

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 362 141
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89810718.0**

(51) Int. Cl.⁵: **H01B 1/12**

(22) Anmeldetag: **21.09.89**

(30) Priorität: **30.09.88 CH 3647/88**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.90 Patentblatt 90/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: **Finter, Jürgen, Dr.**
Zasiusstrasse 100
D-7800 Freiburg(DE)
Erfinder: **Hilti, Bruno, Dr.**
Marschalkenstrasse 27
CH-4054 Basel(CH)
Erfinder: **Mayer, Carl W., Dr.**
Steingrubenweg 224
CH-4125 Riehen(CH)
Erfinder: **Minder, Ernst**
Bernhardsmattweg 1
CH-4450 Sissach(CH)

(54) **Elektrisch leitendes Trägermaterial und Polymerfilme und Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Gegebenenfalls substituierte Tetrathio-, Tetraseleno- oder Tetratelluronaphthaline oder -tetracene bilden mit Elektronenacceptoren, besonders mit halogenhaltigen organischen Verbindungen, auf einem Substrat elektrisch leitende Netzwerke aus Kristallnadeln. Diese Nadelnetzwerke können elektrolytisch mit Metallen beschichtet werden und/oder mit Polymeren in Form von einseitig elektrisch leitenden Filmen vom Substrat abgelöst werden.

EP 0 362 141 A2

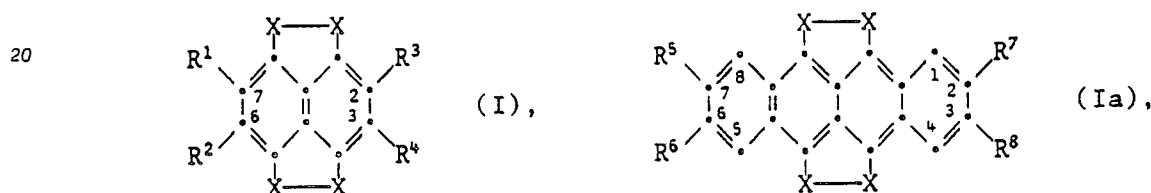
Elektrisch leitendes Trägermaterial und Polymerfilme und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Trägermaterial aus einem Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einem Nadelnetzwerk aus Kristallnadeln eines Charge-Transfer-Komplexes (CT-Komplex) aus einem Tetrathio-, Tetraseleno- oder Tetratelluronaphthalin oder -tetracen und einem Elektronenacceptor beschichtet ist; Polymerfilme, in denen ein solches Nadelnetzwerk in einer Oberfläche eingebettet ist; Verfahren zur Herstellung dieser Materialien und deren Verwendung als elektrische Leiter.

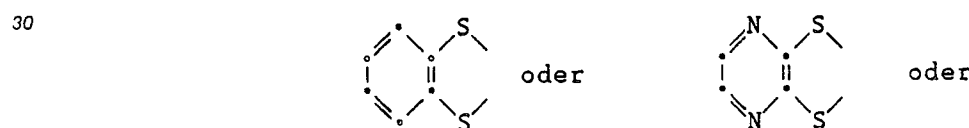
J.C. Stark et al. beschreiben in *Organometallics*, 3, S. 732 - 735 (1984), peri-dichalkogenierte Polyacene, von denen bestimmte Salze eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. In US-PS 4 384 025, US-PS 4 522 754, DE-OS 3 510 072, DE-OS 3 635 124 und EP-A-0 153 905 sind solche Halogenide beschrieben. Diese Halogenide weisen im allgemeinen einen Schmelzpunkt über 300 °C auf. Ferner sind sie in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Wegen dieser Eigenschaften können die Halogenide nur in Form von Pulvern in Polymere eingearbeitet oder auf Substrate aufgebracht werden. Solche Polymerzusammensetzungen bzw. beschichteten Substrate weisen nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, da die leitenden Teilchen in der Polymermatrix isoliert sind bzw. die Schicht auf einem Substrat viele Kontaktstellen aufweist, die den Widerstand erhöhen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Trägermaterial, das auf mindestens einer der Oberflächen eines Substrats mit einem Nadelnetzwerk eines CT-Komplexes aus

a) einer Verbindung der Formel I oder Ia oder Mischungen davon als Donor



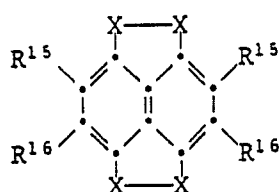
worin X für S, Se oder Te steht, R¹, R², R³, und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Cl bedeuten oder R¹ und R² sowie R³ und R⁴ zusammen je



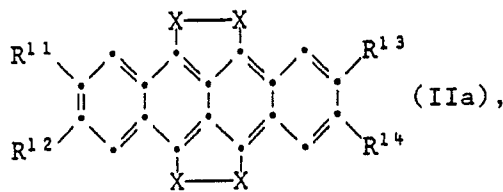
R¹, R², R³ und R⁴ je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio darstellen, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander H oder F bedeuten, R⁵ für CH₃ und R⁶, R⁷ und R⁸ für H oder R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für CH₃ stehen, R⁵ und R⁶ für CH₃ oder Cl und R⁷ und R⁸ für H stehen oder R⁵ und R⁶ für H, R⁷ für -COR⁹ und R⁸ für H oder -COR⁹, oder R⁵ und R⁶ für H und R⁷ und R⁸ zusammen für -CO-O-CO oder -CO-NR¹⁰-CO- stehen, worin R⁹ Halogen, -OH, -NH₂, oder den Rest eines Alkohols, primären oder sekundären Amins darstellt, oder -OM ist, wobei H ein Kation bedeutet, und R¹⁰ H oder der um die NH₂-Gruppe verminderte Rest eines primären Amins ist, und

b) einem Elektronenacceptor beschichtet ist.

