



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 324 807**

② Número de solicitud: 200800258

⑤ Int. Cl.:

**G02F 1/15** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

**C08K 5/3432** (2006.01)

**C08L 79/04** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **31.01.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2009**

Fecha de la concesión: **18.05.2010**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **31.05.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente: **31.05.2010**

⑦ Titular/es: **FUNDACIÓN CIDETEC  
Parque Tecnológico de Miramón  
Paseo Miramón, 196  
20009 San Sebastián, Guipúzcoa, ES**

⑦ Inventor/es: **Pozo Gonzalo, Cristina;  
Marcilla García, Rebeca;  
Salsamendi Tellería, Maitane;  
Pomposo Alonso, José Adolfo y  
Grande Tellería, Hans-Jurgen**

⑦ Agente: **Carpintero López, Francisco**

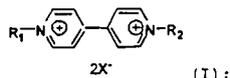
⑤ Título: **Composiciones electrocrómicas basadas en viológenos formulables y aplicables a temperatura ambiente.**

⑤ Resumen:

Composiciones electrocrómicas basadas en viológenos formulables y aplicables a temperatura ambiente.

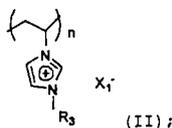
La invención define composiciones electrocrómicas que comprenden:

(a) un derivado de viológeno de fórmula (I):

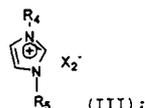


(b) un mediador electrónico;

(c) un compuesto polimérico de fórmula (II):



(d) un plastificante de fórmula (III):



y

(e) una mezcla de al menos dos disolventes miscibles que disuelven los componentes (a) a (d) a temperatura ambiente, siendo al menos uno de ellos un disolvente de elevado punto de ebullición.

Dichas composiciones electrocrómicas son formulables y aplicables a temperatura ambiente por lo que permiten preparar dispositivos electrocrómicos con sustratos sensibles al calor, especialmente con sustratos totalmente plásticos, con un alto grado de transparencia y con un elevado contraste óptico.

ES 2 324 807 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Composiciones electrocromicas basadas en viológenos formulables y aplicables a temperatura ambiente.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al campo de los dispositivos electrocromicos. En particular, la invención se refiere a nuevas composiciones electrocromicas, basadas en viológenos, formulables y aplicables a temperatura ambiente, que permiten preparar dispositivos electrocromicos con sustratos sensibles al calor, especialmente con sustratos totalmente plásticos, con un alto grado de transparencia y elevado contraste óptico.

**Antecedentes de la invención**

Como es bien conocido en el estado de la técnica, un dispositivo electrocromico tradicional, o de primera generación, está compuesto por 7 capas diferentes, siendo 3 de ellas (las más internas de la Figura 1) capas activas. Una de estas capas es un material electrocromico activo y otra un material de almacenamiento de iones complementario con el material electrocromico, tanto en coloración como en comportamiento re-dox. Estas 2 capas están separadas por una capa de electrolito de naturaleza sólida o líquida. El funcionamiento de este dispositivo electrocromico se basa en la aplicación de un potencial entre los sustratos conductores de modo que se produce un proceso redox tanto en el material electrocromico como en el material de almacenamiento de iones, dando lugar a un cambio estructural de los materiales involucrados que se traduce en un cambio de coloración en el dispositivo. La preparación de dispositivos electrocromicos tradicionales de 7 capas presenta limitaciones debido, principalmente, a la diversidad de requisitos que deben cumplir las diversas capas.

El material principal sobre el que se diseña el dispositivo es el material electrocromico. Los materiales electrocromicos se clasifican en catódicos o anódicos dependiendo de si se colorean durante un proceso de reducción o de oxidación, respectivamente. Por lo tanto, dependiendo de la coloración y de la naturaleza del proceso re-dox por el que el material electrocromico se coloree, será necesario un material complementario en coloración y proceso redox. Este segundo material se denomina material de almacenamiento de iones. Buscar un material complementario no es sencillo ya que además de cumplir estos requisitos indicados, ambos materiales deben presentar el mismo contenido en carga para un correcto funcionamiento del dispositivo (contraste óptico y una ciclabilidad adecuadas). Por otro lado, los electrolitos de naturaleza líquida en muchas ocasiones dan lugar a fugas o evaporación de disolvente, mientras que los electrolitos sólidos suelen presentar un transporte iónico y electrónico más lento dentro del dispositivo.

En el estado de la técnica se encuentran dispositivos electrocromicos que se basan en películas en estado sólido, utilizando un material electrocromico catódico y anódico de naturaleza inorgánica y orgánica. Los dispositivos electrocromicos basados en materiales inorgánicos presentan las limitaciones principales de las técnicas de deposición utilizadas, que requieren alta temperatura y elevada presión encareciendo el precio de los dispositivos finales (JP 63262624). Sin embargo, síntesis más sencillas y más económicas son posibles preparando dispositivos basados en materiales orgánicos al utilizar técnicas tradicionales utilizadas en deposición de pinturas, con posterior evaporación del disolvente (US 3873185). Dependiendo de la naturaleza del mismo, la necesidad de evaporar el disolvente puede llegar a ser una importante limitación al incrementar el coste del dispositivo final.

Todas estas limitaciones han dado lugar a la búsqueda de nuevas configuraciones de dispositivos electrocromicos con sólo 5 capas (dispositivos de segunda generación), de modo que 3 de las capas activas se simplifiquen en una única capa electrocromica preparada a partir de una única composición electrocromica (Figura 2). La principal innovación al trabajar según esta estrategia es la sencillez en el proceso de preparación de dicha composición electrocromica y en la preparación de los dispositivos.

Los primeros dispositivos electrocromicos de segunda generación fueron dispositivos con la mezcla electrocromica en disolución, en los cuales se inyectaba dicha disolución entre dos cristales conductores totalmente sellados, a través de un pequeño orificio. Los materiales electrocromicos activos en estos sistemas suelen ser derivados de viológenos que se oscurecen al aplicar un potencial negativo y se aclaran en ausencia de potencial con tiempos de conmutación del orden de milisegundos. Dicha tecnología, que ha alcanzado aplicación comercial, está recogida en las patentes US 3453038, US 5115346 y US 5151816. Las principales limitaciones de dichos dispositivos se centran en la dificultad de ensamblaje de los mismos (posibilidad de fugas del disolvente reduciendo el tiempo de vida de los dispositivos) y la posibilidad de roturas del dispositivo. Una estrategia utilizada para superar las limitaciones de los dispositivos en disolución ha sido propuesta por Donnelly en la patente US 2005/0079326 que reivindica una película sólida electrocromica preparada mediante curado por radiación electromagnética de composiciones electrocromicas monoméricas. Otra estrategia interesante se presenta en la patente WO 2006/008776 que reivindica una película sólida que contiene los materiales electrocromicos activos. Dicha formulación se prepara en caliente, por fundido de una matriz polimérica que tiene embebidos un material electrocromico, un mediador electrónico y un disolvente de elevado punto de ebullición. Después de un proceso de enfriamiento dicha mezcla tiene el aspecto de una membrana plástica. El principal inconveniente encontrado en la patente es la necesidad de preparar tanto la mezcla electrocromica como el dispositivo final a temperaturas por encima de 100°C. Si se sigue el procedimiento original descrito en la patente WO 2006/008776 sobre un sustrato plástico del tipo PET [Poli(Etilén Tereftalato)] recubierto con ITO (óxido de indio y estaño, material de referencia en la preparación de dispositivos electrocromicos totalmente plásticos), éste se ondula

debido a la aplicación de calor, produciendo una distorsión de las imágenes que se observen a través de él y dando lugar a una apariencia final del dispositivo muy pobre. Consecuencias similares se producirían en sustratos delicados al calor, como papel o tejidos (recubiertos de ITO).

- 5 Por tanto, continúa existiendo en el estado de la técnica la necesidad de preparar composiciones electrocrómicas formulables y aplicables a temperatura ambiente, especialmente indicadas para el desarrollo de dispositivos electrocrómicos de segunda generación totalmente plásticos.

10 La presente invención proporciona una solución a los problemas mencionados previamente y en particular describe nuevas composiciones electrocrómicas, basadas en viológenos embebidos en una matriz polimérica, formulables y aplicables a temperatura ambiente gracias al empleo de plastificantes líquidos iónicos combinados con una particular mezcla de disolventes. Dichas composiciones comprenden, por tanto, derivados de viológenos embebidos en una matriz polimérica conjuntamente con plastificantes, mediadores electrónicos y un pequeño porcentaje de disolventes, siendo al menos uno de ellos de alto punto de ebullición, que son miscibles a temperatura ambiente con todos los  
15 componentes. Estas composiciones electrocrómicas presentan el aspecto final de un gel ligeramente viscoso y permiten preparar dispositivos electrocrómicos con sustratos sensibles al calor, especialmente con sustratos totalmente plásticos, con un alto grado de transparencia y elevado contraste óptico.

## 20 Objeto de la invención

La presente invención, por tanto, tiene por objeto proporcionar nuevas composiciones electrocrómicas, basadas en viológenos, formulables y aplicables a temperatura ambiente.

- 25 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar dichas composiciones electrocrómicas.

Finalmente, otro objeto es proporcionar un procedimiento para preparar dispositivos electrocrómicos basados en dichas composiciones electrocrómicas.

30

## Descripción de las figuras

- 35 La figura 1 muestra un dispositivo electrocrómico tradicional de primera generación que está compuesto por 7 capas diferentes, siendo las 3 más internas las capas activas.

La figura 2 muestra el dispositivo electrocrómico de segunda generación de la invención que está compuesto por 5 capas, en el que la capa más interna es la capa activa preparada a partir de la composición electrocrómica de la invención.

40

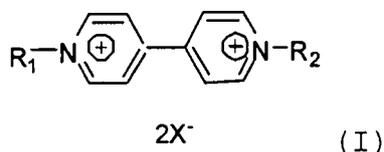
## Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición electrocrómica que comprende:

45

- (a) un derivado de viológeno de fórmula (I):

50



55

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan de forma independiente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal o ramificado, bencilo, fenilo, p-cianofenilo o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>; y X<sup>-</sup> representa ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, triflato o AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>; y

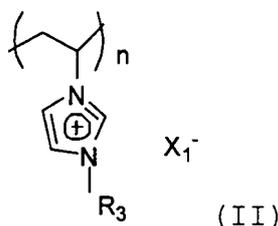
60

- (b) un mediador electrónico;

65

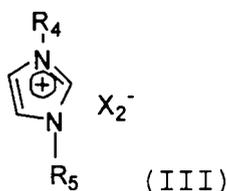
y que además comprende

(c) un compuesto polimérico de fórmula (II):



15 en la que  $R_3$  representa H o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado;  $X_1^-$  representa  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , sulfonato de dodecílbenzeno o p-tolueno-sulfonato; y  $n \geq 2$ ;

20 (d) un plastificante de fórmula (III):

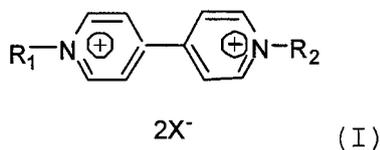


35 en la que  $R_4$  y  $R_5$  representan de forma independiente H, un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado, o vinilo; y  $X_2^-$  representa  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , sulfonato de dodecílbenzeno o p-tolueno-sulfonato; y

(e) una mezcla de al menos dos disolventes miscibles que disuelven los componentes (a) a (d) a temperatura ambiente, siendo al menos uno de ellos un disolvente de elevado punto de ebullición.

40 En el contexto de la invención el término “composición electrocrómica” se refiere a una disolución en la que los componentes de la misma se encuentran total o parcialmente disueltos o en suspensión, que está compuesta, al menos, por un material electrocrómico y un mediador electrónico, que se deposita entre dos sustratos conductores y que, mediante aplicación de un potencial, cambia de color.

45 Tal y como se ha indicado previamente, en el contexto de la invención el término “derivado de viológeno”, se refiere a un material electrocrómico activo que se oscurece al aplicar un potencial negativo y se aclara en ausencia de potencial. Los derivados de viológeno empleados en la presente invención tienen como fórmula genérica la fórmula (I):



60 en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan de forma independiente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , lineal o ramificado, bencilo, fenilo, p-cianofenilo o cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$ ; y  $X^-$  representa  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $I^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $NO_3^-$ , triflato o  $AsF_6^-$ ;

65 En una realización particular de la composición electrocrómica de la invención, en el viológeno de fórmula (I),  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo alquilo  $C_1$ - $C_9$ . En este caso, la composición electrocrómica de la invención permite la preparación de dispositivos con coloración azul. En una realización preferida,  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo etilo.

En otra realización particular de la composición electrocrómica de la invención, en el viológeno de fórmula (I),  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo alquilo  $C_{10}$ - $C_{20}$ . En este caso, la composición electrocrómica de la invención permite la preparación de dispositivos con coloración roja/violeta.

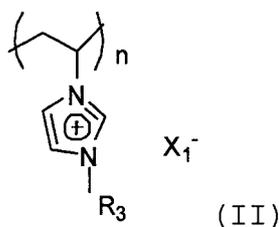
## ES 2 324 807 B1

En otra realización particular de la composición electrocrómica de la invención, en el viológeno de fórmula (I),  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo bencilo, fenilo o p-cianofenilo. En este caso, la composición electrocrómica de la invención permite la preparación de dispositivos con coloración verde.

5 Dicho viológeno de fórmula (I) se empleará en la composición electrocrómica de la invención en una proporción del 3-20% con respecto al peso total de composición.

La matriz polimérica de la presente invención, cuyo papel es aportar propiedades mecánicas adecuadas a la mezcla final, tiene, preferiblemente, la estructura química representada por la fórmula (II):

10



20 en la que  $R_3$  representa H o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado;  $X_1^-$  representa  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , sulfonato de dodecibenceno o p-tolueno-sulfonato; y  $n \geq 2$

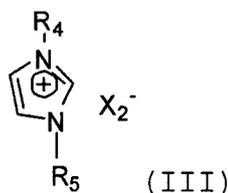
25 En una realización particular de la composición electrocrómica de la invención, en el compuesto polimérico de fórmula (II)  $R_3$  representa un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$  y  $X_1^-$  representa  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$  o  $BF_4^-$ . En una realización preferida,  $R_3$  representa etilo y  $X_1^-$  representa  $BF_4^-$ .

Opcionalmente, pueden emplearse polímeros convencionales, del tipo poli(vinilpirrolidona), solubles a temperatura ambiente en la mezcla de disolventes orgánicos empleada.

30 Dicho compuesto polimérico de fórmula (II) se empleará en la composición electrocrómica de la invención en una proporción del 35-45% con respecto al peso total de composición.

35 En la presente invención el plastificante tiene la doble función de proporcionar óptimas propiedades de adhesión y de favorecer, además, la movilidad de cargas dentro de la mezcla electrocrómica. Un aspecto novedoso de la invención es el uso de plastificantes basados en líquidos iónicos que tienen como fórmula general la fórmula (III):

40



50 en la que  $R_4$  y  $R_5$  representan de forma independiente H, un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado, o vinilo; y  $X_2^-$  representa  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , sulfonato de dodecibenceno o p-tolueno-sulfonato.

55 En una realización particular de la composición electrocrómica de la invención, en el plastificante de fórmula (III)  $R_4$  y  $R_5$  representan de forma independiente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$  y  $X_2^-$  representa  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$  o  $BF_4^-$ . En una realización preferida,  $R_4$  representa butilo,  $R_5$  representa metilo y  $X_2^-$  representa  $BF_4^-$ .

El plastificante de fórmula (III) se empleará en la composición electrocrómica de la invención en una proporción del 35-59% con respecto al peso total de composición.

60 Tal y como se ha indicado previamente, en el contexto de la invención el término “mediador electrónico” se refiere al componente necesario para que se produzca la reacción re-dox en el dispositivo electrocrómico, que debe ser complementario en comportamiento re-dox con el material electrocrómico activo de la invención, es decir, con el derivado de viológeno de fórmula general I. En la presente invención se pueden emplear cualquier mediador electrónico de la técnica adecuado.

65 Así, en una realización particular de la composición electrocrómica de la invención, el mediador electrónico se selecciona de entre hexacianoferrato (II), periodato,  $Fe^{2+}$ , e hidroquinona. El experto en la materia seleccionará el contraión adecuado de los tres primeros. En una realización preferida, el mediador electrónico es hidroquinona.

## ES 2 324 807 B1

Dicho mediador electrónico se empleará en la composición electrocrómica de la invención en una proporción del 0,9-6% con respecto al peso total de composición.

5 En la composición electrocrómica de la presente invención, se emplea una mezcla de al menos dos disolventes miscibles que disuelven los componentes (a) a (d) mencionados previamente a temperatura ambiente, siendo al menos uno de ellos un disolvente de elevado punto de ebullición.

10 En el contexto de la invención, el término “disolvente de alto punto de ebullición” se refiere a un disolvente cuyo punto de ebullición se encuentra por encima de 150°C.

10 Así, en una realización particular de la composición electrocrómica de la invención, el disolvente de elevado punto de ebullición se selecciona de entre dimetilformamida y 1-hexanol.

15 Como disolventes adicionales de bajo punto de ebullición a emplear en pequeñas cantidades junto con los disolventes de elevado punto de ebullición citados cabe mencionar la acetona, la butanona o el tetrahidrofurano (THF), entre otros. El experto seleccionará el disolvente de bajo punto de ebullición adecuado de entre los conocidos en el estado de la técnica.

20 En una realización preferida de la composición electrocrómica de la invención, la mezcla de disolventes es una mezcla de dimetilformamida y acetona.

25 En la composición electrocrómica de la invención se emplea un volumen del disolvente de elevado punto de ebullición del orden de 0,5-1 ml, y un volumen del disolvente de bajo punto de ebullición del orden de 0,2-0,6 ml, siendo la proporción entre ellos preferida del orden de 2:1.

30 Adicionalmente, se puede utilizar una pequeña cantidad de espaciadores de vidrio de un diámetro adecuado para limitar el espesor de la capa electrocrómica activa durante la construcción del dispositivo electrocrómico. Así, en una realización particular de la invención, la composición electrocrómica comprende adicionalmente espaciadores de vidrio con un diámetro de 1-10  $\mu\text{m}$ .

30 En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar la composición electrocrómica previamente descrita, en el que los componentes (a) a (e) se mezclan a temperatura ambiente y con agitación.

35 La preparación de la composición electrocrómica a temperatura ambiente incluye la disolución de los componentes anteriormente descritos en la mínima cantidad posible de disolventes, bajo agitación, hasta obtener una mezcla homogénea que no necesita curado. El aspecto final de la composición, de tipo gel, presenta una viscosidad muy adecuada para su manejo a temperatura ambiente. Esta viscosidad hace que la mezcla sea muy fácil de depositar utilizando técnicas de deposición comunes utilizadas en pinturas.

40 En otro aspecto de la invención, se proporciona un dispositivo electrocrómico que comprende la composición electrocrómica previamente descrita.

45 En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar un dispositivo electrocrómico que comprende las etapas de: (i) depositar la composición electrocrómica descrita previamente sobre un sustrato conductor; y (ii) depositar sobre el conjunto otro sustrato conductor.

El sustrato conductor puede ser un sustrato de cualquier material conductor tal como plástico recubierto de ITO, textil, papel o cristal, que sea, además, transparente a fin de que pueda observarse el cambio de color del dispositivo.

50 La deposición de la composición electrocrómica de la invención se efectúa a temperatura ambiente, mediante técnicas del estado de la técnica que permitan una deposición homogénea y óptima. Así, en una realización particular, la deposición de la etapa (i) se efectúa mediante técnicas de recubrimiento por rotación (“spin-coating”), recubrimiento con cuchillas (“doctor blade”) o recubrimiento por inmersión (“dip-coating”).

55 El espesor típico de la capa tipo gel se encuentra comprendido entre 20 y 200  $\mu\text{m}$  dependiendo de la tecnología y condiciones de aplicación de la formulación. Esto hace que el ensamblaje del dispositivo sea cómodo y fácil de realizar eliminando posibles burbujas e imperfecciones que pudieran surgir.

60 Una vez depositada la composición electrocrómica de la invención, se deposita sobre la misma otro sustrato conductor preferiblemente del mismo tipo que el empleado en el primer sustrato. Opcionalmente, el dispositivo así preparado se prensa a temperatura ambiente para garantizar un espesor homogéneo. En el caso de emplear espaciadores, el espesor final vendrá determinado por el diámetro de los espaciadores colocados y será del orden de 1,5-10  $\mu\text{m}$ . Finalmente, el dispositivo electrocrómico puede ser encapsulado de forma apropiada siguiendo técnicas convencionales a fin de obtener buenos valores de estabilidad y ciclabilidad del dispositivo.

65 El siguiente ejemplo ilustra la invención y no debe ser considerado como limitativo del alcance de la misma.

## ES 2 324 807 B1

### Ejemplo 1

*Preparación de un dispositivo electrocrómico con coloración azul que emplea una composición electrocrómica de la invención*

5

Se preparó una composición electrocrómica disolviendo en una mezcla DMF/acetona 2:1 en volumen (0,76 ml de DMF de Aldrich, 99% pureza, y 0,4 ml de acetona de Panreac, pureza PA-ACS-ISO) a temperatura ambiente los siguientes compuestos: un 40% en peso del polímero poli(1-vinil-3-etil-imidazolio tetrafluoroborato) (sintetizado en CIDETEC según el método descrito en *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004) 208), un 10 40% en peso de 1-butil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato (Solvionic, pureza 98%), un 16% en peso de diperclorato de etilviológeno (Aldrich, 98% pureza), y un 4% en peso de hidroquinona (Riedel de Han, 99,5% pureza).

15

La mezcla se dejó agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente hasta obtener una disolución totalmente homogénea y ligeramente viscosa. Posteriormente se añadieron, bajo agitación, espaciadores de vidrio de 1,5 pm de diámetro.

20

La mezcla se aplicó sobre ITO plástico mediante la técnica tradicional de deposición de pinturas “doctor-blade”. Posteriormente, se dejó evaporar el exceso de disolvente de bajo punto de ebullición a temperatura ambiente. A continuación, se colocó una segunda capa de ITO plástico sobre la mezcla electrocrómica (ver Figura 2) y se aplicó presión sobre el dispositivo final, para dar lugar a un dispositivo con un espesor de capa activa electrocrómica de 1,5 pm. Por último, el dispositivo fue sellado utilizando una resina epoxi curable por UV.

25

El dispositivo así construido mostró un contraste óptico máximo de 80% y tiempos de conmutación de 5,5 y 5,6 segundos durante los procesos de coloración y decoloración, respectivamente. El dispositivo fue sometido a estudios de ciclabilidad (por encima de  $2 \cdot 10^3$  ciclos) con resultados muy satisfactorios.

30

35

40

45

50

55

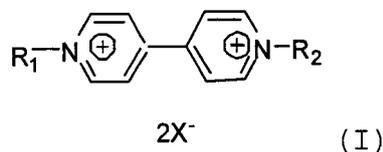
60

65

## REIVINDICACIONES

1. Composición electrocrómica que comprende:

(a) un derivado de viológeno de fórmula (I):

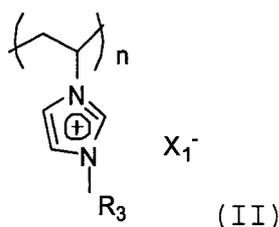


en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan de forma independiente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , lineal o ramificado, bencilo, fenilo, p-cianofenilo o cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$ ; y  $X^-$  representa  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cr^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $I^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $NO_3^-$ , triflato o  $AsF_6^-$ ; y

(b) un mediador electrónico;

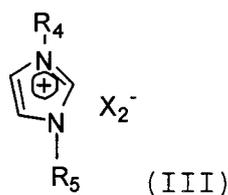
**caracterizada** porque comprende además:

(c) un compuesto polimérico de fórmula (II):



en la que  $R_3$  representa H o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado;  $X_1^-$  representa  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , sulfonato de dodecibenceno o p-tolueno-sulfonato; y  $n \geq 2$ ;

(d) un plastificante de fórmula (III):



en la que  $R_4$  y  $R_5$  representan de forma independiente H, un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado, o vinilo; y  $X_2^-$  representa  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , sulfonato de dodecibenceno o p-tolueno-sulfonato; y

(e) una mezcla de al menos dos disolventes miscibles que disuelven los componentes (a) a (d) a temperatura ambiente, siendo al menos uno de ellos un disolvente de elevado punto de ebullición.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en el viológeno de fórmula (I),  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo alquilo  $C_1$ - $C_9$ .

3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** porque  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo etilo.

4. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en el viológeno de fórmula (I),  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo alquilo  $C_{10}$ - $C_{20}$ .

5. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en el viológeno de fórmula (I),  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y representan un grupo bencilo, fenilo o p-cianofenilo.

## ES 2 324 807 B1

6. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en el compuesto polimérico de fórmula (II)  $R_3$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_4$  y  $X^-_1$  representa  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$  o  $BF_4^-$ .

5 7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada** porque en el compuesto polimérico de fórmula (II)  $R^3$  representa etilo y  $X^-_1$  representa  $BF_4^-$ .

8. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en el plastificante de fórmula (III)  $R_4$  y  $R_5$  representan de forma independiente un grupo alquilo  $C_1-C_4$  y  $X^-_2$  representa  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_3)^-$  o  $BF_4^-$ .

10 9. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** porque en el plastificante de fórmula (III)  $R_4$  representa butilo,  $R^5$  representa metilo y  $X^-_2$  representa  $BF_4^-$ .

10. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el mediador electrónico se selecciona de entre hexacianoferrato (II), periodato,  $Fe^{2+}$  e hidroquinona.

15 11. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el mediador electrónico es hidroquinona.

12. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en la mezcla de disolventes, el disolvente de elevado punto de ebullición se selecciona de entre dimetilformamida y 1-hexanol.

20 13. Composición según la reivindicación 12, **caracterizada** porque la mezcla de disolventes es una mezcla de dimetilformamida y acetona.

14. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende adicionalmente espaciadores de vidrio con un diámetro de 1-10  $\mu m$ .

25 15. Procedimiento para preparar la composición electrocromática de las reivindicaciones 1-14, **caracterizado** porque se mezclan los componentes (a) a (e) a temperatura ambiente y con agitación.

30 16. Dispositivo electrocromático que comprende la composición electrocromática de las reivindicaciones 1-14.

17. Procedimiento para preparar un dispositivo electrocromático, **caracterizado** porque comprende las etapas de: (i) depositar la composición electrocromática de las reivindicaciones 1-14 sobre un sustrato conductor; y (ii) depositar sobre el conjunto otro sustrato conductor.

35 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la deposición de la etapa (i) se efectúa mediante técnicas de recubrimiento por rotación ("spin-coating"), recubrimiento con cuchillas ("doctor blade") o recubrimiento por inmersión ("dip-coating").

40

45

50

55

60

65

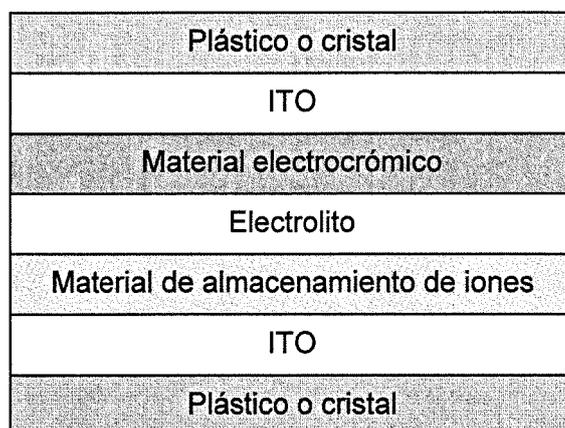


FIG. 1

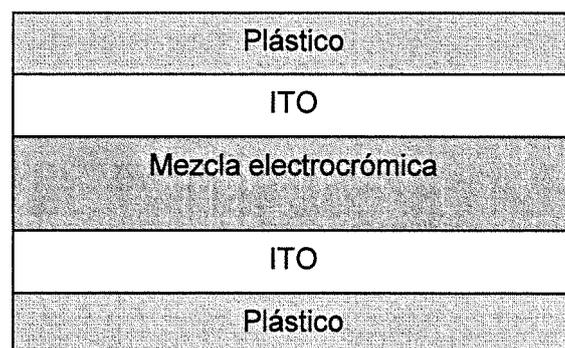


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 324 807

② Nº de solicitud: 200800258

③ Fecha de presentación de la solicitud: 31.01.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	G. CHIDICHIMO et al., "Solid thermoplastic laminable electrochromic film", Chem. Mater., 2007, vol. 19, nº 3, pgs.353-358, ver página 354.	1-18
A	WO 2006008776 A1 (TEBAID-CONSORZIO PER LE TECNOLOGIE AVANZATE) 26.01.2006, páginas 2-6,13; ejemplos; reivindicaciones 1,2,4-6,8,9,11,12.	1-18
A	R. MARCILLA et al., "Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices", Electrochem. Commun., 2006, vol. 8, nº3, pgs. 482-488.	1-18
A	R. J. MORTIMER et al., "Electrochromic organic and polymeric materials for display applications", Displays, 2006, vol. 27, nº 1, pgs. 2-18, ver Apartado 3.	1-18

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**  
30.07.2009

**Examinador**  
E. Dávila Muro

**Página**  
1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**G02F 1/15** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

**C08K 5/3432** (2006.01)

**C08L 79/04** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G02F, C09K, C08K, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.07.2009

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-18	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-18	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Chem. Mater., 2007, vol. 19, nº 3, pgs.353-358	2007
D02	WO 2006/008776 A1	2006
D03	Electrochem. Commun., 2006, vol. 8, nº3, pgs. 482-488	2006
D04	Displays, 2006, vol. 27, nº 1, pgs. 2-18	2006

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a una composición electrocrómica basada en derivados de viológeno sobre una matriz polimérica de tipo polivinil imidazolio de fórmula II, junto con plastificantes derivados de sales de imidazolio de fórmula III, mediadores electrónicos (hexacianoferrato, periodato, Fe<sup>2+</sup> o hidroquinona) y disolventes miscibles (DMF y acetona o 1-hexanol, al menos uno de elevado punto de ebullición), la cual es formulable y aplicable a temperatura ambiente. La invención también se refiere a la preparación de dicha composición así como al dispositivo electrocrómico de segunda generación que incorpora esta composición sobre sustratos totalmente plásticos.

El documento D1, que se considera el estado de la técnica más próximo, divulga un material electrocrómico sólido para producir dispositivos electrocrómicos, preparado mediante introducción de sales de bupiridinio (viológenos), mediadores electrónicos y plastificantes en polímeros termoplásticos sólidos preformados. Entre los polímeros que se mencionan están polimetilmetacrilato, policarbonato, poliuretano termoplástico, polivinilbutiral y polivinilformal. En la página 354 se menciona la preparación de una composición que incluye 40% de polivinil formal, 4% de etil viológeno perclorato, 1% de hidroquinona y 55% de carbonato de propileno que se mezclan a 100°C. El dispositivo electrocrómico se prepara depositando esta composición sobre un sustrato conductor de vidrio recubierto de ITO (óxido de indio y estaño). La diferencia entre el procedimiento descrito y el divulgado en D1 está en la utilización como matriz polimérica de un derivado de poli(1-vinil-3-alkil-imidazolio) y, como plastificante, una sal de

1-alkil-3-alkil/vinil-imidazolio. Tampoco se indica en D1 la utilización de al menos dos disolventes miscibles que disuelvan los componentes de la mezcla a temperatura ambiente.

El documento D2 se refiere a un material electrocrómico sólido que se obtiene al mezclar a temperatura elevada uno o varios polímeros termoplásticos como derivados de poliuretanos, polietilenos, polisulfonatos, policarbonatos o polivinilos, un compuesto electrocrómico (derivados de sales de bupiridinio, entre otros), sustancias que actúan como mediadores electrónicos y como estabilizantes, y uno o varios plastificantes y/o disolventes de alto punto de ebullición. Entre los numerosos ejemplos recogidos en D2 se mencionan, por ejemplo, composiciones de derivados de viológeno, polivinilbutiral, hidroquinona, policarbonato y mezclas de trietilenglicol y DMF como disolvente. En D2 también se divulga el dispositivo electrocrómico que se prepara con dicha composición. Tampoco en este caso se menciona el uso de derivados de polivinilimidazolio como matriz polimérica o plastificantes basados en líquidos iónicos de tipo sales de imidazolio.

El documento D3 describe unos polímeros electrolitos basados en líquidos iónicos poliméricos que se obtienen mezclando sales de 1-butil-3-metil-imidazolio y poli(1-vinil-3-etil-imidazolio) con el mismo anión en común. Estos polímeros electrolitos se utilizan en dispositivos electrocrómicos totalmente plásticos con una configuración de tipo PEDOT/electrolito/PEDOT (polietilendioxo tiofeno) sobre un soporte de polietilentereftalato. En este caso no se menciona el uso de viológenos como sustancia electrocrómica.

Ninguno de los documentos citados en el Informe de Búsqueda o cualquier combinación relevante de los mismos divulga una composición electrocrómica a base de derivados de viológeno, una matriz polimérica de tipo polivinil imidazolio, plastificantes de tipo sales de imidazolio, mediadores electrónicos y una mezcla de disolventes miscibles y que disuelven los componentes a temperatura ambiente, con las características recogidas en la reivindicación 1 de la solicitud. Tampoco se divulga la preparación ni su uso en dispositivos electrocrómicos.

En consecuencia, la invención tal como se define en las reivindicaciones 1-18 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva según los arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.