



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 61/02, 61/12, H01B 1/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/18552 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1992 (29.10.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02432 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1991 (17.12.91) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 878.2 11. April 1991 (11.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WAKKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MÜLLEN, Klaus [DE/DE]; Draiserstr. 82b, D-6500 Mainz-Bretzenheim (DE). SCHERF, Ullrich [DE/DE]; Rathausstr. 14, D-6503 Mainz-Kastell (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: CONDUCTIVE POLYMERS WITH CONJUGATED DOUBLE BONDS (54) Bezeichnung: LEITERPOLYMERE MIT KONJUGIERTEN DOPPELBINDUNGEN (57) Abstract The present invention relates to polymers with an extended system of conjugated double bonds constructed as homo and/or heterocyclic rings which are interlinked in pairs so that one ring is joined to the neighbouring one at two adjacent atoms in the ring, in which one of these connections is made by a chemical bond to a ring atom of the neighbouring ring and the other via a carbon, nitrogen, oxygen or sulphur atom to an atom of the neighbouring ring adjacent said ring atom, their production and use in electrical, electronic and opto-electronic components. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere mit einem ausgedehntem System von konjugierten Doppelbindungen, aufgebaut aus homo- und/oder heterozyklischen Ringen, welche jeweils paarweise miteinander verbunden sind, so daß jeweils ein Ring an zwei vicinalen ringständigen Atomen mit dem benachbarten Ring verknüpft ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine dieser Verknüpfungen durch eine chemische Bindung zu einem ringständigen Atom des Nachbarringes und die andere über ein Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom zu einem dem oben genannten ringständigen Atom vicinalen Atom des Nachbarringes erfolgt, deren Herstellung und Verwendung in elektrischen, elektronischen und optoelektronischen Bauteilen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Leiterpolymere mit konjugierten Doppelbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polymere mit konjugierten Doppelbindungen, welche aus Carbo- und/oder heterozyklischen Ringen aufgebaut sind und jedes dieser Ringe mit jedem ihm benachbarten Ring an zwei Bindungsstellen in Art einer Leiter verknüpft sind (Leiterpolymere).

Stand der Technik

Polypyrrole und deren Copolymere sind u.a. in EP-A-99 984 beschrieben. In EP-A-218 093 sind Polymere mit konjugierten Doppelbindungen geschildert, in denen (hetero)- aromatische Kerne jeweils durch ein Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind.

Leiterpolymere mit konjugierten Doppelbindung entstehen bekanntlich beim Graphitieren von Polyacrylnitril oder bei der Pyrolyse dieses Polymers in Gegenwart von dehydrierenden Katalysatoren und sind als "Black Orlon" bekannt ("ORLON" ist ein eingetragenes Warenzeichen der E. I. Du Pont de Nemours Co.). Gemäß der für dieses Polymer vorgeschlagenen Konstitution besteht es aus Dihydropyrroleinheiten, welche mit jeder Nachbareinheit sowohl durch eine Methingruppe als auch durch ein Stickstoffatom verbunden sind. Durch intramolekularen Ringschluß in Poly(vinylmethylketon) entsteht ein Polymer aus Tetrahydrobenzoleinheiten, die mit jeder Nachbareinheit

- 2 -

sowohl durch eine Methylen- als auch durch eine Methingruppe miteinander verbunden ist.

Aufgabe

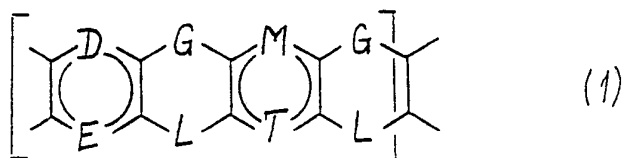
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Synthese neuer Stoffe, insbesondere neuer Zwischenprodukte zur Herstellung von elektrisch leitfähigen oder nichtlineare optische Eigenschaften besitzender Polymere. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymeren bereitzustellen. Desgleichen war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Polymere darzustellen. Schließlich war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dünne Schichten auf Substraten herzustellen, die für den Einsatz der Polymere für optische, elektrooptische und elektronische Zwecke geeignet sind.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung gelöst durch Polymere mit einem ausgedehntem System von konjugierten Doppelbindungen, aufgebaut aus homo- und/oder heterozyklischen Ringen, welche jeweils paarweise miteinander verbunden sind, so daß jeweils ein Ring an zwei vicinalen ringständigen Atomen mit dem benachbarten Ring verknüpft ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine dieser Verknüpfungen durch eine chemische Bindung zu einem ringständigen Atom des Nachbarringes und die andere über ein Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom zu einem dem oben genannten ringständigen Atom vicinalen Atom des Nachbarrings erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Polymere unterscheiden sich von den obenstehend als Stand der Technik geschilderten Leiterpolymere dadurch, daß die Einheiten jeweils sowohl durch eine chemische Bindung als auch über ein Atom als Brücke mitein-

ander verbunden sind. Durch diese Art der Verknüpfung entsteht ein Fünfring und nicht - wie in den bekannten Leiterpolymeren - ein Sechsring.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polymere aufgebaut aus Einheiten der Formel (1)



worin bedeuten

D und M unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder ein Rest der Formel C-R, wobei C für ein Kohlenstoffatom steht und

R gleiche oder verschiedene Reste sind, nämlich Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffreste,

E und T unabhängig voneinander jeweils ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein Rest der Formel N-R, oder, falls der zum gleichen Ring gehörige Rest D bzw. M ein Rest der Formel C-R ist, auch ein Rest der Formel C-R sein kann, pro Ring jeweils einer der Reste

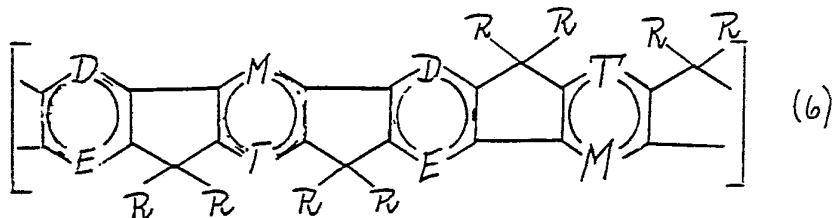
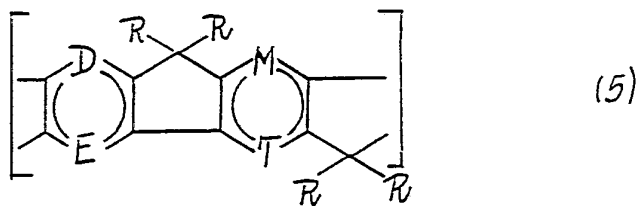
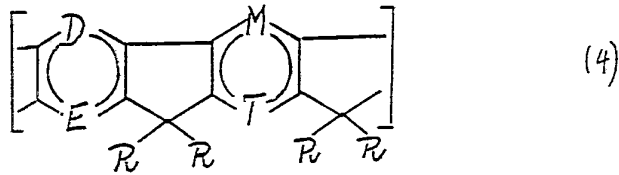
G und L eine chemische Einfachbindung ist

und pro Ring derjenige der Reste G und L, der keine Einfachbindung bedeutet, ein Rest der Formel CR₂ ist, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R ein Wasserstoffatom ist,

oder können durch Dehydrierung von aus Einheiten der Formel (1) aufgebauten Polymeren hergestellt werden.

Bevorzugt als erfindungsgemäße Polymere sind solche, die aus Einheiten der Formeln (4), (5) und/oder (6) aufgebaut sind bzw. die aus diesen Polymeren Entfernung von zwei Wasser-

stoffatomen pro Einheit (Dehydrierung) darstellbaren Polymere.

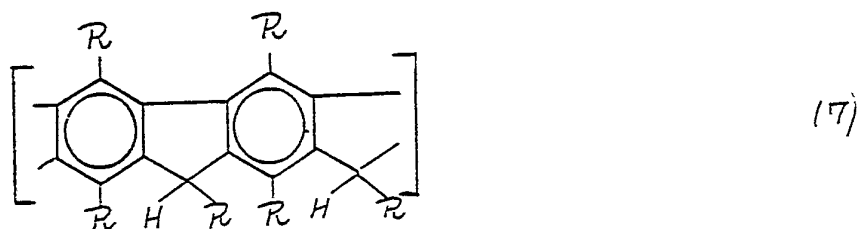


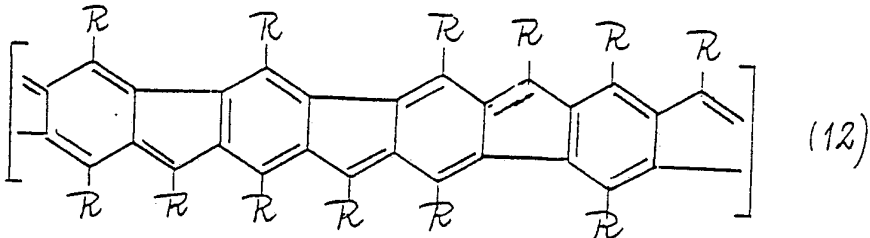
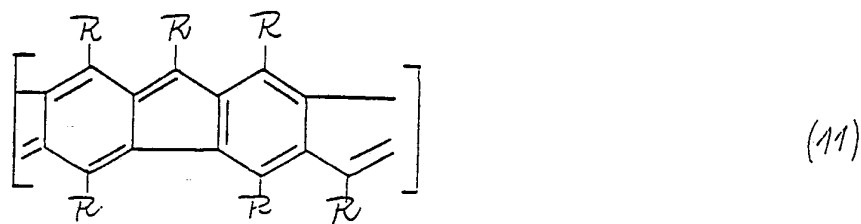
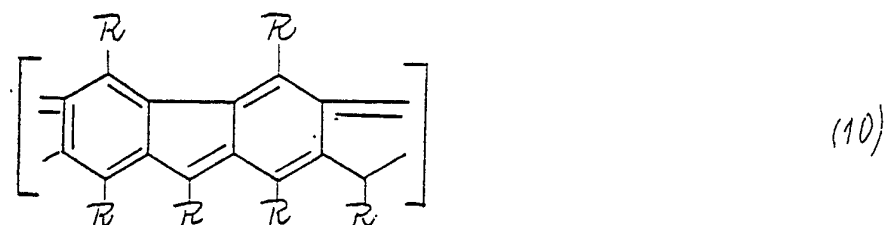
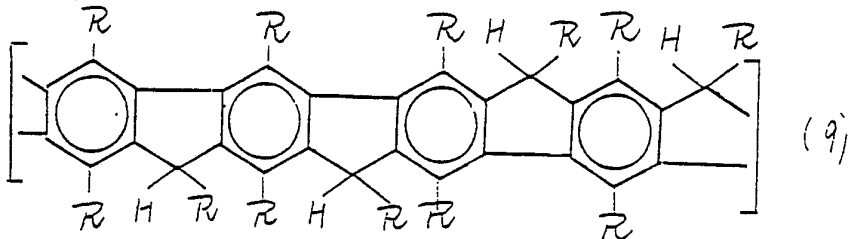
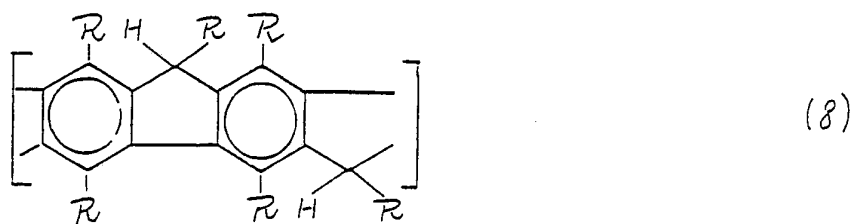
Vorzugsweise ist in der obigen Formel (1) pro Ring jeweils einer der Reste G und L eine chemische Bindung, während der jeweils andere Rest ein Rest der Formel CHR ist.

Vorzugsweise sind die Reste D und E Reste der Formel C-R.

Vorzugsweise sind die Reste M und T Reste der Formel C-R.

Bevorzugt als erfindungsgemäße Polymere sind solche, welche aus Einheiten der Formeln (7), (8), (9), (10), (11) und/oder (12) aufgebaut sind.





Beispiele für Reste R sind Wasserstoffatome; Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Oktylrest und iso-Oktylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Oktadecylreste,

wie der n-Oktadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest;

Beispiele für substituierte Reste R sind Cyanalkylreste, wie der beta-Cyanethylrest, und halogenierte Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Die erfindungsgemäßen Polymere können Dotierungsmittel enthalten. Durch Zusatz von solchen bekannten Dotierstoffen kann die Leitfähigkeit der Polymeren erhöht werden.

Beispiele für Dotierungsmittel sind Alkalimetalle, wie Natrium oder Kalium; Protonensäuren wie H_2SO_4 , $HClO_4$, $H_2Cr_2O_7$, HJ und HNO_3 ; Lewis-Säuren wie $SbCl_5$, $AsCl_5$, $TiCl_4$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, AsF_5 und Halogen, wie z.B. Jod. Die Behandlung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit Dotierungsmittel (n) wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man die Dämpfe oder Lösungen des Dotierungsmittels auf die Polymeren einwirken läßt. Meist arbeitet man bei etwa 10 bis 30°C, meist unter Feuchtigkeitsausschluß, oft unter Luftausschluß. Die dotierten Polymere enthalten vorzugsweise von 0,01 bis 30, insbesondere von 0,1 bis 20 Gew.-% Dotierungsmittel.

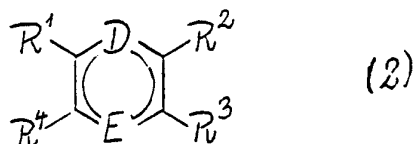
Die erfindungsgemäßen Polymere können auch feinverteilt in einem weiteren Polymer vorliegen. Sie können u.a. in der Matrix eines thermoplastischen Polymers verteilt sein.

Die Herstellung solcher Polymermischungen ist in EP-A-357 059 beschrieben. Durch die Verteilung der erfindungsgemäßen Polymere in der Matrix eines weiteren Polymers können die Verarbeitbarkeit und die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere verbessert werden.