Einige Verbindungen der Komponente a) und ihre Herstellung sind in den zuvor erwähnten Publikationen beschrieben. Bevorzugte Verbindungen der Komponente a) sind Tetrathiotetracen, Tetraselenotetracen, 2-Fluor- oder 2,3-Difluortetraselenotetracen. Bevorzugte Mischungen sind solche aus Verbindungen der Formeln I und Ia, wobei die Verbindung der Formel I besonders 2,3,6,7-Tetrathiophenyl-tetrathionaphthalin ist. Besonders bevorzugt stellt Komponente a) Tetraselenotetracen dar. Die neuen Verbindungen der Formeln II oder IIa

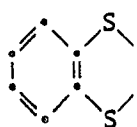


(II),

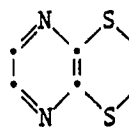


(IIa),

worin R^{15} und R^{16} je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio oder worin R^{15} und R^{16} zusammen



oder



bedeuten, R^{11} für $-CH_3$ und R^{12} , R^{13} und R^{14} für H, R^{11} und R^{12} für Cl oder CH_3 und R^{13} und R^{14} für H stehen oder R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für $-CH_3$ oder F stehen, und X S, oder Te darstellt, können z.B. wie nachfolgend beschrieben hergestellt werden:

a) Tetramethylierte Tetracene

Man setzt die bekannten Ausgangsverbindungen 4,5-Dimethylphthalsäureanhydrid und 2,3-Dimethyl-6,7-dihydroxynaphthalin in Gegenwart von B_2O_3 zu 2,3,8,9-Tetramethyl-5,12-dihydroxy-6,12-dioxo-tetracen (A) um. Diese Reaktion und die weitere Chlorierung und Reduktion zum in 5,6,11,12-Stellung tetrachlorierten Produkt sind in der DE-OS 3635124 beschrieben. Die Umsetzung mit Na_2X_2 führt zum entsprechenden tetrachalkogenierten Tetracen. In einer Variante kann das 2,3,8,9-Tetramethyl-5,6,11,12,12-hexachlordihydrotetracen (das bei der Chlorierung mit $PCl_5/POCl_3$ erhalten wird) mit 1 Val Na_2Se_2 und 2 Val Na_2Se direkt zum entsprechenden Tetraselenotetracen umgesetzt werden. Die Verbindung A kann auch mit Dimethylsulfat zum 5,12-Dimethoxyderivat alkyliert werden [vgl. Chem. Pharm. Bull. 20(4), 827 (1972)]. Die Umsetzung dieses Derivates mit P_4S_{10} in Tetrahydrofuran, die nachfolgende Oxidation mit Br_2 und anschließende Reduktion mit $TiCl_3$ führt zum 2,3,8,9-Tetramethyl-5,6,11,12-tetrathiotetracen.

b) 2-Methyltetracene

Entsprechend der Vorschrift in Chem. Ber. 64, 1713 (1931) wird 2-Methyl-5,12,dioxo-dihydrotetracen erhalten. Die Reduktion mit Zn in alkalischer Lösung führt zum 2-Methyl-5,12-tetrahydrotetracen, das mit Chloranil zum 2-Methyltetracen dehydriert werden kann. Die Umsetzung mit S (siehe US-PS 3 723 417) ergibt das 2-Methyl-5,6,11,12-tetrathiotetracen. Man kann auch wie in a) beschrieben das 2-Methyl-5,6,11,12-tetrachlortetracen herstellen und mit Na_2X_2 umsetzen.

c) Tetrafluortetracene

Gemäss der Vorschrift in Chem. Ber 31, 1159 und 1272 (1898) wird durch Kondensation von 2,3-Difluorphthalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure und anschließende Behandlung des Kondensationsproduktes mit Natriumethylat in Ethanol 2,3,8,9-Tetrafluor-5,12-dihydroxy-6,12-dioxo-tetracen (B) erhalten. Die weitere Umsetzung mit PCl_5 und anschliessend mit $SnCl_2/CH_3COOH$ zum 2,3,8,9-Tetrafluor-5,6,11,12-tetrachlortetracen erfolgt analog der Vorschrift in Zhuv. Org. Khim. 15(2), 391 (1979). Die Umsetzung mit Na_2X_2 ergibt die entsprechenden 2,3,8,9-Tetrafluortetrachalkogentetracene. Die Reduktion von Verbindung B mit Al in Cyclohexanol führt zum 2,3,8,9-Tetrafluortetracen, das mit Schwefel [siehe Bull. Soc. Chim. 15, 27 (1948)] zum 2,3,8,9-Tetrafluor-5,6,11,12-tetrathiotetracen reagiert.

d) Naphthaline

Ausgehend von bekannten (siehe US-PS 3 769 276) 2,3,6,7-Tetrachlortetrachalkogennaphthalinen können durch die Umsetzung mit den Kaliumsalzen von Thiophenol, 4-Methylthiophenol, 4-Methoxythiophenol, 4-Mercaptopyridin, 1,2-Benzodithiol bzw. Pyrazin-2,3-dithiol die entsprechenden 2,3,6,7-substituierten Tetrachalkogennaphthaline erhalten werden.

5

e) Dimethyl- und Dichlortetracene

Man verfährt analog wie unter a) beschrieben, setzt aber als Ausgangsverbindungen 4,5-Dimethyl- bzw. 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid mit 6,7-Dihydroxynaphthalin um und chloriert mit $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$.

In den Formeln I, Ia, II und IIa stellt X bevorzugt S oder Se dar. R^9 ist als Halogen besonders Chlor.

