

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 756**

51 Int. Cl.:

C08G 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2008** **E 08843812 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2209830**

54 Título: **Polímeros electrocromicos solubles de verde a transmisivos**

30 Prioridad:

30.10.2007 US 908 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.10.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH
FOUNDATION, INC. (100.0%)
223 GRINTER HALL
GAINESVILLE, FL 32611, US**

72 Inventor/es:

**BEAUJUGE, PIERRE, MARC;
REYNOLDS, JOHN, R. y
ELLINGER, STEFAN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 586 756 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros electrocrómicos solubles de verde a transmisivos

Referencia cruzada con la solicitud relacionada

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la Serie de Solicitud Provisional de EE.UU. núm. 61/000.908, presentada el 30 de octubre de 2007, que se incorpora aquí por referencia en esta memoria en su totalidad, incluyendo cualquier figura, tabla o dibujo.

Fundamento de la invención

10 Los compuestos electrocrómicos poliméricos capaces de un cambio de color rápido y reversible tras la oxidación y reducción electroquímica han recibido una considerable atención durante la pasada década. Se ha puesto un particular énfasis en incorporar el más estable de estos materiales electroactivos en dispositivos tales como ventanas, espejos (espejos retrovisores/de vista lateral para coches) y pantallas, para aplicaciones anticipadas industriales y comerciales. El documento WO 03/046106 proporciona un ejemplo de dicho material electroactivo, que es un polímero conductor basado en 3,4-alquilenodioxipirrol y 3,4-alquilenodioxitifeno. Mientras un número de polímeros conjugados que absorben rojo y azul en estado neutro se han sintetizado e integrado en dispositivos electrocrómicos, los intentos para sintetizar polímeros verdes saturados de forma química o electroquímica, que pueden cambiar a un estado transmisivo, se han encontrado con éxito limitado debido a la naturaleza compleja del espectro de absorción necesario que debe contener al menos dos bandas en el estado neutro del material.

20 Hasta la fecha, solo un artículo presenta la existencia de un polímero conjugado verde con un estado transmisivo (con una tonalidad azul) tras la oxidación. (Durmus *et al.*, *Chem. Commun.*, 2007, 3246-3248). Sin embargo, este material se prepara mediante una polimerización electroquímica/deposición en película y no muestra ninguna solubilidad/capacidad de procesamiento haciendo difícil que se integre en dispositivos, restringiendo el alcance de posibles aplicaciones. Por consiguiente, los polímeros conjugados verdes en estado neutro, solubles, con altos contrastes electrocrómicos, rápidos tiempos de cambio y estados oxidados altamente transmisivos serían una mejora deseable en el campo de los polímeros conjugados. Adicionalmente, los materiales que son procesables en disolución proporcionarían ventajas en un amplio intervalo de aplicaciones.

Breve compendio de la invención

Esta invención pertenece a un método para formar un polímero conjugado según la reivindicación 1.

También pertenece al polímero conjugado así obtenido, como se define en la reivindicación 2.

30 El polímero conjugado se construye con una pluralidad de unidades de repetición donde las unidades de repetición tienen dos grupos dadores específicos basados en dioxiheterociclo sustituido acoplados a un grupo aceptor. El polímero conjugado absorbe radiación en una primera banda del espectro visible y una segunda banda del espectro visible cuando está en un estado neutro aunque es transmisivo en estas bandas en un estado oxidado. La absorbancia de radiación en las bandas primera y segunda en el estado oxidado es menor que en el estado neutro en ese punto, a menudo en 200% o más, de manera que se puede distinguir el polímero como coloreado en un estado neutro pero de poco o ningún color en el estado oxidado. La primera banda de absorción puede tener un máximo de absorción visible a una longitud de onda por debajo de aproximadamente 500 nm y la segunda banda de absorción puede tener un máximo de absorción visible a una longitud de onda de por encima de aproximadamente 550 nm y un mínimo local entre 480 y 580 de manera que el polímero coloreado en estado neutro es verde en apariencia.

40 El polímero puede ser soluble en uno o más disolventes, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloroetano, tetrahidrofurano, dioxano, benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, diclorobenceno, piridina, acetato de etilo, butanol, etanol, metanol, acetonitrilo, acetona, isopropanol, agua y mezclas de los mismos. El polímero puede prepararse entonces y procesarse en películas o recubrimientos a partir de la disolución. El dioxiheterociclo del polímero es un 3,4-propilenodioxitifeno. El grupo aceptor es una unidad aromática pobre en electrones seleccionada a partir de grupos benzotiadiazol sustituidos o no sustituidos específicos.

45 El método de formación de un polímero conjugado según la invención incluye las etapas de hacer reaccionar dos compuestos dadores que tienen un resto dioxiheterocíclico sustituido específico con un compuesto aceptor conjugado específico que tiene un resto aceptor para formar una unidad polimerizable, que es un oligómero donde grupos dadores basados en dioxiheterociclo están unidos a un grupo aceptor. Una pluralidad de estas unidades polimerizables oligoméricas pueden estar unidas entonces de forma covalente para formar el polímero conjugado, donde el polímero conjugado absorbe radiación en una primera banda del espectro visible y una segunda banda del espectro visible cuando está en un estado neutro y tras la oxidación el polímero es transmisivo como se describe anteriormente. El polímero es soluble en al menos un disolvente. El resto dioxiheterocíclico tiene un resto de acoplamiento que es un sustituyente de organoestaño y el compuesto aceptor conjugado contiene un par de grupos funcionales halógenos complementarios situados de forma simétrica en el compuesto aceptor conjugado.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra los espectros de absorbancia de los polímeros (a) 6a, (b) 6b, (c) 9 y (d) 12 respectivamente donde se moldearon películas finas en ITO desde tolueno (6a, 6b, 9) o cloroformo (12) y se oxidaron de forma electroquímica en una disolución 0,1M de LiBF_4 en acetonitrilo.

5 La Figura 2 muestra la luminancia relativa medida en películas finas de los polímeros 6a (P([ProDOT-OOct₂]₂-BTD)) (●), 6b (P([ProDOT-OEtHex₂]₂-BTD)) (▲), 9 (P([ProDOT-OOct₂-Th]₂-BTD)) (■) y 12 (P([ProDOT-OOct₂-Th]₂-BTD)) (▼). Los experimentos se llevaron a cabo usando películas finas sólidas moldeadas por pulverizado en ITO desde tolueno (6a, 6b, 9) o cloroformo (12).

10 La Figura 3 muestra fotografías de los polímeros neutros y oxidados (a) 6a (P([ProDOT-OOct₂]₂-BTD)), (b) 6b (P([ProDOT-OEtHex₂]₂-BTD)), (c) 9 (P([ProDOT-OOct₂-Th]₂-BTD)) y (d) 12 (P([ProDOT-OOct₂-EDOT]₂-BTD)) como películas finas y/o gruesas sólidas moldeadas por pulverización en ITO desde tolueno (6a, 6b, 9) o cloroformo (12).

Descripción detallada de la invención

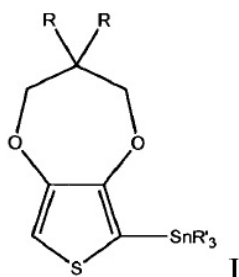
15 Una realización de la invención es una nueva y eficiente ruta hacia el sintetizado de nuevos polímeros conjugados solubles que son verdes en el estado neutro y muy transmisivos en el estado oxidado. Según una realización de la invención, el polímero conjugado soluble proporciona una o más de las siguientes ventajas: alto contraste óptico en la región visible; destacadas propiedades de cambio electroquímico; propiedades de transporte de carga, como se desea para células solares coloreadas de verde; y la capacidad de procesarse en dispositivos electrocrómicos usando métodos de deposición convenientes, tal como recubrimiento por rotación, recubrimiento rollo a rollo, moldeado por pulverizado y varios métodos de impresión (por ejemplo, impresión por chorro de tinta).

20 Para alcanzar un polímero verde en estado neutro, se necesita absorción en las regiones roja y azul del espectro visible. El ajuste fino del hueco de energía, además de la introducción de un equipo adecuado de bandas de absorción en el espectro electromagnético, se alcanza mediante la elección de la estructura de las unidades de repetición que componen la parte conjugada del polímero. Los parámetros estructurales se controlan para alcanzar las propiedades ópticas deseadas y la capacidad de procesado para esta nueva familia de polímeros solubles. El
25 cuidadoso análisis y comparación del desplazamiento batocrómico que se da tras la polimerización puede permitir la determinación de un espectro de absorción esperado de una única unidad polimerizable a sintetizar y polimerizar. Esta unidad polimerizable comprende restos dadores y aceptores de electrones que constituyen el esqueleto del polímero electrocrómico.

30 En esta invención, un resto dioxitifeno que tiene cadenas de solubilización sustituidas en él comprenden los restos dadores en las unidades polimerizables empleadas para formar los polímeros. Las cadenas de solubilización son cadenas de solubilización alcoxi (lineal o ramificado), que permite el procesado en película fina sólida por moldeado en disolución y pueden mejorar la transmisividad del estado oxidado. Para un material polimérico que transmite/refleja luz verde, obtener altos contrastes transmisivos tras la oxidación necesita el blanqueamiento simultáneo y eficiente de las dos bandas de absorción que se dan en las partes azul y rojo del espectro visible.

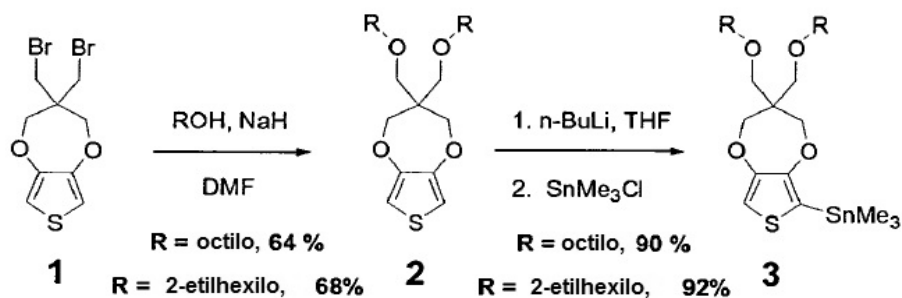
35 Los polímeros conjugados solubles de la invención se preparan acoplando restos dadores dioxiheterocíclicos con restos aceptores por medio de reacciones de acoplamiento. Las reacciones de acoplamiento que pueden usarse, incluyen, aunque no están restringidas a: acoplamiento de Stille, acoplamiento de Kumada, acoplamiento de Hiyama, acoplamiento de Negishi y acoplamiento de Suzuki.

40 En una realización de la invención se emplea el acoplamiento de Stille como la reacción de acoplamiento. En esta realización, las unidades polimerizables se preparan usando dioxitifenos estannilados, que pueden prepararse usando cualquier técnica adecuada, seguido por una polimerización oxidativa de las unidades. Las unidades son oligómeros funcionalizados de forma apropiada de restos dadores y aceptores que en combinación dan las propiedades electrocrómicas de los polímeros de verde a transmisivos. El compuesto de dioxitifeno estannilado es 3,4-propilenodioxitifeno de fórmula 3 en el Esquema 1, posterior, mostrado como trimetilestaño (-SnMe₃). Una
45 fórmula general para un 3,4-propilenodioxitifeno estannilado se da en la Fórmula I:



donde los grupos R son como se definen en la reivindicación 1.

Esquema 1



Una realización de la invención incluye preparar alquilenodioxitiofenos estannilados, como se muestra en el Esquema 1, anterior, donde un 3,4-propilenodioxitiofeno sustituido con bis-alcoximetilo monoestannilado (3), que puede acoplarse en una unidad polimerizable. La síntesis comienza con una fácil sustitución nucleófila de derivados alcoxi (grupo de solubilización) por Br de compuesto 1, que se muestra como una eterificación de Williamson en N,N-dimetilformamida (DMF) donde un alcóxido sódico se forma mediante la reacción de un alcohol con hidruro sódico para formar el compuesto 2. Los grupos R del esquema 1 se muestran como que son octilo o 2-etilhexilo, aunque cualquier grupo alquilo lineal o ramificado adecuado, tal como grupos alquilo C2 a C30, pueden emplearse. Las condiciones de reacción apropiadas para las reacciones de eterificación se conocen por los expertos en la técnica. Otras reacciones pueden emplearse para formar 3,4-propilenodioxitiofenos sustituidos de forma apropiada para usar como restos dadores para formar las unidades polimerizables.

El compuesto 2 sustituido con alcoxi simétrico resultante del Esquema 1 está monolitiado usando un reactivo de organolitio adecuado, tal como, por ejemplo, n-butil-litio, t-butil-litio o metil-litio. Otros reactivos suficientemente básicos pueden emplearse para la preparación de un intermedio organometálico, donde el metal puede ser, por ejemplo, cualquier metal alcalino o alcalinotérreo, para la preparación del producto 3 monoestannilado. La reacción puede realizarse en cualquier disolvente orgánico adecuado, generalmente un disolvente aprótico polar tal como tetrahidrofurano (THF). El compuesto resultante se monoestannila entonces sustituyendo del sustituyente de litio resultante con un sustituyente de organoestaño usando cualquier reactivo que contiene estaño adecuado, tal como cloruro de trimetilestaño o cloruro de tributilestaño, para dar el compuesto 3 relativamente estable al aire en alto rendimiento.

Los alquilenodioxitiofenos estannilados pueden usarse entonces para formar oligómeros que tienen grupos finales de alquilenodioxitiofeno, que son las unidades polimerizables. Este procedimiento incluye mezclar los dioxitiofenos de alquilenos estannilados con un compuesto adicional, que contiene al menos un resto aceptor. El compuesto 3 reacciona así con uno o más compuestos halogenados que contienen el resto aceptor.

El Esquema 2 ilustra un ejemplo de un método según una realización de la invención que progresa a través de la construcción de oligómeros conjugados solubles y simétricos, unidades polimerizables, que tienen restos dadores y aceptores y a través de la polimerización de los oligómeros para dar polímeros conjugados lineales. La Tabla 1 describe la caracterización de un número de polímeros según la invención. Como se ilustra en el Esquema 2, una reacción de Stille puede usarse para acoplar el compuesto 3 estannilado con aceptor dibromado que contiene las especies 4, 7 o 10. Otros halógenos, tal como cloro, yodo, o incluso flúor pueden usarse en lugar del bromo en los compuestos aceptores. Los aceptores están generalmente, aunque no necesariamente, halogenados de forma simétrica donde los halógenos están colocados en sitios contrarios equivalentes de los compuestos aceptores, como se muestra para los compuestos 4, 7 y 10. Los procedimientos de la reacción de Stille se conocen bien en la técnica, y pueden llevarse a cabo usando, por ejemplo, un catalizador de paladio (0) o paladio (II). En muchas realizaciones, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones libres de aire y humedad para maximizar los rendimientos de la reacción. Los oligómeros solubles 5, 8 y 11 pueden aislarse por varias técnicas, que incluyen, por ejemplo, cromatografía en columna usando sílice como la fase estacionaria y variando las relaciones de disolventes empleados para la elución. Dichos disolventes pueden incluir, por ejemplo, mezclas de hexanos, diclorometano y acetato de etilo.

Los oligómeros pueden polimerizarse en un modo de crecimiento en etapas donde los grupos finales alquilenodioxitiofeno auto-condensan para formar el polímero conjugado. Por ejemplo, como se ilustra en el Esquema 2, los oligómeros diana 5, 8 y 11 pueden auto-condensarse en cloroformo, u otro disolvente adecuado, a través de los extremos de cadena de 3,4-propilenodioxitiofeno de bajo potencial de oxidación usando cloruro férrico como un agente oxidativo eficiente para dar polímeros electroactivos totalmente conjugados y bien definidos 6a, 6b, 9 y 12 como se indica en la Tabla 1. La purificación polimérica puede llevarse a cabo por precipitación en MeOH, reducción en cloroformo usando monohidrato de hidracina seguido por una purificación de Soxhlet de 48 horas.

(Véase la Tabla 1). Aunque los grupos "R" del esquema 2 se muestran como que son octilo o 2-etilhexilo, cualquier grupo alquilo lineal o ramificado adecuado, tal como grupos alquilo C2 a C30, pueden emplearse para mejorar la capacidad de procesamiento, afinar bien el color, incluyendo el tono y saturación del color verde, mejorar la transmisividad de la forma oxidada y modificar la morfología de la película sólida.

5 Esquema 2

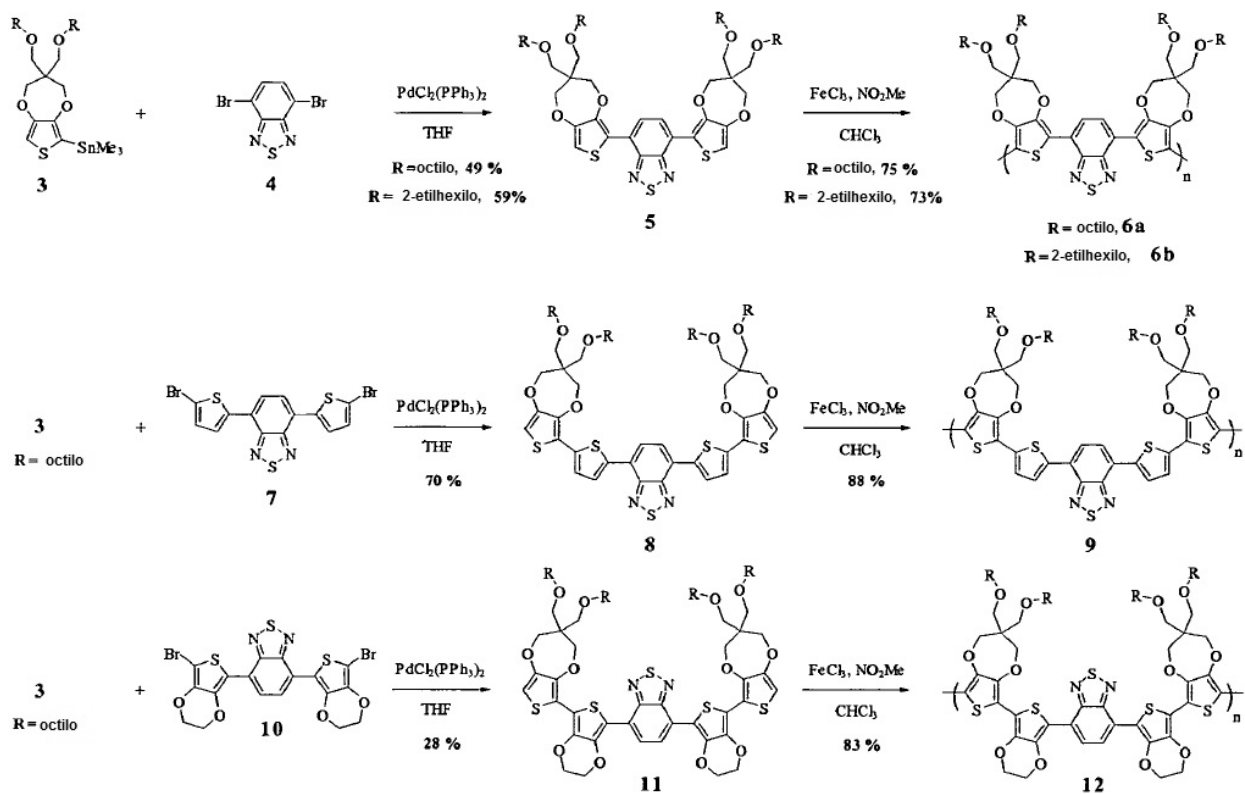


Tabla 1. Pesos moleculares estimados por GPC en THF, rendimientos aislados para las polimerizaciones, análisis elemental de los copolímeros 6a (P([ProDOT-OOct₂]₂-BTD)), 6b (P([ProDOT-OEtHex₂]₂-BTD)), 9 (P([ProDOT-OOct₂-Th]₂-BTD)) y 12 (P([ProDOT-OOct₂-EDOT]₂-BTD)).

Polímero	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI	Promedio de núm. de unidades de repetición	Promedio de núm. de anillos	Rendimiento (%)	EA (Calculado/encontrado)		
							C	H	N
P([ProDOT-OOct ₂] ₂ -BTD)	14700	32150	2,2	15	45	75	66,5/66,42	8,57/8,64	2,77/2,79
P([ProDOT-OEtHex ₂] ₂ -BTD)	27800	59000	2,1	27	81	73	66,5/66,21	8,57/8,48	2,77/2,73
P([ProDOT-OOct ₂ -Th] ₂ -BTD)	18900	60300	3,2	16	80	88	65,38/66,08	7,72/7,75	2,38/2,21
P([ProDOT-OOct ₂ -EDOT] ₂ -BTD)	10300	17800	1,7	8	40	83	63,22/62,88	7,33/7,27	2,17/2,28

10

La química delineada en los Esquemas 1-2 ilustra como las propiedades ópticas pueden controlarse mediante la naturaleza del esqueleto conjugado variando los aceptores.

15

En las realizaciones ejemplares anteriores, los restos dadores dioxiheterocíclicos se incluyen en los reactivos de acoplamiento activado que reaccionan con compuestos halogenados que incluyen restos aceptores. En realizaciones alternativas, los restos aceptores pueden ser parte de los reactivos de acoplamiento activados y los compuestos dadores dioxiheterocíclicos pueden tener funcionalidad haluro para acoplarse en unidades polimerizables. Por ejemplo, en vez de estar halogenados, los compuestos aceptores descritos anteriormente

pueden incluir un grupo de acoplamiento seleccionado del grupo que consiste en sustituyentes de organoestaño (que incluye cualquiera de los grupos de organoestaño descritos anteriormente), sustituyentes de organoboro, sustituyentes de organomagnesio, sustituyentes de organozinc y sustituyentes de organosilano. Dichos grupos de acoplamiento pueden estar colocados, por ejemplo, para sustituir los dos grupos funcionales halógeno de los compuestos aceptores ilustrados anteriormente. Este compuesto aceptor puede estar acoplado con unos compuestos dadores basados en dioxiheterociclo, como se describe anteriormente, donde un grupo monohalógeno permite el acoplamiento del compuesto aceptor difuncionalizado descrito anteriormente.

Los polímeros resultantes formados a partir de los métodos descritos anteriormente comprenden una pluralidad de unidades de repetición, que comprenden al menos dos grupo dadores basados en dioxiheterociclo sustituido acoplado a un grupo aceptor.

El peso molecular promedio en número de los polímeros conjugados de la presente solicitud puede variar ampliamente, dependiendo de las unidades de repetición particulares empleadas, y los parámetros de procesamiento usados para formar los polímeros. Los pesos moleculares promedio en número ejemplares pueden oscilar de aproximadamente 3000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, como se mide por cromatografía de permeación en gel, aunque los polímeros que tienen pesos moleculares promedio en número fuera de estos intervalos también pueden formarse.

Materiales y métodos

La Figura 1 caracteriza las propiedades ópticas de polímeros que se sintetizaron (6a, 6b, 9, 12) y su electroactividad tras la oxidación electroquímica. Como se espera para un polímero verde en estado neutro, todos los materiales caracterizados mostraron dos bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, que incluyen un primer pico de absorción moderadamente alto en la parte azul (por debajo de aproximadamente 500 nm) y un segundo pico de absorción que es generalmente mayor que el primer pico (indicando absorción intensa) en la parte naranja a roja (por encima de aproximadamente 580 nm), con muy poca o ninguna superposición en la región verde (aproximadamente 480 a aproximadamente 580 nm), de manera que se da un punto de absorción mínima entre los picos primero y segundo en la región verde. Para todos los materiales caracterizados, estas dos bandas de absorción blanquean de forma simultánea tras la oxidación y una nueva banda de absorción surge en el infrarrojo cercano cuando se forman vehículos de carga (polarones y bi-polarones). En las realizaciones, se observa el intenso blanqueamiento de las dos transiciones $\pi-\pi^*$ observadas, además de la cuasi-ausencia de cola residual de las bandas de absorción del infrarrojo cercano en el visible, y el polímero tiene una alta transmisividad del estado oxidado. Tomando el comienzo de la absorción de la banda de absorción más intensa como una referencia para el cálculo, los huecos de energía óptica de estos materiales se encontraron en el intervalo 1,43-1,54 eV, y pueden por lo tanto considerarse que son polímeros de "hueco de banda estrecha".

La Figura 2 muestra la luminancia relativa medida bajo iluminación constante desde películas finas de polímero que se moldearon por pulverizado en ITO y se sometieron a oxidación electroquímica progresiva. Un promedio de 30% de cambio óptico tras la oxidación caracteriza esta familia de polímeros. Mientras la luminancia relativa del polímero 12 alcanza el valor moderado de 73%, el polímero 6b muestra transmisividad espectacular tras la oxidación con un valor de luminancia relativa que alcanza el 84% en su estado totalmente oxidado. Las fotografías reproducidas en la Figura 3 ilustran esta diferencia donde todos los materiales se han fotografiado en su estado neutro (izquierda) y en su estado totalmente oxidado (derecha) como películas finas (arriba) y/o películas más gruesas (base). Mientras los polímeros 6a y 6b reflejan un color bastante "aguamarina" (azul-verde o verde persa) en su estado neutro, el polímero 9 puede considerarse "verde pino". El polímero 12 más desplazado al rojo parece ofrecer un verde ciertamente más "tipo oliva" (verde bosque) aparentemente debido a un reflejo amarillo oscuro residual. La Tabla 2 resume los coordinados de color de todos los materiales sintetizados además de los potenciales a los que los materiales experimentan cambios ópticos. Ejemplos de colores verdes en estado neutro que pueden alcanzarse usando los polímeros conjugados de la presente solicitud pueden incluir el intervalo de colores definido por el sistema de color CIELab que tiene valores "L" que oscilan de aproximadamente 71 a aproximadamente 80; valores "a" que oscilan de aproximadamente -15 a aproximadamente -23; y valores "b" que oscilan de aproximadamente -11 a aproximadamente 14, aunque los colores verdes fuera de este intervalo también pueden alcanzarse.

Tabla 2. Resultados calorimétricos para los polímeros neutros y oxidados 6a (P([ProDOT-OOct₂]₂-BTD)), 6b (P([ProDOT-OEtHex₂]₂-BTD)), 9 (P([ProDOT-OOct₂-Th]₂-BTD) y 12 (P([ProDOT-OOct₂-EDOT]₂-BTD)).

Película polimérica	Estado de carga	E (V)	L	α	b	Color observado
P([ProDOT-OOct ₂] ₂ -BTD)	N	0	80	-22	-10	Verde persa

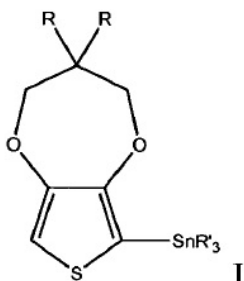
	O	0,8	93	-2	0	transmisivo a gris
P([ProDOT-OEtHex ₂] ₂ -BTD)	N	-0,05	80	-23	-11	Verde persa
	O	0,7	94	-1	0	transmisivo a gris
P([ProDOT-OOct ₂ -Th] ₂ -BTD)	N	-0,35	75	-15	1	Verde pino
	O	0,75	91	-3	-3	transmisivo a azul claro
P([ProDOT-OOct ₂ -EDOT] ₂ -BTD)	N	-0,6	71	-19	14	Verde bosque
	O	0,8	89	-5	-5	transmisivo a azul claro

5 Los polímeros conjugados de la presente descripción pueden emplearse en una variedad de dispositivos electrónicos. Ejemplo adecuados de dichos dispositivos incluyen ventanas, espejos y pantallas electrocrómicas; césped solar, o céspedes artificiales que pueden recolectar energía solar y generar electricidad; dispositivos fotovoltaicos normales; papel electrónico, conductores anti-estáticos y conductores transparentes; y transistores de efecto campo, supercapacitadores, baterías y otros componentes electrónicos.

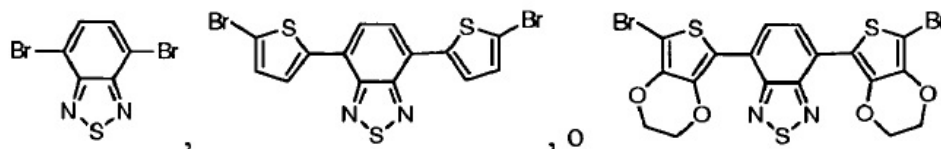
Otras realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la memoria y la práctica de la invención descrita en esta memoria. Se pretende que la memoria y los ejemplos se consideren como ejemplares solo, estando indicada la invención por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un polímero conjugado, comprendiendo el método las etapas de:
hacer reaccionar dos compuestos dadores que tienen una fórmula I:



5 donde los grupos R son grupo $-R''OR'''$, donde R'' es un metileno y R''' es un alquilo C2 a C30 lineal o ramificado y R' es metilo con un compuesto aceptor conjugado que comprende un resto aceptor, en donde el compuesto aceptor conjugado que comprende un resto aceptor es



formar una unidad polimerizable; y

10 unir de forma covalente una pluralidad de las unidades polimerizables a los finales de dichas unidades polimerizables para formar el polímero conjugado, en donde el polímero conjugado absorbe radiación en una primera banda del espectro visible y una segunda banda del espectro visible y es verde en el estado neutro y tras la oxidación el polímero es transmisor con la absorbancia de radiación en las bandas primera y segunda siendo menor que en el estado neutro, y en donde el polímero es soluble en al menos un disolvente.

15 2. Un polímero conjugado preparado por el método según la reivindicación 1, en donde el polímero conjugado absorbe radiación en una primera banda del espectro visible y una segunda banda del espectro visible y es verde en el estado neutro y tras la oxidación el polímero conjugado está en un estado transmisor con absorbancia de radiación en las bandas primera y segunda siendo menor que en el estado neutro.

3. El método según la reivindicación 1, en donde R''' es octilo o 2-etilhexilo.

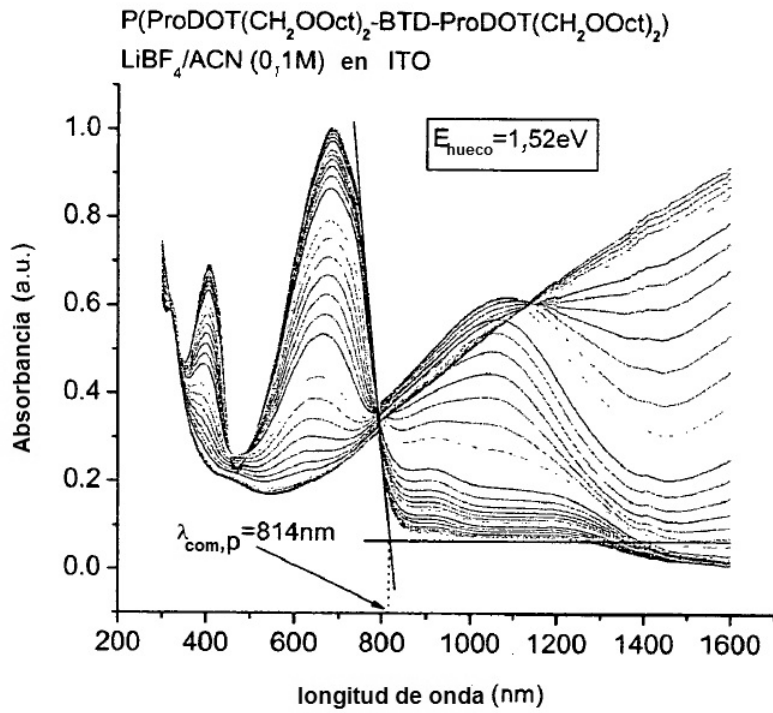


Figura 1A

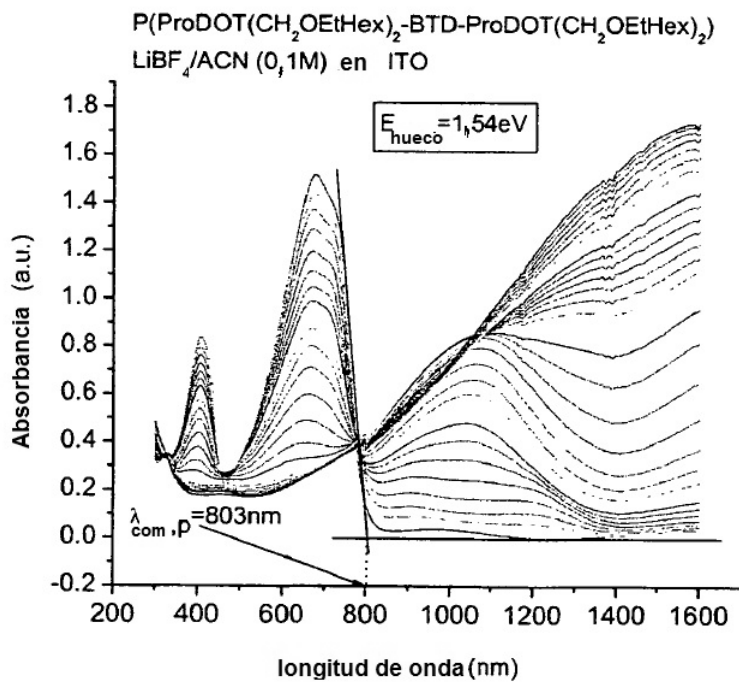


Figura 1B

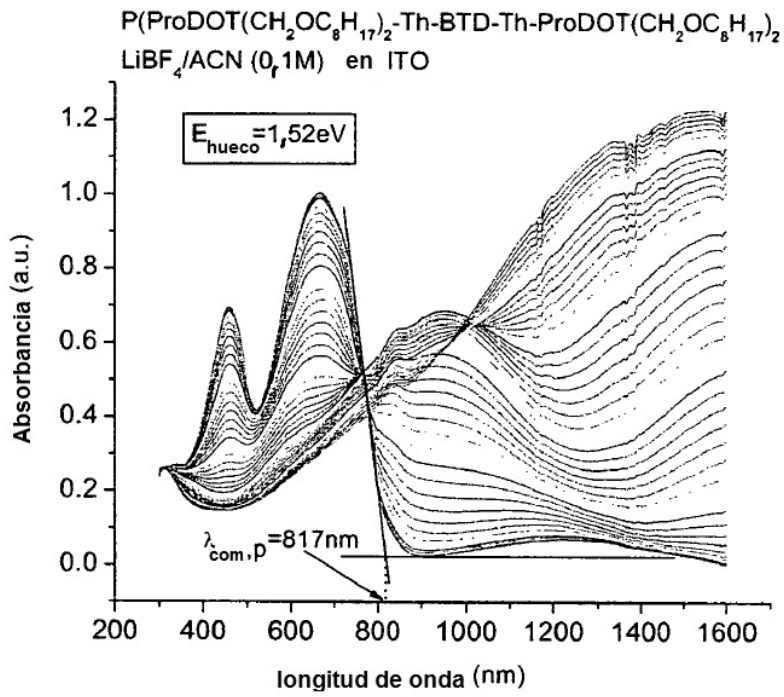


Figura 1C

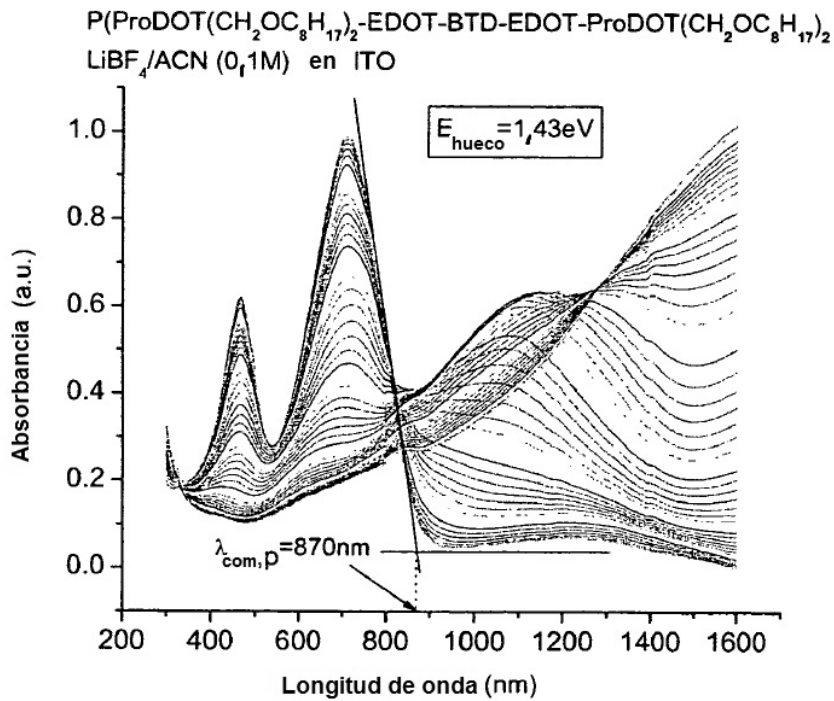


Figura 1D

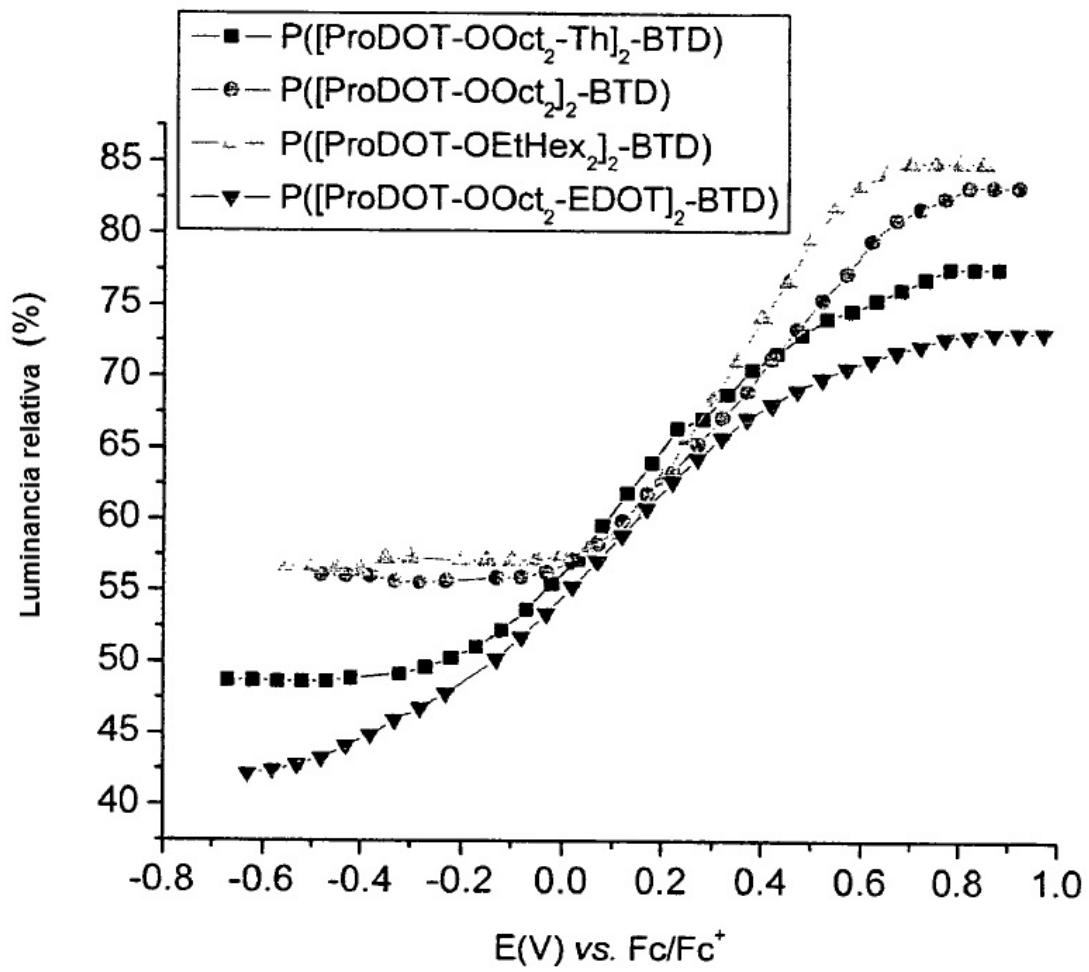


Figura 2

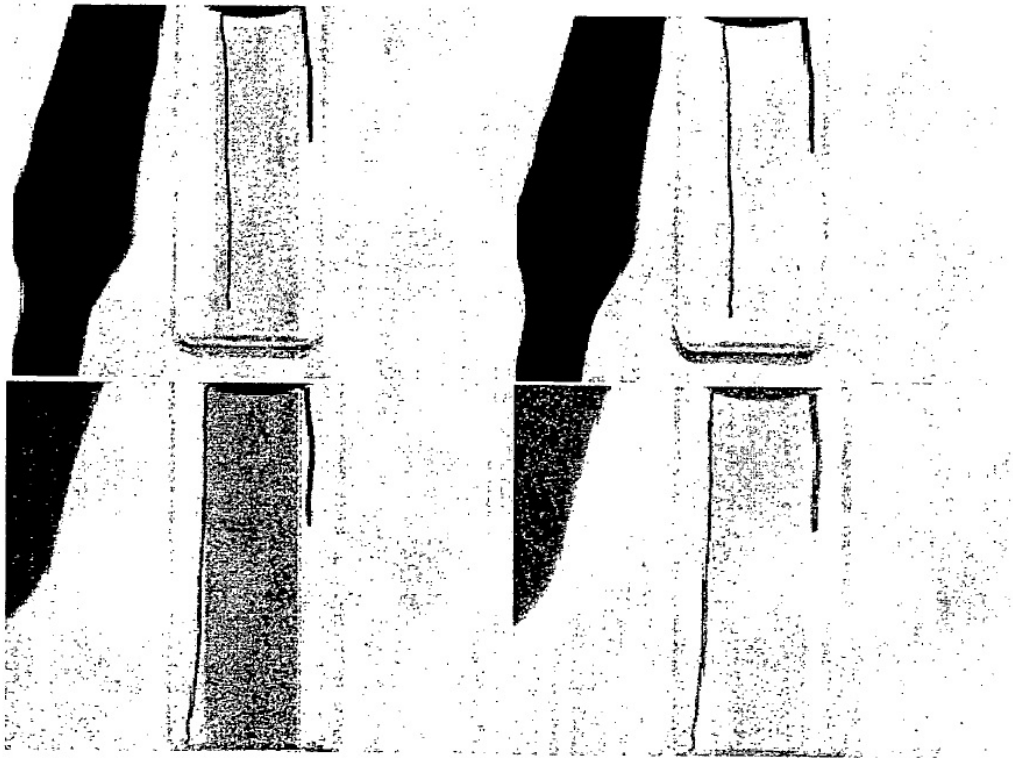


Figura 3A

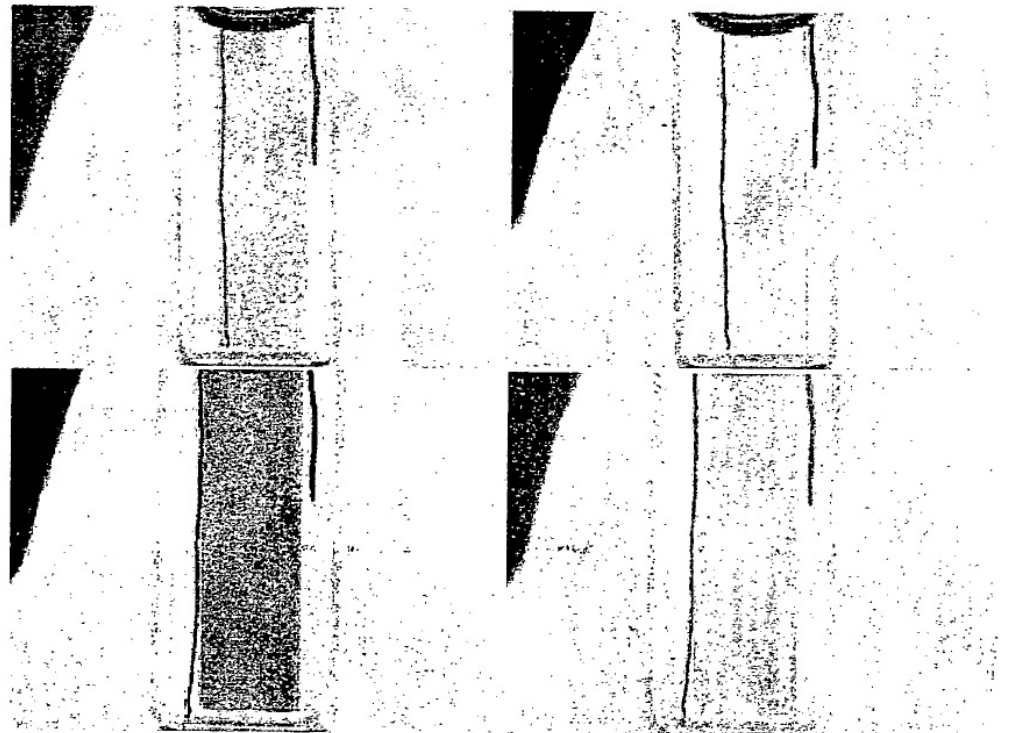


Figura 3B

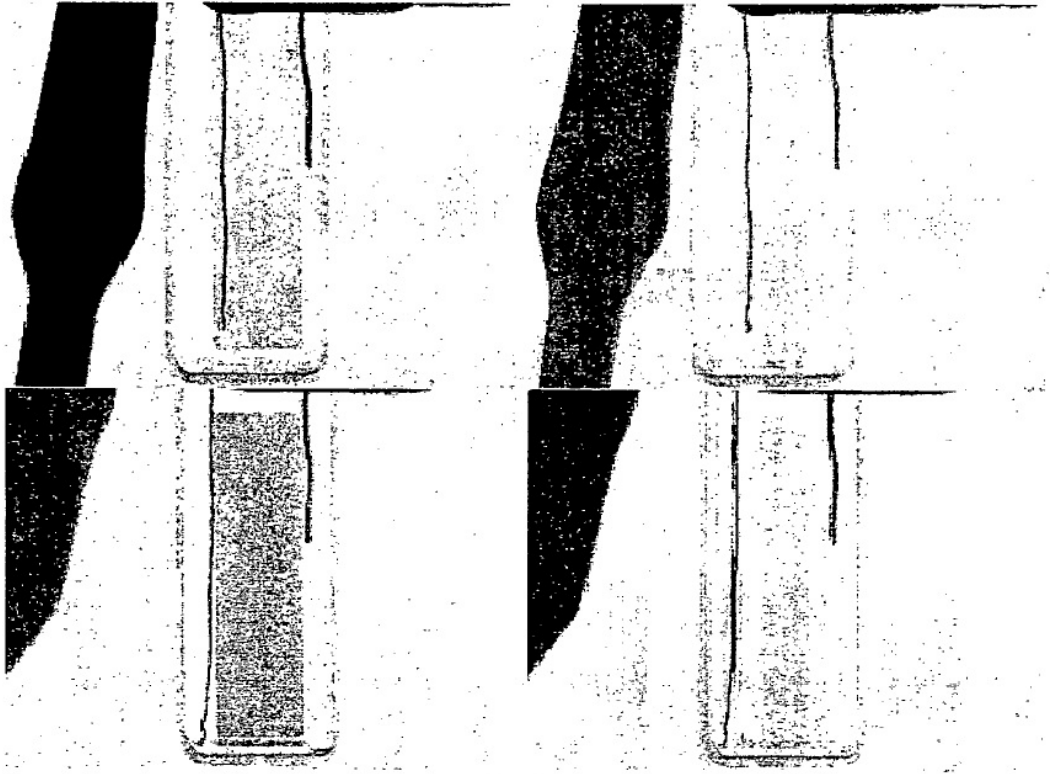


Figura 3C



Figura 3D