

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 799**

51 Int. Cl.:

G02F 1/15	(2006.01)
C09K 9/02	(2006.01)
C07C 33/46	(2006.01)
C07C 69/65	(2006.01)
C07D 495/04	(2006.01)
C07C 29/147	(2006.01)
C25D 9/02	(2006.01)
G02F 1/1343	(2006.01)
G02F 1/155	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2012 PCT/US2012/065123**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13074702**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012 E 12850225 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2780762**

54 Título: **Dispositivo electrocrómico con polímeros complementarios**

30 Prioridad:

15.11.2011 US 201161560243 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2017

73 Titular/es:

**ASHWIN-USHAS CORPORATION, INC. (100.0%)
9 Red Coach Lane
Holmdel, NJ 07733, US**

72 Inventor/es:

CHANDRASEKHAR, PRASANNA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 637 799 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

Dispositivo electrocrómico con polímeros complementarios

REFERENCIA A SOLICITUDES RELACIONADAS

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. N° 61/560.243, presentada el 15 de noviembre de 2011.

CAMPO DE LA INVENCION

Se proporcionan composiciones de polímeros conductores (CP) y dispositivos electrocrómicos que las contienen. Más particularmente, esta invención se refiere a composiciones de CP y dispositivos electrocrómicos que responden en la región espectral de IR visible a cercana.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**Materiales y Dispositivos Electrocrómicos y Polímeros Conductores Electrocrómicos**

15 Los materiales electrocrómicos cambian de color al aplicar una tensión, generalmente una tensión de CC pequeña (<5 V). El cambio de "color" puede estar en la región espectral visible, pero también puede estar en la región espectral infrarroja cercana (NIR), infrarroja y de microondas. Los dispositivos electrocrómicos pueden ser de modo transmisión, en los que la luz pasa a través del dispositivo y es modulada por el dispositivo, y de modo reflexión, en los que la luz es reflejada por el dispositivo y también es modulada por el dispositivo. Los dispositivos electrocrómicos se pueden utilizar en ventanas, espejos retrovisores para automóviles, pantallas planas, materiales de emisión variable para aplicaciones de naves espaciales y camuflaje infrarrojo.

20 El cambio de color de un material electrocrómico se debe habitualmente a un proceso de reducción/oxidación ("redox") dentro del material electrocrómico. Los materiales electrocrómicos activos en la región espectral visible incluyen óxidos de metales tales como óxidos de wolframio, molibdeno, níquel y tantalio, mostrando una transición desde altamente coloreada hasta casi transparente, dependiendo del potencial (tensión) aplicado a los mismos.

25 Otra clase de materiales electrocrómicos son polímeros conductores. El redox de un polímero conductor, que cambia su color así como su conductividad, va habitualmente acompañado de una entrada o salida de contraiones en el polímero conductor conocidos como "dopantes". Los contraiones comunes dopantes incluyen ClO_4^- y BF_4^- . Como ejemplos, el polímero conductor poli(pirrol) es azul oscuro y conductor en su estado oxidado ("dopado" o "coloreado") y verde pálido en su estado reducido ("des-dopado" o "no dopado") y el polímero conductor de poli(anilina) es casi transparente en su estado reducido, pasando a verde o verde oscuro en su estado oxidado. Se dice que un material electrocrómico es "colorante anódicamente" si la aplicación de una tensión positiva provoca su transición a un estado coloreado u oscuro, y "colorante catódicamente" si la aplicación de una tensión negativa hace que pase a un estado coloreado u oscuro. El poli(pirrol) y la poli(anilina) son polímeros colorantes anódicamente.

35 El método más conveniente y común de síntesis de polímeros conductores para usos electrocrómicos es la electro-polimerización a partir de una disolución del monómero directamente sobre un sustrato transparente conductor tal como óxido de indio-estaño (ITO) sobre vidrio, poli(tereftalato de etileno) (PET, "Mylar") u otro sustrato de plástico transparente. La electro-polimerización puede llevarse a cabo utilizando un potencial aplicado constante (modo potencioestático), un barrido de potencial (modo de barrido de potencial) u otros programas de potencial aplicados. Así, p. ej., poli(difenilamina) puede depositarse electroquímicamente sobre ITO/vidrio o ITO/PET a partir de una disolución 0,05 M del monómero en acetonitrilo a aproximadamente +0,8 V (modo potencioestático).

40 Un dispositivo electrocrómico de modo transmisor común se fabrica depositando un material electrocrómico sobre un sustrato conductor, transparente, tal como ITO/vidrio o ITO/PET, formando el electrodo activo o de trabajo. Un sustrato similar, ITO/vidrio, comprende el electrodo opuesto o contraelectrodo. Un electrolito líquido, sólido o en gel se dispone como una capa entre los dos electrodos o se incorpora en los polímeros. El material electrocrómico activo sobre el electrodo de trabajo puede conmutarse a un estado oscuro "coloreado" o un estado "blanqueado" menos coloreado, dependiendo de la tensión aplicada a éste en este dispositivo de 2 electrodos, modulando así la transmisión a través del dispositivo. Un dispositivo electrocrómico en modo reflectante común puede ser fabricado de una manera similar, con la diferencia de que, en lugar del sustrato conductor transparente, se puede utilizar un sustrato conductor opaco, tal como Au depositado sobre una membrana microporosa. El contraelectrodo en un dispositivo de este tipo puede ser un sustrato conductor similar dispuesto detrás del electrodo de trabajo. Dicho dispositivo de modo reflectante se describe en las Patentes de EE.UU. N°s. 5.995.273 (1999) y 6.033.592 (2000), expedidas a Chandrasekhar (colectivamente, las "Patentes IR de Chandrasekhar").

En el funcionamiento de tales dispositivos como se ha descrito en el párrafo anterior, se aplica una tensión al electrodo de trabajo. Como ejemplo, si el material electrocrómico activo sobre el mismo es de coloración anódica, entonces una tensión positiva hará que pase a un estado coloreado. En el caso de un polímero conductor, se producirá en el polímero una entrada correspondiente de contraiones, en este caso aniones.

5 En todos los dispositivos electrocrómicos de 2 electrodos, al mismo tiempo que el electrodo de trabajo experimenta una tensión (+), el contraelectrodo experimenta la tensión idéntica (-), y viceversa. Entonces se necesitará que se produzca una reacción electroquímica en el contraelectrodo para equilibrar la transferencia de carga correspondiente a la reacción que se produce en el electrodo de trabajo; la disponibilidad de una reacción de contraelectrodo adecuada es vital para el funcionamiento reversible del dispositivo electrocrómico. En el caso en el que el sustrato del contraelectrodo esté al descubierto o desnudo, es decir, no tenga un material electroquímicamente activo tal como un material electrocrómico depositado sobre él, la reacción electroquímica probable que se produzca es la reducción de las impurezas presentes en el electrolito, incluyendo, a modo de ejemplo, gases disueltos (incluyendo oxígeno); en el caso del oxígeno disuelto, se pueden generar entonces especies tales como el ion superóxido o especies de oxígeno radical que tienen vidas tan largas como de 20 segundos y que degradan oxidativamente o reductivamente el material electrocrómico activo presente en el otro electrodo (Menon et al. 1998) (Patentes de IR Chandrasekhar, Chandrasekhar et al., 2002, Chandrasekhar et al., 1987). En tal circunstancia, se dice que los procesos electroquímicos globales que ocurren dentro del dispositivo electrocrómico exhiben una reversibilidad deficiente. Esto conduce a un cierto número de resultados perjudiciales, p. ej., una degradación mucho más rápida del material electrocrómico activo y un tiempo de conmutación electrocrómico mucho más lento.

20 **Polímeros conductores de coloración anódica**

Polímeros conductores de coloración anódica descritos incluyen poli(anilina), poli(pirrol) así como la serie estructuralmente relacionada que comprende poli(difenil amina), poli(4-amino-bifenilo) (Dao y colaboradores (Guay et al., 1988, 1989, LeClerc et al., 1988, Nguyen et al., 1990)) y poli (*N,N'*-difenilbencidina) (Suzuki et al., Patente de EE.UU. N° 4.874.481 (1989)). Estos polímeros muestran una transición de color desde casi transparente en su estado reducido a azul oscuro o azul-verdoso en su estado oxidado, con contraste modesto pero consistente de luz/oscuridad, siendo el % de Transmisión Delta entre estados de luz/oscuridad a 575 nm de aprox. 40%. Además, las tensiones requeridas para su conmutación son relativamente bajas, inferiores a +1,5 V en muchos casos (en un dispositivo de modo de 2 electrodos con un electrodo de ITO/sustrato al descubierto que sirve como el contraelectrodo). Una ventaja clave adicional de esta serie de polímeros de poli(aminas aromáticas) es que son casi transparentes o, en algunos casos, completamente transparentes en su estado completamente reducido.

Sin embargo, estos polímeros muestran una serie de inconvenientes, el más importante de los cuales es que, cuando se incorporan en un dispositivo electrocrómico sin la presencia de una reacción de contraelectrodo adecuada y complementaria, muestran tiempos de conmutación luz/oscuridad muy lentos (de hasta 25 segundos) y un contraste modesto; también comienzan a degradarse después de aproximadamente 1000 ciclos de conmutación luz/oscuridad. (Razones para la degradación incluyen la falta de una reacción de contra-electrodo, dando como resultado impurezas o agua/oxígeno en el electrolito que se somete a redox en el contraelectrodo; éstos pueden a su vez generar especies nocivas, p. ej., O₂, que degradan aún más el polímero). No obstante, estas poli(aminas aromáticas) constituyen un conjunto ideal de polímeros electrocrómicos de coloración anódica, si se pueden emparejar con un conjunto de buen rendimiento de polímeros electrocrómicos de coloración catódica en un solo dispositivo electrocrómico.

Polímeros Conductores Electrocrómicos de Coloración Catódica y Relaciones de Estructura-Rendimiento

En términos de polímeros conductores electrocrómicos de coloración catódica, un cierto número de éstos se describen en la bibliografía de patentes y de revistas. Uno de los primeros polímeros de este tipo fue poli(isotianafteno) (primero sintetizado por Wudl y colaboradores (Hotta et al., 1987, Patil et al., 1987) y con mejoras posteriores en el procesamiento por Chandrasekhar et al., 1990), con transiciones desde un azul-verdoso translúcido en su estado oxidado a un azul profundo en su estado reducido. Entre sus inconvenientes se encontraba un contraste relativamente débil luz/oscuridad (%T-Delta típicamente 20% a la longitud de onda de absorción máxima), tensiones de conmutación asimétricas (+1,3 V completamente oxidado, -0,5 V completamente reducido, todos frente a Ag/AgCl), y degradación rápida (<200 ciclos), es decir, deficiente "ciclabilidad".

50 Una serie de polímeros de coloración catódica a base de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y de otros polímeros que contienen el resto tiofeno han sido descritos por Groenendal et al., (2000), Sapp et al. (1998), Gazotti et al. (1998) y otros. Éstos proporcionan una diversidad de colores en su estado coloreado, incluyendo amarillo, rojo, azul y azul-negro. Entre sus inconvenientes están el modesto contraste claro/oscuro, tensiones de conmutación grandes y asimétricas y una ciclabilidad moderada. Generalmente, estos polímeros no son transparentes en su estado

luminoso, sino más bien ligeramente coloreados, semi-translúcidos, variando los colores de rojos indeseables, amarillos y azules a grises deseables.

5 Con respecto a la búsqueda de mejores polímeros de coloración catódica, entonces los análogos de propileno de PEDOT, derivados de poli(3,4-propilendioxitiofeno) (PProDOT), muestran un rendimiento electrocrómico mejorado frente a los derivados de PEDOT. Welsh et al. (1999) describen un derivado sustituido con dimetilo de PProDOT con un alto contraste luz/oscuridad, con %T-Delta de aprox. 65% a aprox. 610 nm (la longitud de onda de mayor absorción del polímero); sus números %T-Delta son, sin embargo, de dispositivos electrocrómicos que incorporan el polímero que se restan para la absorción de los sustratos, es decir, dan la absorción debido al polímero solo, con los sustratos en lugar del aire utilizado como referencia; basándose en las absorciones esperadas para los sustratos que utilizan, el %T-Delta para el PProDOT sustituido con dimetilo está más próximo al 38% para el dispositivo real contra la referencia aire (en lugar del sustrato). No obstante, Welsh et al. demuestran, en una comparación de las propiedades electrocrómicas del dimetil-PProDOT con el PProDOT no sustituido que la sustitución, en este caso la sustitución de 2,2'-dimetilo, sobre el propileno del monómero ProDOT, proporciona una mejora significativa de las propiedades electrocrómicas del polímero resultante tal como un contraste luz/oscuridad mejorado y una tensión de conmutación más baja y más simétrica (en el caso de dimetil-PProDOT, una conveniente de aprox. +/- 1,0 V).

20 Krishnamoorthy et al. describen derivados sustituidos con dibencilo de PProDOT, que también son polímeros conductores de coloración catódica; éstos parecen ser el rendimiento electrocrómico mejor reseñado hasta la fecha para los polímeros conductores de coloración catódica, aunque de nuevo, los datos se citan frente al sustrato en lugar de la referencia al aire, por lo que el rendimiento real sólo debe estimarse. La longitud de onda de la mayor absorbancia de este polímero en su estado oscuro es de aprox. 630 nm. Se indican tiempos de conmutación < 5 segundos. Una característica ventajosa de este polímero es que, al igual que su análogo sustituido con dimetilo (Welsh et al., 1999, comentado anteriormente) conmuta a tensiones simétricas bajas, aproximadamente de +/- 1,0 V. Este dibencilo PProDOT ("P(DiBz -ProDOT)") parece, por lo tanto, muy adecuado para su uso como la contraparte de coloración catódica en un dispositivo electrocrómico de polímero complementario que incorpora también un polímero de coloración anódica de buen rendimiento. Su longitud de onda de mayor absorbancia (630 nm) está un poco en el lado de longitud de onda más alta, próxima al IR cercano; si ésta pudiera ser desplazada a cerca de 550 nm, más hacia el verde, tal vez mediante una sustitución fortuita en el anillo de bencilo, constituiría un polímero ideal de coloración catódica.

Dispositivos Electrocrómicos de Electrodo Complementario (p. ej. Polímero Dual)

30 Los dispositivos electrocrómicos que incorporan materiales electrocrómicos de coloración complementaria (es decir, colorante anódico y catódico) pueden mostrar un rendimiento mejorado frente a dispositivos que contienen un material electrocrómico único (ya sea de coloración anódica o catódica). A continuación se exponen ejemplos de este rendimiento mejorado en los datos realmente reseñados hasta la fecha.

35 Por ejemplo, un dispositivo electrocrómico complementario a base de poli(*o*-metoxianilina) dopado con ácido *p*-toluensulfónico (PoANis-TSA) como el polímero colorante anódico y una mezcla de poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno) (PET2) y poli(epiclorhidrina-co-óxido de etileno) (Hidrina-C) se describe en una publicación de Gazotti et al. (1998). En este dispositivo, el contraste moderado de luz/oscuridad, Delta-%T = 32% a 620 nm (aunque de nuevo frente a una referencia de sustrato en lugar de una referencia de aire) está acoplado con un tiempo de conmutación muy rápido, < 2 segundos, como es de esperar para un dispositivo de polímero complementario basado en el comentario anterior. Como otro ejemplo, dispositivos poliméricos complementarios basados en co-polímeros de derivados de etileno-dioxitiofeno con *N*-metilcarbazol se describen en una publicación de Sapp et al. En este trabajo, se estudian doce pares de polímeros complementarios, todos ellos con derivados EDOT como el componente catódicamente colorante. El mejor tiempo de conmutación reseñado en este trabajo es de aprox. 3 segundos y el mejor contraste luz/oscuridad, Delta-% T, de 63% a 650 nm, la longitud de onda de mayor absorbancia (aunque esto es nuevamente con el sustrato del dispositivo en lugar del aire como referencia): una corrección para la absorción del sustrato produce una Delta-% T corregida de 40% (frente a 63% sin corregir). Adicionalmente, la muy alta longitud de onda de mayor absorción (650 nm, en el IR rojo y próximo al límite IR cercano) y la naturaleza de banda estrecha más que de banda ancha de la absorción es un serio inconveniente del mejor de estos 12 dispositivos de polímero complementario. En otro ejemplo, Groenendal et al. reivindican contrastes de luz/oscuridad tan altos como 45% a 50 620 nm para un polímero P(EDOT) en un dispositivo polimérico complementario; nuevamente, sin embargo, estos valores representan los espectros de sustrato restado, y los contrastes reales (es decir, frente a la referencia de aire) son más cercanos al 30% para este polímero.

55 Todavía en otro ejemplo de dispositivos electrocrómicos complementarios, la Patente de EE.UU. N° 6.859.297 (2005), expedida a Lee et al., describe un material electrocrómico amorfo, de coloración anódica, que comprende óxido de níquel dopado con tántalo. Este material se deposita sobre un sustrato conductor transparente. En particular, está acoplado con un material de coloración catódica tal como material electrocrómico a base de óxido de

wolframio, proporcionando un dispositivo electrocrómico complementario que tiene materiales catódica y anódicamente electrocrómicos en el mismo dispositivo. Se ha demostrado que el dispositivo compuesto tiene un rendimiento significativamente superior en cuanto a dispositivos monocromáticos (ya sean catódica o anódicamente colorantes).

- 5 El documento WO2005/050294 describe un método para producir una película polimérica electrocrómica de alta calidad utilizando voltametría cíclica para polimerizar un monómero electrocrómico.

Krishnamoorthy *et al.* (J. Mat. Chem, 11, 12, 12/10/01, pág. 2909-2911) describen el diseño racional de un polímero electrocrómico con alto contraste en la región visible.

- 10 El documento WO2009/058877 describe polímeros electrocrómicos solubles transmisivos que tienen una pluralidad de unidades repetitivas que son grupos donantes basados en dioxiheterociclo sustituido acoplados a un grupo aceptor.

Sin embargo, algunos de los dispositivos y sistemas electrocrómicos de polímero complementario arriba comentados tienen inconvenientes muy significativos. El primero de estos inconvenientes es que los polímeros complementarios no están bien adaptados en términos del potencial al que se someten a oxidación/reducción. Como un ejemplo, en su voltamograma cíclico, el poli(isotianafteno) de coloración catódica muestra dos picos de oxidación agudos entre +0,5 y +1,2 V, un pico de reducción a aprox. +0,8 V, y otro pico de reducción a aprox. +0,4 V, todos frente a Ag/AgCl (Chandrasekhar, 1990). En comparación, la poli(difenilamina) anódicamente colorante y el poli(4-amino-bifenilo) muestran ambos picos de oxidación a aprox. +0,5 V y aprox. +0,8 V y picos de reducción a aprox. +0,8 V y +0,5 V (todos frente a Ag/AgCl) (Guay et al., 1989). De forma similar, la poli(*N,N'*-difenilbencidina) muestra un único pico de oxidación a aprox. +1,4 V y un único pico de reducción a aprox. 0,0 V (todos frente a Ag/AgCl) (Chandrasekhar et al., 1991). Por lo tanto, incluso con un pequeño desplazamiento esperado en dispositivos de polímero dual, estos polímeros de coloración anódica harían una combinación muy deficiente para el poli(isotianafteno) de coloración catódica. Cuando el polímero anódicamente colorante del par es totalmente oxidado a la tensión más extrema (+) utilizable para el par, el polímero de coloración catódica sólo puede estar parcialmente reducido y, por lo tanto, no es capaz de contribuir plenamente en el contraste electrocrómico. De hecho, una situación de "desajuste" de este tipo para la mayoría de los polímeros de coloración catódica y de coloración anódica de la técnica anterior puede demostrarse mediante experimentación.

Un segundo inconveniente de estos sistemas de polímeros complementarios es que casi todos los polímeros de coloración catódica utilizados no muestran por sí mismos (es decir, por sí solos, en dispositivos de un único polímero) un contraste significativo de luz/oscuridad; también frecuentemente muestran una absorción de banda estrecha. En las raras ocasiones en las que un polímero de coloración catódica de alto contraste tal como el dibencil-PProDOT (P(Dibz-ProDOT)) aludido anteriormente se ha utilizado en un dispositivo de polímero complementario, se ha emparejado con polímeros conductores anódicos mal emparejados que también exhiben un rendimiento electrocrómico mediocre. Véase, p. ej., Invernale et al. (2009) y Padilla et al. (2007). Adicionalmente, casi todos los polímeros de coloración catódica utilizados en tales dispositivos no son transparentes en su estado de luz, sino más bien translúcidos, con significativo, a veces indeseable coloración (p. ej., luz verde o azul). Todavía más, excepto en casos raros tales como el P(Dibz-ProDOT) arriba citado, polímeros de coloración catódica utilizados en dispositivos complementarios hasta la fecha tienen en general una absorción de banda estrecha, que está con frecuencia en la región roja, estando la longitud de onda de máxima absorción en general en el intervalo de 620 a 650 nm.

Un tercer inconveniente de estos sistemas de polímeros complementarios de la técnica anterior, en relación con los dos primeros, es que las reacciones redox del par no se corresponden en términos de número de electrones implicados. Por ejemplo, en el estudio citado de Sapp et al. (1998), la reacción redox de coloración anódica en muchos de los pares estudiados es una reacción de 2 electrones, mientras que la reacción de coloración catódica es una reacción de 1 electrón. Un desajuste de este tipo genera un sobrepotencial significativo que reduce la eficiencia electrocrómica del dispositivo.

Por consiguiente, existe una necesidad significativa en la técnica de dispositivos de polímero dual que sean capaces de superar las deficiencias antes mencionadas.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 50 En términos generales, la presente invención proporciona dispositivos electrocrómicos de polímero dual que superan los inconvenientes de los dispositivos de polímero dual de la técnica anterior tal como se describe con detalle en la discusión anterior. Además de ello, la presente invención proporciona nuevos polímeros de coloración catódica, especialmente adecuados para dichos dispositivos de polímero dual. De hecho, la presente invención proporciona

polímeros de coloración catódica que están bien adaptados electrocrómica y electroquímicamente a polímeros de coloración anódica apropiados tal como se describe con mayor detalle a continuación.

En una primera realización, la presente invención proporciona un dispositivo electrocrómico complementario, que comprende:

- 5 (a) un primer electrodo que comprende un material polimérico conductor de coloración catódica, comprendiendo el material polimérico conductor de coloración catódica un monómero 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido o no sustituido, teniendo el material polimérico conductor de coloración catódica un potencial redox;
- 10 (b) un segundo electrodo que comprende un material polimérico conductor de coloración anódica, teniendo el material polimérico conductor de coloración anódica un potencial redox que está adaptado al potencial redox del material polimérico conductor de coloración catódica; y
- (c) un electrolito dispuesto entre y en comunicación electroquímica con el primer electrodo y el segundo electrodo; en donde cuando dicho un material polimérico está completamente oxidado, el otro dicho material polimérico está completamente reducido.

15 En un aspecto del dispositivo, al menos un resto bencilo del 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido está sustituido en posición para con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halo, sulfonilo, nitro y alquilo. En aspectos preferidos, el resto bencilo del 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido está sustituido con un sustituyente cloro o bromo.

20 En otro aspecto del dispositivo, el material polimérico conductor de coloración catódica puede comprender un copolímero. En un aspecto adicional, el material polimérico puede comprender poli(2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno), poli(2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), poli(2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), poli(2,2-bis(4-nitro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), o combinaciones de los mismos. Todavía en otro aspecto, el material polimérico conductor de coloración catódica puede comprender al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto, el material polimérico catódicamente

25 conductor puede comprender un copolímero de los monómeros 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno. Adicionalmente, el material polimérico catódicamente conductor puede comprender un copolímero de los monómeros 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, en una relación molar en el intervalo de 1:1:1 a 50:7:1, respectivamente.

30 En todavía un aspecto adicional del dispositivo, el material polimérico conductor de coloración anódica puede comprender una poli(amina aromática). En otros aspectos, el material polimérico anódicamente conductor comprende un copolímero. En aspectos preferidos, el material polimérico anódicamente conductor puede comprender al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina, 4-aminobifenilo y combinaciones de los mismos. En un aspecto más preferido, el material polimérico conductor de

35 coloración anódica comprende un copolímero de los monómeros *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-aminobifenilo en una relación molar en el intervalo de 1:1:1 a 50:1:1, respectivamente.

40 En otros aspectos del dispositivo, el primer y/o segundo electrodo comprende un primer y/o segundo sustrato conductor transparente. En otro aspecto, el primer y/o segundo sustrato conductor puede comprender óxido de indio-estaño (ITO)/vidrio, ITO/poli(tereftalato de etileno) (PET), óxido de estaño/vidrio, óxido de estaño/PET, oro/vidrio, nanotubos de carbono/vidrio, nanotubos de carbono/PET, oro/PET, o una combinación de los mismos. Adicionalmente, en algunos aspectos del dispositivo, el electrolito puede comprender un electrolito líquido, electrolito sólido, electrolito en gel, o una combinación de los mismos.

45 En otra realización, la presente invención abarca un método para obtener un dispositivo electrocrómico complementario, que comprende las etapas de:

- (a) preparar un primer electrodo depositando un material polimérico conductor de coloración catódica sobre un primer sustrato conductor transparente para obtener el primer electrodo, en donde el material polimérico conductor de coloración catódica comprende un monómero de 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido o no sustituido, teniendo el material polimérico conductor de coloración catódica un potencial redox;
- 50 (b) preparar un segundo electrodo depositando un material polimérico conductor de coloración anódica sobre un segundo sustrato conductor transparente para obtener el segundo electrodo, teniendo el material polimérico conductor de coloración anódica un potencial redox que está emparejado con el potencial redox del material polimérico conductor de coloración catódica;
- (c) superponer el primer electrodo y el segundo electrodo y proporcionar un espacio entre el primer y el segundo electrodos; y

(d) colocar un electrolito en el espacio entre los electrodos primero y segundo para proporcionar el dispositivo electrocrómico, en donde el electrolito está en comunicación electroquímica con el primer y el segundo electrodos;

5 en el que cuando dicho un material polimérico está completamente oxidado, el otro dicho material polimérico está completamente reducido.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS Y LAS FIGURAS

La siguiente descripción se comprenderá más fácilmente cuando se lea conjuntamente con las figuras adjuntas, en las que:

10 La **FIG. 1** muestra vistas en sección transversal y en planta del dispositivo electrocrómico de polímero complementario ("polímero dual") de acuerdo con la presente invención.

La **FIG.2** es una representación de las estructuras químicas de los diversos monómeros y otros restos relevantes tal como se describe en la presente invención.

La **FIG. 3** muestra el esquema sintético tal como se utiliza por Krishnamoorthy et al. para la síntesis del monómero 2,2-dibencil-ProDOT (2,2-dibencil-propilen-dioxitiofeno, "Bz-ProDOT").

15 La **FIG. 4** Muestra el esquema sintético para la síntesis del monómero 2,2-(bis-4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno (también denominado "3,3-bis(4-clorobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina" o "Cl-Bz-ProDOT"), de acuerdo con la presente invención.

20 La **FIG. 5** muestra el esquema sintético para la síntesis del monómero 2,2-(bis-4-bromobencil)-3,4-propilendioxitiofeno (también denominado 3,3-bis(4-bromobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina" o "Br-Bz-ProDOT"), de acuerdo con la presente invención.

La **FIG. 6** muestra el esquema sintético para la síntesis del monómero 2,2-(bis-4-nitrobencil)-3,4-propilendioxitiofeno (también denominado "3,3-bis(4-nitrobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina" o "Nitro-Bz-ProDOT, de acuerdo con la presente invención.

25 La **FIG. 7** muestra el esquema sintético para la síntesis del monómero 2,2-(bis-4-aminobencil)-3,4-propilendioxitiofeno(3,3-bis(4-aminobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina o "Amino-Bz-ProDOT"), de acuerdo con la presente invención.

30 La **FIG. 8** muestra voltamogramas cíclicos del dispositivo electrocrómico ensamblado como en el EJEMPLO COMPARATIVO 16, en donde el poli(isotianafteno) (PITN) es el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difencilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo es el polímero de coloración anódica, entre las tensiones correspondientes en sus estados de luz y oscuridad extrema.

La **FIG. 9** muestra los espectros UV-Vis-NIR del dispositivo electrocrómico ensamblado como en el EJEMPLO COMPARATIVO 16, en donde PITN es el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difencilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo es el polímero de coloración anódica, en sus estados de luz y oscuridad extremos.

35 La **FIG. 10** muestra los espectros UV-Vis-NIR del dispositivo electrocrómico ensamblado como en el EJEMPLO COMPARATIVO 17, demuestra un dispositivo electrocrómico de polímero único que comprende poli(*N,N'*-difencilbencidina), en sus estados de luz y oscuridad extrema.

40 La **FIG. 11** muestra comparativamente que los espectros UV-Vis-NIR en los estados de luz/oscuridad extremos de dos dispositivos electrocrómicos: (1) un dispositivo ensamblado de acuerdo con el EJEMPLO COMPARATIVO 15, en donde poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Cl-Bz-ProDOT)") es el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difencilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo es el polímero de coloración anódica. (2) Un dispositivo ensamblado de acuerdo con el EJEMPLO 14, en el que un copolímero de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno es el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difencilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo es el polímero de coloración anódica.

45 La **FIG. 12** muestra los datos de tiempo de conmutación correspondientes para los mismos dispositivos que se ven en la FIG. 11.

50 La **FIG.13** muestra comparativamente datos voltamétricos cíclicos para: (1) un electrodo de un único polímero de coloración catódica, que tiene un copolímero de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno en calidad del polímero. (2) Un dispositivo de un único polímero de coloración anódica que tiene un copolímero de *N,N'*-difencilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo en calidad del polímero. (3) Un dispositivo de polímero dual compuesto que incorpora estos dos polímeros individuales.

La FIG. 14 muestra datos voltamétricos cíclicos para: (1) Un dispositivo de polímero dual en el que el polímero de coloración catódica es poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) y el polímero de coloración anódica es un copolímero de N,N'-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo. (2) Un dispositivo de polímero dual en el que el polímero de coloración catódica es un *copolímero* de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno. La carga total depositada durante las polimerizaciones de los polímeros de coloración catódica en ambos dispositivos era casi idéntica, al igual que la de los polímeros de coloración anódica en ambos dispositivos.

La FIG. 15 muestra los espectros UV-Vis-NIR en los estados de luz/oscuridad extrema del dispositivo ensamblado de acuerdo con el EJEMPLO 14, en donde un copolímero de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno es el polímero de coloración catódica y un copolímero de N,N'-difenilbencidina, difenilamina y 4-bromo-bifenilo es el polímero de coloración anódica, pero con la diferencia de que la carga total depositada tanto para los polímeros de coloración catódica como anódica era aprox. un 17% mayor.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Aunque las composiciones, los métodos y los dispositivos hasta ahora son susceptibles de diversas modificaciones y formas alternativas, a continuación se describirán en detalle realizaciones a modo de ejemplo. Debe entenderse, sin embargo, que no hay intención de limitar la invención a las formas particulares descritas, sino que, por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos utilizados en esta memoria tienen el mismo significado que comúnmente entiende un experto ordinario en la técnica pertinente. Aunque se pueden utilizar también métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí, se describen ahora los métodos y materiales preferidos.

Cuando un material electroquímicamente activo que posee actividad electroquímica altamente reversible se introduce en un electrodo *contador*, el mismo se puede configurar para que actúe de un modo *complementario* y altamente reversible al material en un electrodo de trabajo. Por ejemplo, cuando el material electrocrómico en el electrodo de trabajo experimenta una oxidación, el material complementario en el contraelectrodo sufriría una reducción, y viceversa. Esto conduce a un sistema electroquímico altamente reversible en donde el electrocrómico activo muestra tiempos de conmutación mucho más rápidos, mayor contraste de luz/oscuridad, conmutación altamente reversible y poca degradación a lo largo de un número muy grande de ciclos de conmutación. Este es el principio en el que se basan los dispositivos electrocrómicos coloreados de forma complementaria.

El dispositivo de coloración complementaria más sencillo y más eficiente es aquel en el que el *mismo* material electrocrómico está dispuesto tanto sobre el electrodo de trabajo como el contraelectrodo. Un sistema de este tipo, en el que el electrocrómico en un electrodo experimenta un proceso redox "igual y opuesto" al del otro electrodo, es por definición altamente reversible. Un sistema de este tipo funcionaría bien para un dispositivo electrocrómico en modo reflexivo. Sin embargo, sería inútil para un dispositivo *en modo transmisor* (transparente), ya que el dispositivo en general no cambiaría de color en absoluto: la oscuridad de un electrodo compensaría la luminosidad del otro electrodo. Sin embargo, si uno de los materiales electrocrómicos muestra actividad que es opuesta a la del otro, p. ej., se convierte en su estado de luz al aplicar una tensión (+), mientras que el otro material se oscurece al aplicar una tensión (+), entonces esto daría lugar a un dispositivo de coloración complementaria que funciona de *modo transmisor*. Además, si los dos materiales estuvieran adaptados de manera ideal, de modo que a la tensión aplicada en la que uno está en su estado más oscuro, el otro está en su estado más luminoso, esto constituiría entonces un sistema electrocromático de coloración complementaria ideal, en modo transmisión.

En la presente invención se proporciona un dispositivo electrocrómico de polímero complementario o "polímero dual" que tiene electrodos y que comprende un material polimérico conductor de coloración anódica, una capa de electrolito y un material polimérico conductor de coloración catódica. Tal como se utiliza en esta memoria, se dice que un "material polimérico conductor colorante" es de "coloración anódica" si la aplicación de una tensión positiva hace que pase a un estado coloreado u oscuro, y es de "coloración catódica" si la aplicación de una tensión negativa hace que pase a un estado de color u oscuro. Además de ello, los materiales poliméricos conductores de coloración catódica y anódica comprenden polímeros de coloración catódica y anódica, respectivamente.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización, e incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "homopolímero" se utiliza con referencia a un polímero que resulta de la polimerización de un solo monómero, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un único tipo de unidad repetitiva.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos monómeros diferentes y, además, el término copolímero incluye copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques, copolímeros de injerto, etc.

El material polimérico conductor de coloración catódica de la invención puede comprender uno o más polímeros que comprenden un derivado no sustituido o sustituido del monómero 2,2-dibencil-3,4-propilen-dioxitiofeno. Preferiblemente, cuando el 2,2-dibencil-3,4-propilen-dioxitiofeno está sustituido, la sustitución puede estar situada en la posición para del grupo bencilo, en donde los sustituyentes en el resto bencilo pueden ser sustituyentes halo (p. ej., cloro, bromo, yodo, fluoro), sulfonilo, nitro, amino o alquilo (p. ej., n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo).

Preferiblemente, el polímero de coloración catódica es un copolímero de monómeros basado en un esqueleto de 3,4-propilendioxitiofeno. Ejemplos de este tipo de monómeros incluyen, pero no se limitan a, 2,2-bis(4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-bromobencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-nitrobencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-aminobencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-1,3-propilendioxitiofeno.

Más preferiblemente, el polímero conductor de coloración catódica es un copolímero de los monómeros 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-bis(4-bromobencil)-3,4-propilendioxitiofeno, tomado en una relación molar de aproximadamente 1:1:1 a 50:1:1, que refleja la variación de la proporción del primer monómero, y de nuevo de 50:1:1 a 50:7:1 y 1:1:1 a 1:7:1, que refleja la variación de la proporción del segundo monómero. Más preferiblemente, la relación molar anterior es de 50:1:1 a 3:1:1. Más preferiblemente aún, la relación molar anterior es de 20:1:1 a 3:1:1. Lo más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 10:1:1. Se ve que el rendimiento electrocrómico de dispositivos electrocrómicos que contienen estos sistemas de copolímero es superior al de los dispositivos que tienen sólo polímeros puros de estos monómeros.

Materiales poliméricos conductores de coloración anódica de la invención pueden comprender uno o más polímeros o, más preferiblemente, pueden ser un copolímero de monómeros conocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a polímeros de poli(amina aromática). Ejemplos de monómeros de este tipo incluyen, pero no se limitan a difenilamina, *N,N'*-difenilbencidina, 4-aminobifenilo y anilina. El polímero de coloración anódica es preferiblemente un copolímero de monómeros de *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-aminobifenilo tomados en una relación molar de aproximadamente 1:1:1 a 50:1:1, con un rendimiento electrocrómico que se ve que es superior al de los polímeros puros de estos monómeros. Preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 20:1:1. Más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 9:1:1, e incluso más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 3:1:1 a 7:1:1. En una realización especialmente preferida, la relación molar anterior es de aproximadamente 5:1:1.

Los polímeros conductores de coloración catódica y anódica del dispositivo electrocrómico de polímero complementario de la presente invención están electrocrómica y electroquímicamente emparejados. Tal como se utiliza en esta memoria, los potenciales redox del material polimérico de coloración catódica y del material polimérico de coloración anódica en un dispositivo electrocrómico de 2 electrodos se consideran "sustancialmente emparejados" cuando, a un potencial dado, el material polimérico de coloración catódica está completamente oxidado y el material polimérico de coloración anódica está completamente reducido, y viceversa. Más particularmente, los materiales poliméricos de coloración catódica y anódica se consideran "sustancialmente emparejados" cuando los materiales poliméricos de coloración catódica y anódica muestran ambos al menos aproximadamente 85%, aproximadamente 90% o aproximadamente 95% de su carga total transferida correspondiente a sus picos de oxidación o reducción electrocrómicamente relevantes, a un potencial dado, según se determina examinando el área bajo la curva de los picos volumétricos individuales del material polimérico de coloración catódica y anódica.

Por consiguiente, cuando los materiales poliméricos de coloración catódica y anódica tienen potenciales redox sustancialmente emparejados, tras la aplicación del potencial (-), en que el material polimérico de coloración catódica está en su estado más oscuro, el material polimérico de coloración anódica está en su estado más luminoso; y, tras la aplicación del potencial (+), en que el material polimérico de coloración anódica está en su estado más oscuro, el material polimérico de coloración catódica está en su estado más luminoso.

Debido a esta buena adaptación de los potenciales redox electroquímicos y a las propiedades electrocrómicas de los polímeros complementarios, los dispositivos de polímero dual exhiben un rendimiento electrocrómico superior al de los dispositivos de un único polímero, así como al de los dispositivos de polímero dual de la técnica anterior, en donde el polímero de coloración catódica o de coloración anódica son diferentes de los polímeros enumerados

anteriormente y no están electrocrómica y electroquímicamente emparejados tal como se ha descrito anteriormente. (El rendimiento electrocromático se describe por el contraste luminoso/oscuro, velocidad de conmutación, ciclabilidad y parámetros relacionados).

5 Al proporcionar los dispositivos de polímero dual de la presente invención, los materiales poliméricos de coloración catódica y anódica pueden estar compuestos de homopolímeros. En realizaciones preferidas, al menos uno del material polimérico de coloración catódica y material polimérico de coloración anódica puede estar compuesto por un copolímero. Lo más preferiblemente, tanto los materiales poliméricos de coloración catódica como anódica están compuestos de copolímeros. Los materiales poliméricos de coloración anódica y catódica pueden depositarse sobre
10 sustratos conductores transparentes que pueden formar electrodos opuestos en un dispositivo electrocromático con una capa delgada (preferiblemente una capa delgada) de electrolito líquido, en gel o sólido dispuesto entre ellos. El dispositivo puede comprender, además, un medio (p. ej., junta) para sellar y contener dicho electrolito dentro del dispositivo.

Adicionalmente, se proporcionan métodos para ensamblar y preparar dispositivos electrocromáticos que pueden utilizar una disolución de deposición. La disolución de deposición utilizada en el dispositivo y los métodos expuestos
15 puede comprender (A) (1) para depositar un polímero de coloración catódica, (i) un derivado de 2,2-bis(bencil)-3,4-propilendioxitiofeno sustituido en posición para de al menos un grupo bencilo con un resto halo, sulfonilo, nitro o alquilo y, opcionalmente, (ii) 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno; OR (2) para depositar un polímero de coloración anódica, monómeros de *N,N'*-difencilbencidina, difencilamina y/o 4-aminobencilo; (b) una sal que contiene un contraión que finalmente se incorpora como el dopante en el polímero o copolímero depositado sobre un electrodo, y (c) un
20 disolvente. La disolución de deposición puede obtenerse combinando un 2,2-bis(bencil)-3,4-propilendioxitiofeno sustituido en posición para de al menos un grupo bencilo con un resto halo, sulfonilo, nitro o alquilo y, opcionalmente, 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno con una o más sales en un disolvente.

Las sales que pueden utilizarse en la disolución de deposición incluyen, pero no se limitan a Na^+ , Li^+ , Et_4N^+ como cationes y poli(sulfonato de vinilo), sulfato, trifluorometanosulfonato y poli(estirenosulfonato) como aniones. Los disolventes que se pueden utilizar incluyen, pero no se limitan a, acetonitrilo, *N,N'*-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) y mezclas de los mismos. El polímero puede depositarse de la disolución de deposición sobre dicho sustrato conductor transparente utilizando un método de barrido de potencial múltiple, o un método de paso de potencial (potencial constante). Más preferiblemente, para los polímeros de coloración catódica, puede depositarse con un método de barrido potencial, siendo el potencial de aproximadamente 0,0 V a aproximadamente + 1,5 V.
25

30 **Polímero de Coloración Catódica**

El polímero de coloración catódica comprende derivados sustituidos y no sustituidos de poli(2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno) ("DiBz-PProDOT"). En particular referencia a Dibencil-PProDOT sustituido, en una realización preferida, al menos un resto bencilo está sustituido con un grupo amino, nitro, halo, sulfonilo o alquilo (p. ej., propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo). Tal como se utiliza en esta memoria, "halo", puede definirse como comprendiendo sustituyentes fluoro, cloro, bromo y yodo. En una realización particularmente preferida, la posición para del grupo bencilo está sustituida.
35

En una realización preferida, los polímeros de coloración catódica exhiben un gran contraste electrocromático y una compatibilidad electroquímica y electrocrómica con polímeros de coloración anódica. Polímeros de DiBz-PProDOT con sustituyentes dicloro u otros en la posición *para* de cada uno de los grupos bencilo, pueden exhibir una mejora muy significativa en las propiedades electrocromáticas sobre sus equivalentes dibencilo no sustituidos. En particular, con la sustitución en el grupo dibencilo, la absorción del polímero puede cambiar de manera que sea más amplia; adicionalmente, la longitud de onda de absorción más alta también puede desplazarse potencialmente más hacia el centro de la región espectral visible (aprox. 575 nm), y de nuevo, potencialmente, las tensiones de conmutación se pueden reducir ligeramente y volverse más simétricas. Otros cambios posibles de la sustitución en el grupo dibencilo podrían ser un aumento significativo en la absorción que conduce a un contraste mucho más alto de luz/oscuridad, y un desplazamiento en el potencial redox, que conduce, en potencia, a un emparejamiento mucho mejor con el polímero de coloración anódica tales como poli(aminas aromáticas) en un dispositivo de polímero dual. La producción de estos polímeros se consigue mediante electro-polimerización a partir del monómero dibencilo sustituido, de acuerdo con la práctica establecida de electrocromo de polímero conductor.
40
45

50 En otra realización particular, el polímero puede comprender un copolímero de derivados de poli(2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno) sustituido en la posición para del resto bencilo. En realizaciones particularmente preferidas, los componentes monómeros pueden incluir 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, un derivado de 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido en la posición para del resto bencilo con un sustituyente cloro y, opcionalmente, un

derivado de 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido en la posición para del resto bencilo con un sustituyente bromo.

Una composición polimérica de coloración catódica particular de la invención es un copolímero de los monómeros 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, tomados en una relación molar de aproximadamente 1:1:1 a 50:1:1, que refleja la variación de la proporción del primer monómero, y de nuevo de 50:1:1 a 50:7:1 y 1:1:1 a 1:7:1, que refleja la variación de la proporción del segundo monómero. Se ve que el rendimiento electrocrómico de los dispositivos electrocrómicos que contienen estos sistemas de copolímero es superior al de los dispositivos que tienen sólo polímeros puros de estos monómeros. Más preferiblemente, la relación molar anterior es de 50:1:1 a 3:1:1. Más preferiblemente aún, la relación molar anterior es de 20:1:1 a 3:1:1. Lo más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 10:1:1.

Síntesis de Precursores de Monómeros de Polímeros de Coloración Catódica de Alto Rendimiento

Los monómeros utilizados, particularmente los derivados recogidos anteriormente, se pueden obtener proporcionando un 2,2-dibencil-1,3-propanodiol sustituido en la posición 4 (es decir, posición para) del grupo bencilo con el sustituyente deseado (tal como, pero no limitado al grupo halo, alquilo, sulfonilo o nitro). Se observa, además, que el 2,2-bis(bencil)-3,4-propilendioxitiofeno *p*-bromo-sustituido es particularmente valioso como un compuesto intermedio en la síntesis adicional de derivados monoméricos de 2,2-bis(bencil)-3,4-propilendioxitiofeno con otros sustituyentes en la posición *p* del grupo bencilo a través de técnicas químicas orgánicas sintéticas comunes conocidas por cualquier experto en la técnica. El 1,3-propanodiol puede obtenerse reduciendo un 2,2-dibencil-malonato sustituido en la posición 4 del grupo bencilo con el sustituyente deseado (tal como, pero no limitado al grupo halo, alquilo, sulfonilo o nitro). Ejemplos de diversos malonatos que se pueden utilizar y métodos de síntesis se recogen en el texto siguiente y en los EJEMPLOS.

El 2,2-bis (bencil) -1,3-propanodiol sustituido en la posición 4 del grupo bencilo con el sustituyente deseado (tal como, pero no limitado al grupo halo, sulfonilo o nitro) se hace reaccionar con 1,3-dimetoxitiofeno en una reacción de transesterificación facilitada, por ejemplo, por ácido *p*-toluenosulfónico para proporcionar el monómero, bis(4-sustituido-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno.

Esta tarea de síntesis no es del todo trivial. Krishnamoorthy et al. sintetizaron dibencil-PProDOT utilizando una reacción de transesterificación entre 3,4-dimetoxi-tiofeno y 2,2-dibencil-propano-1,3-diol (como se ve en el esquema en la FIG.. 3). Este último, a su vez, se sintetizó partiendo de malonato de dietilo y haciéndolo reaccionar con cloruro de bencilo para proporcionar malonato de 2,2-dibencil-dietilo utilizando una base fuerte (etóxido de sodio en medio etanólico). El malonato de 2,2-dibencil-dietilo se redujo a su vez para proporcionar el 2,2-dibencil-propano-1,3-diol utilizando una reducción estándar de hidruro de litio-aluminio.

Mientras que el malonato de dietilo puede reaccionar de una manera directa con cloruro de bencilo, facilitado por el etóxido de sodio de base fuerte, no puede decirse lo mismo de los cloruros de bencilo *p*-sustituidos, p. ej., el cloruro de bencilo *p*-cloro-sustituido. De hecho, la reacción en medio de etóxido sódico falla, al igual que la reacción con otros medios de base comúnmente utilizados en síntesis orgánicas tales como trietil-amina y di-isopropiletilamina (véanse los EJEMPLOS COMPARATIVOS). Por lo tanto, parece que la disponibilidad de la posición *para* en los anillos de bencilo es necesaria para el éxito de esta reacción con bases orgánicas comunes, y cuando está bloqueada, la reacción falla. Esto se ilustra en una comparación de las síntesis del monómero 2,2-bis(4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("Cl-Bz-ProDOT") descrito en el EJEMPLO 1 (la síntesis con éxito utilizando la base y las condiciones de reacción de elección, que implican etapas a través de los compuestos intermedios malonato de dietil-bis(4-Cl-bencilo) y 2,2-bis(4-clorobencil)-propanodiol) frente a los EJEMPLOS COMPARATIVOS 2, 3 y 4 (síntesis sin éxito utilizando bases comúnmente utilizadas en síntesis orgánicas para la síntesis del 1^{er} compuesto intermedio anterior, malonato de dietil-bis(4-Cl-bencilo)).

Otro objeto de la presente invención, por lo tanto, es la síntesis con éxito de los precursores requeridos para sintetizar los polímeros electrocrómicos dibencil-PPro-DOT *p*-dicloro-, *p*-dibromo y *p*-dinitro-sustituidos, específicamente, 2,2-bis(4-cloro-bencil)-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-bromo-bencil)-1,3-propanodiol y 2,2-bis(4-nitrobencil)-1,3-propanodiol. Las síntesis típicas se describen en los EJEMPLOS 1, 5 y 6.

Síntesis del monómero, 2,2'-(bis-4-nitrobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("NO²-Bz-ProDOT"), es decir, el análogo nitro-sustituido del monómero cloro-sustituido descrito anteriormente, se inicia con bromuro de 4-nitrobencilo e incluye una serie de etapas que implican el uso de grupos protectores tal como se describe con detalle en el EJEMPLO 6, que también hace referencia a los esquemas de reacción relevantes representados en las FIGURAS.

El EJEMPLO 8 describe una deposición electroquímica típica (es decir, polimerización) del polímero, poli(2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("poli(Cl-Bz-ProDOT)") a partir de disolución de monómeros.

El polímero se deposita preferiblemente a partir de una disolución de monómero no acuosa. Se utiliza preferiblemente un método de barrido potencial. Un método potencioestático (potencial constante) proporciona películas poliméricas poco homogéneas, no homogéneas, con un rendimiento electrocromático deficiente y con tendencia a agrietarse. Más preferiblemente, se utiliza un método de barrido de potencial múltiple con carga total durante la deposición controlada cuidadosamente. El potencial se barre de aproximadamente 0,0 V a +1,5 V (frente a la cuasi-referencia de Pt). Más preferiblemente, la tasa de barrido de potencial es 10-25 mV/s con potencial de tamaño de paso entre 2 y 7 mV, y la carga total durante la deposición es 7,5 a 12,5 mC/cm². Las películas de polímero depositadas utilizando estos parámetros tienen una coloración azul-violeta, son extremadamente homogéneas y uniformes, y proporcionan un % T, a 575 nm (la longitud de onda aproximada de absorción máxima para este polímero), de 45% a 50%. Presentan el rendimiento electrocromático más óptimo en dispositivos, caracterizado por contraste claro/oscuro (Delta % T a 575 nm), tiempo de conmutación, ciclabilidad y durabilidad.

En realizaciones preferidas de la invención, la deposición electroquímica del polímero de coloración catódica es proporcionada por un método de barrido potencial en lugar de un método potencioestático; este último produce películas deficientes con un rendimiento electrocromático deficiente. Durante dicha deposición, el potencial es barrido de aproximadamente 0,0 V a +1,5 V (frente a la cuasi-referencia de Pt), una velocidad de exploración preferida es de 2 mV/s a 50 mV/s y un tamaño de paso potencial preferido de 1 mV a 10 mV. Una velocidad de exploración más preferida es de 10-20 mV/s, y un tamaño de paso potencial más preferido está entre 2 y 4 mV; una carga total preferida es 11 a 19 mC/cm² y un % T preferido de la película depositada a 575 nm es de 41% a 55%. Se obtienen películas poliméricas altamente uniformes y homogéneas con una coloración azul oscuro/violeta. Una típica deposición electroquímica se describe en el EJEMPLO 11. Basándose en principios establecidos de polimerización electroquímica de polímeros conductores (véase Chandrasekhar, 1999, Capítulos 1-3), y sin limitarse a ninguna teoría particular de funcionamiento, es muy probable que la cadena polimérica en este copolímero contenga unidades aleatorias de los tres monómeros en las proporciones indicadas anteriormente (p. ej., 5:1:1) de tal manera que la conjugación prolongada en la cadena polimérica tenga propiedades que correspondan a contribuciones del sustituyente cloro sustractor de electrones y el sustituyente bromo menos sustractor de electrones, monómero no sustituido "neutro". Adicionalmente, los sustituyentes más grandes (bencilo, cloro-bencilo, bromo-bencilo) imponen un mayor orden estructural (reflejado, p. ej., en menos reticulación) y, por lo tanto, mejoran aún más la conjugación prolongada del polímero conductor resultante. Esta única conjugación extendida y única estereoquímica conducen a propiedades electrocromáticas mejoradas, tal como se describe más adelante.

Los EJEMPLOS 8 y 10 describen las deposiciones electroquímicas de otros polímeros de coloración catódica. El EJEMPLO COMPARATIVO 9 describe una deposición de este tipo utilizando un método potencioestático (potencial constante); esto proporciona un polímero deficientemente formado, no uniforme, susceptible de agrietamiento y que muestra propiedades electrocromáticas mucho más pobres.

Polímero de Coloración Anódica

Los polímeros de coloración anódica utilizados en el dispositivo electrocromático pueden ser los materiales conocidos en la técnica y pueden incluir, pero no se limitan a: poli(pirrol); la serie de poli(amina aromática) estructuralmente relacionada que comprende poli(difenilamina), poli(4-amino-bifenilo) (Guay et al., 1989) y poli(anilina); poli(N,N'-difenilbencidina) (Suzuki et al., 1989); poli(fenileno); poli(fenileno-vinileno); poli(alileno-vinileno); poli(amino-quinolina).

Una composición preferida para el polímero de coloración anódica es un copolímero de N,N'-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo, en una relación de aproximadamente 1:1:1 a 50:1:1, observándose un rendimiento electrocromático superior al de los polímeros puros (es decir, no copolímeros) de estos monómeros. Más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 20:1:1, e incluso más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 10:1:1 a aproximadamente 20:1:1. En otras realizaciones preferidas, la relación molar anterior es de aproximadamente 3:1:1 a 9:1:1, e incluso más preferiblemente, la relación molar anterior es de aproximadamente 4:1:1 a 7:1:1. En una realización específicamente preferida, la relación molar anterior es de aproximadamente 5:1:1.

En cuanto a los copolímeros de coloración catódica descritos anteriormente, los principios establecidos de polimerización electroquímica de polímeros conductores (véase Chandrasekhar, 1999, Capítulos 1-3) indican que es probable que la cadena polimérica en este copolímero contenga unidades aleatorias de los tres monómeros en las proporciones utilizadas. Las propiedades del copolímero resultante del mismo son, por lo tanto, un material

compuesto de las contribuciones a la conjugación extendida de los monómeros individuales. Adicionalmente, se espera que la presencia de los tres monómeros, y más especialmente el monómero *N,N'*-difencilo-sustituido introduzca una mayor regularidad estructural en el copolímero resultante. Estas características únicas del copolímero conducen a propiedades electrocromáticas mejoradas tal como se describe más adelante. En el EJEMPLO 12 se describe una electrodeposición típica de un copolímero de coloración anódica.

Otro aspecto abordado en la presente invención es la mejora de procedimientos para la preparación de disoluciones de monómeros de polímeros de coloración anódica descritos en la técnica anterior, los cuales se encontraron en estudios extensos que no funcionan o funcionan muy mal. Un ejemplo de esto es la preparación de la disolución monomérica de la *N,N'*-difencilbencidina, tal como se describe en el trabajo de Suzuki et al. (1989). Se encontró en la repetición de sus procedimientos para la preparación de disoluciones de este monómero en disolventes *N,N'*-dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (disoluciones que se utilizarán posteriormente en la polimerización electroquímica del polímero correspondiente, poli(*N,N'*-difencilbencidina)), que: (1) En el caso de esta disolución de monómero en disolvente DMF no se formó película de polímero alguna sobre una diversidad de sustratos utilizando una amplia variedad de condiciones de deposición química y electroquímica (polimerización) (véase el EJEMPLO COMPARATIVO 13). (2) Y en el caso de la disolución de monómero en disolvente acetonitrilo, la solubilidad del monómero era tan deficiente y la disolución de monómero obtenida en acetonitrilo era tan diluida que la deposición electroquímica (polimerización) incluso de películas muy finas de polímero tardó más de 4 horas y en algunos casos incluso más. De este modo, aunque en el caso del disolvente DMF, el monómero tenía una solubilidad muy alta, ningún polímero se depositaba sobre sustratos ITO utilizando una muy amplia variedad de métodos de barrido potencial y de paso potencial. Y de nuevo, en el caso del disolvente acetonitrilo, la solubilidad del monómero era tan deficiente que una disolución de monómero extremadamente diluida, de concentración < 0,1 mM, se obtuvo en acetonitrilo. Como resultado, la electro-polimerización potencioestática sobre sustratos de ITO tomó un tiempo excesivamente largo y la polimerización de barrido potencial también produjo películas muy delgadas, incluso durante varios cientos de barridos. Estos estudios infructuosos se describen en el EJEMPLO COMPARATIVO 13.

Un procedimiento modificado con disolventes DMF y acetonitrilo de una proporción particular funcionó bien para disolver este monómero así como para proporcionar la película de polímero correspondiente de grosor aceptable sobre sustratos de ITO en tiempos menores de 40 minutos. Estos estudios se describen en el EJEMPLO COMPARATIVO 13. En particular, se encontró que la relación en volumen óptima de acetonitrilo a DMF estaba en la región de 6:1 (% v/v). Se encontró que relaciones de 7: 1 o superiores proporcionaban películas poliméricas muy finas a lo largo de periodos de deposición muy largos (> 2 h), mientras que se encontró que relaciones de 5: 1 o inferiores no proporcionaban película polimérica alguna o proporcionaban películas extremadamente deficientes que mostraban una adherencia muy deficiente a los sustratos de ITO y podían ser simplemente sacudidas en disolvente acetonitrilo. Así, la relación de aprox. 6:1 de DMF:acetonitrilo era un resultado inesperado, debido a que proporcionó películas viables de polímero, tanto para el monómero de *N,N'*-difencil-bencidina solo como para sus copolímeros con otros monómeros de amina aromáticos.

Sustrato

Sustratos preferidos son ITO (óxido de indio y estaño) sobre un plástico químicamente inerte tal como poli(tereftalato de etileno) (PET), es decir, ITO/Mylar®, aunque puede utilizarse cualquier otro sustrato transparente conductor tal como: ITO/vidrio; óxido de estaño impurificado sobre vidrio o plástico; Au muy fino (< 60 nm) sobre plástico o vidrio; vidrio "NESA"; y un sustrato más recientemente estudiado, nanotubos de carbono sobre plástico o vidrio. Para el sustrato preferido, ITO/Mylar, la resistividad superficial preferida es < 60 Ohm/cuadrado (unidades adimensionales).

Deposición de Polímeros/Copolímeros sobre el Sustrato

El polímero se deposita preferiblemente a partir de una disolución de monómero no acuosa. Se utiliza preferiblemente un método de barrido potencial en el caso de polímeros de coloración catódica y se utiliza preferiblemente un método de etapa potencial en el caso de los polímeros de coloración anódica aquí tratados. Los EJEMPLOS 8 y 10 describen las deposiciones electroquímicas de otros polímeros de coloración catódica. El EJEMPLO COMPARATIVO 9 describe una deposición de este tipo de los polímeros de coloración catódica utilizando un método potencioestático (potencial constante); esto proporciona un polímero deficientemente formado, no uniforme, susceptible de agrietamiento y que exhibe propiedades electrocromáticas mucho más deficientes.

Así, más preferiblemente, en el caso de los polímeros de coloración catódica aquí abordados, se utiliza un método de barrido de potencial múltiple con carga total durante la deposición controlada cuidadosamente. El potencial es barrido de aproximadamente 0,0 V a +1,5 V (frente a la cuasi-referencia de Pt). En una realización particular, la tasa de barrido de potencial es 10-25 mV/s con un tamaño de paso del potencial entre 2 y 7 mV, y la carga total durante

la deposición es 7.5 a 12.5 mC/cm². Películas de polímero depositadas utilizando estos parámetros tienen una coloración azul-violeta, son extremadamente homogéneas y uniformes, y proporcionan un % T, a 575 nm (la longitud de onda aproximada de máxima absorción para este polímero) de 45% a 50%. Exhiben el rendimiento electrocrómico más óptimo en dispositivos, caracterizado por contraste claro/oscuro (Delta % T a 575 nm), tiempo de conmutación, ciclabilidad y durabilidad.

Pueden utilizarse procedimientos similares para depositar un copolímero. Durante dicha deposición, el potencial es barrido de aproximadamente 0,0 V a +1,5 V (frente a la cuasi-referencia de Pt), una velocidad de exploración preferida es de 2 mV/s a 50 mV/s y un tamaño de paso de potencial preferido es de 1 mV a 10 mV. Una velocidad de exploración más preferida es de 10-20 mV/s, y un tamaño de paso de potencial más preferido está entre 2 y 4 mV; una carga total preferida es 11 a 19 mC/cm² y un % T preferido de la película depositada a 575 nm es de 41% a 55%. Se obtienen películas poliméricas homogéneas y muy uniformes con una coloración azul oscuro/violeta. Una típica deposición electroquímica de este tipo se describe en el EJEMPLO 11. Sobre la base de principios establecidos de polimerización electroquímica de polímeros conductores (véase Chandrasekhar, 1999, Capítulos 1-3), y sin estar confinado a ninguna teoría particular de operación, es probable que la cadena polimérica en este copolímero contenga unidades aleatorias de los tres monómeros en las proporciones indicadas anteriormente (p. ej., 5:1:1) de tal manera que la conjugación extendida en la cadena polimérica tenga propiedades que correspondan a las contribuciones del sustituyente cloro fuertemente sustractor de electrones y el sustituyente amino fuertemente donante de electrones, junto con el monómero no sustituido "neutro". Adicionalmente, los sustituyentes más grandes (bencilo, cloro-bencilo, nitro-bencilo) imponen un mayor orden estructural (reflejado, p. ej., en menos reticulación) y, por lo tanto, mejoran adicionalmente la conjugación prolongada del polímero conductor resultante. Esta única conjugación extendida y única estereoquímica conducen a propiedades electrocrómicas mejoradas tal como se describe más adelante.

Dispositivo Electrocrómico, Incluyendo su Ensamblaje y Electrolitos

Los dispositivos electrocrómicos se ensamblan según el esquema de la FIG. 1. Ensamblajes típicos se describen en el EJEMPLO 14 y los EJEMPLOS COMPARATIVOS 15 - 17.

Para el electrolito para los dispositivos se prefiere un electrolito en gel. En el EJEMPLO 14 se describe un procedimiento para la síntesis de un electrolito preferido, adaptado de electrolitos presentados en la técnica anterior. Un electrolito preferido utiliza un polímero tal como poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o poli(metacrilato de etilo) (PEMA) como una matriz, sales apropiadas tales como trifluorometanosulfonato de Li (triflato de Li) y LiBF₄, y plastificantes y/u otros agentes de solvatación tales como carbonato de propileno, que es un disolvente orgánico (típicamente utilizado en electrolitos de la batería de Li) con un muy alto p. e., 240°C. Una vez ajustado, el electrolito en gel se asemeja a un plástico cauchoide, duro pero flexible.

Tal como se ve en el esquema en la FIG.. 1, los componentes de los dispositivos electrocrómicos comprenden los dos electrodos de polímero conductor (con polímeros de coloración catódica y anódica, respectivamente), el electrolito y juntas para sellar y para contener el electrolito. El electrolito se aplica a ambos electrodos de polímero como una capa muy delgada utilizando una técnica de rasqueta. El ajuste durante la noche proporciona un dispositivo completo, que puede estar opcionalmente sellado con selladores de borde adicionales.

El EJEMPLO 14 describe en detalle el ensamblaje de un dispositivo de polímero dual típico. En este caso, el polímero de coloración catódica es un copolímero de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, y el polímero de coloración anódica es un copolímero de N,N'-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo. El EJEMPLO COMPARATIVO 15 describe el ensamblaje de un dispositivo electrocrómico de polímero dual que comprende poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("poli(Cl-Bz-ProDOT)") como el polímero de coloración catódica y un copolímero de N,N'-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo como el polímero de coloración anódica. El EJEMPLO COMPARATIVO 16 describe el ensamblaje de un dispositivo electrocrómico de polímero dual que comprende el polímero de la técnica anterior, poli(isotianafteno) (PITN), como el polímero de coloración catódica y un copolímero de N,N'-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo como el polímero de coloración anódica. El EJEMPLO COMPARATIVO 17 describe el ensamblaje de un dispositivo electrocrómico de un único polímero que comprende poli(N,N'-difenilbencidina) como el polímero de coloración anódica.

Rendimiento Electrocrómico de Polímero Dual y Polímero Único, Incluyendo Dispositivos de Copolímero

Un polímero de coloración catódica conocido, poli(isotianafteno) (PITN), sirve como una referencia útil y un referente en la comparación de dispositivos de polímero dual. Los potenciales redox de este polímero, PITN, están algo mal emparejados con los de virtualmente todos los polímeros de coloración anódica, y particularmente mal emparejados

con los de poli(aminas aromáticas) tales como poli(difenilamina), poli(4-amino-bifenilo) y poli (*N,N'*-difenilbencidina). Esto se confirma adicionalmente en el voltamograma cíclico mostrado en la FIG. 8, que muestra voltamogramas cíclicos de un dispositivo tal como se ensambla en el EJEMPLO COMPARATIVO 16, es decir, con PITN como el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo como el polímero de coloración anódica, entre las tensiones correspondientes a sus estados de luz y oscuridad extrema. Se ve que el voltamograma tiene picos de oxidación mal definidos. Más revelador es el pobre rendimiento electrocrómico representado en la FIG. 9, que muestra los espectros UV-Vis-NIR de este dispositivo en sus estados de luz y oscuridad extrema; se ve claramente el deficiente contraste ($\Delta \% T$). No obstante, siendo un dispositivo de polímero dual, este dispositivo muestra un tiempo de conmutación < 5 s y una ciclabilidad > 2000 ciclos.

Otra comparación útil se obtiene a partir del rendimiento del dispositivo tal como se ensambla en el EJEMPLO COMPARATIVO 17, es decir, un dispositivo electrocrómico de un único polímero que comprende poli(*N,N'*-difenilbencidina) como el polímero de coloración anódica. Su rendimiento electrocrómico de estado luz/oscuridad extrema, visto en la FIG. 10, muestra un $\Delta \% T$ a la longitud de onda de absorción máxima de aproximadamente 40%, que puede considerarse de normal a buena. Sin embargo, el dispositivo muestra un tiempo de conmutación bastante deficiente, aprox. 15 a 20 s, y comienza a degradarse significativamente después de aproximadamente 1000 ciclos de luz/oscuridad. Estos datos de rendimiento confirman el punto de vista de que los dispositivos de un único polímero muestran un rendimiento inferior al de los dispositivos de polímero dual.

Una comparación relativa del rendimiento electrocrómico superior de los dispositivos y sistemas electrocrómicos de la presente invención se puede ver en los datos en las FIGS. 11-13. La FIG. 11 muestra los espectros de UV-Vis-NIR en los estados de luz/oscuridad extrema del dispositivo de polímero dual ensamblado de acuerdo con el EJEMPLO COMPARATIVO 15, es decir, con poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Cl-Bz-ProDOT)") como el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo como el polímero de coloración anódica, junto con el dispositivo de polímero dual ensamblado de acuerdo con el EJEMPLO 14, es decir, con un copolímero de (2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno como el polímero de coloración catódica y un copolímero de *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo como el polímero de coloración anódica. Se señala que los espesores de los copolímeros en ambos dispositivos se prepararon para que fueran casi idénticos, para permitir una mejor comparación directa. Se ve, en primer lugar, que el dispositivo polimérico de coloración catódica única muestra un contraste muy grande de luz/oscuridad, aproximadamente $\Delta \% T$ 55% a 575 nm (la longitud de onda aproximada de absorción máxima). En segundo lugar, se ve que el dispositivo de polímero de coloración catódica muestra un contraste significativamente incrementado, $\Delta \% T$ aproximadamente 60% a 575 nm, y una respuesta de banda más amplia en el estado de luz, aunque el estado oscuro es casi idéntico al del dispositivo de un único polímero. La FIG. 12 muestra los datos de tiempo de conmutación para los mismos dispositivos. Aunque los tiempos de conmutación parecen casi idénticos para los dos dispositivos, los dispositivos de copolímero muestran de nuevo un mayor contraste de luz/oscuridad.

El hecho de que los copolímeros de coloración catódica y de coloración anódica del dispositivo del EJEMPLO 14 estén extremadamente bien emparejados electroquímicamente, es decir, en términos de sus potenciales redox, se ve claramente a partir de los datos electroquímicos relevantes, es decir, los datos voltamétricos cíclicos tal como se muestra en la FIG. 13. Un indicador clave de esto es que las corrientes observadas en el redox de los dispositivos de un único polímero son mucho más pequeñas que las del material compuesto, dispositivo de polímero dual, claramente vistas en la figura. Puesto que en el caso del dispositivo de polímero dual, la oxidación o reducción en un electrodo va acompañada de un proceso opuesto complementario, altamente reversible, es decir, reducción u oxidación, en el otro electrodo, el redox de cada uno de los polímeros es mucho más fácil; hay entonces un aumento concomitante y muy significativo de la corriente observada. En esencia, más del polímero es electroactivo y la conmutación en el caso del dispositivo de polímero dual en comparación con los dispositivos poliméricos individuales.

Además, el hecho de que el *copolímero* de coloración catódica, es decir, el copolímero de 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, constituya un mejor emparejamiento electroquímico para el copolímero de coloración anódica (el copolímero de *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-amino-bifenilo) que el polímero individual, poli(2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) (P(Cl-Bz-ProDOT)) solo se observa en los datos voltamétricos cíclicos de la FIG. 14. En este caso, se observa que para las películas poliméricas que tienen una carga casi idéntica durante la deposición (y, por lo tanto, también se espera que tengan un espesor casi idéntico), el voltamograma para el dispositivo de copolímero está más bien definido y tiene corrientes significativamente mayores que el dispositivo P(Cl-Bz-ProDOT) solo. De nuevo, esto implica que más del polímero en el primer caso es electroactivo y conmutador.

Otra ventaja que poseen los dispositivos de copolímero dual de la presente invención es que la "ventana" de espectros luz/oscuridad se puede desplazar hacia arriba o hacia abajo con facilidad. Es decir, si, p. ej., las

transmisiones de estado oscuro y de luz (% T) de un dispositivo son 8% y 60%, respectivamente (a 575 nm), entonces con un ajuste apropiado de la carga total durante la deposición de los polímeros, es decir, su espesor, el % T del estado de oscuridad y luz puede ser desplazado, p. ej., a 2% y 54%, de una manera casi lineal. Esto se ve en los datos de luz/oscuridad en la FIG. 15. En esta figura, aunque el estado oscuro muestra un % T de aproximadamente 0% en aproximadamente la región de 550 nm a 630 nm, es importante observar que esto es algo engañoso en términos de visibilidad a través de un dispositivo de este tipo. Este dispositivo apenas aparece tintado, y todavía se ve fácilmente a través; no hay impedimento alguno a la visibilidad, debido al hecho de que existe una transmisión significativa en las otras longitudes de onda visibles. Con respecto a determinadas realizaciones específicas de la presente invención, la presente invención abarca ventanas, espejos, pantallas planas, viseras, gafas y camuflaje, que comprenden los dispositivos electrocrómicos complementarios de la presente invención.

Los siguientes ejemplos describen la invención con más detalle. Estos ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no deben considerarse en modo alguno limitativos de la invención.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

15 **Síntesis Típica de Monómero, 2,2-(bis(4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-Bis(4-clorobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina") ("Cl-Bz-ProDOT")**

a. **Síntesis del compuesto intermedio inicial bis(4-cloro-bencil)malonato de dietilo (Esquema, Fig. 4):** La síntesis se llevó a cabo bajo atmósfera inerte con gas argón seco utilizando un aparato de globo. A un matraz de fondo redondo de 250 mL se añadieron 11,2 g (0,0545 moles) de bromuro de 4-clorobencilo, 17,0 g (0,123 moles) de carbonato de potasio y 100 mL de DMF anhidra. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con Ar. Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con Ar y se insertó en el tabique. Después de unir el globo, se introdujeron 3,3 mL (0,022 moles) de malonato de dietilo a través de una jeringa y el matraz se calentó a 100°C durante 16 h. El matraz se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se vertió en 200 mL de agua. El producto se extrajo con dietil-éter. La capa de éter se lavó tres veces con 100 mL de agua y una vez con 100 mL de salmuera. La capa de éter se secó con MgSO₄ y se filtró. El disolvente se separó en vacío. El residuo se recristalizó en hexanos para dar 2,87 g (32%). La identidad de los productos intermedios y productos se confirmó por medio de TLC y RMN (de protón, ¹³C).

b. **Síntesis alternativa del compuesto intermedio inicial, bis(4-cloro-bencil)malonato de dietilo (Esquema, Fig. 4):** La síntesis se llevó a cabo bajo atmósfera inerte con gas argón seco utilizando un aparato de globo. A un matraz de fondo redondo de 250 mL se añadieron 8,8 mL (0,0746 moles) de cloruro de 4-clorobencilo, 17,0 g (0,123 moles) de carbonato de potasio, 0,59 g de triflato de tetrabutilamonio (0,00150 moles) y 80 mL de tolueno anhidro. La mezcla se calentó a reflujo durante 16 h. La disolución se enfrió a temperatura ambiente. Las sales insolubles se filtraron y se lavaron a fondo con diclorometano. Los disolventes se separaron en vacío. La cromatografía en columna se realizó sobre el residuo con una columna de gel de sílice (25 cm x 2,5 cm) utilizando un gradiente de hexanos puros a 20% (v/v) de diclorometano en hexanos como eluyente. Se obtuvieron 3,3 g (11%) del material deseado. La identidad de productos intermedios y productos se confirmó por TLC y RMN (de protón, ¹³C).

c. **Reducción de bis-(4-clorobencil)malonato de dietilo a 2,2-bis(4-cloro-bencil)-1,3-propandiol (Esquema, Fig. 4):** A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL se le añadieron 1,92 g (50,5 mmol) de hidruro de litio y aluminio. El matraz se purgó con Ar y se enfrió a 0°C. Al matraz se añadieron 20 mL de THF anhidro. A este matraz se añadieron 3,3 g (8,06 mmol) de bis(4-clorobencil)malonato de dietilo disueltos en 15 mL de THF. La adición se hizo lentamente a través de una jeringa aproximadamente a un ritmo de adición gota a gota. La mezcla se agitó durante una noche. Después de agitar, la mezcla se enfrió a 0°C y se añadieron muy lentamente 1,92 mL de agua desionizada. Después de esta adición, se añadieron 1,92 mL de hidróxido de sodio al 15% y luego 5,76 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó durante 1 h. El sólido se separó por filtración y se lavó a fondo con dietil-éter. El disolvente se separó en vacío. La cromatografía en columna se realizó sobre el residuo con una columna de gel de sílice (25 cm x 2,5 cm) utilizando un gradiente de hexanos puros a acetato de etilo al 60% (v/v) en hexanos como eluyente. Se obtuvieron 2,58 g (98%) del material deseado. IR, ¹H RMN, ¹³C RMN además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

d. **Reducción alternativa de bis-(4-clorobencil)malonato de dietilo a 2,2-bis(4-cloro-bencil)-1,3-propandiol (Esquema, Fig. 4):** A un matraz de fondo redondo de 50 mL se añadieron 2,87 g (7,01 mmol) de bis(4-clorobencil)malonato de dietilo. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con Ar.

Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con Ar y se insertó en el tabique. Al matraz se añadieron 15 mL (30 mmol) de LiBH_4 2,0 M. El matraz se calentó a 50°C durante la noche. A continuación, se enfrió a 0°C y se añadieron lentamente al matraz 12 mL de una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La disolución se vertió después en un embudo de decantación de 250 mL y el producto se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó dos veces con 100 mL de agua y una vez con salmuera. La disolución se secó con MgSO_4 . El disolvente se separó en vacío para dar 1,65 g (72%) del alcohol. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto. Este material se utilizó sin purificación en la siguiente etapa.

e.. **Reacción de 2,2-bis(4-cloro-bencil)-1,3-propanodiol con 3,4-dimetoxitiofeno para producir el monómero final 2,2-(bis-4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-bis(4-clorobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina" "Cl-Bz-ProDOT")** (*Esquema Fig. 4*): A un matraz de fondo redondo de 500 mL se añadieron 1,65 g (5,07 mmol) de 2,2-bis(4-clorobencil)-1,3-propanodiol, 0,200 g (1,05 mmol) de ácido p-toluenosulfónico monohidratado y 100 ml de tolueno. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con N_2 . Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con N_2 y se insertó en el tabique. A la mezcla se añadieron 0,49 mL (4,11 mmol) de 3,4-dimetoxitiofeno y el matraz se calentó a 80°C durante 1 d (~ 17 h). El matraz se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. La cromatografía en columna se realizó sobre el residuo con una columna de gel de sílice (25 cm x 2,5 cm) utilizando un gradiente de hexanos puros a 30% (v/v) de diclorometano en hexanos como eluyente. Se obtuvieron 1,03 g (50%) del material deseado. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Síntesis Alternativas de Monómero, 2,2-(bis-4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("Cl-Bz-ProDOT")

La síntesis de bis(4-cloro-bencil)malonato de dietilo se llevó a cabo de una manera sustancialmente idéntica a la descrita en el EJEMPLO 1, Etapa a. anterior, excepto que la molaridad proporcional de trietilamina se sustituyó por K_2CO_3 . Se observó que la reacción era extremadamente lenta y no se obtuvo ningún producto a lo largo de un periodo de 72 horas.

EJEMPLO COMPARATIVO

Síntesis Alternativas de Monómero, 2,2-(bis-4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("Cl-Bz-ProDOT")

La síntesis de bis(4-cloro-bencil)malonato de dietilo se llevó a cabo de una manera sustancialmente idéntica a la descrita en el EJEMPLO 1, Etapa a. anterior, excepto que la molaridad proporcional de di-isopropil-etil-amina fue sustituido por el K_2CO_3 . Se observó que la reacción era extremadamente lenta y no se obtuvo ningún producto a lo largo de un periodo de 72 horas.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

Síntesis Alternativas de Monómero, 2,2-(bis-4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("Cl-Bz-ProDOT")

La síntesis de bis(4-cloro-bencil)malonato de dietilo se llevó a cabo de una manera sustancialmente idéntica a la descrita en el Ejemplo 1, Etapa a. anterior, excepto que la cantidad molar proporcional de disolución 0,9 M de etóxido de Na en etanol se sustituyó por K_2CO_3 . No se observó reacción y no se obtuvo ningún producto a lo largo de un periodo de 72 horas.

EJEMPLO 5

Síntesis Típica de Monómero, 2,2-(bis-4-bromobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-Bis(4-bromobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina" ("Br-Bz-ProDOT"))

a. **Síntesis del compuesto intermedio inicial, bis(4-bromo-bencil)malonato de dietilo** (*Esquema, Fig. 5*): A un matraz de fondo redondo de 250 mL se añadieron 8,63 g (0,0345 moles) de bromuro de 4-bromobencilo, 17,0 g (0,123 moles) de carbonato de potasio y 100 ml de DMF anhidra. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con Ar. Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con Ar y se insertó en el tabique. Después de fijar el globo, se introdujeron 2,2 mL (0,014 moles) de malonato de dietilo a través de una jeringa y el matraz se calentó a 100°C durante 16 h. El matraz se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se vertió en 200 mL de agua. El producto se extrajo con dietil-éter. La capa de éter se lavó tres veces con 100 mL de salmuera y una vez con 100 mL de salmuera. La capa de éter se secó con MgSO_4 y se filtró. El disolvente se separó

en vacío. El residuo se recrystalizó en hexanos para dar 1,42 g (20%). IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

5 **b. Síntesis del compuesto intermedio, 2,2Bis(4-bromobencil)-1,3-propanodiol (Esquema, Fig. 5):** A un matraz de fondo redondo de 50 mL se añadieron 1,42 g (2,85 mmol) de bis(4-bromobencil)malonato de dietilo. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con Ar. Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con Ar y se insertó en el tabique. Al matraz se añadieron 15 mL (30 mmol) de LiBH_4 2,0 M. El matraz se calentó a 50°C durante la noche. A continuación se enfrió a 0°C y 12 mL de una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se añadió lentamente al matraz. Se añadieron 50 mL adicionales de agua a la mezcla y la disolución se vertió después en un embudo de decantación de 250 mL. El producto se extrajo con acetato de etilo y la capa orgánica se lavó dos veces con 100 mL de agua y una vez con salmuera. La disolución se secó con MgSO_4 . El disolvente se separó en vacío para dar 1,00 g (85%) del alcohol. Este material se utilizó sin purificación en la siguiente etapa. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

15 **c. Reacción de 2,2-bis(4-bromo-bencil)-1,3-propanodiol con 3,4-dimetoxitiofeno para producir el monómero final, 2,2-(bis-4-bromobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-bis(4-bromobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]dioxepina" "Br-Bz-ProDOT") (Esquema, Fig. 5):** A un matraz de fondo redondo de 200 mL se añadieron 1,00 g (2,41 mmol) de 2,2-bis(4-bromobencil)-1,3-propanodiol, 0,1 g (0,5 mmol) de ácido p-toluenosulfónico monohidrato y 30 mL de tolueno. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con N_2 . Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con N_2 y se insertó en el tabique. A la mezcla se añadieron 0,34 mL (2,85 mmol) de 3,4-dimetoxitiofeno y el matraz se calentó a 80°C durante 1 d (17 h). El matraz se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. La cromatografía en columna se realizó sobre el residuo con una columna de gel de sílice (25 cm x 2,5 cm) utilizando un gradiente de hexanos puros al 30% (v/v) de diclorometano en hexanos como eluyente. Se obtuvieron 0,153 g (13%) del material deseado. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

25 Es importante observar que el monómero derivado bromo-sustituido proporciona una ruta muy fácil a monómeros sustituidos con sustituyentes alquilo y otros.

EJEMPLO 6

Síntesis Típica de Monómero, 2,2-(bis-4-nitrobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-Bis(4-nitrobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina" ("Nitro-Bz-ProDOT"))

30 **a. Síntesis del compuesto intermedio 2,2-dimetil-5,5-di(4-nitrobencil)-1,3-dioxano-4,6-diona intermedio (Véase el Esquema, Fig. 6).** Una adaptación del procedimiento de Fillion et al. (2005). A un matraz de fondo redondo de 1 L se añadieron 11,23 g (0,0520 moles) de bromuro de 4-nitrobencilo, 3,0 g (0,0208 moles) de 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrum), 9,5 g (0,0687 moles) de carbonato de potasio y 150 mL de DMF. Esta mezcla se agitó durante 12 h y luego se añadieron 700 mL de agua al matraz de fondo redondo. El precipitado resultante se recogió y se lavó con agua. Este precipitado se recrystalizó en una mezcla de metanol/diclorometano para dar 7,39 g (86%). IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

40 **b. Síntesis del compuesto intermedio ácido 2,2-bis(4-nitrobencil)malónico (Véase el Esquema, Fig. 6):** Se siguió una adaptación del procedimiento descrito por Tiefenbacher y Rebek (2012). A una suspensión de 5,33 g (12,9 mmol) de 2,2-dimetil-5,5-di(4-nitrobencil)-1,3-dioxano-4,6-diona en 60 mL de una mezcla 9:1 de THF a agua se añadieron 1,11 g (46,3 mmol) de LiOH . Esta suspensión se agitó durante ~ 17 h. Después de agitar, se añadieron 100 mL de agua a la suspensión. La disolución acuosa se lavó dos veces con 50 mL de dietil-éter. A continuación, la disolución acuosa se acidificó a $\text{pH} = 1$. El producto se extrajo con acetato de etilo. La disolución de acetato de etilo se lavó una vez con 100 mL de agua y una vez con 100 mL de salmuera. La disolución de acetato de etilo se secó con MgSO_4 y el disolvente se separó en vacío para dar 4,21 g (87%) del material deseado. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

45 **c. Síntesis del compuesto intermedio 2-bis(4-nitrobencil)propano-1,3-diol (Véase el Esquema, Fig. 6):** Se siguió una adaptación del procedimiento descrito por Tiefenbacher y Rebek (2012). Un matraz de fondo redondo de 500 mL se purgó con Ar y se cerró la boca del matraz con un tabique de caucho. Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con Ar y se insertó en el tabique. Al matraz de fondo redondo de 500 mL se añadieron 67 mL (67 mmol) de una disolución 1,0 M de BH_3 en THF. El tabique en el matraz de fondo redondo se reemplazó por un embudo de adición de 125 mL y un tabique se insertó en la parte superior del embudo de adición. El conjunto completo se purgó de nuevo con Ar y se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con Ar y se insertó en el tabique. Al embudo de

adición se añadieron 4,21 g (11,2 mmol) de ácido 2,2-bis(4-nitrobenzil)malónico en 60 mL de THF. La disolución de ácido malónico se añadió gota a gota a disolución de BH_3 a lo largo de un período de 2 h. Después de la adición, toda la disolución se agitó durante 17 h. Después de la agitación, se añadieron gota a gota 20 mL de agua a la disolución. Se añadieron 20 mL de HCl 1 M a la disolución y esta mezcla se agitó durante 1,5 h. El producto se extrajo luego con acetato de etilo (tres veces, 50 mL) y se secó con MgSO_4 . El disolvente se separó en vacío. Al residuo resultante se añadieron 50 mL de THF y 20 mL de una disolución de HCl 1 M. Esta mezcla se agitó durante 1,5 h. El THF se separó en vacío y se añadieron 100 mL de agua al residuo. El producto se extrajo con acetato de etilo (tres veces, 50 mL) y se secó con MgSO_4 . El disolvente se separó en vacío para dar 2,73 g (70%) de material. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

d. Síntesis del monómero final, 2,2-(bis-4-nitrobenzil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-Bis(4-nitrobenzil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina") ("Nitro-Bz-ProDOT") (Véase el Esquema, Fig. 6). A un matraz de fondo redondo de 200 mL se añadieron 2,15 g (6,21 mmol) de 2,2-bis(4-nitrobenzil)-1,3 propanodiol, 0,2 g (1 mmol) de ácido p-toluenosulfónico monohidrato y 150 mL de tolueno. La boca del matraz se cerró con un tabique de caucho y el matraz se purgó con N_2 . Se llenó un aparato de globo/aguja de caucho con N_2 y se insertó en el tabique. A la mezcla se añadieron 0,90 mL (7,55 mmol) de 3,4-dimetoxitiofeno y el matraz se calentó a 80°C durante 1 d (17 h). El matraz se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. La cromatografía en columna se realizó sobre el residuo con una columna de gel de sílice (15 cm x 2,5 cm) utilizando un gradiente de hexanos puros a 60% (v/v) de diclorometano en hexanos como eluyente. Una segunda columna (25 cm x 2,5 cm) se llevó a cabo utilizando un gradiente de hexanos puros a acetato de etilo a 35% (v/v) en hexanos como eluyente. Se obtuvieron 0,388 g (15%) del material deseado. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

EJEMPLO 7

Síntesis Típica de Monómero, 2,2-(bis-4-aminobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-Bis(4-aminobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina") ("Amino-Bz-ProDOT")

(Véase el Esquema, Fig. 7). A un matraz de fondo redondo de 200 mL se añadieron 0,307 g (0,722 mmol) de 3,3-bis(4 nitrobenzil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]dioxepina, 2,1 g (9,3 mmol) de cloruro de estaño (II) dihidrato y 50 mL de acetato de etilo. La disolución se calentó a reflujo durante una noche. Después de calentar, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de enfriar, se añadieron 20 mL de una disolución 0,25 M de carbonato sódico y 100 mL de diclorometano. Esta mezcla se agitó vigorosamente durante 30 minutos. La mezcla se filtró a continuación a través de una almohadilla de celite y se vertió en un embudo de decantación de 500 mL. La capa orgánica se retiró y se lavó dos veces con 50 mL de agua y una vez con 50 mL de salmuera. La disolución se secó con MgSO_4 y el disolvente se separó en vacío para dar el producto, 3,3-bis(4-aminobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina, con un rendimiento cuantitativo. IR: $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ además de TLC se utilizaron para confirmar la identidad del producto.

EJEMPLO 8

Deposición Electroquímica del Polímero (de coloración catódica), Poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Cl-Bz-ProDOT") de la Disolución de Monómeros

El monómero producido como en el EJEMPLO 1 se colocó en un horno de vacío durante aproximadamente 0,5 horas antes de la preparación de la disolución de deposición. Trifluorometano-sulfonato de Li (triflato de Li) se secó en un horno a $50 - 55^\circ\text{C}$ durante la noche antes de su uso. El acetonitrilo se secó utilizando tamices moleculares activados. Se preparó una disolución madre de 250 mL de triflato de Li Sulf I/acetoneitrilo 0,4 M. Se preparó una disolución 4 mM de la disolución de deposición de monómeros Cl-BzProDOT añadiendo la cantidad apropiada del monómero a la disolución madre de 250 mL en un matraz cónico con agitación. Se obtuvo una disolución de deposición amarilla. El polímero, poli(Cl-Bz-ProDOT) se depositó sobre ITO/Mylar (resistividad de superficie preferida < 60 Ohms/cuadrado, unidades adimensionales) utilizando una configuración de 3 electrodos, con contraelectrodo de grafito y electrodo de cuasi-referencia de alambre Pt. Se utilizó un método de barrido de potencial múltiple para depositar polímero, dependiendo el número de barridos del espesor del polímero deseado, que se monitorizó midiendo la carga total depositada utilizando métodos electroquímicos estándares. Se encontró que la carga total óptima durante la deposición era 7,5 a $12,5 \text{ mC/cm}^2$, para películas que muestran el mejor rendimiento en los dispositivos; estas películas tenían un % T típico, a 575 nm, de 45% a 50%. Se encontró que un método de barrido potencial era superior a un método potencioestático (véase el EJEMPLO COMPARATIVO 9). En un método típico, el potencial se barrió de 0 a +1,5 V (frente a Pt Q-R), a una velocidad de exploración de 10-25 mV/s, con un

tamaño de paso potencial entre 2 y 7 mV. Una velocidad de exploración más preferida era de 12,5 a 22 mV/s y un tamaño de paso más preferido era de 4 mV. Una pequeña diferencia en la velocidad de exploración, p. ej., una velocidad de 17 mV/s frente a 13 mV/s, supuso una diferencia significativa en la oscuridad de las películas obtenidas y, por lo tanto, su idoneidad para la fabricación de dispositivos "muy oscuros" o "muy claros". Después de la deposición, la película de polímero se mantuvo a un potencial aplicado de 0,0 V durante 1 min, luego se sumergió de la disolución de deposición mientras estaba en este potencial. Las películas se enjuagaron con acetonitrilo, se empaparon en una disolución de triflato de Li/acetonitrilo 0,2 M durante 1 min, se aclararon con acetonitrilo y se secaron a 50-75°C. Se obtuvieron películas poliméricas homogéneas, muy uniformes, con una coloración azul/violeta.

10

EJEMPLO COMPARATIVO 9

Deposición Alternativa Electroquímica del Polímero (de coloración catódica), Poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Cl-Bz-ProDOT)") de la Disolución de Monómeros

15

20

Se depositó una película de poli(Cl-Bz-ProDOT) sobre ITO/Mylar utilizando un procedimiento idéntico al del EJEMPLO 8, excepto que en lugar del método de barrido potencial descrito, se utilizó un método potencioestático (potencial constante). El potencial aplicado se mantuvo en +0,9 V en un experimento, y en +1,1 V en un segundo, siendo estas tensiones cuidadosamente seleccionadas a partir del voltamograma de barrido lineal de la disolución de deposición. La carga total se monitorizó cuidadosamente y se mantuvo cerca de los valores óptimos enumerados en el EJEMPLO 8. El tiempo de conmutación de dispositivos electrocrómicos hechos con estas películas era significativamente más bajo (aproximadamente 10 s frente a aproximadamente 1 s) y su contraste luz/oscuridad era significativamente más deficiente (Delta % T a una longitud de onda de absorbancia máxima 30% a 50% menor), que las del EJEMPLO 8, es decir, utilizando el método de barrido potencial. Adicionalmente, algunas películas exhibían grietas menores tras el secado.

EJEMPLO 10

25

Deposición Electroquímica del Polímero (de coloración catódica), Poli(2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Br-Bz-ProDOT)") de la Disolución de Monómeros

30

35

El monómero producido como en el EJEMPLO 5 se utilizó para preparar una disolución de deposición y luego para depositar electroquímicamente películas del polímero, Poli(2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Br-Bz-ProDOT)") sobre sustratos de ITO/Mylar. Esto se hizo de una manera sustancialmente idéntica a la descrita en el EJEMPLO 8 anterior, excepto con los siguientes cambios: (1) La concentración de la disolución de monómeros utilizada era idéntica (4 mM). (2) Se encontró que la carga total óptima durante la deposición era 10,5 a 15,0 mC/m², para películas que muestran el mejor rendimiento en dispositivos, estas películas tenían un % T típico, a 575 nm, de 40% a 47%. (3) En el método de barrido potencial utilizado, el potencial se barrió de -0,3 a +1,7 V (frente a Pt Q-R), a una velocidad de exploración de 10-20 mV/s, con un tamaño de paso potencial entre 2 y 4 mV. Una velocidad de exploración más preferida era de 12,5 a 15 mV/s y un tamaño de paso más preferido era de 2 mV. Se obtuvieron películas poliméricas homogéneas, muy uniformes, de coloración azul verdosa.

EJEMPLO 11

Deposición Electroquímica del Copolímero (de Coloración Catódica) de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno a partir de Disolución de Monómeros

40

45

Los monómeros, 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno se utilizaron para preparar una disolución de deposición y luego para depositar electroquímicamente películas del correspondiente copolímero sobre sustratos ITO/Mylar. Esto se realizó de una manera sustancialmente idéntica a la descrita en el EJEMPLO 8 anterior, excepto con los siguientes cambios: (1) Las concentraciones individuales de monómeros en la disolución de deposición eran: 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 0,5 mM; 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 0,5 mM; 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 5 mM. (2) Se encontró que la carga total óptima durante la deposición era 11 a 19 mC/cm², para películas que muestren el mejor rendimiento en dispositivos; estas películas tenían un % T típico, a 575 nm, de 41% a 55%. (3) En el método de barrido potencial utilizado, el potencial se barrió de 0,0 a +1,7 V (frente a Pt Q-R), a una velocidad de exploración de 10-20 mV/s, con paso potencial entre 2 y 4 mV. Una velocidad de exploración más

preferida era de 11 a 14 mV/s y un tamaño de paso más preferido era 4 mV. Se obtuvieron películas poliméricas homogéneas y muy uniformes con una coloración azul oscuro/violeta.

EJEMPLO 12

Deposición Electroquímica del Copolímero (de Coloración Anódica) de N,N'-Difenilbencidina, Difenilamina y 4-Amino-Bifenilo a partir de la Disolución de Monómeros

Preparación de la disolución de electrodeposición (es decir, polimerización electroquímica) Se añadieron 7,5 g del monómero N,N'-difenilbencidina a 700 mL de acetonitrilo seco. La mezcla se sometió a reflujo a lo largo de aprox. 4 h en una atmósfera de N₂ en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de tamaño apropiado (temperatura de reflujo de aproximadamente 83°C). Al final de este período de reflujo, se añadieron lentamente a esta mezcla 120 mL de N,N'-dimetilformamida seca (es decir, relación de 5,83:1 % v/v, acetonitrilo:DMF). La temperatura al principio cayó ligeramente y luego aumentó a aprox. 87°C. Se continuó el reflujo durante aprox. 2 h, permaneciendo la temperatura en aprox. 87°C. Toda la disolución se selló entonces bajo N₂ y se dejó enfriar durante la noche. A esta disolución se añadió luego con agitación una sal triflato de Li previamente secada en una proporción de aprox. 6,24 g por 100 mL de disolución. Esta disolución puede utilizarse como tal para la polimerización electroquímica, si se desea producir el único polímero, poli(N,N'-difenilbencidina). Sin embargo, si se desea producir copolímeros, entonces a esta disolución se añaden, con agitación, cantidades de los monómeros difenilamina y 4-amino-bifenilo con el fin de obtener las concentraciones finales de cada uno de los monómeros en las relaciones N,N'-difenilbencidina:difenilamina:4-amino-bifenilo de aprox.5:1:1. La sal de triflato de Li previamente secada se añadió a la disolución con agitación en una proporción de aprox. 6,2 g por 100 mL de disolución. El resultado final en ambos casos es "disolución madre" que se utiliza entonces para todas las electrodeposiciones (es decir, polimerizaciones electroquímicas).

Electrodeposición (polimerización electroquímica a partir de disolución de monómeros): La disolución madre anterior se utilizó para la electropolimerización del polímero objeto sobre sustratos de ITO/Mylar utilizando un modo de deposición potencioestático (es decir, potencial constante). Se utilizó una configuración de 3 electrodos, con contador de grafito y electrodos de cuasi-referencia de alambre Pt. Se utilizó una deposición potencioestática (es decir, potencial constante), a +0,5 V (frente a la cuasi-referencia Pt). La carga durante la deposición se monitorizó coulométricamente y se ajustó a entre 140 y 200 mC/cm², para películas muy claras y muy oscuras, respectivamente. Para las películas más preferidas que proporcionan dispositivos electrocrómicos con el mejor rendimiento, una carga de 160 mC/cm² que proporciona una transmisión correspondiente a 575 nm de 69% T era la más preferida. Las películas se sumergieron a una tensión aplicada de 0,0 V, se aclararon con acetonitrilo, se empaparon en una disolución de triflato de Li/acetonitrilo 0,4 M durante 1 min, se volvieron a enjuagar y se secaron a aprox. 60°C durante 1 h. Se obtuvieron películas muy uniformes, homogéneas, de color verde-azulado.

EJEMPLO COMPARATIVO 13

Deposición Electroquímica del Polímero (de Coloración Anódica) de N,N'-Difenilbencidina, a partir de la Disolución de Monómeros en Diferentes Disolventes

Se prepararon disoluciones del monómero, N,N'-difenilbencidina (Dabs), de varias concentraciones que oscilan entre 1 mM y 100 mM en N,N'-dimetilformamida (DMF), de acuerdo con la metodología descrita por Suzuki et al. (1989). Se añadió triflato de Li seco a esta solución para proporcionar una concentración de 0,4 M. Se intentó una deposición electroquímica (electro-polimerización) del polímero correspondiente en sustratos de ITO/Mylar utilizando una diversidad de métodos de paso potencial y de barrido potencial. Éstos incluían los métodos descritos por Suzuki et al. (1989), los métodos de paso potencial a potenciales aplicados (todos frente a la cuasi-referencia Pt) entre +0,2 V y +1,5 V, y los métodos de barrido potencial entre 0,0 V y +1,7 V (todos frente a la cuasi-referencia Pt) (véanse los EJEMPLOS 8, 10, 11, 12 y el EJEMPLO COMPARATIVO 9). Aunque se observó un exudado de color copioso en el sustrato de ITO/Mylar durante la electro-deposición, indicando probablemente la formación de oligómeros, no se observó formación de película polimérica sobre el sustrato, incluso a tiempos tan largos como de 4 h. Otras sales, p. ej., con el anión triflato anterior sustituido por tosilato, tetrafluoroborato y otros aniones, en concentraciones de 0,1 M a 1 M, se testaron también en la disolución de deposición con resultados idénticos, sin éxito.

Las electro-deposiciones de este monómero también se testaron a partir de la disolución de acetonitrilo, intentando de nuevo reproducir la metodología de Suzuki et al. (1989). Para ello, se utilizó la disolución saturada del monómero en acetonitrilo, preparada tal como se describe en el EJEMPLO 12, con triflato de Li 0,4 M añadido a la misma. Se testaron deposiciones potencioestáticas a un potencial que oscilaba entre +0,5 y +1,5 V (frente a la cuasi-referencia

Pt), y métodos de barrido potencial descritos en el EJEMPLO 11. Utilizando los métodos de paso potencial, se requerían tiempos de más de 2 h para obtener incluso una película muy delgada del polímero (poli(N,N'-difenilbencidina) sobre los sustratos de ITO. Utilizando métodos de barrido potencial, se requerían más de 200 barridos para obtener películas poliméricas muy finas similares. De nuevo, además del triflato de Li, se testaron también otras sales en la disolución de deposición en concentraciones desde 0,1 M a 1 M. Estos resultados pueden contrastarse con los descritos por Suzuki et al. (1989), en donde se dice que unos pocos barridos de potencial producen una película de polímero gruesa sobre sustratos de ITO.

Tal como se describe en el EJEMPLO 12 anterior, para disolver satisfactoriamente el monómero N,N'-difenilbencidina en un disolvente apropiado (para posteriormente electro-polimerizarlo a partir de él), se encontró que un disolvente óptimo era DMF:acetonitrilo en una proporción de aprox. 6:1 % v/v. Se testaron varias otras relaciones de DMF:acetonitrilo. Se encontró que utilizando las varias condiciones diferentes del paso potencial, el barrido potencial y la sal añadida (electrolito) tal como se ha descrito anteriormente, se encontró que relaciones de DMF:acetonitrilo de 7:1 o superior producían películas de polímero muy delgadas a lo largo de periodos de deposición durante muy largos (> 2 h), mientras que se encontró que relaciones de 5:1 o inferiores no proporcionaban películas poliméricas o películas extremadamente deficientes que mostraron una adherencia muy mala a los sustratos de ITO y podrían ser simplemente sacudidas del disolvente acetonitrilo. Así, la relación de aprox. 6: 1 de DMF:acetonitrilo proporcionaba un resultado inesperadamente ventajoso, dado que proporcionaba películas viables de polímero, tanto para el monómero N,N'-difenilbencidina solo como para sus copolímeros con otros monómeros de amina aromáticos tal como se describe en el EJEMPLO 12.

EJEMPLO 14

Ensamblaje del Dispositivo Electrocrómico de Polímero Dual que Comprende [Copolímero de 2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-(bis-4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno] como el Polímero de Coloración Catódica y [Copolímero de N,N'-Difenilbencidina, Difenilamina y 4-Amino-Bifenilo] como el Polímero de Coloración Anódica

a. Componentes: Se fabricó un dispositivo electroquímico sustancialmente siguiendo el esquema representado en la FIG. 1. Para "CP1", es decir, el Polímero Conductor nº 1, el polímero de coloración catódica, se utilizó la película de polímero preparada como en el EJEMPLO 11 anterior. Para "CP2", es decir, el Polímero Conductor nº 2, el polímero de coloración anódica, se utilizó la película polimérica preparada como en el EJEMPLO 12 anterior.

b. Electrolito: Se utilizó un matraz cónico de boca ancha de 125 mL. Se añadieron 3 g de triflato de Li, previamente secado (durante la noche, 60°C, horno de vacío) a 70 g de acetonitrilo seco (calidad de reactivo ACS, secado sobre tamices moleculares) con agitación hasta la disolución. Se añadieron muy lentamente (para evitar la formación de grumos) 7 g de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) a la mezcla de agitación con un calor suave, a lo largo de 0,5 h. Se añadieron entonces 20 g de carbonato de propileno seco (calidad de reactivo ACS, secado sobre tamices moleculares) a la mezcla, ahora una disolución, que después se dejó reposar sin agitación durante 1 h. A continuación, una pipeta para el burbujeo de N₂ se introdujo en el matraz y comenzó un burbujeo lento con N₂ seco. Luego se comenzó a agitar lentamente y se aplicó calor moderado al matraz para llevar la temperatura de la disolución a 40°C, teniendo cuidado de no exceder nunca los 50°C. Este burbujeo de N₂ bajo agitación a aprox. 40°C se continuó durante un período de varias horas hasta que el volumen se redujo a 25 mL, proporcionando el electrolito de gel final como para usarse en los dispositivos electrocrómicos. Además del electrolito descrito anteriormente, se puede utilizar un gran número de electrolitos de la técnica anterior no acuosos, p. ej., los descritos por Welsh et al. (1999), Sapp et al. (1998), Gazotti et al. (1998) y Groenendal et al. (2000), después de una modificación adecuada (y en algunos casos significativa) para acomodar las combinaciones de polímeros conductores particulares utilizadas en la presente invención.

c. Ensamblaje: Los dispositivos fueron ensamblados según el esquema de la FIG. 1, utilizando los componentes anteriores. La junta utilizada era típicamente de polietileno de espesor 0,5 a 2,0 mil (aprox. 13 a 50 micras). El electrolito en gel se volvió a calentar hasta aprox. 30°C para el procedimiento. Se colocaron las juntas utilizando el electrolito en gel como cola de encolado. Primero se aplicó el electrolito individualmente al grueso tanto de películas de polímero como de ITO/Mylar utilizando un método de rasqueta. Los dispositivos se ensamblaron entonces completamente, de acuerdo con el esquema de la FIG. 1. A continuación, se sujetaron juntos utilizando abrazaderas con muelle. Los dispositivos sujetos se dejaron reposar durante la noche. El exceso de electrolito en gel de las superficies exteriores y los bordes se limpiaron después con un Kimwipe humedecido con acetonitrilo. Opcionalmente, los bordes del dispositivo podrían ser sellados con adhesivos inertes de poliuretano de 2 componentes. Para la prueba, el contacto eléctrico se hizo simplemente con clips caimán a los dos electrodos de

los dispositivos. Para una fijación más permanente de cables eléctricos, se utilizó un epóxido Ag especial, comercial, calificado en el espacio (baja desgasificación).

EJEMPLO COMPARATIVO 15

5 **Ensamblaje del Dispositivo Electrocrómico de Polímero Dual que comprende Poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("Poli(Cl-Bz-ProDOT")) como el Polímero de Coloración Catódica [Copolímero de N,N'-Difenilbencidina, Difenilamina y 4-Amino-Bifenilo] como el Polímero de Coloración Anódica**

10 Se fabricó un dispositivo electroquímico sustancialmente como se describe en el EJEMPLO 14, excepto que, en lugar del polímero de coloración catódica en ese EJEMPLO, que era un copolímero constituido por tres monómeros separados, se utilizó el polímero simple, poli(2,2-(bis-4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) ("poli(Cl-Bz-ProDOT)"). En particular, se aseguró que los espesores de polímero, medidos por la cantidad total de carga depositada, eran casi idénticos a los de los polímeros correspondientes en el EJEMPLO 14.

EJEMPLO COMPARATIVO 16

15 **Ensamblaje del Dispositivo Electrocrómico de Polímero Dual que Comprende [Poli(isotianafteno) (PITN)] como el Polímero de Coloración Catódica y [Copolímero de N,N'-Difenilbencidina, Difenilamina y 4-Amino-Bifenilo] como el Polímero de Coloración Anódica**

20 Se fabricó un dispositivo electroquímico sustancialmente como se describe en el EJEMPLO 14, excepto que, en lugar del polímero de coloración catódica en ese EJEMPLO, se utilizó poli(isotianafteno) (PITN). Una película de PITN se polimerizó electroquímicamente sobre ITO/Mylar tal como se describe por Chandrasekhar et al. (1989). En particular, se aseguró que el espesor del copolímero de coloración anódica, medido por la cantidad total de carga depositada, era casi idéntico al del copolímero de coloración anódica del EJEMPLO 14.

EJEMPLO COMPARATIVO 17

25 **Ensamblaje de un Dispositivo Electrocrómico de un Único Polímero que Comprende Poli(N,N'-difenilbencidina) como el Polímero de Coloración Anódica**

Se fabricó un dispositivo electroquímico sustancialmente como se describe en el EJEMPLO 14, excepto que, en lugar del polímero de coloración catódica en ese EJEMPLO, no se utilizó un polímero de coloración catódica, es decir, un electrodo de ITO/Mylar en blanco.

EJEMPLO 18

Caracterización de Dispositivos Electrocrómicos

30 Dispositivos tal como están ensamblados en el EJEMPLO 14 y los EJEMPLOS COMPARATIVOS 15 - 17 se caracterizaron por voltametría cíclica (en modo de 2 electrodos) y espectroscópicamente. Esto último se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de doble haz Perkin-Elmer Lambda 12 controlado por PC, sin nada (es decir, aire) en el compartimiento de referencia; esto puede contrastarse con la mayor parte de la bibliografía publicada y los datos de patente, que utilizan un sustrato o dispositivo "en blanco", es decir uno de construcción idéntica al dispositivo polimérico, excepto que no tiene ningún material electrocrómico activo como referencia. Los espectros UV-Vis-NIR se tomaron mientras que el dispositivo se mantenía potencioestáticamente a los potenciales apropiados, correspondientes a sus estados extremos de luz y oscuridad. Para monitorizar el tiempo de conmutación, el espectrómetro se llevó a la longitud de onda de absorción máxima de los dispositivos (575 nm para el dispositivo del EJEMPLO 14) y el dispositivo que cambió rápidamente entre su estado de luz y oscuridad extrema con una tensión aplicada apropiada. Los resultados relevantes se presentan en las FIGURAS.

EJEMPLO COMPARATIVO 19

45 **Ensayos a Largo Plazo/Vida Útil de Dispositivos Electrocrómicos Fabricados para los Ensayos de Electrólitos en Gel (según el procedimiento del EJEMPLO 18) de dispositivos electrocrómicos fabricados como se describe en el Ejemplo 14**

Se fabricaron tres dispositivos (según el EJEMPLO 14) y se testaron en cuanto al rendimiento electrocrómico según los procedimientos descritos en el EJEMPLO 18 anterior. Se dejaron en la estantería y se volvieron a probar después de un período de 23 meses. Se encontró que su rendimiento electrocrómico, medido en términos de los espectros UV-Vis-NIR del estado de luz y oscuridad y del tiempo de conmutación, había cambiado a menos de

2,5%. En particular, se encontró que el contraste de luz/oscuridad, medido en unidades de Delta % T en cualquier longitud de onda particular, se había degradado menos del 2% para dos de los dispositivos y había aumentado realmente en un 1,5% para el tercer dispositivo. Se observó que los tiempos de conmutación luz/oscuridad, medidos a 575 nm, habían aumentado menos de 2,5%. Los picos de los voltamogramas cíclicos de los dispositivos antes y después de este período de 23 meses eran muy similares, con picos de la escala de mA en todos los casos.

La invención descrita y reivindicada en esta memoria no está limitada en su alcance por las realizaciones específicas descritas en esta memoria, ya que estas realizaciones están destinadas como ilustraciones de varios aspectos de la invención. Se pretende que cualesquiera realizaciones equivalentes estén dentro del alcance de esta invención. De hecho, diversas modificaciones de la invención, además de las mostradas y descritas en esta memoria, resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior. Tales modificaciones también están destinadas a caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En la memoria descriptiva se citan una serie de publicaciones de patentes y no de patentes para describir el estado de la técnica al que pertenece esta invención.

Además, los términos de transición "que comprende", "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", cuando se utilizan en las reivindicaciones adjuntas, en forma original y modificada, definen el alcance de la reivindicación con respecto a qué elementos o pasos adicionales no recitados quedan excluidos del alcance de la o las reivindicaciones. La expresión "que comprende" pretende que sea inclusiva o de extremos abiertos y no excluye ningún elemento, método, etapa o material adicional no recitado. La expresión "que consiste en" excluye cualquier elemento, paso o material distinto de los especificados en la reivindicación y, en este último caso, las impurezas ordinarias asociadas con el o los materiales especificados. La expresión "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los elementos, pasos o material(es) especificados y aquellos que no afectan sustancialmente a la o las características básicas y nuevas de la invención reivindicada. Todos los dispositivos, electrocrómicos, composiciones y métodos para preparar las mismas que encarnan la presente invención pueden definirse de forma más específica, en realizaciones alternativas, por cualquiera de las expresiones de transición "que comprende", "que consiste esencialmente en" y "consiste en".

REFERENCIAS

- (1) Lee, S.-H.; Tracy, E.; Pitts, R.; Jorgensen, G.J., "Electrochromic Counter Electrode" Pat. de EE.UU. 6.859.297 (2005).
- (2) Chandrasekhar, P., "Electrochromic Display Device", Pat. de EE.UU..5.995.273 (1999).
- (3) Chandrasekhar, P., "Electrolytes", Pat. de EE.UU. 6.033.592 (2000).
- (4) Suzuki, T.; Yoshikawa, M.; Kojima, A., "N,N'-Diphenylbenzidine Polymer and Method of producing The Same" Pat. de EE.UU. 4.874.481 (1989).
- (5) Chandrasekhar, P.; Masulaitis, A.M.; Gumbs, R.W., "Novel Synthesis, Spectroelectrochemical, Electrochemical and Chronovoltabsorptometric Characterization of Poly(Isothianaphthene)" Synth. Met., (1990), 36 (3), 303-326.
- (6) Chandrasekhar, P.; Gumbs, R.W., "Novel Synthesis, Spectroelectrochemical, Electrochemical and Chronovoltabsorptometric Characterization of Family of Poly-(Aromatic Amines), Novel Processible Conducting Polymers. I. Poly(benzidines)", J. Electrochem. Soc., (1991), 138, 1337-1346.
- (7) Chandrasekhar, P.; Thorne, J.R.G., Hochstrasser, R.M., "Third-order Nonlinear Optical Properties of Poly(diphenyl Amine) and Poly(4-Amino Biphenyl), Novel Processible Conducting Polymers", Appl. Phys. Lett., (1991), 59, 1661-3.
- (8) (*Libro de texto no editado*): Chandrasekhar, P. Conducting Polymers: Fundamentals and Applications. A Practical Approach, with foreword by Lawrence Dalton: Kluwer Academic Publishers (ahora Springer Verlag), Dordrecht, Holanda y Norwell, MA, EE.UU., ISBN No. 0-7923-8564-0 (agosto de 1999).
- (9) Gazotti, W.A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; De Paoli, M.-A., "A Solid-State Electrochromic Device Based on Two Optically Complementary Conducting Polymers", Adv. Mat., 10, 60-64 (1998).
- (10) Krishnamoorthy, K.; Ambade, A.V.; Kanungo, M.; Contractor, A.Q.; Kumar, A., "Rational design of an electrochromic polymer with high contrast in the visible region: dibenzyl substituted poly(3,4-propylenedioxythiophene)", J. Mat. Chem. 11, 2909-2911(2001).
- (11) Welsh, D.M.; Kumar, A.; Meijer, E.W.; Reynolds, J.R., "Enhanced Contrast Ratios and Rapid Switching in Electrochromics Based on Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivatives", Adv. Mat. 11, 1379-1382 (1999).
- (12) Sapp, S.A.; Sotzing, G.A.; Reynolds, J.R., "High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices", Chem. Mater., 10, 2101-2108 (1998).
- (13) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R., "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future", Adv. Mat., 12, 481-494 (2000).

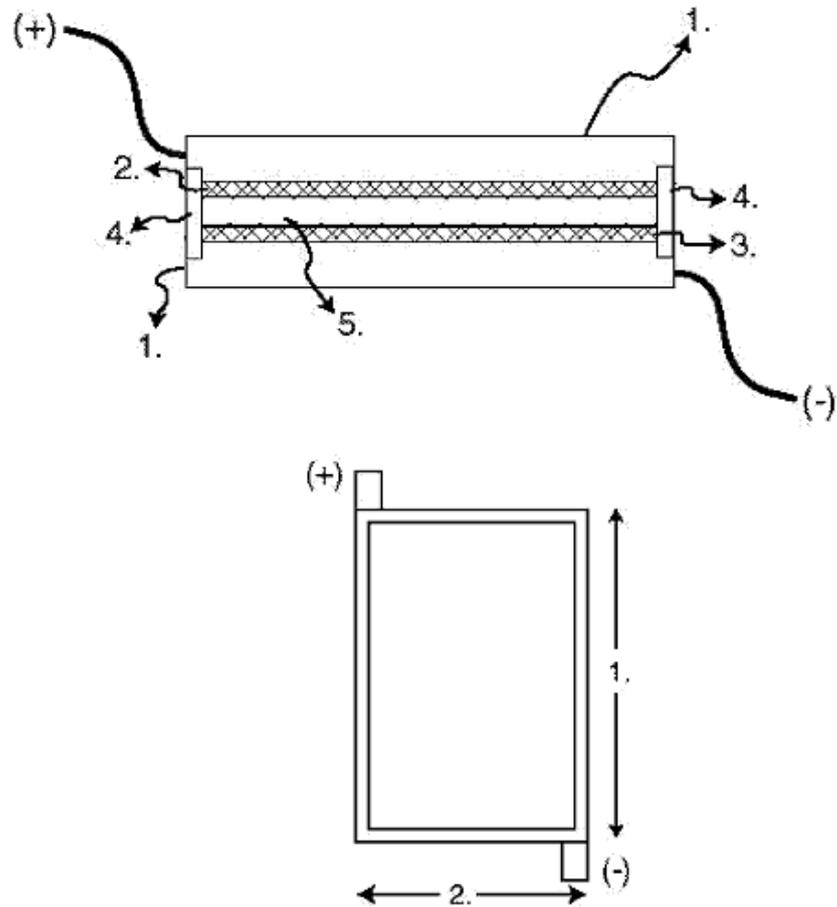
- (14) Chandrasekhar, P.; Zay, B.J.; Birur, G.C.; Rawal, S.; Pierson, E.A.; Kauder, L.; Swanson, T., "Polymers with Large, Dynamic Electrochromism in the Mid- and Far-infrared", *Advanced Functioned Material*, **12** (2), 95-103 (2002).
- 5 (15) Chandrasekhar, P.; Wheeler, R.A.; Hoffmann, Roald, "Sigma Bond Cleavage in Coordinated Dioxigen: The Case of the u-Peroxo Complex [(THF)₃Cl₂V(III)(O₂²⁻)-V(III)Cl₂(THF)₃] y Vanadyl Formation in Solution", *Inorg. Chim. Acta*, (1987), **59**, 386.
- (16) Guay, J.; Dao, L.H., "Formation of poly(4-phenylaniline) by electropolymerization of 4-aminobiphenyl or diphenylamine", *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 135-142 (1989).
- 10 (17) Nguyen, M.T.; Dao, L.H., "Synthesis, characterization and properties of poly-(3-methyldiphenylamine) and poly(3-methoxydiphenylamine)", *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **289**, 37-53 (1990).
- (18) Guay, J.; Leclerc, M.; Dao, L.H., "Conducting polymer derived from 4-aminobiphenyl" *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **251**, 31-39 (1988).
- 15 (19) Leclerc, M.; Guay, J.; Dao, L.H., "Synthesis and properties of electrochromic polymers from toluidines", *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **251**, 21-29 (1988).
- (20) Nguyen, M.T.; Dao, L.H., "Electrochemical, electrochromic, and conductive properties of poly(Nalkyldiphenylamine)polymers", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1221-1222 (1990).
- (21) Hotta, S.; Rughoputh, S.D.D.V.; Heeger, A.J.; Wudl, F., *Macromolecules*, **20**, 212 (1987).
- 20 (22) Patil, A.O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987).
- (23) Ram, M.K.; Maccioni, E.; Nicolini, C., "The electrochromic response of polyaniline and its copolymeric systems", *Thin Solid Films*, **303**, 27-33 (1997).
- (24) Menon, R.; Yoon, C.O.; Moses, D; Heeger, A.J., "Metal-Insulator Transition in Doped Conducting Polymers", en *Handbook of Conducting Polymers*, 2^a Edición, pág.. 27, Comp. por Skotheim, T.A.; Reynolds, J. (Comps.), CRC Press, Boca Rato, FL, EE.UU., (1998).
- 25 (25) Fillion, E.; Fishlock, D.; Wilsily, A.; Goll, J. M. *J. Org. Chem.* **2005**, **70**, 1316.
- (26) Tiefenbacher, K.; Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, **134**, 2914.
- (27) Invernale, M.A.; Seshadri, V.; Mamangun, D.M.D.; Ding, Y.; Filloramo, J; y Sotzing, G.A. *Chem. Mater.* **2009**, **21**, 3332-3336.
- 30 (28) Padilla, J; Seshadri, V.; Filloramo, J.; Mino, W.K.; Mishra, S.P.; Radmard, B.; Kumar, A.; Sotzing, G.A.; y Otero, T.F. *Synthetic Metals* **2007**, **157**, 261-268

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo electrocrómico complementario, que comprende:
- 5 (a) un primer electrodo que comprende un material polimérico conductor de coloración catódica, comprendiendo el material polimérico conductor de coloración catódica un monómero 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido o no sustituido, teniendo el material polimérico conductor de coloración catódica un potencial redox;
- (b) un segundo electrodo que comprende un material polimérico conductor de coloración anódica, teniendo el material polimérico conductor de coloración anódica un potencial redox que está adaptado al potencial redox del material polimérico conductor de coloración catódica; y
- 10 (c) un electrolito dispuesto entre y en comunicación electroquímica con el primer electrodo y el segundo electrodo; en donde cuando dicho un material polimérico está completamente oxidado, el otro dicho material polimérico está completamente reducido.
2. Un método para obtener un dispositivo electrocrómico complementario, que comprende las etapas de:
- (a) preparar un primer electrodo depositando un material polimérico conductor de coloración catódica sobre un primer sustrato conductor transparente para obtener el primer electrodo, en donde el material polimérico conductor de coloración catódica comprende un monómero de 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido o no sustituido, teniendo el material polimérico conductor de coloración catódica un potencial redox;
- 15 (b) preparar un segundo electrodo depositando un material polimérico conductor de coloración anódica sobre un segundo sustrato conductor transparente para obtener el segundo electrodo, teniendo el material polimérico conductor de coloración anódica un potencial redox que está emparejado con el potencial redox del material polimérico conductor de coloración catódica;
- 20 (c) superponer el primer electrodo y el segundo electrodo y proporcionar un espacio entre el primer y el segundo electrodos; y
- (d) colocar un electrolito en el espacio entre los electrodos primero y segundo para proporcionar el dispositivo electrocrómico, en donde el electrolito está en comunicación electroquímica con el primer y el segundo electrodos; en el que cuando dicho un material polimérico está completamente oxidado, el otro dicho material polimérico está completamente reducido.
- 25 3. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2, en donde al menos un resto bencilo del 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido está sustituido en posición para con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halo, sulfonilo, nitro, alquilo y/o en donde al menos un resto bencilo del 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido tiene un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en cloro y bromo, y/o en donde al menos un resto bencilo del 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido tiene un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, n-pentilo y n-hexilo; y/o en donde al menos un resto bencilo del 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno sustituido tiene un sustituyente amino.
- 30 4. El dispositivo electrocrómico o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno del material polimérico conductor de coloración catódica y/o el material polimérico conductor de coloración anódica comprende un copolímero.
- 35 5. El dispositivo electrocrómico o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material polimérico conductor de coloración catódica comprende poli(2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno), poli(2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), poli(2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), poli(2,2-bis(4-nitro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno), o combinaciones de los mismos; y/o en donde el material polimérico conductor de coloración catódica comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, y combinaciones de los mismos; y/o en donde el material polimérico catódicamente conductor comprende un copolímero de los monómeros 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno) y 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno.
- 40 45 6. El dispositivo electrocrómico o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material polimérico conductor de coloración catódica comprende un copolímero de los monómeros 2,2-dibencil-3,4-propilendioxitiofeno, 2,2-bis(4-cloro-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno y 2,2-bis(4-bromo-bencil)-3,4-propilendioxitiofeno, en una relación molar en el intervalo de 1:1:1 a 50:7:1, respectivamente, preferiblemente en una relación molar de 10:1:1.
- 50 7. El dispositivo electrocrómico o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material polimérico conductor de coloración anódica comprende una poli(amina aromática).

8. El dispositivo electrocrómico o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material polimérico conductor de coloración anódica comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-aminobifenol y combinaciones de los mismos.
- 5 9. El dispositivo electrocrómico o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material polimérico conductor de coloración anódica comprende un copolímero de los monómeros *N,N'*-difenilbencidina, difenilamina y 4-aminobifenol en una relación molar en el intervalo de 1:1:1 a 50:1:1, respectivamente, preferiblemente en una relación molar de 5:1:1, respectivamente.
10. El dispositivo electrocrómico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-9, en donde al menos uno del primer y segundo electrodos comprende un sustrato transparente conductor.
- 10 11. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 10, en donde el sustrato transparente conductor comprende óxido de indio y estaño (ITO)/vidrio, ITO/poli(tereftalato de etileno) (PET), óxido de estaño/vidrio, óxido de estaño/PET, oro/vidrio, nanotubos de carbono/vidrio, nanotubos de carbono/PET, oro/PET o una combinación de los mismos.
- 15 12. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 10 u 11, en donde al menos uno del material polimérico conductor de coloración catódica y material polimérico conductor de coloración anódica está depositado sobre una superficie del sustrato transparente conductor.
- 20 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-9, en el que al menos uno del primer y segundo sustratos transparentes comprende óxido de indio y estaño (ITO)/vidrio, ITO/poli(tereftalato de etileno) (PET), óxido de estaño/vidrio, óxido de estaño/PET, oro/vidrio, nanotubos de carbono/vidrio, nanotubos de carbono/PET, oro/PET o una combinación de los mismos.
14. El dispositivo electrocrómico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-12 o el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-9 y 13, en donde el electrolito comprende un electrolito líquido, un electrolito sólido, un electrolito en gel o una combinación de los mismos.
- 25 15. El dispositivo electrocrómico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-12 y 14, que comprende un sello dispuesto en torno a los bordes del dispositivo, siendo dicho sello efectivo para contener el electrolito dentro del dispositivo.

FIGURA 1



Clave del Esquema

Vista Lateral

- 1. Sustrato conductor transparente (p. ej., ITO/Mylar)
- 2. Polímero Conductor (CP) 1
- 3. CP2
- 4. Juntas
- 5. Electrolito en gel o sólido

Vista Superior

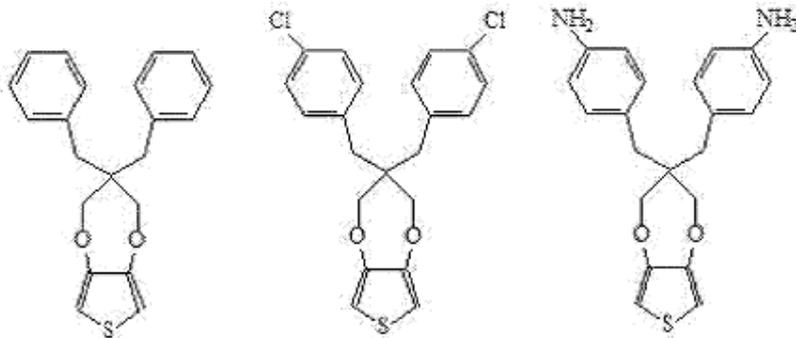
- 1. Típicamente 10 cm
- 2. Típicamente 5 cm

FIGURA 2

Estructuras Químicas Relevantes

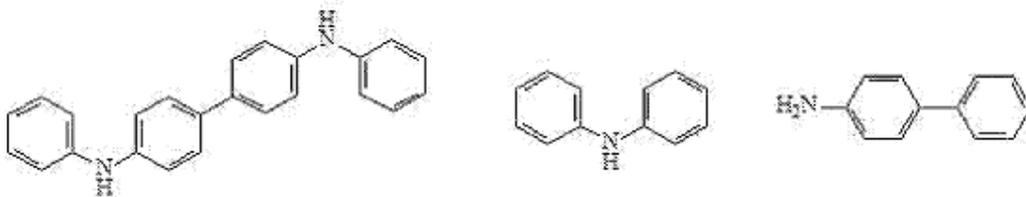
Monómeros (i a d):

- 2,2'-dibencil-3,4-propilen dioxitiofeno ("Bz-ProDOT")*
- 2,2'-bis(4-cloro-bencil-3,4-propilen-dioxitiofeno ("Cl-Bz-ProDOT")*
- 2,2'-bis(4-amino-bencil-3,4-propilen-dioxitiofeno ("NH₂-Bz-ProDOT")*

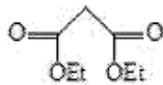


Monómeros (i a d):

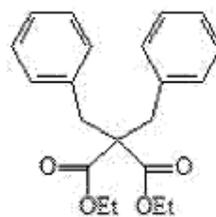
- N,N'-difenil-bencidina*
- difenil-amina*
- 4-amino-bifenilo*



Malonato de dietilo



*Malonato de dietilo
dibencil-sustituido*



*Dibencil
1,3-propanodiol*

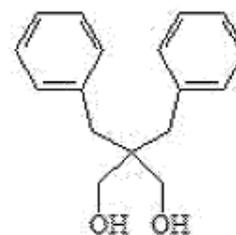


FIGURA 3

Esquema para la Síntesis de Monómero 2,2'-dibencil-3,4-propileno dioxitofeno ("Bz-ProDOT") según Krishnamoorthy et al.

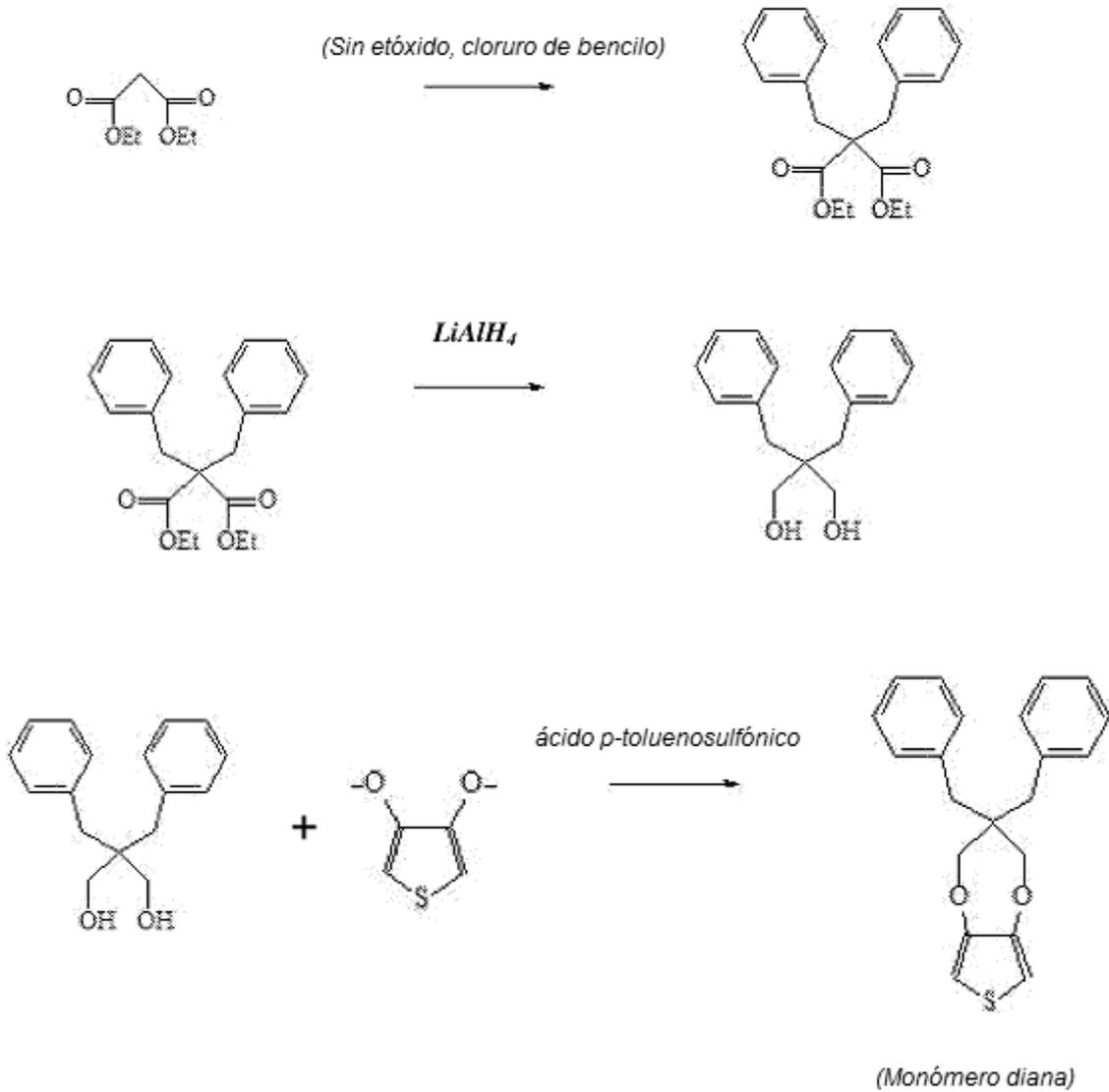


FIGURA 4

Esquema para la síntesis de 2,2-(bis-4-clorobencil)-3,4-propilendioxitiofeno
("3,3-Bis(4-clorobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina"
"Cl-Bz-ProDOT")
incluyendo todos los compuestos intermedios

Compuestos intermedios de malonato

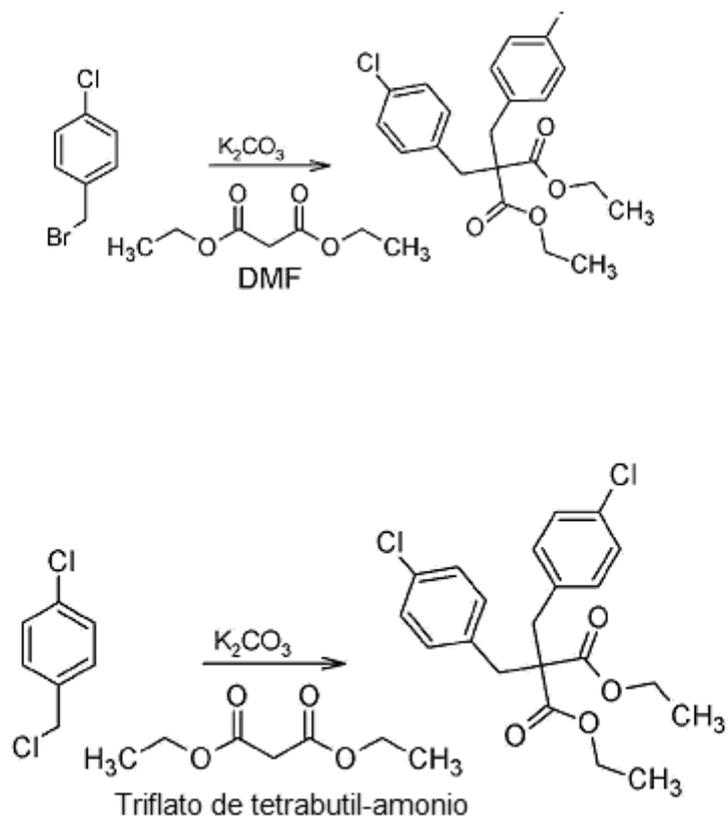
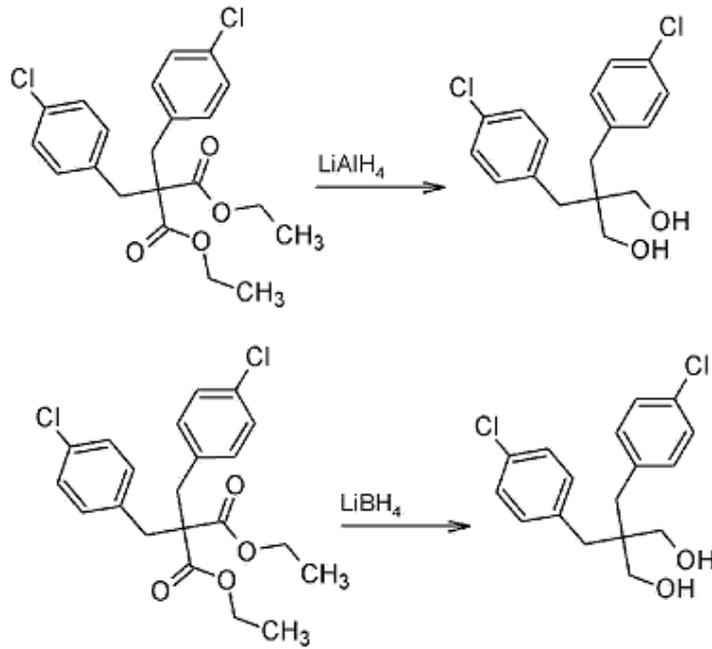


FIGURA 4 (Cont.)

Compuestos intermedios de propanodiol



Monómero final

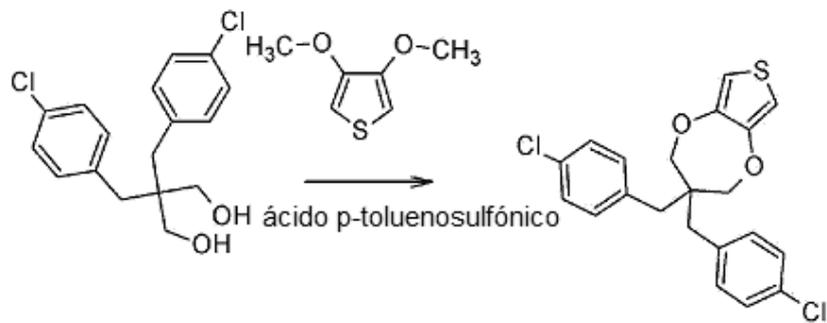
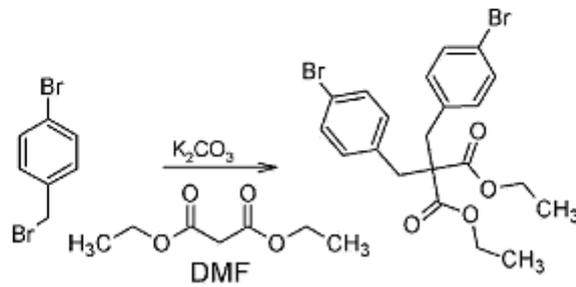


FIGURA 5

Esquema para la síntesis de 2,2-(bis-4-bromobencil)-3,4-propilendioxitiofeno
 ("3,3-Bis(4-bromobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina",
 "Br-Bz-ProDOT")
 incluyendo todos los compuestos intermedios

Compuesto intermedio de malonato:



Compuesto intermedio de propanodiol

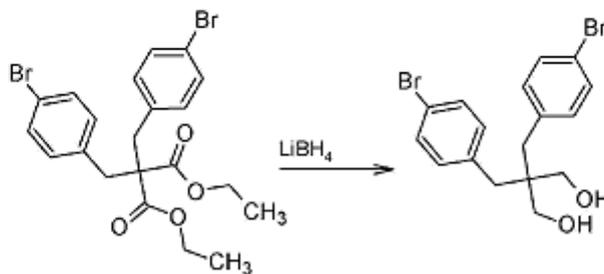


FIGURA 5 (Cont.)

Monómero final

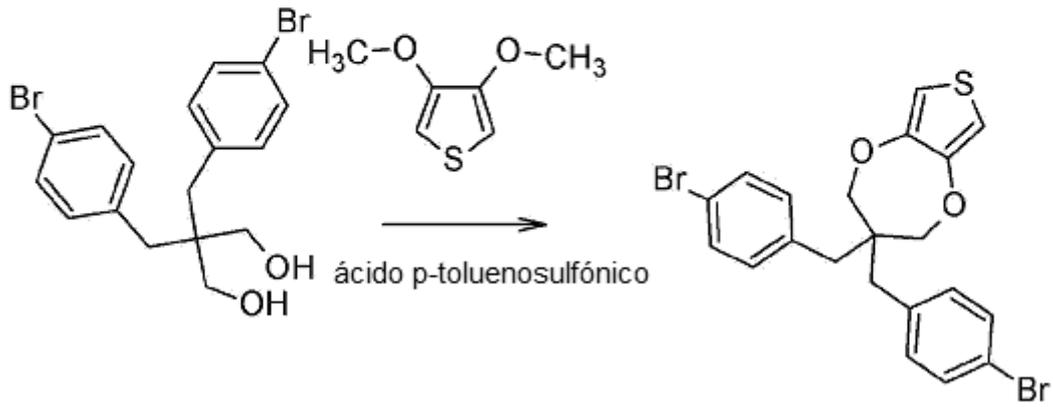


FIGURA 6

Esquema para la síntesis de 2,2-(bis-4-nitrobencil)-3,4-propilendioxitiofeno ("3,3-Bis-(4-nitrobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina", "Nitro-Bz-ProDOT") incluyendo todos los compuestos intermedios

Compuestos intermedios de malonato:

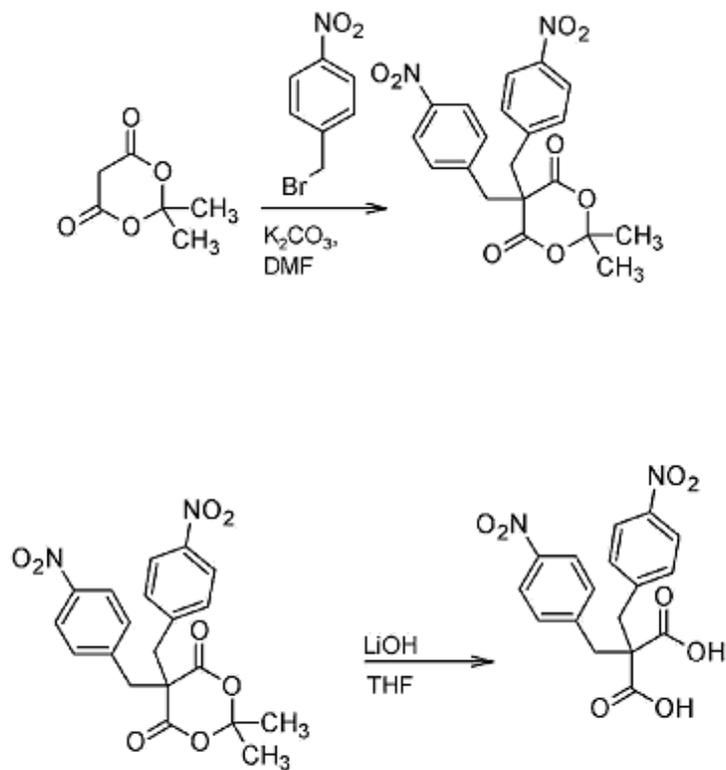


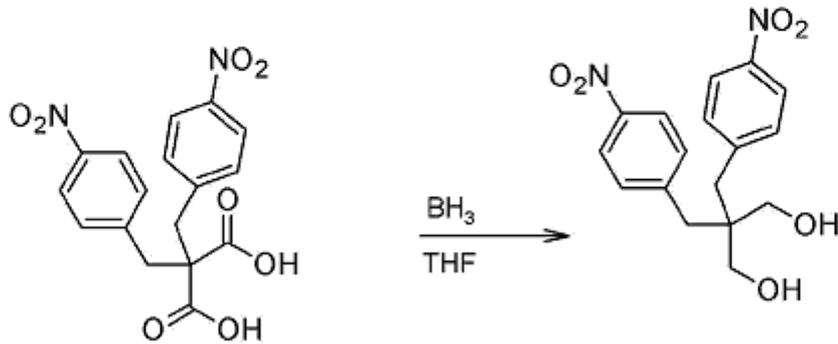
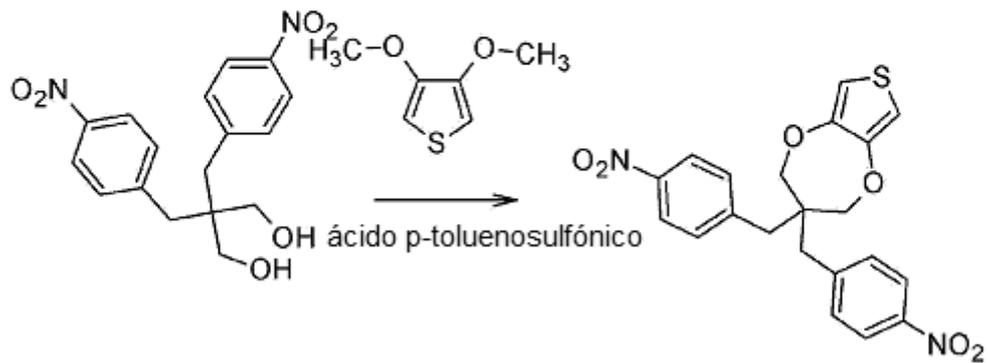
FIGURA 6 (Cont.)**Compuesto intermedio de propanodiol:****Monómero final**

FIGURA 7

Esquema para la síntesis de 2,2-(bis-4-aminobencil)-3,4-propilendioxitiofeno
("3,3-Bis(4-aminobencil)-3,4-dihidro-2H-tieno[3,4-b][1,4]-dioxepina",
"Amino-Bz-ProDOT"),
a partir del correspondiente monómero *nitro*

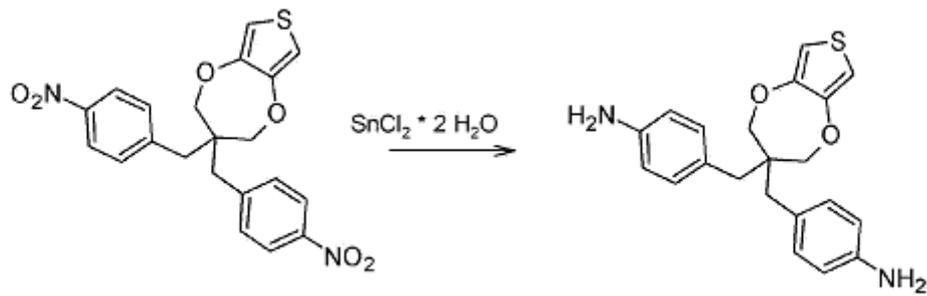


FIGURA 8

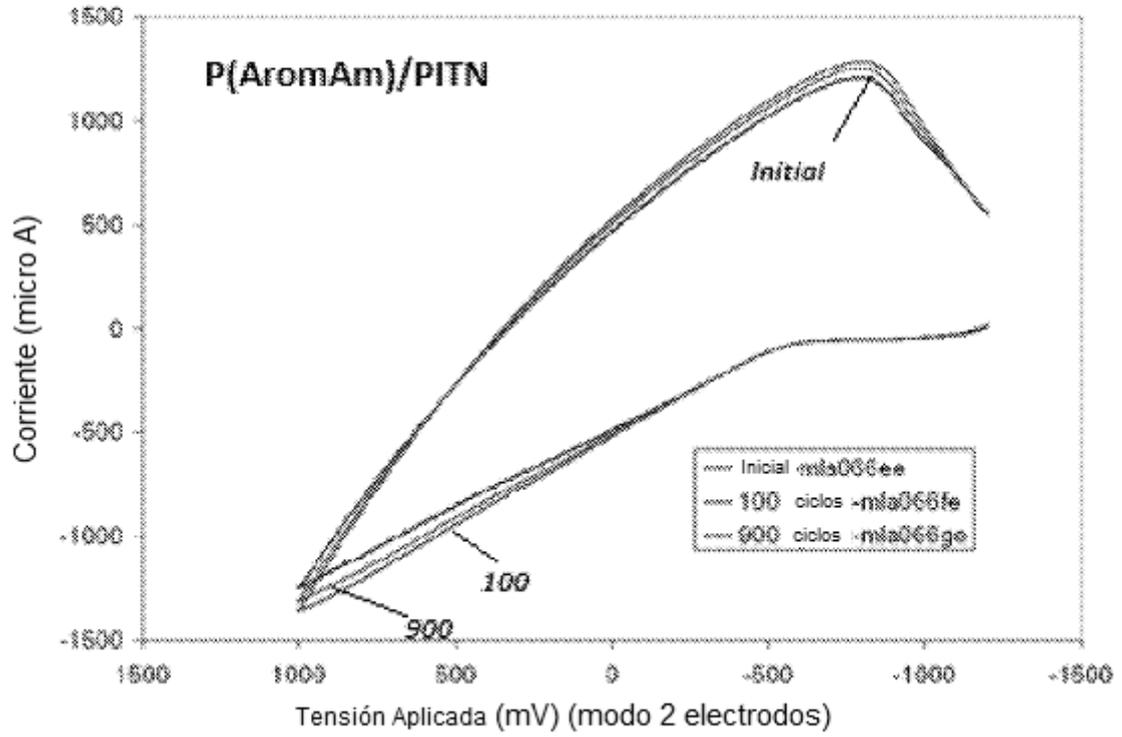


FIGURA 9

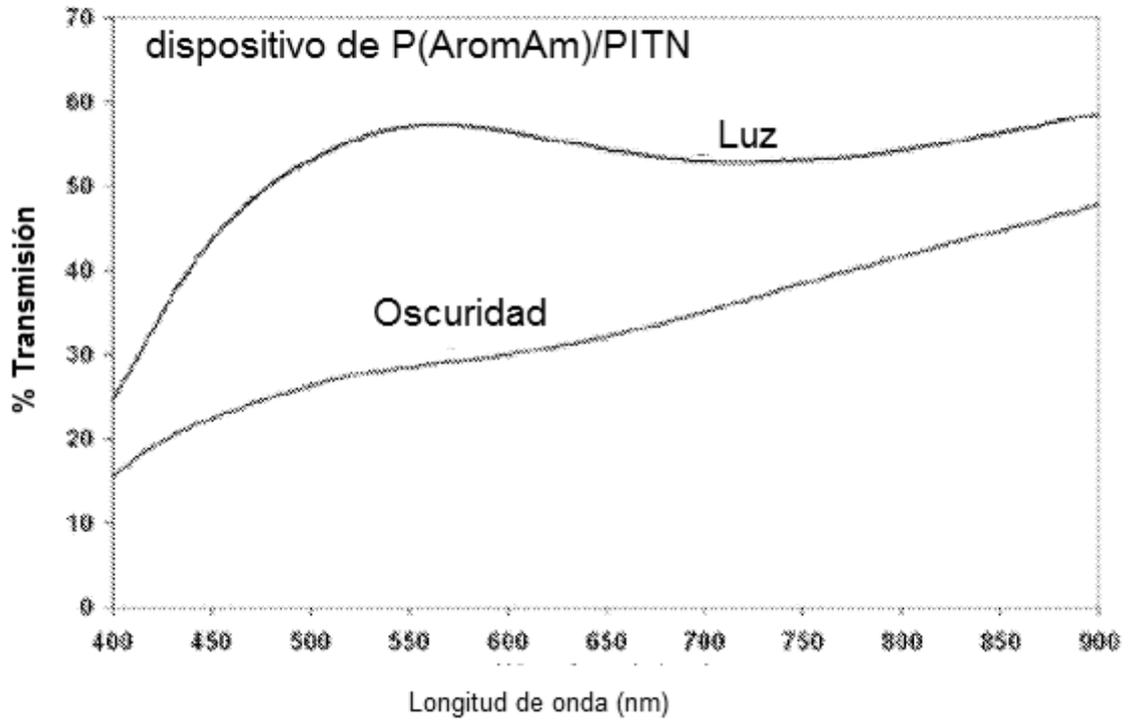


FIGURA 10

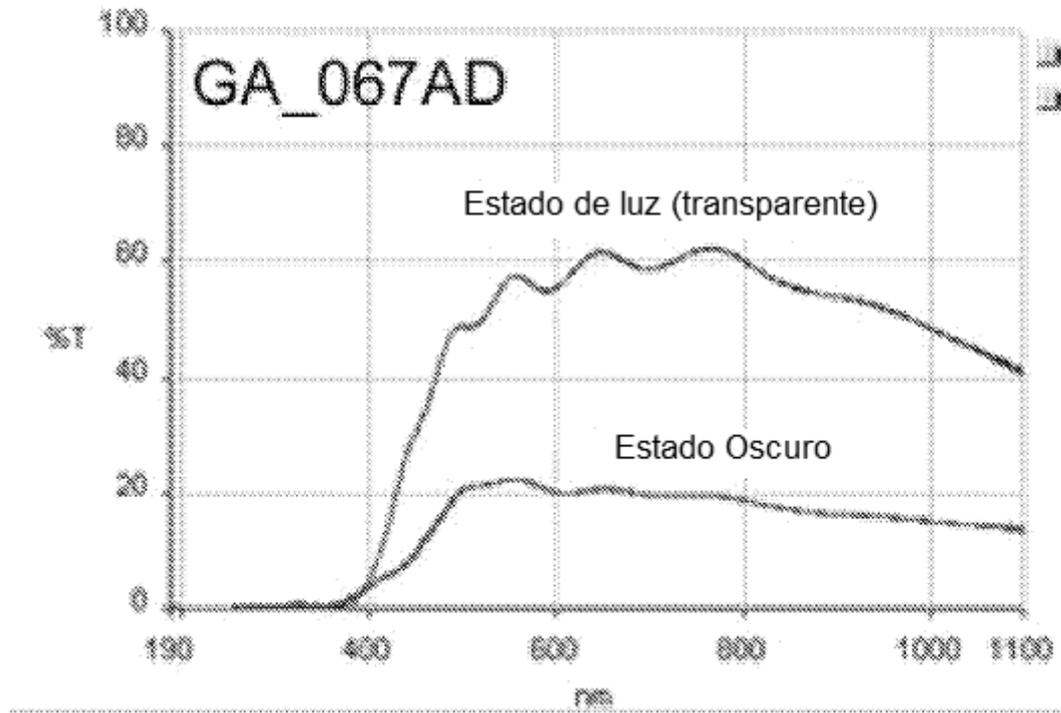


FIGURA 11

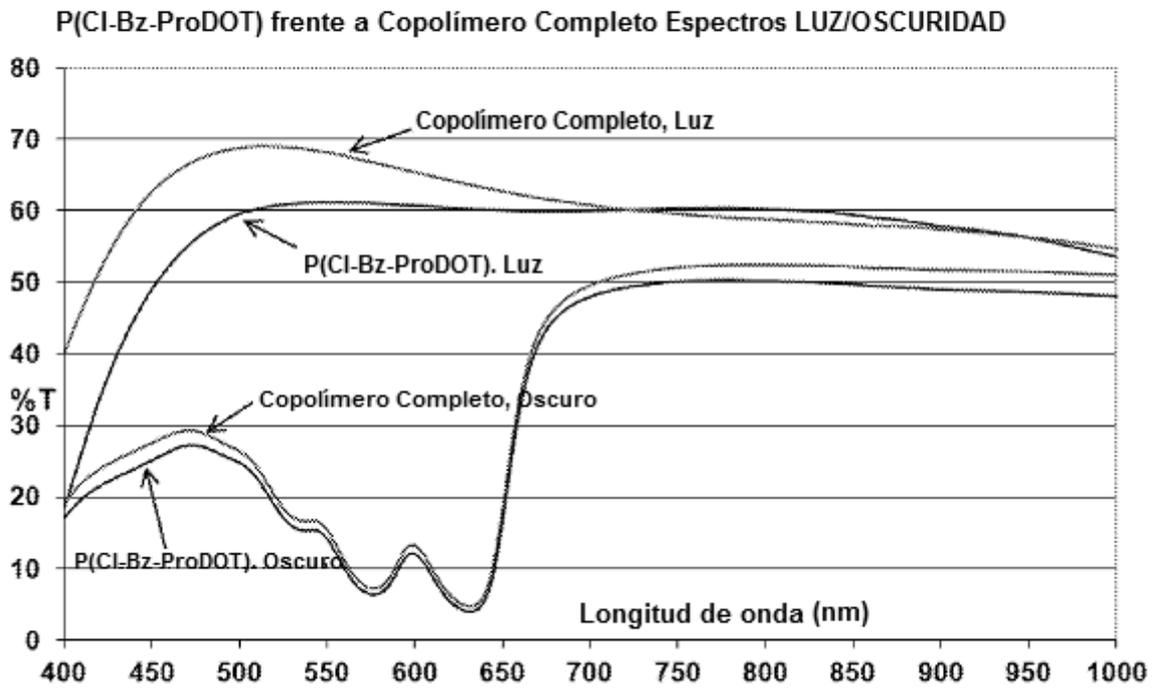


FIGURA 12

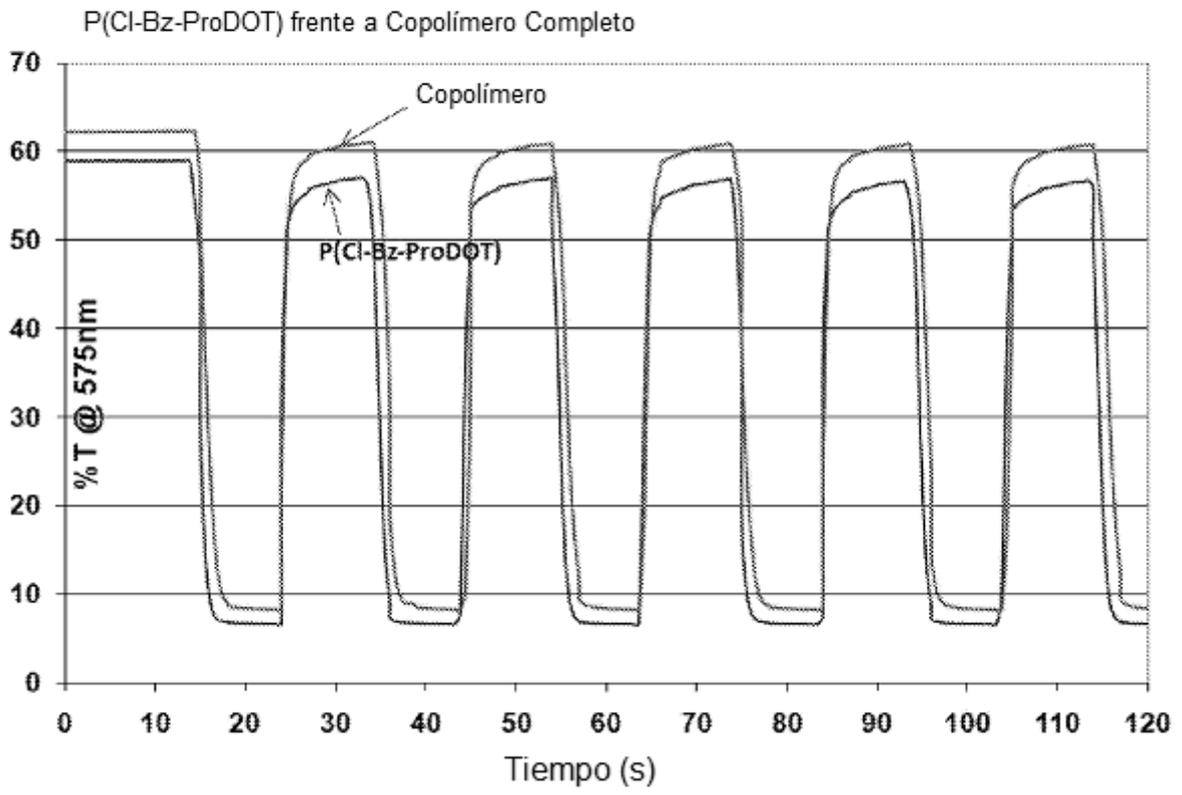


FIGURA 13

Voltamogramas Cíclicos de Dispositivos de Polímero Único frente a Dual, (MLC055 D5-D7)

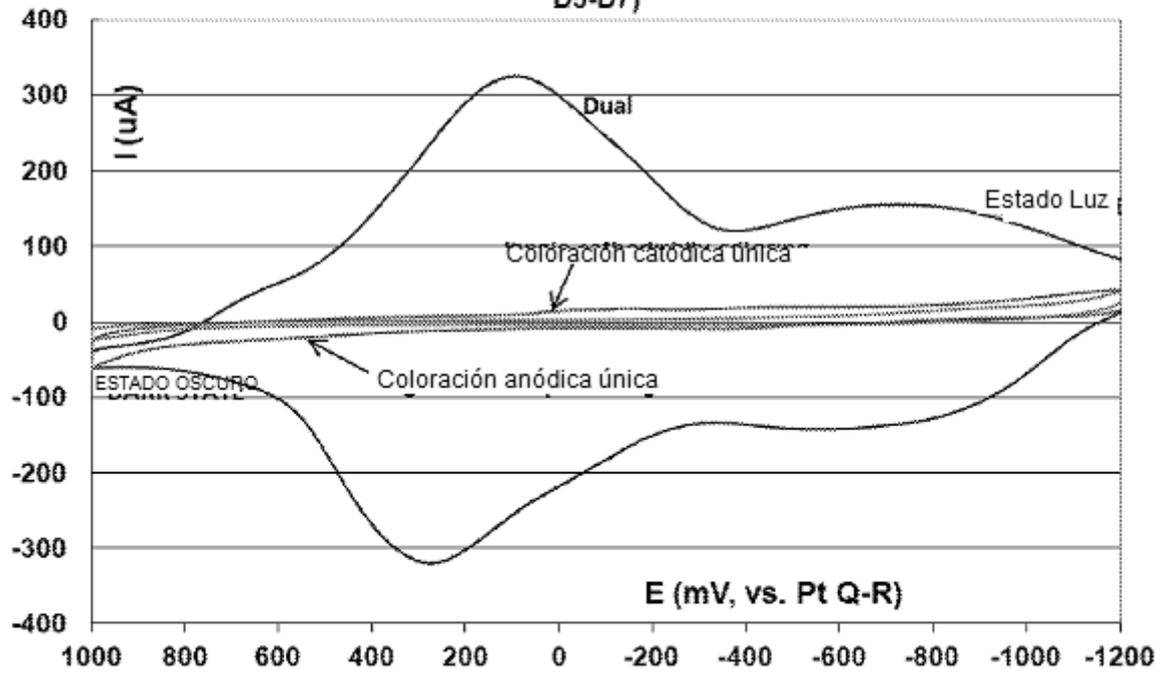


FIGURA 14

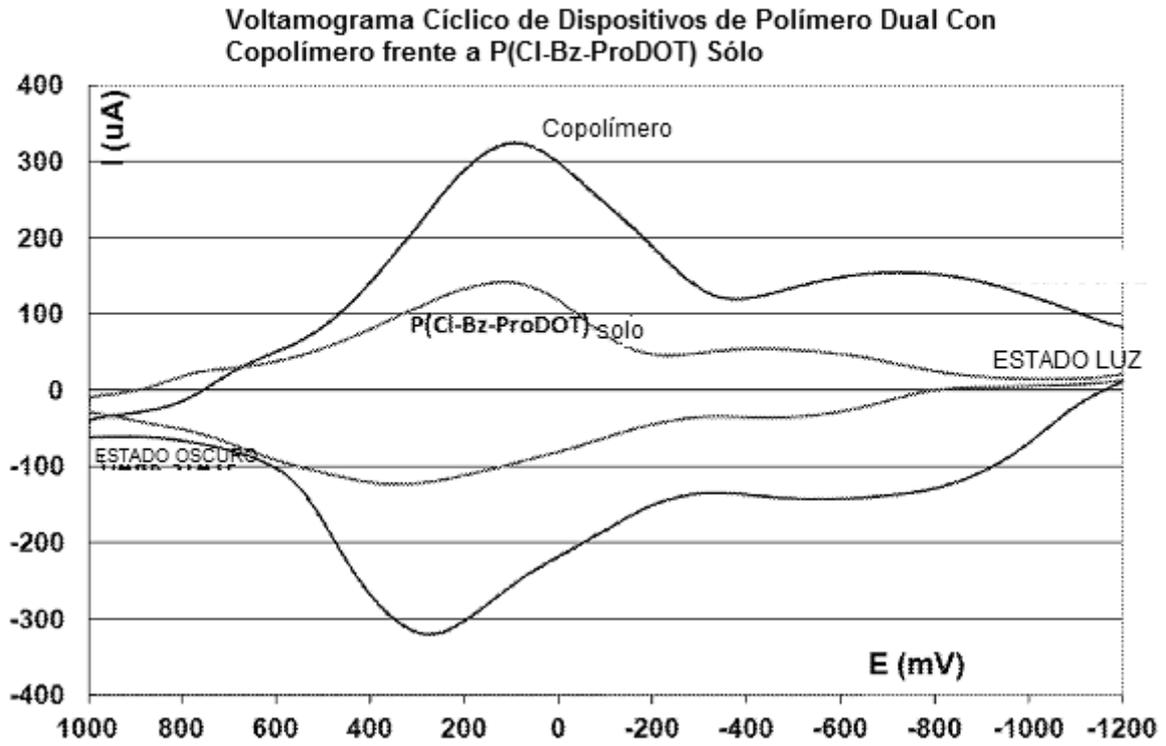


FIGURA 15