In dem Rest -OM kann M ein Metall- oder Ammoniumkation sein. Als Metallkation kommen insbesondere solche der Alkali- und Erdalkalimetalle in Frage, z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} . Ferner sind Zn^{2+} und Cd^{2+} geeignet. Als Ammoniumkationen kommen z.B. NH_4^+ und primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium in Frage, die vorzugsweise C_1 - C_{12} -Alkyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl- oder Benzylgruppen enthalten können. Die Ammoniumkationen können sich auch von 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Aminen ableiten, z.B. Piperidin, Pyrrol und Morpholin.

Bei R^9 als Rest eines Alkoholes handelt es sich bevorzugt um C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_2 - C_6 -Hydroxyalkoxy, Benzoyloxy, Phenoxy, Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy.

R^9 als Rest eines primären oder sekundären Amins leitet sich bevorzugt von Alkylaminen mit einer bzw. 2 C_1 - C_6 -Alkylgruppen ab. R^{10} stellt bevorzugt H, C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl dar.

R^{10} enthält als Alkyl bevorzugt 1 bis 12 und besonders 1 bis 6 C-Atome. Beispiele für Alkyl, das linear oder verzweigt sein kann, sind: Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl.

Beispiele für Alkoxy und Hydroxyalkoxy sind: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, β -Hydroxyethoxy, γ -Hydroxypropoxy, δ -Hydroxybutoxy und ω -Hydroxyhexoxy.

Bei dem Elektronenacceptor kann es sich z.B. um elementares Halogen (Cl_2 , Br_2 , I_2) handeln oder bevorzugt um eine halogenhaltige organische Verbindung, welche gegebenenfalls unter Zufuhr von Energie Halogen abspaltet und mit einer Verbindung der Formel I und/oder Ia (Donor) einen Charge-Transferkomplex (Donor)(Halogen) $_x$ bildet, wobei $0,3 > x < 0,9$ ist. Bevorzugt ist $0,3 > x < 0,8$ und besonders x gleich 0,5 für Halogen gleich Cl und Br und x gleich 0,76 für Halogen gleich I. Bei der Energie kann es sich z.B. um thermische Energie oder Strahlungsenergie handeln. Thermische Energie bedeutet zum Beispiel eine Temperatur von Raumtemperatur bis 300°C , insbesondere 50 bis 250°C , und ganz besonders $80 - 170^\circ\text{C}$.

Bei der halogen-, besonders Cl-, Br- oder I-haltigen organischen Verbindung kann es sich um eine halogenierte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, cycloaliphatische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische oder heteroaromatische organische Verbindung handeln, die durch -CN, HO-, =O, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, -CO- C_1 - C_4 -Alkyl, -COOC $_1$ - C_4 -Alkyl substituiert sein kann. Die Halogenverbindungen können einzeln oder in Gemischen eingesetzt werden. Die organische Verbindung ist bevorzugt chloriert, bromiert und/oder iodiert. Die Verbindungen können einfach halogeniert sein, wie z.B. N-bromierte oder N-chlorierte Dicarbonsäureimide. C-halogenierte Verbindungen weisen zweckmässig einen höheren Halogenierungsgrad auf; bevorzugt sind diese Verbindungen zu mindestens 80 % C-halogeniert, besonders C-bromiert und/oder C-chloriert. Verbindungen, deren Halogenatome durch elektronenziehende Gruppen aktiviert sind, sind besonders günstig. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der halogenhaltigen Verbindung um perchlorierte C_3 - C_5 -Alkane, C_3 - C_5 -Alkene oder organische Verbindungen mit Trichlormethylgruppen.

Beispiele für halogenierte organische Verbindungen sind Tetrabrommethan, Bromoform, Trichlorbrommethan, Hexachlorpropen, Hexachlorcyclopropan, Hexachlorcyclopentadien, Hexachlorethan, Octachlorpropan, n-Octachlorbutan, n-Decachlorbutan, Tetrabromethan, Hexabromethan, Tetrabrom-o-benzochinon, 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon, Hexabrombenzol, Chloranil, Hexachloraceton, 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan, Tetrachlorethylen, Perchlorcyclopentadien, Perchlorbutadien, Dichloracetaldehyd-diethylacetal, 1,4-Dichlor-2-buten, 1,3-Dichlor-2-buten, 3,4-Dichlor-1-buten, Tetrachlorcyclopropan, 1,3-Dichloraceton, 2,3,5,6-Tetrachlor-p-xylol, 1,4-Bis(trichlormethyl)benzol, 1,3-Dibrompropan, 1,6-Dibromhexan, 3-Chlorpropionsäureethylester, 3-Chlortoluol, 2-Chlorpropionsäuremethylester, 2-Chloracrylnitril, Trichloressigsäureethylester, Tris(trichlormethyl)triazin, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2-Trichlorethan, Chlorameisensäurebutylester, Trichlorethylen, 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid, 1,12-Dibromdodecan, α,α' -Dibrom-p-xylol, α,α' -Dichlor-o-xylol, Phenacylchlorid oder -bromid, 1,10-Dibromdecan, α,α' -Dichlor-p-xylol, α,α' -Dibrom-m-xylol, Iodacetonitril, 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon, 2,3-Dichlorpropionsäuremethylester, 1-Brom-2-chlorethan, 1-Brom-2-chlorpropan, Chlorameisensäure-2-bromethylester, Iodessigsäureethylester, N-Chlor-, N-Brom- oder N-Iodsuccinimid oder -phthalsäureimid, oder

Mischungen aus zwei oder mehreren dieser halogenierten Verbindungen.

Weitere geeignete Elektronenacceptoren sind z.B. O_2 oder Salze von oxidativ wirkenden Kationen mit nicht nucleophilen Anionen, wie z.B. Halogen (F^{\ominus} , Cl^{\ominus}), BF_4^{\ominus} , SbF_6^{\ominus} , AsF_6^{\ominus} und PF_6^{\ominus} . Beispiele für Kationen sind solche von Uebergangsmetallen oder seltenen Erdmetallen [$Fe(III)$, $Co(III)$, $Ce(IV)$] oder Nichtmetallkationen wie z.B. NO^{\ominus} . Beispiele sind $NOBF_4$, $FeCl_3$ oder $Co(PF_6)_3$.

