Octrooiraad

(10)A **Terinzagelegging** (11) **8202016**

Nederland (19) **NL**

(54) **Electro-actieve polymeren.**

(51) Int.Cl³.: C08L 39/04, C08K 5/17, H01L 21/34, H01B 1/12.

(71) Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8202016.

(22) Ingediend 14 mei 1982.

(32) Voorrang vanaf 18 mei 1981, 21 september 1981, 22 april 1982.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummers van de voorrangsaanvragen: 264915 , 304410 , 370231 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 december 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Electro-actieve polymeren.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op electro-actieve organische, polymere materialen. Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de opname van electro-activeringsmiddelen in de techniek bekend als dope-middelen.

In de laatste tijd is onderzoek uitgevoerd naar organische polymere materialen om hun electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur te modificeren door de materialen te doen omzetten met electronendonor- of -acceptormoleculen. De electronendonor- of -acceptormoleculen, in het algemeen in de techniek bekend als dope-middelen van het n- resp. p-type, kunnen de organische polymere materialen zodanig omzetten, dat deze gemodificeerde, organische polymere materialen een semigeleidende en metallieke electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur vertonen. Polyethyn is een voorbeeld van een organisch polymeermateriaal, waarvan de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur enkele orden van grootte boven de isolatortoestand ervan kan modificeren door de opname van dope-moleculen, zie Amerikaans octrooischrift 4.222.903. Andere voorbeelden van organische polymere materialen, waarvan de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur enkele orden van grootte boven hun isolatortoestand vergroot kan worden door middel van opname van dope-moleculen zijn poly-p-fenyleen, polypyrrool, poly-1,6-heptadiyn, en polyfenyleenvinyleen. Echter zijn alle hiervoor vermelde voorbeelden organische polymere materialen, die volledig onoplosbaar of ontsmeltbaar zijn en daarom volledig onhandelbaar zijn.

Andere voorbeelden van organische polymeren, waarvan de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur gemodificeerd kan worden met behulp van dope-middelen zijn polyfenyleensulfide en poly-m-fenyleen. Echter gaan de hiervoor vermelde materialen, hoewel in hun oorspronkelijke ingerepte toestand handelbaar, een onomkeerbare chemie indien omgezet met dope-middelen, die hun electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur modificeren. Deze onomkeerbare chemie geeft aan deze met dope-middel gemodificeerde organische polymere materialen een toestand van onhandelbaarheid. Na verwijdering van de dope-middelen keren deze materialen niet terug tot de chemische structuur, die zij oorspronkelijk vertoonden voor-

dat zij met de dope-middelen gemodificeerd werden. Het anorganische materiaal polyzwavelnitride wordt eveneens als een polymere geleider beschouwd. Evenals de hiervoor geciteerde polymerematerialen is polyzwavelnitride eveneens volledig onhandelbaar.

Voor het gebruik bij een grote verscheidenheid toepassingen van electronische inrichtingen is het zeer gewenst organische polymere, electrische geleidende materialen ter beschikking te hebben met een vooraf gekozen geleidbaarheid bij kamertemperatuur, die over een ruim traject gevarieerd kan worden. Dit traject dient zich bij voorkeur uit te strekken vanaf de isolatortoestand van het niet gemodificeerde organische polymeremateriaal, via het semigeleidende gebied en zich uitstrekkende tot de sterk geleidende, metallieke toestand. Het is eveneens gewenst, dat deze organische polymere, electrisch geleidende materialen handelbaar moeten zijn en dientengevolge verwerkbaar, zodat bruikbare voortbrengsels van elke gewenste vorm en grootte vervaardigd kunnen worden. Handelbare organische polymeren, zijn die polymeren, die gemakkelijk gevormd, samengeperst, gegoten, enz. kunnen worden tot gewenste voortbrengsels van uit de vloeibare toestand, d.w.z. hetzij uit de smelt, de stroombare glasachtige toestand,hetzij uit oplossing na de voltooiing van de polymerisatiereactie van het organische polymere materiaal.

Er werd een electro-actief polymeermateriaal gevonden, dat een met een dope-middel gemodificeerd organisch polymeer bevat, waarvan de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur op een in hoge mate selectieve en omkeerbare wijze wordt geregeld. Electro-atief polymeer wordt gedefinieerd als een polymeer met een geleidhaarheid, die met electronenacceptor- of donordope-middelen gemodificeerd is tot een grotere waarde dan de geleidbaarheid van de ongerepte toestand van het polymeer. Het electro-actieve organische polymeremateriaal wordt vervaardigd uit een onbehandeld polymeer, dat zelf volledig handelbaar en verwerkbaar is en dat uitstekende mechanische en thermische eigenschappen vertoont, zoals een grote stabiliteit tegen afbraak door oxidatie, door het polymeer te modificeren met een de geleidbaarheid modificerend middel, d.w.z. electronendonor dope-middelen of electronenacceptor dope-middelen. Het electro-actieve organische polymeremateriaal is samengesteld uit zich herhalende eenheden van een geanneleerd, stikstof bevattend, onverzadigd heterocyclisch ringsysteem en een de geleidbaarheid modificerend middel. Meer in het bijzonder is het

electro-actieve polymeer een geladen, positief of negatief, polymeerketen waarin lading compenserende ionogene dope-middelen zijn opgenomen, d.w.z. ionen van tegengestelde lading ten opzichte van de lading van de polymeerketen. De zich herhalende eenheden zijn diradicalen. De diradicalen zijn direkt met elkaar verbonden of kunnen via verbindende eenheden met elkaar mer verbonden zijn. Een verbindende eenheid wordt gedefineerd als elk atoom of groep van atomen, die de hiervoor vermelde diradicalen met elkaar in een polymeerketen kunnen binden.

Een electro-actief organisch polymeer van het n-type wordt verkregen door het onbehandelde polymeer om te zetten met reducerende of electronendonor dope-middelen. Electronendonor dope-middelen wekken geleidbaarheid van het n-type in het polymeer op door een electron aan het polymeer af te geven en dit te reduceren tot een polyanion en het dope-middel wordt tot een kation geoxideerd. Op soortgelijkewijze wordt een electro-actief organisch polymeer van het p-type verkregen door het onbehandelde polymeer om te zetten met oxiderende electronenacceptor dope-middelen. Electronenacceptor dope-middelen wekken geleidbaarheid van het p-type in het polymeer op door het polymeer tot een polykation te oxideren en het dope-middel wordt tot een anion gereduceerd. De gewenste waarde van de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur van het met dope-middel gemodificeerde electro-actieve organische polymeer wordt vooraf gekozen door het gehalte van opname van de dope-middelen in het onbehandelde polymeer te regelen. Ook wordt de gewenste waarde van de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur van het met dope-middel gemodificeerde electro-actieve organische polymeer vooraf gekozen door de lengte van de reactietijd tussen het onbehandelde polymeer en de dope-middelen te regelen. Voorts kan de sterk selectieve en omkeerbare modificatie van de electrische geleidbaarheid bij kamertemperatuur van het onbehandelde polymeer voortgaan door hetzij chemische hetzij electrochemische methoden. De sterk selectieve en omkeerbare modificatie van de electrische geleidbaarheid van het dope-middel bevattende organische polymere materiaal tezamen met de handelbaarheid en verwerkbaarheid van het onbehandelde polymeer is in hoge mate gewenst doordat de vervaardiging van bruikbare voortbrengsels en inrichtingen zoals primaire en secondaire batterijen, fotovoltaische inrichtingen, inrichtingen van het Schottky type verwezenlijkt kan worden. Voorts kunnen de in de onderhavige uitvinding beschreven materialen gebruikt worden

als actieve componenten in inrichtingen en voortbrengsels zoals electrochromische weergeefinrichtingen en fotolithografische processen.

Electro-actieve organische polymeren worden vervaardigd door de modificatie van hanteerbare en verwerkbare onbehandelde polymeren, die uit zich herhalende eenheden bestaan van een geanneleerd, stikstof bevattend, onverzadigd, heterocyclisch ringsysteem door geschikte de geleidbaarheid modificerende middelen. De polymeren zijn samengesteld uit zich herhalende, diradicale eenheden afgeleid van geanneleerde stikstof bevattende zesringsystemen, waarin elke ring niet meer dan drie opeenvolgend gebonden stikstofatomen bevat. Een diradicaal wordt gedefinieerd als een molecuul, dat twee onverzadigde posities heeft, die beschikbaar zijn voor verknoping in de polymeerketen. Eventueel zijn de diradicalen in de polymeerketen door verbindende eenheden gescheiden.

De geanneleerde ringen bevatten één tot zes stikstofatomen. De stikstofatomen zijn tussen de geanneleerde ringen verdeeld met drie of minder stikstofatomen opeenvolgend in een ring gebonden. Geschikte voorbeelden van geanneleerde ringsystemen met een enkel stikstofatoom zijn de diradicalen van chinoline en isochinoline. Geschikte voorbeelden van geanneleerde ringsystemen met twee stikstofatomen zijn elk van de diradicalen van cinnoline, chinazoline, chinoxaline, 2-fenylchinoxaline, ftalazine, 1,5-naftyridine, 1,6-naftyridine, 1,7-naftyridine, 1,8-naftyridine, 2,6-naftyridine, copyrine en dergelijke. Geschikte voorbeelden van geanneleerde ringsystemen met drie stikstofatomen zijn elk van de diradicalen van 1,2,3-benzotriazine, 1,2,4-benzotriazine, pyrido-[3,2-d]pyrimidine, pyrido[4,3-d]pyrimidine, pyrido[3,4-d]pyrimidine, pyrido-[2,3-d]pyridine, pyrido[2,3-b]pyridazine, pyrido[3,4-b]pyridazine, pyrido[2,3-d]pyridazine, pyrido[3,4-d]pyridazine en dergelijke. Geschikte voorbeelden van geanneleerde ringsystemen met vier stikstofatomen zijn elk van de diradicalen van pyridazine[4,5-c]-pyridazine, pyrimido[5,4-d]pyrimidine, pteridine, pyrimido[4,5-d]-pyridazine, pyrimido[4,5-d]pyrimidine, pyrazino[2,3-b]pyrazine, pyrazino[2,3-d]pyridazine, pyridazino[4,5-d]pyridazine, pyrimido[4,5-c]pyridazine, pyrazino[2,3-c]pyridazine, pyrido[3,2-d]-v-triazine, pyrido[2,3-e]-as-triazine en dergelijke. Geschikte voorbeeldenvan geanneleerde ringsystemen met vijf stikstofatomen zijn elk van de diradicalen van pyrimido[4,5-e]-as-

triazine, pyrimido[5,4-d]-v-triazine en dergelijke. Geschikte voorbeelden van geanneleerde ringsystemen met zes stikstofatomen zijn elk van de diradicalen van as-triazino[6,5-d]-v-triazine, s-tetrazino[1,2-a]-s-tetrazine en dergelijke. Alle hiervoor vermelde geanneleerde stikstof ringsystemen zijn bekend en beschreven in "The Ring Index, tweede druk en supplementen I, II en III, Patterson c.s. American Chemical Society. De moleculen worden tot polymeren verwerkt volgens op zichzelf bekende methoden zoals behandeling met $ZnCl_2$ of $FeCl_3$ en een alkylyodide of door dichlorering gevolgd door reactie met geschikt gedisubstitueerde moleculen zoals dinatriumsulfide, het dinatriumzout van ethyleenglycol en dergelijke. De diradicalen kunnen met substituenten gemodificeerd zijn, die de polymeereigenschappen modificeren, zoals electronen leverende of onttrekkende groepen volgens op zichzelf bekende methoden.

Geschikte verbindingen, waarin één of meer van de stikstofatomen met waterstof of door binding in de geanneleerde ring of in de ionogene vorm zijn verzadigd, omvatten elk diradicaal van chinolizinium, 9aH-chinoline, pyridazino[1,2-a]pyridazine, 2H-pyrido[1,2-a]pyrazine, pyrido[1,2-a]pyrimidin-5-ium, pyrimido[1,2-a]pyrimidin-5-ium en 2H-pyrazino[1,2-a]pyrazine. De verbindingen zijn bekend en beschreven in de Ring Index en de supplementen I, II en III. De polymeren worden volgens op zichzelf bekende methoden bereid.

Bijvoorbeeld kan een electro-actief polymeer vervaardigd worden met zich herhalende eenheden van positionele diradicalen van chinoline, gesubstitueerd chinoline, isochinoline, gesubstitueerd isochinoline en mengsels daarvan. De diradicalen kunnen gebonden zijn op de 2,4; 2,5; 2,6; 2,7; 2,8; 3,5; 3,6; 3,7; 3,8; 4,6; 4,7; 4,8; 5,7; 5,8 en 6,8 posities, maar verbindingen op de 2,6- en 3,6-posities in het polymeer verdienen de voorkeur. Het chinoline ringsysteem wordt genummerd zoals in formule 1. Het isochinoline ringsysteem wordt genummerd zoals in formule 2. Bijvoorbeeld heeft het 2,6-diradicaal van chinoline de formule 3. Een diradicaal van chinoline of isochinoline dat de voorkeur verdient, is op de 4-plaats gesubstitueerd. Bij voorkeur wordt het diradicaal met een fenylgroep gesubstitueerd.

De diradicalen kunnen door één of meer verbindingseenheden gescheiden zijn. Verbindingseenheden die de voorkeur verdienen zijn bifenyl, -CH=CH- en $-C\equiv C-$. De verbindingseenheden kunnen tussen

aangrenzende diradicalen in de polymeerketen gelijk of verschillend zijn.

Het polymeer kan een homopolymeer van de diradicalen van chinoline, isochinoline en de gesubstitueerde derivaten daarvan of een copolymeer van de diradicalen zijn. Een homopolymeer wordt gedefinieerd als een vervaardigd polymeer, dat hetzelfde zich herhalende diradicaal bevat. Een copolymeer wordt gedefinieerd als een polymeer, dat verschillende diradicalen bevat. Voorts is het polymeer een copolymeer, wanneer dezelfde of verschillende zich herhalende diradicalen verspreid voorzien zijn van verbindingseenheden.

Het polymeer wordt electro-actief gemaakt door in het onbehandelde polymeer een de geleidbaarheid modificeerd middel op te nemen. Meer in het bijzonder wordt het polymeer electro-actief gemaakt door electronen toe te voegen aan (reductie) of electronen te verwijderen uit (oxidatie) van de onbehandelde polymeerketen. Dit kan bewerkstelligd worden door in het onbehandelde polymeer een de geleidbaarheid modificerend middel op te nemen, dat hetzij een electronendonordope-middel of een electronenacceptordope-middel is. Een electronendonordope-middel geeft een electron aan het polymeer af, het polymeer wordt tot een polyanion gereduceerd en het dope-middel wordt tot een kation geoxideerd. Een electronenacceptordope-middel verwijdert een electron uit het polymeer, het polymeer wordt tot een polykation geoxideerd en het dope-middel wordt tot een anion gereduceerd. Ook kan het polymeer electro-actief gemaakt worden door electrochemische oxidatie of reductie. In dit geval wordt een electron verwijderd uit of toegevoegd aan het polymeer uit een electrode en lading compenserende anionen resp. kationen worden in het polymeer opgenomen vanuit de ondersteunende electrolytoplossing.

In beide gevallen bestaat het verkregen electro-actieve polymeer uit een geladen polymeerketen met lading compenserende ionogene dope-middelen. Een geschikt positief geladen compenserend dope-middel kan een kation zijn, zoals de alkalimetaalionen, aardalkalimetaalionen, metaalionen van groep III van het periodiek systeem en anorganische kationen met de formules 4,5 en 6, waarin R^{XI} een rechte of vertakte alkylketen met 1 tot 6 koolstofatomen is. Mengsels van deze lading compenserende dope-middelen kunnen worden toegepast. Deze ionogene dope-middelen geven een geleidbaarheid van het n-type indien verenigd met een gereduceerd of negatief

geladen polymeer polyanion.

Een geschikt negatief geladen compenserend dope-middel, d.w.z. anionogene dope-middelen kan een anion zijn zoals de halogeenionen, andere ionen zoals AsF_4^- en bij voorkeur ionen zoals AsF_6^-, ClO_4^-, PF_6^-, $SO_3CF_3^-$, BF_4^-, NO_3^-, POF_4^-, CH^-, SiF_5^-, $SbCl_6^-$, SbF_6^-, HSO_4^-, organisch anionen zoals $CH_3CO_2^-$, (acetaat), $C_6H_5CO_2^-$ (benzoaat), $CH_3C_6H_4SO_3^-$ (tosylaat) en dergelijke. Mengsels van de lading compenserende dope-middelen kunnen worden toegepast. Deze ionogene dope-middelen geven een geleidbaarheid van het p-type indien verenigd met een geoxideerd of positief geladen polymeer polykation.

Het met dope-middel gemodificeerde electro-actieve polymeer heeft een lading tegengesteld aan het de geleidbaarheid modificerende middel, d.w.z. ionogeen dope-middel. De ladingen op het met dope-middel gemodificeerde electro-actieve polymeer en het ionogene dope-middel zijn zodanig in evenwicht, dat het met dope-middel gemodificeerde electro-actieve polymeer een electrisch neutraal systeem is. De vereniging van het onbehandelde polymeer met electronendonordope-middelen geeft een electro-actief polymeer, dat geleidbaarheid van het n-type vertoont. Meer in het bijzonder geeft reductie van het onbehandelde polymeer en de opname van kationogene, lading compenserende dope-middelen een polymeer, dat geleidbaarheid van het n-type vertoont. De vereniging van het onbehandelde polymeer met electronenacceptordope-middelen geeft een electro-actief polymeer met geleidbaarheid van het p-type. Meer in het bijzonder geeft oxidatie van het polymeer en opname van anionogene, lading compenserende dope-middelen een polymeer met geleidbaarheid van het p-type.

De electro-actieve polymeren van de uitvinding hebben de formule 7, waarin a 0 of 1 is, b 0 of 1 is, c 0 of 1 is, n een geheeld getal tussen 1 en 20.000 is, d een geheel getal tussen 1 en 40.000 is, s 1, 2 of 3 is, R een al of niet gesubstitueerd, geanneleerd, stikstof bevattend heterocyclisch diradicaal ringsysteem is, R' identiek is aan of verschillend van R, X een verbindingseenheid bestaande uit een enkelvoudig atoom of een groep van atomen is, Y een verbindingseenheid, die identiek is aan of verschillend van X en M een atoom of groep van atomen is, dat of die werkt als een lading compenserend iondope-middel, waarvan de electrische lading tegengesteld is aan de lading, die getoond wordt door de zich herhalende eenheden met formule 8.

De zich herhalende eenheden vormen het polyanion of polykation van het electro-actieve polymeer.

De diradicaalgroep R is een gesubstitueerd of niet gesubstitueerd, geanneleerd stikstof bevattend zes-ringsysteem. De diradicalen bevatten één tot zes stikstofatomen verdeeld tussen de geanneleerde zes-ringen, waarbij elke ring niet meer dan drie stikstofatomen opeenvolgend bevat. Geschikte groepen R zijn de diradicalen van moleculen zoals hiervoor vermeld, die één tot zes stikstofatomen bevatten. Twee stikstofatomen bevattende geanneleerde ringsystemen, die de voorkeur verdienen, bestaan uit gesubstitueerde of niet gesubstitueerde diradicalen van chinoxaline.

Meer in het bijzonder zijn R en R' een niet gesubstitueerd of gesubstitueerd chinoline en isochinoline diradicaal of mengsels van diradicalen, die direkt of via de verbindingseenheden X en Y door het vormen van bruggen, met elkaar verbonden zijn. Bij voorkeur worden de bruggen gevormd op de 2,6- en 3,6-plaatsen.

De verbindingseenheden X en Y kunnen gekozen worden uit de groep bestaande uit: -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C- en de eenheden met de formules 9 t/m 17 waarin R^{V}, R^{VI} en R^{VII} H of methyl en mengsels daarvan zijn. Bifenyl, vinyl en acetyleenverbindingsgroepen zijn verbindingseenheden, die de voorkeur verdienen.

De grootte van n bepaalt de fysische eigenschappen van het electro-actieve polymeer. Bij voorkeur is n 10 tot 10.000 wanneer c 0 is. Het meest bij voorkeur is n 50 tot 5000 wanneer c 0 is. Hanteerbare films worden gevormd met een electro-actief polymeer, waarvan n groter is dan 50. Een molecuulgewicht, dat de voorkeur verdient, is 10.000 of hoger.

De vergroting in de geleidbaarheid van het electro-actieve polymeer boven de geleidbaarheid van het polymeer in de onbehandelde toestand wordt bepaald door d. De geleidbaarheid wordt vergroot en ingesteld door d te vergroten. Bijvoorbeeld heeft het onbehandelde polymeer van 2,6-(4-fenylchinoline) een geleidbaarheid van ongeveer 10^{-15} ohm^{-1} cm^{-1}. Opname van ongeveer 20 gew.% van een lading compenserend, ionogeen dope-middel, zoals Na^{+} in het electro-actieve polymeer vergroot de geleidbaarheid tot ongeveer 10^{2} ohm^{-1} cm^{-1}. Electro-actieve polymeren, die de voorkeur verdienen, zijn gedoopte polymeren, die geleidbaarheden hebben groter dan $1x10^{-4}$ ohm^{-1} cm^{-1}. Geleidbaarheden in het traject van halfgeleiders kunnen bereikt worden, wanneer d ongeveer 10 tot ongeveer 1000 is. Grotere concentraties van het lading compenserende, ionogene dope-

middel M vergroot de geleidbaarheid tot het metallieke geleidbaarheidsgebied. Het lading compenserende, kationogene of anionogene dope-middel M wordt gekozen uit de hiervoor vermelde dope-middelen en dergelijke. M blijkft hetzelfde voor alle volgende voorkeurspolymeren.

De groepen R en R' zijn gelijk of verschillend. Wanneer a 1 is, b en c 0 zijn, vallen R' en Y uit en heeft het polymeer de formule 18. Wanneer a, b en c 0 zijn, vallen R', X en Y uit en heeft het polymeer de formule 19.

Een groep R of R', die de voorkeur verdient, wordt gekozen uit de groep bestaande uit de diradicalen van chinoline, gesubstitueerd chinoline, isochinoline en gesubstitueerd isochinoline, Een diradicaal, dat de voorkeur verdient, is een 2,6- gesubstitueerd chinoline met formule 20, waarin R^{II}, R^{III} en R^{IV} substituenten zijn gekozen uit waterstof, hydroxy, carboxy, amino, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen, alkylthio met 1 tot 4 koolstofatomen, een cycloalifatische groep met 5 of 6 koolstofatomen, een alkenylgroep met 2 tot 4 koolstofatomen, een arylgroep met 6 tot 10 koolstofatomen, een arylgroep met 6 tot 10 koolstofatomen gesubstitueerd met 1 tot 3 alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkenylgroepen met 2 tot 4 koolstofatomen, alkynylgroepen met 2 tot 4 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, 1 tot 3 cyaangroepen, 1 tot 3 halogeenatomen, dialkylaminogroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, een alkylthiol met 1 tot 4 koolstofatomen of een stikstof bevattende onverzadigde heterocyclische 5- of 6-ring. De stikstofatomen in de voorafgaande polymeren kunnen gekwaterniseerd zijn door een reacit met kwaterniseringsmiddelen, bijvoorbeeld dimethylsulfaat.

De uitdrukking "alkyl" heeft betrekking op zowel rechte of vertakte alkylgroepen. Geschikte voorbeelden zijn methyl, ethyl, porpyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec.butyl en tert.butyl.

De uitdrukking "alkoxy" heeft betrekking op de R^1O-groep waarin R^1 alkyl is. Geschikte voorbeelden zijn methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec.butoxy en tert.butoxy.

De uitdrukking "alkylthio" heeft betrekking op voorbeelden zoals methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, isobutylthio, tert.butylthio en sec.butylthio.

Geschikte voorbeelden van cycloalifatische groepen zijn cyclopentyl, cyclohexyl, 3-methylcyclopentyl en dergelijke.

De uitdrukking "alkenyl" heeft betrekking op onverzadigde

alkylgroepen met een dubbele binding [bijvoorbeeld $CH_3CH=CH(CH_2)_2$] en omvatten zowel alkenylgroepen met rechte als vertakte keten zoals ethenyl, buteen-3-yl, propenyl en dergelijke.

De uitdrukking "aryl" heeft betrekking op een aromatische koolwaterstofgroep zoals fenyl, naftyl en dergelijke. Geschikte voorbeelden van met alkyl gesubstitueerde arylgroepen zijn 2-tolyl, mesityl, 3-isopropylfenyl en dergelijke. Geschikte voorbeelden van met alkenyl gesubstitueerde arylgroepen zijn 3-stytyl, 4-isopropenylfenyl en dergelijke. Geschikte met alkoxy gesubstitueerde arylgroepen zijn 1-methoxy-2-naftyl, 3-n-butoxyfenyl en dergelijke. Geschikte met een cyaangroep gesubstitueerde arylgroepen zijn 4-cyaanfenyl, 4-cyaan-1-naftyl en dergelijke. Geschikte voorbeelden van met halogeen gesubstitueerd aryl zijn 4-fluorfenyl, 3-chloor-4-broom-1-naftyl en dergelijke. Geschikte voorbeelden van met een dialkylaminogroep gesubstitueerde arylgroepen zijn 3-dimethylaminofenyl, 6-diethylamino-2-naftyl en dergelijke. Geschikte voorbeelden van met alkylthio gesubstitueerde arylgroepen zijn 4-butylthiofenyl, 3-methylthio-2-naftyl en dergelijke. Geschikte voorbeelden van stikstof bevattende heterocyclische 5- of 6-ringen zijn 3-pyrrolyl, 4-pyridyl en dergelijke.

Voorkeurspolymeren van 2,6-gesubstitueerd chinoline komen voor wanneer R^{II} en R^{IV} waterstof zijn. Een voorkeurspolymeer wordt verkregen wanneer R^{II} en R^{IV} waterstof zijn en R^{III} fenyl is, d.w.z. poly-2,6-(4-fenylchinoline). (Zie de verbinding met formule 21).

Een andere voorkeursgroep van polymeren wordt verkregen, wanneer R^{III} fenyl is en R^{II} en R^{IV} gekozen zijn uit de hiervoor vermelde groep substituenten.

Nog een ander voorkeurspolymeer wordt bereid uit 2,6-(4-fenylchinoline)diradicalen, waarin een CH_3^+ deel direkt gebonden is aan het stikstof van het chinolinediradicaal, d.w.z. gekwaterniseerd. (Zie verbinding met formule 22).

Een ander voorkeurspolymeer wordt bereid uit 2,6-(4-(4'-pyridyl)chinoline) en/of het gekwaterniseerde analoog ervan. Wanneer R en R' gelijk zijn en de 2,6-chinoline diradicaaleeheid zijn, is de zich herhalende eenheid van het met het dope-middel gemodificeerde electro-actieve polymeer de verbinding met formule 23, waarin R^{II}, R^{III} en R^{IV} substituenten zijn gekozen uit de hiervoor vermelde groepen en X en Y de verbindingseenheden zijn, die hiervoor zijn vermeld. M is een hiervoor vermeld de geleidbaarheid

modificerend middel.

Een voorkeurspolymeer heeft de formule 24, waarin R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, R^{III} fenyl is, a, b en c 1 zijn, X het 0-diradicaal is en Y een fenyldiradicaal is.

Een ander voorkeurspolymeer heeft de formule 25, waarin R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, R^{III} fenyl is, a en c 1 zijn, b 0 is en X een bifenyldiradicaal is.

Een ander voorkeurspolymeer heeft de formule 26, waarin R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, R^{III}-COOH is, a 0 is, b en c 1 zijn, en Y een bifenyldiradicaal is.

Een ander voorkeurspolymeer heeft de formule 27, waarin R^{II}, R^{III} en R^{IV} waterstof zijn, a 0 is, b en c 1 zijn en X een bifenyldiradicaal is.

Een ander voorkeurspolymeer heeft de formule 28, waarin R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, R^{III} methyl is, a 0 is, b en c 1 zijn en Y de groep met formule 29 is en Z een verbindingseenheid is gekozen uit de verbindingseenheden voor X en Y.

Een ander voorkeurspolymeer heeft de formule 30, waarin R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, R^{III} hydroxy is, a en c 1 zijn, b 0 is en X de groep met formule 31 is.

Een ander voorkeurspolymeer wordt verkregen wanneer R en R' gesubstitueerde chinolinediradicalen zijn, waarin R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, a 1 is, b 1 is, c 1 is, X $-CR^{VII}=CR^{VII}-$ is en Y $-CR^{VII}=CH-$ is. Het polymeer heeft de formule 32.

Nog een ander voorkeurspolymeer is wanneer R^{III} fenyl is en R^{VII} waterstof is.

Wanneer R of R' een gesubstitueerd isochinolinediradicaal is, heeft een voorkeursdiradicaal de formule 33, waarin R^{VIII}, R^{IX} en R^{X} gekozen zijn uit dezelfde substituentgroepen als R^{II}, R^{III} en R^{IV}. Polymeren, die soortgelijk aan de hiervoor vermelde voorkeurschinolinepolymeren verdienen eveneens de voorkeur voor isochinoline.

Een electro-actief poly(fenylchinoxaline) polymeer, dat de voorkeur verdient, heeft de formule 34, waarin R en R' fenylchinoxaline zijn, a 0 is, b en c 1 zijn en Y de groep met formule 35 is.

Polymeerbereiding.

Het uitgangsmateriaal voor de bereiding van de electroactieve polymeren van de onderhavige uitvinding zijn polymeren en copolymeren, die zich herhalende eenheden van een geanneleerd, stik-

stof bevattend, onverzadigd heterocyclisch ringsysteem bevatten. Bij voorkeur zijn de zich herhalende eenheden chinoline of isochinoline of gesubstitueerd chinoline of isochinoline. Deze polymeren en copolymeren zijn bekende produkten die op verschillende wijzen bereid worden. Bijvoorbeeld kunnen chinoline, isochinoline of gesubstitueerde derivaten daarvan tot polymeren worden omgezet door behandeling met zinkchloride of door behandeling met $FeCl_3$ en een alkyljodide Rabinovich c.s., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1971, 199(4), 835-7 en Smirnov c.s., Vysokomol Soedin Ser B 1971, 13(6), 395-6. De werkwijze is eveneens geschikt om de andere hiervoor vermelde diradicalen te polymeriseren.

Andere polymeren worden bereid langs een syntheseweg, die de reactie inhoudt van de dichloor- of dibroomderivaten van geanneleerde, stikstofbevattende, onverzadigde heterocyclische eenheden met magnesium in ether gevolgd door het in aanraking brengen met een nikkelzout. De dihalogeenderivaten met halogeenatomen in in hoofdzaak alle mogelijke combinaties zijn bekend. Deze weg verschaft een werkwijze voor de bereiding van polychinolinen of polyisochinolinen met bruggen door middel van elke twee van de zeven mogelijke aanrakingspunten.

De dihalogeenverbindingen zijn eveneens geschikt voor de vorming van copolymeren met andere onderling verbindende groepen. Bijvoorbeeld geven reacties met natriumsulfide een zwavelatoom tussen elke stikstof bevattende heterocyclische ring. Reactie met dihydroxyverbindingen of dinatriumzouten van dihydroxyverbindingen geven copolymeren van het ethertype.

Een andere werkwijze voor de bereiding van het polymere uitgangsmateriaal is volgens een synthese, die de eindreactie inhoudt van een geschikt diketon met een geschikt aminodiacylbenzeen bij aanwezigheid van een basische of een zure katalysator zoals besproken in Korshok c.s., Vysokomol, Soedin., Ser B9(3), 171-2(1967); Shopov, I, Vysokomol,Soedin., Ser B 1969, 11(4) 248; Garapon, J c.s., Macromolecules 1977, 10(3) 627-32; Stille, J.K. c.s., Polym. Prepr., Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem 1976, 17(1), 41-45; Stille, J.K. Pure Appl. Chem. 1978, 50(4), 273-280; Baker, G.L. c.s., Macromolecules 1979, 12(3), 369-73 en Beever, W. H. c.s., Macromolecules 1979, 12 (6), 1033-8.

Nog een andere werkwijze voor de bereiding van polychinolinen, die bruibaar zijn als uitgangsmaterialen voor de verbindingen van de onderhavige uitvinding is door de condensatie poly-

polymerisatie van geschikte di(aminofenyl)verbindingen met geschikte di(alpha,gamma-diketo)verbindingen, zie V. Korshak c.s., Vysokomol Soedin, Ser B9(3), 171, (1967). De verkregen polymeren hebben stucturen met formule 36, waarin Z^1 O of CH_2CH_2 is.

De di(aminofenyl)verbindingen kunnen verschillende substituenten bevatten, maar dienen een niet gesubstitueerde plaats ortho ten opzichte van de aminogroep te bezitten. Tot gebruikelijke verbindingen behoren 4,4'-diaminofenyl, 3,3'-diaminofenyl, 2,4-diaminobifenyl, 2,2'3,3'-tetramethyl-4,4'-diaminobifenyl, di(4-aminofenyl) methaan, di(4-aminofenyl) ether, 1,2-di(4-aminofenyl) ethaan, 1,2-di(4-aminofenyl) etheen en dergelijke.

De di(alpha,gamma-diketo)verbindingen omvatten die verbindingen, waarin de diketonen op de alpha-plaats verenigd zijn door verschillende verbindende groepen. Deze verbindingen hebben de structuur met formule 37, waarin Z een verbindende groep is. Tot gebruikelijke verbindende groepen behoren de X en Y verbindende groepen met 2 of meer atomen, zie Frans octrooischrift 1.468.677 en J. Polym. Sci. deel C, nr 16 deel 8, 4653 (1968).

De voorkeursmethode voor de bereiding van het polychinoline polymere uitgangsmateriaal is volgens de methoden uiteengezet door W. H. Beever c.s., Journal of Polymer Science: Polymer Symposium 65, (1978) 41-53; S. O. Norris c.s., Macromolecules, 9, No. 3, (1976) 496-505, J. Pharm. Sci. 57 (1968) 784 en J. Heterocycle Chem. 11 (1974) 107.

Bereiding van hanteerbare polymeren.

Na de polymerisatie worden voortbrengsels zoals vezels, stroken of vrijstaande films uit oplossing gegoten. De oplossing wordt gevormd door het gewenste polymeer in een oplosmiddel op te lossen, dat bestaat uit zwavelzuur, mierezuur of een mengsel van P_2O_5 en m-kresol. De oplossingstemperatuur is van ongeveer 25°C tot ongeveer 200°C en bij voorkeur bij ongeveer 140°C en het meest bij voorkeur 100°C. De polymeren worden tot vaste vormen gecoaguleerd zoals vezels, stroken of vrijstaande films in een basisch coagulatiebad. Voor vrijstaande films worden de polymeren bereid uit oplossing, die ongeveer 2 tot 25% polymeer opgelost in het oplosmiddel bevatten. Bij concentraties, die groter zijn dan 10% nemen de gegoten films een anisotrope morfologie aan. De anisotrope eigenschap vergroot de geleidbaarheid in de anisotrope richting. Een amine, bijvoorbeeld triethylamine, opgelost in een protonisch oplosmiddel zoals H_2O en bij voorkeur ethanol is in het

coagulatiebad aanwezig. Het bad wordt op een lagere temperatuur gehandhaafd dan de oplossingstemperatuur van het polymeer in het oplosmiddel. Gewoonlijk wordt kamertemperatuur gekozen als de bedrijfstemperatuur van het coagulatiebad. De vervaardigde voortbrengsels worden gedroogd. Verhoogde temperaturen, gewoonlijk 60°C en verlaagde druk versnelden het droogproces. Het drogen wordt voortgezet tot er geen verder gewichtsverlies wordt waargenomen.

Modificatie van de geleidbaarheid van het polymeer.

Na vervaardiging van de gewenste voortbrengsels uit de polygeanneleerde heterocyclische chinolinepolymeren door middel van de hiervoor beschreven werkwijze worden de voortbrengsels electro-actief gemaakt volgens bijvoorbeeld chemische of electrochemische methoden. De voortbrengsels kunnen electro-actief worden gemaakt in een atmosfeer, die inert is met betrekking tot het polymeer en het dope-middel, door deze met geschikte de geleidbaarheid modificerende middelen, d.w.z. dope-middelen in aanraking te brengen. Een inerte atmosfeer wordt gedefinieerd als een atmosfeer, die niet met het polymeer, het dope-middel of het electroactieve polymeer reageert. Bijvoorbeeld kan de atmosfeer argon, helium, stikstof en dergelijke zijn. Het dopen kan eveneens worden uitgevoerd in een inert vloeibaarmilieu, zoals tetrahydrofuran, acetonitril en dergelijke. De dope-middelen kunnen oxiderende of electronen accepterende moleculen of reducerende en electronen afgevende moleculen zijn. Beide typen dope-middelen kunnen in de vorm zijn van gassen of dampen, zuivere vloeistoffen of vloeibare oplossingen. Bij voorkeur worden zuurstof en vocht uitgesloten gedurende en na het dopingsproces, omdat de geleidende polymeren tot afbraak geneigd zijn, d.w.z. geleidbaarheid verliezen, bij blootstelling daaraan.

Bijvoorbeeld kan het polymeer in aanraking zijn met alkalimetaalnaftaliden of alkalimetaalantraceniden, zoals natriumnaftalide, kaliumnaftalide of natriumantracenide in een tetrahydrofuranoplossing . De concentratie van het de geleidbaarheid modificerende middel kan van ongeveer 0,001 tot ongeveer 1 molair en bij voorkeur van ongeveer 0,01 tot ongeveer 0,5 molair in het THF of een ander geschikt oplosmiddel zijn. Andere dopingsmethoden worden in het Amerikaanse octrooischrift 4.204.216 geleerd.

Het is op dit moment onduidelijk hoe precies de electronendonor- of acceptordope-middelen in het polymeer worden opgenomen. Echter kan de opname van de dope-middelen in het polymeer worden

waargenomen door een kleurverandering in het polymeer alsmede een vergrote geleidbaarheid. Bijvoorbeeld verandert een onbehandelde polymeerfilm met een gele of oranje kleur tot een blauwe of zwarte kleur met een metaalglans na doping en de gemeten geleidbaarheid neemt met vele orden van grootte toe.

Ook kunnen de polychinolinepolymeren geoxideerd of gereduceerd worden tot hun geleidende vormen onder toepassing van electrochemische technieken. Bij deze werkwijze, hier aangeduid als electrochemische doping, wordt het polymeer in een geschikte electrolytoplossing ondergedompeld en als één electrode van een electrochemische cel gebruikt. Na passage van een electrische stroom door een dergelijke cel wordt het polymeer gereduceerd (of geoxideerd afhankelijk van de richting van de stroom) en worden lading compenserende kationen (of anionen) uit het ondersteunende electrolyt in het polymeer opgenomen. Deze doping verloopt eveneens met de karakteristieke kleurverandering zoals hiervoor beschreven. Derhalve kan het polymeer electrochemisch gedoopt worden met welk geschikt geladen ion ook in de electrolytoplossing aanwezig is. Electrolytoplossingen bevatten een zout opgelost in een oplosmiddel. Geschikte oplosmiddelen zijn acetonitril, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, propyleencarbonaat, dimethylformamide, dimethylsulfoxide en dergelijke. Geschikte kationen zijn Li^+, Na^+, K^+, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ en $(C_4H_9)_4N^+$. Geschikte anionen zijn Cl^-, Br^-, ClO_4^-, BF_4^- en PF_6^-. De mate van doping kan gemakkelijk geregeld worden door de hoeveelheid electrisch in het polymeer geïnjecteerde lading te regelen, hetzij door regeling van de grootte van de gebruikte stroom (galvanostatische lading) of door regeling van de potentiaal van de polymeerelectrode met betrekking tot een referentie electrode (potentiostatische lading).

Het hiervoor beschreven electrochemische dopingsproces is volledig omkeerbaar. Het polymeer kan "ontdoopt" worden en teruggebracht worden tot zijn oorspronkelijke, neutrale, niet geleidende toestand eenvoudig door een stroom aan te brengen die in teken tegengesteld is aan die gebruikt voor het dopingsproces. Na volledige ontdoping keert de kleur van het polymeer van zwart terug tot de oorspronkelijke kleur. Derhalve kan bijvoorbeeld een gereduceerd, geleidend polychinolinepolymeer volledig geheroxideerd worden tot de neutrale, niet geleidende vorm ervan en de lading compenserende kationen, die tijdens het electrochemische reductie-

proces zijn opgenomen, worden uit de voortbrengsels tijdens de electrochemische heroxidatie uitgedreven.

Voorbeelden.

Voorbeeld Ia.

Bereiding van 2-methyl-2-(4-nitrofenyl)-1,3-dioxolan.

p-Nitroacetofenon (1,65 g, 10 mmol), ethyleenglycol (5 ml, 89 mmol), triethylorthoformiaat (1,96 g, 20 mmol) en p-tolueensulfonzuur (0,086 g, 0,5 mmol) werden in 4ml dichloormethaan samengebracht. De oplossing werd 6 uren met een oliebad (50-70°C) verwarmd, op kamertemperatuur gekoeld en in een overmaat 10%'s natriumhydroxideoplossing gegoten. De fasen werden gescheiden en de water bevattende fase werd tweemaal met dichloormethaan geëxtraheerd. De samengevoegde organische fasen werden driemaal met water gewassen en met watervrij natriumsulfaat gedroogd. Verdamping van het oplosmiddel liet een lichtgeel produkt achter (1,78 g) met een smeltpunt van 69-71°C (volgens de literatuur 73-75°C, zie J. Pharm. Sci. 57, (1968) 784).

Voorbeeld Ib, Bereiding van 5-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2yl)-3-fenyl-2,1-benzisoxazool.

Fenylacetonitril (0,84 g, 7,2 mmol) en 2-methyl-2-(4-nitrofenyl)-1,3-dioxolan (smpt. 69-71°C) (1,50 g, 7,2 mmol) werden aan een oplossing van natriumhydroxide (1,44 g, 36 mmol) in 18 ml methanol van kamertemperatuur toegevoegd. Een zwakke exotherm werd waargenomen en de roerbehandeling werd 16 uren voortgezet. Het mengsel werd gefiltreerd en de verzamelde vaste stof werd enkele malen met water en eenmaal met koude methanol gewassen, waarbij een geelpoeder werd verkregen (1,60 g) met een smpt. van 137°C (smpt. volgens de literatuur 137-138°C, zie J. Heterocyclic Chem. 11, (1974) 107).

Voorbeeld Ic.

Bereiding van 2-Amino-5-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)benzofenon.

5-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2yl)-3-fenyl-2,1-benzisoxazool (1,50 g, 5,3 mmol), triethylamine (0,3 ml) en 5% palladium op kool (0,15 g) werden in 13 ml droge tetrahydrofuran bijeengebracht. De apparatuur werd met stikstof en daarna met waterstof doorgespoeld . Een statische waterstofatmosfeer werd gehandhaafd (98,7 kPa) en de voortgang van de reactie werd met gaschromatografie gevolgd. Het uitgangsmateriaal en produkt hadden retentietijden van resp. 11,15 en 11,33 min. Wanneer de omzetting voltooid was werd het

mengsel door een celitekussen gefiltreerd voor het verkrijgen van een doorzichte gele oplossing. Verdamping van de oplossing gaf een gele vastestof (1,35 g) met een smpt. van 108-111°C.

Voorbeeld Id.

Bereiding van 5-Acetyl-2-aminobenzofenon.

2-Amino-5-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl) benzofenon (1,0 g, 3,54 mmol) werd in 30 ml absolute ethanol opgelost. Hieraan werden 14 ml 1 molair perchloorzuur toegevoegd. Het verkregen mengsel werd 18 uren bij kamertemperatuur geroerd. Het mengsel werd met een 3N natriumhydroxideoplossing alkalisch gemaakt en daarna met enkele porties dichloormethaan geëxtraheerd. De samengevoegde dichloormethaanextracten werden met water gewassen, met watervrij natriumsulfaat gedroogd en ingedamt, waarbij een geelprodukt (0,79 g) met een smpt. van 158-161°C werd verkregen. Een deel van het produkt werd herkristalliseerd uit een mengsel van dichloormethaan en hexaan, waarbij een produkt verkregen werd met een smpt. van 158-162°C.

Voorbeeld Ie.

Bereiding van poly 2,6-(4-fenylchinoline).

Een oplossing werd bereid uit fosfospentoxide (1,07 g, 7,5 mmol) en pas gedestilleerde m-kresol (2,5 ml) door onder stikstof 2,5 uren op 140°C te verhitten. De oplossing werd op kamertemperatuur gekoeld en 0,30 g (1,26 mmol) 5-acetyl-2-aminobenzofenon en 1,3 ml m-kresol werden toegevoegd. De oplossing werd op 120°C verhit en 48 uren daarop gehouden. De warme oplossing werd onder roeren in een mengsel van 60 ml 95%'s ethanol en 6 ml triethylamine gegoten, waarbij een vezelachtige gele vastestof werd verkregen, die tweemaal met ethanol in een Waringmenger werd gewassen. Vervolgens werd 19 uren met ethanol in een Soxletapparaat geëxtraheerd en werd gedroogd, waarbij een oranjeprodukt werd verkregen (0,26 g, 1,28 mmol).

Voorbeeld II.

Bereiding van films van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

Een oplossing werd bereid uit fosforpentoxide (0,8 g, 5,6 mmol) en gedestilleerde m-kresol (2,5 ml) door onder argon op 110-120°C te verhitten. De oplossing werd op kamertemperatuur gekoeld en 0,051 g (0,25 mmol) poly-2,6-(4-fenylchinoline) werd toegevoegd. Het mengsel werd op 140°C verhit voor het verkrijgen van een viskeuze, diep rode oplossing. Vrijstaande films werden

bereid door enkele druppels van deze oplossing op een verhitte glasplaat te verspreiden en in een bad van 10% triethylamine en 90% ethanol af te schrikken. De doorzichtige gelefilms werden tussen lagen filtreerpapier geperst en in een vacuümoven gedroogd.

Voorbeeld III.

Doping van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

De transparante gelefilm bereid in voorbeeld II werd in een beker, in een droge bus met een droge argonatmosfeer geplaatst. Na 30 min. werd een dimethoxyethaanoplossing van natriumnaftalide in de beker gegoten. De film reageerde onmiddellijk, veranderde tot een donkere kleur; groenblauw in doorvallend licht en paarsgroen met een metaalglans in gereflecteerd licht. Na blootstelling aan lucht verdwijnt de donkere kleur onmiddellijk en het polymeer herneemt zijn oorspronkelijke uiterlijk.

Voorbeeld IV.

Geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

De methode van voorbeeld III werd gevolgd, behalve dat de film eerst met tetrahydrofuran (THF) werd bevochtigd en daarna met 0,1 m natriumnaftalide opgelost in THF werd behandeld. Na toevoeging van het natriumnaftalide werd de polymerefilm donker blauw met een metaalachtige glans. Het oppervlak van de film werd met THF gespoeld. De geleidbaarheid van de gedoopte film ($2{,}54 \times 10^{-3}$ cm dik) werd gemeten onder toepassing van een 4-punts onderzoekapparaat van de Signature Co. De 4 punten van het apparaat vormen een enkele lijn. Een gelijkstroomspanning (VE) word over de buitenste twee punten aangebracht en de spanning (VI) van de stroom wordt over de binnenste twee punten gemeten. Uit deze waarden wordt een geleidbaarheid als volgt berekend:

VE = 0,1 volt VI = 0,06 volt (gemeten)

$R = 1074\ (VE/VI) = 192{,}5\ ohm/m^2$

$rho = Rxt = 1790 \times 2{,}54 \times 10^{-3} = 4{,}55$ ohm centimeter

$sigma = 1/rho = 0{,}22\ ohm^{-1}\ centimeter^{-1}$

waarin:

VE = aangelegde spanning

t = filmdikte

VI = gemeten spanning

R = weerstand van het oppervlak

rho = soortelijke weerstand van het voortbrengsel

sigma = geleidbaarheid

1074 = instrument en eenheidsomrekeningsfactor.

8202016

Het gewassen, evenwel niet gedoopte polymeer, was niet geleidend, maar was feitelijk een isolator met een geleidbaarheid van 10^{-15} ohm^{-1} centimeter^{-1} zoals gemeten in dezelfde apparatuur (zie J. Polym. Sci. Poly. Symp., 65, (1978) 41). Deze zelfde waarde (10^{-15}) werd gemeten bij de gedoopte film na geelkleuring na blootstelling aan lucht.

De infraroodspectra van de oorspronkelijke niet gedoopte film en aan de lucht blootgestelde gedoopte film waren dezelfde. Het infrarood van de donkere, met natriumnaftalide gedoopte film was opaak zonder absorberend vermogen tussen 4000 en 600 cm^{-1}, hetgeen op een metaalgedrag wees. Dit experiment laat zien, dat de gedoopte polychinolinefilms verrassend goede electrische geleiders zijn.

Voorbeeld V.

Geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

Films werden eveneens gedoopt zoals in voorbeeld IV, maar met kaliumnaftalide en nadat deze films gedurende 6 dagen in een droge vacuümbus bij een druk lager dan 1,3 x 10^{-6} kPa waren gehouden werd de volgende geleidbaarheidswaarde verkregen:

VE = 36 mv VI = 55 mv t = 2,54 x 10^{-3} cm

rho = 1,78 ohm cm. sigma = 0,56 ohm^{-1} cm^{-1}.

Waarden van deze orde van grootte laten zien dat het gedoopte polymeer electro-actief is, doordat het een geleider van electriciteit is.

Voorbeeld VIa.

Bereiding van bis-4-nitrofenylether.

1-Fluor-4-nitrobenzeen (20,0 g, 0,142 mol), 4-nitrofenol (19,7 g, 0,142 mol) en kaliumfluoride (28,3 g, 0,486 mol) werden in 75 ml dimethylsulfoxide verenigd en 30 min onder terugvloeikoeling verhit. Het mengsel werd gekoeld en 1 nacht op kamertemperatuur gehouden.

Het neerslag werd verzameld en met water gewassen. Het neerslag werd in warme tolueen opgelost, van de waterlaag gescheiden en met magnesiumsulfaat gedroogd. Concentratie en koeling gaf 28,8 g produkt (smpt. 144-146°C) in twee opbrengsten.

Voorbeeld VIb.

Bereiding van 5,5'-Oxybis-(3-fenyl-2,1-benzisoxazool).

Fenylacetonitril (17,72 g, 0,151 mol) en bis-4-nitrofenylether (19,52 g, 0,075 mol) werden aan een oplossing van natriumhydroxide (30,01 g, 0,75 mol) in 150 ml methanol van kamertempera-

tuur toegevoegd en 9 uren onder terugvloeikoeling verhit. Het reactiemengsel werd op kamertemperatuur gekoeld en met 50 ml 50%'s methanol in water verdund en vervolgens in een ijsbad gekoeld. Het neerslag werd verzameld en met koude methanol gewassen. Deze vastestof werd in warme tolueen opgelost, met magnesiumsulfaat gedroogd, geconcentreerd en gekoeld, waarbij 7,55 g werd verkregen. Herkristallisatie uit warme tolueen gaf 5,19 g produkt met een smpt. 108-109°C. Een tweede, niet geïdentificeerd materiaal met een smpt. 158-165°C werd eveneens geïsoleerd.

Voorbeeld VIc.

Bereiding van 4,4'-Diamino-3,3'-dibenzoyldifenylether.

5,5'-Oxybis-(3-fenyl-2,1-benzisoxazool) (4,92 g, 12,0 mmol) en triethylamine (1,35 ml) werden in 50 ml tetrahydrofuran onder een stikstofatmosfeer verenigd. Palladium op kool (5%, 0,41 g) werd toegevoegd en vervolgens werd waterstof langzaam gedurende 15 uren door het systeem geleid. Het mengsel werd door celite gefiltreerd en ingedampt tot een gele olie, die uit een mengsel van tolueen en hexaan in de verhouding 10:1 werd gekristalliseerd, waarbij 4,33 g (87%) van het gewenste produkt werden verkregen. Dit produkt werd verder gezuiverd door herkristallisatie uit methanol, waarbij 2,43 g met een smpt. 154-155°C werden verkregen.

Voorbeeld VId.

Bereiding van een chinolinecopolymeer uit 4,4'-diamino-3,3'-dibenzoyldifenylether en p-diacetylbenzeen.

Een oplossing werd bereid uit fosforpentoxide (5,6 g, 39,4 mmol) en pas gedestilleerde m-kresol (20 ml) door op 140°C te verhitten. Een deel van deze oplossing (7,6 ml) werd gebruikt om 4,4'-diamino-3,3'-dibenzoyldifenylether (0,5005 g, 1,225 mmol) en p-diacetylbenzeen (0,1987 g, 1,225 mmol) op te lossen. De oplossing werd 48 uren op 110-120°C gehouden. Het mengsel werd gekoeld en in een mengsel van 10 ml triethylamine en 100 ml 95%'s ethanol gegoten, waarbij een wit vezelachtigprodukt verkregen werd. Het produkt werd in 15 ml chloroform opgelost en met ethanol neergeslagen. Dit werd herhaald tot een uiteindelijke opbrengst van 0,10 g wit vezelachtig polymeer. Een polymeer werd bereid door 25,7 mg in 0,52 g van de hiervoor vermelde fosforpentoxide-m-kresol-oplossing bij 60°C op te lossen, enkele druppels op een warme glazenplaat te brengen en met een warm blad uit te spreiden. Na afschrikken in een bad van 90% ethanol en 10% triethylamine werd een vrijstaande film verkregen. Dit polymeer heeft de structuur met

formule 38.

Voorbeeld VII.

Doping en geleidbaarheidsmeting van het polymeer van voorbeeld VI.

Films van het polymeer van voorbeeld VId werden twee weken in een droge bus gehouden bij minder dan 10 dpm water en zuurstof. Daarna werden de films met natriumnaftalide zoals in voorbeeld III beschreven gedoopt. Na de doping kleurden de films diep metaalachtig blauw. Geleidbaarheidsmetingen gaven:

VE = 4,5 mV rho = 40,92 ohm cm.

VI = 0,3 mV sigma = 0,024 ohm^{-1} cm^{-1}

R = 1732 ohm/m^2.

Voorbeeld VIIIa.

Bereiding van 5-broom-3-fenyl-2,1-benzisoxazool.

Fenylacetonitril (8,1 g, 69 mmol) werd toegevoegd aan een oplossing van kaliumhydroxide (85%) (74 g, 1,1 mol) in 150 ml methanol bij kamertemperatuur. Hieraan werden 12,7 g (63 mmol) 4-broom-1-nitrobenzeen gesuspendeerd in 130 ml methanol toegevoegd. Een exoterm werd waargenomen en de reactie werd 5 uren op 50°C gehouden. Na koeling op kamertemperatuur werden 400 ml water toegevoegd. Het neerslag werd verzameld en met water gewassen. Het onzuivere produkt (13,15 g) werd uit 200 ml warme methanol gekristalliseerd, waarbij gele naalden verkregen werden (9,52 g, smpt. 113-116°C).

Voorbeeld VIIIb.

Bereiding van 2-amino-5-broombenzofenon.

5-Broom-3-fenyl-2,1-benzisoxazool (7,5 g, 28,6 mmol), water (14,6 ml) en zinkstof (9,3 g, 143 mmol) werden samengebracht, 8,6 ml (143 mmol) azijnzuur werden toegevoegd en het mengsel werd gemengd en 90 min op 80°C verwarmd. Na koeling op kamertemperatuur werden zowel het vloeibare als het vaste deel van de reactie met dichloormethaan geëxtraheerd. De gecombineerde dichloormethaanoplossingen werden éénmaal met een natriumhydroxideoplossing van 10% en enkele malen met water gewassen. Drogen (natriumsulfaat) en verdamping gaf het gewenste produkt (7,42 g) met een smpt. van 92-102°C.

Voorbeeld VIIIc.

Bereiding van 4,4'-diamino-3,3'-dibenzoylbifenyl.

4-Broom-2-aminobenzofenon (0,55 g, 2,0 mmol) werd in droge en van zuurstof bevrijde dimethylformamide (10 ml) in een bus met

inerte atmosfeer opgelost. Hieraan werd in gedeelten 0,55 g (2,0 mmol) bis(1,5-cyclooctadieen)nikkel (0) toegevoegd. De reactie werd overgebracht vanuit de bus met inerte atmosfeer naar een vacuüm-argonverdeelstuk onder toepassing van standaard Schlenk-golftechnieken. De reactie werd 4 uren op 50-55°C verwarmd en 1 nacht op kamertemperatuur gehouden. Het mengsel werd in 200 ml water gegoten, dat met natriumhydroxide zwak alkalisch was gemaakt. Het water werd enkele malen met ethylacetaat geëxtraheerd, en gaf na drogen met natriumsulfaat en verdamping een donker bruine vloeistof (0,48 g). Herkristallisatie uit hexaan gaf 100 mg van een geelbruine vastestof met een smpt. van 180-185°C.

Voorbeeld VIIId.

Bereiding van een polymeer uit 4,4'-diamino-3,3'-dibenzoylbifenyl en 4.4'-diacetylbifenyl.

4,4'-Diamino-3,3-dibenzoylbifenyl (80,0 mg, 0,204 mmol) en 4,4'-diacetylbifenyl (48,6 mg, 0,204 mmol) werden bijeengebracht in een oplossing bereid uit fosforpentoxide (0,348 g, 2,45 mmol) en pas gedestilleerde m-kresol (1,2 ml) en gedurende 46 uren op 120-130°C verhit. Het warme reactiemengsel werd onder roeren in een mengsel van 6 ml triethylamine en 60 ml 95%'s ethanol gegoten. Het vezelachtig rode precipitaat werd in het alkalische bad geroerd tot de kleur ervan tot geel veranderde. Het precipitaat werd met water gewassen en bij 80°C gedroogd, waarbij 120 mg van een geelpoeder met een smpt. $>$ 320°C werden verkregen. Films van dit materiaal werden bereid door 50 mg bij 120°C in 0,75 ml m-kresol, dat 0,2 g fosforpentoxide bevatte, op te lossen. Enkele druppels van deze oplossing werden op een glasplaat uitgespreid en afgeschrikt in een bad van 10% triethylamine en 90% ethanol, waarbij een vrijstaande gele film werd verkregen. Dit copolymeer heeft de structuur met formule 39.

Daarna werd het polymeer volgens de in voorbeeld III uiteengezette methode geleidend gemaakt. De geleidbaarheid werd gemeten volgens de in voorbeeld IV uiteengezette methoden. De geleidbaarheid van het gedoopte polymeer was 0,024 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld IX.

Bereiding van poly-2,6-(4-(4'-chloorfenyl)chinoline).

Dit polymeer werd in hoofdzaak volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld I beschreven bereid, behalve dat 4-chloorfenylacetonitril in plaats van fenylacetonitril gebruikt werd. Analyse van het polymeer gaf de volgende resultaten. Berekend voor

($C_{15}H_8NCl$): C 75,80%, H 3,39%, N 5,89%, Cl 14,92%. Gevonden: C 76,81%, H 3,64%, N 5,86%, de rest was chloor. Het polymeer heeft de structuur met formule 40. Daarna werd het polymeer geleidend gemaakt volgens de in voorbeeld III uiteengezette methode. De geleidbaarheid werd gemeten volgens de in voorbeeld IV uiteengezette methoden. De geleidbaarheid van het gedoopte polymeer was 0,02 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld X.

Electrochemische doping van chinolinepolymeren.

Een platinadraad van 12,5 cm werd met een dunne film van het polymeer van voorbeeld I bekleed, door de draad in een 5%'s oplossing van het polymeer in een mengsel van m-kresol en P_2O_5 te dompelen. De met film beklede draad werd geneutraliseerd door dompeling in een 10% triethylamine - 90% ethanoloplossing en werd in een vacuümoven bij 60°C gedroogd.

De met polymeer beklede draad werd verbonden aan een E.G. en G. Princeton Applied Research apparaat bestaande uit een Universal programmeringsinrichting en een potentiostaat/galvanostaat met registratieinrichting, Het met polymeer beklede einde van de draad werd vervolgens in een 0,1 molaire oplossing van lithiumtetrafluorboraat in acetonotril gedompeld. Een potentiaal, variërend van 0 tot 3,0 volt ten opzichte van SCE werd op de platinadraad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak 0 tot de potentiaal ongeveer -1,5 volt bereikte en bij dat punt nam de kathodestroom snel toe en had een piek bij -2,25 volt. Na omkering van de potentiaalpijl werd een anodestroom waargenomen, die een piek had bij -1,5 volt. Wanneer de aanvankelijke potentiaal van -1,5 volt werd aangebracht, veranderde het polymeer, dat op de draad was gehecht van een zwak gelekleur tot een donkere metaalkleur, welke kleur verdween na verhoging van de spanning op meer dan -1,5 volt.

Dit gedrag wijst op een initiele weerstand ten opzichte van de passage van stroom gevolgd door een snelle opname van electronen resulterend in een geladen electro-actief polymeer, dat de lithiumionen bevat als het ladingscompenserendedope-middel. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een potentiaal van ongeveer -2 volt bij aanwezigheid van een electrolytoplossing, die instaat is een lading compenserend-dope-middel te verschaffen.

8202016

Voorbeeld XI.

Electrochemische doping van chinolinepolymeren.

Hetzelfde experiment als in voorbeeld X werd uitgevoerd, behalve dat het lithiumtetrafluorboraat werd vervangen door tetrabutylammoniumbromide. In hoofdzaak dezelfde resultaten als in voorbeeld X werden verkregen. In dit geval werd de met polymeer beklede draad afwisselend geladen en ontladen zonder enig verlies in activiteit. De metaalkleur kwam en ging naar mate het polymeer werd geladen en ontladen.

Dit experiment geeft aan, dat het geladen electro-actieve polymeer gebruikt kan worden als een electronenbron. Een geschikte toepassing is als de anode van een batterij. Het experiment laat eveneens zien, dat het electro-actieve polymeer in staat is in zijn structuur organische lading compenserende ionogene dopemiddelen op te nemen.

Voorbeeld XII.

Electrochemische doping van een poly(fenyl-chinoxaline).

Een platinadraad van 12,5 cm werd bekleed met een dunne film van een polymeer van de structuur met formule 34 door de draad te dompelen in een 5%'s oplossing van het polymeer in een mengsel van m-kresol en P_2O_5. Het onbehandelde polymeer werd gekocht door middel van Aldrich Chemical Co. en is een produkt van Scientific Polymer Product, Inc., 6265 Dean Parkway, Ontario, New York Catalogue ## 330 lot 101. Het polymeer is 100% vastestof in m-kresol. De met film beklede draad werd geneutraliseerd door dompeling in een 10% triethylamine-90% ethanol oplossing en werd in een vacuümoven bij 60°C gedroogd.

De met polymeer beklede draad werd verbonden aan een E.G. en G. Princeton Applied Research apparaat bestaande uit een Universal programmeringsinrichting en een potentiostaat/galvanostaat met een registratieinrichting. Het met polymeer beklede einde van de draad werd vervolgens gedompeld in een 0,1 molaire oplossing van een lithiumtetrafluorboraat in acetonitril. Een potentiaal, variërend van 0 tot -3,0 volt ten opzichte van SCE werd op de platinadraad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak nul tot de potentiaal ongeveer -1,5 volt bereikte. Bij dit punt nam de kathodestroom snel toe en had een piek bij -2,0 volt. Na omkering van de potentiaalpijl werd een anodestroom waargenomen met een piek bij -1,25 volt. Wanneer de oorspronkelijke potentiaal van -1,5 volt werd aangebracht, veranderde het polymeer, dat op de

draad hechte van een lichtgeel tot een donkere metaalkleur, welke kleur verdween na verhoging van de spanning op meer dan -1,5 volt.

Dit gedrag wijst op een initiële weerstand ten opzichte van de passage van stroom gevolgd door een snelle opname van electronen resulterende in een geladen polymeer, dat lithiumionen bevat als het lading compenserendedope-middel. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een potentiaal van ongeveer -2 volt bij aanwezigheid van een electrolyt, dat in staat is ladingcompenserende ionogenedope-middelen te verschaffen.

Voorbeeld XIIIa.

Bereiding van 4-acetyl-2-(4'-methoxy)benzoylanilinemonomeer.

38,2 g NaOH werden in een 200 ml methanol in een 3-halskolf van 1 liter voorzien van een mechanische roerder, terugvloeikoeler, stikstofinlaat en verwarmingsmantel, opgelost. 28,14 g (0,19 mol) p-methoxyfenylacetonitril werden toegevoegd, gevolgd door 40 g (0,191 mol) p-nitro-acetofenonethyleenglycolketol. De reactie werd mechanisch 22 uren bij verhitting onder terugvloeikoeling geroerd.

Het produkt werd afgefiltreerd, met water gewassen en uit methanol herkristalliseerd. Het produkt bezit de formule 41.

Analyse berekend voor $C_{18}H_{17}O_4N$

	Ber.	Gev.
% C	69,44	68,16%
H	5,50	5,41
N	4,50	4,26.

Voorbeeld XIIIb.

Hydrogenering van het produkt van voorbeeld XIIIa.

17,12 g (0,055 mol) van het produkt van voorbeeld XIIIa werden in 150 ml tetrahydrofuran en 4 ml triethylamine in een 3-halskolf van 500 ml, voorzien van een gasinlaatbuis, terugvloeikoeler, thermometer en magnetische roerder opgelost. 1,2 g 5% Pd/koolstofkatalysator werden toegevoegd.

De kolf werd met stikstof gespoeld en vervolgens aangesloten aan een langzame stroom waterstof.

De reactie werd magnetisch 9 uren bij kamertemperatuur geroerd.

Dunne laag chromatografie wees op volledige reactie. De reactie werd met stikstof gespoeld en de katalysator werd door celite afgefiltreerd. Het filtraat werd ingedampt tot een olie-

achtig residu, 19,3 g. Het produkt bezit de formule 42.

Voorbeeld XIIIc.

Hydrolyse van het produkt van voorbeeld XIIIb.

19,1 g van het produkt van voorbeeld XIIIb werden in 60 ml tetrahydrofuran en 30 ml water in een rond bodemkolf van 250 ml opgelost. De pH van de oplossing werd met geconcentreerd zoutzuur op ongeveer 3 ingesteld en de reactie werd ongeveer 18 uren bij kamertemperatuur bewaard. Dunnelaag chromatografie gaf volledige hydrolyse aan. Het reactiemengsel werd in 300 ml van een verzadigde natriumcarbonaatoplossing gegoten en driemaal met een gelijk volume dichloormethaan geëxtraheerd. De samengevoegde dichloormethaanoplossingen werden met water gewassen, gedroogd en ingedampt, waarbij 14,5 g van een geel residu werden verkregen. Het produkt werd uit dichloormethaan-hexaan herkristalliseerd en bezat een smpt. van 119-123°C. Het produkt heeft de formule 43.

Analyse berekend voor $C_{16}H_{15}O_3N$

	Ber.	Gev.
% C	71,36	71,33%
% H	5,61	5,69
% N	5,20	5,78.

Voorbeeld XIIId.

Bereiding van poly[2,6-(4-p-methoxyfenyl)chinoline].

De katalysatoroplossing werd bereid door 9,44 g (66,5 mmol) P_2O_5 (afgewogen in een droge bus) in 24 ml m-kresol (Aldrich gold label) op te lossen in een 3-hals rond bodemkolf van 50 ml, die voorzien is van een mechanische roerder, terugvloeikoeler en stikstofinlaat.

De katalysatoroplossing werd mechanisch geroerd en in een oliebad onder een stikstof afdekking verhit tot de oplossing homogeen werd (ongeveer 2,5 uren). 3 g (11,16 mmol) van het monomeer van voorbeeld XIIIc werden toegevoegd gevolgd door 10 ml m-kresol. De temperatuur van het oliebad werd op 120°C verhoogd en de polymerisatiereactie werd 48 uren bij deze temperatuur uitgevoerd. De kleur van de oplossing veranderde van goudkleurig tot diep rood en de oplossing werd viskeuzer.

De polymerisatieoplossing werd langzaam in 500 ml van een 10%'s oplossing van triethylamine in ethanol gegoten en werd één nacht bij kamertemperatuur geroerd. Na neutralisatie vormde het polymeer een spil.

Het polymeer werd door filtratie verzameld, met ethanol ge-

8202016

wassen en met ethanol in een Soxhlet apparaat één nacht geëxtraheerd. Na de extractie werd gefiltreerd en onder een verminderde druk bij 70°C gedroogd, waarbij 2,3 g (88,5 %) droog polymeer werden verkregen. Het polymeer heeft de formule 44.

Analyse:

	Ber.*	Gev.
% C	82,38	78,52
H	4,75	4,40
N	6,01	5,52

[n] = 0,83 dl/g (gemeten in H_2SO_4).

Daarna werd het polymeer geleidend gemaakt volgens de methoden van voorbeeld III onder toepassing van een 0,5 molaire oplossing van natriumantracenide in THF in plaats van natriumnaftalide. De geleidbaarheid werd gemeten volgens voorbeeld IV. Het polymeer bezat een geleidbaarheid van 2,5 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld XIV.

Bereiding van poly[2,6-(1-methyl-4-fenyl)chinolinium]metasulfaat.

Met poly-2,6-(4-fenylchinoline)beklede platinadraden werden in een rondbodemkolf van 50 ml geplaatst en met 10 ml dimethylsulfaat (Aldrich) afgedekt. De kolf werd van een terugvloeikoeler en een droogbuis in een zuurkast voorzien. De reactie werd één nacht bij kamertemperatuur bewaard en daarna 6 uren onder terugvloeikoeling verhit.

Na koeling werd de dimethylsulfaatoplossing gedecanteerd en werden de draden afgeschrikt met ongeveer 30 ml van een 10%'s oplossing van triethylamine in ethanol. Na neutralisatie werden de draden grondig met ethanol gewassen en onder verminderde druk bij 80°C gedroogd. Het polymeer heeft de formule 45. Het polymeer werd geleidend gemaakt volgens voorbeeld III. Echter was het dope-middel 0,5 molair natriumantracenine in THF. De geleidbaarheid van het polymeer was 0,75 ohm^{-1} cm^{-1} zoals gemeten volgens voorbeeld IV.

Voorbeeld XV.

Electrochemische doping van poly[2,6-(1-methyl-4-fenyl)chinolinium].

Een platina draad van 12,5 cm werd met een dunne film van poly-2,6-(4-fenylchinoline) zoals in voorbeeld X bekleed. Het polymeer werd vervolgens zoals in voorbeeld XIV gekwaterniseerd.

De verkregen, met polymeer beklede draad werd aan het in

voorbeeld X beschreven apparaat verbonden en ondergedompeld in een 0,1 molaire oplossing van tetraethylammoniumtetrafluorboraat in acetonitrile. Een lineaire potentiaal variërende van -0,5 tot -1,3 volt ten opzichte van SCE werd op de platina draad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak nul totdat de potentiaal ongeveer -0,8 volt bereikte, bij welk punt de kathodestroom snel toenam met een piek bij -1,1 volt. Na omkering van de potentiaal werd een anodestroom waargenomen met een piek bij -0,8 volt.

Dit gedrag wijst op een initiële weerstand ten opzichte van stroom gevolgd door een snelle opname van electronen onder vorming van een gereduceerd polymeer. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een potentiaal van ongeveer -1,1 volt ten opzichte van SCE bij aanwezig van een electrolytoplossing.

Voorbeeld XVI.

Electrochemisch doping van een copolymeer uit 4,4'-diamino-3,3'-dibenzoyldifenylether en p-diacetylbenzeen.

Een platina draad van 12,5 cm werd met een dunne film van het polymeer van voorbeeld VId bekleed door de draad in een 5%'s oplossing van het polymeer in een mengsel van m-kresol en P_2O_5 te dompelen. De met film beklede draad werd geneutraliseerd door dompeling in een 10% triethylamine - 90% ethanoloplossing en werd in een vacuümoven bij 60°C gedroogd.

De met polymeer beklede draad werd verbonden aan het in voorbeeld X beschreven apparaat en ondergedompeld in een 0,1 molaire oplossing van tetraethylammoniumtetrafluorboraat in acetonitrile. Een lineaire potentiaalpijl variërende van 0 tot -2,5 volt ten opzichte van SCE werd op de platnia draad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak nul totdat de potentiaal ongeveer -1,7 volt bereikte. Op dit punt nam de kathodestroom snel toe tot een maximum bin -2,2 volt en vertoonde een dubbele golf met een piekscheiding van 200 mV. Na omkering van de potentiaal werd een anodestroom, die eveneens een dubbele golf vertoonde, waargenomen bij -1,8 volt. Wanneer de oorspronkelijke potentiaal van -1,7 volt werd toegepast veranderde het op de draad hechtende polymeer van een vrijwel kleurloos transparant uiterlijk tot een donkere metaalkleur. Deze kleur verdween na verhoging van de spanning tot meer dan -1,5 volt.

Dit gedrag wijst op een initiële weerstand ten opzichte van de stroom gevolgd door een snelle opname van electronen, re-

sulterend in een geladen polymeer, dat tetraethylammoniumion als het de ladingcompenserende ionogenedope-middel bevat. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een potentiaal van ongeveer -2,2 volt ten opzichte van SCE bij aanwezigheid van een electrolytoplossing, die in staat is om ladingcompenserende ionogenedope-middelen te verschaffen.

Voorbeeld XVII.

Electrochemische doping van een copolymeer uit 4,4'-diamino-3,3'-dibenzoyldifenyl en 4,4'-diacetyldifenyl.

Een platina draad van 12,5 cm werd omwikkeld met een dunne film van het polymeer van voorbeeld VIIId door de draad te dompelen in een 5%'s oplossing van het polymeer in een mengsel van m-kresol en P_2O_5 . De met film beklede draad werd geneutraliseerd door dompeling in een 10%'triethylamine-90% ethanoloplossing en werd in een vacuümoven bij 60°C gedroogd.

De met polymeer beklede draad werd aan het in voorbeeld X beschreven apparaat verbonden en ondergedompeld in een 0,1 molaire oplossing van tetraethylammoniumtetrafluorboraat in acetonitril. Een lineaire potentiaal variërende van 0 tot -2,5 volt ten opzichte van SCE werd op de platina draad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak nul totdat de potentiaal een waarde van -1,7 volt bereikte. Op dit punt nam de kathodestroom snel toe met een piek bij -2,0 volt. Na omkering van de potentiaal werd een anodestroom waargenomen met een piek bij -1,6 volt. Wanneer de initiële potentiaal van -1,7 volt werd aangebracht veranderde het op de draad hechtende polymeer van lichtgeel tot een donkere metaalkleur. Deze kleur verdween na verhoging van de spanning op meer dan -1,4 volt.

De gedrag wijst op een initiële weerstand ten opzichte van stroom gevolgd door een snelle opname van electronen, resulterende in een geladen polymeer, dat tetraethylammoniumion als het ladingcompenserende ionogenedope-middel bevat. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een potentiaal van ongeveer -2,0 volt ten opzichte van SCE bij aanwezigheid van een electrolytoplossing,die in staat is ladingcompenserende ionogenedope-middelen te verschaffen.

Voorbeeld XVIII.

Electrochemische doping van poly-2,6-(4-(4'-chloorfenyl)-chinoline).

Een platina draad van 12,5 cm werd met een dunne film van

het polymeer van voorbeeld IX bekleed door de draad in een 5%'s oplossing van het polymeer in een mengsel van m-kresol en P_2O_5 te dompelen. De met film beklede draad werd geneutraliseerd door dompeling in een 10% triethylamine-90% ethanoloplossing en werd in een vacuümoven bij 60°C gedroogd.

De met polymeer beklede draad werd aan het in voorbeeld X beschreven apparaat verbonden en ondergedompeld in een 0,1 molaire oplossing van tetrabutylammoniumbromide in acetonitril. Een lineaire potentiaal, variërende van 0 tot -2,3 volt ten opzichte van SCE werd op de platina draad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak nul tot de potentiaal ongeveer -1,5 volt bereikte. Bij dit punt nam de kathodestroom snel toe met een piek bij -1,8 volt. Na omkering van de potentiaal werd een anodestroom waargenomen met een piek bij -1,3 volt. Wanneer de oorspronkelijke potentiaal van -1,5 volt werd aangebracht veranderde het op de draad hechtende polymeer tot een donkere metaalkleur. Deze kleur verdween na verhoging van de spanning op meer dan -1,2 volt.

Dit gedrag wijst op een initiële weerstand ten opzichte van stroom gevolgd door een snelle opname van electronen, resulterende in een geladen polymeer, dat tetraethylammoniumion als het lading compenserende ionogenedope-middel bevat. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een potentiaal van ongeveer -1,8 volt ten opzichte van SCE bij aanwezigheid van een electrolytoplossing, die in staat is lading compenserende ionogene-dope-middelen te verschaffen.

Voorbeeld XIX.

Electrochemische doping van poly-2,6-(4(4'-methoxyfenyl)-chinoline).

Een platina draad van 12,5 cm werd bekleed met een dunne film van het polymeer van voorbeeld XIIId door de draad te dompelen in een 5%'s oplossing van het polymeer in een mengsel van m-kresol en P_2O_5. De met film beklede draad werd geneutraliseerd door dompeling in een 10% triethylamine-90% ethanoloplossing en werd in een vacuümoven bij 60°C gedroogd.

De met polymeer beklede draad werd aan het in voorbeeld X beschreven apparaat verbonden en ondergedompeld in een 0,1 molaire oplossing van tetrabutylammoniumbromide in acetonitril. Een lineaire potentiaal, variërende van 0 tot -2,3 volt ten opzichte van SCE, werd op de platina draad aangebracht. De uitvoerstroom was in hoofdzaak nul totdat de potentiaal ongeveer -1,5 volt bereikte.

Bij dit punt nam de kathodestroom nel toe met een piek bij -2,1 volt. Na omkering van de potentiaal werd een anodestroom waargenomen met een piek bij -1,5 volt. Wanneer de oorspronkelijke potentiaal van -1,5 volt werd aangebracht veranderde het op de draad hechtende polymeer tot een donkere metaalkleur. Deze kleur verdween na verhoging van de spanning op meer dan -1,3 volt.

Dit gedrag wijst op een initiële weerstand ten opzichte van stroom gevolgd door een snelle opname van electronen, resulterende in een geladen polymeer, dat tetraethylammoniumion als het ladingcompenserende ionogenedope-middel bevat. In feite werd het polymeer electro-actief gemaakt door het aanbrengen van een spanning van ongeveer -2,1 volt ten opzichte van SCE bij aanwezigheid van een electrolytoplossing, die in staat is ladingcompenserende ionogenedope-middelen te verschaffen.

Voorbeeld XX.

Doping en geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

Het polymeer poly-2,6-(4-fenylchinoline) werd gedoopt en electro-actief gemaakt volgens de voorbeelden III en IV. Echter was het modificeermiddel van de geleidbaarheid 0,5 molair natriumantracenide THF. De geleidbaarheid van het electro-actieve polymeer was 20 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld XXI.

Doping en geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-(4'-chloorfenyl)chinoline),

Het polymeer van voorbeeld IX werd gedoopt en electro-actief gemaakt volgens de voorbeelden III en IV. Echter was het modificeermiddel van de geleidbaarheid 0,5 molair natriumantracenide in THF. De geleidbaarheid van het electro-actieve polymeer was 1,25 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld XXII.

Doping en geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

Het polymeer poly-2,6-(4-fenylchinoline) werd gedoopt en electro-actief gemaakt volgens de voorbeelden III en IV. Echter was het modificeermiddel van de gleidbaarheid 0,1 molair natriumantracenide THF. De geleidbaarheid van het electro-actieve polymeer was 15 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld XXIII.

Doping en geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-fenyl-

chinoline).

Het polymeer poly-2,6-(4-fenylchinoline) werd gedoopt en electro-actief gemaakt volgend de voorbeelden III en IV. Echter was het modificeermiddel van de geleidbaarheid 0,01 molair natriumantracenide in THF. De geleidbaarheid van het electro-actieve polymeer was 15 ohm^{-1} cm^{-1}.

Voorbeeld XXIV.

Doping en geleidbaarheidsmeting van poly-2,6-(4-fenylchinoline).

Het polymeer poly-2,6-(4-fenylchinoline werd gedoopt en electro-actief gemaakt volgens de voorbeelden III en IV. Echter was het modificeermiddel van de geleidbaarheid 0,005 molair natriumantracenide THF. De geleidbaarheid van het electro-actieve polymeer was 2,75 ohm^{-1} cm^{-1}.

C O N C L U S I E S .

1. Electro-actief polymeer, dat een geladen polymeer hoofdketen van zich herhalende eenheden van een geanneleerd, stikstof bevattend, onverzadigd heterocyclisch ringsysteem en daarmee verenigde ladingcompenserende ionogenedope-middelen bevat.

2. Electro-actief polymeer volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden van de geladen polymeer hoofdketen diradicalen zijn van geanneleerde, stikstof bevattende zes-ringen.

3. Electro-actief polymeer volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de diradicalen 1 tot 6 stikstofatomen bevatten, verdeeld in en over de geanneleerde zes-ringen, waarbij elke ring drie of minder stikstofatomen in opeenvolgende binding bevat.

4. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t k e n m e r k , dat de geanneleerde ringen 1 stikstofatoom bevatten en positionele diradicalen zijn van chinoline, isochinolime, 9aH-chinoline en chinoliziniu̇m.

5. Electro-actief polymeer volgens conclusie 1 tot 3, m e t h e t k e n m e r k, dat de geanneleerde ringen 2 stikstofatomen bevatten en positionele diradicalen zijn van cinnoline, chinazoline, chinoxaline, 2-fenyl-chinoxaline, ftalazine, 1,5-naftyridine, 1,6-naftyridine, 1,7-naftyridine, 1,8-naftyridine, 2,6-naftyridine, copyrine.

6. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t k e n m e r k, dat de geanneleerde ringen 3 stikstofatomen bevatten en positionele diradicalen zijn van 1,2,3-benzotriazine, 1,2,4-benzotriazine, pyrido[3,2-d]pyrimidine, pyrido[4,3-d]pyrimidine, pyrido[3,4-d]pyrimidine, pyrido[2,3-d]-pyrimidine, pyrido[2,3-b]pyridazine, pyrido[3,4-b]pyridazine, pyrido[2,3-d]pyridazine en pyrido[3,4-d]pyridazine.

7. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t k e n m e r k , dat de geanneleerde ringen 4 stikstofatomen bevatten en positionale diradicalen zijn van pyridazino[4,5-c]pyridazine, pyrimido[5,4-d]pyrimide, pteridine, pyrimido[4,5-d)pyridazine, pyrimido[4,5-d]pyrimidine, pyrazino[2,3-b]pyrazine, pyrazino[2,3-d]pyridazine, pyridazino[4,5-d]pyrodazine, pyrimido[4,5-c]pyridazine, pyrazino[2,3-c]pyridazine, pyrido[3,2-d]-v-trizine en pyrido[2,3-e]-as-triazine.

8. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de geanneleerde ringen 5 stikstofatomen bevatten en positionele diradicalen zijn van pyrimido[4,5-e]-as-triazine en pyrimido[5,4-d]-v-triazine.

9. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de geanneleerde ringen 6 stikstofatomen bevatten en positionele diradicalen zijn van as-triazino[6,5-d]-v-triazine en s-tetrazino[1,2-a]-s-tetrazine.

10. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de zich herhalende eenheden diradicalen zijn gekozen uit de groep bestaande uit chinolizinium, 9aH-chinoline, pyridazino[1,2-a]pyridazine, 2H-pyrido[1,2-a]-pyrazine, pyrido[1,2-a]pyrimidin-5-ium, pyrimido[1,2-a]pyrimidin-5-ium en pyrazino[1,2-a]pyrazine.

11. Electro-actief polymeer volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de zich herhalende eenheden positionele diradicalen zijn van chinoline, isochinoline, gesubstitueerde derivaten of mengsels daarvan.

12. Electro-actief polymeer volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de chinoline en gesubstitueerde chinoline zich herhalende eenheden diradicalen zijn die verbonden zijn bij de 2,6- en 3,6-plaatsen en mengsels van deze diradicalen.

13. Electro-actief polymeer volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de isochinoline en gesubstitueerde isochinoline zich herhalende eenheden diradicalen zijn, die gebonden zijn bij de 2,6- en 3,6-plaatsen en mengsel van deze diradicalen.

14. Electro-actief polymeer volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de zich herhalende eenheden gekozen zijn uit de groep bestaande uit chinoline diradicalen of chinoline diradicalen met een substituent op de 4-plaats.

15. Electro-actief polymeer volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de chinoline en gesubstitueerde chinoline zich herhalende eenheden diradicalen zijn die gebonden zijn bij de 2,6- en 3,6-plaatsen en mengsels van deze diradicalen.

16. Electro-actief polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de zich herhalende eenheden gekozen zijn uit de groep bestaande uit isochinolinediradicalen of isochinoline diradicalen met een substituent op de 4-plaats.

17. Electro-actief polymeer volgens conclusie 16, met

h e t k e n m e r k, dat de diradicaal eenheden gebonden zijn bij de 2,6- en 3,6-plaatsen en mengsels daarvan.

18. Electro-actief polymeer volgens conclusie 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden chinolinediradicalen en gesubstitueerde chinolinediradicalen zijn, waarin de diradicalen verspreid voorzien zijn van een verbindingseenheid en de diradicalen bij de 2,6- en 3,6-plaatsen verbonden zijn en mengsels daarvan.

19. Electro-actief polymeer volgens conclusie 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden isochinolinediradicalen en gesubstitueerde diradicalen zijn, waarbij de diradicalen bij de 2,6- en 3,6-plaatsen verbonden zijn en mengsels daarvan.

20. Electro-actief polymeer volgens conclusie 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden diradicalen zijn gekozen uit de groep bestaande uit chinoline, gesubstitueerd chinoline, isochinoline, gesubstitueerd isochinoline en mengsels daarvan, waarbij de diradicalen verbonden zijn bij de 2,6- en 3,6-plaatsen en mengsels daarvan.

21. Electro-actief polymeer volgens conclusie 20, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden chinoline en isochinoline diradicalen zijn.

22. Electro-actief polymeer volgens conclusie 20, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden gesubstitueerde chinoline en isochinoline diradicalen zijn.

23. Electro-actief polymeer volgens conclusie 20, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden chinoline en gesubstitueerde isochinoline diradicalen zijn.

24. Electro-actief polymeer volgens conclusie 20, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheden gesubstitueerde chinoline en gesubstitueerde isochinoline diradicalen zijn.

25. Electro-actief polymeer volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k, dat de zich herhalende eenheid de formule 34 bezit.

26. Electro-actief polymeer volgens conclusies 1, 3, 11, 18, 20 of 23, m e t h e t k e n m e r k, dat het ladingcompenserende ionogenedope-middel een kation is, gekozen uit de groep bestaande uit de alkalimetaalionen, aardalkalimetaalionen, metaalionen van groep III van het periodiek systeem, de kationen

met de formules 4,5 en 6, waarin R^{XI} een rechte of vertakte alkylgroep met 1 tot 6 koolstofatomen is of mengsels van deze kationen.

27. Electro-actief polymeer, m e t h e t k e n m e r k, dat het polymeer een geladen polymeerhoofdketen en lading compenserende ionogenedope-middelen daarmee verenigd met de formule 7 bevat, in welke formule a 0 of 1 is, b 0 of 1 is, c 0 of 1 is, n een geheel getal van 2 tot 20.000 is, d een geheel getal van 1 tot 40.000 is, s 1, 2 of 3 is, R een geanneleerd, stikstof bevattend, onverzadigd diradicaal heterocyclisch ringsysteem is, R' dezelfde betekenis heeft als R of een ander geanneleerd, onverzadigd heterocyclisch ringsysteem, X een verbindingseenheid is, Y dezelfde verbindingseenheid is als X of een andere verbindingseenheid en M lading compenserend ionogeendope-middel van tegengestelde electrische lading dan de lading van de polymeerhoofdketen is.

28. Electro-actief polymeer volgens conclusie 27, m e t h e t k e n m e r k, dat R en R' diradicalen zijn van geanneleerde, stikstof bevattende zes-ring eenheden.

29. Electro-actief polymeer volgens conclusie 28, waarin R en R' 1 tot 6 stikstofatomen bevatten, die in en over de geanneleerde zes-ringen zijn verdeeld, waarbij elke ring drie of minder stikstofatomen opeenvolgend gebonden bevat.

30. Electro-actief polymeer volgens conclusie 29, m e t h e t k e n m e r k, dat R en R' gesubstitueerd zijn.

31. Electro-actief polymeer volgens conclusie 30, m e t h e t k e n m e r k, dat R en R' chinoxaline of gesubstitueerd chinoxaline zijn.

32. Electro-actief polymeer volgens conclusie 30, m e t h e t k e n m e r k, dat R en R^1 chinoline, isochinoline diradicaal en gesubstitueerde derivaten daarvan zijn, en X en Y R en R^1 bij de 2,6- en 3,6-plaatsen verbinden.

33. Electro-actief polymeer volgens conclusie 32, m e t h e t k e n m e r k, dat R en R' 2,6-chinoline met formule 20 zijn, waarin R^{II}, R^{III} en R^{IV} substituentgroepen zijn gekozen uit waterstof, hydroxy, carboxy, amino, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen, alkylthio met 1 tot 4 koolstofatomen, een cycloalifatische groep met 5 of 6 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 4 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen gesubstitueerd met 1 tot 3 alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkenylgroepen met

1 tot 4 koolstofatomen, alkynylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, 1 tot 3 cyaangroepen, 1 tot 3 halogeenatomen, dialkylaminogroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkylthio met 1 tot 4 koolstofatomen, en een stikstof-bevattende, onverzadigde heterocyclische 5- of 6-ring.

34. Electro-actief polymeer volgens conclusie 33, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{II} en R^{IV} waterstof zijn.

35. Electro-actief polymeer volgens conclusie 34, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{II} en R^{IV} waterstof zijn, a 1 is, b 0 is, c 0 is, X de groep met formule 17 is en de zich herhalende eenheid de formule 46 bezit.

36. Electro-actief polymeer volgens conclusie 34, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} -COOH is, a 0 is, b en c 1 zijn, Y de groep met formule 15 is en de zich herhalende eenheid de formule 47 bezit.

37. Electro-actief polymeer volgens conclusie 34, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} waterstof is, a 0 is, b en c 1 zijn, Y een fifenyldiradicaal is en de zich herhalende eenheid de formule 48 bezit.

38. Electro-actief polymeer volgens conclusie 34, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} methyl is, a 0 is, b en c 1 zijn, Y de groep met formule 29 is en Z een verbindingseenheid is en de zich herhalende eenheid de formule 49 bezit.

39. Electro-actief polymeer volgens conclusie 34, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} hydroxy is, b 0 is, a en c 1 zijn, X de groep met formule 12 is en de zich herhalende eenheid de formule 50 bezit.

40. Electro-actief polymeer volgens conclusie 34, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} fenyl is en de zich herhalende eenheid de formule 51 bezit.

41. Electro-actief polymeer volgens conclusie 40, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} fenyl is, op de 4-plaats gesubstitueerd met een halogeenatoom en de zich herhalende eenheid de formule 52 bezit.

42. Electro-actief polymeer volgens conclusie 40, m e t h e t k e n m e r k, dat R^{III} fenyl is, op de 4-plaats gesubstitueerd met een methoxygroep en de zich herhalende eenheid de formule 55 bezit.

43. Electro-actief polymeer volgens conclusie 40, m e t h e t k e n m e r k, dat X-O- is, a 1 is, b 1 is, c 1 is, Y

een p-fenyldiradicaal is en de herhalende eenheid de formule 54 bezit.

44. Electro-actief polymeer volgens conclusie 40, m e t h e t k e n m e r k, dat a 1 is, X een bifenyldiradicaal is, b 0 is, c 1 is en de zich herhalende eenheid de formule 55 bezit.

45. Electro-actief polymeer volgens conclusie 40, m e t h e t k e n m e r k, dat het stikstofatoom in R en R' gesubstitueerd is met een CH_3^+ ion en a en b 0 zijn en de zich herhalende eenheid de formule 56 bezit.

46. Electro-actief polymeer volgens conclusie 40, m e t h e t k e n m e r k, dat a nul is, b en c 1 zijn, R en R' fenylchinoxaline zijn en Y een groep met formule 10 is en de zich herhalende eenheid de formule 34 bezit.

47. Electro-actief polymeer volgens conclusies 27, 33, 34, 40, 41 of 42, m e t h e t k e n m e r k, dat de verbindingseenheden X en Y gekozen zijn uit de groep bestaande uit -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, en de groepen met de formules 9 t/m 17, waarin R^V, R^{VI} en R^{VII} waterstof of methyl zijn en mengsels van deze verbindingseenheden.

48. Electro-actief polymeer volgens conclusie 47, m e t h e t k e n m e r k, dat c nul is en n 10 tot 20,000 is.

49. Electro-actief polymeer volgens conclusie 48, m e t h e t k e n m e r k, dat n 50 tot 50000 is.

50. Electro-actief polymeer volgens conclusie 27, m e t h e t k e n m e r k, dat R en R' isochinoline zijn met de formule 33, waarin R^{VIII}, R^{IX} en R^X een gesubstitueerde groep zijn gekozen uit waterstof, hydroxy, carboxy, amino, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen, alkylthio met 1 tot 4 koolstofatomen, een cycloalifatische groep met 5 of 6 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 4 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen gesubstitueerd met 1 tot 3 alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkenylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkynylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, 1 tot 3 cyaangroepen, 1 tot 3 halogeenatomen, dialkylaminogroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, alkylthiol met 1 tot 4 koolstofatomen en een stikstof bevattende heterocyclische 5- of 6-ring,

51. Electro-actief polymeer volgens conclusie 50, m e t h e t k e n m e r k, dat de verbindingseenheden X en Y gekozen zijn uit een groep bestaande uit -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, en de

groepen met de formules 9 t/m 17, waarin R^{V}, R^{VI} en R^{VII} waterstof of methyl zijn en mengsels van deze verbindingseenheden.

52. Electro-actief polymeer volgens conclusies 27, 30, 31, 32, 50 of 51, m e t h e t k e n m e r k, dat a 1 is, b en c 0 zijn en de zich herhalende eenheid de formule $\left[R-(X)_a\right]$ bezit.

53. Electro-actief polymeer volgens conclusies 27, 30, 31, 32, 50 of 51, m e t h e t k e n m e r k, dat a, b en c 0 zijn en de zich herhalende eenheid de formule $\left[R\right]$ bezit.

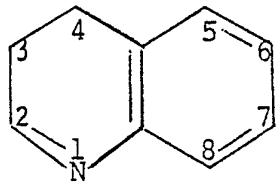
54. Electro-actief polymeer volgens conclusies 50 en 52, m e t h e t k e n m e r k, dat c 0 is en n 10 tot 20.000 is.

55. Electro-actoef polymeer volgens conclusie 54, m e t h e t k e n m e r k, dat n 50 tot 5000 is.

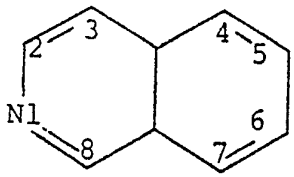
56. Electro-actief polymeer volgens conclusies 27, 30, 31, 32, 46 of 50, m e t h e t k e n m e r k, dat het ladingcompenserende ionogenedope-middel een kation is, gekozen uit de groep bestaande uit de alkalimetaalionen, aardalkalimetaalionen, metaalionen van groep III van het periodiek systeem en de kationen met de formules 4, 5 en 6, waarin R^{XI} een rechte of vertakte alkylgroep met 1 tot 6 koolstofatomen is, of mengsels van deze kationen.

57. Polymeer, dat zich herhalende eenheden met formule 57 bevat, waarin R alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen of een halogeenatoom is.

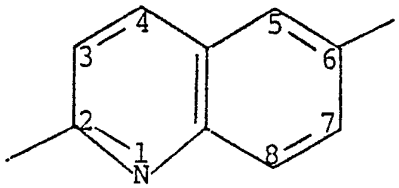
1.



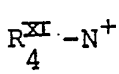
2.



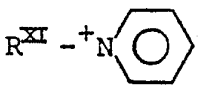
3.



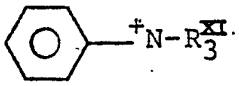
4.



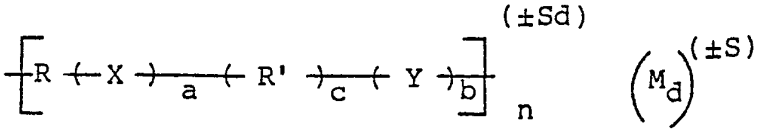
5.



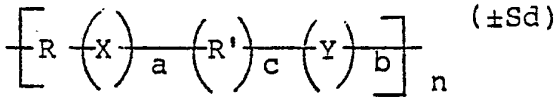
6.



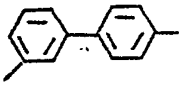
7.



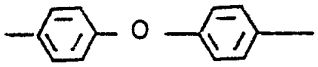
8.



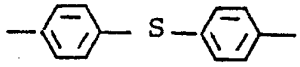
9.



10.

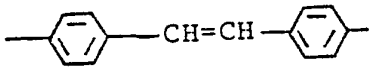


11.

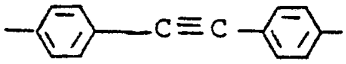


12.

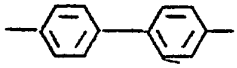
13.



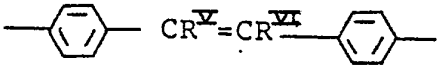
14.



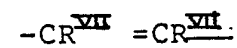
15.



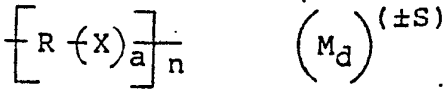
16.



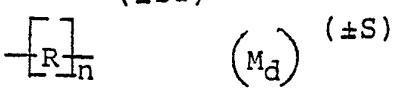
17.



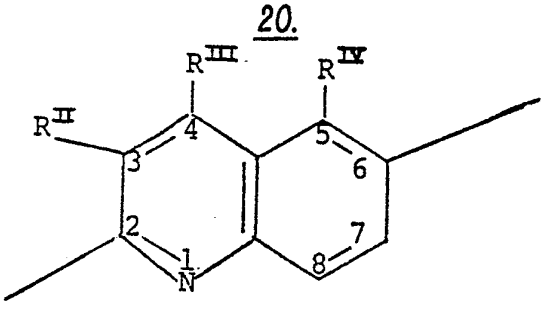
18.



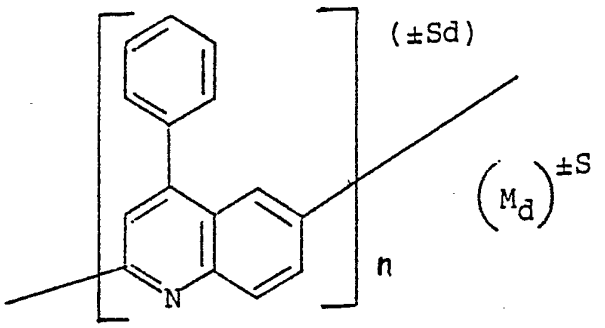
19.



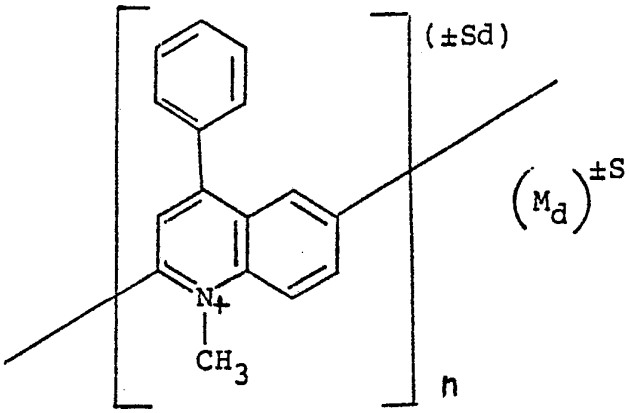
20.



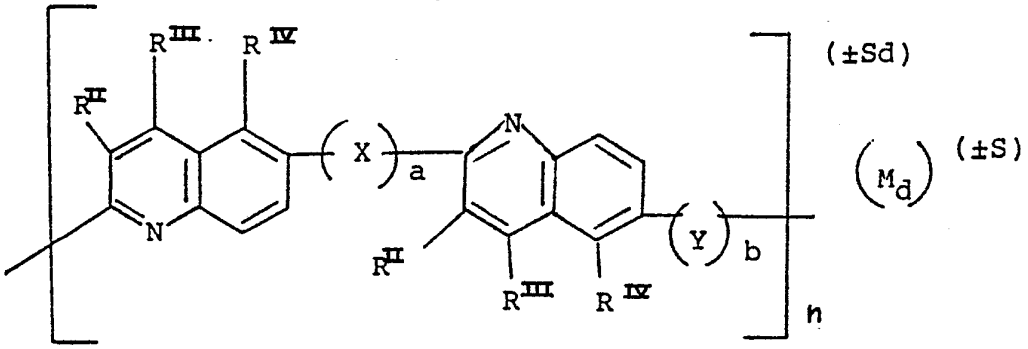
21.



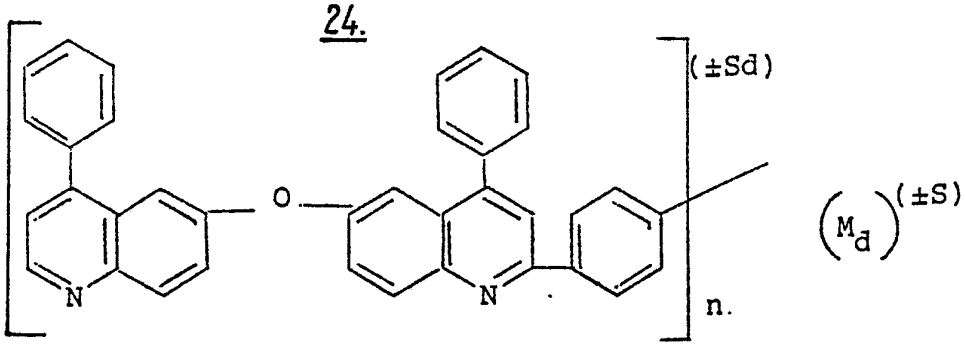
22.



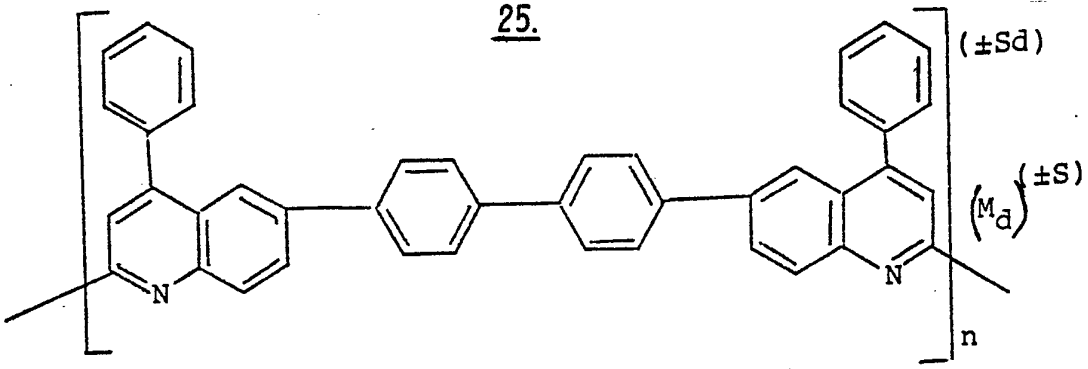
23.



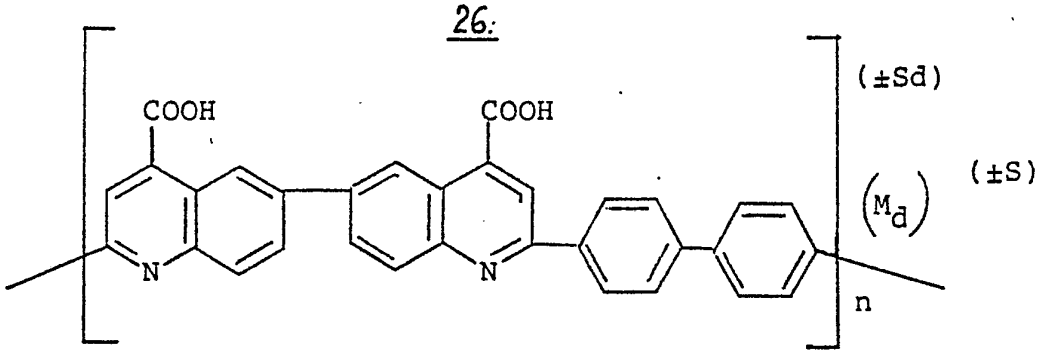
24.



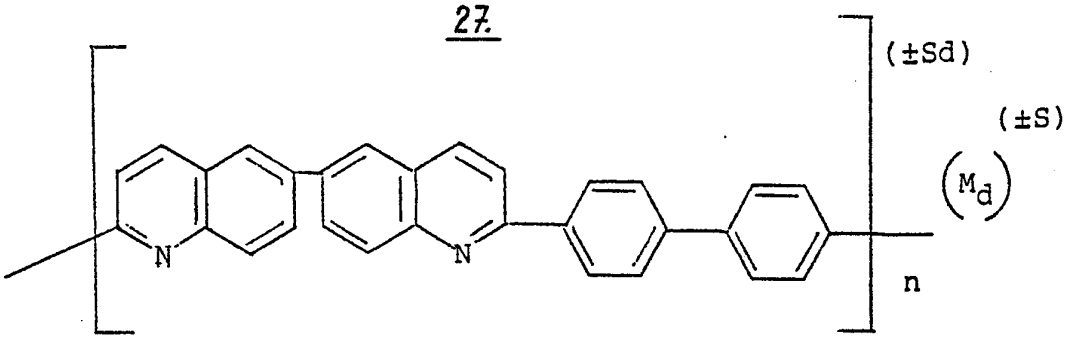
25.



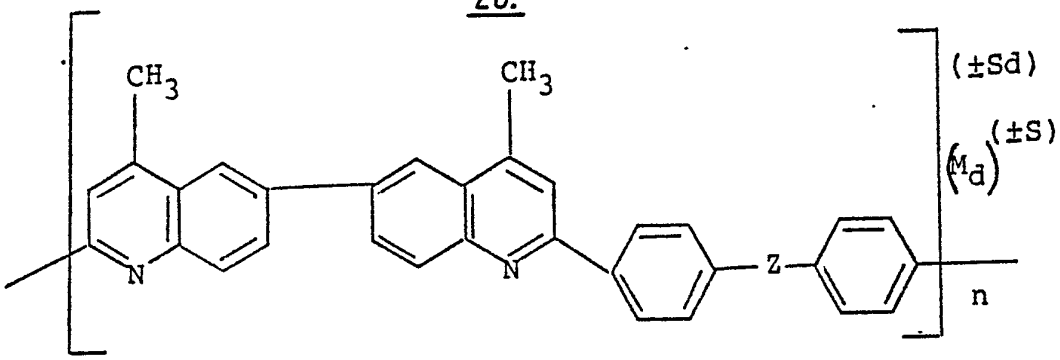
26.



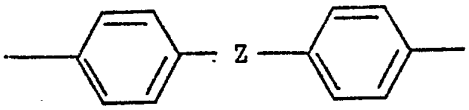
27.



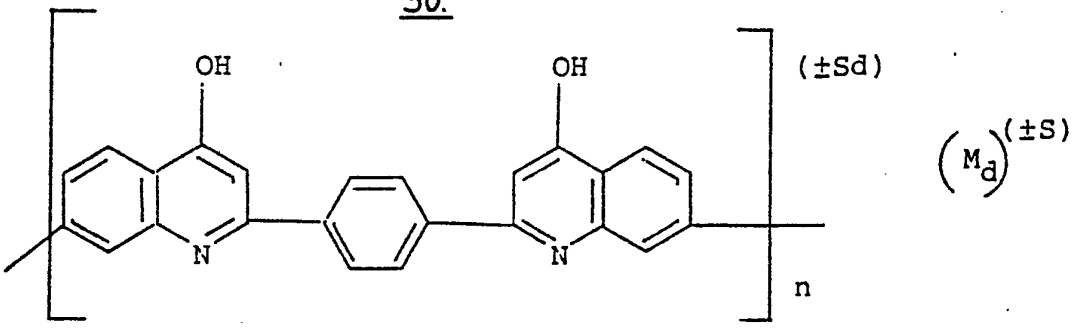
28.



29.

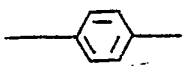


30.

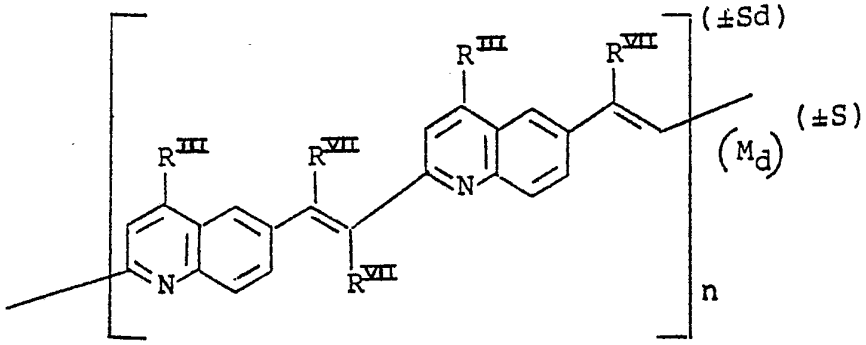


8202016

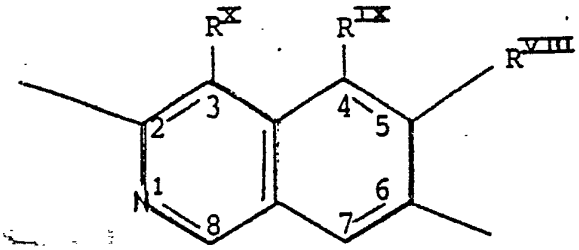
31.



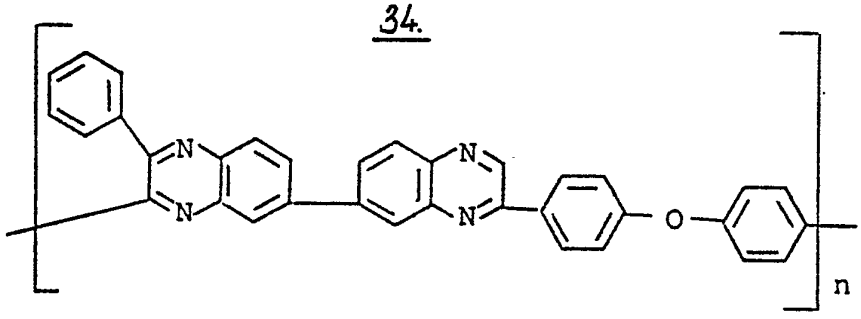
32.



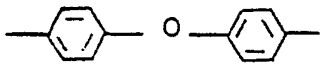
33.



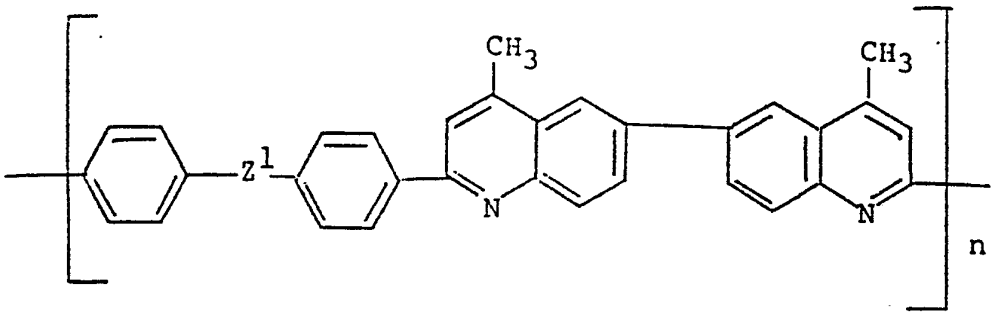
34.



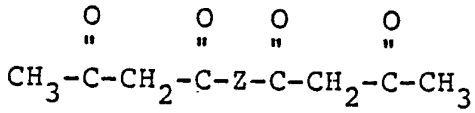
35.



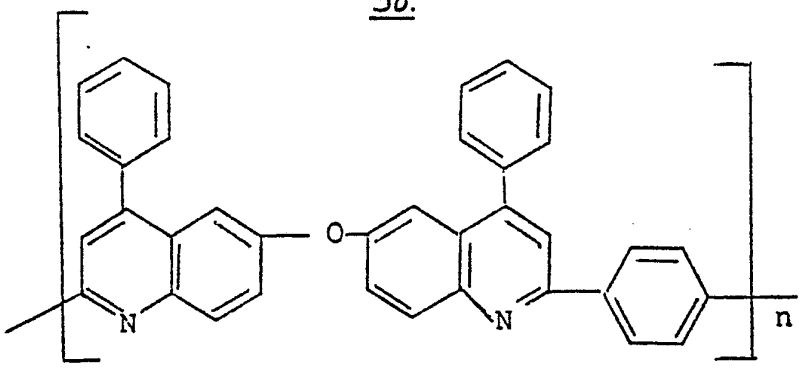
36.



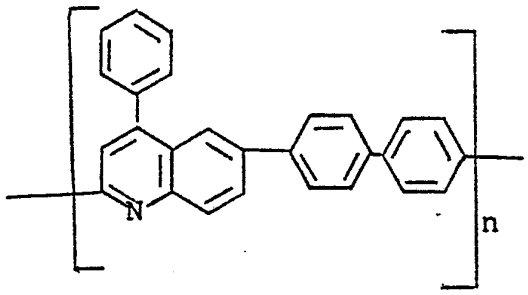
37.



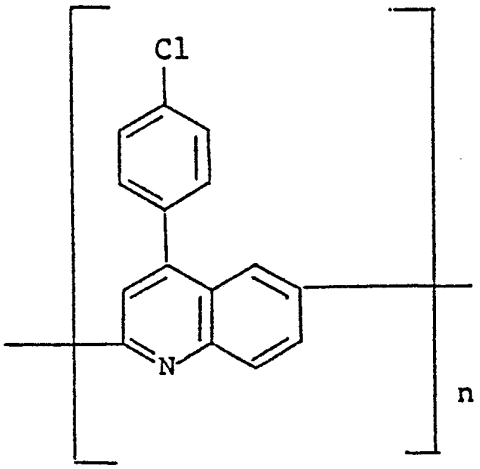
38.



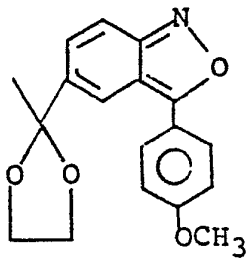
39.



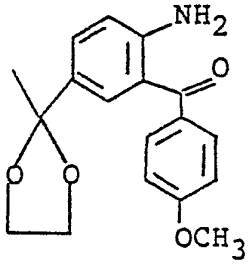
40.



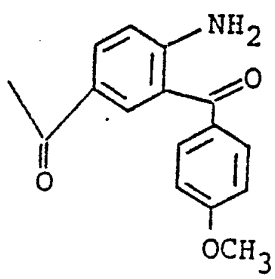
41.



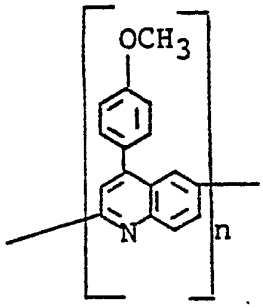
42.



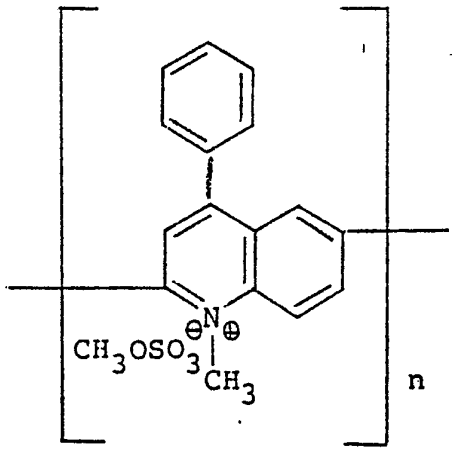
43.



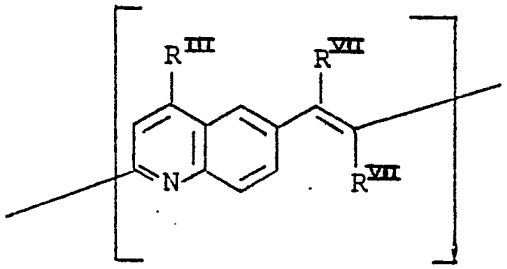
44.



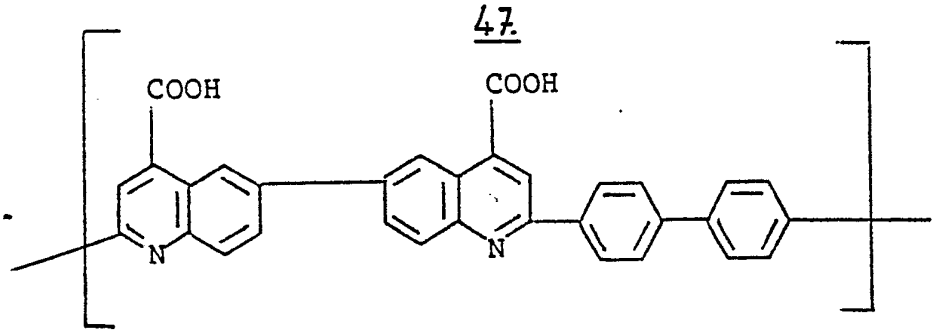
45.



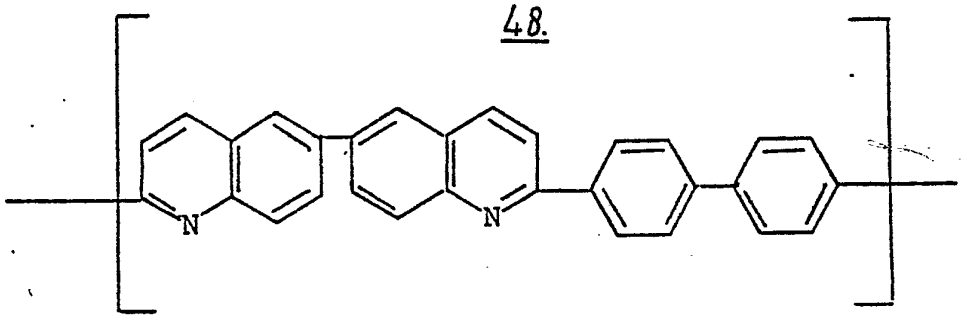
46.



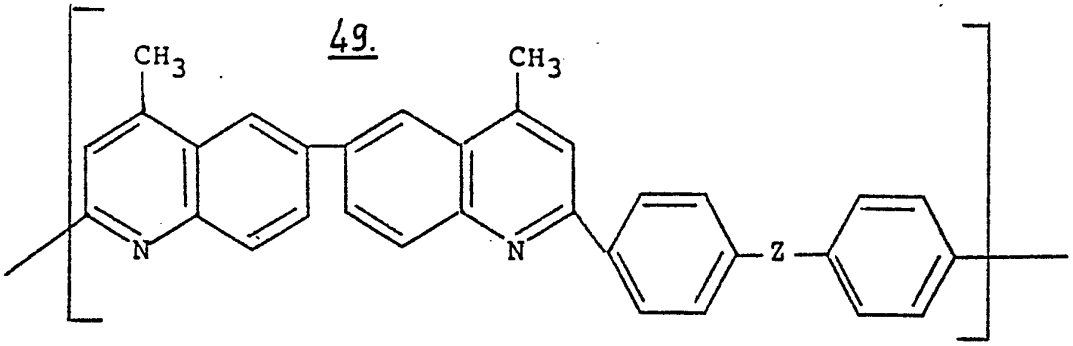
47.



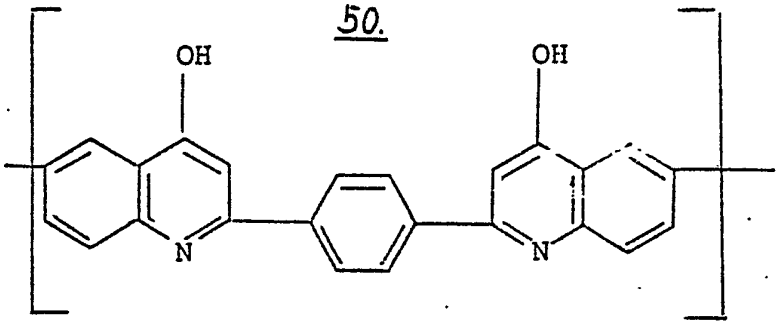
48.



49.

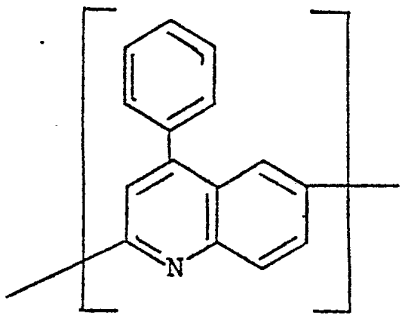


50.

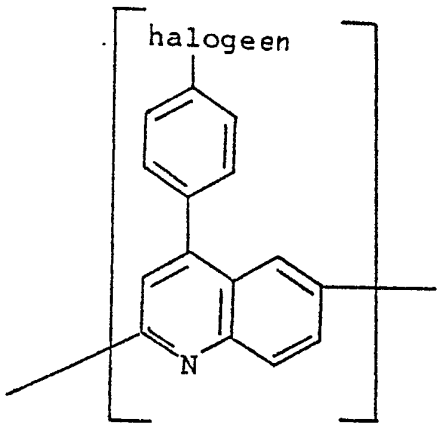


8202016

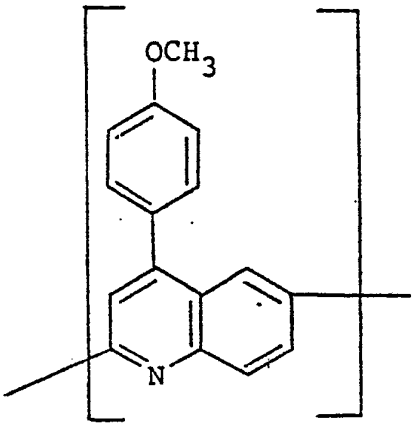
51.



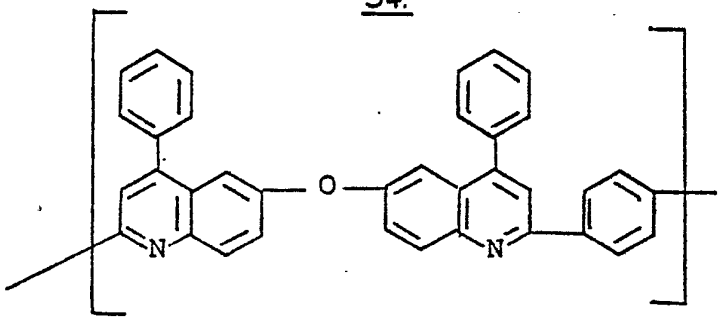
52.



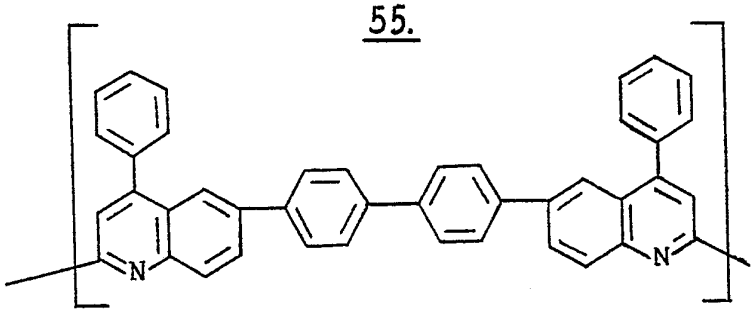
53.



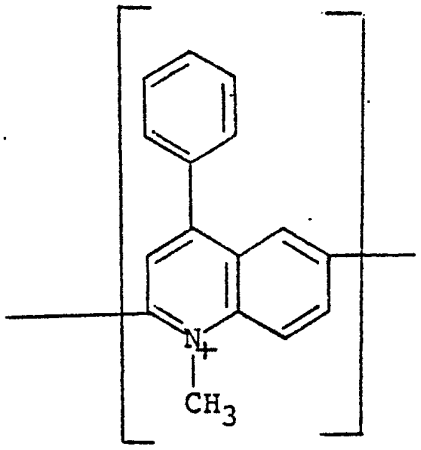
54.



55.



56.



57.