

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 512**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02 (2006.01)

G02F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2013 E 13184810 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2848669**

54 Título: **Composición electrocrómica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2018

73 Titular/es:

**ESSILOR INTERNATIONAL (100.0%)
147, rue de Paris
94220 Charenton-le-Pont, FR**

72 Inventor/es:

**BIVER, CLAUDINE;
ARCHAMBEAU, SAMUEL y
BERIT-DEBAT, FABIEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 661 512 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

Composición electrocrómica

5 La presente invención se refiere a una composición electrocrómica que comprende al menos un compuesto reductor y al menos dos compuestos oxidantes, teniendo dichos al menos dos compuestos oxidantes potenciales de óxido-reducción similares. Más específicamente, dichos al menos dos compuestos oxidantes se seleccionan de derivados de viológeno. Dicha composición se puede usar como un medio de transmitancia variable para la fabricación de un artículo óptico, tal como una lente oftálmica.

10 El electrocromismo es un fenómeno físico bien conocido que se observa con ciertas clases de compuestos químicos que cambian reversiblemente de color cuando se les aplica un voltaje. El material sufre cambios reversibles en propiedades ópticas mediante oxidación y reducción. Habitualmente, el material electrocrómico puede ser incoloro cuando no se aplica un campo eléctrico, y se puede colorear cuando se aplica un campo eléctrico.

15 Un dispositivo electrocrómico, es decir, un dispositivo que contiene compuestos electrocrómicos, cuya absorbancia depende solamente de la presencia de campo eléctrico, puede tener así dos estados, un estado coloreado o estado que absorbe la luz visible (cuando se activa eléctricamente) y un estado decolorado (en el estado inactivo). Las propiedades de transmisión ópticas del dispositivo dependen de los compuestos electrocrómicos.

20 Cuando se prepara una composición electrocrómica a usar en medios transparentes para formar artículos ópticos de alta calidad, en particular lentes oftálmicas de alta calidad, la elección de los compuestos electrocrómicos es crítica. De hecho, los compuestos electrocrómicos no necesitan solamente mostrar buenas propiedades electrocrómicas, tal como absorción elevada de la luz visible en el estado coloreado, baja absorción de radiaciones visibles en el estado decolorado, velocidades rápidas de coloración y pérdida del color, sino también deberían tener estabilidad a largo plazo, en particular en presencia de oxígeno, y buena solubilidad en disolventes convencionales. Reunir todas las propiedades requeridas en un único compuesto es un auténtico reto. Se han llevado a cabo ya muchos estudios para proporcionar compuestos electrocrómicos que tengan el mejor compromiso. Por ejemplo, los compuestos de viológeno se han identificado como compuestos de particular interés debido a su elevado coeficiente de absorción molar. Su coeficiente de absorción molar es de hecho mayor que otros compuestos electrocrómicos, tales como derivados de ferroceno o de dihidrofenazina, usados habitualmente en dispositivos electrocrómicos.

30 Otra dificultad a encarar cuando se usa una composición electrocrómica en aplicaciones oftálmicas es satisfacer la demanda del consumidor, que requiere un amplio intervalo de colores disponibles, y en particular colores neutros (es decir, marrón, gris, gris verdoso, etc.). Tales colores neutros se pueden escoger preferentemente con respecto al Estándar ISO 1836, que define el coeficiente de atenuación visual relativo de filtros de categorías 0, 1, 2 y 3. Otros ejemplos de tonos que definen un color neutro se dan en los documentos US 6.255.238 y US 5.438.024.

35 La composición electrocrómica que tiene el color deseado se puede obtener mezclando diferentes compuestos electrocrómicos. Estos diferentes compuestos electrocrómicos pueden ser compuestos electrocrómicos oxidantes, así como también compuestos electrocrómicos reductores. Sin embargo, la obtención del color deseado para una composición electrocrómica es un ejercicio mucho más complejo que mezclar simplemente colores. De hecho, además de los numerosos requisitos que deberían satisfacer los compuestos electrocrómicos, el reto de usar una combinación de diferentes compuestos electrocrómicos recae en la compatibilidad de dichos compuestos electrocrómicos entre sí. Por ejemplo, el coeficiente de absorción de compuestos electrocrómicos reductores usados habitualmente está generalmente muy por debajo del de los compuestos electrocrómicos oxidantes, tales como compuestos de viológeno. Por otro lado, el uso de una combinación de varios compuestos electrocrómicos oxidantes en una única composición requiere además que los compuestos electrocrómicos oxidantes tengan potenciales de óxido-reducción suficientemente próximos de manera que puedan cambiar de color simultáneamente cuando se aplica un potencial a la composición.

45 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar una composición electrocrómica que tenga el color deseado en el estado coloreado o estado que absorbe la luz visible, a la vez que mantenga buenas propiedades electrocrómicas tales como una absorción elevada en el estado coloreado, una baja absorción de radiaciones visibles en el estado decolorado, velocidades rápidas de coloración y pérdida de color, y estabilidad a largo plazo, en particular frente al oxígeno o compostamiento de envejecimiento.

50 Tras llevar a cabo una investigación exhaustiva, los presentes inventores proporcionan una composición electrocrómica que comprende al menos dos compuestos oxidantes seleccionados de derivados de viológeno de fórmula (I) y (II). Los compuestos de fórmula (I) y (II) tienen potenciales óxido-reductores compatibles, de manera que pueden cambiar de color simultáneamente cuando se aplica un potencial a la composición. Además, los derivados de viológeno de fórmula (I) y (II) pueden mostrar una amplia variedad de colores en los estados coloreados, incluyendo rojo, azul y verde, lo que permite obtener el color deseado, y en particular colores neutros, para la composición electrocrómica de la invención. En particular, el color de la composición electrocrómica se puede adaptar al color deseado sin la necesidad de un compuesto electrocrómico reductor coloreado específicamente. En otras palabras, el compuesto reductor adecuado se puede escoger centrándonos en otras propiedades tales como ninguna o baja absorción de la luz visible, estabilidad o solubilidad, independientemente del

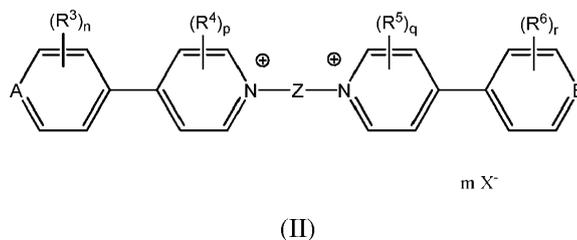
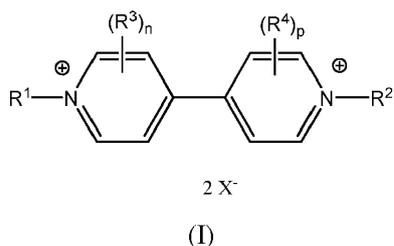
estado coloreado o del estado absorbente de la luz visible que pueda tener tal compuesto reductor. Los compuestos adecuados de fórmula (I) y (II) se pueden escoger, posiblemente teniendo en cuenta el color de los compuestos reductores, para obtener la composición electrocrómica que tiene el color deseado en el estado coloreado.

La presente invención se refiere, más particularmente, a una composición electrocrómica que comprende:

- 5 - al menos un compuesto reductor; y
 - al menos dos compuestos oxidantes electrocrómicos;

en la que dichos compuestos oxidantes electrocrómicos tienen potenciales de oxido-reducción similares; y

se seleccionan de derivados de viológeno de fórmula (I) y (II):



10 en las que

- R¹ y R² se seleccionan, cada uno independientemente, de grupos fenilo opcionalmente sustituidos;
- R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan, cada uno independientemente, de H, alquilo, alcoxi, alquiltio, haloalquilo, haloalcoxi, haloalquiltio, poliaquilenoxi, alcocarbonilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo y heteroarilo sustituido, en los que el grupo alquilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de alcoxi, cicloalquilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo y heteroarilo sustituido;
- 15 - n, p, q y r son, cada uno independientemente, un número entero de 0 a 4, en los que, cuando n, p, q o r son dos o más, cada uno de los R³, cada uno de los R⁴, cada uno de los R⁵ o cada uno de los R⁶ pueden ser idénticos o diferentes;
- 20 - A y B se seleccionan respectivamente de nitrógeno y -N⁺(R^{7a})-, y de nitrógeno y -N⁺(R^{7b})-, en los que R^{7a} y R^{7b} se seleccionan independientemente de:

- o alquilo que puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de halógeno, alcoxi, cicloalquilo, vinilo, alilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo y heteroarilo sustituido;
- 25 o arilo y heteroarilo que pueden estar sustituidos ambos con uno o más grupos seleccionados independientemente de:

- halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo y heterocicloalquilalquilo, alquenoilo, alquinilo, alilo, vinilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, -N(arilo)₂, -N(arilo)CO(arilo), -CO-arilo y -CO-arilo sustituido;
 - -OR⁸, -SR⁸, -S(O)R⁸, -S(O₂)R⁸, -S(O₂)NR⁸R⁹, -NR⁸R⁹, -NR⁸COR⁹, -NR⁸CO(arilo), -NR⁸arilo, -CH₂OR⁸, -CH₂SR⁸, -CH₂R⁸, -CO-R⁸ y -CO₂R⁸, en los que R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de H, alquilo, haloalquilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo y heterocicloalquilalquilo;
 - -S(O₂)NR¹⁰R¹¹ y -NR¹⁰R¹¹, en los que R¹⁰ y R¹¹ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, un heterocicloalquilo saturado de 5 a 7 miembros que puede comprender, además del átomo de nitrógeno, un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno, nitrógeno y azufre, y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o dos grupos
- 30
- 35

seleccionados independientemente de halógeno, $-R^8$, $-OR^8$, y $-NR^8R^9$, en los que R^8 y R^9 son como se definen anteriormente;

• $-V-W-R^{12}$, en el que:

▪ V se selecciona de oxígeno, $-N(R^8)-$, azufre, $-S(O)-$ y $-S(O_2)-$, en el que R^8 es como se define anteriormente;

▪ W es alquileo, que puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de halógeno y alcoxi; y

▪ R^{12} se selecciona de $-OR^8$, $-NR^8$ (alquilo) y $-SR^8$, en los que R^8 es como se define anteriormente; y

• $-OC(O)-R^{13}$, en el que R^{13} se selecciona del grupo alquilo, haloalquilo, alqueniilo, $-W-R^{12}$, y arilo, que puede estar sustituido con 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, $-R^8$, $-OR^8$, $-SR^8$, $-NR^8R^9$, $-NR^{10}R^{11}$, $-CO-R^8$, $-C(O)OR^8$, en los que R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y W son como se definen anteriormente;

- Z se selecciona de

◦ alquileo;

◦ cicloalquileo; y

◦ un grupo bivalente de fórmula $-R^{14}-Y-R^{15}-$, en la que

▪ R^{14} y R^{15} se seleccionan cada uno independientemente de enlace sencillo, alquileo y cicloalquileo, e

▪ Y se selecciona de arileno, cicloalquileo, heteroarileno, arileno-arileno o arileno-CR'R"-arileno, en el que R' y R'' forman, junto con el carbono al que están enlazados, un grupo carbocíclico;

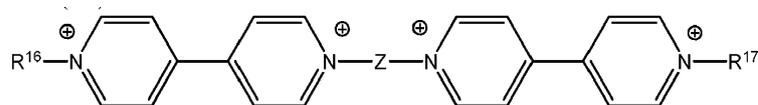
en los que dichos grupos alquileo, cicloalquileo, arileno, heteroarileno y carbocíclico pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, hidroxialquilo, aciloxi, cicloalquilo, arilo, arilo sustituido, ariloxi, heteroarilo y heteroarilo sustituido;

- m es 2 si A y B son nitrógeno, 3 si uno de A y B es nitrógeno y el otro no es nitrógeno, y 4 si tanto A como B no son nitrógeno.

- X⁻ es un contraión.

- al menos uno de los derivados de viológeno se selecciona de compuestos de fórmula (I); y

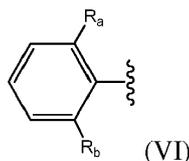
- al menos uno de los derivados de viológeno se selecciona de compuestos de fórmula (III) o fórmula (IV):



4 X⁻

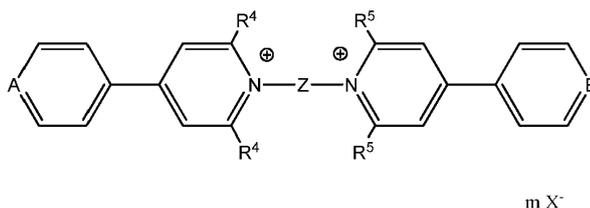
(III)

en la que Z y X⁻ son como se definen en la fórmula (II), y R^{16} y R^{17} se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI):



(VI)

en la que R_a y R_b son como se definen anteriormente con la condición de que al menos uno de R_a y R_b no sea H



(IV)

en la que R⁴, R⁵, Z, A, B, m y X⁻ son como se definen en la fórmula (II), y al menos uno de R⁴ y R⁵ no es H.

Cuando se hace referencia al potencial de oxido-reducción de los compuestos oxidantes, se refiere al primer potencial de reducción de dichos compuestos oxidantes.

5 La expresión "alquileo" representa cualquier radical divalente de la cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que comprende 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquileo de C₁-C₁₂ incluyen grupos alquileo de C₁-C₄ tales como -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- o -CH(CH₃)-(CH₂)₂-, así como -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-(CH₂)₂-(CH₂)₃-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-.

10 La expresión "cicloalquileo" representa cualquier radical divalente de un carbociclo monocíclico o bicíclico de 3 a 12 miembros. Los ejemplos de grupos alquileo de C₃-C₁₂ incluyen ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, y decahidronaftileno.

La expresión "arileno" representa cualquier radical divalente de un hidrocarburo aromático que comprende 6 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos arileno de C₆-C₁₈ incluyen fenileno, naftileno, antracenileno y fenantrenileno.

15

La expresión "grupo carbocíclico" representa cualesquiera anillos hidrocarbonados, monocíclicos o policíclicos condensados, que comprenden 3 a 20 átomos de carbono, y que pueden comprender una o más insaturaciones. Los ejemplos de grupos carbocíclicos de C₃-C₂₀ incluyen anillos hidrocarbonados condensados de C₁₀-C₂₀, que pueden comprender una o más insaturaciones, tales como ciclohexenileno, indeno, fluoreno.

20 La expresión "halógeno" incluye F, Cl, Br o I. Los halógenos preferidos son F y Cl.

La expresión "alquilo" representa cualquier radical monovalente de una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que comprende 1 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo de C₁-C₁₈ incluyen grupos alquilo de C₁-C₄ tales como metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo o *t*-butilo, grupos alquilo de C₆-C₈ tales como *n*-hexilo, *n*-heptilo o *n*-octilo, así como *n*-pentilo, 2-etilhexilo, 3,5,5-trimetilhexilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, *n*-undecilo, *n*-dodecilo o *n*-octadecilo.

25

La expresión "alcoxi" representa un radical de fórmula -OR en la que R es un alquilo de C₁-C₁₂. Los ejemplos de grupos alcoxi de C₁-C₁₂ incluyen grupos alcoxi de C₁-C₆ tales como -OCH₃, -OCH₂CH₃ o -O(CH₂)₅CH₃.

La expresión "cicloalquilo" representa cualquier radical monovalente de un carbociclo saturado de 3 a 12 miembros monocíclico o bicíclico. Los ejemplos de grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂ incluyen ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

30 La expresión "arilo" representa cualquier radical monovalente de un hidrocarburo aromático que comprende 6 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos arilo de C₆-C₁₈ incluyen fenilo, naftilo, antraceno y fenantrenilo.

La expresión "arilo sustituido" representa cualquier grupo arilo de C₆-C₁₈ como se define anteriormente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo, alcoxi, alquino, haloalquilo, haloalcoxi, alcoxicarbonilo, alcanilo, aroilo, formilo, nitrilo, nitro, amido, alquiltio, alquilsulfino, alquilsulfonilo, ariltio, arilsulfino, arilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino. Preferiblemente, los sustituyentes se seleccionan de grupos voluminosos o extractores de electrones. Los ejemplos de grupos arilo de C₆-C₁₈ sustituidos incluyen grupos fenilo sustituidos tales como *p*-metilfenilo, *o*-*t*-butilfenilo, *p*-trifluorometoxifenilo, *o*-trifluorometoxifenilo, *m*-cianofenilo, *o*-*i*-propilfenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-diisopropilfenilo o 3,5-dicianofenilo.

35

La expresión "ariloxi" representa un radical de fórmula -OR en la que R es un arilo de C₆-C₁₈. Los ejemplos de grupos ariloxi de C₁-C₁₂ incluyen feniloxi y naftiloxi.