Als Substrate können unterschiedliche feste Materialien Verwendung finden, z.B. Metalle, Glas, Keramik, Papier und Polymere. Bevorzugt wird Glas als Substrat verwendet. Handelt es sich bei dem Substrat um ein quellbares Polymer, so kann das Nadelnetzwerk teilweise in der Oberfläche eingebettet sein.

Das Nadelnetzwerk kann ferner mit einem Metall beschichtet sein, z.B. einem Halbedel- oder Edelmetall. Beispiele für Metalle sind Cu, Ag, Au, Pt, Ir, Co, Ni und Cr.

Auf dem Nadelnetzwerk kann eine Schutzschicht aufgebracht sein, besonders Schutzschichten aus linearen, verzweigten oder strukturell vernetzten Polymeren, z.B. Duroplaste, Thermoplaste oder Elastomere.

Beispiele für Polymere sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen, z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE).

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylen-typen (z.B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und LLDPE/Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere.

4. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat Styrol-Butadien-Alkylacrylat Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol, Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol oder Styrol-4-Vinylpyridin-Styrol.

6. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von Derivaten α,β -ungesättigter Säuren ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und Polyacrylnitrile.

9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten

Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere, Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere oder Alkylmethacrylat-4-Vinylpyridin-Copolymere.

10. Polymere, die sich von Acylderivaten oder Acetalen ungesättigter Alkohole ableiten, wie Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

11. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder Polybutylenglykol.

12. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

13. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren.

14. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

15. Polyharnstoffe, Polyimide und Polybenzimidazole. Unter den Polyimiden sind besonders lösliche Polyimide bevorzugt wie sie z.B. in DE-AS 1962588, EP-A-132221, EP-A-134752, EP-A-162017, EP-A-181837 und EP-A-182745 beschrieben sind.

16. Polycarbonate, Polyester, z.B. Polyalkylenterephthalate, und Polyestercarbonate.

17. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

18. Polyvinylcarbazol.

19. Vernetzte Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten, z.B. Ester von Polyolen wie Glykolen, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Polyepoxiden.

20. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden. Sie können z. B. mit Anhydriden, thermisch unter Verwendung von Härtungsbeschleunigern oder durch Einwirkung von UV-Strahlung vernetzt sein.

21. Polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate von Cellulose, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose.

22. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS/ PC/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS.

23. Mit Schwefel vernetzte (vulkanisierte) Produkte aus Doppelbindungen enthaltenden Polymeren wie z.B. Naturkautschuk, Synthesekautschuk, Butadien- bzw. Isoprenpolymerisate oder -copolymerisate.

24. Polyaddukte aus Epoxidverbindungen mit zwei Epoxidgruppen und Diolen, diskundären Diaminen, primären Aminen oder Dicarbonsäuren, z.B. solche aus Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-A.

Eine bevorzugte Gruppe von thermoplastischen Polymeren sind Polyvinylalkohol, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, aromatische Polysulfone, aromatische Polyether, aromatische Polyethersulfone, Polyimide und Polyvinylcarbazol.

Die Polymeren können zusätzlich für die Verarbeitung und Anwendung benötigte Hilfsmittel enthalten, z.B. Weichmacher, Verlaufmittel, Formtrennmittel, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien und Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente und Leitsalze.

Die Schutzschicht kann auch aus photovernetzten Polymersystemen bestehen. Photovernetzbare Systeme sind z.B. von G.E. Green et al. im J. Macro. Sci.-Revs. Macro. Chem. C21(2), 187-273 (1981-82) beschrieben.

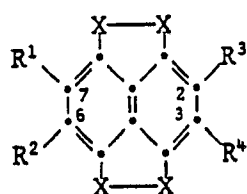
Die Schutzschicht kann nach allgemein üblichen Beschichtungsverfahren für härtbare Mischungen bzw. Polymerlösungen aufgebracht werden, z.B. Streichen, Giessen oder Rakeln, gegebenenfalls Entfernung von Lösungsmitteln und anschließende thermische und/oder strahlungsinduzierte Härtung.

Geeignete Lösungsmittel für die genannten Polymeren sind z.B. polare, aprotische oder protische Lösungsmittel, die alleine oder in Mischungen aus mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden können. Beispiele sind: Wasser, Alkanole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylen glykolmonomethylether, Diole wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Diethylenglykol, Ether wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylethylenglykol, Dimethyldiethylenglykol, Diethyldiethylenglykol, Dimethyltriethylenglykol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1,-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Carbonsäureester und Lactone wie Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoesäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton und Pivalolacton, Carbonsäureamide und Lactame wie N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethyla-

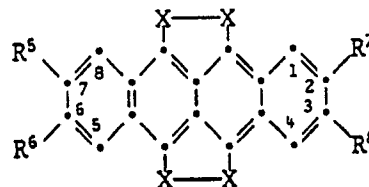
cetamid, N,N-Diethylacetamid, γ -Butyrolactam, ϵ -Caprolactam, N-Methylpyrrolidon, N-Acetylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, Tetramethylharnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriämid, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Trimethylsulfon, Tetramethylsulfon, N-Methylpyrrolidin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, substituierte Benzole wie Benzonitril, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol und Xylol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I oder Ia oder Mischungen davon,