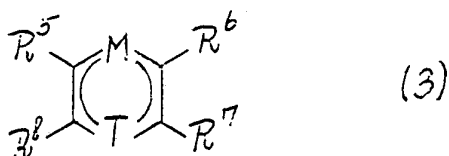
Verfahren

Die erfindungsgemäßen Polymerer können hergestellt werden, indem man

(A) mindestens eine Verbindung der Formel (2)



mit mindestens einer Verbindung der Formel (3)



in Gegenwart mindestens eines Schwermetalles und/oder dessen Verbindungen polymerisiert

wobei in den obigen Formeln (2) und (3) zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Halogenatome, vorzugsweise Bromatome sind und die beiden übrigen der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Reste der Formel $-C(R)=O$ sind, und zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 Reste der Formel $-B(OR)_2$ sind und die beiden übrigen der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils eine der Bedeutungen vom Rest R haben und D, E, M, R und T die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben,

- 8 -

(B) die Carbonylgruppen in an sich bekannter Weise zu Carbinolgruppen reduziert,

(C) das so erhaltene Polymer unter Zyklisierung an den Carbinolgruppen kondensiert und gegebenenfalls

(D) das so erhaltenen Polymer in an sich bekannter Weise dehydriert, und, falls erwünscht,

(E) dem Polymer Dotierungsmittel zusetzt.

Als in Schritt (A) eingesetzte Schwermetalle und/oder deren Verbindungen sind die als Hydrierungskatalysatoren bekannten Metalle und Metallverbindungen, insbesondere Palladium und Nickel deren Verbindungen bevorzugt.

Die Reduktion in Schritt (B) wird vorzugsweise durch ein Metallhydrid oder eine metallorganische Verbindung bewirkt. Bevorzugte Metallhydride sind Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid. Bevorzugte metallorganische Verbindungen sind Metallalkyle, wie n-Butyllithium, sec-Butyllithium, t.-Butyllithium, Phenyllithium, sowie Grignardreagentien.

Schritt (C) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von mindestens einer Brönstedt- oder Lewis-Säure, insbesondere in Gegenwart einer Lewis-Säure.

Beispiele für Lewis-Säuren sind, wie BF_3 , AlCl_3 , TiCl_3 , SnCl_4 , SO_3 , PCl_5 , POCl_3 , FeCl_3 und dessen Hydrate und ZnCl_2 ; Beispiel für Brönstedt-Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Phosphorsäuren, wie ortho-, meta- und Polyphosphorsäuren, Borsäure, selenige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, Halogenessigsäuren, wie Trichlor- und Trifluoressigsäure, Oxalsäure, p-

Toluolsulfonsäure, saure Ionenaustauscher, saure Zeolithe, säureaktivierte Bleicherde, säureaktivierter Ruß, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff und dergleichen mehr.

Schritt (D) kann in Gegenwart bekannter Oxydationsmittel durchgeführt werden. Als solche Oxydationsmittel können auch oxydativ wirkende Dotierungsmittel verwendet werden, was eine weitere Dotierung erübrigt. In Schritt (D) wird vorzugsweise unter Schutzgas gearbeitet, um den Zutritt von Sauerstoff während der Reaktion zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Bezeichnung Lösungsmittel bedeutet nicht, daß sich alle Reaktionskomponenten in diesem lösen müssen. Die Reaktion kann auch in einer Suspension oder Emulsion eines oder mehrerer Reaktionspartner durchgeführt werden. Die Reaktion kann auch in einem Lösungsmittelgemisch mit einer Mischungslücke ausgeführt werden, wobei in jeder der Mischphasen jeweils mindestens ein Reaktionspartner löslich ist.

Verwendung

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit auf und besitzen nicht linear optische Eigenschaften.

Sie können in elektrischen, elektronischen und optoelektronischen Bauteilen eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

- a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;
- b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.);
- c) alle Temperaturen 20° C .
- d) die Gelpermeationschromatogramme mit Polystyrol geeicht.

Beispiele

Beispiel 1

(A) Zu einer Lösung von 0,725 g 4.4"-Didecyl-2'.5'-dibromterephthalophenon (1mMol) und 0,334 g 2.5-Dihexyl-1.4-phenylen-diboronsäure (1mMol) in 5 ml Toluol wurden unter Inertgas 5 ml 2N Natriumcarbonatlösung gegeben. Die so hergestellte Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 30 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (0,026 mMol) in 5 ml Toluol zugegeben. Nach 24 h Sieden unter Rückfluß wurde das gebildete Polymer durch Eingießen in Aceton gefällt, sauer gewaschen und in wenig Toluol aufgenommen. Nach Trocknen der Lösung, einengen und erneuter Fällung durch Aceton

werden 535 mg des Polymers der nachfolgenden Formel (13), wobei $R=n$ -Decyl und $R'=n$ -Hexyl.

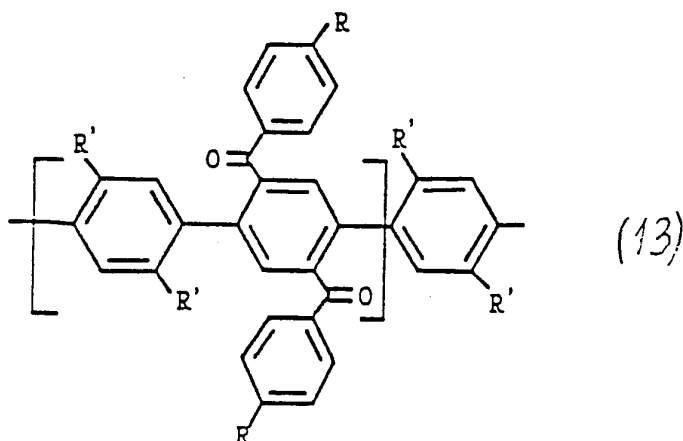
Ausbeute: 66% der Theorie.

Elementaranalyse: berechnet: C: 86,08 %; H: 9,96 %;

gefunden : C: 85,85 %; H: 10,19 %;

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n): 6500 ; Gewichtsmittel: (M_w): 8700 .



(B) 200 mg (0,024 mmol) des gemäß (A) hergestellten Polymers wurden mit $LiAlH_4$ in 40 ml Toluol/Tetrahydrofuran (1:1) reduziert. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Hydrid vorsichtig zersetzt, mit 2 N Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet, das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, das Polymer in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und in Wasser gefällt. Erhalten wurden 167 mg des Polymers der nachstehenden Formel (14).

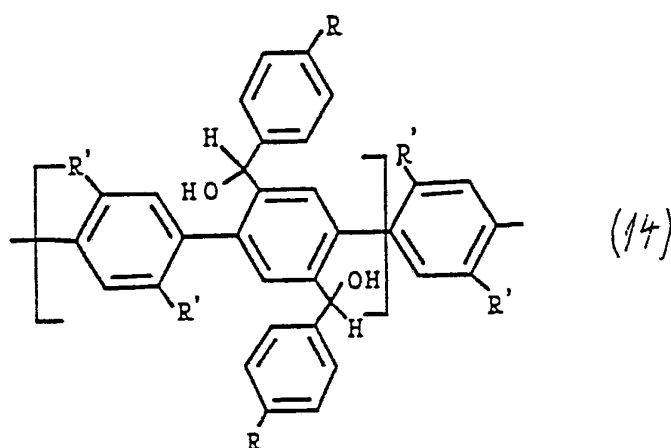
Ausbeute: 84 % der Theorie.

Elementaranalyse: berechnet: C: 85,66 %; H: 10,41 %;

gefunden : C: 84,12 %; H: 10,59 %;

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n): 5100 ; Gewichtsmittel: (M_w): 8000 .



(C) 76 mg (0,0934 mMol) des gemäß (B) erhaltenen Polymers wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 300 mg (2,11 mMol) Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Nach 5 min wurden 20 ml Ethanol und schließlich 50 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach Fällung durch Aceton wurden 62 mg eines Polymers der nachstehenden Formel (15) erhalten.

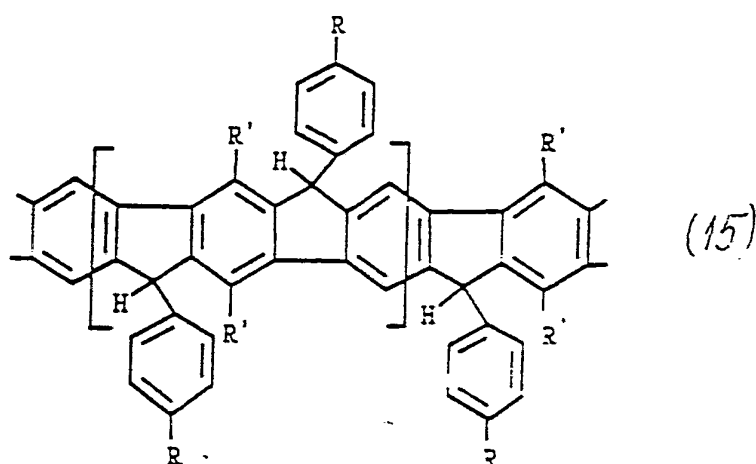
Ausbeute: 85 % der Theorie.

