



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101997900611261
Data Deposito	15/07/1997
Data Pubblicazione	15/01/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	02	F		

Titolo

DISPOSITIVO ELETTROCROMICO PER L'ATTENUAZIONE O IL FILTRAGGIO DELLA LUCE



CLASSE INTERNAZIONALE G02F 1/00

Descrizione dell'invenzione industriale avente per
titolo: "DISPOSITIVO ELETTROCROMICO PER L'ATTENUAZIONE O IL
FILTRAGGIO DELLA LUCE"

a nome ISOCLIMA S.p.A., di nazionalita` Italiana, con sede
in via A. Volta 14, 35042 Este (PD), Italia.

Inventori: Filippo MOSINI, Alberto BERTOLINI, Vladimir
GAVRILOV e Igor SHELEPIN .

Depositata il

TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un dispositivo
elettrocromico per l'attenuazione o il filtraggio della
luce comprendente una composizione elettrocromica avente
almeno un solvente, almeno una componente elettrocromica
catodica, ed almeno una componente elettrocromica anodica.

In particolare la presente invenzione si riferisce a
composizioni elettrocromiche a base di composti organici
per realizzare dispositivi elettrocromici reversibili di
attenuazione della luce, come ad esempio filtri ottici a
trasmissione regolabile della luce, vetri retrovisori di
automobili con fattore di riflessione variabile, tettucci
solari per automobili, finestre di diverso impiego edilizio
ed altro.

Sono noti, dal brevetto USA N. 4,902,108 [Rif.1] e dalla
domanda di Brevetto Europeo N. 0 612 826 A1 [Rif.2],



dispositivi di attenuazione della luce, con trasmissione variabile della luce, con riflessione variabile della luce oppure con trasmissione della luce, a base di materiali organici elettrocromici. Condizione essenziale per la realizzazione pratica della tecnologia elettrocromica è l'utilizzo nei dispositivi di composizioni organiche elettrocromiche di elevata reversibilità, fra cui si può citare: la composizione a base di diperclorato oppure di ditetrafluoroborato di methylviologeno e 3-etil-2-benzotiazolanazina in soluzione con solvente organico (si veda anche Shelepin et al. "Electrochimija" 13, 32-37, 1977 [Rif.3]) e la composizione modificata, dove come componente anodica viene utilizzato 5,10-dihydro-5,10-dimetilfenazina (si veda Shelepin et al. "Electrochimija" 13, 404-408, 1977 [Rif.4]). Sono note anche le composizioni organiche elettrocromiche, dove la tipologia dei sali di 4,4'-dipiridinium e' stata ampliata e come componente anodica sono stati utilizzati, al di fuori dei composti già noti che formano coppie-redox reversibili nel caso di elettroossidazione, 5,10dihydro-5,10-dimetilfenazina e i suoi derivati [Rif.1]. Come solventi sono stati utilizzati diversi solventi organici, come dimethylformamide, propilencarbonate, γ -butyrolactone ed altri (si veda Rif.1, 2, 3 e 4).



In generale, tutti i dispositivi elettrocromici a base di soluzione liquida attiva elettrochimicamente sono sottoposti ad un effetto di segregazione dello stato elettrocolorato dei composti, che porta alla mancanza di uniformita` del tempo di scolorimento per diverse zone della cella, e di conseguenza, ad uno scolorimento disuniforme dei dispositivi in regime di funzionamento ciclico, soprattutto nel caso di trasmissione per lungo tempo della corrente elettrica continua. L'utilizzo come componente catodica dei sali 4,4'-dipiridinium con anioni volumetrici, cosi' come dicarbaundecaborate in combinazione con i derivati di ferrocene oppure 5,10-dihydro-5,10-dimetilfenazine in γ -butyrolactone oppure propylencarbonate (si veda domanda di brevetto in URSS N.972815 [5] e domanda di brevetto Internazionale N. WO 96/02017 [6]) permette di eliminare, in condizioni particolari, l'effetto di segregazione gravitazionale e di stabilizzare il tempo di scolorimento dello strato del materiale liquido elettrocromico dopo averlo sottoposto a lungo all'effetto della tensione elettrica in corrente continua. Con tali materiali l'effetto di segregazione gravitazionale si puo`, infatti, eliminare per dispositivi elettrocromici di piccole superfici, quando la caduta della tensione sulla superficie degli elettrodi otticamente trasparenti e' trascurabile. La violazione di



equipotenzialità degli elettrodi, che hanno la resistenza finale ohmica, porterà alla formazione di un gradiente di assorbimento ottico, e alla fine all'altro effetto negativo di segregazione anodica-catodica. Nonostante la affermazione erronea della causa del secondo effetto dovuta soltanto alla migrazione delle particelle cariche nel campo elettrico tra due elettrodi [Rif.1], grazie all'impiego di addensanti e organizzando in modo particolare le barre dell'alimentazione della corrente per i dispositivi elettrocromici situati verticalmente, si è riusciti a trovare una soluzione quando due effetti di segregazione delle forme colorate delle componenti elettrocromiche si compensano parzialmente uno con l'altro.

La realizzazione di composizioni elettrocromiche organiche solide è evidentemente la fondamentale, unica e corretta direzione da percorrere nel campo della creazione di dispositivi elettrocromici di attenuazione della luce di grandi dimensioni, aventi una buona colorazione uniforme e la mancanza assoluta dell'effetto negativo della segregazione gravitazionale. Non si può, d'altra parte, definire una nuova scoperta l'utilizzo di composizioni monomeriche fotopolimerizzanti per la creazione dello stato solido oppure gelatinoso del materiale elettrocromico mantenendo la conduttività ionica,



JB

[Rif.2]. Anche se la loro utilizzazione è nota, è caratterizzata dalla semplicità ed avrà un futuro produttivo. L'affermazione assolutamente giusta nel [Rif.2], riguardante l'eliminazione della segregazione gravitazionale delle componenti elettrocromiche nella matrice polimerica non è rinforzata con la sicurezza della mancanza dell'effetto anodico-catodico della segregazione nel caso della polarizzazione a lungo dei dispositivi, che è legata alla non equipotenzialità della superficie degli elettrodi nel caso di elettrocolorazione. Nella descrizione soprannominata [Rif.2] non c'è niente riguardante i metodi della soluzione di questo problema. È assolutamente evidente che l'effetto elettrocromico è basato sull'elettrolisi, e di conseguenza non è possibile limitare le correnti che determinano il grado di assorbimento ottico, per poter diminuire significativamente il gradiente della tensione sulla superficie degli elettrodi otticamente trasparenti. Oltre a ciò l'utilizzo delle composizioni monomeriche ultraviolette che vengono polimerizzate [Rif.2], comporta delle grandi difficoltà, che sono legate alla presenza dell'effetto di ritiro dopo la polimerizzazione direttamente nella cella. L'utilizzo di cicli termici ed il mantenimento a basse temperature dopo la trasformazione della composizione monomerica elettrocromica in una pellicola polimerica solida complica

JB



considerevolmente i metodi tecnologici di fabbricazione dei dispositivi. La probabilità di rilevazione dell'effetto del ritiro volumetrico diminuisce in maniera considerevole quando come agente polimerizzante viene utilizzato un oligomero oppure un polimero a basso peso molecolare che sia idoneo alla polimerizzazione successiva grazie alla presenza di centri attivi. Sorge un grande dubbio di poter utilizzare in larga scala inibitori, iniziatori, agenti umettanti ed altre aggiunte, che sono stati citati dagli autori [Rif.2] nella sezione di preparazione delle composizioni elettrocromiche monomeriche. Le aggiunte soprannominate sono composti sensibili alla reazione e possono interagire sia con le componenti elettrocromiche di partenza (iniziali) sia con il loro stato redox-attivato, e possono anche modificare lo stato della superficie degli elettrodi, fattore abbastanza critico per i processi elettrochimici, includendo reazioni di trasferimento di elettroni con l'aiuto dei composti organici.

Scopo della presente invenzione è la realizzazione di dispositivi elettrocromici che siano esenti da fenomeni di segregazione anodica-catodica, presentino un assorbimento della luce costante nel tempo e non presentino l'effetto di segregazione gravitazionale, in particolare su superfici di ampie dimensioni.



In particolare, scopo della presente invenzione e' di realizzare composizioni elettrocromiche che assicurino la massima omogeneità di assorbimento o filtraggio della luce senza incorrere negli inconvenienti presenti nei materiali elettrocromici fin qui noti.

Raggiunge tale scopo il dispositivo elettrocromico per l'attenuazione o il filtraggio della luce, in accordo con la presente invenzione, caratterizzato da una componente fotosensibile oligomerica oppure polimerica a basso peso molecolare la quale nella irradiazione da una sorgente di radiazioni elettromagnetiche e' atta a trasformare la composizione elettrocromica da uno stato liquido in uno stato solido pellicolare.

In particolare viene proposta una composizione elettrocromica che e' polimerizzabile, se esposta a raggi UV direttamente in cella (manufatti), senza che si noti il ritiro volumetrico, dopo la polimerizzazione e l'ottenimento dello stato solido.

In accordo con un altro aspetto della presente invenzione viene anche proposta una composizione elettrocromica a base di miscela di sali di dipiridinium con anioni di diversi volumi in un rapporto che dipende dalla resistenza elettrica degli elettrodi, dalle loro dimensioni e dalla viscosità della soluzione.



In accordo con un ulteriore aspetto della presente invenzione viene proposto un dispositivo elettrocromico a più celle, che presenta elevata uniformità di elettrocolorazione e può essere realizzato in diverse dimensioni e complessità.

Questa ed altre caratteristiche della presente invenzione risulteranno chiare dalla seguente descrizione di una forma preferita di esecuzione, fatta a titolo esemplificativo e non limitativo con l'ausilio degli annessi disegni, in cui:

Fig. 1 rappresenta la costruzione del dispositivo elettrocromico nella forma costruttiva a più celle; e

Fig. 2 rappresenta un particolare dello schema di realizzazione delle barre di alimentazione per manufatti che utilizzino le composizioni elettrocromiche secondo l'invenzione.

Con riferimento alla Fig. 1 il dispositivo elettrocromico 10 comprende due supporti 11, ad esempio in vetro o plastica, affacciati fra loro e ricoperti sulle facce adiacenti di uno strato conduttore di corrente 12, trasparente alla luce. Gli strati conduttori (elettrodi) 12, nella forma preferita di esecuzione, sono alimentati con tensione continua per mezzo di due conduttori elettrici o barre di alimentazione 21 e 22, rispettivamente, e sono parzialmente isolati da linee isolanti 19 atte a

realizzare una pluralità di celle 18 fra loro contigue ed elettricamente collegate.

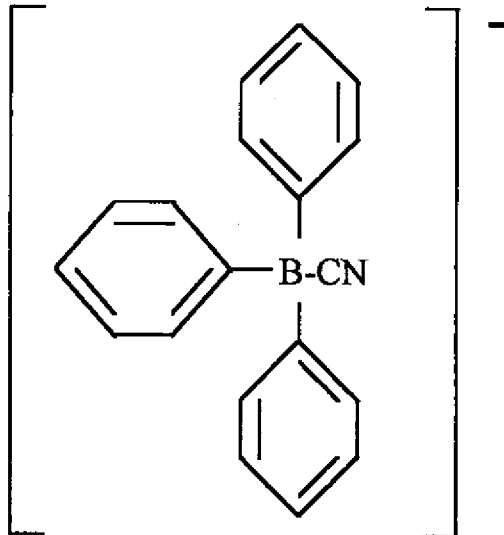
Fra i due elettrodi 12 e' interposta una composizione elettrocromica 14, come verra' più avanti descritto in dettaglio, atta ad assorbire o filtrare la luce in modo variabile e' reversibile al variare della tensione applicata fra i due elettrodi 12, ed una pluralità di saldature di colla 13, atte a separare fra loro le varie celle 18 ed a rendere ermetico il dispositivo elettrocromico 10.

Nel caso di utilizzo delle composizioni elettrocromiche 14 secondo l'invenzione, le barre di alimentazione 21 e 22, rispettivamente, possono essere inserite nelle saldature di colla 13 (Fig.2) poste alle estremità del dispositivo 10, in modo che ciascuna barra di alimentazione, 21 o 22, sia adiacente ad uno dei due strati conduttori 12. Mediante tale tecnica costruttiva i due supporti 11 possono essere realizzati affacciati e non disassati (Fig. 1 e Fig. 2).

Naturalmente il dispositivo elettrocromico 10 può essere realizzato in configurazione monocella senza cambiare lo spirito dell'invenzione.

Tra le numerose componenti organiche catodiche elettrocromiche vengono più spesso usati i composti della classe dei sali dipiridinium (viologeni), che sono idonei a formare sistemi redoxstabili nel caso di riduzione elettrica. Le composizioni elettrocromiche nel cui

composto sono inclusi viologeni con anioni aventi diversi volumi, manifestano un effetto in diverso grado di segregazione gravitazionale (si veda Ushakov et al. "Electrochimica" 21, 918-922, 1985 [Rif.7]), che è legato al gradiente di densità del catolito e anolito a causa della ridistribuzione delle particelle cariche durante il processo dell'elettrolisi. Così l'utilizzo dei viologeni, aventi anioni di grande volume, ad esempio come triphenylcianborate che ha la formula seguente :



diminuisce considerevolmente l'effetto di segregazione gravitazionale in confronto a ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- ed altri. Così, realizzando le composizioni miscelari si può controllare il grado di segregazione gravitazionale, che è essenziale quando esiste la necessità di compensazione reciproca dei due effetti negativi di segregazione, gravitazionale e anodica-catodica, essendo



quest'ultima legata alla nonequipotenzialita' degli elettrodi.

Per i materiali elettrocromici liquidi e gelatinosi esiste la possibilita' di selezionare il rapporto di concentrazione dei viologeni, aventi anioni di volume diverso in relazione alla resistenza degli elettrodi e in relazione alla viscosita' della soluzione per un lavoro stabile dei dispositivi elettrocromici senza rilevare effetti di segregazione. L'affermazione di questo tipo, naturalmente, sarà corretta per la disposizione verticale dei dispositivi e nel caso della relativa polarizzazione degli elettrodi dal lato superiore e inferiore.

Allo scopo di eliminare completamente la segregazione gravitazionale ed allo scopo di una notevole diminuzione della corrente nel caso di polarizzazione dei dispositivi elettrocromici di attenuazione della luce, e di conseguenza di riduzione della non equipotenzialita' degli elettrodi, in accordo con la presente invenzione, viene proposto l'utilizzo delle composizioni liquide elettrocromiche, UV-polimerizzabili (abili per la UV-polimerizzazione) direttamente nel manufatto. Come componente UV-polimerizzabile si possono usare le colle UV-polimerizzabili della classe di poliacrilati, così come Loctite 1650, Loctite 358 ed altre, le quali si mescolano molto bene con le soluzioni liquide elettrocromiche a base



di solventi, che vengono usati tradizionalmente nella elettrochimica dei composti organici e servono in questo caso come agenti plastificanti. Il rapporto ponderale della componente UV-polimerizzabile con la soluzione elettrocromica dipendente dallo stato finale desiderato può trovarsi nei limiti da 1:10 a 10:1. Il limite realmente ottimale del rapporto è da 1:3 a 3:1.

La polimerizzazione, in relazione della grandezza della distanza tra gli elettrodi 12, del contenuto in percento della componente fotoattiva e della potenza della sorgente UV può essere da alcuni secondi a 1 ora. La grandezza dello spazio libero tra gli elettrodi 12 può essere nei limiti da 20 μm fino a 1000 μm . Il valore ottimale è 50 μm - 250 μm .

Utilizzando le soprannominate composizioni poliacriliche UV-polimerizzabili, grazie alla base oligomerica oppure polimerica di basso peso molecolare nelle composizioni delle miscele elettrocromiche, con la polimerizzazione ulteriore si elimina praticamente il ritiro volumetrico.

Con lo scopo di un ottenimento più significativo dell'uniformità dell'oscuramento dei dispositivi elettrocromici di attenuazione della luce, viene proposto, in accordo con la presente invenzione, l'utilizzo di una struttura a più sezioni della cella 18, formata come al



Handwritten signature

solito da due supporti di vetro oppure da due supporti plastici 11 (Fig.1), dove gli elettrodi 12 vengono isolati elettricamente uno dall'altro, così che il volume di ciascun elemento della cella 18 risulta diviso dall'altro attraverso la saldatura a colla 13 utilizzando degli "spacers" che consentono di avere uno spazio libero di piccola larghezza (e' possibile fino a 100 μm). Il dispositivo 10 nell'insieme risulta composto da una fila di celle 18 collegate in serie come strisce aventi una uguale superficie. Secondo questo schema la corrente diminuisce considerevolmente, cosa che e' molto importante per i dispositivi di grandi dimensioni. A seconda degli obiettivi concreti, le superfici degli elementi possono essere diverse con lo scopo di cambiare la densita' di corrente per ogni cella 18. Il valore della tensione di comando in questo caso aumenta di 'n' volte, dove n e' il numero degli elementi della costruzione a mosaico. A causa della relativa diminuzione della componente capacitiva della corrente totale nella costruzione proposta migliorano considerevolmente le caratteristiche di risposta nel tempo dei dispositivi di elettrocolorazione.

Come colle, nella costruzione dei dispositivi, vengono proposti materiali di qualsiasi tipo delle classi epossidici, poliacrilati ed altri, aventi una componente termoindurente o UV-indurente, oppure aventi entrambi le

Handwritten signature



componenti, con cariche e senza cariche, rispettando però la compatibilità chimica con le composizioni elettrocromiche a base di solventi organici. Nelle composizioni delle colle possono essere introdotti spaziatori o "spacers" che determinano lo spazio libero, nella forma di particelle solide calibrate di base polimerica oppure minerale. Oltre a questo viene proposto di utilizzare le colle a base epossidica oppure poliacrilica o poliuretana, in pellicole calibrate a seconda dello spessore; cosa che semplifica considerevolmente la tecnologia di fabbricazione dei dispositivi, grazie alla sua semplicità ed alla possibilità di organizzare le barre di alimentazione 21 e 22 della corrente (Fig. 1 e Fig.2) senza il disassamento piano dei supporti 11 fra loro con i rivestimenti conduttori. Per la ermetizzazione dei fori dopo la carica è conveniente utilizzare i materiali di tenuta inerti silicoorganici.

Le soluzioni elettrocromiche debbono avere almeno una componente catodica nella concentrazione, alla temperatura di 25°C, compresa tra 0,001M - 0,2M. La composizione catodica in soluzione mostra sulle curve potenziodinamiche misurate in celle elettrocromiche configurate a tre elettrodi, almeno un'onda reversibile catodica-anodica, e, alla fine del trasferimento dell'elettrone nella zona



catodica dei potenziali, forma un prodotto con maggiore estinzione dell'assorbimento ottico nella zona visibile dello spettro in confronto alla forma iniziale. Oltre a cio', nelle soluzioni elettrocromiche deve essere introdotta almeno una componente anodica, in grado di effettuare un trasferimento reversibile elettrochimico di almeno un elettrone nella zona anodica dei potenziali, e che forma, nel caso di ossidazione una forma-redox con o senza un grado di estinzione ottica maggiore rispetto alla forma iniziale. L'intervallo delle concentrazioni alla temperatura di 25°C, per la componente anodica, e' 0,001M - 0,2M. In caso di necessita', possono essere introdotti nella soluzione degli elettroliti indifferenti oppure degli elettroliti in concentrazioni sufficienti per conferire alla composizione la conduttivita' ionica, tra i quali possono essere i sali alcalini oppure i sali alcalini-terrosi con i diversi anioni (ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- ed altri), od anche sali organici tipo tetraalkylammonium.

Come solventi per la preparazione delle composizioni elettrocromiche possono essere usati dimetilformammide, butyrolactone, propilencarbonato, acetonitrile, butirronitrile ed altri solventi, stabili nel tempo e nella zona di lavoro dei potenziali elettrochimici.

Nella necessita' di aumentare la viscosita' della soluzione, possono introdursi addensanti, solubili nei

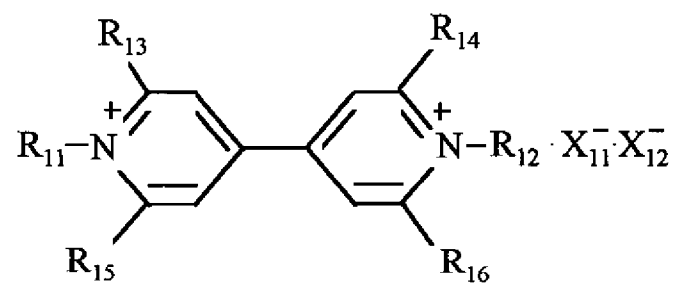


solventi utilizzati, come polimetilmetacrilato, polyvinilbuthyral, acethylpropionatcellulose, polyvinilpyrrolidone, poliuretano ed altri in concentrazione ponderale da 0,5% fino a 30%.

Per conferire alle composizioni elettrocromiche una stabilita` fotochimica maggiore possono essere introdotti nelle loro composizioni degli stabilizzanti UV in concentrazione ponderale da 0,1% fino a 20%. Fra questi, ad esempio, stabilizzanti UV, del marchio "UVINUL", "TINUVIN" della classe dei benzofenoni e triazoli, ed anche altri.

Tra le componenti catodiche, utilizzabili per la preparazione delle soluzioni possono individuarsi i seguenti composti :

- viologeni

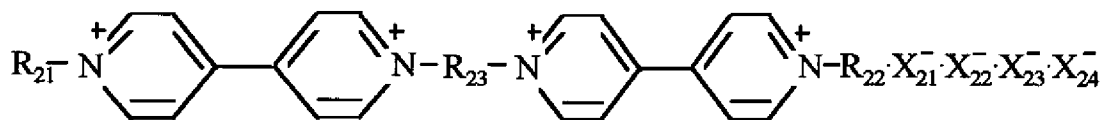


dove R₁₁ e R₁₂ possono essere, indipendentemente l'uno dall'altro, i gruppi alchilici con 1-10 atomi di carbonio, alkoxygroups con 1-10 atomi di carbonio, benzilgroup e benzilgroup con diverse disposizioni dei sostituenti alchilici di ciascun atomo di carbonio nell'anello di benzolo con 1-4 atomi di carbonio, ed anche F, Cl, Br, I, CN; dove R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ possono essere,



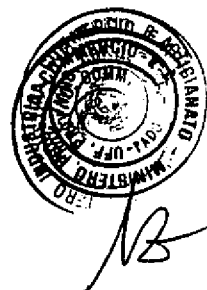
indipendentemente l'uno dall'altro, H e gruppi alchilici con 1-4 atomi di carbonio; dove X_{11} e X_{12} possono essere ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , e NO_3^- ed anche un anione con un grande raggio ionico così come triphenylcianborate.

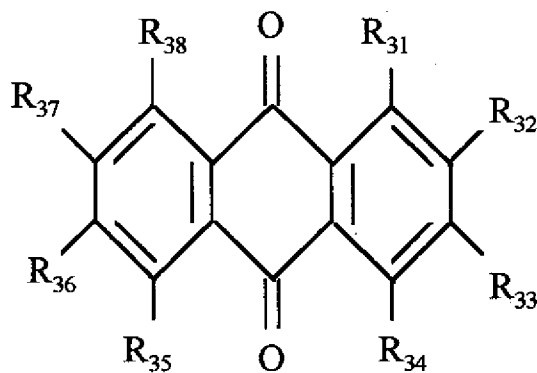
- bis (bipyridinium salts)



dove R_{21} e R_{22} possono essere, indipendentemente l'uno dall'altro, i gruppi alchilici con 1-10 atomi di carbonio, alkoxygruops con 1-10 atomi di carbonio, benzylgroup e benzylgroup con i diversi sostituenti alchilici di ciascun atomo di carbonio nell'anello di benzolo con 1-4 atomi di carbonio, , ed anche F, Cl Br, I, CN; dove R_{23} può essere un gruppo alchilico con 1-10 atomi di carbonio; dove X_{21}^- , X_{22}^- , X_{23}^- , X_{24}^- possono essere, indipendentemente l'uno dall'altro, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- e NO_3^- ed anche un anione con un grande raggio ionico, come il triphenylcianborate.

- antrachinoni

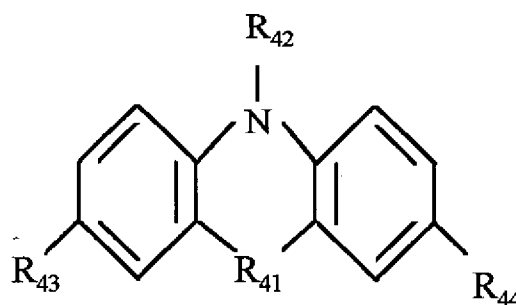




dove R_{31} - R_{38} possono essere, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno o qualsiasi sostituente alchilico con 1-10 atomi di carbonio, alcoxigrups con 1-10 atomi di carbonio, sostituenti alkoxyphenil (ici) con 1-4 atomi di carbonio nel gruppo alchilico, sostituenti alcybenzyl(ici) con 1-4 atomi do carbonio nel gruppo alchilico.