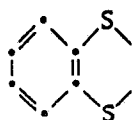


(I),

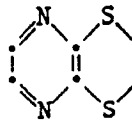


(Ia),

worin X für S, Se oder Te steht, R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Cl bedeuten oder R¹ und R² sowie R³ und R⁴ zusammen je



oder



oder

R¹, R², R³ und R⁴ je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio darstellen, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander H oder F bedeuten, R⁵ für CH₃ und R⁶, R⁷ und R⁸ für H oder R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für CH₃ stehen, R⁵ und R⁶ für CH₃ oder Cl und R⁷ und R⁸ für H stehen oder R⁵ und R⁶ für H, R⁷ für -COR⁹ und R⁸ für H oder -COR⁹, oder R⁵ und R⁶ für H und R⁷ und R⁸ zusammen für -CO-O-CO- oder -CO-NR¹⁰-CO- stehen, worin R⁹ Halogen, -OH, -NH₂, oder den Rest eines Alkohols, primären oder sekundären Amins darstellt, oder -OM ist, wobei M ein Kation bedeutet, und R¹⁰ H oder der um die NH₂-Gruppe verminderte Rest eines primären Amins ist, und

b) eine halogenhaltige, organische Verbindung, die unter Zufuhr von Energie Halogen abspaltet.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich ein inertes Lösungsmittel, z.B. polare, aprotische Lösungsmittel, wie sie zuvor erwähnt wurden. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Dimethylformamid.

Die Komponente a) ist bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% besonders 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Komponente b) und gegebenenfalls einem inertem Lösungsmittel.

Die Komponente b) ist bevorzugt im Ueberschuss enthalten, besonders wenn sie gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Der Ueberschuss bei Mitverwendung eines Lösungsmittels kann z.B. die zwanzigfache, vorzugsweise zehnfache und besonders fünffache Menge betragen, bezogen auf die Komponente a).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Trägermaterials, bei dem man eine erfindungsgemässe Zusammensetzung auf ein Substrat aufbringt, darauf unter Energiezufuhr die halogenhaltige Verbindung auf die Verbindung der Formel I und/oder Ia einwirken lässt und die halogenhaltige Verbindung entfernt.

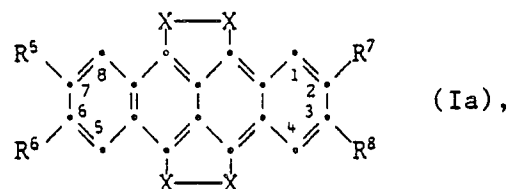
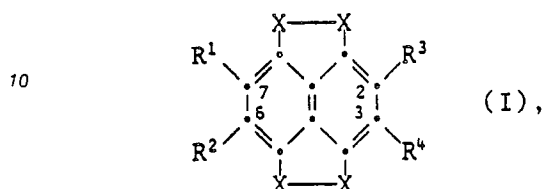
Das Aufbringen auf das Substrat kann z.B. durch Giessen erfolgen. Die Energiezufuhr erfolgt bevorzugt durch thermische Energie, z.B. durch Erwärmen von Raumtemperatur bis 300 °C bevorzugt 50 bis 250 °C und besonders 80 bis 170 °C, gegebenenfalls im Vakuum. In der erfindungsgemässen Zusammensetzung ist die Komponente b) bevorzugt im Ueberschuss enthalten.

Ist der Elektronenacceptor ein Gas (z.B. O₂, Halogene), so wird das Erwärmen zweckmässig in einer entsprechenden Gasatmosphäre vorgenommen und ein Lösungsmittel für die Verbindungen der Formel I und/oder Ia mitverwendet. Wenn der Elektronenacceptor ein Salz eines oxidativ wirkenden Kations ist, wird das Trägermaterial nach der Wärmebehandlung zweckmässig gereinigt z.B. durch Waschen mit Wasser.

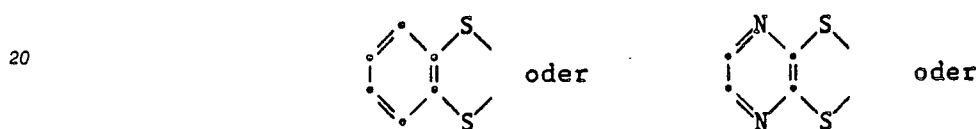
Das erfindungsgemässe Trägermaterial weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf und eignet sich hervorragend zur Verwendung als elektrischer Leiter. Das Trägermaterial kann mittels Metallisierung in hochleitende Materialien übergeführt werden, indem man z. B. das Trägermaterial in einem Elektrolysebad als Kathode schaltet und elektrolysiert.

Es ist auch möglich, vom erfindungsgemässen mit einem Polymer beschichteten Material das Polymer als Film abzulösen. Hierbei erhält man einseitig elektrisch leitende Polymerfilme, die ebenfalls als elektrische Leiter verwendet werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polymerfilm, dadurch gekennzeichnet, dass in einer
 5 Oberfläche des Films ein Nadelnetzwerk eines CT-Komplexes aus a) einer Verbindung der Formel I oder Ia oder Mischungen davon als Donor



worin X für S, Se oder Te steht, R¹ R² R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Cl bedeuten oder R¹ und R² sowie R³ und R⁴ zusammen je



25 R¹ R² R³ und R⁴ je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio darstellen, R⁵ R⁶ R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander H oder F bedeuten, R⁵ für CH₃ und R⁶ R⁷ und R⁸ für H oder R⁵ R⁶ R⁷ und R⁸ für CH₃ stehen, R⁵ und R⁶ für CH₃ oder Cl und R⁷ und R⁸ für H stehen oder R⁵ und R⁶ für H, R⁷ für -COR⁹ und R⁸ für H oder -COR⁹ oder R⁵ und R⁶ für H und R⁷ und R⁸ zusammen für -CO-O-CO oder -CO-NR¹⁰-CO- stehen, worin R⁹ Halogen, -OH, -NH₂, oder den Rest eines Alkohols, primären oder
 30 sekundären Amins darstellt, oder -OM ist, wobei M ein Kation bedeutet, und R¹⁰ H oder der um die NH₂-Gruppe verminderte Rest eines primären Amins ist, und

b) einem Elektronenacceptor eingebettet ist.

