



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 049 546 A1 2010.04.08**

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 049 546.8**

(22) Anmeldetag: **30.09.2008**

(43) Offenlegungstag: **08.04.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09K 11/06 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Kanitz, Andreas, Dr., 91315 Höchstädt, DE; Roth,  
Wolfgang, Dr., 91080 Uttenreuth, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Elektrochrome Formulierung, Herstellungsverfahren dazu und elektrochromes organisches Bauelement**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Formulierungen und deren Anwendung in organisch basierten elektrochromen Bauteilen, beispielsweise zur Herstellung von Displays und/oder Zustandsanzeigen mit erhöhter Lebensdauer. Die Erhöhung der Lebensdauer wird durch endcapping des 4,4'-Bipyridiniumsalzes erreicht.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Formulierungen und deren Anwendung in organisch basierten elektrochromen Bauteilen, beispielsweise zur Herstellung von Displays und/oder Zustandsanzeigen mit erhöhter Lebensdauer.

**[0002]** Elektrochrome Displays auf Basis organischer Materialien umfassen im Normalfall eine aktive elektrochrome Schicht, die sich im Falle eines Displays zwischen senkrecht zueinander angeordneten Elektroden befindet. Wesentliche Bestandteile der aktiven Schicht sind ein Redox-System und ein Farbstoff. Durch das Anlegen einer Spannung wird das Konzentrationsverhältnis der Redox-Partner zueinander im Material verschoben. Bei dieser Reaktion werden im Material Protonen und/oder Ionen freigesetzt bzw. gebunden. Wenn eine Spannung an das Material angelegt wird, dann läuft die Verschiebung des Gleichgewichts vorhandener Redox-Partner an den beiden Elektroden in entgegen gesetzter Richtung. Dies kann beispielsweise über einen pH-aktiven Farbstoff sichtbar gemacht werden.

**[0003]** Ein Prinzip elektrochrome Displays zu verwirklichen, besteht darin, die Farbänderung nicht durch die Änderung des pH-Wertes im Display herbeizuführen, sondern die ohnehin stattfindenden Redoxprozesse zu nutzen, um kontrastreiche Farbwechsel durch die Bildung reduktiver und/oder oxidativer Zustände in geeigneten Materialien zu erzeugen. Dabei sind vor allem die sogenannten Viologene und Polythiophene als Materialklassen bekannt geworden. Aus der DE 10 2005 032 316 sind polymere 4,4'-Bipyridinium-Strukturen, die durch einen Alkylen-spacer voneinander getrennt sind, bekannt, die sich dazu hervorragend eignen. Bipyridiniumsalze erzeugen unter Spannung einen violetten Farbton. Deshalb werden diese Verbindungen auch als Viologene bezeichnet. Dieser Farbeindruck entsteht durch die so genannte Pimerisierung. Darunter versteht man einen Stapeleffekt der Moleküle auf Grund ihrer Struktur. Werden die Bipyridiniumsalze als Polymere mit langen Spacern synthetisiert, wird die Pimerisierung statistisch zurückgedrängt, so dass die unter Spannung gebildeten Radikale blau erscheinen und die Reversibilität des Schaltvorgangs wesentlich stabiler wird.

**[0004]** In der Regel haben die polymeren Bipyridyl-derivate, so wie sie in den elektrochromen Formulierungen eingesetzt werden, eine bereits sehr hohe Lebensdauer, es besteht jedoch immer der Bedarf, die Lebensdauer der Formulierungen weiter zu erhöhen.

**[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die bekannten Formulierungen auf Basis der in der DE 10 2005 032 316 genannten 4,4'-Bipyridylverbindungen so zu modifizieren, dass sie eine er-

höhte Stabilität im elektrochromen Bauteil zeigen.

**[0006]** Die Lösung der Aufgabe und der Gegenstand der Erfindung sind in der Beschreibung, den Ansprüchen und den Beispielen offenbart.

**[0007]** Dementsprechend ist Gegenstand der Erfindung eine Formulierung für ein elektrochrom aktives organisches elektronisches Bauelement auf der Basis der 4,4'-Bipyridiniumsalze, mit dem 4,4'-Bipyridiniumsalz als Farbstoff und einem Weißmacher, wobei zumindest eine reaktive Endgruppe des 4,4'-Bipyridiniumsalzes durch zumindest eine inerte Endgruppe ersetzt oder geschützt ist. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein elektrochromes organisches Bauteil, das eine elektrochrom aktive Formulierung nach der Erfindung enthält.

**[0008]** Das Endcapping ist der Ersatz oder der Schutz einer reaktiven Endgruppe durch eine inerte und nicht reaktive Endgruppe, zu dem Zweck, dass die Verbindung nicht mehr das Material der umgebenden Schichten angreifen kann. Dabei kann die reaktive Endgruppe sowohl eliminiert werden, als auch durch Umsetzung deaktiviert.

**[0009]** Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die Formulierung noch einen Stabilisator in Form eines Metall- $\pi$ -Komplexes wie eines Metallo-cens, beispielsweise eines Ferrocens oder eines Ferrocenderivates.

**[0010]** Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung umfasst die inerte Endgruppe eine inerte N-substituierte Alkylgruppe.

**[0011]** Als inerte Endgruppe kommen alle bekannten Alkyl-, Arylreste, Carbonsäureesterreste, Ether, entstehen z. B. beim Verethern mit Alkoholen, Alkohole zum Einführen relevanter Gruppen durch Veretherung und sonstige Endgruppen in Frage, die am Ende chemisch nicht reaktiv und/oder wenig polari-siert sind.

