähigkeit [S/cm] |
|--------------------------------|-------------|-------------|-----------------------|----------------------------------|
| 4 | PEDOT 4 | EDOT | $1,67 \times 10^{-3}$ | 599 |
| erfindungsgemäßes Beispiel Nr. | | | | |
| 1 | P1 | M2 | $2,5 \times 10^{-3}$ | 400 |

[0079] Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass elektropolymerisierte Homopolymere von EDOT (PEDOT4) und M2 (P1) miteinander vergleichbare Widerstandswerte aufweisen.

HERSTELLUNG VON 3, 4-ALKYLENDIOXYTHIOPHEN-COPOLYMEREN

ERFINDUNGSGEMÄßE BEISPIELE 2 und 3

[0080] Die Dispersionen der 3,4-Alkylendioxythiophen-Copolymere der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 2 und 3 werden durch Versetzen von 87 g einer 5,99 gew.-%igen wässrigen Lösung von Poly(styrolsulfonsäure) [PSS] (Molekulargewicht = 290.000) mit 413 g entmineralisiertem Wasser bei 25°C in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffeinlass ausgestatteten 1 Liter-Reaktionsgefäß hergestellt. 30 Minuten lang wird anschließend Stickstoff durch dieses Gemisch durchgeblasen, wonach dieser Lösung EDOT (für die Menge, vgl. Tabelle 3) und M2 (für die Menge, vgl. Tabelle 3) zugesetzt werden. Anschließend wird 30 Minuten lang erneut Stickstoff durch das Reaktionsgemisch durchgeblasen. Danach werden 0,0375 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und 4,28 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt, um die Copolymerisationsreaktion auszulösen. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei 25°C gerührt, wonach weitere 0,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben werden. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 16 h wird das Reaktionsgemisch zweimal mit einem Ionenaustauscher (50 ml Lewatit™ S100MB + 80 ml Lewatit™ M600MB von BAYER) verarbeitet. Das so erhaltene Gemisch wird zusätzlich einer 2stündigen Wärmebehandlung bei 95°C unterzogen und das dabei erhaltene viskose Gemisch verdünnt und bei hoher Schergeschwindigkeit [Microfluidizer® bei 600 Bar] verarbeitet. Es wird eine Dispersion des Copolymers erhalten (für den Copolymerentyp, die hergestellte Copolymermenge und das Copolymerverhältnis in der Dispersion sei auf Tabelle 3 hingewiesen).

Tabelle 3:

| ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL Nr. | 2 | 3 |
|---|-------|-------|
| EDOT Gewicht [g] | 1,92 | 1,7 |
| EDOT Molmenge [mMol] | 13,5 | 11,96 |
| M2 Gewicht [g] | 0,345 | 0,69 |
| M2 Molmenge [mMol] | 1,49 | 3,00 |
| Copolymerdispersion | CP1 | CP2 |
| Gewicht der hergestellten (Co)polymerdispersion [g] | 450 | 455 |
| (Co)polymerverhältnis in der Dispersion [Gew.-%] | 0,76 | 1,14 |

Kennzeichnung des PEDOTs der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 2 und 3 und der Copolymere der ERFINDUNGSGEMÄßEN

BEISPIELE 2 und 3

[0081] Die Molekulargewichte der Copolymere und des PEDOTs der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 2 und 3 werden durch Gelpermeationschromatografie mit wässrigem Gel, bezogen auf Natriumpoly(styrolsulfonat), mit UV-VIS-Absorptionsdetektion bei 785 nm ermittelt.

[0082] Die Molekulargewichte der Copolymere und des PEDOTs, deren Verhältnisse in den Dispersionen, die in Reaktionsmedien, die vor Zugabe des Initiators durch Durchblasen mit Stickstoff sauerstofffrei gemacht worden sind, angefertigt sind, und das theoretische Verhältnis in mol-% im Comonomer sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4:

| (Co)polymer Nr. | Comonomer | | Verhältnis Copolymer/PSS [Gew.-%] | Molekulargewicht [785 nm] |
|-----------------|-----------|-------|-----------------------------------|---------------------------|
| | Nr. | mol-% | | |
| PEDOT 2 | - | 0 | 1,02 | 490.000 |
| PEDOT 3 | - | 0 | 1,03 | 390.000 |
| CP1 | M2 | 10 | 0,76 | 560.000 |
| CP2 | M2 | 20 | 1,14 | 540.000 |

Herstellung von Schichten, die mit die Copolymere der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 2 und 3 enthaltenden Dispersionen hergestellt sind

[0083] Mit den Dispersionen der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 2 und 3 werden analog der oben für die Dispersion der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 3 beschriebenen Verfahrensweise Beschichtungsdispersionen angefertigt, die nach Aufrakeln auf einen 175 µm starken, substrierten Poly(ethylenterephthalat)-Träger und 3,5minütiger Trocknung bei 45°C Schichten mit folgender Zusammensetzung ergeben:

| | |
|--|-------------------------|
| Copolymer von ADOT und Comonomer (oder PEDOT) | 28,9 mg/m ² |
| [Copolymer von (oder PEDOT)/PSS ADOT und Comonomer | 100 mg/m ²] |
| ZONYL® FSO100 | 8 mg/m ² |
| 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 100 mg/m ² |
| Copolymerlatex aus Vinylidenchlorid, Methacrylat und Itakonsäure (88/10/2) | 100 mg/m ² |
| N-Methylpyrrolidinon | 2 ml/m ² |

Kennzeichnung von die Copolymere der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 2 und 3 und der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 2 und 3 enthaltenden Schichten

[0084] Der Oberflächenwiderstand, die optische Dichte und die Lichtbeständigkeit der die Copolymere der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 2 und 3 enthaltenden Schichten werden analog der oben für die Homopolymere der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 3 enthaltenden Schichten beschriebenen Verfahrensweise bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Oberflächenwiderstand und optische Dichte von Schichten, die PEDOT/PSSA-Copolymere enthalten

| Beispiel Nr. | (Co)polymer Nr. | Comonomer | | (co)polymerhaltige Schicht | | |
|-----------------|-----------------|-----------|-------|-------------------------------|-----|-------|
| | | Nr. | mol-% | Oberflächenwiderstand [Ohm/D] | VH° | OD* |
| vergl. Beisp. 2 | PEDOT 2 | - | 0 | 1.200 | 13 | 0,066 |
| vergl. Beisp. 3 | PEDOT 3 | - | 0 | 1.200 | 12 | 0,065 |
| erf. Beisp. 2 | CP1 | M2 | 10 | 2.200 | 74 | 0,060 |
| erf. Beisp. 3 | CP2 | M2 | 20 | 2.500 | 72 | 0,063 |

* OD = optische Dichte

° VH: Verhältnis des Oberflächenwiderstands nach 48stündiger Suntest™-Belichtung zum Beginnwert des Oberflächenwiderstands

[0085] Die Eigenschaften der Copolymere von CP1 und CP2 sind vergleichbar mit denen des PEDOTs der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 2 und 3, die unter vergleichbaren Bedingungen polymerisiert sind, d. h. in wässrigen Medien, aus denen der Sauerstoff vor Zugabe des Initiators durch Durchblasen von Stickstoff abgeführt ist.

[0086] Die vorliegende Erfindung kann implizit oder explizit jegliche hierin beschriebene Eigenschaft, jegliche Kombination von hierin beschriebenen Eigenschaften oder Verallgemeinerung davon umfassen, in der Unabhängigkeit davon ob sie sich auf die hierin beanspruchte Erfindung bezieht. Aufgrund der obigen Beschreibung der vorliegenden Erfindung dürfte es den Fachleuten auf diesem Gebiet klar sein, dass hier innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung zahlreiche Modifikationen möglich sind.

Patentansprüche

1. Eine Thiophenverbindung der Formel (I):



(I)

in der:

A eine C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet,

R eine -R¹-(C=O)-R²-Gruppe bedeutet,

-R¹- eine -R³- oder -R⁴-X-R⁵-Gruppe bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine -NR⁶R⁷-Gruppe, eine -OR⁸-Gruppe oder eine -SR⁹-Gruppe bedeutet,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,

X -O-, -S- oder =NR¹⁰ bedeutet,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine -SiR¹¹R¹²R¹³-Gruppe bedeuten,

R¹⁰ eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Arylgruppe bedeutet und

R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

2. Thiophenverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass -R¹- eine -CH₂OCH₂-Gruppe bedeutet.

3. Thiophenverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophenverbindung eine (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäure, ein (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäuremethylester, ein (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester oder ein (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäurepropylester ist.

4. Ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer:



(I)

in der:

A eine C₁₋₅-Alkylengruppe bedeutet,

R eine -R¹-(C=O)-R²-Gruppe bedeutet,

-R¹- eine -R³- oder -R⁴-X-R⁵-Gruppe bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine -NR⁶R⁷-Gruppe, eine -OR⁸-Gruppe oder eine -SR⁹-Gruppe bedeutet,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,

X -O-, -S- oder =NR¹⁰ bedeutet,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

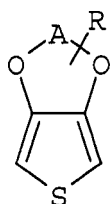
R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine -SiR¹¹R¹²R¹³-Gruppe bedeuten,

R¹⁰ eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Acylgruppe bedeutet und

R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

5. (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das (3,4-Alkylendioxythiophen)-polymer eine Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl-methoxy)-essigsäure], ein Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäuremethylester], ein Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäureethylester] oder ein Poly-[(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethoxy)-essigsäurepropylester] ist.