40

La expresión "heteroarilo" representa cualquier radical monovalente de un grupo aromático de 5 a 10 miembros monocíclico o bicíclico que comprende de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno y azufre. Los ejemplos de grupos heteroarilo de C₅-C₁₀ incluyen furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo, tiazolilo, oxazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1-benzofurilo, 1-benzotienilo, indolilo, bencimidazolilo, indazolilo, 1,2-bencisoxazolilo, 2,1-bencisoxazolilo, 1,2-bencisotiazolilo, 2,1-bencisotiazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, benzotriazolilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piridazinilo, cinolinilo, ftalazinilo,

45

pirimidinilo, quinazolinilo, pirazinilo y quinoxalinilo.

5 La expresión "heteroarileno" representa cualquier radical divalente de un grupo aromático de 5 a 10 miembros monocíclico o bicíclico que comprende de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno y azufre. Los ejemplos de grupos heteroarileno de C₅-C₁₀ incluyen furileno, tienileno, pirrolileno, pirazolileno, imidazolileno, isoxazolileno, isotiazolileno, tiazolileno, oxazolileno, 1,2,3-triazolileno, 1,2,4-triazolileno, 1-benzofurileno, 1-benzotienileno, indolileno, bencimidazolileno, indazolileno, 1,2-bencisoxazolileno, 2,1-bencisoxazolileno, 1,2-bencisotiazolileno, 2,1-bencisotiazolileno, benzotiazolileno, benzoxazolileno, benzotriazolileno, piridileno, quinolinileno, isoquinolinileno, piridazinileno, cinolinileno, ftalazinileno, pirimidinileno, quinazolinileno, pirazinileno y quinoxalinileno.

10 La expresión "heteroarilo sustituido" representa cualquier grupo heteroarilo como se define anteriormente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alcanoilileno, aroilo, formilo, nitrilo, nitro, amido, alquiltio, alquilsulfonilo, alquilsulfonilo, ariltio, arilsulfonilo, arilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino. Preferiblemente, los sustituyentes se seleccionan de grupos voluminosos o extractores de electrones. Los ejemplos de grupos heteroarilo de C₅-C₁₀ sustituidos incluyen 4-metiltienilo, 5-metil-2-tienilo, 6-metil-2-piridilo, N-metilpirrol-2-ilo y N-fenilindol-3-ilo.

15 La expresión "haloalquilo" representa cualquier grupo alquilo de C₁-C₁₂ sustituido con uno o más átomos de halógeno, tal como F o Cl. Los ejemplos de grupos haloalquilo de C₁-C₁₂ incluyen grupos perhaloalquilo de C₁-C₁₂, en particular grupos perhaloalquilo de C₁-C₄ tal como -CF₃, así como grupos (perhaloalquilo)alquilo de C₁-C₁₂, en particular grupos (perhaloalquilo de C₁-C₄)-(alquilo de C₁-C₄) tal como -CH₂CF₃.

20 La expresión "haloalcoxi" representa un radical de fórmula -OR en la que R es un haloalquilo de C₁-C₁₂. Los ejemplos de haloalcoxi de C₁-C₁₂ incluyen grupos perhaloalcoxi de C₁-C₁₂, en particular grupos perhaloalcoxi de C₁-C₄ tal como -OCF₃, así como grupos (perhaloalquil)alcoxi de C₁-C₁₂, en particular grupos (perhaloalquilo de C₁-C₄)-(alcoxi de C₁-C₄) tal como -OCH₂CF₃.

25 La expresión "alquiltio" representa un radical de fórmula -SR en la que R es un alquilo de C₁-C₁₂. Los ejemplos de grupos alquiltio de C₁-C₁₂ incluyen -SCH₃ y -SCH₂CH₃.

La expresión "haloalquiltio" representa un radical de fórmula -SR en la que R es un haloalquilo de C₁-C₁₂. Los ejemplos de grupos haloalcoxi de C₁-C₁₂ incluyen grupos perhaloalquiltio de C₁-C₁₂, en particular grupos perhaloalquiltio de C₁-C₄ tal como -SCF₃, así como grupos (perhaloalquil)alquiltio de C₁-C₁₂, en particular grupos (perhaloalquilo de C₁-C₄)-(alquiltio de C₁-C₄) tal como -SCH₂CF₃.

30 La expresión "hidroxialquilo" representa cualquier grupo alquilo de C₁-C₁₂ sustituido con uno o más grupos hidroxilo. Los ejemplos de grupos hidroxialquilo de C₁-C₁₂ incluyen -CH₂OH y -CH₂CH₂OH.

La expresión "aciloxi" representa un radical de fórmula -OC(O)R en la que R es un alquilo de C₁-C₁₂. Los ejemplos de grupos aciloxi de C₁-C₁₂ incluyen -OC(O)CH₃ y -OC(O)CH₂CH₃.

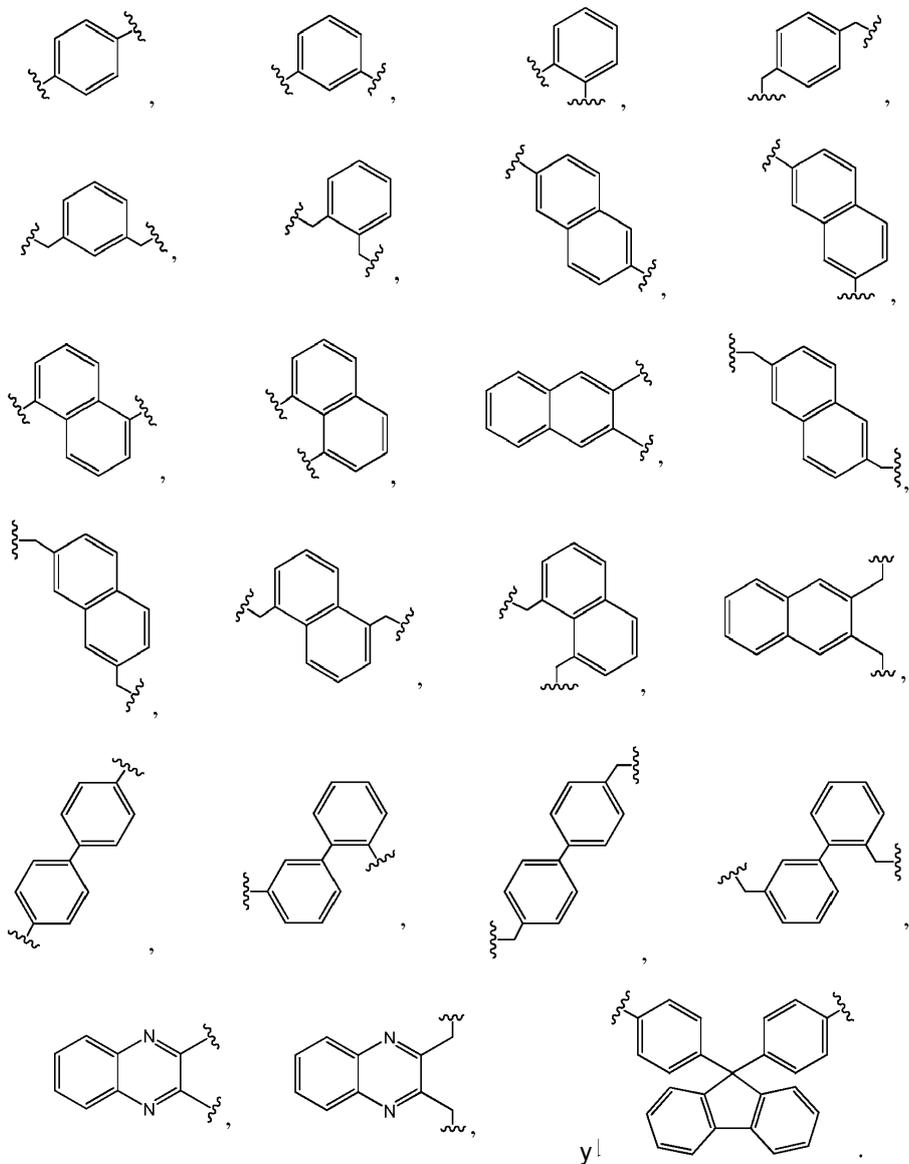
35 La expresión "polialquilenoxi" representa un radical de fórmula -O(R'O)_mR en la que R' es un alquilenilo de C₁-C₁₂, R es un alquilo de C₁-C₁₂, y m es un número entero de 1 a 12. Los ejemplos de grupos poli(alquilenoxi de C₁-C₁₂) incluyen OCH₂CH₂OCH₃.

La expresión "alcoxicarbonilo" representa un radical de fórmula -C(O)OR en la que R es un alquilo de C₁-C₁₈. Los ejemplos de grupos alcoxicarbonilo de C₁-C₁₈ incluyen grupos alcoxicarbonilo de C₁-C₄ tales como -C(O)OCH₃ y -C(O)OC₂H₅.

40 En la fórmula (II), Z, denominado "el núcleo central", se selecciona preferiblemente de alquilenilo de C₁-C₁₂, cicloalquilenilo de C₃-C₇, arileno de C₃-C₁₄, heteroarileno de C₅-C₁₀, (alquilenilo de C₁-C₄)-(arileno de C₃-C₁₄), (alquilenilo de C₁-C₄)-(heteroarileno de C₃-C₁₄), (alquilenilo de C₁-C₄)-(arileno de C₃-C₁₄)-(alquilenilo de C₁-C₄), (alquilenilo de C₁-C₄)-(heteroarileno de C₃-C₁₄)-(alquilenilo de C₁-C₄), (arileno de C₃-C₁₄)-(arileno de C₃-C₁₄), (alquilenilo de C₁-C₄)-(arileno de C₃-C₁₄)-(arileno de C₃-C₁₄)-(alquilenilo de C₁-C₄) y (arileno de C₃-C₁₄)-(CR'R'')-(arileno de C₃-C₁₄), en el que R' y R'' forman, junto con el carbono al que están enlazados, un grupo carbocíclico de C₃-C₂₀; en el que los grupos arileno y cicloalquilenilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ y cicloalquilo de C₃-C₇, y los grupos alquilenilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo de C₃-C₁₄, alcoxi de C₁-C₁₂, aciloxi de C₂-C₁₂, hidroxialquilo de C₁-C₁₂, cicloalquilo de C₃-C₁₂, fenilo, feniloxi, y fenilo sustituido. En particular, alquilenilo sustituido incluye -CH₂(CR^aR^b)CH₂, en el que R^a y R^b se pueden seleccionar independientemente de H, alquilo de C₃-C₁₄, cicloalquilo de C₃-C₁₂, (cicloalquil)metilo, arilo, arilo sustituido, arilalquilo tal como bencilo o fenil(alquilo de C₂-C₇), feniloxietilo, arilalquilo sustituido, alcoxi de C₁-C₁₂, aciloxi de C₂-C₁₂, hidroxialquilo de C₁-C₁₂, y alcoximetilo de C₁-C₁₂.

55 Más preferiblemente, Z se selecciona de alquilenilo de C₁-C₁₂, alquilenilo de C₁-C₁₂ sustituido con arilo, fenileno, naftileno, (alquilenilo de C₁-C₄)-fenileno-(alquilenilo de C₁-C₄), (alquilenilo de C₁-C₄)-naftileno-(alquilenilo de C₁-C₄), tal como naftilenbis(metileno), quinoxalin-2,3-difilo, (alquilenilo de C₁-C₄)-quinoxalin-2,3-diil-(alquilenilo de C₁-C₄), tal como

quinoxalin-2,3-diilbis(metileno), fenileno-fenileno, (alquileo de C₁-C₄)-fenileno-fenileno-(alquileo de C₁-C₄), y fenileno-fluorenileno-fenileno. Por ejemplo, Z se puede seleccionar de -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂Fenil)-CH₂-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-(CH₂)₂-,



10

15

20

25

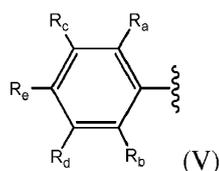
R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan preferiblemente, cada uno de forma independiente, de alquilo de C₁-C₄, alcoxicarbonilo de C₁-C₄, alcanilo, aroilo, nitrilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, arilo y heteroarilo, en los que el arilo y el heteroarilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₄ y haloalquilo de C₁-C₄. Se prefiere particularmente arilo, heteroarilo, arilo sustituido y heteroarilo sustituido, y más particularmente fenilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, toliilo y cumilo, debido a que inducen una disminución del potencial de activación de los compuestos de la invención. Además, se cree que el impedimento estérico proporcionado por la presencia de tales sustituyentes en los núcleos de viológeno de los compuestos de la invención evita interacciones π-π entre los núcleos de viológeno aromáticos, que es la causa del fenómeno de apilamiento en o cerca de la superficie del electrodo. Por ejemplo, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se pueden seleccionar independientemente de metilo, etoxicarbonilo, fenilo, p-metilfenilo y p-trifluorometilfenilo, preferiblemente de fenilo, p-metilfenilo y p-trifluorometilfenilo.

n, p, q y r son, cada uno independientemente, un número entero de 0 a 4, en el que, cuando n, p, q y r son dos o más, cada uno de los R³, cada uno de los R⁴, cada uno de los R⁵ o cada uno de los R⁶ pueden ser idénticos o diferentes. Preferiblemente, n y r son 0 cuando al menos uno de p y q es un número entero de 1 a 4, y por el contrario, p y q son 0 cuando al menos uno de n y r es un número entero de 1 a 4. En una realización preferida, n y r son 0, y p y q son 2. En tal realización, los dos sustituyentes R³, respectivamente los dos sustituyentes R⁴, son idénticos. Los dos sustituyentes R³, respectivamente los dos sustituyentes R⁴, están situados preferiblemente en

posición meta entre sí, y están todos en posición orto con respecto al núcleo central Z. Además, los sustituyentes R³ pueden ser similares o diferentes de los sustituyentes R⁴. En otra realización, n, p, q y r son 0.

5 El contraión X⁻ puede ser cualquier anión que mantenga la neutralidad eléctrica de los compuestos de viológeno de fórmula (I) o (II). X⁻ se selecciona preferiblemente de haluro, preferiblemente fluoruro y cloruro, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, nitrato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, toluenosulfonato, hexacloroantimoniato, bis(trifluorometanosulfonil)imida, perclorato, acetato, sulfato, y mezclas de los mismos.

10 En la fórmula (I), R¹ y R² se seleccionan independientemente de grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Los inventores han observado que la presencia de grupos fenilo da como resultado la estabilización de los compuestos de la invención, y, en consecuencia, una disminución del potencial de activación, que corresponde a un incremento del potencial de reducción, de los compuestos de viológeno. Los grupos fenilo opcionalmente sustituidos están representados por la fórmula (V):



en la que R_a, R_b, R_c, R_d y R_e se seleccionan, cada uno independientemente, de:

15 - H, halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, haloalcoxi, (haloalcoxi)alquilo, arilalquilo, cicloalquilo, (cicloalquil)alquilo y (heterocicloalquil)alquilo, alqueno, alquino, alilo, vinilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, -N(arilo)₂, -N(arilo)CO(arilo), -CO-arilo y -CO-arilo sustituido;

-OR¹⁹, -SR¹⁹, -S(O)R¹⁹, -S(O₂)R¹⁹, -S(O₂)NR¹⁹R²⁰, -NR¹⁹R²⁰, -NR¹⁹COR²⁰, -NR¹⁹CO(arilo), -NR¹⁹arilo, -CH₂OR¹⁹, -CH₂SR¹⁹, -CH₂R¹⁹, -CO-R¹⁹ y -CO₂R²⁰, en los que R¹⁹ y R²⁰ se seleccionan independientemente de H, alquilo, haloalquilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo y heterocicloalquilalquilo;

20 -S(O₂)NR²¹R²² y -NR²¹R²², en los que R²¹ y R²² forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, un heterocicloalquilo saturado de 5 a 7 miembros que puede comprender, además del átomo de nitrógeno, un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno, nitrógeno y azufre, y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o dos grupos, idénticos o diferentes, seleccionados de -R¹⁹, -OR¹⁹, y -NR¹⁹R²⁰, en los que R¹⁹ y R²⁰ son como se definen anteriormente;

25 -V-W-R²³, en el que:

o V se selecciona de oxígeno, -N(R¹⁹)-, azufre, -S(O)- y -S(O₂)-, en el que R¹⁹ es como se define anteriormente;

o W es alqueno, que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de halógeno y alcoxi; y

30 o R²³ se selecciona de -OR¹⁹, -NR¹⁹(alquilo) y -SR¹⁹, en los que R¹⁹ es como se define anteriormente;

OC(O)-R²⁴, en el que R²⁴ se selecciona de un grupo alquilo, haloalquilo, alqueno, -W-R²³, y arilo, que puede estar sustituido con 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, -R¹⁹, -OR¹⁹, -SR¹⁹, -NR¹⁹R²⁰, -NR²¹R²², -CO-R¹⁹, -CO₂R¹⁹, en los que R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ y W son como se definen anteriormente.

