

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 377**

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 13184812 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2848670**

54 Título: **Composición electrocrómica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.04.2018

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 2 662 377 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

La presente invención se refiere a una composición electrocrómica que comprende al menos un compuesto reductor, al menos un compuesto oxidante seleccionado de derivados de viológeno específicos, y al menos un colorante. Dicha composición se puede usar como un medio de transmitancia variable para la fabricación de un artículo óptico, tal como una lente oftálmica.

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.

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 (cuando se activa eléctricamente) y un estado decolorado (en el estado inactivo). Las propiedades de transmisión ópticas del dispositivo dependen de los compuestos electrocrómicos.

El electrocromismo se puede aplicar a diversas aplicaciones. Por ejemplo, en el campo oftálmico, las lentes electrocrómicas pueden permitir al usuario controlar de forma activa el oscurecimiento de la lente en algunas condiciones de iluminación, para proporcionar protección ocular, y cambiarla rápidamente cuando estas condiciones cambian, contrariamente a las lentes fotocromáticas, que se oscurecen de forma pasiva bajo radiación UV y requieren además cierto tiempo para decolorarse nuevamente cuando se detiene la radiación UV. Además, los colorantes fotocromáticos se incorporan habitualmente en lentes oftálmicas mediante un procedimiento de imbibición (o impregnación), que no es adecuado para cualquier sustrato oftálmico. Las gafas electrocrómicas también se han usado en la fabricación de "ventanas inteligentes" o espejos retrovisores. Habitualmente, todos estos dispositivos electrocrómicos están hechos de una composición electrocrómica que comprende, además de un compuesto electrocrómico, un promotor o reductor redox, y un disolvente.

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.

Sin embargo, los compuestos de viológeno habituales son azules cuando se activan, mientras que sería útil proporcionar una composición electrocrómica que tenga un amplio intervalo de colores cuando esté en el estado activado, y en particular colores neutros (es decir, marrón, gris, gris verdoso, etc.) que se usan ampliamente para gafas de sol, u otros colores que satisficieran la demanda de los consumidores, y por ejemplo encajan con molduras de gafas específicas, mientras que, en el estado inactivo (es decir, cuando no se aplica ningún voltaje), la composición es menos coloreada, con un amplio intervalo de colores posibles, o incluso no coloreada. Tal color neutro 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.

El documento WO 98/44384 A describe una composición electrocrómica que comprende:

- al menos un compuesto reductor;
- al menos un compuesto electrocrómico oxidante; y
- al menos un colorante,

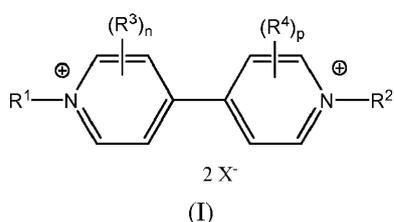
en la que dicho compuesto electrocrómico oxidante se selecciona de derivados de viológeno de un solo núcleo.

Tras llevar a cabo una investigación exhaustiva, los presentes inventores proporcionan una composición electrocrómica que comprende al menos un compuesto oxidante seleccionado de derivados de viológeno de fórmula (I) y (II), además de un compuesto reductor y un colorante. Los derivados de viológeno (I) y (II) pueden mostrar una amplia variedad de colores en sus estados coloreados, incluyendo rojo, azul y verde, lo que permite obtener el color deseado 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

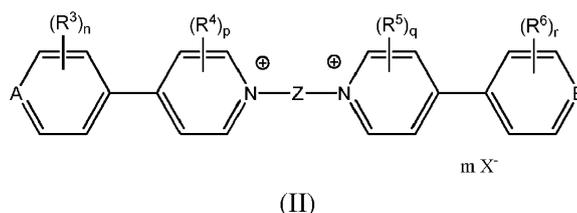
específicamente. En otras palabras, el compuesto reductor adecuado se puede escoger centrándose en otras propiedades tales como transparencia, estabilidad o solubilidad, independientemente del estado coloreado que pueda tener tal compuesto reductor. Los compuestos adecuados de fórmula (I) y/o (II) se 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. Además, el colorante añadido a la composición electrocrómica le proporciona el color requerido o permite alterar la absorbancia de la composición de esta invención cuando no está eléctricamente activada, de tal manera que la composición absorbe luz en uno o varios intervalos de longitud de onda del espectro visible.

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

- 10 - al menos un compuesto reductor;
 - al menos un colorante,
 - un compuesto electrocrómico oxidante seleccionado de derivados de viológeno de fórmula (I):



- un compuesto electrocrómico oxidante seleccionado de derivados de viológeno de fórmula (II):



15 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;
 - 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;
 25 - 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;

30 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, alquenilo, alquinilo, alilo, vinilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, -N(arilo)₂, -N(arilo)CO(arilo), -CO-arilo y -CO-arilo sustituido;

35 • -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 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 alquileno, que puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de halógeno y alcoxi; y

▪ R^{12} se selecciona de $-OR^8$, $-NR^8(\text{alquilo})$ 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, alqueno, $-W-R^{12}$, 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

◦ alquileno;

◦ cicloalquileno; 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, alquileno y cicloalquileno, e

▪ Y se selecciona de arileno, cicloalquileno, 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 alquileno, cicloalquileno, 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.

En el contexto de esta descripción, el término "colorante" se refiere a cualquier sustancia que es capaz, opcionalmente cuando se somete a luz UV, de alterar la absorbancia de la composición de esta invención en el estado inactivo, de tal manera que la composición absorbe luz en uno o varios intervalos de longitud de onda del espectro visible. Según una realización preferida, el colorante se escoge de manera que la transmitancia visual de la composición que lo contiene es mayor que 18%, cuando está en el estado inactivo, opcionalmente cuando se somete a luz UV.

Se especifica que el nivel de transmisión o transmitancia visual (T_v) de la lente se mide 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.

La expresión "alquileno" representa cualquier radical divalente de una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que comprende 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquileno de C_1-C_{12} incluyen grupos alquileno de C_1-C_4 tales como $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ o $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$, así como también $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}$.

La expresión "cicloalquileno" representa cualquier radical divalente de un carbociclo monocíclico o bicíclico de 3 a 12 miembros. Los ejemplos de grupos alquileno de C_3-C_{12} 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 C_6-C_{18} incluyen fenileno, naftileno, antracileno y

fenantrenileno.

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.

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.

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 u -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.

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, antracenilo 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, alquinilo, haloalquilo, haloalcoxi, alcoxicarbonilo, alcanilo, aroilo, formilo, nitrilo, nitro, amido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, ariltio, arilsulfinilo, 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.

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.

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-bencisotiazolilo, 1,2-bencisotiazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, benzotriazolilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piridazinilo, cinolinilo, ftalazinilo, pirimidinilo, quinazolinilo, pirazinil and quinoxalinilo.

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.

La expresión "heteroarilo sustituido" representa cualquier grupo heteroarilo como se define anteriormente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alcanilo, aroilo, formilo, nitrilo, nitro, amido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, ariltio, arilsulfinilo, 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.

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.

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.

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.

5 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.

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.

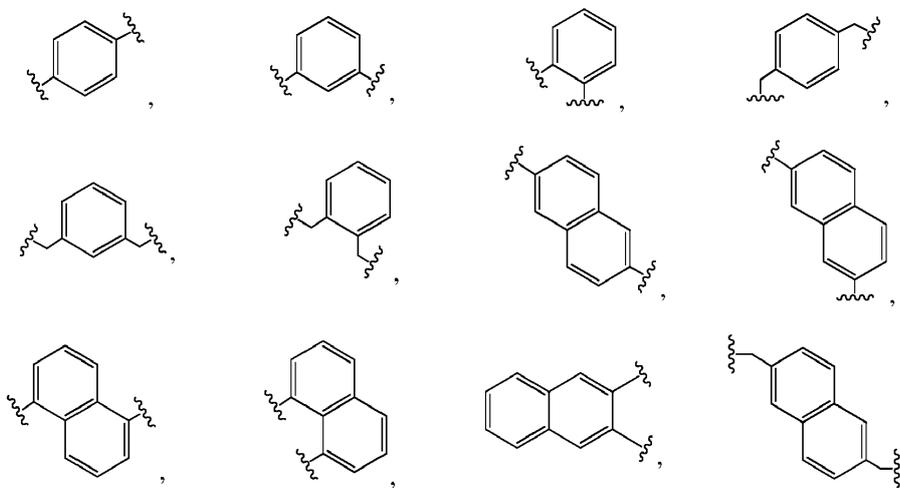
10 La expresión "aciloxi" representa un radical de fórmula -OC(O)R en la que R es un alquilo de C₁-C₁₂. Los ejemplos de grupos aciloxi de C₁-C₁₂ incluyen -OC(O)CH₃ y -OC(O)CH₂CH₃.

La expresión "polialquilenoxi" representa un radical de fórmula -O(R'O)_mR en la que R' es un alquilenno 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.

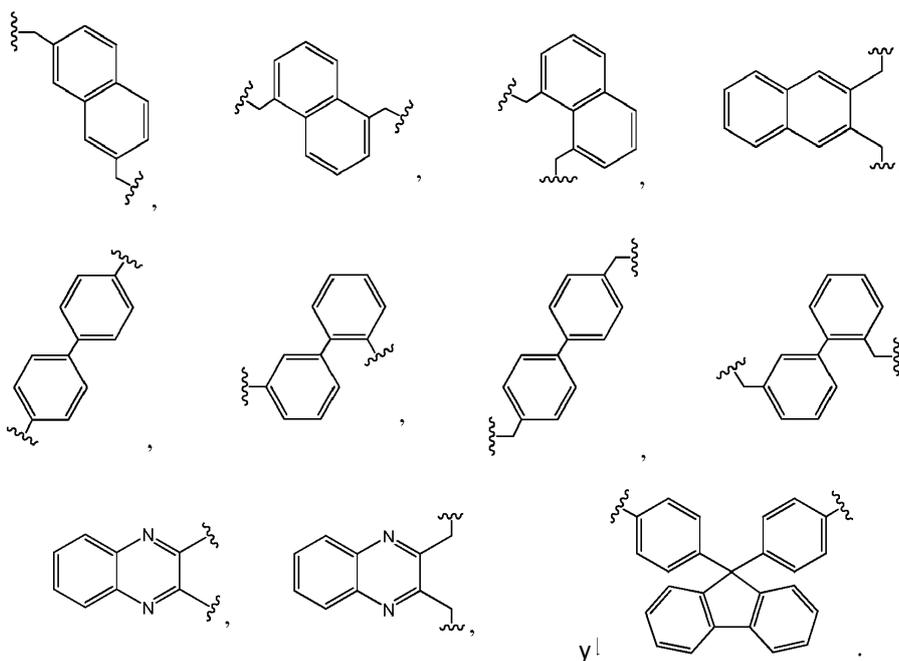
15 La expresión "alcoxicarbonilo" representa un radical de fórmula -C(O)OR en la que R es un alquilo de C₁-C₁₈. Los ejemplos de grupos alcoxicarbonilo de C₁-C₁₈ incluyen grupos alcoxicarbonilo de C₁-C₄ tales como -C(O)OCH₃ y -C(O)OC₂H₅.