Als Polymere kommen die zuvor erwähnten Polymere in Frage, einschliesslich der Bevorzugungen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Nadelnetzwerk mit einem Metall beschichtet.

35 Die Polymerfilme können hergestellt werden, indem man ein erfindungsgemässes Trägermaterial mit einem Polymerfilm beschichtet und darauf den Polymerfilm vom Substrat ablöst. Als Substrat ist besonders Glas geeignet.

Die erfindungsgemässen Polymerfilme können zu mehrlagigen Schichten mit mehreren elektrisch leitenden Ebenen laminiert werden.

40 Mit photovernetzbaren Polymeren beschichtete erfindungsgemässe Trägermaterialien können auch in bekannter Weise unter einer Bildmaske bestrahlt und danach entwickelt werden, wobei in den entwickelten Bereichen die gebildeten CT-Komplexe gegebenenfalls mechanisch, z.B. mittels Abwischen, entfernt werden. Auf diese Weise können Leiterstrukturen erzeugt werden.

Ein bevorzugter Anwendungsbereich ist neben der Herstellung von antistatischen und elektrisch
 45 leitenden Beschichtungen und Polymerfilmen für die elektrostatische Abschirmung die Verwendung als Elektroden, die je nach verwendetem Polymer transparent sein können.

Die erfindungsgemässen, einen CT-Komplex enthaltenden Zusammensetzungen und Polymerfilme zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität und Temperaturbeständigkeit und eine geringe Migration der CT-Komplexe aus. Ferner werden überraschend hohe Leitfähigkeiten erzielt, die bis zu 25 %
 50 der Leitfähigkeit der reinen CT-Komplexe betragen können. Die CT-Komplexe bilden unter den Herstellungsbedingungen überraschend ein Netzwerk (Nadelfilz) aus elektrisch leitenden Kristallnadeln.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindungen näher. Der spezifische Widerstand wird nach der Vierpunktmethode bestimmt.

55 Beispiel 1 :

1,6 mg Tetraselenotetracen werden in 10 ml D m/l bei 120°C gelöst. Dann gibt man 3,5 µl

Perchlorpropen zu und giesst die Lösung auf eine vorgeheizte Glasplatte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 90 - 130 °C verbleibt ein transparentes Nadelnetzwerk aus elektrisch leitenden Kristalliten. Der spezifische Widerstand beträgt 0,4 Ω cm.

5

Beispiel 2:

Das Trägermaterial gemäss Beispiel 1 wird mit einer Lösung eines Polymers in einem Lösungsmittel überschichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Ablösen von der Glasunterlage verbleibt ein
 10 einseitig elektrisch leitender Polymerfilm mit unveränderter Leitfähigkeit. Die Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

15

Polymer	Lösungsmittel	Konzentration Polymer (w/w)	Abdampftemperatur (°C)
Poly(bisphenol-A-carbonat)	Methylenchlorid	10 %	50
Poly(vinylalkohol)	Wasser	5 %	80
20 Poly(bisphenol-A-carbonat)	Methylenchlorid	14 %	50
Polyethylen	Xylol	5 %	80
Poly(imid) ¹⁾	DMF	15 %	100
Poly(vinylcarbazol)	Nitrobenzol	5 %	120
Poly(vinylcinnamat)	THF	10 %	80

25

¹⁾ Polyimid aus Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Diaminodurol und
 3,3'-Dimethyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan ($\overline{M}_w = 40\,000$)

30

Beispiel 3:

Beispiel 1 wird mit einer Polyethylenterephthalatfolie anstelle der Glasunterlage wiederholt. Auch in
 35 diesem Fall wird ein transparentes Nadelnetzwerk aus elektrisch leitenden Kristalliten erhalten, das in der aufgequollenen Oberfläche der Folie gewachsen ist. Der spezifische Widerstand beträgt 3,2 Ω cm.

Beispiel 4:

40

Beispiel 1 wird mit einer chrombedampften Glasunterlage wiederholt. Auch in diesem Fall wird ein Nadelnetzwerk aus elektrisch leitenden Kristalliten erhalten. Der spezifische Widerstand des in einem Film aus Polyvinylalkohol übertragenen Nadelnetzwerks beträgt 0,4 Ω cm.

45

Beispiel 5:

Ein Trägermaterial gemäss den Beispielen 1 und 3 wird als Kathode in einem handelsüblichen schwefelsauren Kupferelektrolysebad geschaltet. Auf dem Nadelnetzwerk scheidet sich Kupfer ab. Die
 50 spezifische Leitfähigkeit beträgt 0,08 Ω cm.

Beispiel 6:

55

Ein Trägermaterial gemäss Beispiel 4 wird als Kathode in einem sauren Goldelektrolysebad geschaltet. Auf dem Nadelnetzwerk scheidet sich Gold ab, während der Chromträger nicht metallisiert wird. Das metallisierte Nadelnetzwerk wird mit einer 10 %igen Lösung von Polycarbonat in Methylenchlorid überschichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Ablösen von der Unterlage verbleibt eine einseitig

elektrisch leitende Polymerfolie. Ihr spezifischer Widerstand beträgt $10^{-2} \Omega\text{cm}$, der spezifische Widerstand einer in identischer Weise hergestellten Folie ohne Vergoldung $0,4 \Omega\text{cm}$.

5 Beispiel 7:

1,65 mg 2-Fluortetraselenotetracen werden bei 150°C in 7,5g Nitrobenzol unter Rühren gelöst. Man versetzt die Lösung mit 2 ml Tribrommethan. Dann gibt man jeweils 1,5 ml dieser Lösung in thermostatisierte Petrischalen, die auf $130, 140, 150, 160$ und 170°C thermostatisiert sind. Nach Abdampfen des
10 Lösungsmittels verbleibt in allen Fällen ein elektrisch leitendes Nadelnetzwerk.