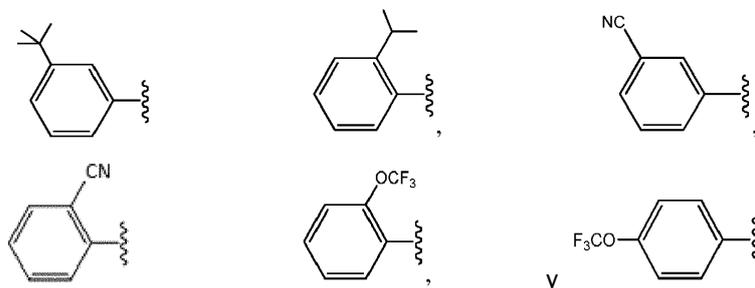
35 En particular, R_a, R_b, R_c, R_d y R_e se pueden seleccionar independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alquilo, preferiblemente alquilo de C₄-C₁₂, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquilo, acilo, aroilo, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, alilo, arilo, bencilo, y heteroarilo. En una realización particular, al menos uno de R_a, R_b, R_c, R_d y R_e no es H. Preferiblemente, al menos uno de R_a, R_b, R_c, R_d y R_e se selecciona de halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, haloalquilo, haloalcoxi, alcoxycarbonilo, alilo, arilo y heteroarilo. De hecho, los inventores han encontrado que tales sustituyentes extractores de electrones estabilizan el radical catiónico que da como resultado una disminución del potencial de activación. En una realización preferida, R_e es H, y al menos uno de R_a, R_b, R_c y R_d no es H, preferiblemente al menos uno de R_a y R_b no es H.

En una variante preferida, en particular en el caso en el que R₁ y R₂ se escogen para que sean diferentes, R_e es H y al menos uno de R_a, R_b, R_c y R_d no es H, y se pueden seleccionar independientemente de halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alquilo de C₁-C₁₂, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, alilo, arilo y heteroarilo.

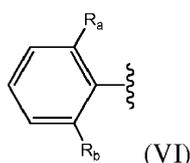
45 En otra variante, entonces R_e es H y al menos uno de R_a, R_b, R_c y R_d no es H, y se pueden seleccionar independientemente de halógeno, ciano, hidroxilo, alquilo de C₄-C₁₂, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, alilo, y heteroarilo.

Por ejemplo, al menos uno de R_a, R_b, R_c, R_d y R_e se puede seleccionar de metilo, *i*-propilo, *t*-butilo, ciano,

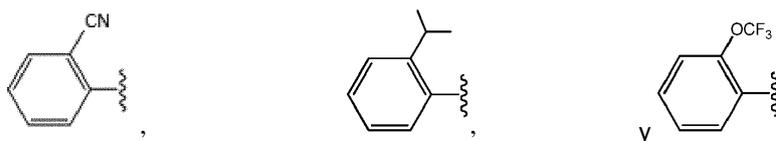
trifluorometoxi, preferiblemente trifluorometoxi. De este modo, R¹ y R² se pueden seleccionar independientemente de:



5 En una realización preferida, R¹ y R² se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI):



en la que R_a y R_b son como se definen anteriormente con la condición de que al menos uno de R_a y R_b no sea H. En particular, R¹ y R² se pueden seleccionar de:



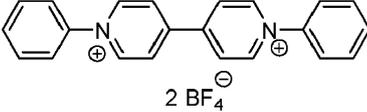
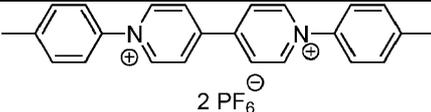
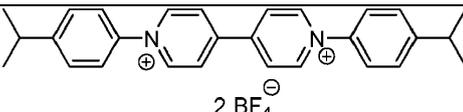
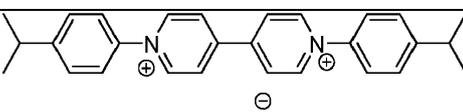
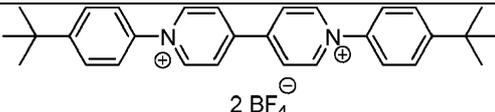
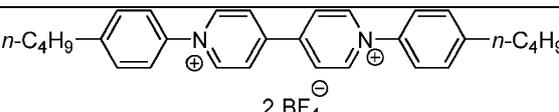
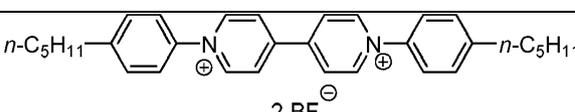
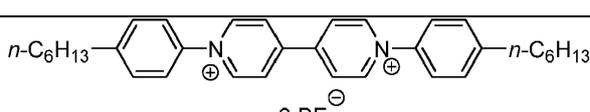
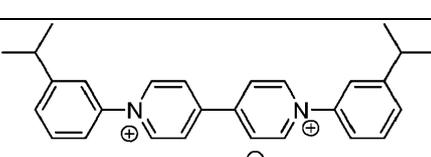
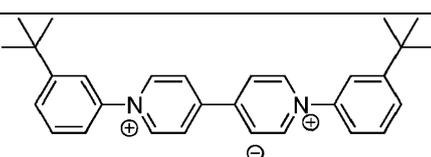
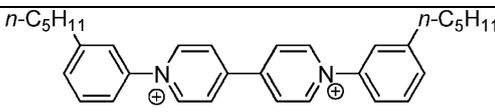
10 En la fórmula (II), A y B se seleccionan respectivamente de forma preferible de nitrógeno y -N⁺(R^{7a})-, y de nitrógeno y -N⁺(R^{7b})-, en los que R^{7a} y R^{7b} se seleccionan independientemente de alquilo de C₆-C₈, en particular *n*-hexilo, y fenilo o naftilo, en los que fenilo y naftilo pueden estar ambos sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, haloalquiltio de C₁-C₄, cicloalquilo de C₃-C₇, (cicloalquilo de C₃-C₇)alquilo de C₁-C₄.

20 En particular, A y B se pueden seleccionar independientemente de -N⁺(alquilo de C₆-C₈)-, preferiblemente -N⁺(C₆H₁₃)-, más preferiblemente -N⁺(*n*-C₆H₁₃)-. Los compuestos correspondientes tienen una buena estabilidad en disolventes convencionales usados en composiciones electrocromicas tales como carbonato de propileno, a la vez que mantienen una velocidad rápida de pérdida del color hasta el estado decolorado. De hecho, los compuestos de viológeno sustituidos con alquilo de C₁-C₅ son más difíciles de solubilizar en algunos disolventes usados en composiciones electrocromicas como algunos líquidos iónicos. Por el contrario, los compuestos de viológeno de dos núcleos sustituidos con alquilos superiores tienen una buena solubilidad. Sin embargo, cuando compuestos de viológeno de dos núcleos se sustituyen con alquilos de cadena larga que tienen más de 8 átomos de carbono, la velocidad de pérdida del color tiende a disminuir, lo que evita una reversibilidad rápida hacia el estado decolorado.

25 También, los inventores han observado que la presencia de sustituyentes arílicos, en particular sustituyentes fenílicos, en los núcleos de viológeno de compuestos de la presente invención da como resultado la estabilización de los compuestos de la invención, y, en consecuencia, una disminución del potencial de activación, que corresponde a un incremento en el potencial de reducción de los compuestos de viológeno. Por lo tanto, en una realización preferida, A y B se pueden seleccionar respectivamente de nitrógeno y -N⁺(R^{7a})-, y de nitrógeno y -N⁺(R^{7b})-, en los que R^{7a} y R^{7b} se seleccionan independientemente de grupos fenilo opcionalmente sustituidos representados por la fórmula (V) como se define anteriormente, preferiblemente representados por la fórmula (VI) como se define anteriormente.

30 En una realización particularmente preferida, los derivados de viológeno de fórmula (I) y (II) se seleccionan del grupo que consiste en:

35

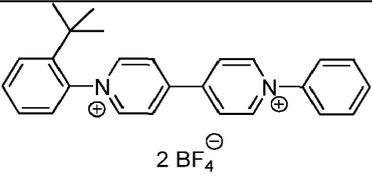
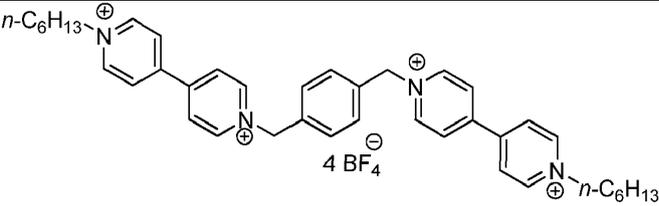
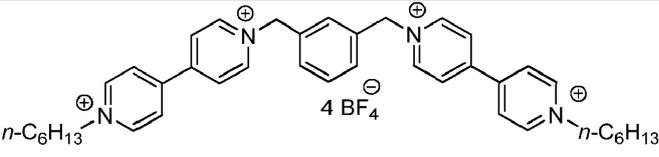
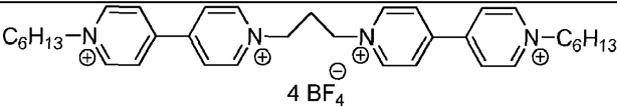
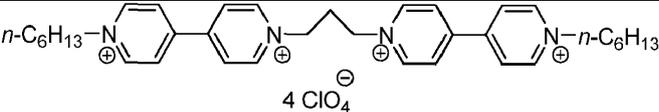
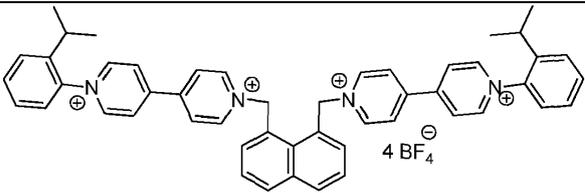
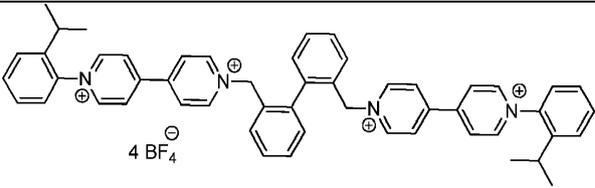
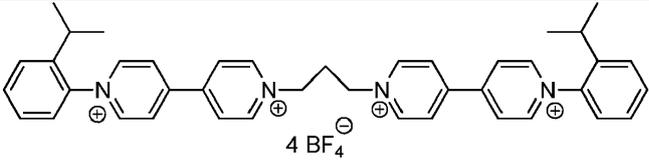
Compuesto	Fórmula
I-1	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-2	 <p style="text-align: center;">2 PF_6^-</p>
I-3	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-4	 <p style="text-align: center;">$2 \text{ N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$</p>
I-5	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-6	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-7	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-8	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-9	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-10	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-11	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>

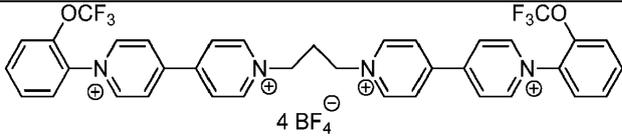
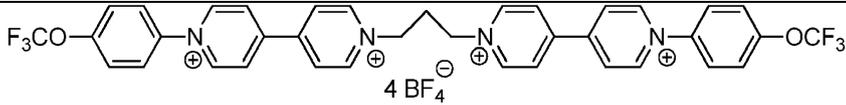
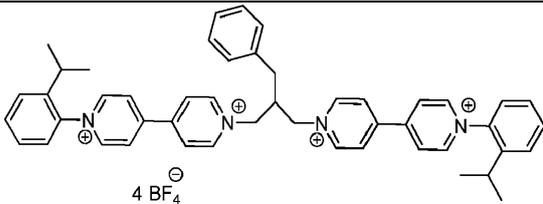
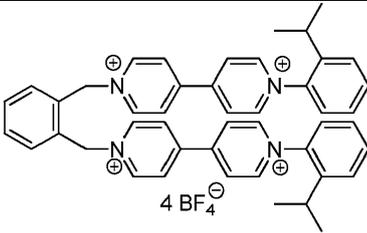
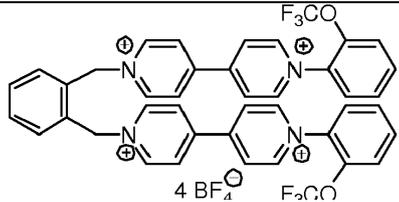
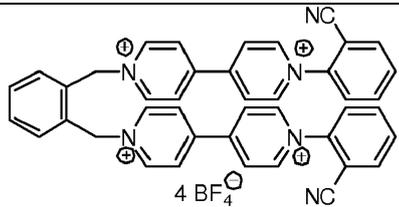
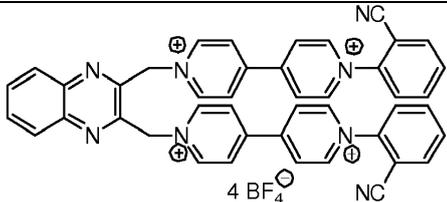
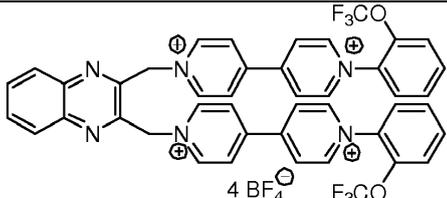
I-12	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-13	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-14	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-15	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-16	<p>2 PF₆[⊖]</p>
I-17	<p>2 ClO₄[⊖]</p>
I-18	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-19	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-20	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-21	<p>2 BF₄[⊖]</p>

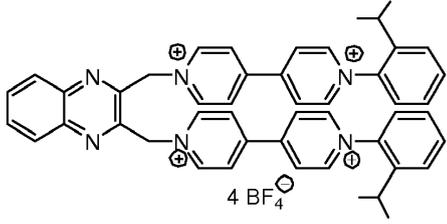
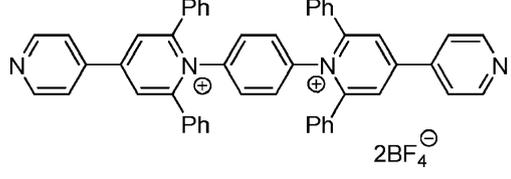
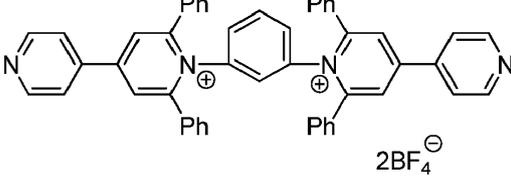
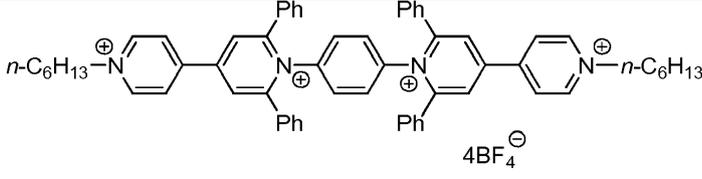
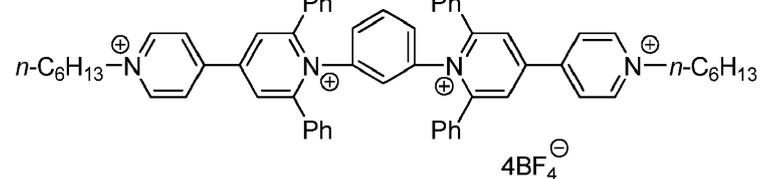
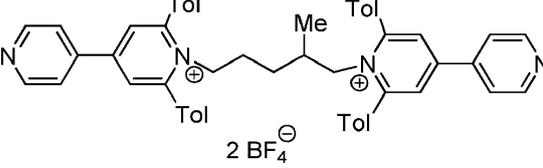
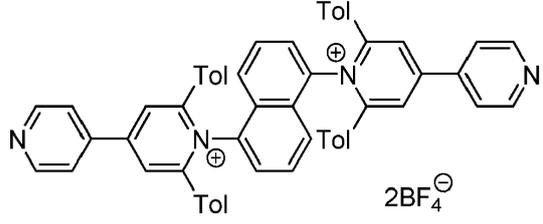
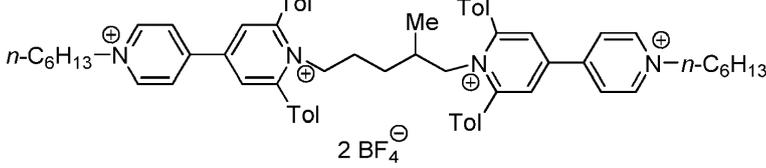
I-22	
I-23	
I-24	
I-25	
I-26	
I-27	
I-28	
I-29	
I-30	
I-31	

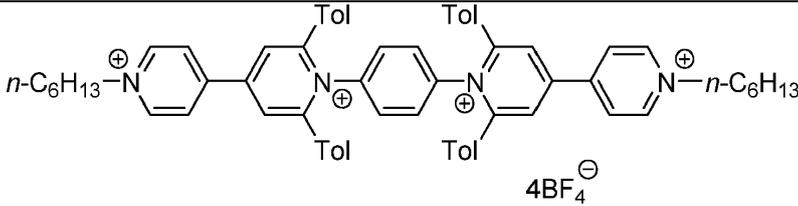
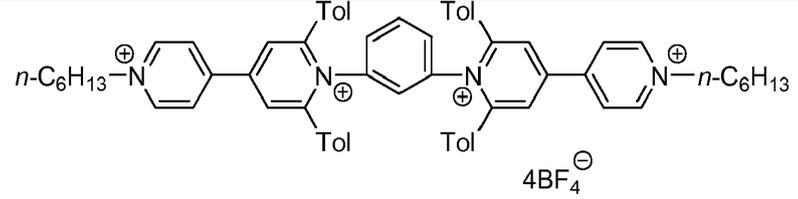
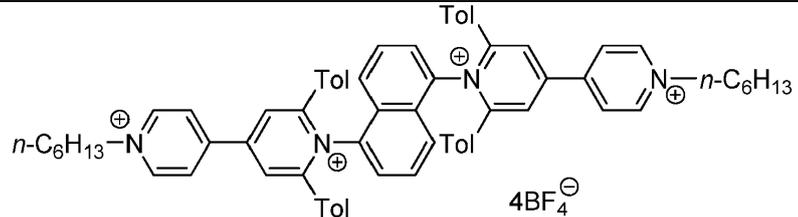
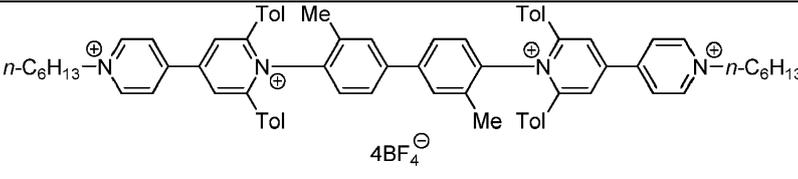
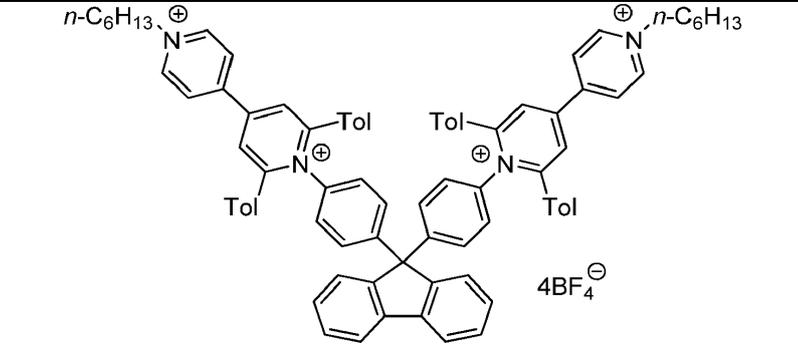
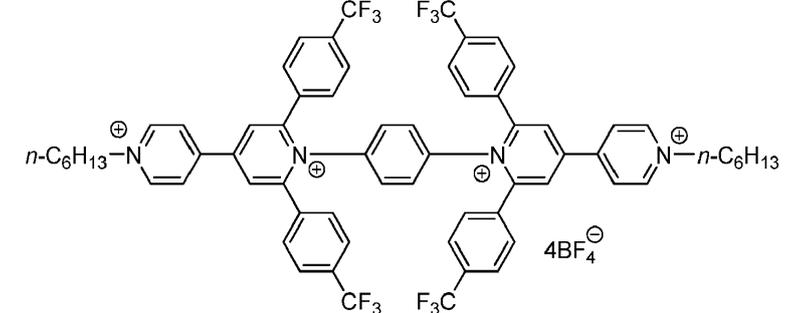
I-32	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-33	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-34	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-35	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-36	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-37	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-38	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-39	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-40	<p>2 BF₄[⊖]</p>

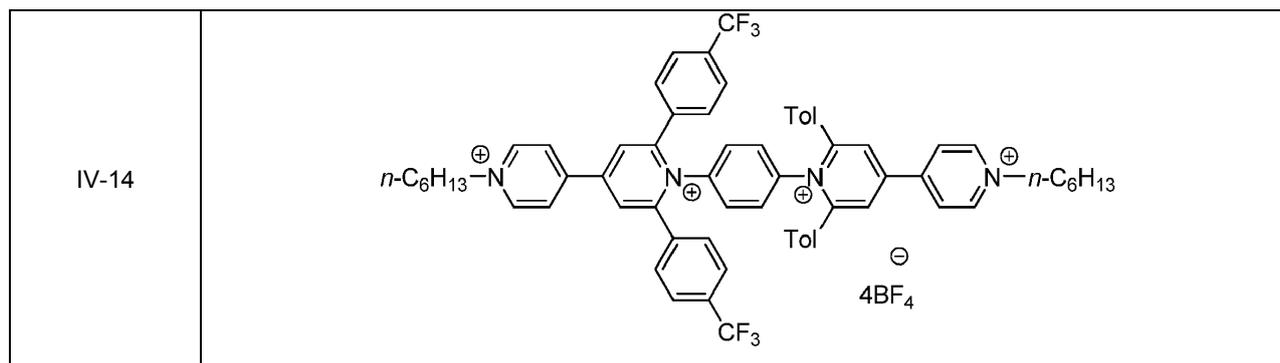
I-41	<p>Chemical structure I-41: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-cyanophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-42	<p>Chemical structure I-42: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-cyanophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-43	<p>Chemical structure I-43: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-cyanophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-44	<p>Chemical structure I-44: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-(trifluoromethoxy)phenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-45	<p>Chemical structure I-45: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-chlorophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-46	<p>Chemical structure I-46: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 2,6-dichlorophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-47	<p>Chemical structure I-47: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2,4,6-trimethylphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 2,4-dinitrophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-48	<p>Chemical structure I-48: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 4-methoxyphenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-cyanophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>
I-49	<p>Chemical structure I-49: A bis-imidazolium salt. The left imidazolium ring is substituted with a 2-cyanophenyl group. The right imidazolium ring is substituted with a 4-cyanophenyl group. Two BF_4^- counterions are shown below the cation.</p>

I-50	 <p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
III-1	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-2	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-3	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-4	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-5	 <p style="text-align: center;">4 ClO₄[⊖]</p>
III-6	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-7	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-8	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-9	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>

III-10	
III-11	
III-12	
III-13	
III-14	
III-15	
III-16	
III-17	

III-18	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
IV-1	 <p style="text-align: center;">2BF₄[⊖]</p>
IV-2	 <p style="text-align: center;">2BF₄[⊖]</p>
IV-3	 <p style="text-align: center;">4BF₄[⊖]</p>
IV-4	 <p style="text-align: center;">4BF₄[⊖]</p>
IV-5	 <p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
IV-6	 <p style="text-align: center;">2BF₄[⊖]</p>
IV-7	 <p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>

IV-8	 <p>Chemical structure IV-8: A dicationic porphyrin derivative. The central macrocycle is substituted with two $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^{\oplus}$ groups and four Tol groups. The counterion is 4BF_4^{\ominus}.</p>
IV-9	 <p>Chemical structure IV-9: A dicationic porphyrin derivative. The central macrocycle is substituted with two $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^{\oplus}$ groups, four Tol groups, and a central phenyl ring. The counterion is 4BF_4^{\ominus}.</p>
IV-10	 <p>Chemical structure IV-10: A dicationic porphyrin derivative. The central macrocycle is substituted with two $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^{\oplus}$ groups, four Tol groups, and a central naphthalene ring. The counterion is 4BF_4^{\ominus}.</p>
IV-11	 <p>Chemical structure IV-11: A dicationic porphyrin derivative. The central macrocycle is substituted with two $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^{\oplus}$ groups, four Tol groups, and two Me groups. The counterion is 4BF_4^{\ominus}.</p>
IV-12	 <p>Chemical structure IV-12: A dicationic porphyrin derivative. The central macrocycle is substituted with two $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^{\oplus}$ groups, four Tol groups, and a central fluorene ring. The counterion is 4BF_4^{\ominus}.</p>
IV-13	 <p>Chemical structure IV-13: A dicationic porphyrin derivative. The central macrocycle is substituted with two $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^{\oplus}$ groups, four Tol groups, and four CF_3 groups. The counterion is 4BF_4^{\ominus}.</p>

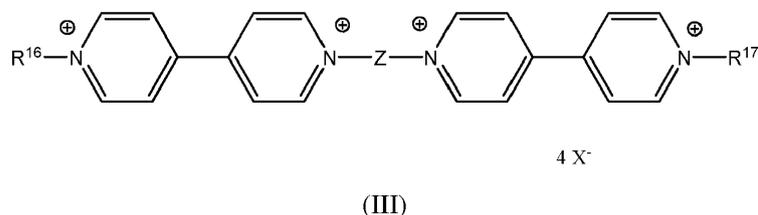


Me representa metilo; Ph representa fenilo; Tol representa 4-metilfenilo

Según la presente invención, al menos uno de los derivados de viológeno presentes en la composición se selecciona de compuestos de fórmula (I). Los compuestos de fórmula (I) tienen generalmente un color verde o verde azulado en su estado coloreado o estado que absorbe la luz visible. Sin embargo, el Solicitante encontró que los compuestos de fórmula (I), en los que R¹ y R² se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI) como se define anteriormente, pueden proporcionar un amplio intervalo de colores en la longitud de onda visible baja – es decir, estado coloreado azul o verde -, a la vez que presentan buena estabilidad y valores próximos de potencial oxido-reducción a otros compuestos de fórmula (I) y (II). De hecho, el Solicitante encontró que la presencia de un sustituyente en la posición orto del grupo fenilo da como resultado un efecto hipsocrómico en comparación con la posición meta, que ella misma proporciona un efecto hipsocrómico en comparación con la posición para. De hecho, la longitud de onda máxima λ_{max} en el espectro de absorción para un compuesto similar es mayor cuando el sustituyente está en la posición para del grupo fenilo que en la posición meta, y con mayor razón, que en la posición orto.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) son los compuestos I-1 a I-50 definidos anteriormente.

15 Según una realización de la presente invención, al menos uno de los derivados de viológeno presentes en la composición se selecciona de compuestos de fórmula (III):

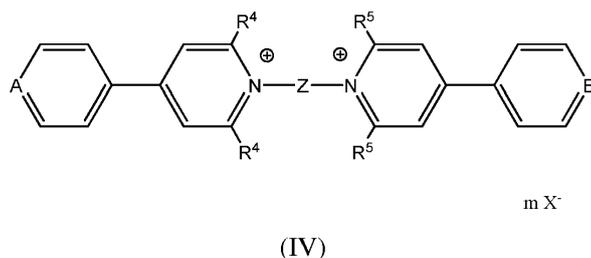


en la que Z y X⁻ son como se definen en la fórmula (II), y R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan de grupos fenilo sustituidos.

20 R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI) como se define anteriormente. Tales compuestos pueden proporcionar colores en la longitud de onda visible baja, a la vez que presentan buena estabilidad y valores de potencial de oxido-reducción próximos a otros compuestos de fórmula (I) y (II).

Los compuestos preferidos de fórmula (III) son compuestos III-7 a III-18 definidos anteriormente.

25 Según otra realización de la presente invención, al menos uno de los derivados de viológeno presentes en la composición se selecciona de compuestos de fórmula (IV):



en la que R⁴, R⁵, Z, A, B, m y X⁻ son como se definen en la fórmula (II) y al menos uno de R⁴ y R⁵ no es H.

Z se selecciona preferiblemente de alquileo y arileno; más preferiblemente, Z se selecciona de fenileno y naftileno.

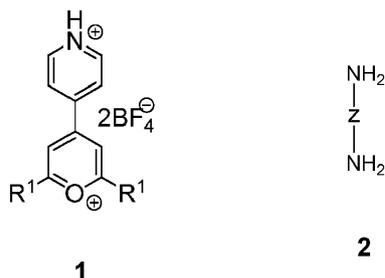
A y B se seleccionan independientemente de forma preferible de nitrógeno y -N⁺(alquilo)-. En particular, los compuestos de fórmula (IV) en los que A y B son nitrógeno pueden proporcionar colores en la longitud de onda visible elevada – es decir, amarillo y rojo –, mientras que presentan buena estabilidad y potencial de oxido-reducción próximo a otros compuestos de fórmula (I) y (II).

- 5 Preferiblemente, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de arilo opcionalmente sustituido; más preferiblemente, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de fenilo opcionalmente sustituido.

Los compuestos preferidos de fórmula (IV) son compuestos IV-1 a IV-14 definidos anteriormente.

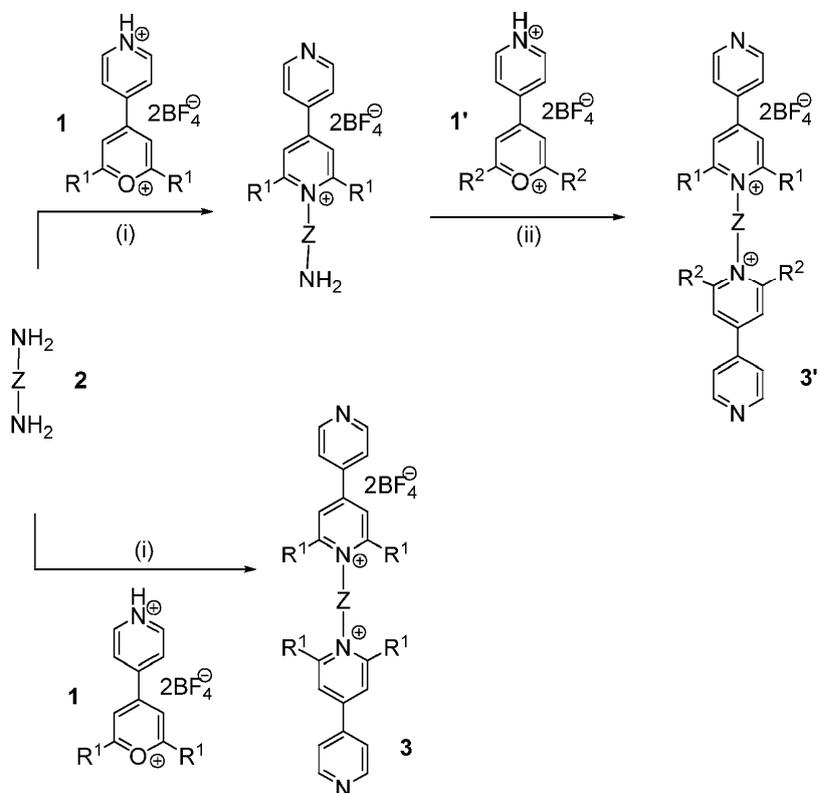
Los compuestos de fórmulas (I), (II), (III) y (IV) se pueden obtener a través de diversos métodos bien conocidos en la técnica. Los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 13184771.7 y EP 13184780.8.

- 10 En particular, los compuestos de fórmula IV se pueden preparar mediante un método que comprende la etapa de hacer reaccionar un bis(tetrafluoroborato) de 2,6-disustituido-4-[(1H)-piridinio-4-il]pirilio (1) con una diamina (2):



en las que Z y R¹ son como se definen anteriormente.

- 15 El uso de un único bis(tetrafluoroborato) de 2,6-disustituido-4-[(1H)-piridinio-4-il]pirilio (1) da como resultado derivados (3) de viológeno de dos núcleos simétricamente sustituidos de fórmula (I-3), en la que A y B son nitrógeno, y R¹ y R² son idénticos. Mediante un control de la cantidad de la diamina (2) y una reacción subsiguiente con un segundo bis(tetrafluoroborato) de 2,6-disustituido-4-[(1H)-piridinio-4-il]pirilio (1'), se pueden obtener derivados (3') de viológeno de dos núcleos asimétricamente sustituidos de fórmula (IV), en la que A y B son nitrógeno, y R¹ y R² son diferentes, como se muestra en el esquema A.



20

Esquema A

Las etapas (i) y (ii) descritas en el esquema A se pueden lograr con calor, por ejemplo de 70 a 90°C, en un alcohol y en presencia de una base.

5 Los compuestos de fórmula (IV), en la que A y/o B son respectivamente $-N^+(R^{7a})-$ y $-N^+(R^{7b})-$ como se definen anteriormente, se pueden obtener a partir de los compuestos correspondientes (3) o (3') usando una etapa de reacción adecuada bien conocida en la técnica. Por ejemplo, los compuestos de fórmula (IV) en la que A y/o B son $-N^+(\text{alquilo})-$ se pueden obtener a través de una N-alquilación del compuesto correspondiente (3) o (3') con un haloalcano adecuado.

10 El bis(tetrafluoroborato) de 2,6-disustituido-4-[(1H)-piridinio-4-il]pirilio (1), se puede preparar según diversos métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, las 4-(4-piridil)-1,5-disustituidas-1,5-dicetonas se pueden obtener mediante la condensación de piridin-4-carboxaldehído y acetofenonas sustituidas (véase, por ejemplo, Aryl-substituted Derivatives of 4,4'-Bipyridylum Salts: their Spectroscopic Properties and Stereochemistry, J. E. Downes, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1491 y Pyrylogens: Synthesis, Structural, Electrochemical, and Photophysical Characterization of a New Class of Electron Transfer Sensitizers, E. L. Clennan, C. Liao, E. Ayokosok, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 7552). La ciclación de las 4-(4-piridil)-1,5-disustituidas-1,5-dicetonas se puede lograr fácilmente, por ejemplo, calentando en ácido acético glacial que contiene *trans*-chalcona y eterato de trifluoruro de boro para dar los bis(tetrafluoroboratos) de 2,5-disustituido-4-[(1H)-piridinio-4-il]pirilio (1).

15 En una realización, la composición de la invención comprende al menos un derivado de viológeno de fórmula (I) y al menos un derivado de viológeno de fórmula (III), en la que R^{16} y R^{17} son grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI), como se define anteriormente.

20 En esta realización preferida, se obtiene en el estado decolorado, es decir, el estado no activado, una absorción de luz visible particularmente baja, que es muy útil para la fabricación de un artículo óptico, más particularmente de una lente oftálmica, que habitualmente se busca que no esté coloreada en el estado decolorado.

Según la presente invención, una lente se considera como "poco absorbente de la luz visible" si su T_v es mayor que 70%, preferiblemente mayor que 80%.

25 En otra realización, la composición de la invención comprende al menos un derivado de viológeno de fórmula (I), y al menos un derivado de viológeno de fórmula (IV), preferiblemente al menos un derivado de viológeno de fórmula (IV) en la que A y B son nitrógeno, como se define anteriormente.

30 En una realización preferida, la composición de la invención comprende al menos un derivado de viológeno de fórmula (III), en la que R^{16} y R^{17} se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI), y al menos un derivado de viológeno de fórmula (IV), preferiblemente al menos un derivado de viológeno de fórmula (IV) en la que A y B son nitrógeno, como se define anteriormente.

35 Se pueden añadir a la composición de la invención uno o más compuestos electrocromicos oxidantes adicionales, para adaptar adicionalmente el color o la intensidad del estado coloreado de la composición. Dicho compuesto adicional puede ser otros compuestos de fórmula (I) o (II), o un compuesto diferente. Por ejemplo, el compuesto electrocromico oxidante adicional se puede seleccionar de otros derivados de viológeno tales como alquilviológenos, arilviológenos, arilalquilviológenos, alquilarilviológenos, o antraquinona y derivados.

40 En una realización particular, la composición de la invención comprende al menos tres derivados de viológeno de fórmula (I) o (II). Por ejemplo, la composición de la invención puede comprender al menos un derivado de viológeno de fórmula (I), al menos un derivado de viológeno de fórmula (III), en la que R^{16} y R^{17} se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI), y al menos un compuesto de fórmula (IV), preferiblemente al menos un derivado de viológeno de fórmula (IV) en la que A y B son nitrógeno, como se define anteriormente.

45 Todos los potenciales de oxido-reducción de los compuestos electrocromicos oxidantes presentes en la composición electrocromica deberían tener potenciales de oxido-reducción similares. Preferiblemente, los potenciales de oxido-reducción de los compuestos electrocromicos oxidantes difieren entre sí en menos de 0,2 V, más preferiblemente en menos de 0,15 V, todavía más preferiblemente en menos de 0,1 V, incluso más preferiblemente en menos de 0,05 V. Puesto que los potenciales de oxido-reducción de los compuestos electrocromicos oxidantes comprendidos en la composición están muy próximos, dichos compuestos pueden cambiar el color simultáneamente cuando se aplica un potencial a la composición, y se evitará el "efecto camaleón" que se produce cuando los compuestos electrocromicos cambian de color todos uno a uno.

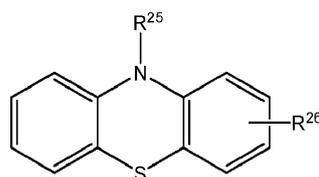
50 El compuesto reductor de la composición de la presente invención no está particularmente limitado. El compuesto reductor no es necesariamente un compuesto electrocromico; sin embargo, se debería elegir entre compuestos que tienen al menos las siguientes propiedades: baja absorción de luz visible en el estado decolorado si el compuesto reductor es también un compuesto electrocromico, buena estabilidad, en particular a oxígeno, buen comportamiento de envejecimiento, y buena solubilidad en disolventes electrocromicos convencionales. Tanto si el compuesto reductor usado en la composición electrocromica de la invención tiene o no propiedades electrocromicas, el amplio intervalo de colores disponibles entre los compuestos de fórmula (I) y (II) permite obtener el color deseado para la

composición electrocrómica cuando se activa, posiblemente teniendo en cuenta el color del compuesto reductor en su estado coloreado, si lo tiene.

El compuesto reductor se puede seleccionar de:

- ferroceno y sus derivados, tales como etilferroceno, t-butilferroceno,
- 5 - fenoxazina y sus derivados, tal como N-bencilfenoxazina,
- fenazina y sus derivados, tales como 5,10-dihidrofenzina, N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina,
- fenotiazina y sus derivados, tales como 10-metilfenotiazina e isopropilfenotiazina,
- tioantreno, y
- tetratiafulvaleno.

10 En consecuencia, el compuesto reductor se puede seleccionar de derivados de fenotiazina de fórmula (VII):



(VII)

15 en la que R^{25} se selecciona independientemente de H, alquilo, preferiblemente alquilo de C_1-C_6 , heteroalquilo de C_1-C_6 , arilo de C_6-C_{14} y arilo sustituido, preferiblemente fenilo y fenilo sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo de C_1-C_4 , heteroalquilo de C_1-C_4 y haloalquilo de C_1-C_4 , y bencilo y bencilo sustituido, preferiblemente fenilbencilo, y R^{26} se selecciona del grupo que consiste en H, haloalquilo de C_1-C_4 , preferiblemente trifluorometilo, alcoxi de C_1-C_4 , preferiblemente metoxi, y arilo opcionalmente sustituido, preferiblemente fenilo opcionalmente sustituido.

20 La composición de la invención puede comprender un medio hospedante fluido, mesomorfo o gel, en el que están disueltos preferiblemente los compuestos electrocrómicos. El medio hospedante fluido o mesomorfo se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en disolventes orgánicos, cristales líquidos, polímeros, o polímeros de cristales líquidos, y mezclas de los mismos.

25 Los disolventes adecuados son disolventes inertes a redox que no pueden reaccionar con los compuestos electrocrómicos de la composición. Los ejemplos de disolventes adecuados son carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo, glutaronitrilo, metilglutaronitrilo, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, sulfolano, 3-metilsulfolano, benceno, tolueno, metil etil cetona, acetona, etanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, éter 2-metoxietílico, xileno, ciclohexano, 3-metilciclohexanona, acetato de etilo, fenilacetato de etilo, tetrahidrofurano, metanol, propionato de metilo, etilenglicol carbonato de etileno, líquidos iónicos, y mezclas de los mismos. Se da preferencia a carbonato, y particularmente carbonato de propileno.

30 El medio de cristal líquido que se puede usar en la presente invención incluye, sin estar limitado a, materiales tales como medios nemáticos o medios nemáticos quirales.

35 La concentración de los compuestos oxidantes en la composición depende de la absorción deseada de la composición electrocrómica en el estado coloreado (es decir, estado activado). La concentración de los compuestos oxidantes es típicamente de 0,001 a 0,5 M, preferiblemente de 0,01 a 0,3 M, más preferiblemente de 0,05 a 0,25 M. La relación entre cada uno de los compuestos oxidantes se puede determinar fácilmente por la persona experta según el color de la composición electrocrómica a obtener.

La concentración del compuesto reductor en la composición puede ser de 0,001 a 0,5 M, preferiblemente de 0,01 a 0,3 M, más preferiblemente de 0,05 a 0,25 M.

40 La composición de la invención puede comprender además un electrolito inerte que porta la corriente. El electrolito inerte que porta la corriente debería ser compatible con los otros componentes de la composición. En particular, el electrolito inerte que porta la corriente no debería de reaccionar con los compuestos electrocrómicos. Los ejemplos de electrolito inerte que porta la corriente incluyen sales de metales alcalinos, sales de litio, de sodio o de tetraalquilamonio, cloruro de aluminio y boruro, persulfatos y bis(flurosulfonil)imiduro de aluminio. El electrolito inerte que porta la corriente se selecciona preferiblemente de iones de sodio, litio y tetraalquilamonio en combinación con un anión inerte seleccionado preferiblemente de cloruro, tetrafluoroborato y perclorato. Otros ejemplos de aniones inertes son tetrafenilborato, ciano-trifenilborato, tetrametoxiborato, tetrapropoxiborato, tetrafenoxiborato, perclorato, cloruro, nitrato, sulfato, fosfato, metanosulfonato, etanosulfonato, tetradecanosulfonato,

pentadecanosulfonato, trifluorometanosulfonato, perfluorobutanosulfonato, perfluorooctanosulfonato, bencenosulfonato, clorobencenosulfonato, toluenosulfonato, butilbencenosulfonato, terc-butilbencenosulfonato, dodecilbencenosulfonato, trifluorometilbencenosulfonato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluorosilicato.

5 El electrolito inerte que porta la corriente más preferido es tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamonio (TBA BF₄). cuando está presente en la composición electrocrómica, la concentración del electrolito inerte que porta la corriente es típicamente de 0,005 a 2 M, preferiblemente de 0,01 a 1 M, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 M.

10 La composición electrocrómica de la invención puede comprender otros aditivos, tales como agentes espesantes o gelantes. El agente espesante o gelante debería ser inerte a los otros componentes de la composición, debería ser electroquímicamente estable, y no debería disminuir significativamente la conductividad de la composición electrocrómica. Los ejemplos de agentes espesantes o gelantes incluyen polímeros acrílicos tales como polimetacrilato de metilo (PMMA) u otros poliácridatos, poliacetato de vinilo, poliuretanos, poliestireno, poliácetonitrilo, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, propionato de celulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, gomas o hidrocoloides tales como gelano, carrageenano, pululano, polióxido de etileno, polióxido de propileno, poliácetato de vinilo, poli(N-vinilpirrolidona), y polifluoruro de vinilideno. La concentración del agente espesante o gelante dependerá de la naturaleza del agente espesante y de la viscosidad deseada para la composición electrocrómica. Típicamente, el contenido del agente espesante o gelante puede ser de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 3 a 20% en peso, más preferiblemente de 5 a 15% en peso de la composición electrocrómica.

20 Otros aditivos adecuados para el medio electrocrómico para la protección ocasionalmente deseada frente a la luz UV (<350 nm) son los absorbentes de UV. Los ejemplos son 2,4-dihidroxibenzofenona (UVINUL® 3000, BASF), 2-hidroxi-4-*n*-octiloxibenzofenona (SANDUVOR® 3035, Clariant), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol (Tinuvin® 571, Ciba), 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (Cyasorb 24™, American Cyanamid Company), 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo (UVINUL® 3035, BASF 2-ciano-3,3-difenil-acrilato de 2-etilhexilo (UVINUL® 3039, BASF), *p*-metoxicinamato de 2-etilhexilo (UVINUL® 3088, BASF), 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (CHIMASSORB® 90, Ciba), 4-metoxibencilidenmalonato de dimetilo (SANDUVOR® PR-25, Clariant).

25 Preferiblemente, todos los componentes de la composición, distintos de los compuestos electrocrómicos son esencialmente transparentes a la luz visible, de manera que, cuando los compuestos electrocrómicos están en su estado decolorado, la composición parece ser esencialmente transparente a la luz visible.

30 La presente invención se refiere también a un dispositivo electrocrómico, en particular un artículo óptico, que comprende la composición de la invención. En una realización preferida, el dispositivo electrocrómico de la invención comprende una composición electrocrómica que tiene un color neutro en el estado coloreado.

35 El dispositivo electrocrómico se puede seleccionar de un artículo óptico tal como una lente óptica o un filtro óptico, una ventana, un visor, un espejo y una pantalla de presentación, en particular una pantalla de presentación segmentada o matricial. Preferiblemente, el dispositivo electrocrómico de la invención es una lente óptica, más preferiblemente una lente oftálmica. Los ejemplos no limitantes de lentes oftálmicas incluyen lentes correctoras y no correctoras, incluyendo lentes de monovisión o de multivisión, que pueden ser segmentadas o no segmentadas, así como otros elementos usados para corregir, proteger, o potenciar la visión, incluyendo, sin limitación, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, y lentes protectoras o visores. Los ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de pantallas de presentación incluyen pantallas y monitores. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen ventanas de coches, de barcos y de aviones, filtros, contraventanas, e interruptores ópticos.

40 El dispositivo puede contener capas funcionales tales como capas polarizantes, capa fotocromática, revestimientos antirreflectantes, revestimientos que absorben la luz visible y la radiación UV, revestimientos resistentes a impacto, revestimiento resistente a la abrasión, revestimiento antimaculador, revestimiento contra la niebla, revestimiento contra el polvo, todos los cuales son familiares para la persona experta. El dispositivo electrocrómico de la invención puede comprender un mecanismo para mantener la composición en un entorno mecánicamente estable. Por ejemplo, el dispositivo electrocrómico de la invención comprende una célula electrocrómica que incluye dos sustratos enfrentados entre sí. Los sustratos son preferiblemente sustratos ópticos tales como vidrio mineral u orgánico, conocido normalmente y usado en el campo óptico. Por ejemplo, puede ser vidrio mineral sodocálcico o de borosilicato. Puede ser una resina termoplástica, tal como un carbonato termoplástico, o una resina termoendurecida o fotocurada, tal como poliuretano o politiuretano. En el caso en el que se use el dispositivo electrocrómico como una lente oftálmica, los sustratos usados para fabricar la célula pueden tener una forma esférica o una forma a esférica. Los lados internos de los sustratos pueden estar revestidos con electrodos conductores transparentes ("TCO"). Los electrodos conductores pueden estar formados de un material conductor transparente, tal como, por ejemplo, óxido de estaño e indio ("ITO"), óxido de estaño dopado con flúor ("FTO"). La resistencia de la lámina de estos TCO debe estar por debajo de 100 ohmios/cuadrado, preferiblemente por debajo de 40 ohmios/cuadrado, e incluso preferiblemente por debajo de 10 ohmios/cuadrado. Los sustratos se pueden mantener a una distancia fija entre sí, por ejemplo con un espaciador de 10 μm a 200 μm, preferiblemente de 20 a 150 μm, y más preferiblemente de 75 μm, a fin de formar un espacio vacío en el que se introduce la composición electrocrómica.

60 Otro dispositivo de la presente invención comprende un componente óptico provisto de al menos una disposición celular transparente yuxtapuesta en una dirección paralela a su superficie, como se describe en el documento WO

2006/013250, estando cada célula fuertemente cerrada y conteniendo dicho medio hospedante fluido, mesomorfo o gel y dicho al menos un compuesto de la presente invención. Otros dispositivos según la invención pueden ser un dispositivo como se describe en los documentos FR 2937154 o FR2950710, que comprende al menos un compuesto de la invención.

5 EJEMPLOS

Esta invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes, que se dan para fines ilustrativos solamente, y no deben restringir el alcance de las reivindicaciones anejas.

Evaluación del potencial de oxido-reducción y del color de los compuestos usados para la preparación de la composición electrocrómica:

10 Los potenciales de oxido-reducción de los compuestos se midieron mediante un método de voltametría cíclica con 3 electrodos.

Los 3 electrodos usados fueron:

- 1 electrodo de trabajo de platino
- 1 electrodo auxiliar o contraelectrodo de platino
- 15 - 1 electrodo de referencia de platino, que está sumergido en una disolución que consiste en 0,01 M de AgNO₃ + 0,1 M de TBAP (perclorato de tetrabutilamonio) en acetonitrilo.

Los valores de los potenciales indicados fueron el primer potencial de reducción para los compuestos, con respecto al electrodo de referencia estándar de hidrógeno (SHE).

La disolución analizada comprendió 0,01 M del compuesto a analizar y 1 M de sal de TBAP.

20 La velocidad de barrido del potencial se fijó a 100 mV/s.

El color de los compuestos analizados se evaluó con una disolución que comprende 0,01 M del compuesto a analizar, 0,02 M de fenotiazina (Phtz) o 10-metilfenotiazina (Mephtz), y 1 M de sal de TBAP, en carbonato de propileno como disolvente. Esta disolución se introdujo en un tanque de cuarzo en el que se colocó al menos un electrodo de vidrio revestido con óxido de estaño e indio (ITO) a fin de colorear en este electrodo el compuesto analizado.

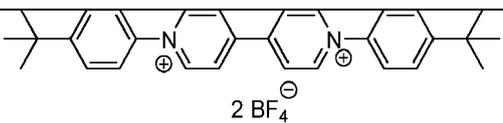
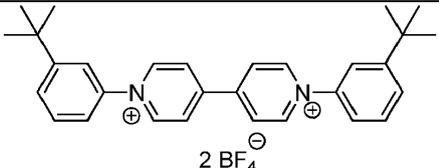
25 El agente reductor (fenotiazina para todos los compuestos, excepto los compuestos III-3, III-10 y III-11, que usan 10-metilfenotiazina) se coloreó en otro electrodo de vidrio revestido con óxido de estaño e indio (ITO).

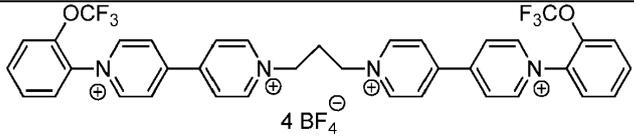
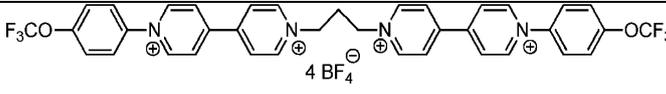
El potencial aplicado entre ambos electrodos, para activar los compuestos, fue igual a la suma, en valor absoluto, de E¹_{red} del compuesto + E¹_{ox} de fenotiazina (que es E¹_{ox} = 0,36 V) o metilfenotiazina (que es E¹_{ox} = 0,45 V).

30 Los resultados para cada uno de los compuestos sintetizados se indican en la Tabla 1 más abajo. E¹_{red} corresponde al primer potencial de reducción.

Los colores indicados en la Tabla 1 a 6 es el color visual percibido por ojos emetrópicos en condiciones de luz diurna.

Tabla 1

Compuesto	Molécula	E ¹ _{red} (V)	Color
I-5		-0,69	verde
I-10		-0,7	verde

III-10		-0,64	morado
III-11		-0,58	morado

1 – Preparación de las composiciones electrocromáticas:

Ejemplo 1

- 5 Combinación de I-10 bistetrafluoroborato de (1,1'-bis(3-(terc-butil)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio) + III-10 (tetraquis(tetrafluoroborato) de 1',1''-(propano-1,3-diil)bis{1-(2-(trifluorometoxi)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio}) + MePhztz:

Los compuestos I-10, III-10 y metilfenotiazina se disolvieron en una disolución que comprende carbonato de propileno, el PMMA y el tetrafluoroborato de tetrabutilamonio. Al final de esta etapa de preparación, se obtuvo una disolución transparente y que no absorbe la luz visible o que la absorbe débilmente.

- 10 La Tabla 2 indica la cantidad de cada compuesto de la composición electrocromática del Ejemplo 1, el potencial de oxido-reducción del compuesto reductor y compuestos oxidantes, así como su estado coloreado cuando son activados individualmente.

E_{1red} corresponde al primer potencial de reducción, y E_{1ox} al primer potencial de oxidación. Los potenciales de oxido-reducción de I-10 y III-10 difieren entre sí en alrededor de 0,06 voltios.

15

Tabla 2

Compuesto	Disolvente Carbonato de propileno (PC)	Agente espesante PMMA (Mw=97.000 g/mol)	I-10	III-10	MePhztz	Electrolito TBA BF ₄ ⁻
Concentración molar			0,08M	0,014M	0,13M	0,13M
Porcentaje en peso	82,1%	7,8%	3,5%	1,1%	2,2%	3,3%
Potencial (Voltios)			$E_{1red\ max}$ -0,70	$E_{1red\ max}$ 0,64	$E_{1ox\ max}$ 0,44	
Color en el estado activado			verde	morado	rojo	

El estado no activado de la composición del Ejemplo 1 no estaba coloreado. Tras la activación a un potencial de entre 0,9 y 1,1 V, el estado activado obtenido se puso marrón. El cambio de estado fue totalmente reversible.

Ejemplo 2

- 20 Combinación de I-5 bistetrafluoroborato de (1,1'-bis(4-(terc-butil)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio) + III-10 (tetraquis(tetrafluoroborato) de 1',1''-(propano-1,3-diil)bis{1-(2-(trifluorometoxi)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio}) + MePhztz:

Misma preparación como en el ejemplo 1, excepto que el compuesto I-10 se sustituyó por I-5.

- 25 La Tabla 3 indica la cantidad de cada compuesto de la composición electrocromática del Ejemplo 2, el potencial de oxido-reducción del compuesto reductor y compuestos oxidantes, así como su estado coloreado cuando son activados individualmente.

Tabla 3

Compuesto	Disolvente PC	Agente espesante PMMA (Mw=97.000 g/mol)	I-5	III-10	MePhtz	Electrolito TBA BF ₄ ⁻
Concentración molar			0,08M	0,014M	0,13M	0,13M
Porcentaje en peso	82,1%	7,8%	3,5%	1,1%	2,2%	3,3%
Potencial (Voltios)			E _{1redmax} - 0,69	E _{1redmax} - 0,64	E _{1oxmax} 0,44	
Color en el estado activado			verde	morado	rojo	

El estado no activado de la composición del Ejemplo 2 no estaba coloreado. Tras la activación a un potencial de entre 0,9 y 1,1 V, el estado activado obtenido se puso marrón. El cambio de estado fue totalmente reversible.

5 **Ejemplo 3:**

Combinación de I-10 bistetrafluoroborato de (1,1'-bis(3-(terc-butil)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio) + III-1 (tetraquis(tetrafluoroborato) de 1',1''-(propano-1,3-diil)bis{1-(4-(trifluorometoxi)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio)} + MePhtz:

10 Misma preparación como en el ejemplo 1, excepto que el compuesto III-10 se sustituyó por III-11. La Tabla 4 indica la cantidad de cada compuesto de la composición electrocrómica del Ejemplo 3, el potencial de oxido-reducción del compuesto reductor y compuestos oxidantes, así como su estado coloreado cuando son activados individualmente.

Tabla 4

Compuesto	Disolvente PC	Agente espesante PMMA (Mw=97.000 g/mol)	I-10	III-11	MePhtz	Electrolito TBA BF ₄ ⁻
Concentración molar			0,08M	0,014M	0,13M	0,13M
Porcentaje en peso	82,1%	7,8%	3,5%	1,1%	2,2%	3,3%
Potencial (Voltios)			E _{1redmax} - 0,69 t	E _{1redmax} - 0,58	E _{1oxmax} 0,44	
Color en el estado activado			verde	morado	rojo	

15 El estado no activado de la composición del Ejemplo 3 no estaba coloreado. Tras la activación a un potencial de entre 0,9 y 1,1 V, el estado activado obtenido se puso marrón. El cambio de estado fue totalmente reversible.

Ejemplo 4:

Combinación de I-10 bistetrafluoroborato de (1,1'-bis(3-(terc-butil)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio) + III-10 (tetraquis(tetrafluoroborato) de 1',1''-(propano-1,3-diil)bis{1-(2-(trifluorometoxi)fenil)-[4,4'-bipiridina]-1,1'-diio)} + ferroceno

20 Misma preparación que en el ejemplo 2, excepto que el compuesto reductor metilfenotiazina se sustituyó parcialmente por ferroceno.

La Tabla 5 indica la cantidad de cada compuesto de la composición electrocrómica del Ejemplo 4, el potencial de oxido-reducción del compuesto reductor y compuestos oxidantes, así como su estado coloreado cuando se activan individualmente.

Tabla 5

Compuesto	Disolvente PC	Agente espesante PMMA (Mw=35000g/mol)	1-10	III-10	Ferroceno	MePhtz	Electrolito TBA BF4-
Concentración molar			0,12M	0,028M	0,08M	0,19M	0,2M
Porcentaje en peso	67,4%	16,9%	5%	2%	1,1%	2,8%	4,8%
Potencial (Voltios)			$E_{1redmax}$ -0,70	$E_{1redmax}$ -0,64	E_{1oxmax} 0,12	E_{1oxmax} 0,44	
Color en el estado activado			verde	morado	incoloro		

El estado no activado de la composición del Ejemplo 4 no estaba coloreado. Tras la activación a un potencial a 0,64 V, el estado activado obtenido era gris. El cambio de estado fue totalmente reversible.

5 2 – Implementación de la composición electrocrómica en un dispositivo electrocrómico

La célula usada para evaluar las composiciones electrocrómicas incluyeron dos sustratos de vidrio mineral enfrentados entre sí. Los lados internos de estos sustratos se revistieron con electrodos conductores transparentes. El material conductor transparente usado aquí fue óxido de estaño e indio (ITO). Los sustratos se mantuvieron a una distancia fija entre sí usando espaciadores de 75 μm , a fin de formar un espacio vacío. El borde de la célula se cerró herméticamente con un adhesivo curable por UV, de tal manera que se dejó una abertura de 5 mm.

Se llenó un tanque a temperatura ambiente y presión atmosférica con la composición electrocrómica de la presente invención. La célula se colocó verticalmente en el tanque a presión atmosférica de tal manera que la abertura estaba situada por encima del nivel de la disolución. El tanque con la célula se colocó en un secador de vacío, que se vació hasta 0,5 mbares. La abertura de la célula se introdujo entonces en la disolución. Durante la aereación del tanque bajo la introducción de un gas inerte, por ejemplo Ar o N_2 , la composición electrocrómica llenó todo el volumen del espacio vacío a través de la abertura. La abertura se cerró entonces herméticamente con un adhesivo curable por UV, a fin de hacer hermética a la célula. La conexión eléctrica se realizó mediante dos alambres de cobre chapados en plata, sellados en cada uno de los sustratos de vidrio de ITO con adhesivo epoxídico cargado con plata.

El potencial eléctrico aplicado para ensayar la célula electrocrómica se monitorizó mediante un potenciostato.

20 El montaje de la célula y el procedimiento de llenado usado se ilustran en el Esquema 1 en el Anexo.

3 – Evaluación de las composiciones (color, transmitancia, estabilidad, etc.) con métodos detallados

Se llevó a cabo una serie de experimentos sobre la composición obtenida en los Ejemplos 1-4.

- Transmisión

Se midió el espectro de transmisión de la disolución que incorpora la composición de la invención.

25 También se midió el nivel de transmisión o transmitancia visual (T_v) de la lente según el Estándar ISO 8980-3, en el intervalo de longitudes de onda de 380 nm-780 nm, usando un espectrofotómetro. Corresponde al factor de transmisión como se define en el Estándar ISO 13666:1998.

El comportamiento óptico se evaluó por medio de medidas de transmisión. Una lente es considerada que “absorbe poca luz visible” si su T_v es mayor que 70%, preferiblemente mayor que 80%.

30 Se ha de señalar que la célula usada para los fines del experimento es un dispositivo básico, y que su valor de T_v en el estado vacío, es decir, antes de llenarla con la formulación electrocrómica, es solamente 70%. Dicho valor de T_v se podría incrementar simplemente usando métodos clásicos, por ejemplo añadiendo un revestimiento antirreflejante, etc.

- Color

35 La célula electrocrómica como se describe anteriormente se llenó con la composición de los Ejemplos 1 a 4.

Cuando se aplicó un potencial entre los electrodos del dispositivo electrocrómico, la disolución/composición, que inicialmente era incolora, cambia rápidamente a un color marrón. La disolución volvió rápidamente a su estado

incolore cuando se eliminó el potencial. El potencial aplicado para activar la disolución se indica en la Tabla 6.

- Estabilidad/comportamiento de envejecimiento

5 A fin de estudiar la estabilidad de la formulación, las disoluciones/composiciones de los ejemplos 1 a 4 se activaron bajo una aplicación de un potencial durante 40 horas. Después de 40 horas de aplicación, el apagado del voltaje provocó que el color desapareciera rápidamente para los ejemplos 1 a 4.

Los resultados de estas propiedades para cada composición se resumen en la tabla 6.

Tabla 6

	Transmitancia visual en el estado decolorado (Tv)	Potencial (Voltios)	Color en el estado activado	Transmitancia visual en el estado activado (Tv)	Estabilidad/comportamiento de envejecimiento (40 horas)
Ejemplo 1	78%	1,0	marrón	9%	Ok
Ejemplo 2	75%	1,0	marrón	2%	Ok
Ejemplo 3	74%	1,0	marrón	3%	Ok
Ejemplo 4	75%	0,64	marrón	9,5%	Ok

10 Como se puede observar a partir de los datos de la Tabla 6, las composiciones de los ejemplos 1 a 4 según la invención, en su estado inactivo o decolorado, exhibieron una buena transmitancia en el intervalo de longitudes de onda de 410-800 nm, entre 70% y 80%. Cuando se aplicó un potencial entre los electrodos del dispositivo electrocromico, las composiciones del ejemplo 1 a 4 según la invención, que inicialmente eran todas ellas incoloras o absorbían débilmente la luz visible, cambiaron rápidamente a un color marrón. Las composiciones volvieron entonces rápidamente a su estado incoloro cuando se eliminó el potencial.

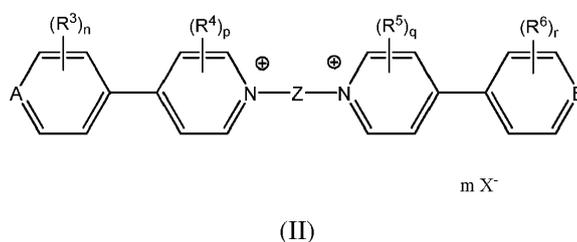
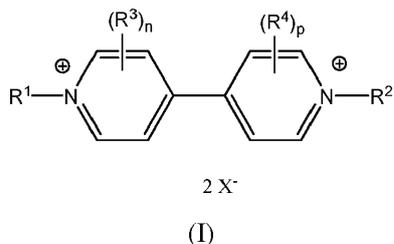
15 Las composiciones de los ejemplos 1 a 4 también exhibieron buena estabilidad. De hecho, después de 40 horas de aplicación de un voltaje, una vez que se apagó el voltaje, todas las composiciones del ejemplo 1 a 4 volvieron rápidamente a su estado transparente inicial.

REIVINDICACIONES

1. Composición electrocrómica que comprende:

- al menos un compuesto reductor; y
- al menos dos compuestos oxidantes electrocrómicos;

5 en la que dichos compuestos oxidantes electrocrómicos tienen potenciales de oxido-reducción similares; y se seleccionan de derivados de viológeno de fórmula (I) y (II):



en las que

- 10
- R^1 y R^2 se seleccionan, cada uno independientemente, de grupos fenilo opcionalmente sustituidos;
 - R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan, cada uno independientemente, de H, alquilo, alcoxi, alquiltio, haloalquilo, haloalcoxi, haloalquiltio, poliaquilenoxi, alcocarbonilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo y heteroarilo sustituido, en los que el grupo alquilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de alcoxi, cicloalquilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo y heteroarilo sustituido;
- 15
- n, p, q y r son, cada uno independientemente, un número entero de 0 a 4, en los que, cuando n, p, q o r son dos o más, cada uno de los R^3 , cada uno de los R^4 , cada uno de los R^5 o cada uno de los R^6 pueden ser idénticos o diferentes;
 - A y B se seleccionan respectivamente de nitrógeno y $-N^+(R^{7a})-$, y de nitrógeno y $-N^+(R^{7b})-$, en los que R^{7a} y R^{7b} se seleccionan independientemente de:
- 20
- o alquilo que puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de halógeno, alcoxi, cicloalquilo, vinilo, alilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo y heteroarilo sustituido;
 - o arilo y heteroarilo que pueden estar sustituidos ambos con uno o más grupos seleccionados independientemente de:
- 25
- halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo y heterocicloalquilalquilo, alquenilo, alquinilo, alilo, vinilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, $-N(\text{arilo})_2$, $-N(\text{arilo})\text{CO}(\text{arilo})$, $-\text{CO}-\text{arilo}$ y $-\text{CO}-\text{arilo}$ sustituido;
 - $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^8$, $-\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^8$, $-\text{S}(\text{O}_2)\text{NR}^8\text{R}^9$, $-\text{NR}^8\text{R}^9$, $-\text{NR}^8\text{COR}^9$, $-\text{NR}^8\text{CO}(\text{aril})$, $-\text{NR}^8\text{arilo}$, $-\text{CH}_2\text{OR}^8$, $-\text{CH}_2\text{SR}^8$, $-\text{CH}_2\text{R}^8$, $-\text{CO}-\text{R}^8$ y $-\text{CO}_2\text{R}^8$, en los que R^8 y R^9 se seleccionan independientemente de H, alquilo, haloalquilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo y heterocicloalquilalquilo;
- 30
- $-\text{S}(\text{O}_2)\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ y $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$, en los que R^{10} y R^{11} forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, un heterocicloalquilo saturado de 5 a 7 miembros que puede comprender, además del átomo de nitrógeno, un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno, nitrógeno y azufre, y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de halógeno, $-\text{R}^9$, $-\text{OR}^9$, y $-\text{NR}^8\text{R}^9$, en los que R^8 y R^9 son como se definen anteriormente;
- 35

- -V-W-R¹², en el que:

- V se selecciona de oxígeno, -N(R⁸)-, azufre, -S(O)- y -S(O₂)-, en el que R⁸ es como se define anteriormente;

- W es alquileo, que puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de halógeno y alcoxi; y

- R¹² se selecciona de -OR⁸, -NR⁸(alquilo) y -SR⁸, en los que R⁸ es como se define anteriormente; y

- -OC(O)-R¹³, en el que R¹³ se selecciona del grupo alquilo, haloalquilo, alqueno, -W-R¹², y arilo, que puede estar sustituido con 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, -R⁸, -OR⁸, -SR⁸, -NR⁸R⁹, -NR¹⁰R¹¹, -CO-R⁸, -C(O)OR⁸, en los que R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y W son como se definen anteriormente;

- Z se selecciona de

- alquileo;

- cicloalquileo; y

- un grupo bivalente de fórmula -R¹⁴-Y-R¹⁵-, en la que

- R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan cada uno independientemente de enlace sencillo, alquileo y cicloalquileo, e

- Y se selecciona de arileno, cicloalquileo, heteroarileno, arileno-arileno o arileno-CR'R"-arileno, en el que R' y R'' forman, junto con el carbono al que están enlazados, un grupo carbocíclico;

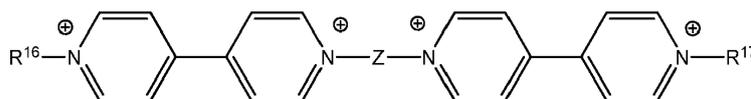
en los que dichos grupos alquileo, cicloalquileo, arileno, heteroarileno y carbocíclico pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, hidroxialquilo, aciloxi, cicloalquilo, arilo, arilo sustituido, ariloxi, heteroarilo y heteroarilo sustituido;

- m es 2 si A y B son nitrógeno, 3 si uno de A y B es nitrógeno y el otro no es nitrógeno, y 4 si tanto A como B no son nitrógeno;

- X⁻ es un contraión;

- al menos uno de los derivados de viológeno se selecciona de compuestos de fórmula (I); y

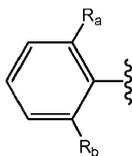
- al menos uno de los derivados de viológeno se selecciona de compuestos de fórmula (III) o fórmula (IV):



4 X⁻

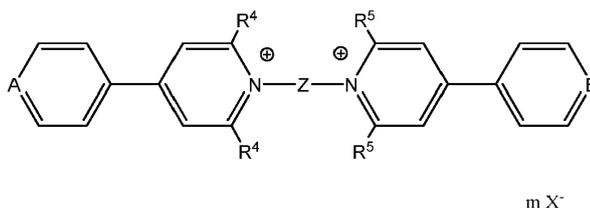
(III)

en la que Z y X⁻ son como se definen en la fórmula (II), y R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan independientemente de grupos fenilo sustituidos de fórmula (VI):



(VI)

en la que R_a y R_b se seleccionan independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alquilo, preferiblemente alquilo de C₄-C₁₂, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, acilo, aroilo, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, alilo, arilo, bencilo, y heteroarilo, con la condición de que al menos uno de R_a y R_b no sea H

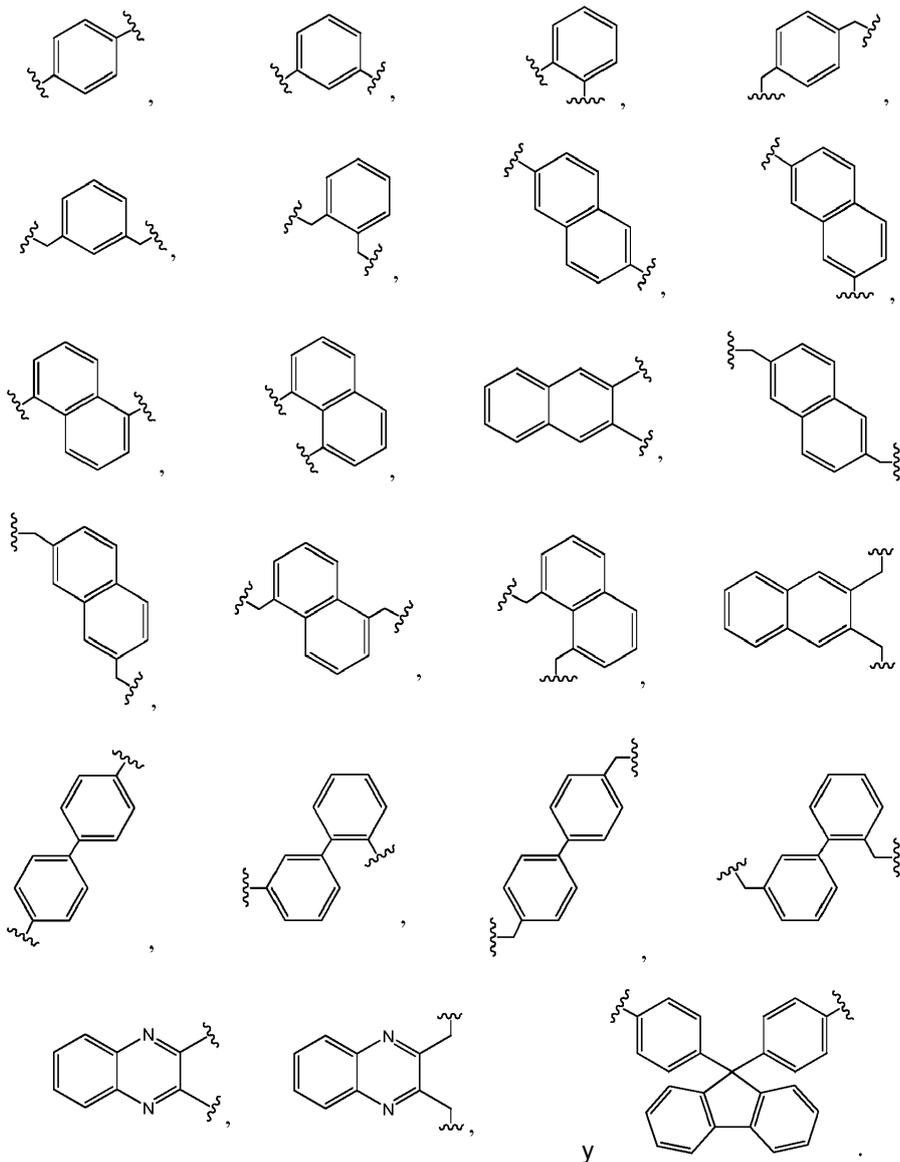


(IV)

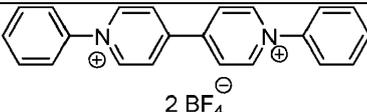
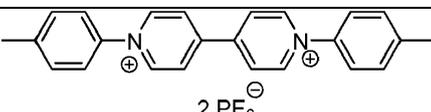
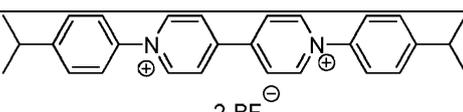
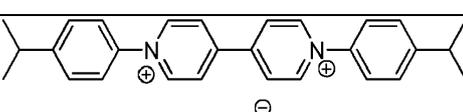
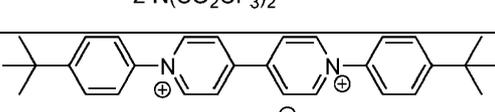
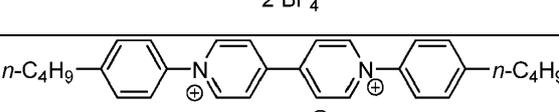
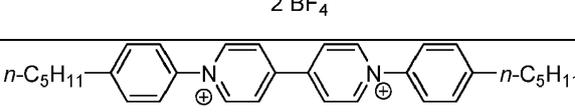
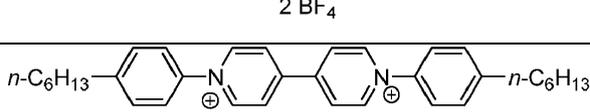
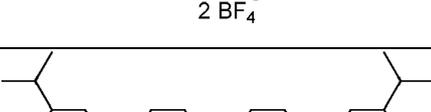
en la que R^4 , R^5 , Z, A, B, m y X^- son como se definen en la fórmula (II), y al menos uno de R^4 y R^5 no es H.

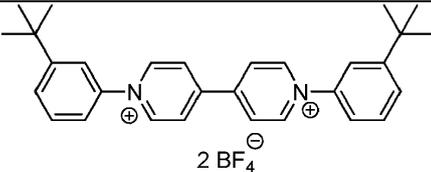
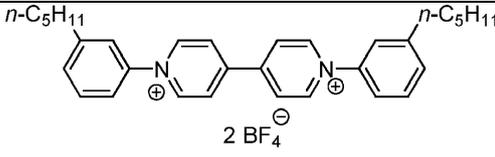
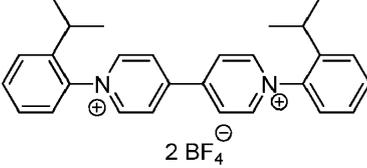
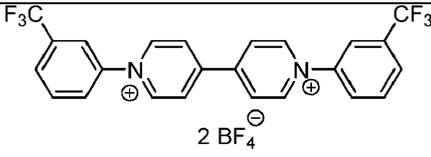
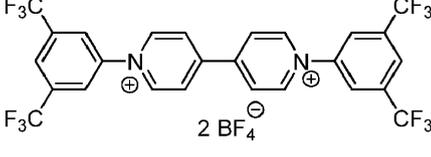
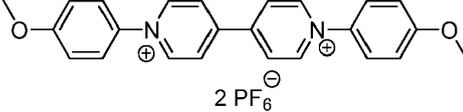
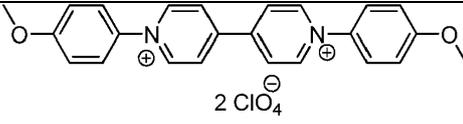
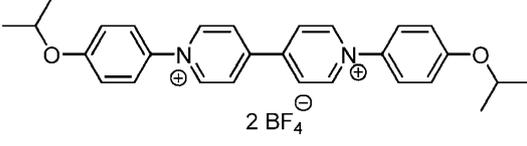
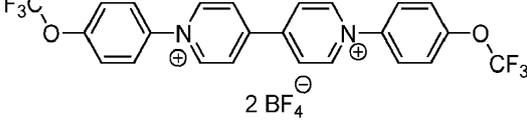
2. La composición electrocrómica según la reivindicación 1, en la que los potenciales de oxido-reducción de los compuestos electrocrómicos oxidantes difieren entre sí en menos de 0,2 V, preferiblemente en menos de 0,15 V, más preferiblemente en menos de 0,1 V, incluso más preferiblemente en menos de 0,05 V.

3. La composición electrocrómica según la reivindicación 1 o 2, en la que Z se selecciona de alquileo de C_1 - C_{12} , alquileo de C_1 - C_{12} sustituido con arilo, fenileno, naftileno, (alquileo de C_1 - C_4)-fenileno-(alquileo de C_1 - C_4), (alquileo de C_1 - C_4)-naftileno-(alquileo de C_1 - C_4), quinoxalin-2,3-diilo, (alquileo C_1 - C_4)-quinoxalin-2,3-diil-(alquileo de C_1 - C_4), fenileno-fenileno, (alquileo de C_1 - C_4)-fenileno-fenileno-(alquileo de C_1 - C_4) y fenileno-fluorenileno-fenileno, preferiblemente Z se selecciona de $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2\text{fenil})-CH_2-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$,

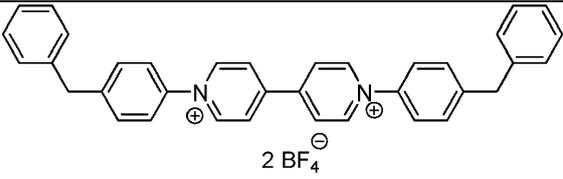
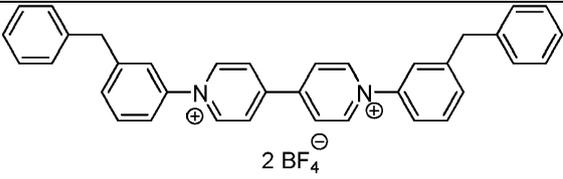
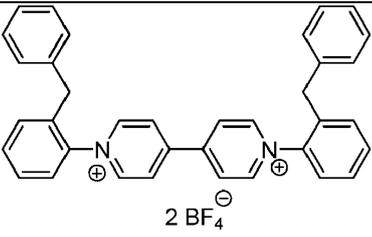
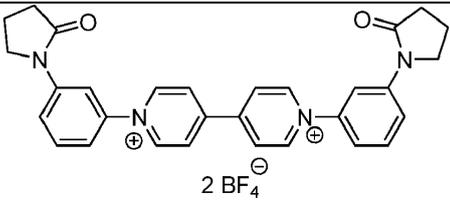
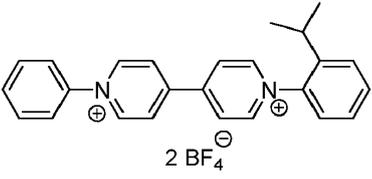
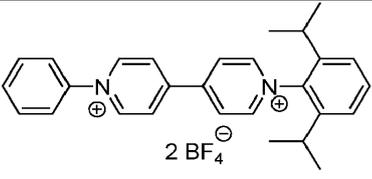
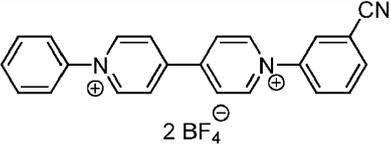
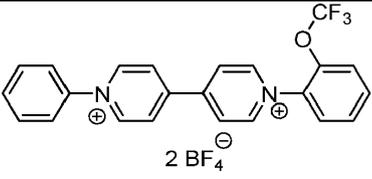
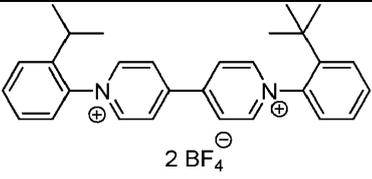


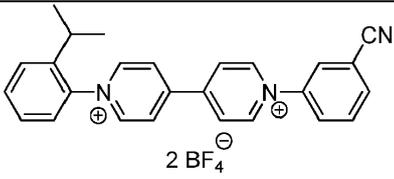
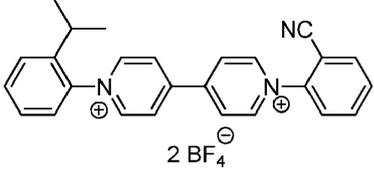
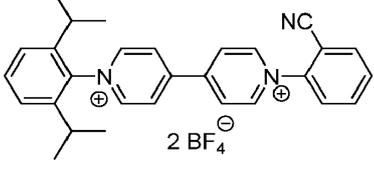
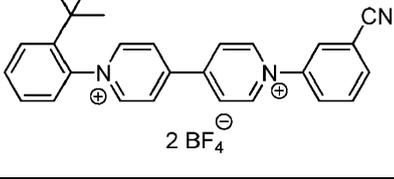
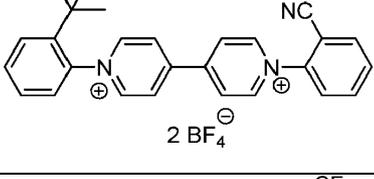
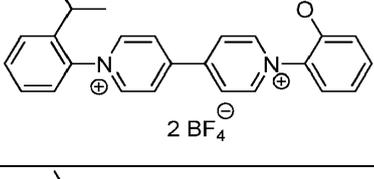
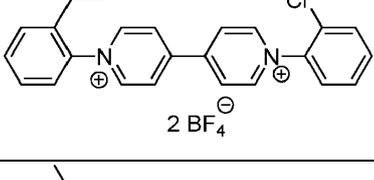
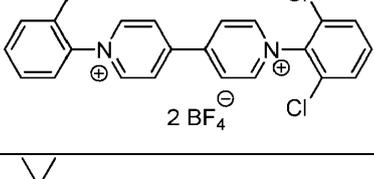
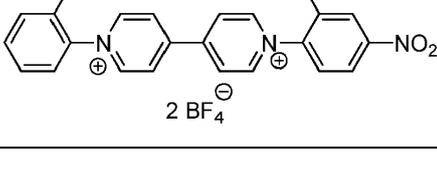
4. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C_1 - C_4 , alcóxicarbonilo C_1 - C_4 , alcanóilo, aroilo, arilo y heteroarilo, en los que el arilo y el heteroarilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1 - C_4 y haloalquilo de C_1 - C_4 , preferiblemente, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de metilo, etóxicarbonilo, fenilo, p-metilfenilo y p-trifluorometilfenilo.
5. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contraión X^- se selecciona de haluro, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, nitrato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, toluenosulfonato, hexacloroantimoniato, bis(trifluorometanosulfonyl)imida, perclorato, acetato, y sulfato.
- 10 6. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichos derivados de viológeno se seleccionan de los compuestos I-1 a I-50, III-7 a III-18 y IV-1 a IV-14:

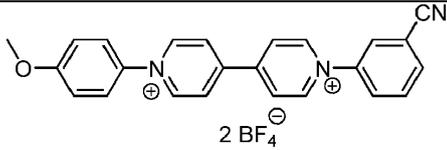
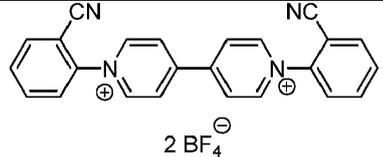
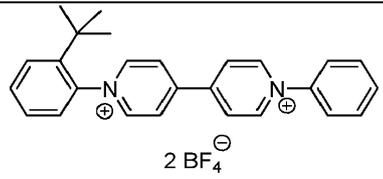
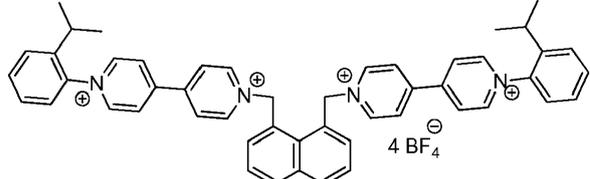
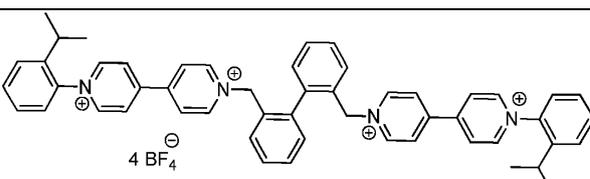
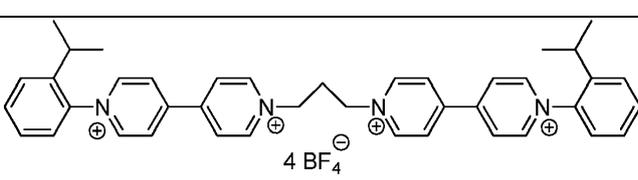
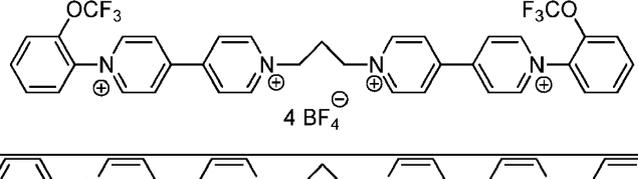
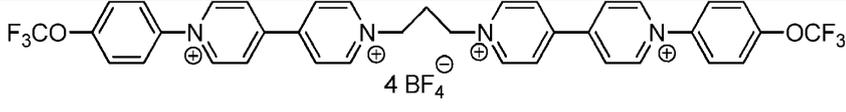
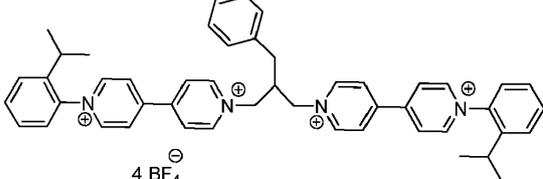
Compuesto	Fórmula
I-1	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-2	 <p style="text-align: center;">2 PF_6^-</p>
I-3	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-4	 <p style="text-align: center;">$2 \text{ N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$</p>
I-5	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-6	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-7	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-8	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-9	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>

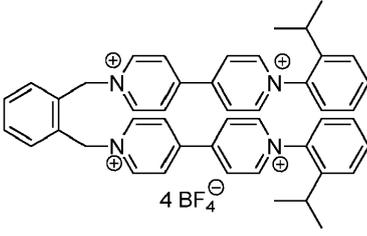
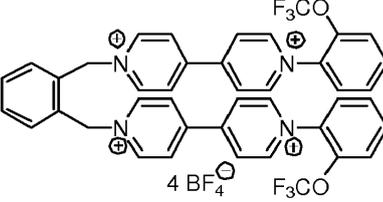
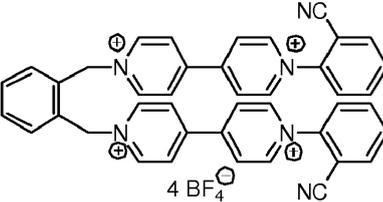
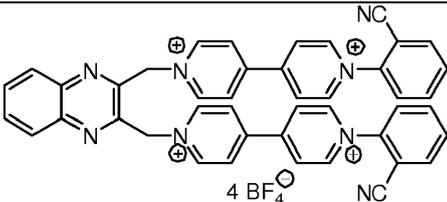
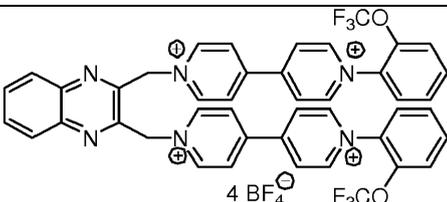
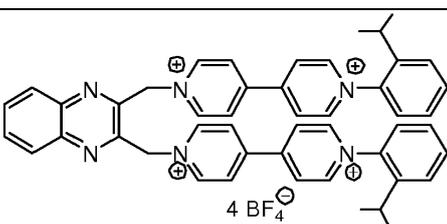
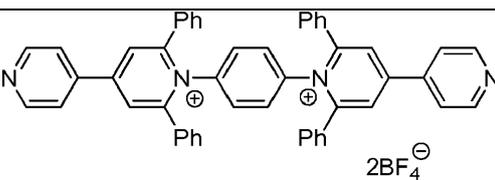
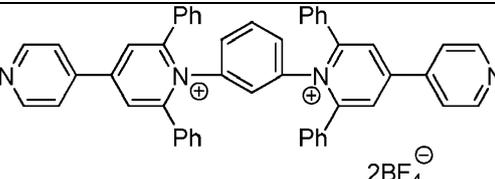
I-10	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with a tert-butyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-11	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with an $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-12	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with an isopropyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-13	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with a tert-butyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-14	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with a CF_3 group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-15	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with two CF_3 groups. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-16	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with a methoxy group. The counterion is 2PF_6^-.</p>
I-17	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with a methoxy group. The counterion is 2ClO_4^-.</p>
I-18	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with an isopropoxy group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-19	 <p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings linked at their 2-positions. Each nitrogen atom is substituted with a phenyl ring, which is further substituted with a trifluoromethoxy group. The counterion is 2BF_4^-.</p>

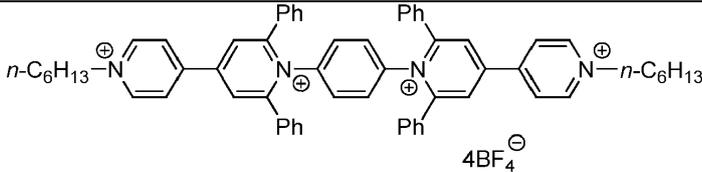
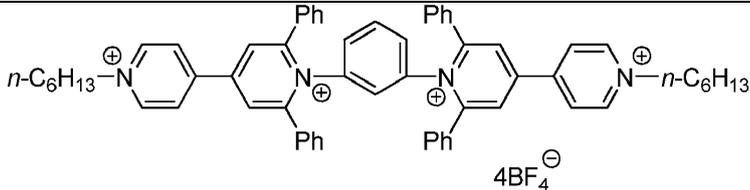
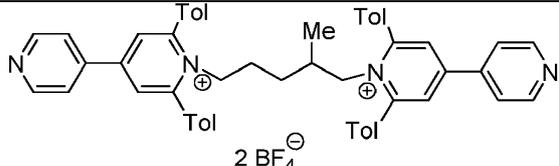
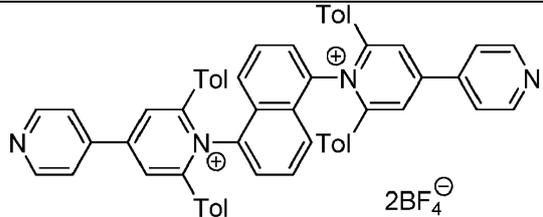
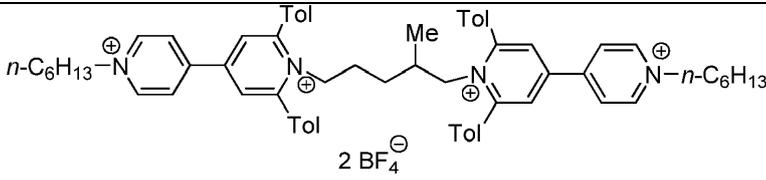
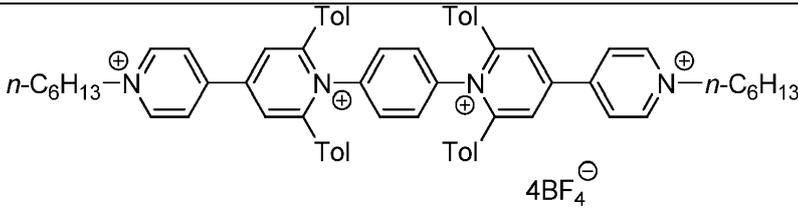
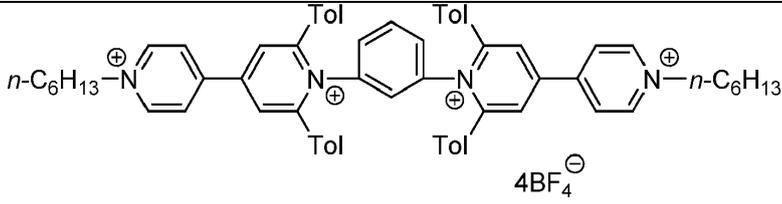
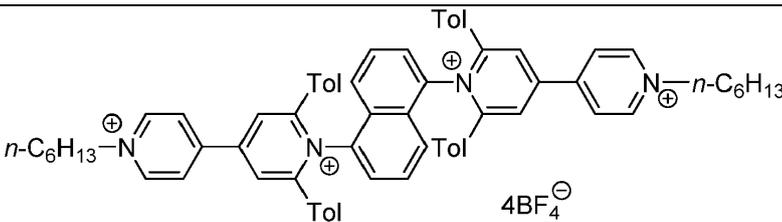
I-20	<p><chem>COC(F)(F)Fc1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)OC(F)(F)F)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-21	<p><chem>COC(F)(F)Fc1ccccc1[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)OC(F)(F)F)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-22	<p><chem>COC(F)(F)Fc1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)OC(F)(F)F)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-23	<p><chem>N#Cc1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)C#N)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-24	<p><chem>N#Cc1cccc(c1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)C#N)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-25	<p><chem>OCCc1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)CO)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-26	<p><chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)C(=O)OCC)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-27	<p><chem>CCOC(=O)c1cccc(c1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)C(=O)OCC)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-28	<p><chem>CCOC(=O)Cc1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)C(=O)OCC)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-29	<p><chem>CCOC(=O)C=Cc1ccc(cc1)[N+]2=CN=C(C3=CC=C(C=C3)C(=O)OCC)C2.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>

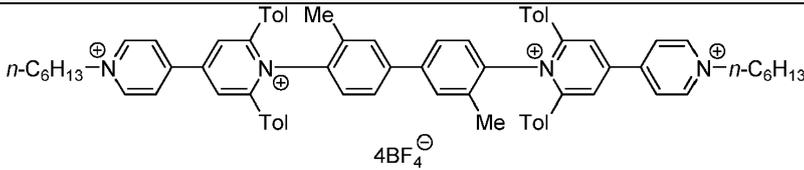
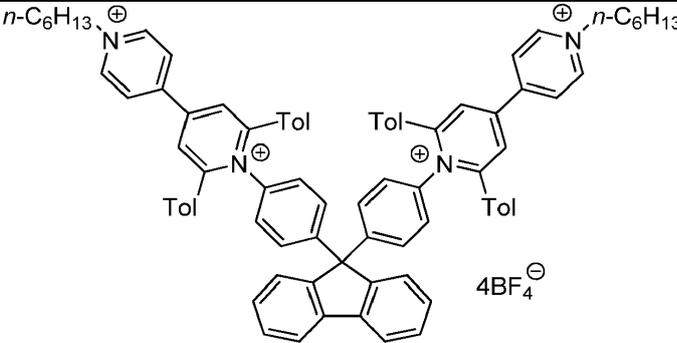
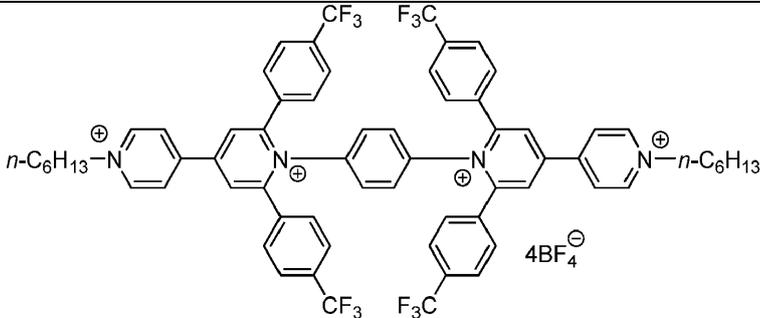
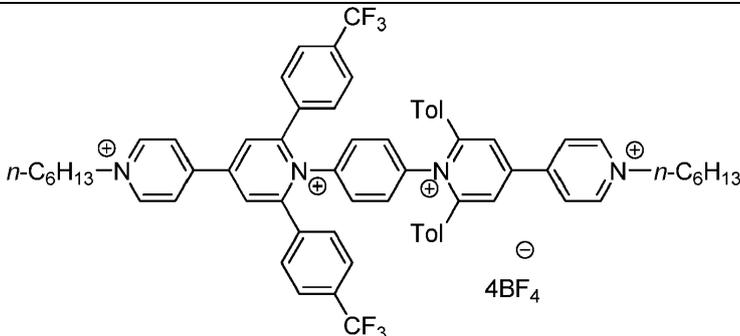
I-30	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-31	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-32	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-33	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-34	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-35	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-36	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-37	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-38	 <p>2 BF₄[⊖]</p>

I-39	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-40	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-41	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-42	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-43	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-44	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-45	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-46	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-47	 <p>2 BF₄[⊖]</p>

I-48	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-49	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-50	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
III-7	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-8	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-9	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-10	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-11	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-12	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>

<p>III-13</p>	
<p>III-14</p>	
<p>III-15</p>	
<p>III-16</p>	
<p>III-17</p>	
<p>III-18</p>	
<p>IV-1</p>	
<p>IV-2</p>	

IV-3	
IV-4	
IV-5	
IV-6	
IV-7	
IV-8	
IV-9	
IV-10	

IV-11	
IV-12	
IV-13	
IV-14	

en los que Me representa metilo, Ph representa fenilo y Tol representa 4-metilfenilo.

7. La composición electrocrómica según las reivindicaciones 1 a 6, en la que el compuesto reductor se selecciona de ferroceno y sus derivados, tales como etilferroceno, t-butilferroceno; fenoxazina y sus derivados, tal como N-bencilfenoxazina; fenazina y sus derivados, tales como 5,10-dihidrofenzina, N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina; fenotiazina y sus derivados, tales como 10-metilfenotiazina e isopropilfenotiazina; tioantreno; y tetratíafulvaleno.
8. La composición electrocrómica según la reivindicación 7, en la que dicha composición comprende un medio hospedante fluido, mesomorfo o gel, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en disolventes orgánicos, cristales líquidos, polímeros, polímeros de cristales líquidos, y mezclas de los mismos.
9. Dispositivo electrocrómico que comprende la composición como se define en las reivindicaciones 1 a 8.
10. El dispositivo electrocrómico según la reivindicación 9, en el que dicho dispositivo electrocrómico comprende un mecanismo para mantener la composición en un entorno mecánicamente estable.
11. El dispositivo electrocrómico según la reivindicación 9 o 10, en el que dicho dispositivo electrocrómico comprende al menos una célula electrocrómica transparente que comprende un par de sustratos opuestos enfrentados entre sí y que forman un espacio, y el espacio está lleno con la composición electrocrómica como se define en las reivindicaciones 1 a 8.

12. El dispositivo electrocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la composición electrocrómica tiene un color neutro en el estado coloreado.

13. El dispositivo electrocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que dicho dispositivo electrocrómico se selecciona de artículo óptico tal como lentes ópticas o filtros ópticos, ventanas, visores, espejos y pantallas de presentación, preferiblemente lentes ópticas, más preferiblemente lentes oftálmicas.

5

Esquema 1