**[0012]** Durch das Endcapping nach der Erfindung soll insbesondere erreicht werden, dass die elektrochrome Formulierung in Form einer Paste, wie sie in der elektrochromen Zelle vorliegt, sich als inert, unreaktiv und daher nicht aggressiv oder schädigend gegenüber anderen Materialien, insbesondere gegenüber der transparenten Elektrode wie der Indium Tin (Zinn) Oxide (ITO) Elektrode des elektrochromen Bauteils verhält.

**[0013]** Zur Herstellung wird auf die in der DE 10 2005 032 316 beschriebene Synthese eines nicht pimerisierenden polymeren Bipyridylderivates (Poly-N,N'-dodecyl-4,4'-dipyridyl) nach der dort offenbarten Standard-Methode verwiesen, die hiermit auch zum Gegenstand der vorliegenden Offenba-

rung gemacht werden soll. Anschließend erfolgt – ebenfalls über chemische Synthese – das „endcapping“, womit die Stabilisierung des Materials durch Einfügen zumindest einer inerten Endgruppe gemeint ist.

**[0014]** Im Folgenden wird die Erfindung noch anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Ausgehend vom Poly-N,N'-dodecylen-4,4'-dipyridyl wird das endcapping beispielsweise folgendermaßen durchgeführt:

Die Suspension aus 3 g Poly-N,N'-dodecylen-4,4'-dipyridyl und 150 ml n-Butylamin (Kp. 100–104°C) wird 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen wird das Material mit Ether gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Das hellgelbe Pulver wird zur Herstellung einer elektrochrom aktiven Formulierung verwendet.

Herstellung der elektrochrom aktiven Formulierung:

**[0015]** 6 g Titandioxid werden mit 0,6 g durch Endcapping verbessertes Poly-N,N'-dodecylen-4,4'-dipyridyl aus der oben beschriebenen Herstellungsweise und 0,23 g Ferrocen mittels eines Speed-Mixers vermischt. Die erhaltene Mischung wird, ebenfalls mittels eines Speed-Mixers, in 2,2 g Diethylenglykol dispergiert.

Herstellung einer elektrochrom aktiven Zelle:

**[0016]** Die erhaltene weiße Formulierung wird mittels der Rakeltechnik auf eine untere Elektroden-schicht auf einem Substrat, beispielsweise eine ITO-beschichtete PET-Folie appliziert, wobei ein Kleberahmen als Begrenzung der elektrochrom aktiven Fläche dient. Der Kleberahmen dient auch zur Verklebung mit der oberen Elektroden-schicht, beispielsweise mit einer zweiten ITO-beschichteten Folie als Gegenelektrode. Beim Beschalten der Zelle wird an der Kathode ein blauer Farbeindruck erhalten.

Lebensdauerermessung:

**[0017]** Die Lebensdauerermessung wird bei einer Temperatur von 85°C durchgeführt. Die Lebensdauer beträgt 3219 Stunden und liegt damit 749 Stunden oder ca. 30% höher als die Lebensdauer einer Zelle mit nicht behandeltem Poly-N,N'-dodecylen-4,4'-dipyridyl. Die Lebensdauer ist dabei als der Abfall des anfänglichen Kontrasts auf 20% definiert.

**[0018]** Die Einführung von inerten Endgruppen geht einher mit der Eliminierung der vorhandenen reaktiven Endgruppen wie beispielsweise restlicher kovalent gebundener Brom-Endgruppen, die aufgrund der Synthese vorhanden sind. Die Eliminierung erfolgt mit geeigneten Reagenzien, die je nach zu eliminierender Endgruppe variieren und sich dem Fachmann leicht erschließen. Der Gehalt der Endgruppen vari-

iert, so dass er nicht reproduzierbar festgestellt werden kann. Man rechnet daher mit einem vom jeweiligen Batch abhängigen Brom-Gehalt des Bipyridyl-derivates.

**[0019]** Das kovalent gebundene Brom am unbehandelten Poly-N,N'-dodecylen-4,4'-dipyridyl beispielsweise kann insbesondere bei erhöhter Temperatur im elektrochromen Bauteil in Folgereaktionen abgespalten werden und damit, bei fehlendem Endcapping die Elektrode angreifen, wodurch die weitere elektrische Beschaltung des Bauteils unterbunden wird. In Folge dieses Effektes wird die Lebensdauer einer elektrochrom aktiven Zelle begrenzt. Im Falle der Materialverbesserung durch das Endcapping des 4,4'-Bipyridiniumsalzes wird die Lebensdauer des Bauteils beispielsweise um etwa 30% erhöht.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102005032316 [[0003](#), [0005](#), [0013](#)]

### Patentansprüche

1. Formulierung für ein elektrochrom aktives organisches elektronisches Bauelement auf der Basis der 4,4'-Bipyridiniumsalze, mit dem 4,4'-Bipyridiniumsalz als Farbstoff und einem Weißmacher, wobei zumindest eine reaktive Endgruppe des 4,4'-Bipyridiniumsalzes durch zumindest eine inerte Endgruppe ersetzt oder geschützt ist.

2. Formulierung nach Anspruch 1, das als inerte Endgruppe eine Alkyl-, insbesondere eine N-substituierte Alkyl-, Ether-, Ester- oder Arylgruppe umfasst.

3. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die ein Metallocen als Stabilisator umfasst.

4. Formulierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die in einem Kleberahmen angeordnet ist.

5. Elektrochromes organisches Bauteil, das eine elektrochrom aktive Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen