



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 06 670 T2 2007.06.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 551 847 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 06 670.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/50649**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 758 102.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/031192**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.09.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.04.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 495/04 (2006.01)**
C08G 61/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

416565 P 07.10.2002 US

480452 P 20.06.2003 US

(73) Patentinhaber:

Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

GROENENDAAL, Agfa-Gevaert, B., B-2640

Mortsel, BE; REYNOLDS, John, Gainesville, FL

32605, US; GAUPP, Carleton, Hilton, NY 14468, US;

SCHWENDEMAN, Irina, Gibsonia, PA 15044, US

(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

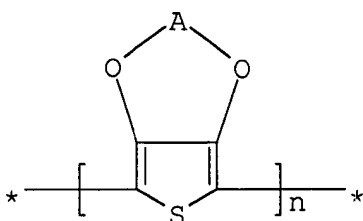
Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3,4-Alkylendioxythiophen-Verbindungen, Monomereinheiten solcher Verbindungen enthaltende Polymere und Anwendungen solcher Polymere.

Allgemeiner Stand der Technik

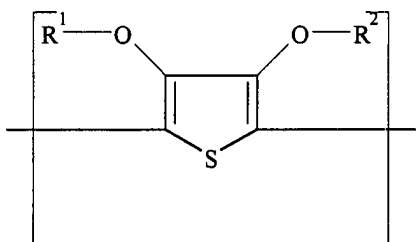
[0002] Aufgrund ihrer interessanten elektrischen und/oder optischen Eigenschaften sind zahlreiche Polythiophene Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Durch chemische oder elektrochemische Oxidation oder Reduktion werden Polythiophene elektrisch leitfähig gemacht.

[0003] In EP-A 339 340 wird ein Polythiophen, aufgebaut aus Struktureinheiten der Formel:



worin A einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest bedeutet, sowie seine Herstellung durch Oxidationspolymerisation des entsprechenden Thiophens offenbart.

[0004] In EP-A 440 957 werden Dispersionen von Polythiophenen offenbart, aufgebaut aus Struktureinheiten der Formel (I):



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe darstellen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest bilden, in Gegenwart eines Polyanions.

[0005] Über die Herstellung von Poly(fluor-3-alkylthiophenen) wurde zuerst 1990 von Buchner et al. in „Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry“, Band 277, Seiten 355–358, berichtet. Buchner hatte gefunden, dass der starke induktive elektronenbindende Effekt der Perfluoralkylkette das Oxidationspotential des Thiophenrings im Vergleich zum nicht-fluorierten Alkylthiophen steigerte. 1993 berichtete die gleiche Gruppe von Autoren über die kubischen optischen Nichtlinearitäten in solchen Polymeren in „Optical Engineering“, Band 32, Seiten 2246–2254.

[0006] 1996 berichteten Zhang et al. in „Chinese Journal of Organic Chemistry“, Band 14, Seiten 330–337, über die elektrochemische Polymerisation von 3-Fluoralkoxy- und 3-Fluoretherthiophenen und 1997 berichteten sie in „Chinese Journal of Organic Chemistry“, Band 15, Seiten 15–23, dass durch Einführung einer funktionellen Fluorethergruppe in der 3-Stellung des Thiophenrings eine Zunahme des Oxidationspotentials des Monomers und eine Verringerung der Leitfähigkeit der entstandenen Polymere erzielt wurden, sogar bei Verwendung einer Methylengruppe als Abstandshalter.

[0007] Im Zeitraum 1998–2002 veröffentlichten Collard et al. mehrere Studien über die Synthese und Eigenschaften von semifluoralkylsubstituierten Polythiophenen. 1998 berichteten sie in „Polymer Preprints“, Band 39, Seiten 155–156, über den Effekt von Perfluoralkylsubstituenten auf die Oberflächeneigenschaften und die Selbstanordnung konjugierter Polymere. 1999 berichteten sie in „Macromolecules“, Band 32, Seiten 4232–4239, über die Synthese solcher Polymere. 2000 berichteten sie in „Macromolecules“, Band 33, Seiten 6916–6917, über die Steuerung des makromolekularen Aufbaus von Poly(3-alkylthiophenen) durch Abwechslung von Alkyl- und Fluoralkylsubstituenten und in „Macromolecules“, Band 33, Seiten 3502–3504, über flüs-

sigkristalline regioregulare semifluoralkylsubstituierte Polythiophene. 2002 berichteten sie in „Polymeric Materials Science and Engineering“, Band 86, Seiten 38–39, dass regioregulare Poly[3-alkylthiophen-alt-3-(semifluoralkyl)-thiophene] hochgeordnete, einer doppelschichtigen Anordnung entsprechende Festkörperlamellenstrukturen mit einer Abstandshalterzwischenschicht bilden.

[0008] Ferner berichteten Irvin and Reynolds 1998 in „Polymers for Advanced Technologies“, Band 9, Seiten 260–265, über die Synthese, Kennzeichnung und elektrochemische Polymerisation von 1,4-Bis-[2-(3,4-ethylenedioxy)-thienyl]-2,5-difluorbenzol und 1,4-Bis-(2-thienyl)-2,5-difluorbenzol. Dabei erwiesen sich die erhaltenen Polymere als elektroaktive redoxschaltbare Filme, wobei das Schalten des elektronenreicheren Ethylenedioxythiophen-Derivats bei niedrigeren Spannungen auftrat und die Filme als Dünnschichten ein elektrochromes Verhalten aufwiesen. Aus der Literatur sind unseres Wissens aber keine 3,4-Alkyldioxythiophene [XDOTs] oder davon abgeleitete Polymere mit Direktsubstitution durch Fluoratome oder durch eine Perfluorgruppe substituierte Alkylgruppen bekannt. Weitere Verweisungen finden sich in EP 1 054 414, Schwendeman I. et al., "Advanced Functional Materials", 2003, 13 (7), Seiten 541–547, Besbes M. et al., "Advanced Materials", 2001, 13 (16), Seiten 1249–1252, Welsh et al., "Advanced Materials", 1999, 11 (16), Seiten 1379–1382, und Johanson et al., "Macromolecules", 1996, 29 (2), Seiten 646–660.

[0009] Es besteht ein allgemeines Erfordernis an neuen leitfähigen Polymeren mit einzigartigen Kombinationen von optischen und elektrischen Eigenschaften.

Aufgaben der vorliegenden Erfindung

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß das Bereitstellen neuer 3,4-Alkyldioxythiophene.

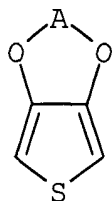
[0011] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß das Bereitstellen von Polymeren der neuen 3,4-Alkyldioxythiophene, die mit verbesserten optischen Eigenschaften aufwarten.

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

Kurze Darstellung der vorliegenden Erfindung

[0013] Man hat unerwartet gefunden, dass Poly[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,-7,7,8,8,8-pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester] (PEDOT-F) ein verhältnismäßig niedriges Oxidationspotential, eine schnelle Schaltzeit und einen hohen sichtbaren Kontrast aufweist und sich bei zügig einstellbaren Redoxschaltpotentialen zwischen einem dunkelblauen neutralen Zustand und einem lichtdurchlässigen graublauen Zustand zu schalten vermag, wobei Änderungen der Lichtdurchlässigkeit und der Leuchtdichte von bis zu 63% in Kombination mit sehr hohen Kontaktwinkeln bei Benetzung und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit erhalten werden. Elektrochrome Doppelpolymervorrichtungen auf der Basis der komplementären Polymere PEDOT-F und PBEDOT-NMeCz {Poly[3,6-bis-(2-ethylenedioxythienyl)-N-methylcarbazol]} sind in der Lage, bei niedrigen Spannungen ($\pm 1,2$ V) zu arbeiten, wobei beide Filme in der gleichen elektrochemischen Umgebung vereinbar sind. Sie weisen einen optischen Kontrast von bis zu 60% bei λ_{\max} und eine gesamte Änderung der Leuchtdichte von 60% auf. Der Erhalt identischer Werte für die Änderung von sowohl Leuchtdichte als Lichtdurchlässigkeit ist deshalb überraschend, weil die Lichtdurchlässigkeit bei λ_{\max} in den meisten elektrochromen Vorrichtungen viel höher ist als der gesamte Leuchtdichtewert. Dies impliziert, dass die Vorrichtung im Dunkelzustand eine Breitbandabsorption aufweist, insbesondere im Bereich, wo das Auge am empfindlichsten ist. Dieser Befund eröffnet der Herstellung elektrochromer Vorrichtungen eine neue Dimension.

[0014] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch eine Thiophenverbindung der Formel (I):



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substi-

tuierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

[0015] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein Polymer mit Monomereinheiten der obengenannten Thiophenverbindung.

[0016] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren zur Herstellung des obengenannten Polymers.

[0017] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine Lösung oder Dispersion, die das obengenannte Polymer in einem flüssigen Medium enthält.

[0018] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch Verwendung der obengenannten Lösung oder Dispersion zum Beschichten eines Gegenstands.

[0019] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine druckfähige, das obengenannte Polymer enthaltende Tinte oder Paste.

[0020] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine erste Schicht, die das obengenannte Polymer enthält und elektrisch leitende Eigenschaften aufweist.

[0021] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine zweite Schicht, die das obengenannte Polymer enthält und antistatische Eigenschaften aufweist.

[0022] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein Gerät, das das obengenannte Polymer enthält und elektrochrome Eigenschaften aufweist.

[0023] Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden in den Unteransprüchen beschrieben.

Ausführliche Beschreibung der vorliegenden Erfindung

Legende der Figuren

[0024] In [Fig. 1A](#) ist für PEDOT-F die relative Leuchtdichte [L] gegen das angelegte Potential P in Volt, bezogen auf Ag/Ag⁺, aufgetragen.

[0025] [Fig. 1B](#) stellt eine CIE 1931 x-y-Grafik dar, wobei das Polymer bei einem Potential zwischen -0,7 und +0,7 V, bezogen auf Ag/Ag⁺, gehalten wurde.

[0026] In [Fig. 2A](#) ist die Lichtdurchlässigkeit [T] in % für angelegte Potentiale von +1,2 (gestrichelte Linie) (entfärbter Zustand) bzw. -1,2 V {durchgehende Linie) (gefärbter Zustand) gegen die Wellenlänge [λ] in nm für das elektrochrome PBEDOT-NMeCz/PEDOT-F-Gerät aufgetragen.

[0027] In [Fig. 2B](#) ist die Lichtdurchlässigkeit [T] in % gegen die Zeit in Sekunden bei einer Wellenlänge von 580 nm für das elektrochrome PBEDOT-NMeCz/PEDOT-F-Gerät aufgetragen (Schaltzeit).

[0028] In [Fig. 3](#) ist die relative Leuchtdichte [L] gegen das angelegte Potential [P] in Volt für das PBEDOT-NMeCz/PEDOT-F-Gerät aufgetragen.

[0029] In [Fig. 4](#) sind aufeinanderfolgende CV-Kennlinien (C: Kapazität, V = Spannung) von 0,01-molarem 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3) in einer 0,1-molaren Lösung von Tetra-n-butylammoniumphosphorhexafluorid in Dichlormethan dargestellt, wobei der Strom in Amp gegen die Spannung, bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium, aufgetragen ist.

Definitionen

[0030] Der Begriff C₁₋₅-Alkylengruppe stellt eine Methylendioxygruppe, eine 1,2-Ethylendioxygruppe, eine 1,3-Propylendioxygruppe, eine 1,4-Butylendioxygruppe und eine 1,5-Pentylendioxygruppe dar.

[0031] Unter dem Begriff "Alkyl" verstehen sich 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 t-Butyl, für fünf Kohlenstoffatome : n-Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl und 2-Methylbutyl usw.

[0032] Der Begriff „Polymer“ umfasst Homopolymere, Copolymere, Terpolymere, Pfropfpolymere und Blockcopolymere und sowohl Kettenals Kondensationspolymere.

[0033] Der wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff „Perfluorgruppe“ bezieht sich auf eine Gruppe, in der alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind.

[0034] 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.

[0035] Der wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff „leitfähige Schicht“ umfasst sowohl elektrisch leitende Schichten als antistatische Schichten.

[0036] Unter dem Begriff „elektrisch leitfähig“ versteht sich einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10^6 Ω /Quadrat aufweisend.

[0037] Unter dem Begriff „antistatisch“ versteht sich einen Oberflächenwiderstand zwischen 10^6 und 10^{11} Ω /Quadrat aufweisend und also nicht als Elektrode geeignet.

[0038] 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 eine Dihydroxyl- oder Polyhydroxyl- und/oder Carboxylgruppe, eine Amidgruppe oder eine Lactamgruppe enthaltenden 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.

[0039] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung EDOT bedeutet 3,4-Ethylendioxythiophen.

[0040] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung EDOT-CH₂OH bedeutet 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin.

[0041] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung EDOT-F bedeutet 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester.

[0042] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PEDOT-F bedeutet Poly[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester].

[0043] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PEDOT bedeutet Poly(3,4-ethylendioxythiophen).

[0044] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung ProDOT bedeutet 3,4-Dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin.

[0045] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung BEDOT-NMeCz bedeutet 3,6-Bis-(2-ethylendioxythienyl)-N-methylcarbazol.

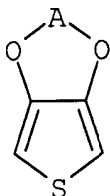
[0046] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PBEDOT-NMeCz bedeutet Poly[3,6-bis-(2-ethylendioxythienyl)-N-methylcarbazol].

[0047] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PSS bedeutet Poly(styrolsulfonsäure) oder Poly(styrolsulfonat).

[0048] Die wie in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung benutzte Abkürzung PET bedeutet Poly(ethylenterephthalat).

Thiophenverbindung der Formel (I)

[0049] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch eine Thiophenverbindung der Formel (I):



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylbrücke bedeutet. Beispiele für fluorhaltige Gruppen sind Perfluoralkylsulfonyl, Perfluorarylsulfonyl, Perfluoralkylsulfinyl, Perfluorarylsulfinyl, Perfluoralkoxy, Perfluoraryloxy, Perfluorothioalkoxy, Perfluorothioaryloxy, Perfluoralkylcarbonat, Perfluorarylcarbonat, Perfluoralkylcarboxyl, Perfluorarylcarboxyl, Perfluoralkyloxo, Perfluoraryloxo, Perfluoralkylthioxo, Perfluorarylthioxo, Perfluoralkylamin, Perfluorarylamin, Perfluoralkylamincarboxyl, Perfluorarylaminocarboxyl, Perfluoralkylaminthiocarboxyl, Perfluorarylaminthiocarboxyl, Perfluoralkyl und Perfluoraryl.

[0050] Nach einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung bedeutet A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine Perfluorgruppe substituierte Alkylgruppe substituierte Ethylengruppe.

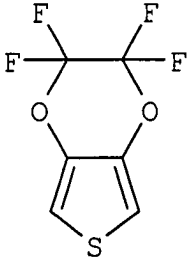
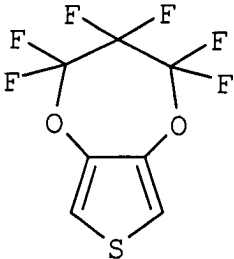
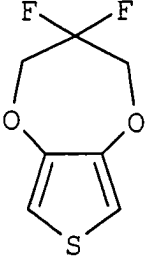
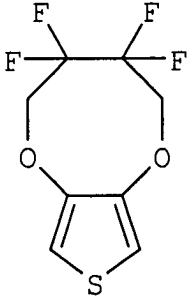
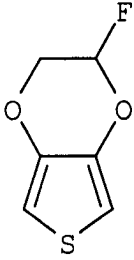
[0051] Nach einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung bedeutet A eine durch eine Methylenoxyperfluorgruppe substituierte Ethylengruppe.

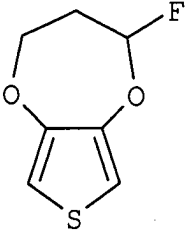
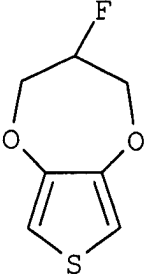
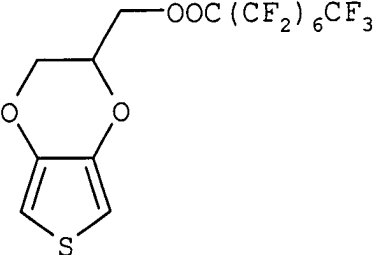
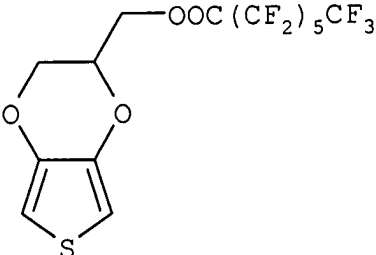
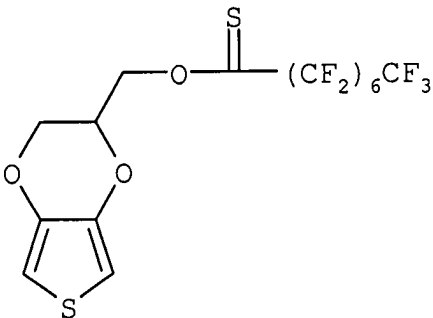
[0052] Nach einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung ist die Thiophenverbindung ein Perfluoralkylcarbonsäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester.

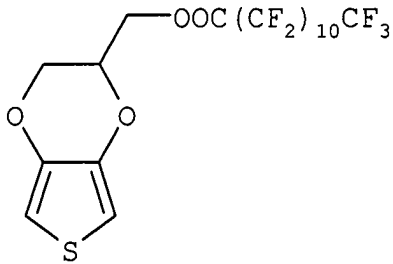
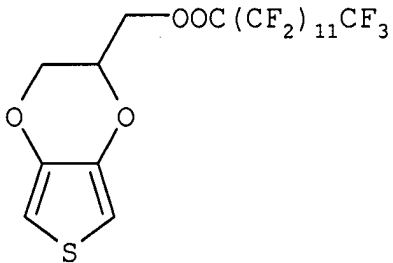
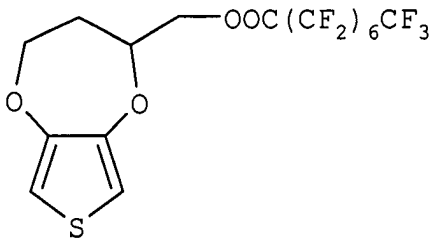
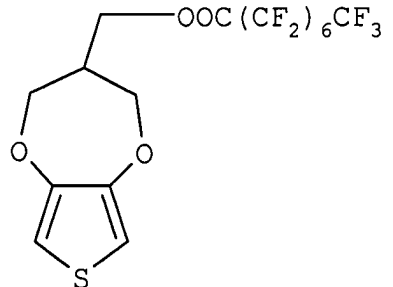
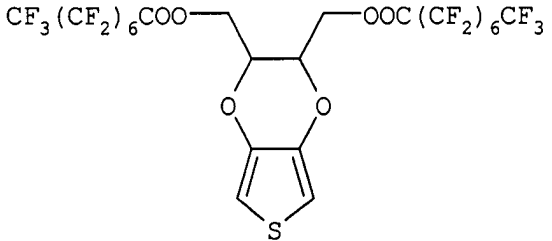
[0053] Nach einer vierten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung ist die Thiophenverbindung 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-(3,4-b)-(1,4)-dioxin-2-ylmethylester.

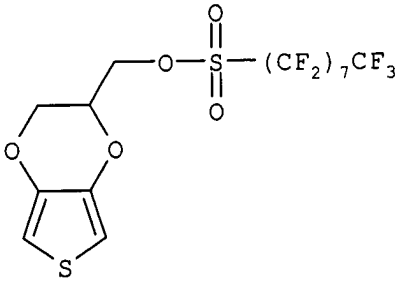
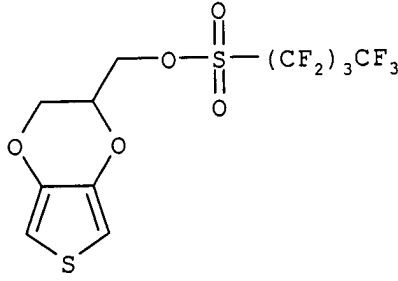
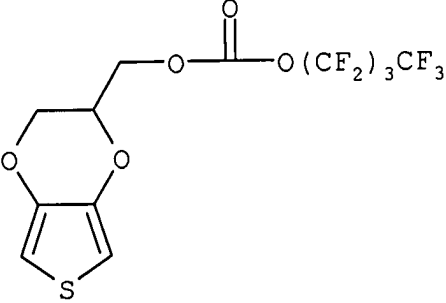
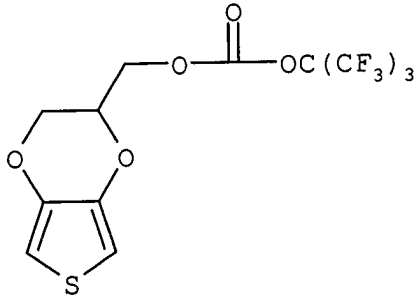
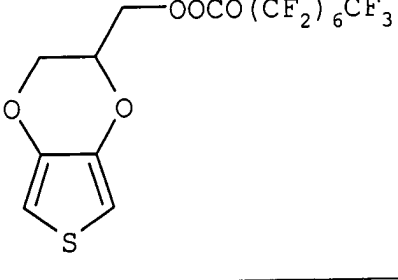
[0054] Nach einer fünften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Thiophenverbindung ist die Thiophenverbindung 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin.

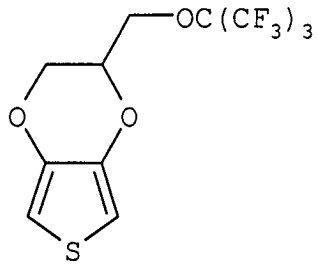
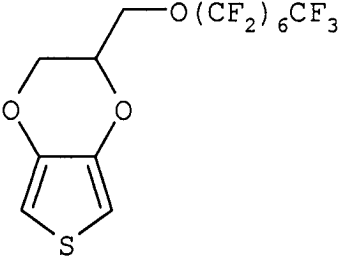
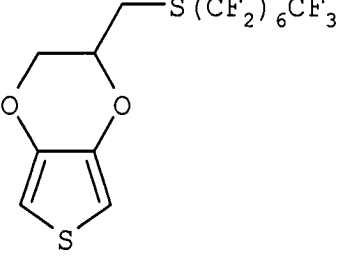
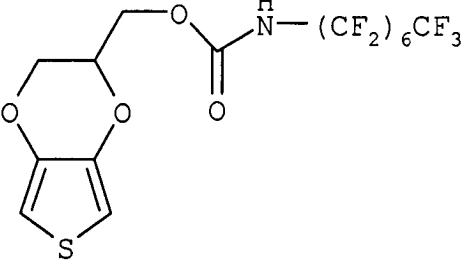
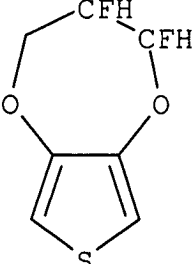
[0055] Geeignete erfindungsgemäße Thiophenverbindungen sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Thiophen- verbindung Nr.	Strukturformel	
M1		2,2,3,3-Tetrafluor-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin
M2		2,2,3,3,4,4-Hexafluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxepin
M3		3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxepin
M4		6,6,7,7-Tetrafluor-5,6,7,8-tetrahydro-4,9-dioxa-2-thiacyclopentacycloocten
M5		2-Fluor-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin

M6		2-Fluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin
M7		3-Fluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin
M8		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M9		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7,7-Tridecafluorheptansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M10		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7,8,8-Pentadecafluorooctanthionsäure-O-(2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethyl)-ester

M11		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Tricosafluorododecan-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M12		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Pentacosafuor-tridecansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M13		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctan-2,3-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-2-ylmethylester
M14		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctan-2,3-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-3-ylmethylester
M15		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctanoyloxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester

M16		1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluorooctan-1-sulfonsäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M17		1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorobutan-1-sulfonsäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M18		Carbonsäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester-nonafluorbutylester
M19		Carbonsäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester-2,2,2-trifluor-1,1-bis-trifluormethylethylester
M20		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctanperoxysäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester

M21		2-(2,2,2-Trifluor-1,1-bis-trifluormethylethoxy-methyl)-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin
M22		2-Pentadecafluorheptyl-oxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin
M23		2-Pentadecafluorheptyl-sulfanylmethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin
M24		Pentadecafluorheptyl-carbaminsäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester
M25		

[0056] 3,4-Perfluoralkylendioxythiophene, wie M1 und M2, können nicht unter Verwendung primärer oder sekundärer Dihydroxyperfluoralkane hergestellt werden und zwar weil sich solche Verbindungen als nicht stabil ergeben, wobei sich die CF_2OH - oder CFOH -Gruppen in COF -Gruppen umsetzen, z.B. Perfluorbutyrolacton wird durch Wasser zu Perfluorbernsteinsäure hydrolysiert. Perfluordihalogenide, wie Dibromperfluoralkane, sind aber stabil und somit können 3,4-Perfluoralkylendioxythiophene, wie M1, M2 und M3, über eine doppelte Williamsorsche Synthese [siehe Pei et al., 1994, in „Polymer“, Band 35, Seiten 1347–1351, für Thiophen-Derivate, und J.R. Reynolds et al., 2001, in „Journal of Organic Chemistry“, Band 66, Seiten 6873–6882, und A. Merz et al., 1995, in „Synthesis“, Seiten 795–800, für Pyrrol-Derivate], über die 2001 von Halfpenny et al. in „Journal of the Chemical Society“, Perkins Transaction I, Seiten 2595–2603, beschriebene Alkylierungsmethode, wobei die Autoren die 1975 von Dallacker und Mues in „Chemische Berichte“, Band 108, Seite 576, erör-

terte Alkylierungsmethode durch Verwendung von 1,2-Dibromethan statt Bromchlormethan modifizierten, und Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen (siehe Reynolds et al, 1999, in „Advanced Materials“, Band 11, Seiten 1379–1382) hergestellt werden. Beispielhaft sind Dibromdifluormethan, 1,2-Dichlortetrafluorethan, 1,2-Dibromtetrafluorethan, ein handelsübliches Feuerlöschmittel, 1,2-Dibromhexafluor-n-propan und 1,4-Dichloroctafluor-n-butan, ein gutes Narkosemittel, alle geeignet.

[0057] Thiophenverbindungen mit einer Perfluor-C₁₋₅-alkylenbrücke, wie M1 und M2, können gleichfalls durch elektrochemische Perfluorierung in wasserfreiem Fluorwasserstoff aus 3,4-Alkylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäurediestern hergestellt werden, wobei die C₁₋₅-Alkylenbrücke perfluoriert und der Thiophenring durch Zugabe von Fluor gesättigt wird, wonach eine Aromatisierung des Produkts in der Dampfphase mittels einer Eisengaze bei 500 bis 600°C erfolgt.

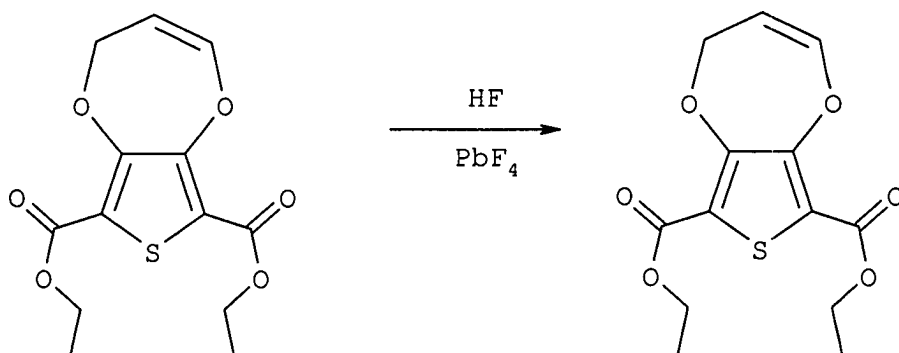
[0058] Thiophenverbindungen mit einer zum Teil fluorierten C₁₋₅-Alkylenbrücke, wie M3 und M4, können aus HO-CH₂(CF₂)_n-CH₂-OH-Verbindungen hergestellt werden und zwar unter Verwendung des Redoxpaars Triaryl- oder Trialkylphosphin/Azodioxoverbindung durch Kondensation mit 3,4-Dialkoxythiophen-2,5-dicarbonsäurediethylester oder 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäurediethylester in einer Mitsunobu-Reaktion bei einer Temperatur zwischen -40°C und 160°C.

[0059] Es kann ebenfalls eine Umetherungsreaktion angewandt werden, wie beschrieben in DE 3 804 522 und in HOUBEN-WEYL, Band VI/3, Teil 3, Seiten 171–173 (1971), bei der ein Thiophen-Derivat wie 3,4-Dimethoxythiophen verwendet wird, wie beschrieben von D.M. Welsh et al. in „Polymer Preprints“, Band 40(2), Seite 1206, 1999, in Bezug auf die Synthese von 3,4-(2',2'-Dimethyl)-propylendioxythiophen und 3,4-(2',2'-Diethyl)-propylendioxythiophen, von L.J. Kloepner et al. in „Polymer Preprints“, Band 40(2), Seite 792, 1999, in Bezug auf die Synthese von 3,4-(2',2'-Diethyl)-propylendioxythiophen, 3,4-(2',2'-Dibutyl)-propylendioxythiophen und 3,4-(2',2'-Dioctyl)-propylendioxythiophen, von Reynolds et al. in „Advanced Materials“, Band 11, Seiten 1379–1382, 1999, und von Roncali et al. in „Organic Letters“, Band 4, Seiten 607–609, 2002, in Bezug auf die Synthese von Thien-[3,4-b]-1,4-oxathian.

[0060] M5, M6 und M7 können aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen hergestellt werden, indem die Hydroxyverbindung durch Behandlung mit Mesylchlorid in die entsprechende Mesylverbindung umgesetzt und anschließend die entsprechende Mesylverbindung mit Kaliumfluorid in zum Beispiel Diethylenglycol behandelt wird, genauso wie bei der 1987 von P. Dionne et al. in „Journal of the American Chemical Society“, Band 109, Seiten 2616–2623, beschriebenen Herstellung von 2H-2,3-Dihydro-3-fluor-1,5-benzodioxepin.

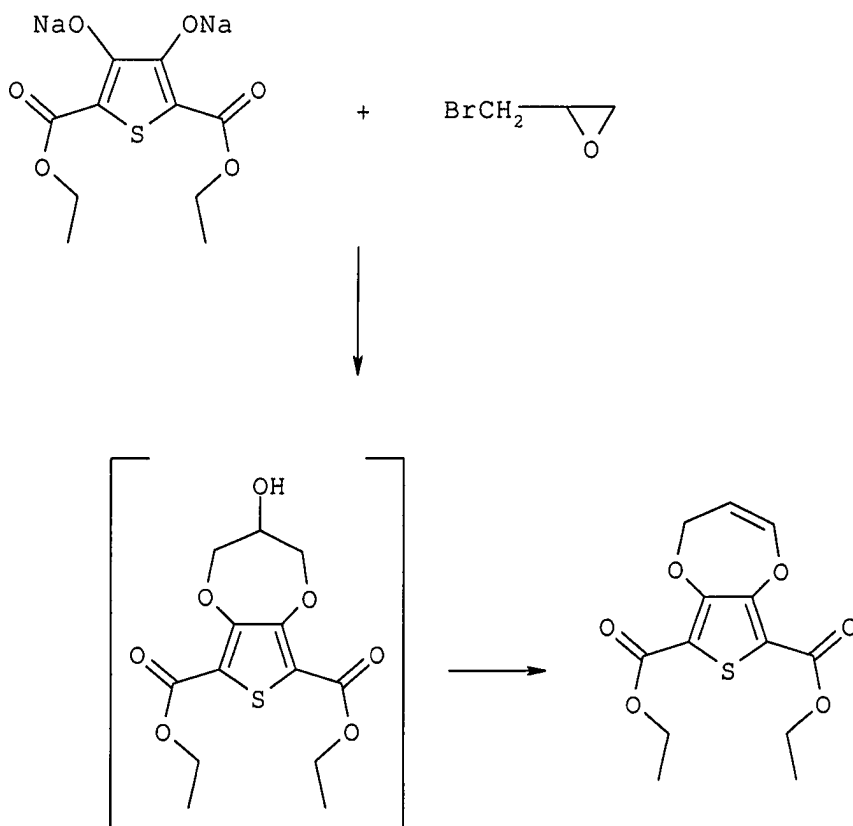
[0061] Thiophenverbindungen mit einer Perfluoralkylsulfonatgruppe, Perfluorarylsulfonatgruppe, Perfluoralkylsulfinylgruppe, Perfluorarylsulfinylgruppe, Perfluoralkylsulfinylgruppe, Perfluorarylsulfinylgruppe, Perfluoralkoxygruppe, Perfluoralkylcarbonatgruppe, Perfluorarylcarbonatgruppe, Perfluoralkylcarboxylgruppe, Perfluorarylcarboxylgruppe, Perfluorarylaminocarboxylgruppe und Perfluoralkylaminocarboxylgruppe, wie M8 bis M14, M16 bis M22 und M24, können über herkömmliche organische Synthesetechniken, z.B. Etherbildung mit Perfluoralkoholen, Carbonatbildung mit Phosgen und Perfluoralkoholen, Sulfonylbildung mit einem Perfluoralkylsulfinylchlorid, Carboxylbildung mit einem Perfluoracylchlorid und Aminocarboxylbildung mit einem Perfluoralkylisocyanat, aus einer durch eine -CH₂OH-Gruppe substituierten C₁₋₅-Alkylenbrücke, z.B. 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin [EDOT-CH₂OH] hergestellt werden.

[0062] M25 kann wie folgt hergestellt werden : Zugabe eines Fluormoleküls in der Doppelbindung von 2H-Thienyl-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäurediethylester unter Verwendung von in situ aus Bleidioxid und Fluorwasserstoff gebildetem Bleitetrafluorid



analog zur 1945 von A.L. Henne et al. in „Journal of the American Chemical Society“, Band 67, Seite 1639,

beschriebenen Technik, anschließende Hydrolysierung und schließlich Decarboxylierung des Produkts nach den 1998 von Kumar et al. in „Chemistry of Materials“, Band 10, Seiten 896–902, beschriebenen Methoden, wobei reines 3,4-[1,2-Difluorpropylen]-dioxothiophen, M25, erhalten wird. 2H-Thienyl-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäurediethylester mit einem Schmelzpunkt von 196–198°C kann mit einer Ausbeute von 54% durch Kondensieren des Dinatriumsalzes von 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäurediethylester mit Epibromhydrin hergestellt werden



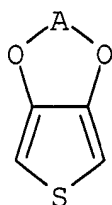
[0063] Dieser Diethylester kann nach den 1998 von Kumar et al. in „Chemistry of Materials“, Band 10, Seiten 896–902, beschriebenen Verfahrensweisen hydrolysiert und decarboxyliert werden, um reines 2H-Thienyl-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin zu erhalten.

[0064] Perfluordihalogenide können aus Perfluoralkyldicarbonsäuren hergestellt werden und zwar über die Hunsdiecker-Reaktion, in der deren Silbersalze unter Abspaltung von Kohlendioxid mit dem geeigneten Halogen erwärmt werden, z.B. das Disilbersalz von Perfluoradipinsäure ergibt bei Erwärmung mit Iod bei 100°C das 1,4-Diiodid [Henne et al., J. Am. Chem. Soc. 72, 3806 (1950), und Haszeldine, Nature 166, 192 (1950)].

[0065] HO-CH₂(CF₂)_n-CH₂-OH-Verbindungen können durch elektrochemische Perfluorierung von ClOC-(CH₂)_n-COCl-Verbindungen in wasserfreiem Fluorwasserstoff, Hydrolysierung der FOC-(CF₂)_n-COF-Produkte und anschließendes Reduzieren der erhaltenen Disäuren in HO-CH₂(CF₂)_n-CH₂-OH hergestellt werden. Dimethylfluormalonat, Diethylfluormalonat, Diethyldifluormalonat, Dimethyltetrafluorsuccinat, Dimethylhexafluoroglutarat, Dimethyloctafluoradipat, Perfluoradipinsäure, Perfluorsebacinsäure und Perfluorkorksäure sind alle erhältlich durch Interchim oder BAYER. Perfluormalonsäure kann entweder aus Chlortrifluorethylen [England et al., J. Am. Chem. Soc. 80, 6533 (1958)] oder durch Fluorierung von Diethylmalonat mit Perchlorylfluorid [Inman et al., J. Am. Chem. Soc. 80, 6533 (1958)] und Perfluorbernsteinsäure durch Permanganatoxidation von Perfluorcyclobuten hergestellt werden.

Polymer, das Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält

[0066] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch ein Polymer, das Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

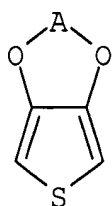
in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

[0067] Nach einer ersten Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Polymers enthält das Polymer Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I), in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine Perfluorgruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

[0068] Nach einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen, Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthaltenden Polymers wird als Polymer Poly(3,4-perfluorethylendioxythiophen), Poly(3,4-perfluorpropylendioxythiophen), Poly[3,3-difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin], Poly[3,4-(2',2',3',3'-tetrafluorbutylen)-dioxythiophen] oder Poly[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8-pentadecafluorocansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethyl ester] verwendet.

Polymerisationsverfahren

[0069] Gelöst werden die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren zur Herstellung eines Polymers, das Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine Perfluorgruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

Chemische Polymerisation

[0070] Die erfindungsgemäße chemische Polymerisation kann eine Oxidationspolymerisation oder Reduktionspolymerisation 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.

[0071] Nach einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens ist das Verfahren ein chemisches Verfahren, in dem die preiswerten und problemlos erhältlichen Oxidationsmittel, wie Eisen-III-Salze wie FeCl₃, die Eisen-III-Salze organischer Säuren, z.B. Fe(Ots₃), H₂O₂, K₂Cr₂O₇, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Kaliperborate und Kaliumpermanganat, zum Auslösen der Polymerisation verwendet werden.

[0072] 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 US 6 001 281 und WO 00/14139.

[0073] Die Reduktionspolymerisation kann durch eine Stille-Kupplung (Organozinn) und Suzuki-Kupplung (Organobor) vorgenommen werden, wie 2002 von Apperloo et al. in "Chem. Eur. Journal", Band 8, Seiten 2384–2396, beschrieben, und 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

[0074] 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 verwendeten Lösemittels, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -20°C und 60°C . Die Reaktionszeit, die je nach Thiophen-Typ variiert, liegt in der Regel zwischen einigen Sekunden und mehreren Stunden. Die elektrochemische Polymerisation von Thiophenverbindungen ist 1994 von Dietrich et al. in „Journal Electroanalytical Chemistry“, Band 369, Seiten 87–92, beschrieben worden.

[0075] 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 Fluorkohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat und Butylacetat, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, alifatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan, Nitrile wie Acetonitril und Benzotrinitril, Sulfoxide 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.

[0076] 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 Hexafluorophosphonat-Anionen.

[0077] Die Elektrolyt-Additive werden in solcher Menge verwendet, dass während der elektrochemischen Oxidation ein Stromwert von zumindest 0,1 mA erhalten wird.

[0078] Die elektrochemische Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bekannte Elektrodenmaterialien sind ITO-beschichtetes Glas, Edelmetall- oder Stahlmaschen, kohlenstoffbeladene Polymere, metallisierte Isolationsschichten und Kohlefilz.

[0079] 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.

[0080] Thiophenverbindungen der Formel (I) können ebenfalls mit anderen polymerisierbaren heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol elektrochemisch copolymerisiert werden.

Lösung oder Dispersion, die ein Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthaltendes Polymer enthält

[0081] Nach einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion enthält die Lösung oder Dispersion ferner ein Polyanion.

[0082] Nach einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion enthält die Lösung oder Dispersion ferner Poly(styrolsulfonsäure).

[0083] Nach einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion ist das Medium ein wässriges Medium.

Polyanion

[0084] Die Polyanionverbindungen zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion sind beschrieben in EP-A 440 957 und umfassen polymere Carbonsäuren, z.B. Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und Polysulfonsäuren, z.B. Poly(styrolsulfonsäure). Diese Polycarbonsäuren und Polysulfonsäuren können ebenfalls Copolymere von Vinylcarbonsäuren und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, z.B. Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und Styrol, sein.

Industrielle Anwendung

[0085] 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.

[0086] Solche Polythiophene können nach einer Verschiedenheit von Techniken, u.a. Drucktechniken, bei denen das Polythiophen zum Beispiel nach Standardtechniken als Tinte oder Paste angebracht wird und die Eigenschaften der Tinte oder Paste durch Zugabe eines oder mehrerer Lösungsmittel, Bindemittel, Tenside und Netzmittel auf die angewandte Drucktechnik zugeschnitten sind, 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. Aufgrund der Kombination einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und hoher Kontaktwinkel bei Benetzung sind solche Polymere besonders geeignet zur Herstellung elektrisch leitender Muster.

[0087] Solche Polythiophene können deshalb beispielhaft in elektrochromen Geräten, fotoelektrischen 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 fothermografische Aufzeichnungsmaterialien zählen, in intelligenten Fenstern („smart windows“), in Sensoren für organische und bioorganische Materialien, in Feldeffekttransistoren, in Druckplatten, in elektrisch leitenden Harzklebemitteln und in frei stehenden elektrisch leitenden Folien verwendet werden [siehe ebenfalls Kapitel 10 des „Handbook of Oligo- and Polythiophenes“, herausgegeben von D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim (1999)].

[0088] Die folgenden 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 (2,3-Dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-yl)-methanol (EDOT-CH₂OH) und 3,6-Bis-(2-ethylendioxythienyl)-N-methylcarbazol (BEDOT-NMeCz)

[0089] EDOT-CH₂OH und BEDOT-NMeCz werden nach bekannten Methoden hergestellt [Reddinger et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1777 (1996)].

Synthese von 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-2-ylmethylester (EDOT-F) (M8)

[0090] In einen trockenen, mit einem Teflon-Rührstab und Argoneinlass ausgestatteten Rundkolben werden Methylenchlorid (20 ml), EDOT-MeOH (0,5 g, 2,9 mMol) und Triethylamin (0,31 g, 3,1 mMol) eingefüllt. Der gerührten Lösung wird dann über einen Trichter eine Lösung von Methylenchlorid (20 ml) und des 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäurechlorids (1,35 g, 3,13 mMol) zugetropft. Die gelbe Lösung wird in 100 ml 1-molares HCl gegossen und anschließend 2 h weiter gerührt (30 Minuten reichen). Die organische Schicht wird abgetrennt und anschließend der Reihe nach (3mal) mit konzentriertem NaHCO₃ und (3mal) mit Pökel gewaschen. Die organische Schicht wird dann über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert, wobei ein cremefarbiger/gelber Feststoff erhalten wird. Der Feststoff wird durch Blitssäulenchromatografie auf Kieselgel (Hexane:Methylenchlorid : 7:3) gereinigt, wobei ein gelbes Pulver erhalten wird (0,82 g, 50%). Schmelzpunkt = 64–65°C. UV/sichtbares Licht (THF) : λ_{\max} = 257 nm, ϵ = 5984.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 4,09 (dd, 1H, J = 6,3, 11,8 Hz), 4,25 (dd, 1H, J = 2, 4, 11, 8), 4, 49 (m, 1H), 4, 60 (m, 2H), 6, 39 (s, 2H) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 65,1, 65,7, 70,6, 100,7, 100,8, 140,5, 141,0, 158,2 ppm.
 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) : δ -81,6 (CF_3), -118,8 ($\text{CF}_2\text{-CO}$), -122,0, -122,4, -123,0, -123,2, -126,6 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$) ppm.

[0091] Durch hochauflösende Massenspektrometrie wird folgender Wert für $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_{17}\text{O}_4\text{S}$ berechnet : 567,9826. Messwert : 567,9825. Durch Elementaranalyse werden folgende Werte für $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_{15}\text{SO}_4$ berechnet : C = 31,70%, H = 1,24%, F = 50,15% und S = 5,64%. Messwerte : C = 31,69%, H = 1,28%, F = 47,91% und S = 6,52%.

[0092] Nach Reinigung wird EDOT-F unter einer inerten Atmosphäre gehandhabt, um Abreicherung zu verhüten.

Synthese von 2,2-Difluor-1,3-propandiol

[0093] 10 g (51,0 mMol) Difluormalonsäurediethylester in 200 ml Tetrahydrofuran werden einem Gemisch aus 19,0 g (505 mMol) Natriumborhydrid in 100 ml einer 50%igen wässrigen Ethanollösung unter Rühren bei Zimmertemperatur und unter Abkühlung mit Wasser/Eis zugetropft, wonach 3 h bei Zimmertemperatur weitergerührt wird. Nach vorsichtiger gekühlter Zugabe von 60 ml einer gesättigten Lösung wird das erhaltene Gemisch bei einem pH von 7–8 filtriert, um die Flüssigphase vom Feststoff zu trennen. Der Feststoff wird dann mit tert-Butylmethylether gewaschen und die Waschlösungen werden der Flüssigphase zugesetzt. Diese organischen Lösungsmittel in dieser angereicherten Flüssigphase werden dann in einem Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Restphase wird 4mal mit tert-Butylmethylether extrahiert, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2,12 g. Durch fraktionierte Destillation bei 220°C und einem Vakuum von 800 Pa (6 Torr) werden 1,57 g erhalten, was einer Ausbeute von 27% 2,2-Difluor-1,3-propandiol in Form eines vorwiegend festen, durch folgende Eigenschaften gekennzeichneten Produkts entspricht

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1,148, 1,150, 1,171, 1,173, 1,195, 1,196, 1,905, 1,906, 1,985, 2,088, 2,494, 2,500, 2,506, 2,512, 2,538, 3,560, 3,605, 3,652, 3,694, 3,742, 3,788, 3,833, 4,015, 4,039, 4,628, 5,306 ppm.

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

[0094] 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäurediethylester wird durch Zutropfung von 3,4 ml (17,2 mMol) Azodicarbonsäurediisopropylester (ADC) in einem Gemisch aus 1,77 g (6,67 mMol) 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäurediethyl-ester, 748 mg 2,2-Difluor-1,3-propandiol und 4,3 ml Tributylphosphin in 12 ml absolutem Tetrahydrofuran unter einer Argonatmosphäre bei 20°C und Abkühlung mit Eis synthetisiert. Nach beendeter Zugabe des ADC wird das erhaltene Gemisch 4 Tage lang bei Zimmertemperatur stengelassen. Das Tetrahydrofuran wird dann abdestilliert und der Rückstand 12,5 h bei 100°C erhitzt, wonach er in Ethylacetat gelöst wird. Die Ethylacetatlösung wird dreimal mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung und anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und danach konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatografie auf einer Kieselgel 60-Säule unter Verwendung von Heptan/Ethylacetat als Elutionsmittel gereinigt. Es werden 335 mg (was einer Ausbeute von 15% entspricht) des erwünschten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 121–122°C und den nachstehenden Kennzeichen erhalten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1,370, 1,394, 1,418, 1,574, 4,338, 4,361, 4,364, 4,408, 4,512, 4,550, 4,588, 7,290,
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 14,194, 64,624, 71,545, 72,003, 72,452, 76,582, 77,000, 77,205, 77,422, 116,687, 116,917, 119,868, 123,148, 149,687 und 160,054 ppm.

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

[0095] 953 mg (3,67 mMol) 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäurediethylester in 75 ml Ethanol werden mit 1,10 g (27,5 mMol) Natriumhydroxidkörnern versetzt und 2 h bei Zimmertemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Ansäuerung des erhaltenen Gemisches mit 2N-Chlorwasserstoffsäure wird das Ethanol mittels eines Rotationsverdampfers größtenteils abgedampft, die Feststoffe abfiltriert, das Filtrat dreimal mit Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Es werden 736 g 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäure erhalten, was einer Ausbeute von 92% entspricht. Das Endprodukt weist einen Schmelzpunkt von 288–293°C und die folgenden Kennzeichen auf

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1,169, 1,193, 1,216, 1,302, 1,325, 1,350, 1,959, 1,961, 2,035, 2,043, 2,050, 2,057, 2,065, 4,036, 4,059, 4,298, 4,321, 4,597, 4,603, 4,637, 4,643, 4,676 und 4,681 ppm (Messungen auf nicht-gereinigtem Produkt).

Synthese von 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3)

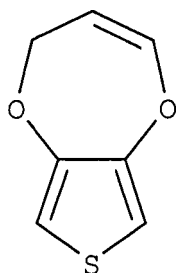
[0096] 300 mg (1,07 mMol) 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäure werden zusammen mit 77 mg Kupferchromit in 3,0 ml Chinolin 1,5 h lang auf 175°C erhitzt. Nach Abkühlung und Versetzen mit 35 ml tert-Butylmethylether wird das erhaltene Gemisch der Reihe nach zunächst dreimal mit 2N-Chlorwasserstoffsäure und dann dreimal mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich zur Trockne eingedampft, wobei 138 mg Rohprodukt erhalten werden. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatografie unter Verwendung von Kieselgel 60 in der Säule und Cyclohexan als Elutionsmittel gereinigt. Es werden 82 mg 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3) erhalten, was einer Ausbeute von 40% entspricht. Das Endprodukt weist einen Schmelzpunkt von 66–67°C und die folgenden Kennzeichen auf
¹H-NMR (DMSO) : δ 4,258, 4,297, 4,335, 6,574 und 7,259 ppm,
¹³NMR (DMSO) : δ 71,244, 71,694, 72,144, 76,582, 77,000, 77,422, 106,437, 116,993, 120,266, 123,538 und 147,420 ppm.

Synthese von 2H-Thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin-6,8-dicarbonsäurediethylester

[0097] 6,08 g (20 mMol) des Natriumsalzes von 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäure und 3,7 g (27 mMol) Epibromhydrin in 25 ml Ethanol werden 48 h lang unter Rückflusskühlung unter Rühren erhitzt. Nach 2 h wird eine klare Lösung erhalten. Nach Abkühlung wird die halberstartete Masse mit Essigsäure und 2N-Chlorwasserstoffsäure versetzt und geschüttelt, wonach der Weißkristallniederschlag unter verminderten Druck abfiltriert wird. Nach Waschen mit entmineralisiertem Wasser und Trocknung werden 3,22 g (was einer Ausbeute von 54% entspricht) des erwünschten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 196–198°C erhalten. Bei Umkristallisierung aus Dioxan wird aus dem erwünschten Produkt mit einem Schmelzpunkt von 198–200°C ein farblores Produkt mit einem Schmelzpunkt von 198–200°C erhalten, das folgende Kennzeichen aufweist
¹H-NMR (DMSO) : δ 1,105, 1,182, 1,205, 1,229, 2,488, 2,494, 2,500, 2,506, 2,512, 2,524, 4,076, 4,089, 4,099, 4,112, 4,130, 4,136, 4,142, 4,150, 4,154, 4,178, 4,190, 4,201, 4,214, 4,477, 5,840, 5,889, 6,958 und 7,007 ppm,
¹³NMR (DMSO) : δ 14,344, 38,676, 38,949, 39,227, 39,777, 40,055, 40,328, 59,901, 60,419, 87,625, 120,528, 150,954, 160,670 und 168,939 ppm.

[0098] Bei mehrtägiger Aussetzung an der Luft vergilbt sich die Oberfläche dieses Produkts.

[0099] Dieser Diethylester kann nach den 1998 von Kumar et al. in „Chemistry of Materials“, Band 10, Seiten 896–902, beschriebenen Verfahren hydrolysiert und decarboxyliert werden, um reines 2H-Thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin zu erhalten



ELEKTROCHEMISCHE POLYMERISATION VON EDOT-F (M8)

[0100] Die elektrochemische Oxidationspolymerisation von EDOT-F (M8) wird mittels eines von EG&G Princeton Applied Research vertriebenen Potentiostat/Galvanostat-Geräts Modell 273A in Acetonitril (ACN) mit einer 0,1-molaren Tetrabutylammoniumperchloratlösung (TBAP) als Elektrolyt vorgenommen. Für die Elektropolymerisation wird eine aus einer Platinscheiben-Arbeits Elektrode (Oberfläche = 0,02 cm²), einer Platinnetz-Gegenelektrode und einer Ag/Ag⁺-Bezugselektrode bestehende Dreielektrodenzelle verwendet. Die elektrolytische Abscheidung erfolgt über eine wiederholte Oxidation auf der Pt-Scheibe aus einer 10-mMolaren Monomerenlösung in 0,1-molarem BAP/CAN bei einer Abtastgeschwindigkeit von 20 mV/s.

[0101] Während der Elektropolymerisation tritt bei Potentialen negativ von +1,0 V (bezogen auf die Ag/Ag⁺-Bezugselektrode/alle weiteren Potentiale verstehen sich im Verhältnis zu dieser Bezugselektrode) keine elektrochemische Reaktion auf. Bei +1,0 V tritt eine schnelle Stromzunahme mit einer Spitze bei +1,2 V auf. Diese Werte entsprechen dem Ansatz der Polymerisation bzw. dem Spitzenpotential der Monomeroxidation

($E_{p,m}$) und verschieben sich zu leicht positiveren Potentialen im Vergleich zu EDOT.

[0102] Nach beendeter elektrochemischer Polymerisation wird die polymerbeschichtete Elektrode mit ACN gewaschen und zwecks deren elektrochemischer Charakterisierung in einen monomerfreien Elektrolyt eingetaucht.

[0103] Für die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen elektrochemisch polymerisierter PEDOT-F-Dünnschichten wird die gleiche Elektrodenanordnung nur in monomerfreiem Elektrolyt (in 0,1-molarem TBAP/ACN) bei einer Abtastgeschwindigkeit von 50, 100, 150, 200 und 250 mV/s verwendet. Das Polymer weist sehr gut definierte und reversible Redoxprozesse mit einem Halbwellenoxidationspotential von $-0,10$ V auf, wobei als Software für die Datenerfassung Corrware 2 der Firma Scribner Associates verwendet wird.

CHARAKTERISIERUNG VON ELEKTROPOLYMERISIERTEM PEDOT-F (M8)

Optische Eigenschaften

[0104] PEDOT-F wird potentiostatisch bei $+1,2$ V auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat (Oberfläche = $1,0$ cm²) elektrolytisch synthetisiert und die spektroelektrochemische Serie von PEDOT-F mittels eines Varian Cary 500 UV-Vis-NIR-Spektrofotometers in einer aus einem ITO-beschichteten Glas als Arbeitselektrode, einem Pt-Draht als Gegenelektrode und einem Ag-Draht als Pseudobezugselektrode bestehenden Dreielektrodenzelle untersucht. Elektroden aus ITO-beschichtetem Glas mit einem Oberflächenwiderstand von weniger als 10Ω werden von Delta Technologies Ltd. bezogen. Die Filmstärken werden mittels eines Dektak Sloan 3030-Profilometers gemessen, wobei die angegebene Messstärke das Mittel der in vier Bereichen des Films gemessenen Stärken ist.

[0105] PEDOT-F weist einen E_g von $1,65$ eV (erhalten durch Extrapolierung des Beginns des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers auf das Hintergrundabsorptionsvermögen) und ein Spitzenabsorptionsvermögen in neutralem Zustand von 608 nm auf, was den Werten bei Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) [PEDOT] ähnlich ist. Bei zwischenliegenden Dotierungswerten nimmt das Absorptionsvermögen infolge des π - π^* -Übergangs auf Kosten eines bei etwa 1.000 nm zentrierten Übergangs ab ($1,24$ eV). Bei höheren Dotierungswerten kommt dieser Spitzenwert zugunsten einer viel breiteren Absorption bis in Wellenlängen im spektralen nahen Infrarotbereich niedriger zu liegen.

[0106] Schalten von PEDOT-F zwischen neutralem und dotiertem Zustand Daten über das Schalten von PEDOT-F zwischen neutralem und dotiertem Zustand werden durch Überwachung der Durchlässigkeit von monochromatischem Licht bei λ_{max} während wiederholter Redoxstufenversuche erhalten. Dabei ergibt sich, dass sich PEDOT-F schnell ($0,6$ s bei 95%) zwischen dem gefärbten neutralen Zustand und dem hochdurchlässigen dotierten Zustand schaltet. Die Schaltzeit für das Polymer wird bei 95% der vollständigen Schaltung gesetzt und zwar weil ab diesem Wert jegliche weitere Farbänderung schwierig mit bloßem Auge zu erkennen ist.

Zusammengestellter Färbungswirkungsgrad (CCE oder „composite coloration efficiency“) und Dotierungsgrad

[0107] Ein wichtiger Parameter für den Vergleich elektrochromer Materialien ist deren zusammengestellter Färbungswirkungsgrad (CCE). Es wird ein kombinierter Chronoabsorptometrie/Chronocoulometrie-Versuch entwickelt, um die Färbungswirkungsgradwerte [CE-Werte] bei 95% der optischen Dichteänderung zu messen.

[0108] EDOT-F wird mit Hilfe eines Standard-Dreielektrodensystems bei $+1,2$ V, bezogen auf eine Ag/Ag⁺-Bezugselektrode, in vorgegebenen Stärken (150 nm, wie bestimmt durch Profilmessung, zum Erhalten eines maximalen optischen Kontrasts) und vorgegebenen Bereichen (für die Ladungsdichtewerte) potentiostatisch auf ITO-beschichteten Glasfolien elektropolymerisiert. Sofort nach der Polymerisation wird PEDOT-F gespült und anschließend (in einer monomerfreien Elektrolytlösung) 10mal zwischen dotiertem und neutralem Zustand geschaltet, um die Redoxchemie des Polymerfilms ins Gleichgewicht zu bringen. Die ins Gleichgewicht gebrachten Filme werden dann in eine monomerfreie Elektrolytlösung eingetaucht und durch Chronoabsorptometrie (zur Überwachung des Absorptionsvermögens des Polymers bei λ_{max}) und Chronocoulometrie untersucht, indem das Potential stufenweise vom völlig reduzierten und absorbierenden Zustand ($-1,0$ V, bezogen auf Ag/Ag⁺/5 s lang) zum völlig oxidierten und durchlässigen Zustand ($+1,0$ V/5 s lang) und schließlich zurück zum völlig reduzierten Zustand ($-1,0$ V/5 s lang) geschaltet wird. Die Änderung der optischen Dichte (ΔOD) als Funktion der injizierten Ladung wird ermittelt und die CCE-Werte berechnet.

[0109] Der CCE-Wert ist abhängig vom Verhältnis der Änderung der optischen Dichte während einer Redox-

stufe zur als Funktion der Elektrodenoberfläche injizierten Ladung. Leitfähige Polymere der Poly(3,4-alkylen-dioxythiophen)-Familie weisen im Allgemeinen einen CCE-Wert zwischen 100 und 300 cm^2/C auf. PEDOT-F weist bei 95% der völligen Durchlässigkeitsänderung CCE-Werte bis 586 cm^2/C auf. Unerwartet liegt dieser Wert 2mal höher als bei PEDOT, wodurch PEDOT-F sehr geeignet ist für Anwendungen mit elektrochromen Geräten. Zwar ist die Änderung der Durchlässigkeit der von PEDOT ähnlich, die für eine p-Dotierung erforderliche Ladung jedoch ist viel kleiner.

Messungen der relativen Leuchtdichte

[0110] Für die Messungen der Leuchtdichte wird ein Minolta CS-100 Chroma Meter verwendet und eine von der CIE für Messungen der Durchlässigkeit empfohlene Beleuchtung/Betrachtungs-Geometrie im normal/normal-Modus (0/0) angewandt. Die Proben werden von hinter einer D50-Lichtquelle (5000 K) in einer speziell zum Sperren von Umgebungslicht entwickelten Lichtkabine (Farbabbildungskabine) beleuchtet. Für die Hintergrundmessung wird eine nicht-beschichtete ITO-Folie in einer Elektrolytlösung in einer Standard-Quarküvette eingelegt. Die Y_{xy} -Werte der Standardlichtart werden gemessen und in die Tristimulus-Werte (Farbwerte) X_n , Y_n und Z_n der Standardlichtart umgesetzt.

Elektrische Leitfähigkeit elektrochemisch polymerisierter Schichten

[0111] Es werden freistehende Filme durch Abscheidung bei konstanter Stromabgabe aus 0,01 Mol Monomer und 0,1 Mol TBAPF₆ enthaltenden Propylencarbonatlösungen synthetisiert. Die elektrochemische Zelle besteht aus einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode und einer Gegenelektrode aus rostfreiem Stahl. Die Filmbildung erfolgt durch langsame galvanostatische Abscheidung bei konstanter Stromabgabe von 0,04 mA/cm^2 und konstant auf -5°C gehaltener Temperatur. Optimale Leitfähigkeitswerte werden in der Regel bei niedrigen Temperaturen (0 bis 5°C) unter Verwendung von TBAPF₆ als Elektrolyt in einem als Weichmacher für den erhaltenen Film dienenden Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck, wie Propylencarbonat, erhalten. Dabei werden schwarze, glänzende, freistehende Filme mit Stärken rund 15 μm elektrolytisch synthetisiert, wie sich aus einer Messung mit einem Mikrometer ergibt. Die Filme werden von der Elektrode abgezogen, mit Acetonitril gewaschen und 24 h getrocknet.

[0112] Mit einer von Signatone vertriebenen 4-Punkt-Messsonde des Typs S-301-4 werden Leitfähigkeitswerte bis zu 65 S/cm gemessen.

Messungen der Kontaktwinkel und Kontaktenergie

[0113] Es werden Kontaktwinkelmessungen auf dünnen (etwa 200 nm), ClO_4^- -dotierten, durch potentiostatische Abscheidung auf ITO/Glas-Elektroden erhaltenen PEDOT- und PEDOT-F-Filmen vorgenommen. Nach ihrer Herstellung werden die Filme gründlich mit Acetonitril gewaschen und anschließend 24 h im Vakuum getrocknet. Die Messungen erfolgen mittels eines „Contact Angle Meter“ Modell Cam-Plus von Tanteq, Inc., und offenbaren bemerkenswerte Unterschiede in der Hydrophobie der zwei Materialien. Die PEDOT-Oberfläche ist benetzbar, d.h. weist einen Kontaktwinkel unter 30° auf, PEDOT-F hingegen weist einen Kontaktwinkel von 110° und also eine stark hydrophobe Oberfläche auf. Wie erwartet wird diese verbesserte Hydrophobie einen günstigen Einfluss auf die Umgebungsstabilität neutraler Filme haben. Darüber hinaus kann diese Eigenschaft Anwendungen erlauben, bei denen die Polymere ohne Verlust ihrer elektrischen Aktivität in neutralem Zustand zu lagern sind.

[0114] Kontaktenergiemessungen auf elektropolymerisiertem PEDOT-F mit einem Perchloratgegenion in oxidiertem Zustand erfolgen nach 15minütiger Entgasung mit Stickstoff bei 1,1 V und 250 mC mittels eines von Ecochemie vertriebenen Autolab Potentiostaten Typ Pgstat 20 mit GPES4.9-Software durch Chronoamperimetrie, wobei die Elektropolymerisation mit einer $2,5 \times 10^{-3}$ -molaren Lösung von EDOT-F in Acetonitril mit 0,1-molarem Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt auf einer mit Aceton gereinigten $3 \times 6 \text{ cm}^2$ großen ITO-Glaselektrode mit einem Oberflächenwiderstand von $60 \Omega/\square$ und mit einem $4 \times 9 \text{ cm}^2$ großen Platinnetz als Gegenelektrode erfolgt. Als Bezugs elektrode wird 0,1 Mol Ag^+ in Acetonitril verwendet. Die Oberflächenenergiemessungen erfolgen mit einer schräg gestellten Plattenkonfiguration, wobei 20–30 μl -Tröpfchen auf die PEDOT-F-Oberfläche abgeschieden und gerade vor Anfang der Tröpfchenbewegung die statischen Fortschreite- und Rückzugs(kontakt)winkel in einem vorgegebenen Winkel, in diesem Fall 85° , gemessen werden. Als Benetzungsflüssigkeiten werden entmineralisiertes Wasser und Tricresylphosphat verwendet. Die gemessene Oberflächenenergie γ_s beträgt 18,1 mN/m , wobei der polare Anteil (γ_s^p) und disperse Anteil (γ_s^d) der Oberflächenenergie, die über das Owens-Wendt-Verhältnis [D. K. Owens und R. C. Wendt, J. Appl. Polymer Science 13, 1741 (1969)] aus dem Mittel der statischen und Rückzugswinkel errechnet werden, 0 mN/m bzw.

18,1 mN/m betragen.

Kolorimetrie

[0115] Zum Untersuchen der optischen Eigenschaften von PEDOT-F werden kolorimetrische Techniken (Farbmessungstechniken) herangezogen. Die Leuchtdichte liefert Information über die wahrgenommene Durchlässigkeit einer Probe über den gesamten spektralen sichtbaren Bereich. [Fig. 1A](#) zeigt die Abhängigkeit der Leuchtdichte vom angelegten Potential für PEDOT-F. Die Leuchtdichte steigt bei Oxidation mit abnehmender Intensität des π - π^* -Übergangs von 16% auf 79% an. [Fig. 1B](#) zeigt die CIE 1931 x-y-Grafik für PEDOT-F. Aus dieser Grafik ergibt sich, dass sich das Polymer von einem sehr dunkelblauen neutralen Zustand bei -0,5 V in einen lichtdurchlässigen grauhimmelsblauen oxidierten Zustand bei 1 V umschaltet.

ELEKTROCHROME, PEDOT-F ENTHALTENDE GERÄTE

[0116] Das unerwartete breite Absorptionsverhalten von PEDOT-F in Kombination mit dessen gesteigerter Hydrophobie und erwarteter verbesserter Löslichkeit machen PEDOT-F zu einem nutzbaren Kandidaten für Anwendungen mit elektrochromen Geräten.

[0117] Es wird ein elektrochromes Gerät hergestellt, wobei als kathodisch färbende Schicht lichtdurchlässige Fenster auf Basis von PEDOT-F und als anodisch färbende Schicht PBEDOT-NMeCz verwendet werden. Die zwei Polymerfilme werden zunächst elektrochemisch auf mit frisch destilliertem Acetonitril gespültem ITO/Glas abgeschieden.

[0118] Anschließend wird ein viskoser Gelelektrolyt angefertigt. Dazu löst man $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix (PMMA-Matrix), die mit Propylencarbonat [PC] weich gemacht wird, um ein hochlichtdurchlässiges und leitfähiges Gel zu bilden. Dank Zugabe von Acetonitril [ACN] als Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck wird erzielt, dass sich die Gelkomponenten problemlos versetzen lassen. Das Gewichtsverhältnis der Zusammensetzung der Gießlösung von ACN:PC:PMMA: $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ beträgt 70:20:7:3.

[0119] Die gezielt ausgewählten kathodisch und anodisch färbenden Elektroden werden dann mit dem viskosen Gelelektrolyt beschichtet, bis eine vollflächige Beschichtung der ganzen Polymeroberfläche mit einer einheitlichen und dünnen Schicht aus Elektrolyt erhalten wird. Anschließend werden die Elektroden zur Bildung einer Verbundstruktur aus viskosem Gelelektrolyt (Sandwich) auf einander angebracht und dann einer 24stündigen Trocknung unterzogen. Der Gelelektrolyt bildet ein Siegel rund um die Kanten, wodurch sich selbst eingekapselte Geräte erhalten werden. Die Herstellung des Geräts erfolgt mit einem oxidativ dotierten Polymer und einem neutralen Polymer.

[0120] Durch Anlegen einer Spannung wird das dotierte Polymer neutralisiert und gleichzeitig das komplementäre Polymer oxidiert, wodurch Färbung oder Entfärbung (Bleichung) hervorgerufen wird. Zum Erhalten eines optimalen Kontrasts des Geräts wird die Anzahl der Redoxstellen in jedem Film aufeinander abgestimmt, wobei durch gegenseitige Abstimmung komplementärer Polymerstärken Spitzenwerte von Absorption und Lichtdurchlässigkeit erhältlich werden.

[0121] [Fig. 2A](#) stellt die Lichtdurchlässigkeit des aus Polymerfilmen mit einer mittels eines Dektrak Sloan 3030-Profilometers gemessenen Stärke von 150 nm zusammengebauten Geräts dar. Beim Anlegen einer Vorspannung von +1,2 V weist das Gerät einen Kontrast von 60% bei 590 nm auf. Unerwartet wartet das Gerät mit einem höheren Kontrast auf als jedes einzelne Polymer an sich.

[0122] Eine der wichtigsten Eigenschaften elektrochromer Geräte ist die Ansprechzeit, die durch das Gerät erfordert wird, um zwischen lichtdurchlässig und lichtundurchlässig geschaltet zu werden. Zum Analysieren der Schalteigenschaften dieser Fenster wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit bei 580 nm während wiederholter Redoxschalt-Versuche überwacht. Das Gerät erreicht 95% der gesamten Änderung der Lichtdurchlässigkeit nach etwa 300 ms, wie sich aus [Fig. 2B](#) ergibt.

[0123] Sowohl die Leuchtdichtegrafik als die x-y-Farbtabelle liefern wertvolle Information zum Begreifen der Änderungen der Farbe und/oder Helligkeit des Geräts. Die in [Fig. 3](#) dargestellte Abhängigkeit des Potentials von der relativen Leuchtdichte zeigt, dass das Fenster in dunklem Zustand eine relative Leuchtdichte von 32% aufweist. Durch Anlegen immer höherer anodischer Potentiale wird ein Anstieg der relativen Leuchtdichte bis zu 92% bewirkt, wobei ein hochlichtdurchlässiger Film mit einer D%Y von 60% erhalten wird. Die gelbe Restfarbe entspricht dem neutralen Zustand der PBEDOT-NmeCz-Schicht.

[0124] Die Kombination der Eigenschaften von PEDOT-F und PBEDOT-NMeCz ergibt ein Gerät, das in reversibler Weise zwischen einem lichtundurchlässigen und einem hochlichtdurchlässigen Zustand geschaltet werden kann. Dabei ist eine Linie, die sich von einem dunkelblauen Bereich des Farbraums zu einer hochlichtdurchlässigen gelben Farbe erstreckt, zu beobachten. Zusammen mit den wesentlichen Änderungen der Leuchtdichte und Lichtdurchlässigkeit sowie den schnellen Schaltzeiten hebt diese Eigenschaft Geräte auf Basis von PEDOT-F unerwartet auf dem Markt organischer elektrochromer Fenster heraus.

ELEKTROCHEMISCHE POLYMERISATION VON 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3)

[0125] Die elektrochemische Polymerisation von 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3) erfolgt mit einer von Princeton Applied Research vertriebenen Potentiostat/Galvanostat-Vorrichtung Modell 273A und einer Platinknopf-Arbeits Elektrode mit einer Oberfläche von 0,02 cm², einer Platindraht-Gegenelektrode und einer mit einer Ferrocenlösung in einer monomerfreien Elektrolytlösung geeichten Ag⁰-Draht-Pseudobezugselektrode. Alle Potentialwerte verstehen sich bezogen auf Ferrocen/Ferrocinium.

[0126] In [Fig. 4](#) sind die CV-Eigenschaften (C : Kapazität, V = Spannung) einer 0,01-molaren Lösung von M3 und einer 0,1-molaren Lösung von tetra-n-Butylammoniumphosphorhexafluorid in Dichlormethan aufgenommen. Aus dem ersten Zyklus ist ersichtlich, dass das Spitzenoxidationspotential von M3 1,6 V, bezogen auf Ferrocen-Ferrocinium, beträgt, was unerwartet hoch ist im Vergleich zu einem Wert für ProDOT von 1,26 – 0,07 = 1,19 V, bezogen auf Ferrocen-Ferrocinium (L. Groenendaal et al., Adv. Mater. 15, 855 (2003)).

[0127] Aus [Fig. 4](#) ist ebenfalls eindeutig ersichtlich, dass sich M3 elektrochemisch polymerisiert, wie durch die irreversible Art der CV-Kennlinie gezeigt wird.

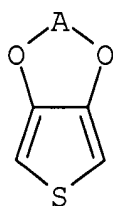
ELEKTROCHEMISCHE COPOLYMERISATION VON 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3) mit EDOT und ProDOT

[0128] Ein eindeutiger Beweis für die Polymerisation ist bei elektrochemischer Polymerisation von Gemischen aus 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin (M3) mit EDOT und ProDOT zu beobachten.

[0129] 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 durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylbrücke bedeutet.

2. Thiophenverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine Perfluorgruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylbrücke bedeutet.

3. Thiophenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine Perfluorgruppe substituierte Alkylgruppe substituierte Ethylengruppe bedeutet.

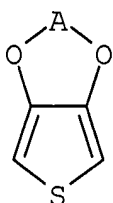
4. Thiophenverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass A eine durch eine Methylenoxyperfluorgruppe substituierte Ethylengruppe bedeutet.

5. Thiophenverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophenverbindung ein Perfluorcarbonsäure-2,3-dihydrothien-(3,4-b)-(1,4)-dioxin-2-ylmethylester ist.

6. Thiophenverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophenverbindung 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-(3,4-b)-(1,4)-dioxin-2-ylmethylester ist.

7. Thiophenverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Thiophen 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin ist.

8. Polymer, das Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylbrücke bedeutet.

9. Polymer nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophenverbindung 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctansäure-2,3-dihydrothien-(3,4-b)-(1,4)-dioxin-2-ylmethylester ist.

10. Polymer nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophenverbindung 3,3-Difluor-3,4-dihydro-2H-thien-[3,4-b]-[1,4]-dioxepin ist.

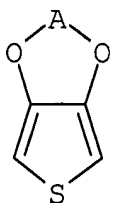
11. Ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren zur Herstellung eines Polymers, das Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylbrücke bedeutet.

12. Eine Lösung oder Dispersion, die in einem flüssigen Medium ein Polymer mit Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

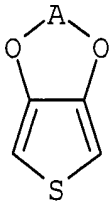
in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylbrücke bedeutet.

13. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 12, die ferner ein Polyanion enthält.

14. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyanion Poly(styrol-sulfonsäure) ist.

15. Lösung oder Dispersion nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Medium ein wässriges Medium ist.

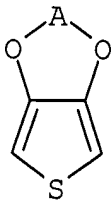
16. Verwendung einer Lösung oder Dispersion, die ein Polymer mit Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet, in einem zum Beschichten eines Gegenstands verwendeten flüssigen Medium.

17. Druckbare Tinte oder Paste, die ein Polymer mit Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

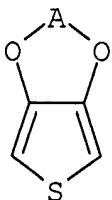
18. Eine elektrisch leitende Eigenschaften aufweisende Schicht, die ein Polymer mit Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

19. Eine antistatische Eigenschaften aufweisende Schicht, die ein Polymer mit Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

20. Ein elektrochrome Eigenschaften aufweisendes Gerät, das ein Polymer mit Monomereinheiten einer Thiophenverbindung der Formel (I) enthält:



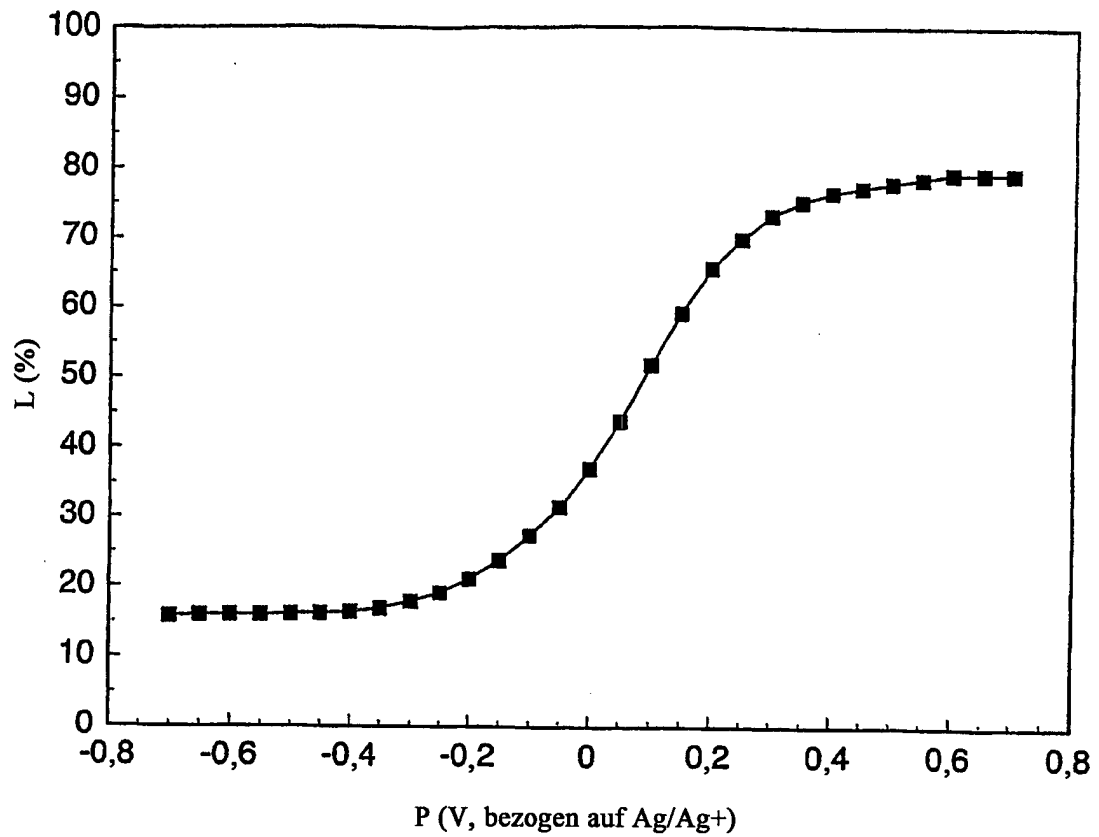
(I)

in der A eine durch zumindest ein Fluoratom und/oder zumindest eine durch eine fluorhaltige Gruppe substituierte Alkylgruppe substituierte C₁₋₅-Alkylenbrücke bedeutet.

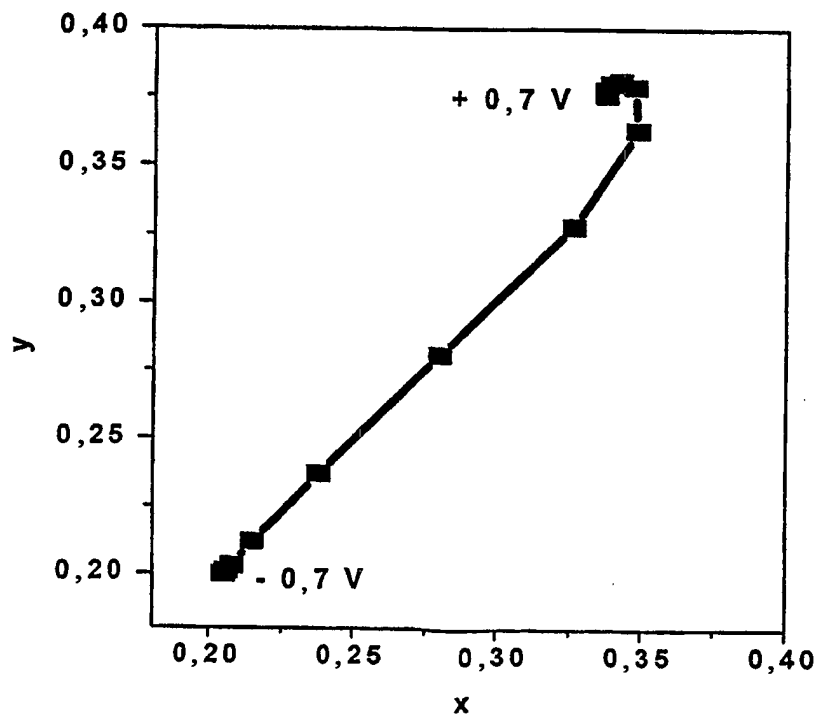
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

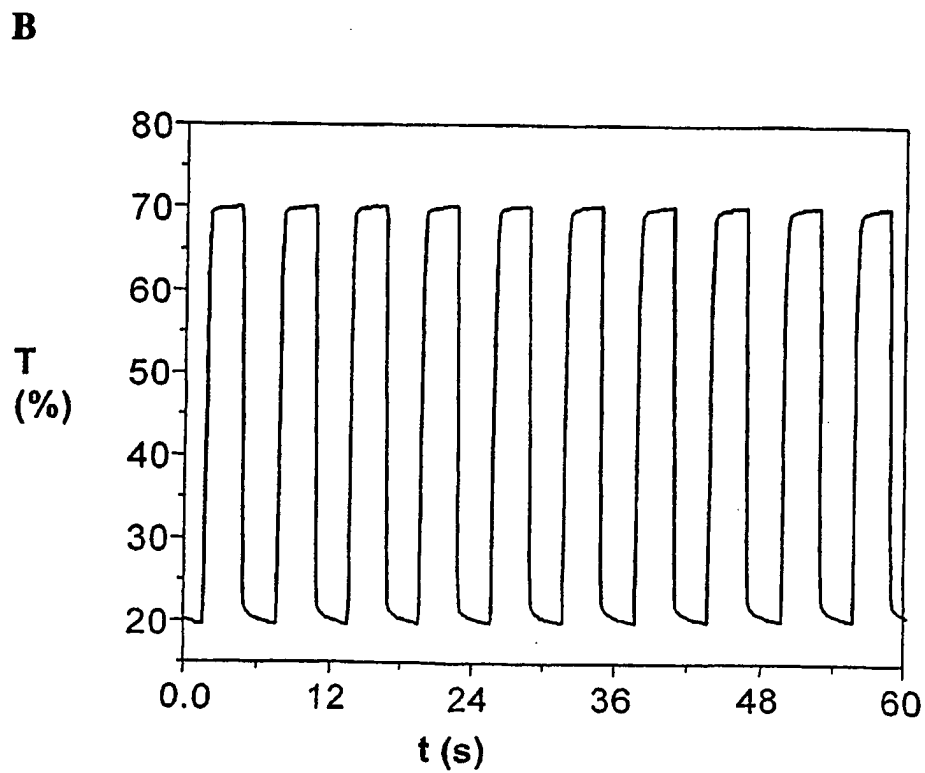
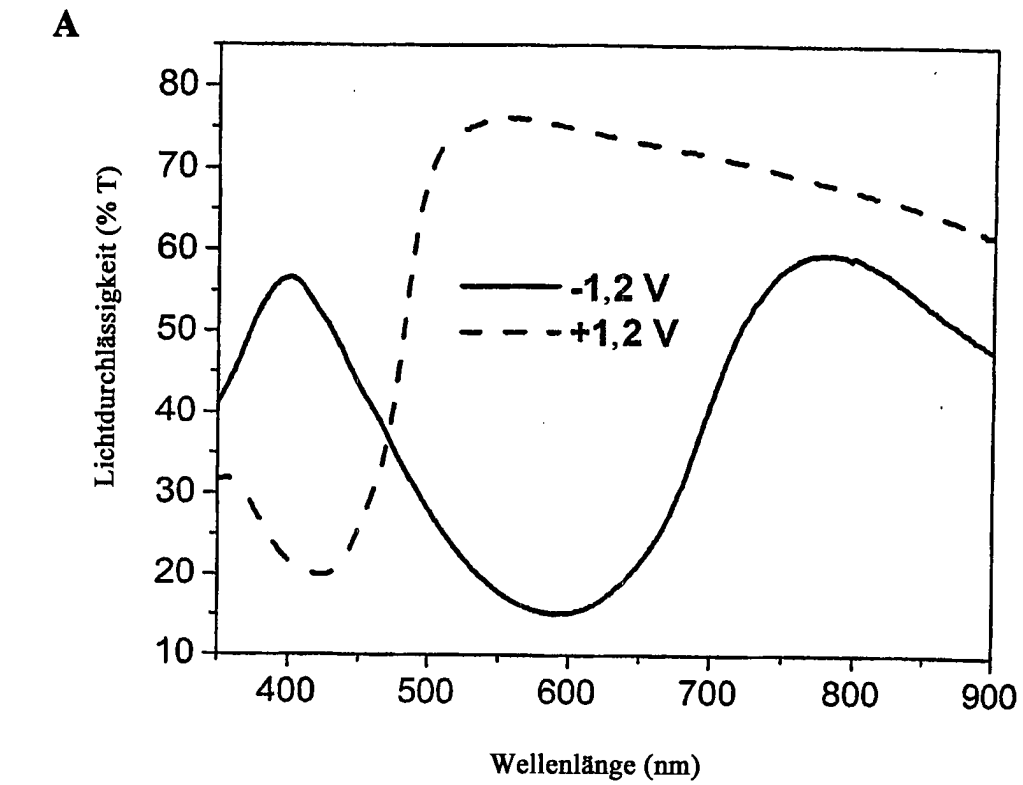
Figur 1A :



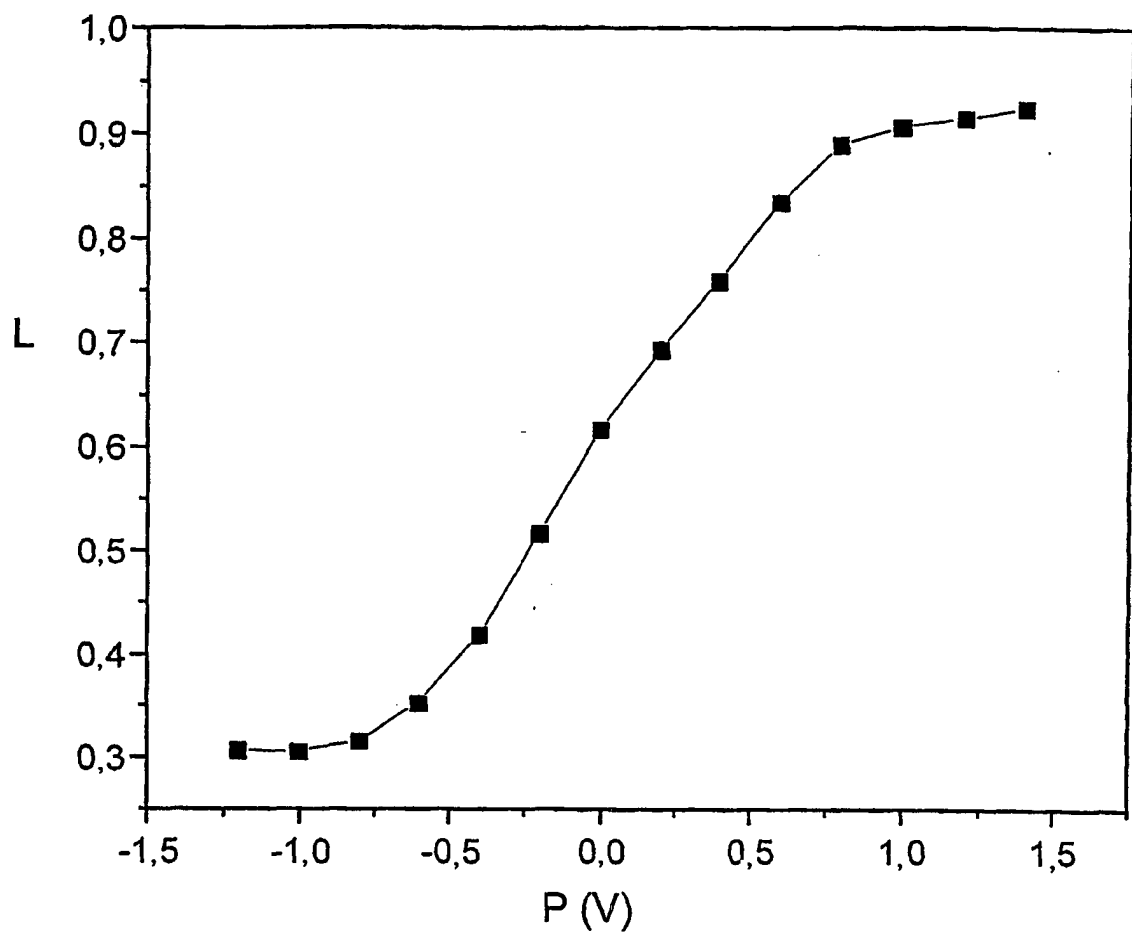
Figur 1B :



Figur 2 :



Figur 3 :



Figur 4 :