Elementaranalyse: berechnet: C: 89,63 %; H: 10,37 %;

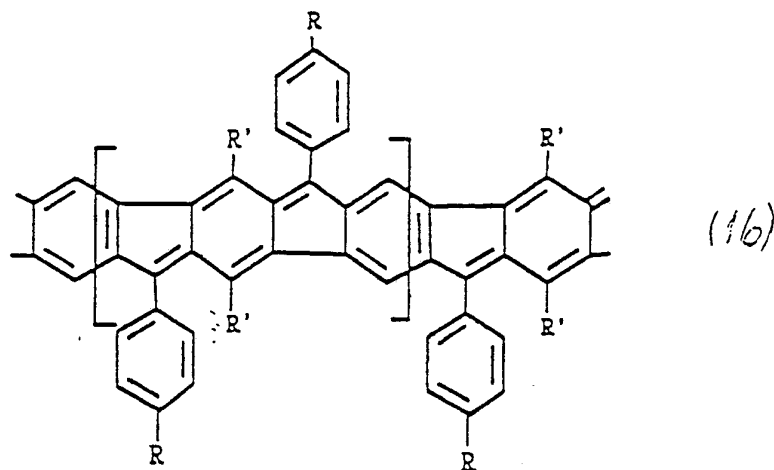
gefunden : C: 88,77 %; H: 11,20 %;

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n): 6200 ; Gewichtsmittel: (M_w): 8300 .



(D) 50 mg (0,0643 mMol) des gemäß (C) erhaltenen Polymers wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und solange mit einer 0,1 N Lösung von SbCl_5 in Dichlormethan versetzt, bis die anfänglich auftretende starke Violettfärbung der Lösung zugunsten einer schwach grünlichen Färbung verschwand. Dann wurden 20 ml Wasser unter Stickstoff zugesetzt und 10 min gut gerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser nachgewaschen, filtriert und getrocknet. Die Aufarbeitung der Lösung liefert Polymer der nachstehenden Formel (16) als violetten Film oder Niederschlag.



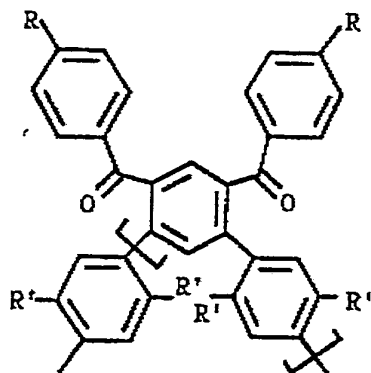
Beispiel 2:

(A) Eine Lösung vom 0,725 g (1mMol) 4.4"-Didecyl-4'.6'-dibrom-isophthalophenon und 0,334 (1 mMol) 2.5-Dihexyl-1.4-phenylendiboronsäure in 5 ml Toluol wurde unter Inertgas zu 5 ml 2N Natriumcarbonatlösung gegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt und dann mit 30 mg (0,026 mMol) Tetraakis(triphenylphosphino)-palladium(0) in 5 ml Toluol versetzt. Nach 24 h Sieden unter Rückfluß wurde die Mischung in Methanol gegossen, das so ausgefällte Polymer in wenig Toluol aufgenommen, die Lösung getrocknet und eingeeengt. Nach Umfällen mit Methanol wurden 620 mg des Polymers der nachstehenden Formel (17) ($\text{R}=\text{n-Decyl}$; $\text{R}'=\text{n-Hexyl}$) erhalten.

Ausbeute: 77 % der Theorie.

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n): 5200 ; Gewichtsmittel: (M_w): 7100 .

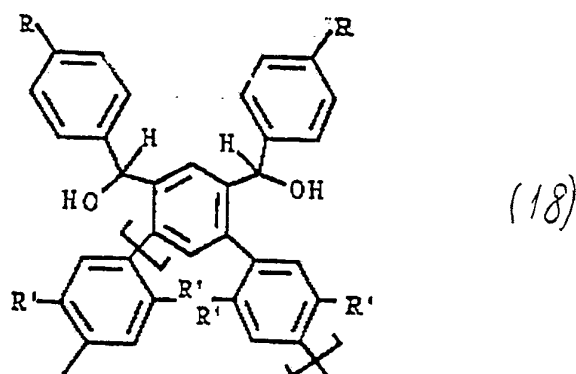


(17)

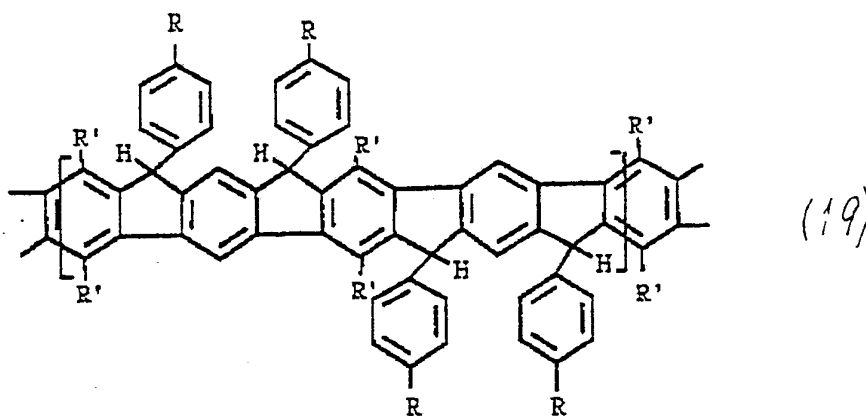
(B) Zu einer Lösung von 600 mg (0,741 mMol) des gemäß (A) hergestellten Polymers in 50 ml Toluol wurde eine Suspension von 210 mg (5,52 mMol) LiAlH_4 in Tetrahydrofuran getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Hydrid vorsichtig zersetzt und die Mischung mit 2N Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet, das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, das Polymer in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und in Wasser ausgefällt. Erhalten wurden 530 mg des Polymers der nachstehenden Formel (18).

Ausbeute: 88 % der Theorie.

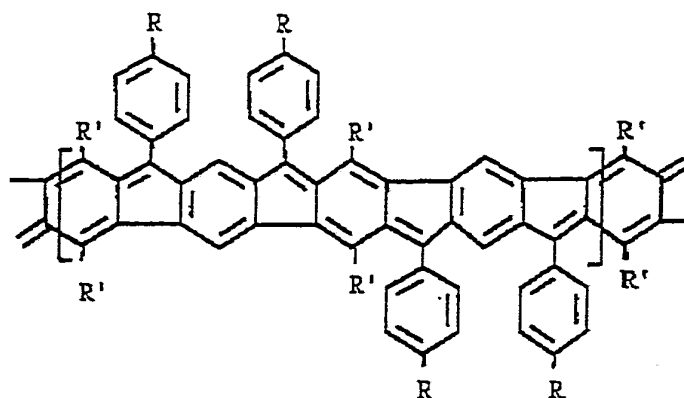
- 15 -



(C) 500 mg (0,615 mMol) des gemäß (B) hergestellten Polymers wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit 1,8 g (12,7 mMol) Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Nach 5 min wurden der Mischung unter Rühren 10 ml Ethanol und schließlich 50 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Aus Aceton wurden 430 mg des Polymers der nachstehenden Formel (19) gefällt. Ausbeute: 90 % der Theorie.



(D) Eine Lösung von 50 mg (0,0643 mMol) des gemäß (C) hergestellten Polymers in 20 ml Dichlormethan wurde solange mit 0,1N SbCl_5 -Lösung in Dichlormethan versetzt, bis die anfänglich auftretende schwache Violettfärbung der Lösung zugunsten einer Grünfärbung verschwand. Dann wurden 20 ml Wasser unter Stickstoff zugesetzt und 20 min gut gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Die Aufarbeitung dieser Lösung lieferte Polymer der nachstehenden Formel (20) als schwach violett gefärbten Film oder Niederschlag.

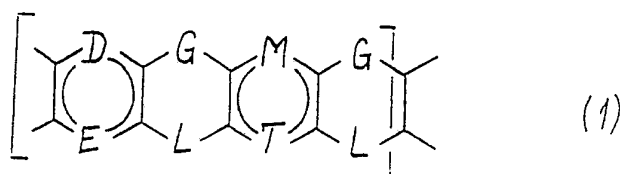


(20)

- 17 -

Patentansprüche

1. Polymere mit einem ausgedehntem System von konjugierten Doppelbindungen, aufgebaut aus homo- und/oder heterozyklischen Ringen, welche jeweils paarweise miteinander verbunden sind, so daß jeweils ein Ring an zwei vicinalen ringständigen Atomen mit dem benachbarten Ring verknüpft ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine dieser Verknüpfungen durch eine chemische Bindung zu einem ringständigen Atom des Nachbarringes und die andere über ein Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom zu einem dem oben genannten ringständigen Atom vicinalen Atom des Nachbarrings erfolgt.
2. Polymere gemäß Anspruch 1, aufgebaut aus Einheiten der Formel (1)



worin bedeuten

- D und M unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder ein Rest der Formel C-R, wobei C für ein Kohlenstoffatom steht und
- R gleiche oder verschiedene Reste sind, nämlich Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffreste,
- E und T unabhängig voneinander jeweils ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein Rest der Formel N-R, oder, falls der zum gleichen Ring gehörige Rest D bzw. M ein Rest der

- 18 -

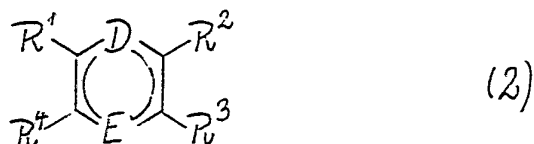
Formel C-R ist, auch ein Rest der Formel C-R sein kann,
pro Ring jeweils einer der Reste

G und L eine chemische Einfachbindung ist

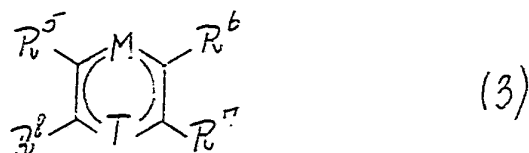
und pro Ring derjenige der Reste G und L, der keine Ein-
fachbindung bedeutet, ein Rest der Formel CR_2 ist, wobei
vorzugsweise mindestens einer der Reste R ein Wasser-
stoffatom ist,

sowie gegebenenfalls durch Dehydrierung dieser Polymere
herstellbare Polymere.

3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, welches 0,01 bis 30 Ge-
wichtsprozent Dotierungsmittel enthält.
4. Verfahren zur Herstellung von Polymeren gemäß Anspruch 1
2 oder 3, wobei man
(A) mindestens eine Verbindung der Formel (2)



mit mindestens einer Verbindung der Formel (3)



in Gegenwart mindestens eines Schwermetalles und/oder
dessen Verbindungen polymerisiert

wobei in den obigen Formeln (2) und (3) zwei der Reste
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Halogenatome, vorzugsweise Bromatome sind

- 19 -

und die beiden übrigen der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Reste der Formel $-C(R)=O$ sind, und zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 Reste der Formel $-B(OR)_2$ sind und die beiden übrigen der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils eine der Bedeutungen vom Rest R haben und D, E, M, R und T die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben,

(B) die Carbonylgruppen in an sich bekannter Weise zu Carbinolgruppen reduziert,

(C) das so erhaltene Polymer unter Zyklisierung an den Carbinolgruppen kondensiert und gegebenenfalls

(D) das so erhaltenen Polymer in an sich bekannter Weise dehydriert, und, falls erwünscht,

(E) dem Polymer Dotierungsmittel zusetzt.

5. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4 herstellbare Polymere, welche feinverteilt in einem weiteren Polymer vorliegen.
6. Verwendung des Polymers gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 5 oder des gemäß Anspruch 4 oder 5 herstellbaren Polymeren in elektrischen, elektronischen und optoelektronischen Bauteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C 08 G 61/02, 61/12, H 01 B 1/12

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)

Int.Cl.⁵ C 08 G; H 01 B

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A1,0099984 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 08 February 1984, see the whole document	1-6
A	EP,A2,0191726 (CIBA-GEIGY AG) 20 August 1986 see the whole document	1-6
A	EP,A1,0218093 (WACKER-CHEMIE GMBH) 15 April 1987, see the whole document	1-6
A	EP,A2, 0357059 (WACKER-CHEMIE GMBH) 07 March 1990, see the whole document	1-6
A	US,A,4452725 (WELLINGHOFF ET AL) 05 June 1984, see the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 1992 (20.03.92)

Date of mailing of the international search report

03 April 1992 (03.04.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/02432

SA 54267

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/02/92
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0099984	08/02/84	DE-A- 3223544	29/12/83
		JP-A- 59018726	31/01/84
		US-A- 4568483	04/02/86
EP-A2- 0191726	20/08/86	JP-A- 61168651	30/07/86
		US-A- 4771111	13/09/88
EP-A1- 0218093	15/04/87	DE-A- 3531600	05/03/87
		JP-A- 62059628	16/03/87
		SU-A- 1655302	07/06/91
		US-A- 4729851	08/03/88
EP-A2- 0357059	07/03/90	DE-A- 3829753	15/03/90
		JP-A- 2113054	25/04/90
US-A- 4452725	05/06/84	CA-A- 1193850	24/09/85
		EP-A- 0104059	28/03/84
		JP-A- 59084917	16/05/84
		US-A- 4499008	12/02/85

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02432

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 C 08 G 61/02, 61/12, H 01 B 1/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem Int.Cl.5	Klassifikationssymbole C 08 G; H 01 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A1, 0099984 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8 Februar 1984, siehe Dokument insgesamt --	1-6
A	EP, A2, 0191726 (CIBA-GEIGY AG) 20 August 1986, siehe Dokument insgesamt --	1-6
A	EP, A1, 0218093 (WACKER-CHEMIE GMBH) 15 April 1987, siehe Dokument insgesamt --	1-6
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. März 1992		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03. 04. 93
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0357059 (WACKER-CHEMIE GMBH) 7 März 1990, siehe Dokument insgesamt --	1-6
A	US, A, 4452725 (WELLINGHOFF ET AL) 5 Juni 1984, siehe Dokument insgesamt -- -----	1-6

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02432**

SA 54267

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/02/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0099984	08/02/84	DE-A- 3223544	29/12/83
		JP-A- 59018726	31/01/84
		US-A- 4568483	04/02/86
EP-A2- 0191726	20/08/86	JP-A- 61168651	30/07/86
		US-A- 4771111	13/09/88
EP-A1- 0218093	15/04/87	DE-A- 3531600	05/03/87
		JP-A- 62059628	16/03/87
		SU-A- 1655302	07/06/91
		US-A- 4729851	08/03/88
EP-A2- 0357059	07/03/90	DE-A- 3829753	15/03/90
		JP-A- 2113054	25/04/90
US-A- 4452725	05/06/84	CA-A- 1193850	24/09/85
		EP-A- 0104059	28/03/84
		JP-A- 59084917	16/05/84
		US-A- 4499008	12/02/85

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82