20 En la fórmula (II), Z, denominado "el núcleo central", se selecciona preferiblemente de alquilenno de C₁-C₁₂, cicloalquilenno de C₃-C₇, arileno de C₃-C₁₄, heteroarileno de C₅-C₁₀, (alquilenno de C₁-C₄)-(arileno de C₃-C₁₄), (alquilenno de C₁-C₄)-(heteroarileno de C₃-C₁₄), (alquilenno de C₁-C₄)-(arileno de C₃-C₁₄)-(alquilenno de C₁-C₄), (alquilenno de C₁-C₄)-(heteroarileno de C₃-C₁₄)-(alquilenno de C₁-C₄), (arileno de C₃-C₁₄)-(arileno de C₃-C₁₄), (alquilenno de C₁-C₄)-(arileno de C₃-C₁₄)-(arileno de C₃-C₁₄)-(alquilenno 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 cicloalquilenno 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 alquilenno 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, alquilenno 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.

35 Más preferiblemente, Z se selecciona de alquilenno de C₁-C₁₂, alquilenno de C₁-C₁₂ sustituido con arilo, fenileno, naftileno, (alquilenno de C₁-C₄)-fenileno-(alquilenno de C₁-C₄), (alquilenno de C₁-C₄)-naftileno-(alquilenno de C₁-C₄), tal como naftileno-bis(metileno), quinoxalin-2,3-diilo, (alquilenno de C₁-C₄)-quinoxalin-2,3-diil-(alquilenno de C₁-C₄), tal como quinoxalin-2,3-diilbis(metileno), fenileno-fenileno, (alquilenno de C₁-C₄)-fenileno-fenileno-(alquilenno 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-,



40

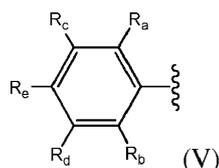


5 R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan preferiblemente, cada uno de forma independiente, de alquilo de C_1 - C_4 , alcocarbonilo de C_1 - C_4 , alcanilo, aroilo, nitrilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, arilo y heteroarilo, en los que el arilo y el heteroarilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1 - C_4 y haloalquilo de C_1 - C_4 . 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, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se pueden seleccionar independientemente de metilo, etoxicarbonilo, fenilo, p-metilfenilo y p-trifluorometilfenilo, preferiblemente de fenilo, p-metilfenilo y p-trifluorometilfenilo.

15 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 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. 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 R^3 , respectivamente los dos sustituyentes R^4 , son idénticos. Los dos sustituyentes R^3 , respectivamente los dos sustituyentes R^4 , están situados preferiblemente en posición meta entre sí, y están todos en posición orto con respecto al núcleo central Z. Además, los sustituyentes R^3 pueden ser similares o diferentes de los sustituyentes R^4 . En otra realización, n , p , q y r son 0.

25 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(trifluorometanosulfonyl)imida, perclorato, acetato, sulfato, y sus mezclas.

30 En la fórmula (I), R^1 y R^2 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:

- H, halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, haloalcoxi, (haloalcoxi)alquilo, arilalquilo, cicloalquilo,

(cicloalquil)alquilo y (heterocicloalquil)alquilo, alqueniilo, alquiniilo, alilo, vinilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, -N(arilo)₂, -N(arilo)CO(arilo), -CO-arilo y -CO-arilo sustituido;

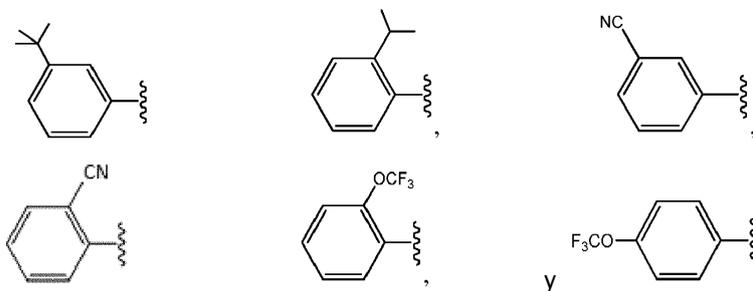
- 5 - -OR¹⁹, -SR¹⁹, -S(O)R¹⁹, -S(O₂)R¹⁹, -S(O₂)NR¹⁹R²⁰, -NR¹⁹R²⁰, -NR¹⁹COR²⁰, -NR¹⁹CO(arilo), -NR¹⁹arilo, -CH₂OR¹⁹, -CH₂SR¹⁹, -CH₂R¹⁹, -CO-R¹⁹ y -CO₂R²⁰, en los que R¹⁹ y R²⁰ se seleccionan independientemente de H, alquilo, haloalquilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo y heterocicloalquilalquilo;
- 10 - -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 halógeno, -R¹⁹, -OR¹⁹, y -NR¹⁹R²⁰, en los que R¹⁹ y R²⁰ son como se definen anteriormente;
- -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 alquileo, que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de halógeno y alcoxi; y
 - 15 o R²³ se selecciona de -OR¹⁹, -NR¹⁹(alquilo) y -SR¹⁹, en los que R¹⁹ es como se define anteriormente; y
- OC(O)-R²⁴, en el que R²⁴ se selecciona de un grupo alquilo, haloalquilo, alqueniilo, -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.

20 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, alquiltio, 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.

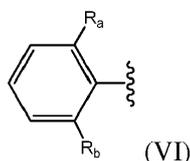
30 En una variante preferida, y en particular en el caso en el que R₁ y R₂ se escogen para que sean diferentes, R_e es H y al menos uno de R_a, R_b, R_c y R_d no es H, y se pueden seleccionar independientemente de halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alquilo de C₄-C₁₂, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, alilo, arilo y heteroarilo.

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.

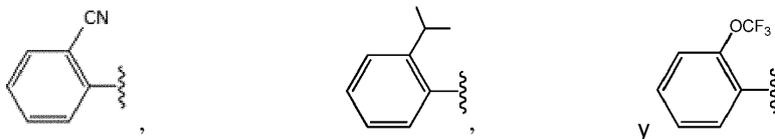
35 Por ejemplo, al menos uno de R_a, R_b, R_c, R_d y R_e se puede seleccionar de metilo, *i*-propilo, *t*-butilo, ciano, trifluorometoxi, preferiblemente trifluorometoxi. De este modo, R¹ y R² se pueden seleccionar independientemente de:



40 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, R^1 y R^2 se pueden seleccionar de:



- 5 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 C_6-C_8 , 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 C_1-C_4 , haloalquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4 , haloalcoxi de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , haloalquiltio de C_1-C_4 , cicloalquilo de C_3-C_7 , (cicloalquilo de C_3-C_7)alquilo de C_1-C_4 .
- 10 En particular, A y B se pueden seleccionar independientemente de $-N^+$ (alquilo de C_6-C_8)-, preferiblemente $-N^+$ (C_6H_{13})-, más preferiblemente $-N^+$ (*n*- C_6H_{13})-. Los compuestos correspondientes tienen una buena solubilidad 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 C_1-C_5 son más difíciles de solubilizar en algunos disolventes usados en
- 15 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.
- 20 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
- 25 representados por la fórmula (V) como se define anteriormente, preferiblemente representados por la fórmula (VI) como se define anteriormente.

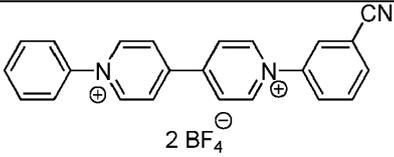
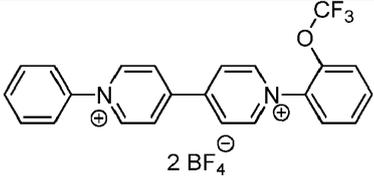
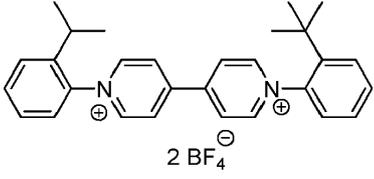
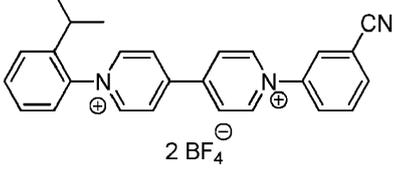
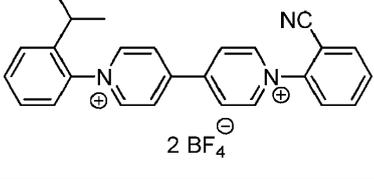
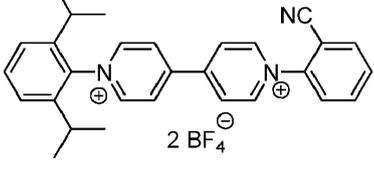
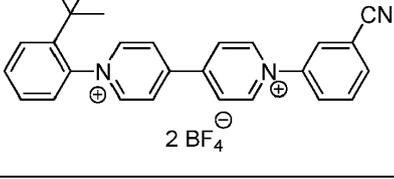
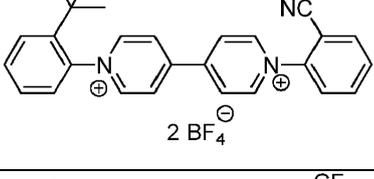
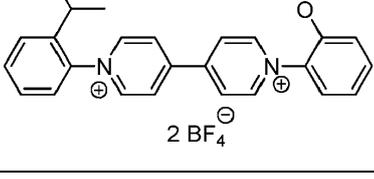
En una realización particularmente preferida, los derivados de viológeno de fórmula (I) y (II) se seleccionan del grupo que consiste en:

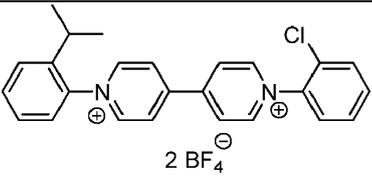
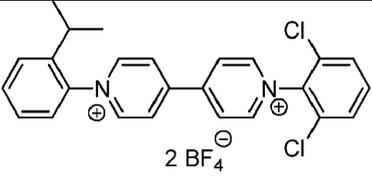
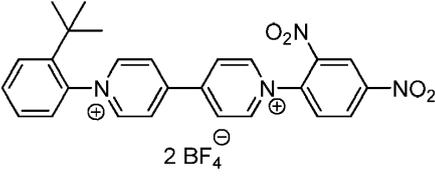
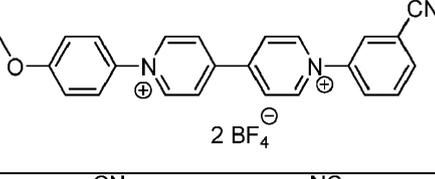
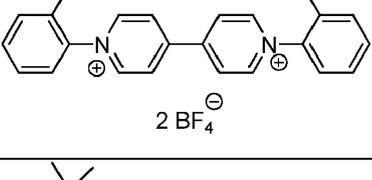
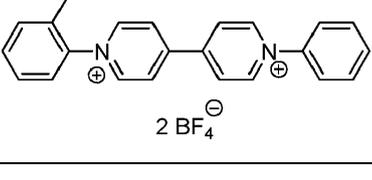
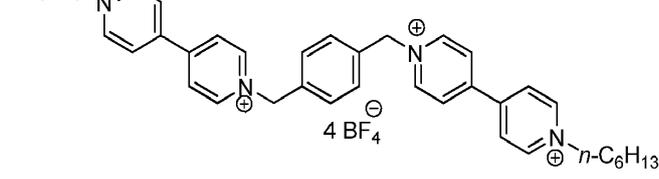
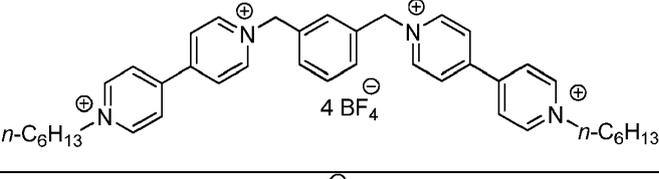
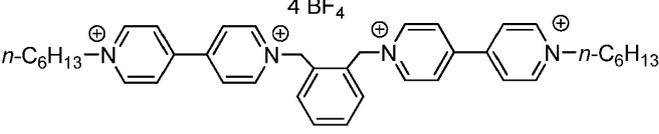
Compuesto	Fórmula
I-1	<p style="text-align: center;">$2 BF_4^-$</p>
I-2	<p style="text-align: center;">$2 PF_6^-$</p>
I-3	<p style="text-align: center;">$2 BF_4^-$</p>
I-4	<p style="text-align: center;">$2 N(SO_2CF_3)_2^-$</p>
I-5	<p style="text-align: center;">$2 BF_4^-$</p>

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 style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-13	<p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-14	<p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-15	<p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>

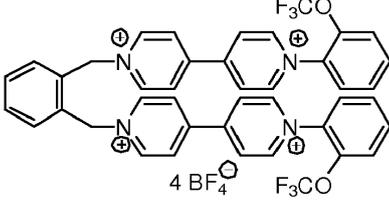
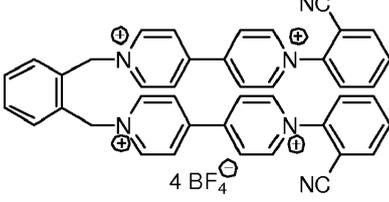
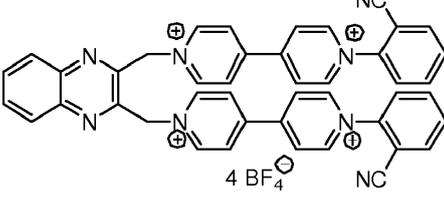
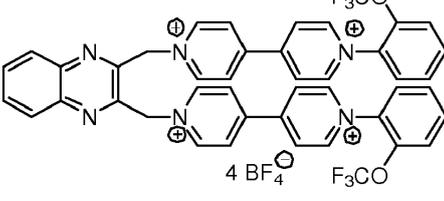
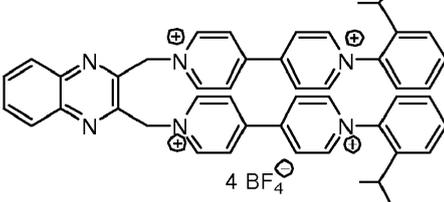
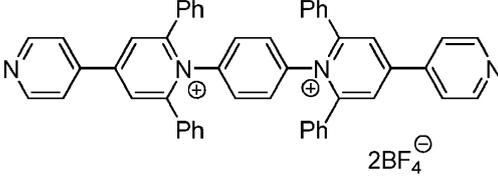
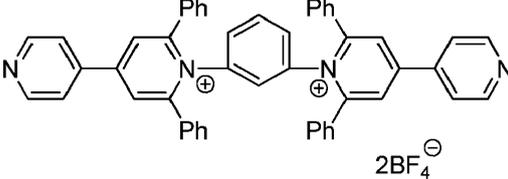
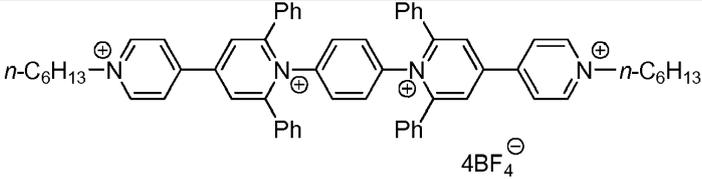
I-16	<p style="text-align: center;">2 PF₆[⊖]</p>
I-17	<p style="text-align: center;">2 ClO₄[⊖]</p>
I-18	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-19	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-20	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-21	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-22	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-23	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-24	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-25	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>
I-26	<p style="text-align: center;">2 BF₄[⊖]</p>

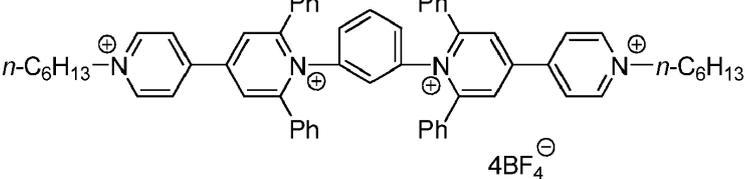
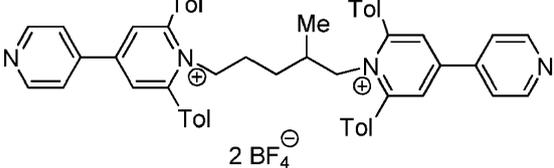
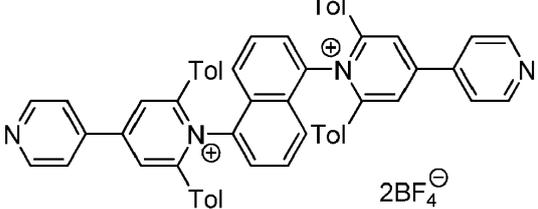
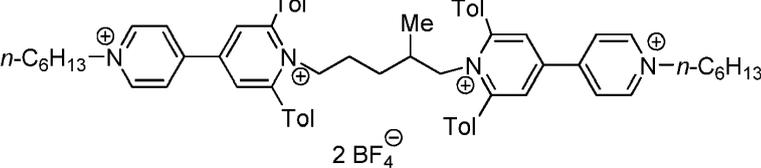
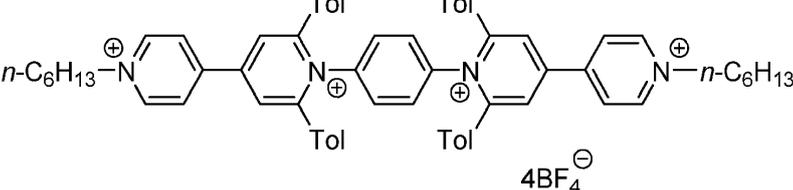
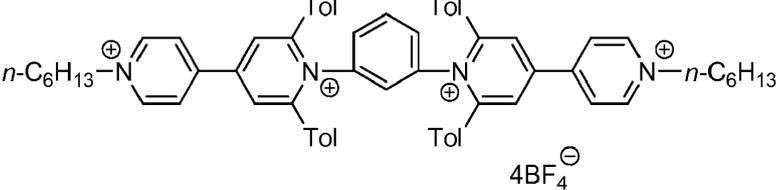
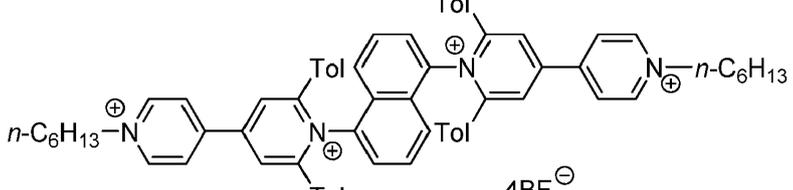
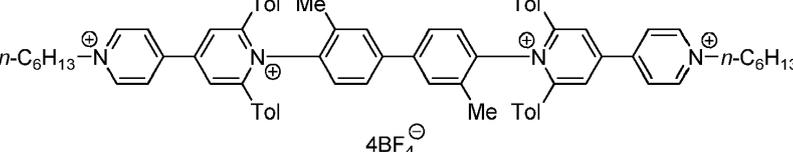
I-27	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-28	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-29	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-30	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-31	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-32	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-33	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-34	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-35	<p>2 BF₄[⊖]</p>

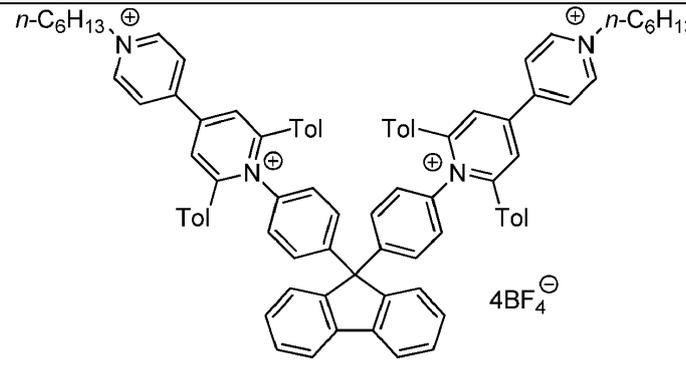
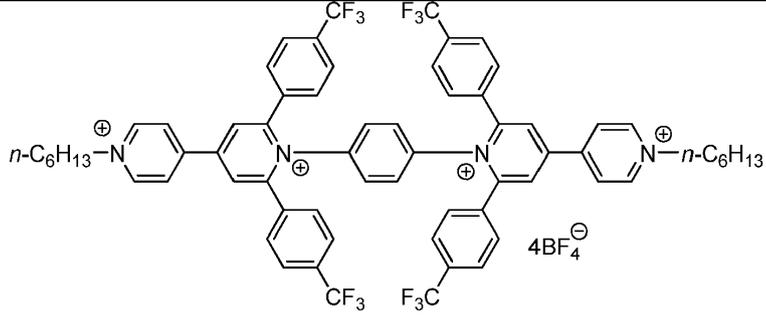
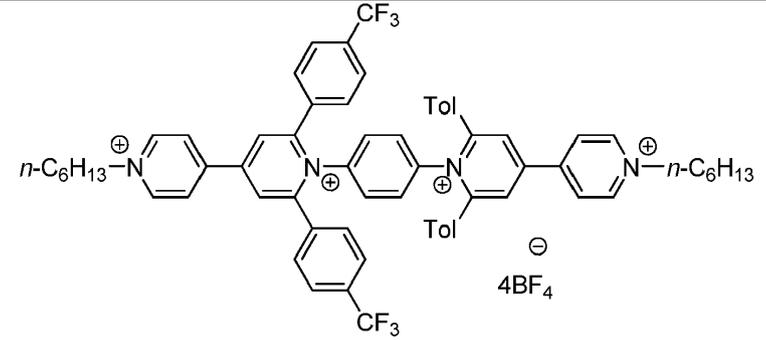
I-36	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-37	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-38	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-39	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-40	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-41	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-42	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-43	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-44	 <p>2 BF₄[⊖]</p>

I-45	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-46	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-47	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</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-1	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-2	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-3	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>

III-4	
III-5	
III-6	
III-7	
III-8	
III-9	
III-10	
III-11	
III-12	
III-13	

III-14	
III-15	
III-16	
III-17	
III-18	
IV-1	
IV-2	
IV-3	

IV-4	
IV-5	
IV-6	
IV-7	
IV-8	
IV-9	
IV-10	
IV-11	

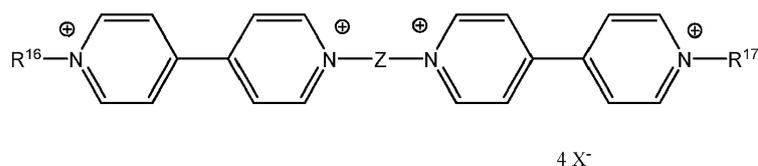
<p>IV-12</p>	
<p>IV-13</p>	
<p>IV-14</p>	

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

Los compuestos de fórmula (I) tienen generalmente un color verde o verde azulado en su estado coloreado. 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. 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.

En una realización, el derivado de viológeno de Fórmula (II) se selecciona de compuestos de fórmula (III):



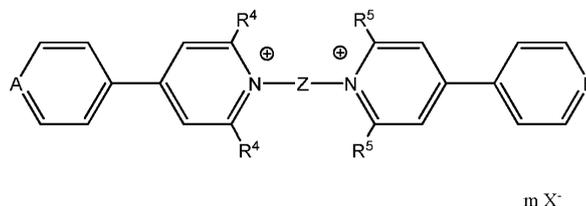
(III)

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

En particular, R¹⁶ y R¹⁷ se pueden seleccionar independientemente de grupos fenilo opcionalmente sustituidos de fórmula (V) como se define anteriormente. Como alternativa, R¹⁶ y R¹⁷ se pueden seleccionar 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.

5 Los compuestos preferidos de fórmula (III) son compuestos III-1 a III-18 definidos anteriormente.

En otra realización, el derivado de viológeno de Fórmula (II) se selecciona de compuestos de fórmula (IV):



(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.

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

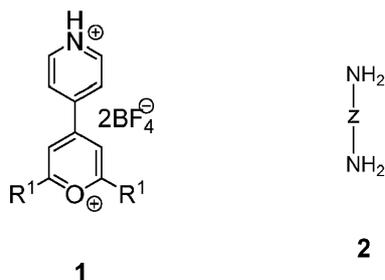
A y B se seleccionan independientemente de forma preferible de nitrógeno y -N⁺(alquilo)-. En particular, los compuestos de fórmula (IV) en los que A y B son nitrógeno pueden proporcionar colores en la longitud de onda visible elevada – es decir, amarillo y rojo -, mientras que presentan buena estabilidad.

15 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.

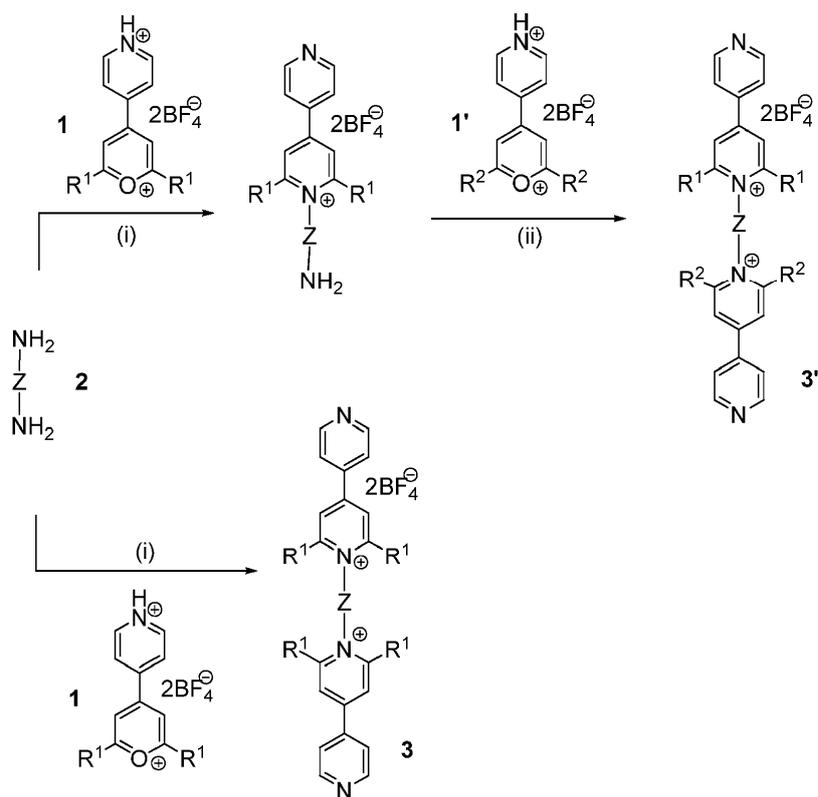
Los compuestos de fórmulas (I) y (II) se pueden obtener a través de diversos métodos bien conocidos en la técnica. Los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 13184771.7 y EP 13184780.8.

20 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.

25 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.



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⁺(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
- 15 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).

20 El compuesto reductor de la composición de la presente invención no está particularmente limitado. El compuesto reductor no es necesariamente un compuesto electrocromático; 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 electrocromático), buena estabilidad, en particular a oxígeno, y buena solubilidad en disolventes electrocromáticos convencionales. Tanto si el compuesto reductor usado en la composición electrocromática de la invención tiene o no propiedades electrocromáticas, el amplio intervalo de colores disponibles

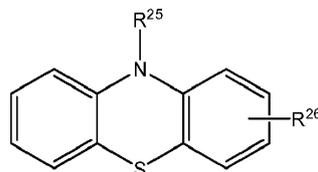
25 entre los compuestos de fórmula (I) y (II) permite obtener el color deseado para la composición electrocromática cuando se activa, posiblemente teniendo en cuenta el color del compuesto reductor en su estado coloreado, si lo tiene.

El compuesto reductor se puede seleccionar de:

- ferroceno y sus derivados, tales como etilferroceno, t-butilferroceno,
- 30 - fenoxazina y sus derivados, tal como N-bencilfenoxazina,

- fenazina y sus derivados, tales como 5,10-dihidrofenazina, N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina,
- fenotiazina y sus derivados, tales como 10-metilfenotiazina e isopropilfenotiazina,
- tioantreno, y
- tetratiafulvaleno.

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



(VII)

10 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.

La composición de la invención también incluye al menos un colorante, que se puede seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en:

- 15
- sustancias fotocromicas y/o dicroicas orgánicas o inorgánicas,
 - sustancias electrocromicas distintas del primer constituyente de esta invención, y que se pueden seleccionar entre los compuestos anteriores de Fórmulas (I) y/o (II), o entre diferentes compuestos electrocromicos,
 - pigmentos orgánicos e inorgánicos, especialmente en forma de nanopartículas,
 - colorantes orgánicos,
- 20
- abrillantadores ópticos,
 - y mezclas de los mismos.

25 Cada colorante incluido en la composición de la invención debe ser químicamente inerte con respecto a las moléculas electrocromicas con las que se mezcla dicho colorante. Dicho colorante también debe ser soluble en el mismo disolvente usado para las moléculas electrocromicas. Además, dicho colorante debe presentar una buena estabilidad electroquímica, es decir, cada colorante debe mantener sus características después de varios ciclos de activación/desactivación de las moléculas electrocromicas.

30 Los ejemplos de sustancias fotocromicas orgánicas que se pueden usar son aquellos seleccionados del grupo que consiste en: naftopiranos, tales como 3H-nafto[2,1-b]piranos y 3H-nafto[1,2-b]piranos; benzopiranos; oxazinas, tales como benzoxazinas, espiro-oxazinas, espiro-nafto-oxazinas y espiroindolin[2,3]benzoxazinas; fulgidas; fulgimidias; y sus mezclas. Entre estos compuestos, algunos también proporcionan propiedades dicroicas, tales como los descritos en el documento WO 2008/028930.

35 Los ejemplos de sustancias dicroicas que se pueden usar en el contexto de la invención pueden incluir azometinos, indigoides, tioindigoides, indanos, quinoftalónicos, perilenos, ftaloperinos, trifenodioxazinas, indoloquinoxalinas, imidazotriazinas, colorantes azoicos y poliazoicos, benzoquinonas, naftoquinonas, (poli)antraquinonas, antrapirimidinonas, yodos, yodatos, y sus mezclas. Estos compuestos están disponibles de diversos proveedores, tales como MERCK, MITSUI o NEMATEL. Los compuestos dicroicos se usan típicamente en combinación con cristales líquidos, debido a que los primeros son capaces de orientarse por sí mismos, y los colorantes dicroicos que contienen, cuando se aplica un potencial eléctrico, que produce el color requerido.

40 Los compuestos electrocromicos usados como colorante tienen preferiblemente un potencial redox similar al del primer constituyente de esta invención. Preferiblemente, los potenciales redox del compuesto electrocromico usado como colorante difieren del de la invención en menos de 0,2 V, más preferiblemente en menos de 0,15 V, aún más preferiblemente en menos de 0,1 V, incluso más preferiblemente en menos de 0,05 V. Puesto que los potenciales redox de estos compuestos electrocromicos están muy próximos, dichos compuestos pueden cambiar de color simultáneamente cuando se aplica un potencial a la composición, y se puede prevenir el "efecto de camaleón" que se produce cuando los compuestos electrocromicos cambian de color todos uno a uno. En una realización, los

45

- compuestos electrocrómicos usados como colorante se pueden escoger de compuestos electrocrómicos inorgánicos, tales como WO_3 , IrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , V_2O_5 , hexacianoferratos de hierro (tal como azul de Prusia) y sus mezclas; y compuestos electrocrómicos orgánicos tales como politiofeno y sus derivados, incluyendo PEDOT, polianilina, polipirrol, metalopolímeros, metalofalocianinas, alquilviológenos, arilviológenos, arilalquilviológenos, alquilarilviológenos, o antraquinona y sus derivados, y sus mezclas. En otra realización, los compuestos electrocrómicos usados como colorante se pueden seleccionar de aquellos de la Fórmula (I), en la que R^1 y/o R^2 representan un grupo fenilo que está sustituido en la posición para. En todavía otra realización, los compuestos electrocrómicos usados como colorante se pueden seleccionar de aquellos de Fórmula (II), en la que R^{7a} y/o R^{7b} representan un grupo fenilo que está sustituido en la posición para.
- Los abrillantadores ópticos son compuestos bien conocidos para una persona experta en la técnica, que emiten una luz visible fluorescente cuando son iluminados mediante radiación UV. La luz visible que es producida por estos compuestos está situada por lo tanto al menos parcialmente en la banda de longitudes de onda comprendida entre 380 nm y 780 nm, en particular entre 380 nm y 420 nm, correspondiente a un color azul. Los abrillantadores ópticos son habitualmente derivados de benzoxazolilos, estilbenos, y benzotriazoles, tales como derivados de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico. Los ejemplos de abrillantadores ópticos están disponibles con los nombres FLUOLITE XMP, una marca de ICI, LECOPUR EGM, una marca de SANDOZ, y UVITEX OB, una marca de CIBA-GEIGY.
- Los ejemplos de pigmentos orgánicos e inorgánicos incluyen quinacridonas, isoindolinonas con o sin complejos de cobalto resp. complejos de cobre, arilamidas, diarilidas y compuestos de plomo/(azufre)/cromo. Los ejemplos de pigmentos son los siguientes, en los que C.I. es el índice de color n^o: azul de ftalocianina (pigmento azul 15:3, C.I. 74160), azul de cobalto (pigmento azul 36, C.I. 77343), Toner cyan BG (Clariant), Permajet blue B2G (Clariant); verde de ftalocianina (pigmento verde 7, C.I. 74260), sesquióxido de cromo; óxidos de hierro; violeta de carbazol; y Monolith black C-K (CIBA Specialty Chemicals).
- Los colorantes orgánicos son compuestos que son solubles en disolventes acuosos u orgánicos. Se pueden escoger entre azocompuestos o diazocompuestos, derivados de quinona, derivados de antraquinona, compuestos de indigoide, ftalidas, derivados de ftalocianina, porfirinas, derivados de estirilo, derivados de quinoftalona, derivados de naftazina, pirazolona, y sus mezclas, o se pueden derivar de una halotriazina tal como una dihalotriazina o monohalotriazina, especialmente diclorotriazinas solubles en agua. Algunos de estos colorantes orgánicos también pueden tener propiedades electrocrómicas. Los ejemplos de colorantes orgánicos están disponibles de CLARIANT con los nombres comerciales Savinyl, Solvaperm, Duasyn y Sanolyn, por ejemplo.
- Esta composición según esta 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 y/o cristales líquidos.
- 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, acetronitrilo, 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.
- 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.
- La concentración de los compuestos oxidantes en la composición depende de la absorción deseada de la composición electrocrómica en el estado coloreado (es decir, 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.
- 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, hexafluoroarseniato o hexafluorosilicato.

5 El electrolito inerte que porta la corriente más preferido es tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamonio. 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 poliácridatos, incluyendo polimetacrilato de metilo, poliacetato de vinilo, poliuretanos, poliestireno, poliacetónitrilo, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, propionato de celulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, gomas o hidrocóloides tales como gelano, carrageenano, pululano, polióxido de etileno, polióxido de propileno, poliacetato 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 La presente invención se refiere también a un dispositivo electrocrómico, en particular un artículo óptico, que comprende la composición de la invención.

30 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.

35 El dispositivo puede contener capas funcionales tales como capas polarizantes, capas fotocromáticas, 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 cualquier 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 policarbonato termoplástico, o una resina termoendurecida o fotocurada, tal como poliuretano o poliouretano. 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.

50 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 FR 2950710, que comprende al menos un compuesto de la invención.

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.

Ejemplo 1: composición que comprende compuestos electrocrómicos y una sustancia fotocromica

5 Se preparó una composición disolviendo, en carbonato de propileno (82,3% en peso):

- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula I-10 anterior (3,5% en peso),
- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula III-10 anterior (2,0% en peso),
- 10-metilfenotiazina (5,9% en peso) como agente reductor,
- 10 - una sustancia fotocromica del tipo de naftopirano, producida por VIVIMED LABS con el nombre comercial Reversacol® Berry Red (0,8% en peso), y
- tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, en lo sucesivo denominado aquí como TBA BF_4^- (5,5% en peso).

15 Se llenó un tanque a temperatura ambiente y presión atmosférica con la composición electrocrómica como se describe anteriormente. Entonces se colocó verticalmente una célula en el tanque a presión atmosférica, de tal manera que la abertura estaba situada por encima del nivel de la disolución. Esta célula incluyó dos sustratos de vidrio mineral enfrentados entre sí, cuyos lados internos se revistieron con electrodos conductores transparentes hechos de óxido de estaño e indio (ITO). Los sustratos se mantienen 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.

20 El tanque con la célula se colocó en un secador de vacío, que se evacuó hasta 0,5 mbares. Durante la aereación del tanque bajo la introducción de un gas inerte, la formulación 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 un adhesivo epoxídico cargado con plata.

25 Se aplicó un potencial de 0,9 V entre los electrodos, y el color obtenido se evaluó visualmente. Se observó que la composición fue ligeramente rosa en el estado inactivo, y que este color fue debido solamente a la sustancia fotocromica incluida en ella. Tras la activación, la muestra tuvo un color gris morado agradable, que cambió reversiblemente cuando se invirtió la polaridad.

30 El nivel de transmisión (T_v) de la composición también se midió según el Estándar ISO 8980-3, en el intervalo de longitudes de onda de 380 nm-800 nm, usando un espectrofotómetro. Corresponde al factor de transmisión como se define en el Estándar ISO 13666:1998. Se observó que T_v disminuyó de 75% a 16% cuando se aplica el potencial eléctrico.

Además se observó que la cinética de la coloración/decoloración no parece que se vea afectada por la presencia de la sustancia fotocromica.

35 La sustancia fotocromica también mantuvo sus propiedades fotocromicas, que se comprobaron activando la muestra con una lámpara UV (vI208bl de 2 x 8 W, 365 nm, 1400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$). La sustancia fotocromica se coloreó de color rojo cuando se activó mediante la luz UV.

Este ejemplo demuestra que es posible obtener tanto un efecto fotocromico como un efecto electrocrómico usando la composición anterior. La muestra, que se activó tanto mediante UV como eléctricamente, tuvo un color morado oscuro.

40 Ejemplo 2: Composición que comprende un compuesto electrocrómico y un colorante orgánico (no según la presente invención)

Se preparó una composición disolviendo, en carbonato de propileno (88,8% en peso):

- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula I-10 anterior (4,3% en peso),
- ferroceno (1,2% en peso) como agente reductor,
- 45 - un colorante orgánico, que fue un colorante complejo de metal azoico suministrado por CLARIANT con el nombre comercial Savinyl® Red 2 BLSE (1,4% en peso), y
- tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, en lo sucesivo denominado aquí como TBA BF_4^- (4,3% en peso).

Esta composición tuvo un color rojo en el estado inactivo, que fue debido a la presencia del colorante orgánico. Su color se volvió marrón cuando se aplicó un voltaje de 0,9 V al dispositivo electrocrómico.

Ejemplo 3: composición que comprende un compuesto electrocrómico y un compuesto dicróico. (No según la presente invención)

- 5 Se preparó una composición disolviendo, en carbonato de propileno (92,35% en peso):
- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula I-10 anterior (1,48% en peso),
 - metilfenotiazina (1,21% en peso) como agente reductor,
 - una mezcla de tres colorantes dicróicos, que fueron derivados de antraquinona suministrados por NEMATEL con los nombres comerciales Blue AB4® (0,95% en peso), Red® AR1 (0,84% en peso), y Yellow® AG1 (0,86% en peso), y
 - tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, en lo sucesivo denominado aquí como TBA BF₄⁻ (2,31% en peso).

Esta composición tiene un color azul oscuro en el estado inactivo, que fue debido a la presencia de los colorantes dicróicos. Puesto que los colorantes dicróicos no estaban orientados en la misma dirección, el color residual correspondió a la absorción obtenida con una orientación media de las moléculas.

- 15 Su color se volvió verde oscuro cuando se aplicó un voltaje de 0,9 V al dispositivo electrocrómico.
- También se ha comprobado que el color del compuesto dicróico no se modificó con la aplicación del voltaje.

Ejemplo 4: composición que comprende compuestos electrocrómicos y cristales líquidos

Se preparó una composición disolviendo, en carbonato de propileno (40,0% en peso):

- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula I-10 anterior (2,0% en peso),
- 20 - el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula III-10 anterior (0,9% en peso),
- 10-metilfenotiazina (1,4% en peso) como agente reductor,
- cristales líquidos vendidos por MERCK con el nombre comercial E7 (53,8% en peso), y
- tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, en lo sucesivo denominado aquí como TBA BF₄⁻ (1,9% en peso).

- 25 La velocidad de transmisión de la composición, que inicialmente era transparente (no coloreada), disminuyó de 82% cuando está en el estado inactivo hasta 30% cuando se activa eléctricamente (con un voltaje de 0,9 V), y su color se volvió simultáneamente a un color gris verdoso.

- 30 Este ejemplo muestra que la presencia de cristales líquidos en una composición de esta invención, incluso en cantidades elevadas, no afecta a las propiedades electrocrómicas de la composición. De este modo, es posible incorporar compuestos dicróicos y orientarlos, ya que dichos compuestos dicróicos necesitan ser formulados en cristales líquidos.

Ejemplo 5: composición que comprende dos compuestos electrocrómicos

Se preparó una composición disolviendo, en carbonato de propileno (82,1% en peso):

- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula I-18 anterior (3,7% en peso),
- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula III-4 anterior (1,0% en peso),
- 35 - fenoxazina (1,9% en peso) como agente reductor,
- PMMA (7,8% en peso), y
- tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, en lo sucesivo denominado aquí como TBA BF₄⁻ (3,5% en peso), en la que uno de los compuestos electrocrómicos se usó como un colorante según esta invención.

- 40 En el estado inactivo, la composición tuvo un color amarillo, que se volvió marrón cuando se aplicó un voltaje de 1,1 V. Cuando se invirtió la polaridad, el color se volvió negro a marrón pálido, pero no volvió a ser amarillo. De este modo, el color de la composición cambió de marrón a marrón claro, y viceversa, a lo largo de varios ciclos.

Ejemplo 6: composición que comprende dos compuestos electrocrómicos

Se preparó una composición disolviendo, en carbonato de propileno (92% en peso):

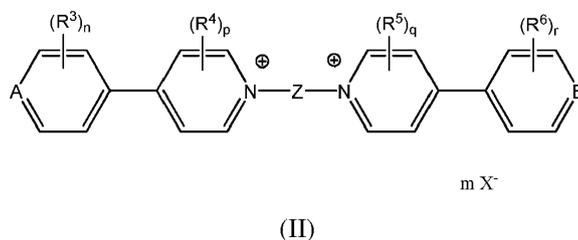
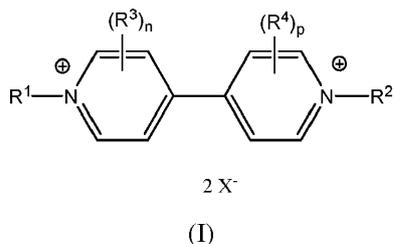
- el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula I-25 anterior (2,4% en peso),
 - el compuesto electrocrómico que corresponde a la Fórmula III-3 anterior (0,9% en peso),
 - fenoxazina (1,1% en peso) como agente reductor, y
 - tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, en lo sucesivo denominado aquí como TBA BF_4^- (3,6% en peso), en la
- 5 que uno de los compuestos electrocrómicos se usó como un colorante según esta invención.

Durante ciclos de activación sucesivos (con aplicación de un voltaje de 1 V), el color de la composición varió de verde pálido a verde oscuro, y viceversa.

REIVINDICACIONES

1. Composición electrocrómica que comprende:

- al menos un compuesto reductor;
 - al menos un colorante,
- 5
- un compuesto electrocrómico oxidante seleccionado de derivados de viológeno de fórmula (I);
 - un compuesto electrocrómico oxidante seleccionado de derivados de viológeno de fórmula (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;
 - $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^8$, $-\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^8$, $-\text{S}(\text{O}_2)\text{NR}^8\text{R}^9$, $-\text{NR}^8\text{R}^9$, $-\text{NR}^8\text{COR}^9$, $-\text{NR}^8\text{CO}(\text{arilo})$, $-\text{NR}^8\text{arilo}$, $-\text{CH}_2\text{OR}^8$, $-\text{CH}_2\text{SR}^8$, $-\text{CH}_2\text{R}^8$, $-\text{CO}-\text{R}^8$ 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;

5 ▪ 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

10 • -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

15 ◦ 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

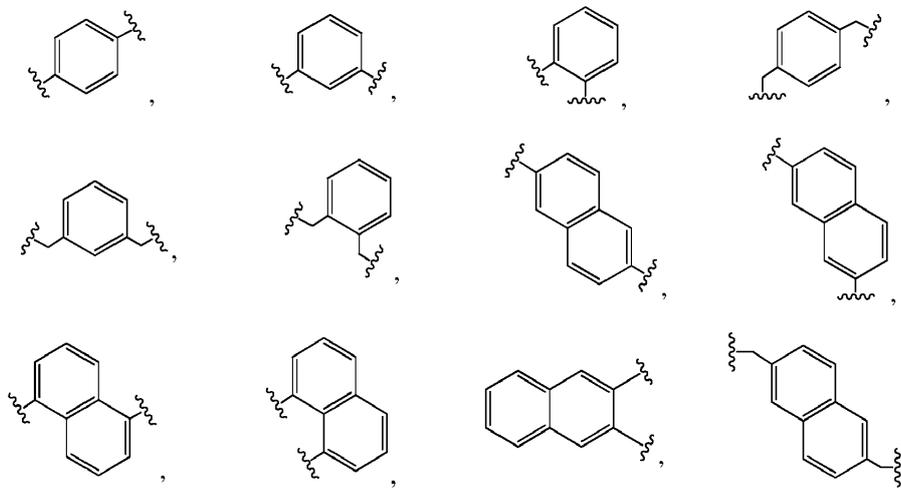
20 ▪ Y se selecciona de arileno, cicloalquileo, heteroarileno, arileno-arileno o arileno-CR'R"-arileno, en el que R' y R'' forman, junto con el carbono al que están enlazados, un grupo carbocíclico;

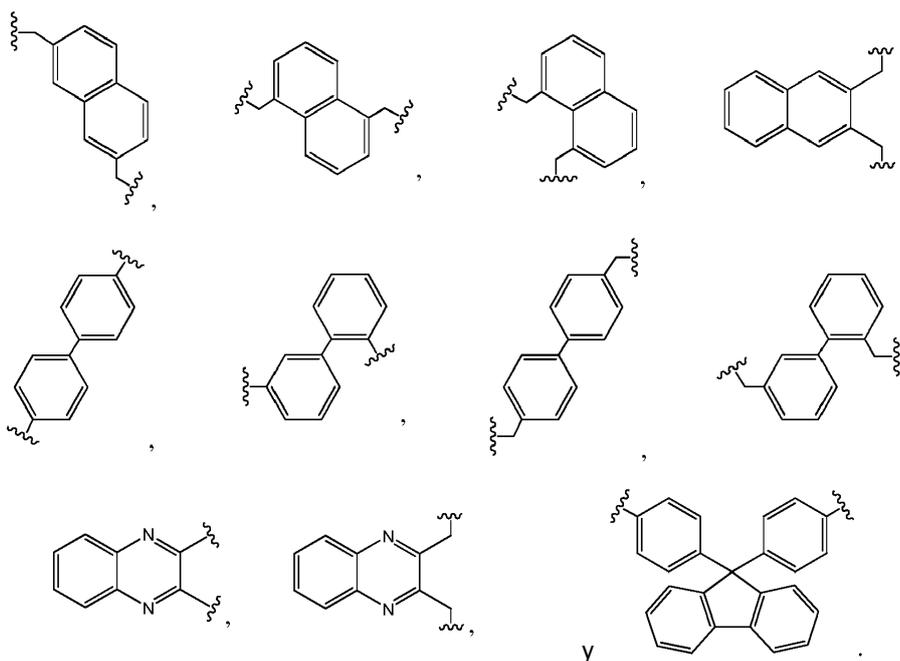
en los que dichos grupos alquileo, cicloalquileo, arileno, heteroarileno y carbocíclico pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo, alcoxi, alquilitio, hidroxialquilo, aciloxi, cicloalquilo, arilo, arilo sustituido, ariloxi, heteroarilo y heteroarilo sustituido;

25 - 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.

2. La composición electrocrómica según la reivindicación 1, en la que Z se selecciona de alquileo de C₁-C₁₂, alquileo de C₁-C₁₂ sustituido con arilo, fenileno, naftileno, (alquileo de C₁-C₄)-fenileno-(alquileo de C₁-C₄), (alquileo de C₁-C₄)-naftileno-(alquileo de C₁-C₄), quinoxalin-2,3-diilo, (alquileo C₁-C₄)-quinoxalin-2,3-diil-(alquileo de C₁-C₄), fenileno-fenileno, (alquileo de C₁-C₄)-fenileno-fenileno-(alquileo de C₁-C₄) y fenileno-fluorenileno-fenileno, preferiblemente Z se selecciona 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-,

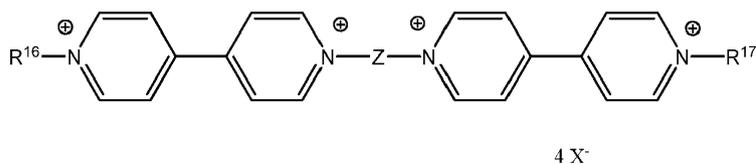




3. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C_1 - C_4 , alcocarbonilo C_1 - C_4 , alcanilo, aroilo, nitrilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, arilo y heteroarilo, en los que el arilo y el heteroarilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de 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, etoxicarbonilo, fenilo, p-metilfenilo y p-trifluorometilfenilo.

4. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contraión X^- se selecciona de haluro, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, nitrato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, toluenosulfonato, hexacloroantimoniato, bis(trifluorometanosulfonil)imida, perclorato, acetato, y sulfato.

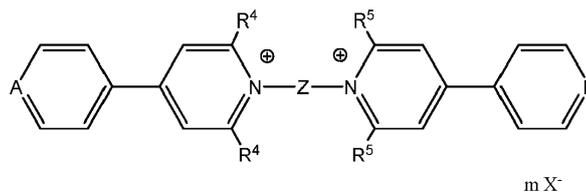
5. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos uno de los derivados de viológeno se selecciona de compuestos de fórmula (III):



(III)

en la que Z y X^- son como se definen en la fórmula (II), y R^{16} y R^{17} se seleccionan de grupos alquilo y fenilo opcionalmente sustituido.

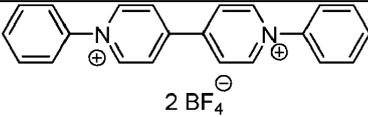
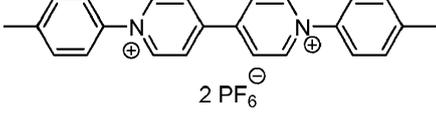
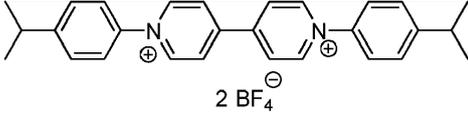
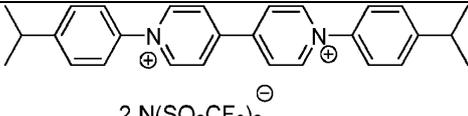
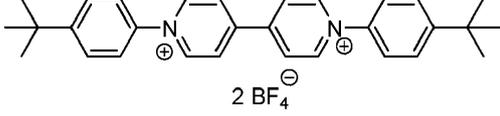
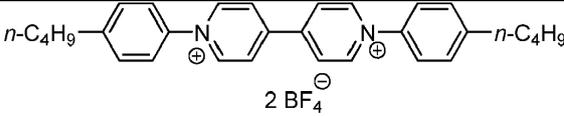
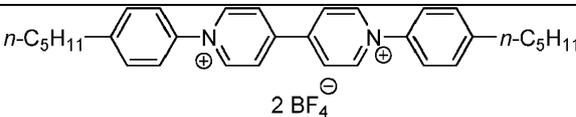
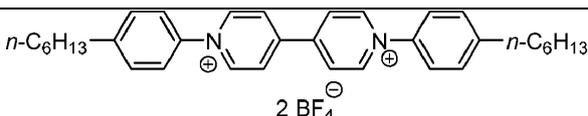
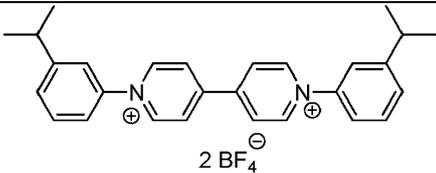
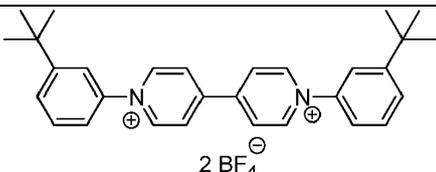
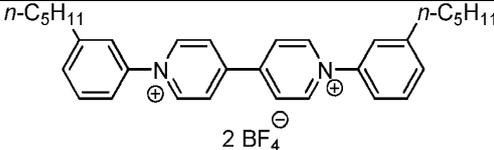
6. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que al menos uno de los derivados de viológeno se selecciona de compuestos de fórmula (IV):



(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.

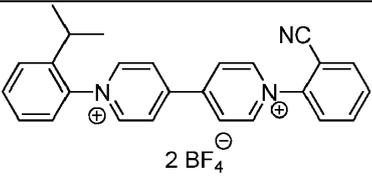
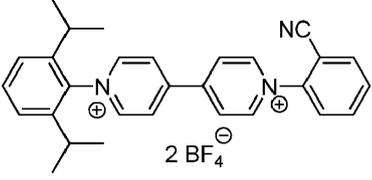
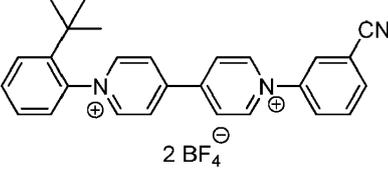
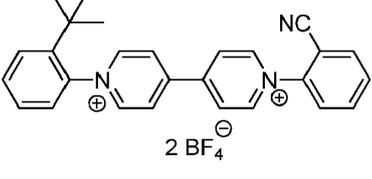
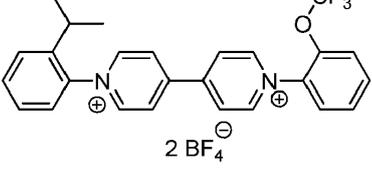
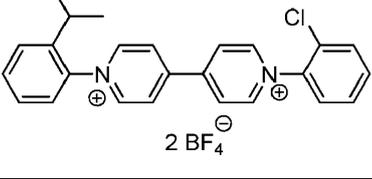
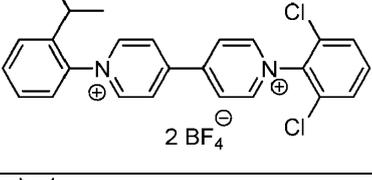
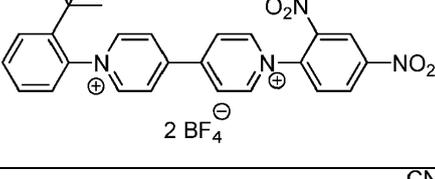
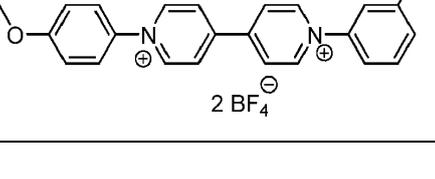
7. La composición electrocrómica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dichos derivados de viológeno se seleccionan de los compuestos I-1 a I-50, III-1 a III-18 y IV-1 a IV-14:

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 style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-11	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>

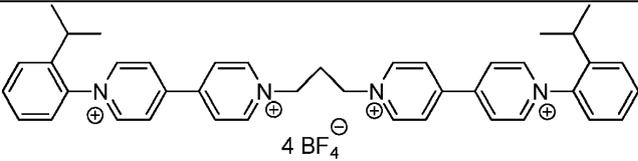
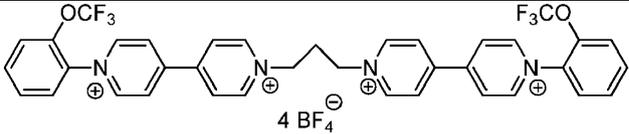
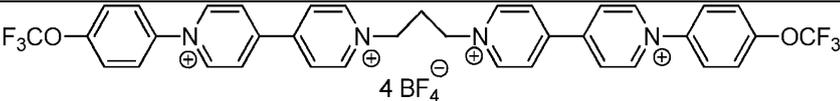
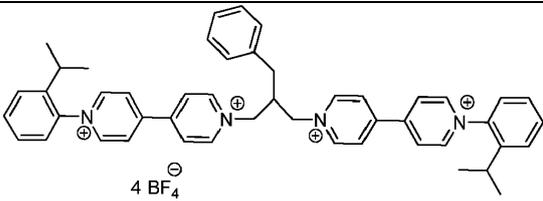
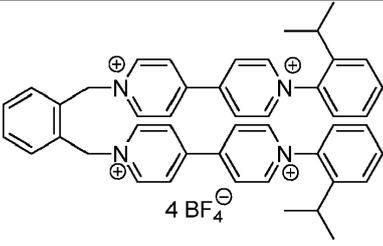
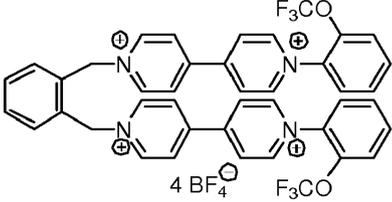
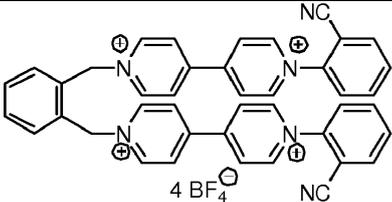
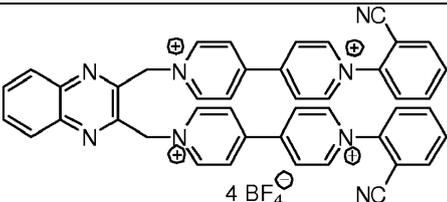
I-12	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with an isopropylphenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-13	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a tert-butylphenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-14	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 4-(trifluoromethyl)phenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-15	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 2,4,6-trifluorophenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-16	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 4-methoxyphenyl group. The counterion is 2PF_6^-.</p>
I-17	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 4-methoxyphenyl group. The counterion is 2ClO_4^-.</p>
I-18	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 4-isopropoxyphenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-19	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 4-(trifluoromethoxy)phenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-20	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 3-(trifluoromethoxy)phenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>
I-21	<p>Chemical structure of a bis-imidazolium salt. The cation consists of two imidazolium rings connected at their 2-positions. Each imidazolium ring is substituted at the 4-position with a 2-(trifluoromethoxy)phenyl group. The counterion is 2BF_4^-.</p>

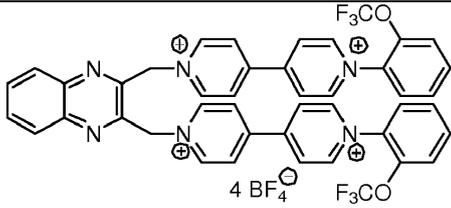
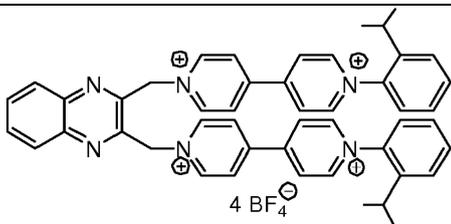
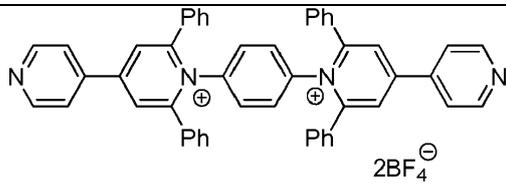
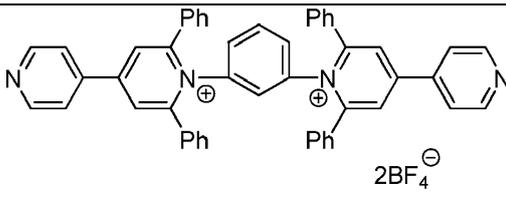
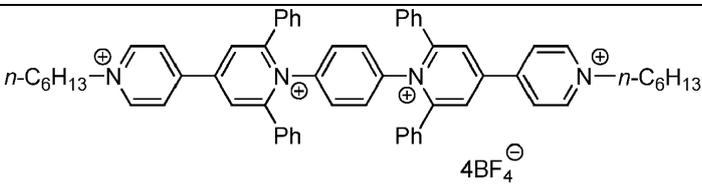
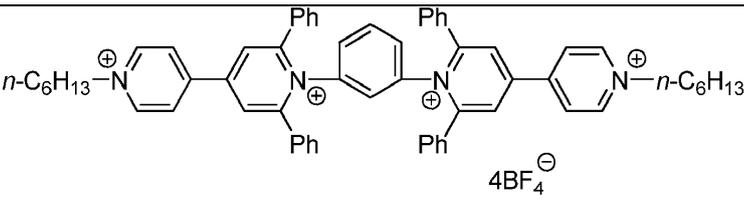
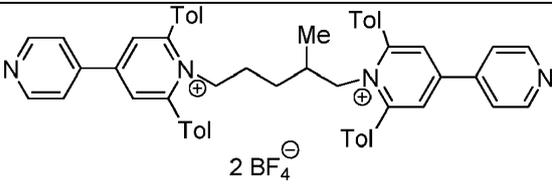
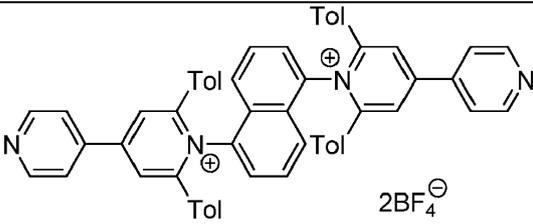
I-22	<p><chem>COC(F)(F)F-c1ccc(cc1)[n+]2cnc3c2c4ccc(cc4[n+]3)OC(F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-23	<p><chem>N#Cc1ccc(cc1)[n+]2cnc3c2c4ccc(cc4[n+]3)C#N.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-24	<p><chem>N#Cc1cccc(c1)[n+]2cnc3c2c4cccc(c4)[n+]3C#N.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-25	<p><chem>OCCc1ccc(cc1)[n+]2cnc3c2c4ccc(cc4[n+]3)CO.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-26	<p><chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)[n+]2cnc3c2c4ccc(cc4[n+]3)C(=O)OCC.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-27	<p><chem>CCOC(=O)c1cccc(c1)[n+]2cnc3c2c4cccc(c4)[n+]3C(=O)OCC.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-28	<p><chem>CCOC(=O)Cc1cccc(c1)[n+]2cnc3c2c4cccc(c4)[n+]3C(=O)OCC.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-29	<p><chem>CCOC(=O)/C=C/c1ccc(cc1)[n+]2cnc3c2c4ccc(cc4[n+]3)/C=C/C(=O)OCC.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-30	<p><chem>c1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)[n+]3cnc4c3c5ccc(cc5[n+]4)Cc6ccccc6.[B-](F)(F)F</chem></p>
I-31	<p><chem>c1ccc(cc1)Cc2cccc(c2)[n+]3cnc4c3c5cccc(c5)[n+]4Cc6ccccc6.[B-](F)(F)F</chem></p>

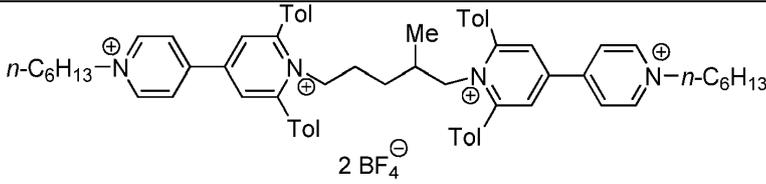
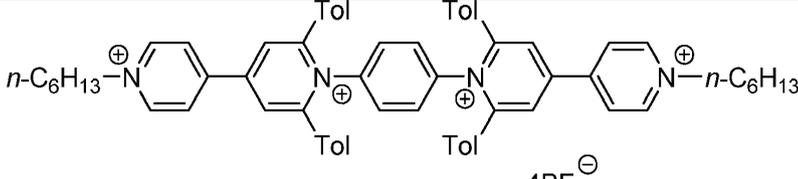
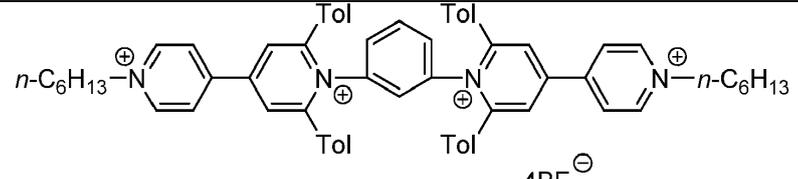
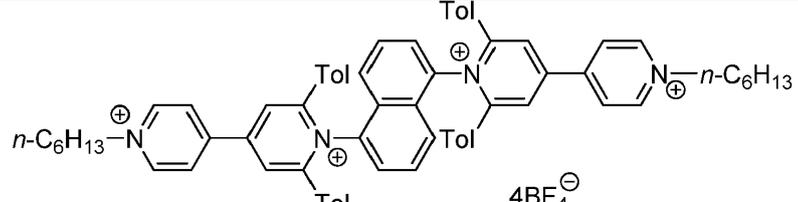
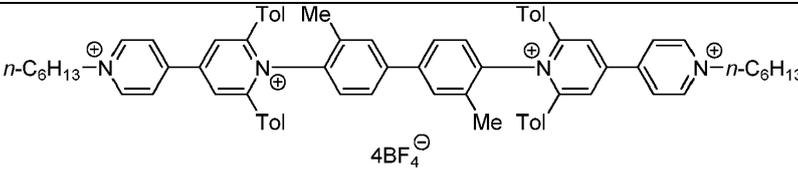
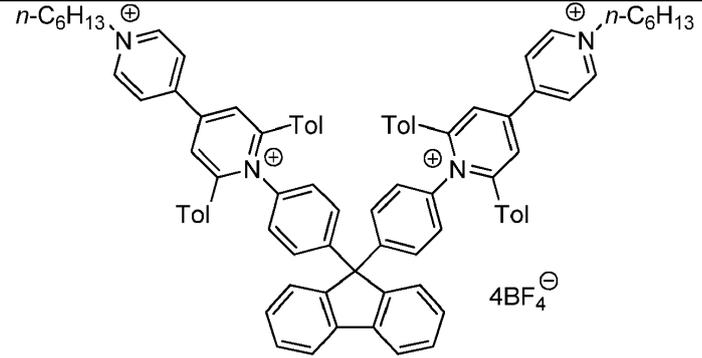
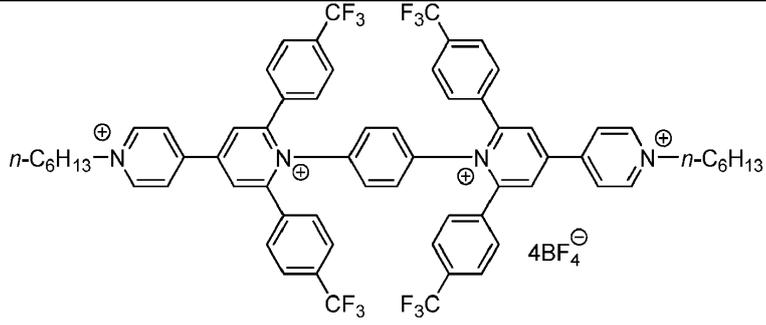
I-32	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-33	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-34	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-35	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-36	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-37	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-38	<p>2 BF₄[⊖]</p>
I-39	<p>2 BF₄[⊖]</p>

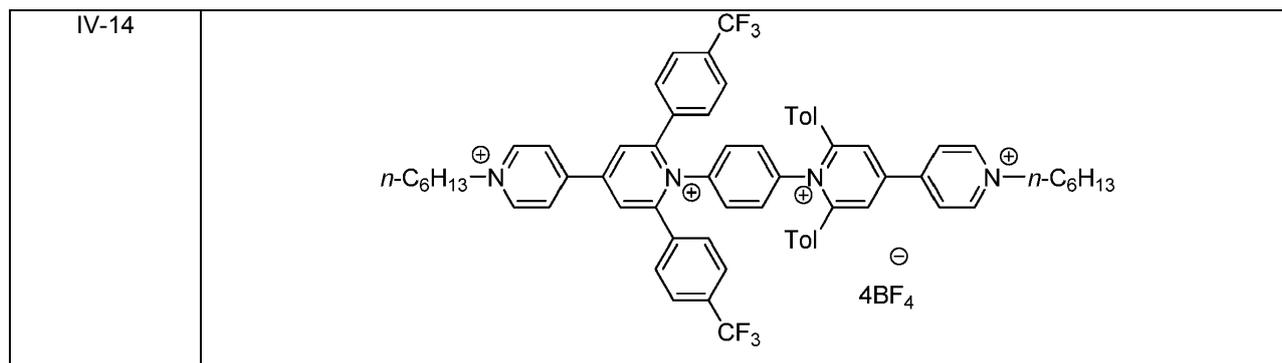
I-40	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-41	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-42	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-43	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-44	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-45	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-46	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-47	 <p>2 BF₄[⊖]</p>
I-48	 <p>2 BF₄[⊖]</p>

I-49	<p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
I-50	<p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
III-1	<p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-2	<p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-3	<p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-4	<p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
III-5	<p style="text-align: center;">4 ClO_4^-</p>
III-6	<p style="text-align: center;">4 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 BF₄[⊖]</p>
III-10	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-11	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-12	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-13	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-14	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-15	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>
III-16	 <p style="text-align: center;">4 BF₄[⊖]</p>

III-17	
III-18	
IV-1	
IV-2	
IV-3	
IV-4	
IV-5	
IV-6	

IV-7	 <p style="text-align: center;">2 BF_4^-</p>
IV-8	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
IV-9	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
IV-10	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
IV-11	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
IV-12	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>
IV-13	 <p style="text-align: center;">4 BF_4^-</p>



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

8. La composición electrocrómica según las reivindicaciones 1 a 7, 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 tetratriafulvaleno.
9. La composición electrocrómica según la reivindicación 8, 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.
10. La composición electrocrómica según las reivindicaciones 1 a 9, en la que el colorante se selecciona del grupo que consiste en:
- sustancias fotocromicas y/o dicroicas orgánicas o inorgánicas,
 - sustancias electrocrómicas distintas del primer constituyente de esta invención, y que se pueden seleccionar entre los compuestos anteriores de Fórmulas (I) y/o (II), o entre diferentes compuestos electrocrómicos,
 - pigmentos orgánicos e inorgánicos, especialmente en forma de nanopartículas,
 - colorantes orgánicos,
 - abrillantadores ópticos,
 - y mezclas de los mismos.
11. Dispositivo electrocrómico que comprende la composición como se define en las reivindicaciones 1 a 10.
12. El dispositivo electrocrómico según la reivindicación 11, en el que dicho dispositivo electrocrómico comprende un mecanismo para mantener la composición en un entorno mecánicamente estable.
13. El dispositivo electrocrómico según la reivindicación 11 o 12, 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 11.
14. El dispositivo electrocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, 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.