6. Ein Verfahren zur Polymerisation einer Thiophenverbindung der Formel (I):



(I)

in der:

A eine C₁₋₅-Alkylengruppe bedeutet,

R eine -R¹-(C=O)-R²-Gruppe bedeutet,

-R¹- eine -R³- oder -R⁴-X-R⁵-Gruppe bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine -NR⁶R⁷-Gruppe, eine -OR⁸-Gruppe oder eine -SR⁹-Gruppe bedeutet,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,

X -O-, -S- oder =NR¹⁰ bedeutet,

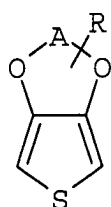
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der

Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-\text{SiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ -Gruppe bedeuten,
 R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Acylgruppe bedeutet und
 R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren ist.

8. Eine Lösung oder Dispersion, die ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält:



(I)

in der:

A eine C_{1-5} -Alkylenbrücke bedeutet,

R eine $-\text{R}^1-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^2$ -Gruppe bedeutet,

$-\text{R}^1$ eine $-\text{R}^3$ - oder $-\text{R}^4-\text{X}-\text{R}^5$ -Gruppe bedeutet,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-\text{NR}^6\text{R}^7$ -Gruppe, eine $-\text{OR}^8$ -Gruppe oder eine $-\text{SR}^9$ -Gruppe bedeutet,

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,

X $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $=\text{NR}^{10}$ bedeutet,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-\text{SiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ -Gruppe bedeuten,

R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Acylgruppe bedeutet und

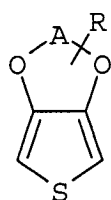
R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

9. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 8, die ferner ein Polyanion enthält.

10. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyanion Poly(styrol-sulfonsäure) ist.

11. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium ein wässriges Medium ist.

12. Verwendung einer Lösung oder Dispersion, die ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält:



(I)

in der:

A eine C_{1-5} -Alkylenbrücke bedeutet,

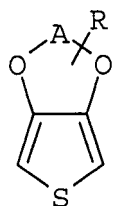
R eine $-\text{R}^1-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^2$ -Gruppe bedeutet,

$-\text{R}^1$ eine $-\text{R}^3$ - oder $-\text{R}^4-\text{X}-\text{R}^5$ -Gruppe bedeutet,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-\text{NR}^6\text{R}^7$ -Gruppe, eine $-\text{OR}^8$ -Gruppe oder eine $-\text{SR}^9$ -Gruppe bedeutet,

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,
 X -O-, -S- oder $=NR^{10}$ bedeutet,
 R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,
 R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-SiR^{11}R^{12}R^{13}$ -Gruppe bedeuten,
 R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Arylgruppe bedeutet und
 R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten, zum Beschichten eines Gegenstands.

13. Eine Druckpaste, die ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält:

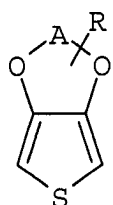


(I)

in der:

A eine C_{1-5} -Alkylengruppe bedeutet,
 R eine $-R^1-(C=O)-R^2$ -Gruppe bedeutet,
 $-R^1$ eine $-R^3$ - oder $-R^4-X-R^5$ -Gruppe bedeutet,
 R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-NR^6R^7$ -Gruppe, eine $-OR^8$ -Gruppe oder eine $-SR^9$ -Gruppe bedeutet,
 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,
 X -O-, -S- oder $=NR^{10}$ bedeutet,
 R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,
 R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-SiR^{11}R^{12}R^{13}$ -Gruppe bedeuten,
 R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Arylgruppe bedeutet und
 R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

14. Eine elektrisch leitfähige Schicht, die ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält:



(I)

in der:

A eine C_{1-5} -Alkylengruppe bedeutet,
 R eine $-R^1-(C=O)-R^2$ -Gruppe bedeutet,
 $-R^1$ eine $-R^3$ - oder $-R^4-X-R^5$ -Gruppe bedeutet,
 R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-NR^6R^7$ -Gruppe, eine $-OR^8$ -Gruppe oder eine $-SR^9$ -Gruppe bedeutet,
 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe oder Arylengruppe bedeuten,
 X -O-, -S- oder $=NR^{10}$ bedeutet,
 R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,
 R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe,

eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-\text{SiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ -Gruppe bedeuten,

R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Arylgruppe bedeutet und

R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

15. Eine antistatische Schicht, die ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes (3,4-Alkylendioxythiophen)-Polymer enthält:



(I)

in der:

A eine C_{1-5} -Alkylenbrücke bedeutet,

R eine $-\text{R}^1-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^2$ -Gruppe bedeutet,

$-\text{R}^1$ eine $-\text{R}^3$ - oder $-\text{R}^4-\text{X}-\text{R}^5$ -Gruppe bedeutet,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe, eine $-\text{NR}^6\text{R}^7$ -Gruppe, eine $-\text{OR}^8$ -Gruppe oder eine $-\text{SR}^9$ -Gruppe bedeutet, R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils eine Alkylengruppe

oder Arylengruppe bedeuten,

X $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $=\text{NR}^{10}$ bedeutet,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeuten,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls (durch zumindest einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine $-\text{SiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ -Gruppe bedeuten,

R^{10} eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Acylgruppe bedeutet und

R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe oder Alkylgruppe bedeuten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen