

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 840**

51 Int. Cl.:

**C09K 9/02** (2006.01)

**G02F 1/15** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09749793 .7**

96 Fecha de presentación: **18.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2276822**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2011**

54 Título: **Formulación electromecánica con al menos dos sistemas de color, método para la producción de la misma y componente electrocromico**

30 Prioridad:  
**19.05.2008 DE 102008024187**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.03.2012**

73 Titular/es:  
**Siemens Aktiengesellschaft  
Wittelsbacherplatz 2  
80333 München, DE**

72 Inventor/es:  
**KANITZ, Andreas;  
MALEIKA, Marek;  
RIEGER, Gotthard y  
ROTH, Wolfgang**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 376 840 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**

Formulación electrocrómica con al menos dos sistemas de color, método para la producción de la misma y componente electrocrómico

5 La presente invención hace referencia a formulaciones activas electrocrómicas para visualizadores intermitentes electrocrómicos, principalmente para aquellos que adicionalmente a la intermitencia también pueden mostrar un símbolo permanente en el visualizador intermitente. Las formulaciones se caracterizan porque el primer sistema de color está destinado a actuar de manera reversible a un voltaje bajo, es decir que es adecuado para la representación intermitente de símbolos. El segundo sistema de color es activable a un voltaje más alto y gracias a su biestabilidad o irreversibilidad es adecuado para una indicación permanente de símbolos.

10 Los visualizadores (displays) electrocrómicos a base de materiales orgánicos comprenden en el caso normal una capa electrocrómica activa que se encuentra en el caso de un visualizador entre electrodos dispuestos perpendicularmente entre sí. Componentes esenciales de la capa activa son un sistema rédox y una sustancia colorante. Aplicando un voltaje se desplaza la proporción de concentración entre las partes rédox en el material. En esta reacción, en el material se liberan o se enlazan protones y/o iones. Si un voltaje se aplica al material, entonces el desplazamiento del equilibrio de las partes rédox presentes corre en dirección opuesta en ambos electrodos. Esto puede hacerse visible, por ejemplo, mediante un colorante activo al pH.

15 Un principio en la implementación del visualizador electrocrómico consiste en provocar el cambio de color en el visualizador, no por el cambio del valor de pH sino por el uso de procesos rédox que tienen lugar de todos modos con el fin de generar un cambio de color, rico en contraste, mediante la formación de estados reductivos y/u oxidativos en materiales adecuados. En tal caso, ante todo se han vuelto conocidos los llamados viologenes politiofenos como clases de material.

US 6 141 137 A divulga una formulación electrocrómica que se compone de tres compuestos electrocrómicos; al menos uno de estos es un compuesto de biperidina. Los compuestos electrocrómicos son conmutables independientemente entre sí.

25 Elementos visualizadores especiales requieren la representación tanto de símbolos intermitentes como también de símbolos visualizados de manera permanente. Para este propósito deben usarse formulaciones con las estabilidades correspondientes respectivas del cambio de color en estado conectado y sin corriente. Estas pueden aplicarse, por ejemplo mediante un método de aplicación adecuado, como la serigrafía, sobre sitios correspondientes, localmente separados entre sí, de un elemento visualizador. Sin embargo este procedimiento es costoso.

El objeto de la invención es por lo tanto crear una formulación para un componente electrónico electrocrómico y orgánico, a través de la cual pueden generarse diferentes cambios de color estables, en estado sin corriente.

35 Es objeto de la invención una formulación electrocrómica para un componente electrónico en el que están contenidos al menos dos sistemas de color químicamente diferentes, de los cuales el primero está destinado a actuar de manera reversible a un voltaje bajo y el segundo es activable a un voltaje más alto. Además, es objeto de la invención un método para la preparación de una formulación electrocrómica que comprende los siguientes pasos de proceso: mezclar un sistema de color electrocrómico destinado a actuar de manera reversible a un voltaje bajo con un sistema de color destinado a actuar de manera biestable o irreversible; adicionar después solvente a la mezcla para que se genere la formulación electrocrómica en forma de una pasta aplicable a las capas de electrodos. Finalmente, un objeto más de la invención es un componente electrónico electrocrómico de base orgánica con al menos una capa orgánica electrocrómica activa entre dos electrodos, en cuyo caso en la capa orgánica, activa electrocrómicamente, están contenidos al menos dos sistemas de color electrocrómicos destinados a actuar a voltajes y/o duraciones de impulso de corriente.

45 Por "destinado a actuar de manera reversible" se entiende en la presente que el sistema de color tiene una breve estabilidad del cambio de color en el estado sin corriente y de esta manera es adecuado para la representación intermitente de símbolos en el dispositivo visualizador.

50 Por destinado a actuar de manera "biestable" y/o "irreversible" se entiende en la presente que el sistema de color tiene una estabilidad larga del cambio de color en estado sin corriente y de esta manera es adecuado para la visualización permanente de símbolos. La diferencia entre biestable e irreversible resulta de que un sistema de color biestable recupera su color original por un cambio en la polaridad, mientras que el sistema de color activado de manera irreversible no puede retornar al estado de partida.

Las formulaciones se caracterizan porque el primer sistema de color está destinado a actuar de manera reversible a un voltaje bajo, es decir que es adecuado para una representación intermitente de símbolos. El segundo sistema de

color es activable a un voltaje más alto y gracias a su biestabilidad o irreversibilidad es adecuado para la visualización permanente de símbolos.

5 Como sistema de color aquí se entiende siempre, incluso de manera aislada, un componente colorante para un componente electrónico, electrocrómico, orgánico, activable. Este componente puede contener, dependiendo de las circunstancias, dos o más compuestos químicos individuales, por ejemplo una sal de 4,4' bipiridinio y un ferroceno o un compuesto de azufre que se dimeriza en equilibrio rédox y una sal metálica.

De acuerdo con la invención, en una formulación se genera una mezcla de al menos dos sistemas de color activos de manera electrocrómica, en cuyo caso los sistemas de color individuales son en gran medida independientes entre sí en su manera de activarse.

10 Por ejemplo, se emplea un primer sistema de color activo electrocrómico con las siguientes propiedades: un sistema rédox que cambia el color a causa de la recepción o de la entrega de electrones. Este sistema de color está destinado a actuar de manera reversible a un voltaje bajo (hasta 1,5V). En estado básico el sistema es incoloro, por ejemplo; en estado activado es azul, por ejemplo. En estado sin corriente el estado retorna al estado incoloro, pero puede volver a actuar de manera activa. Mediante cambio de polaridad alternante pueden entonces representarse  
15 símbolos intermitentes. De esta manera se garantiza que el primer sistema de color activo electrocrómicamente sea intermitente, por ejemplo mediante un par rédox que actúa de manera electrocrómica.

Para esto se adiciona a la mezcla, por ejemplo, un segundo sistema activo electrocrómicamente con las siguientes propiedades:

20 El segundo sistema de color es activable solo a un voltaje más alto de 2,5 - 3 V en contraposición con el primer sistema de color. A un voltaje más bajo permanece completamente no modificado y en gran medida inactivo en la formulación.

25 Según una modalidad ventajosa de la invención, el segundo sistema de color reacciona aquí de manera biestable a un pulso más corto de voltaje (5 -10s) en el sentido que solo después de un lapso de tiempo más largo (por ejemplo de 1 hora a varias horas, aproximadamente 10) sin corriente retorna al estado de partida incoloro y actúa de manera irreversible por la acción de un pulso de voltaje más largo, es decir ya no retorna entonces al estado de partida pero tampoco puede retornar al estado de partida mediante cambio en la polaridad

Después de reactivar (cambiar la polaridad) el segundo sistema – en conexión estable – a su estado fundamental incoloro, la formulación retorna a su estado de partida y luego el primer sistema de color puede usarse de nuevo, por ejemplo, para la representación de símbolos intermitentes.

30 Accionando un pulso de voltaje más largo (20- 30 s), reacciona el segundo sistema de manera irreversible en el sentido de una reacción que transcurre de manera químicamente irreversible, y es posible la visualización permanente de un símbolo. Después ya no es posible una reconexión del segundo sistema.

35 Por ejemplo, como segundo sistema de color activo electrocrómicamente, destinado a actuar a voltaje más alto, puede emplearse el que muestra un comportamiento biestable por un compuesto de azufre que se dimeriza en un equilibrio rédox en presencia de al menos una sal metálica.

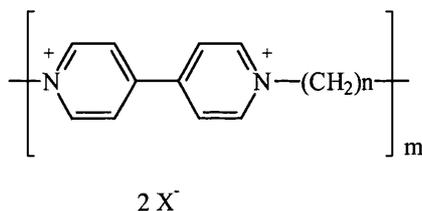
40 En tanto se opere el sistema de color activable a voltaje más bajo, el activable a voltaje más alto permanece inactivo. A voltaje más alto, por ejemplo, se activan ambos sistemas de color, en cuyo caso las impresiones de color de los sistemas de color individuales se superponen. Si la impresión generada por el primer sistema de color es azul, por ejemplo, y la impresión de color generada por el segundo sistema de color es negra, por ejemplo; entonces, a un voltaje más alto se genera en total una impresión de color negro. En estado reactivado sin corriente ambos sistemas de color son incoloros, por ejemplo.

45 También son concebibles primeros sistemas de color que están destinados a actuar de manera reversible solo en caso de un impulso de corriente más largo y por esto no actúan en el caso de un impulso de corriente corto, incluso cuando este se efectúa a voltaje más alto, de modo que puede generarse una coloración del elemento visualizador que se ocasiona solo por el cambio de color del sistema de color destinado a actuar a un voltaje más alto.

De manera sorprendente, ambos sistemas pueden estar presentes en una misma formulación (como mezcla) uno junto al otro, sin influenciarse mutuamente. Esto es válido para el comportamiento en el campo eléctrico y para la estabilidad al almacenamiento de la formulación.

50 Ejemplo del primer sistema de color son cromoforos rédox, por ejemplo aquellos a base de sales de bipiridinio, como las estructuras poliméricas de 4,4'-bipiridinio que están separadas una de otra por un espaciador de alquileo, en cuyo caso el espaciador de alquileo comprende 3 a 25 átomos de carbono tal como se conocen, al menos

parcialmente, de la PCT/EP2006/064048. En el sistema de color está, por ejemplo, un componente con la siguiente estructura básica:



$n = 10 - 20$ ;

5  $m = 10 - 200$ ;

X = cualquier anión, preferible haluro y/o sulfonato de trifluorometilo.

10 Ejemplos del segundo sistema de color son, por ejemplo, aquellos que actúan cuando transcurre una reacción química irreversible, tal como se conoce, por ejemplo, de la PCT/EP2007/052984, sistemas biestables en los que está contenida al menos una estructura zwitteriónica como se conoce de la PCT/EP2007/059931 o sistemas de color que además de una sal metálica o mezcla de sales metálicas contienen también un compuesto multi-azufre activo rédox, tal como se conocen de la solicitud paralela del mismo inventor.

Este componente que contiene al menos un compuesto de azufre, que se dimeriza en un equilibrio rédox, y una sal de metal o mezcla de sales de metal, estabiliza el estado "irreversible" por al menos varias horas.

15 Sales metálicas adecuadas son aquellas de los subgrupos 1, 2, 6, 7, 8 así como de los grupos principales 5 y 6. Particularmente son adecuadas las sales de níquel y cobalto, principalmente bromuro de níquel (II) y acetato de cobalto (II).

20 La proporción entre ambos sistemas de color puede configurarse de manera variable. Es ventajosa una proporción equimolar de un sistema de color que actúa a un voltaje más bajo como por ejemplo la sal de 4,4'-bipiridinio con un ferroceno o derivado de ferroceno, una sal metálica correspondiente y/o mezcla de sales metálicas y un compuesto de azufre correspondiente que puede dimerizarse en un equilibrio rédox.

25 Una modalidad ventajosa del componente electrónico electrocrómico orgánico es el diseño de los electrodos. Al menos uno de los electrodos, por ejemplo un electrodo ITO transparente del componente electrónico electrocrómico orgánico, está estructurado. Adicionalmente pueden direccionarse, con diferente voltaje, regiones individuales que corresponden, por ejemplo, a diferentes símbolos. De esta manera pueden definirse regiones con bajo suministro de voltaje en pulsos largos o cortos, en las cuales solo se activa el primer sistema de color. En las regiones con suministro de voltaje más alto pueden activarse ambos sistemas de color.

### Ejemplos de realización

#### 1 Preparación de la formulación

30 3g de dióxido de titanio se mezclan intensamente durante 5 minutos con 0.3g de dibromuro de poli-N,N'(dodecilen)-bipiridinio y 0,12g de ferroceno (sistema de color 1) y 0.3g de bromuro de níquel (II) y 0.28g de 4,5-di-S-metil-1,3-ditio-2-ona (sistema de color 2) mediante un mezclador Speedmixer a 2000 rpm. A continuación el polvo obtenido mediante un mezclador Speedmixer a 2000 rpm por 5 minutos se dispersa en 2g de dietilenglicol. Se obtiene una pasta clara capaz de esparcirse.

#### 2 Preparación y conexión de una celda activa electrocrómicamente

35 La formulación se aplica mediante serigrafía entre dos láminas recubiertas ITO, en cuyo caso un marco adhesivo delimita el área impresa. Mediante el marco adhesivo ambas láminas también se pegan entre sí. El espesor de la capa impresa es de 30 m. El elemento visualizador electrocrómico producido tiene una impresión de color blanco.

#### 3 Conexión eléctrica de la celda activa electrocrómicamente

40 La conexión de la celda se efectúa aplicando un voltaje con signos alternantes. En tal caso son posibles las siguientes formas de conexión:

a. A un voltaje de  $-1.5V$  se genera una impresión de color azul en el cátodo. Después de cambiar la polaridad se genera nuevamente la impresión de color blanco del estado de partida. El cambio de color puede provocarse todas las veces que se quieran.

5 b. A un voltaje de  $-3V$  se genera una impresión de color negro en el cátodo la cual, después de 15 segundos de conexión, permanece incluso en estado sin corriente por horas. Mediante el cambio de polaridad puede producirse de nuevo el estado de partida blanco. Después de una conexión renovada con  $\pm 1.5V$ , el sistema de color reversible 1 puede activarse de nuevo y puede conectarse adelante y atrás, tan frecuente como se quiera, entre sus estados de color.

10 c. Conexión con  $-3V$ . Se genera una impresión de color negro. Esta impresión de color es permanente después de una duración de la conexión de 25 segundos y ya no se revierte al estado de partida, incluso después de cambiar polaridad.

15 La invención se refiere a formulaciones activas electrocrómicas para visualizadores (*displays*) electrocrómicos intermitentes, principalmente para aquellos que en adición a la intermitencia también pueden mostrar unos símbolos permanentes en el visualizador intermitente. Las formulaciones contienen al menos dos sistemas de color químicamente diferentes. Las formulaciones se caracterizan porque el primer sistema de color está destinado a actuar a un voltaje bajo de manera reversible, es decir que es adecuado para una representación intermitente de los símbolos. El segundo sistema de color es activable a un voltaje más alto y debido a su biestabilidad o irreversibilidad es adecuado para la visualización permanente de símbolos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Formulación electrocrómica para un componente electrónico orgánico en el que están contenidos al menos dos sistemas de color químicamente diferentes, de los cuales el primer sistema de color está destinado a actuar de manera reversible a un voltaje bajo y el segundo sistema de color es activable a un voltaje más alto y puede actuar de manera biestable y/o irreversible, en cuyo caso cada uno de los sistemas de color comprende respectivamente al menos un componente colorante y estos componentes contienen en tal caso de a dos o más compuestos químicos individuales.
2. Formulación según la reivindicación 1, en la que el primer sistema de color destinado a actuar a un voltaje más bajo, de 1,5V, está destinado a actuar de manera reversible.
- 10 3. Formulación según la reivindicación 1 o 2, en la que el segundo sistema de color destinado a actuar a un voltaje más alto, está destinado a actuar a un voltaje de aproximadamente 2 a 3V de manera biestable y/o irreversible.
4. Formulación según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el primer sistema de color que está destinado a actuar comprende una sal de 4,4'bipiridinio.
- 15 5. Formulación según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el segundo sistema de color que está destinado a actuar comprende un compuesto de azufre que se dimeriza en un sistema rédox.
- 20 6. Método para la preparación de una formulación electrocrómica que comprende los siguientes pasos de proceso: mezclar un sistema de color electrocrómico que está destinado a actuar de manera reversible a voltaje bajo con un sistema de color que está destinado a actuar de manera biestable o irreversible; después, adicionar solvente a la mezcla para que se genere la formulación electrocrómica en forma de una pasta aplicable a capas de electrodos, en cuyo caso se usa respectivamente al menos un componente colorante en calidad de sistema de color y estos componentes contienen en tal caso de a dos o más compuestos químicos individuales.
- 25 7. Componente electrónico electrocrómico orgánico que tiene al menos una capa orgánica electrocrómica activa entre dos electrodos, en cuyo caso en la, al menos una, capa orgánica activa electrocrómicamente se encuentran contenidos al menos dos sistemas de color electrocrómicos, destinados a actuar a diferentes voltajes y/o duraciones de impulso de corriente, en cuyo caso cada sistema de color comprende respectivamente al menos un componente colorante y estos componentes contienen en tal caso de a dos o más compuestos químicos individuales.
8. Componente según la reivindicación 7, en el que está estructurado al menos uno de los electrodos.
9. Componente según una de las reivindicaciones precedentes 7 u 8, en el que las regiones individuales se dirigen con voltaje diferente.