Beispiel 8:

15 In analoger Weise werden leitende Nadelnetzwerke aus 2,3-Difluoro-tetraselenotetracen mit Tribrommethan sowie Hexachlorpropen mit Nitrobenzol als Lösungsmittel hergestellt.

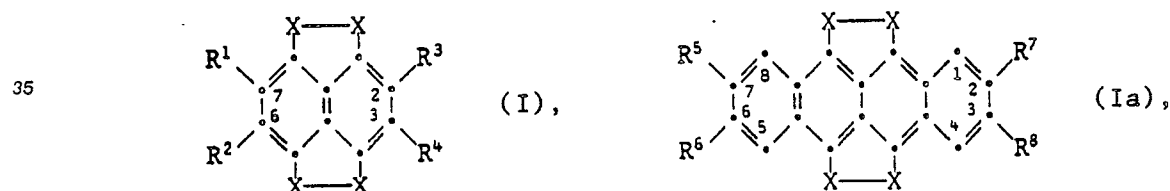
Beispiel 9:

20 Das Nadelnetzwerk gemäss Beispiel 7 wird mit einer Lösung von 10 g Poly(vinylcinnamat) und 0,5g Thioxanthon in 50 ml THF in $100 \mu\text{m}$ Nassfilmdicke beschichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der entstandene Film mit einer 5 kW Quecksilberhochdrucklampe durch eine Maske 30 s lang belichtet und mit THF entwickelt. Man erhält ein elektrisch leitendes Muster.

25

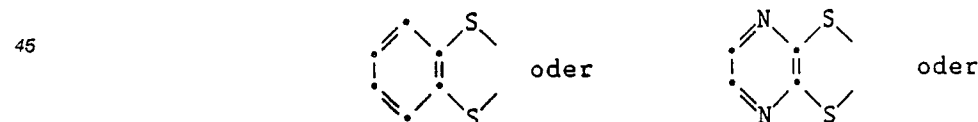
Ansprüche

1. Trägermaterial, das auf mindestens einer der Oberflächen eines Substrats mit einem Nadelnetzwerk
30 eines CT-Komplexes aus
a) einer Verbindung der Formel I oder Ia oder Mischungen davon als Donor



40

worin X für S, Se oder Te steht, $R^1 R^2 R^3$ und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Cl bedeuten oder R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 zusammen je



- 50 $R^1 R^2 R^3$ und R^4 je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio darstellen, $R^5 R^6 R^7$ und R^8 unabhängig voneinander H oder F bedeuten, R^5 für CH_3 und $R^6 R^7$ und R^8 für H oder R^5, R^6, R^7 und R^8 für CH_3 stehen, R^5 und R^6 für CH_3 oder Cl und R^7 und R^8 für H stehen oder R^5 und R^6 für H, R^7 für $-\text{COR}^9$ und R^8 für H oder $-\text{COR}^9$, oder R^5 und R^6 für H und R^7 und R^8 zusammen für $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$ oder $-\text{CO}-\text{NR}^{10}-\text{CO}-$ stehen, worin R^9 Halogen, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, oder den Rest eines Alkohols, primären oder
55 sekundären Amins darstellt, oder $-\text{OM}$ ist, wobei H ein Kation bedeutet, und R^{10} H oder der um die NH_2 -Gruppe verminderte Rest eines primären Amins ist, und

- b) einem Elektronenacceptor beschichtet ist.

2. Trägermaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Komponente a) um

Tetrathiotetracen, Tetraselenotetracen, 2-Fluor-oder 2,3-Difluortetraselenotetracen handelt.

3. Trägermaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Elektronenacceptor b) um eine halogenhaltige organische Verbindung handelt, die unter Zufuhr von Energie Halogen abspaltet.

4. Trägermaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der halogenhaltigen Verbindung um eine halogenierte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, cycloaliphatische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische oder heteroaromatische organische Verbindung handelt.

5. Trägermaterial gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung chloriert, bromiert und/oder iodiert ist.

6. Trägermaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der halogenhaltigen Verbindung um perchlorierte C₃-C₅-Alkane, C₃-C₅-Alkene oder um organische Verbindungen mit Trichlormethylgruppen handelt.

7. Trägermaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der halogenhaltigen organischen Verbindung um Tetrabrommethan, Bromoform, Trichlorbrommethan, Hexachlorpropen, Hexachlorcyclopropan, Hexachlorcyclopentadien, Hexachlorethan, Octachlorpropan, n-Octachlorbutan, n-Decachlorbutan, Tetrabrommethan, Hexabrommethan, Tetrabromo-o-benzochinon, 2,4,4,6-Tetrabromo-2,5-cyclohexadienon, Hexabrombenzol, Chloranil, Hexachloraceton, 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan, Tetrachlorethylen, Perchlorcyclopentadien, Perchlorbutadien, Dichloracetaldehyd-diethylacetal, 1,4-Dichlor-2-buten, 1,3-Dichlor-2-buten, 3,4-Dichlor-1-buten, Tetrachlorcyclopropan, 1,3-Dichloraceton, 2,3,5,6-Tetrachlor-p-xylol, 1,4-Bis(trichlormethyl)-benzol, 1,3-Dibrompropan, 1,6-Dibromhexan, 3-Chlorpropionsäureethylester, 3-Chlortoluol, 2-Chlorpropionsäuremethylester, 2-Chloracrylnitril, Trichloressigsäureethylester, Tris(trichlormethyl)-triazin, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2-Trichlorethan, Chlorameisensäurebutylester, Trichlorethylen, 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid, 1,12-Dibromdodecan, α,α' -Dibrom-p-xylol, α,α' -Dichlor-o-xylol, Phenacylchlorid oder -bromid, 1,10-Dibromdecan, α,α' -Dichlor-p-xylol, α,α' -Dibrom-m-xylol, Iodacetonitril, 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon, 2,3-Dichlorpropionsäuremethylester, 1-Brom-2-chlorethan, 1-Brom-2-chlorpropan, Chlorameisensäure-2-bromethylester, Iodessigsäureethylester, N-Chlor-, N-Brom- oder N-Iodsuccinimid oder -phthalsäureimid oder Mischungen hiervon handelt.

8. Trägermaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Glas besteht.

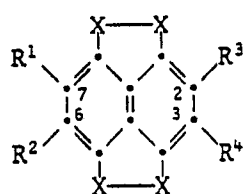
9. Trägermaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nadelnetzwerk mit einem Metall beschichtet ist.

10. Trägermaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem Nadelnetzwerk eine Schutzschicht aufgebracht ist.

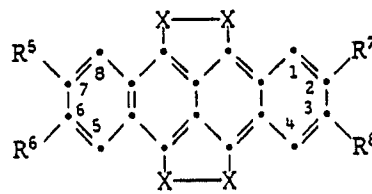
11. Trägermaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein quellbares Polymer ist, in das das Nadelnetzwerk teilweise in der Oberfläche eingebettet ist.

12. Zusammensetzung, enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I oder Ia oder Mischungen davon,

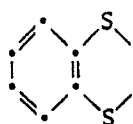


(I),

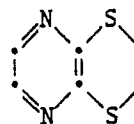


(Ia),

worin X für S, Se oder Te steht, R¹ R² R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Cl bedeuten oder R¹ und R² sowie R³ und R⁴ zusammen je



oder



oder

R¹, R², R³ und R⁴ je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio darstellen, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander H oder F bedeuten, R⁵ für CH₃ und R⁶, R⁷ und R⁸ für H oder R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für CH₃ stehen, R⁵ und R⁶ für CH₃ oder Cl und R⁷ und R⁸ für H stehen oder R⁵ und R⁶ für H, R⁷ für -COR⁹ und R⁸ für H oder -COR⁹, oder R⁵ und R⁶ für H und R⁷ und R⁸ zusammen für -CO-O-CO

oder $\text{-CO-NR}^{10}\text{-CO-}$ stehen, worin R^9 Halogen, -OH , -NH_2 , oder den Rest eines Alkohols, primären oder sekundären Amins darstellt, oder -OM ist, wobei M ein Kation bedeutet, und R^{10} H oder der um die NH_2 -Gruppe verminderte Rest eines primären Amins ist, und

b) eine halogenhaltige, organische Verbindung, die unter Zufuhr von Energie Halogen abspaltet.

5 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein inertes Lösungsmittel enthält.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) in einer Menge von 0,001 - 5 Gew. % enthalten ist, bezogen auf Komponente b) und gegebenenfalls einem inerten Lösungsmittel.

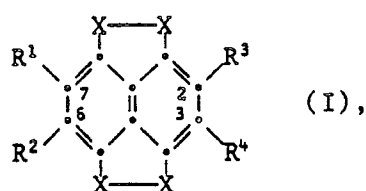
10 15. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 12 auf ein Substrat aufbringt, darauf unter Energiezufuhr die halogenhaltige Verbindung auf die Verbindung der Formel I und/oder Ia einwirken lässt und die halogenhaltige Verbindung entfernt.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zusammensetzung nach dem Aufbringen auf 50 bis 250°C erwärmt.

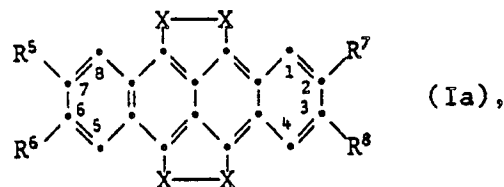
15 17. Polymerfilm, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Oberfläche des Films ein Nadelnetzwerk eines CT-Komplexes aus

a) einer Verbindung der Formel I oder Ia oder Mischungen davon als Donor

20

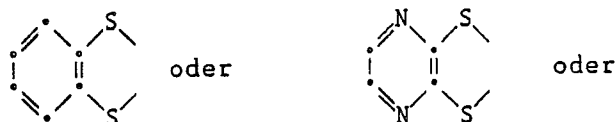


25



worin X für S, Se oder Te steht, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Cl bedeuten oder R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 zusammen je

30



35

R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 je Phenylthio, 4-Methyl- oder 4-Methoxyphenylthio oder 4-Pyridylthio darstellen, R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander H oder F bedeuten, R^5 für CH_3 und R^6 , R^7 und R^8 für H oder R^5 , R^6 , R^7 und R^8 für CH_3 stehen, R^5 und R^6 für CH_3 oder Cl und R^7 und R^8 für H stehen oder R^5 und R^6 für H, R^7 für -COR^9 und R^8 für H oder -COR^9 , oder R^5 und R^6 für H und R^7 und R^8 zusammen für -CO-O-CO oder $\text{-CO-NR}^{10}\text{-CO-}$ stehen, worin R^9 Halogen, -OH , -NH_2 , oder den Rest eines Alkohols, primären oder sekundären Amins darstellt, oder -OH ist, wobei H ein Kation bedeutet, und R^{10} H oder der um die NH_2 -Gruppe verminderte Rest eines primären Amins ist, und

40

b) einem Elektronenacceptor eingebettet ist.

45 18. Polymerfilm gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Nadelnetzwerk mit einem Metall beschichtet ist.

19. Verfahren zur Herstellung eines Polymerfilms gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Trägermaterial gemäss Anspruch 1 mit einem Polymerfilm beschichtet und darauf den Polymerfilm vom Substrat ablöst.

50 20. Verwendung eines Trägermaterials gemäss Anspruch 1 oder eines Polymerfilms gemäss Anspruch 17 als elektrische Leiter.

55