Tra i componenti anodici sono applicabili, per la preparazione delle soluzioni elettrocromiche, i seguenti noti composti:

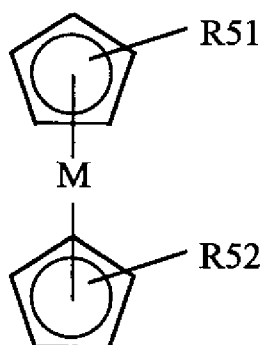
- sostituiti 5,10 dihydro-fenazine, phenotiazines, phenoxazines



dove R_{43} e R_{44} possono essere, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno oppure i gruppi dialkylamino con 1-6

atomi di carbonio nel sostituente alchilico; dove R_{41} puo` essere ossigeno, zolfo oppure NR_{45} ; dove R_{42} e R_{45} possono essere, indipendentemente uno dall'altro, i sostituenti alchilici con 1-10 atomi di carbonio, benzylgroup e benzylgroup con le diverse posizioni dei sostituenti di ciascun atomo di carbonio nell'anello di benzolo, Sostituenti alchilici con 1-4 atomi di carbonio ed anche F, Cl, Br, I, CN.

- metallocenes



dove R_{51} e R_{52} possono essere, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno oppure i gruppi alchilici con 1-10 atomi di carbonio; dove M puo` essere Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W oppure Ti.

Per le prove le celle dei dispositivi sono state riempite con qualsiasi dei metodi di prova conosciuti, cosi` come il riempimento sotto vuoto attraverso un foro oppure riempimento per iniezione, laminazione in sandwich



ed altri con due fori per isolare completamente (da parte a parte) le composizioni elettrocromiche.

In ciascuno dei metodi si deve ottenere la massima liberazione delle soluzioni dall'ossigeno soluto.

I dispositivi elettrocromatici e le composizioni relative proposte in accordo con la presente invenzione vengono confermate con i seguenti esempi:

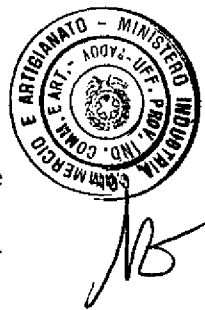
Esempio 1

Due celle sono state fabbricate da vetri, aventi le dimensioni 55 x 100 mm.

Come elettrodi otticamente trasparenti si sono usati gli strati di ITO con la resistenza superficiale di 4,2 - 4,5 Ohm/quadrato. Lo spazio libero tra gli elettrodi e' stato determinato interponendo spaziatori, nella composizione di colla, con dimensioni di 130 μ m. I vetri venivano traslati parallelamente per poter formare le barre di alimentazione della corrente dal lato maggiore. Come colla veniva usata la UV-colla LI - 1650 (Loctite), avente il tempo di polimerizzazione di un minuto nella irradiazione con la lampada allo xeno , che ha la potenza di 250 W (Uvahand 250).

Il metodo di riempimento dei volumi interni con la composizione elettrocromica e' sotto vuoto con la ermetizzazione dei fori per il riempimento con il materiale di tenuta silicoorganico.





Una cella e' stata riempita con la soluzione elettrocromica 0,03M di diperchlorate 1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridinium 0,03M 5,10-dihydro-5,10-dimetilfenazina nel γ -butyrolactone, che contiene 5% ponderale del polymethylmetalcrylat. La seconda, cella con la soluzione 0,03M ditriphenylcianborate 1,1'-dimethyl-4,4'-dipiridinium, 0,03M 5,10-dihydro-5,10-dimetilfenazina in γ -buthyrolactone, che contiene 5% ponderale di polymethylmetalcrylat.

A ognuno dei dispositivi situati verticalmente veniva fornita tensione di alimentazione da una fonte a corrente continua di 1,2 V cosi` che la polarita` negativa si collegava alla barra inferiore di alimentazione di corrente. Dopo la colorazione mediante la polarizzazione di un ora, la tensione veniva disinserita e gli elettrodi venivano cortocircuitati. Nella decolorazione si osservava nelle celle la segregazione dei redox-form colorati delle componenti elettrocromiche : nella prima cella - l'accumulo di eccesso della forma blu "ridotta" del metylviologen nella parte superiore della cella nella forma di una banda, nella seconda cella - l'accumulo di eccesso di redox-form blu del viologen nella maniera analoga, pero` nella parte inferiore del dispositivo lungo la barra di alimentazione di corrente.

Esempio 2



La cella e` stata fabbricata da vetri, aventi le dimensioni 100 x 110 mm. Come elettrodi otticamente trasparenti servivano gli strati di ITO con la resistenza superficiale di 4,2- 4,5 Ohm/quadrato. Lo spazio libero tra gli elettrodi e` stato determinato interponendo spaziatori, nella composizione di colla, aventi le dimensioni di 130µm. La cella era composta da due volumi complanari, isolati uno dall'altro e, grazie alla organizzazione rispettiva degli elettrodi, si assicurava lo schema di commutazione in serie di due celle aventi la stessa superficie. L'alimentazione di corrente si effettuava a mezzo di barre dalla parte di 100 mm. Come colla veniva usata la UV-colla solidificante Loctite 358, avente il tempo di polimerizzazione di un minuto nella irradiazione con la lampada allo xeno, avente la potenza di 250 W (Uvahand 250).

Il metodo di riempimento e` sotto vuoto con la ermetizzazione successiva del foro per il riempimento con il materiale silicoorganico di tenuta.

La composizione elettrocromica era composta di 0,01M di diperchlorate 1,1'-dimethyl-4,4'-dipiridinium, 0,02 ditriphenylcianborate 1,1'-dimetyl-4,4'-dipiridinium, 0,03M 5,10-duhydro-5,10-dimetilfenazina in buthyrolactone, avente 5% ponderale di polymethylmetacrylat.



Sul dispositivo situato verticalmente e' stata fornita la tensione di alimentazione da una fonte a corrente continua di 2,4V, cosi' che la polarita' negativa veniva collegata alla barra inferiore di alimentazione di corrente. La trasmissione della luce di partenza era in questo caso il 78%, che diminuiva nel caso di inserimento fino al 7% in 5 secondi. Dopo la elettrocolorazione, nel caso di polarizzazione che durava 2 ore, la tensione veniva disinserita, e gli elettrodi venivano cortocircuitati. In questo caso la decolorazione si effettuava rapidamente e senza manifestare visivamente della segregazione delle componenti elettrocromiche colorate.

Esempio 3

La cella e' stata fabbricata da vetri, aventi le dimensioni 300 x 400 mm con i rivestimenti conduttori di ITO otticamente trasparenti, aventi la resistenza superficiale di 6,8 Ohm/quadrato. Lo spazio libero tra gli elettrodi e' determinato interponendo spaziatori nella composizione di colla, ed e' di 150µm. La cella era composta da cinque volumi complanari, isolati uno dall'altro e grazie alla organizzazione rispettiva degli elettrodi, e' stato realizzato lo schema di commutazione in serie di cinque elementi aventi la stessa superficie. Come colla veniva usata la UV-colla solidificante Loctite



350, con il tempo di polimerizzazione di 1 minuto nella irradiazione con la lampada allo xeno, che ha la potenza di 250 W (Uvahand 250).

Il metodo di riempimento e' sotto vuoto con la ermetizzazione dei fori per il riempimento con il materiale silicoorganico di tenuta. Le barre di alimentazione di corrente sono state formate dal lato di 400 mm.

La composizione elettrocromica era composta di 0,03 M di diperchlorate 1,1'-dimethyl-4,4'-dipiridinium, 0,03M buthylferrocene in buthyrolactone, avente 5% ponderale di polymethylmetacrylat.

Al dispositivo e' stata applicata la tensione da 2,5V a 6,0 V dalla fonte di tensione a corrente continua. A seconda della tensione il dispositivo assumeva la colorazione blu, uniforme sulla superficie, di diversa intensita`. Quando si disinseriva la tensione si verificava il rilassamento uniforme fino ad ottenere lo stato iniziale giallo pallido.

Esempio 4

La cella e' stata fabbricata da vetri, aventi le dimensioni 300 x 400 mm con i rivestimenti otticamente trasparenti, conduttori di elettricita` costituiti da strati di $\text{SnO}_2:\text{F}$ (TEC-15), con la resistenza superficiale di 15 Ohm/quadrato. Lo spazio libero tra gli elettrodi e'



determinato interponendo spaziatori nella composizione di colla, ed e' di 190µm. I vetri vengono traslati parallelamente per la formazione delle barre di alimentazione di corrente dal lato piu' grande. Come colla veniva usata la UV-colla solidificante Loctite 350, con il tempo di polimerizzazione di 1 minuto nella irradiazione con la lampada allo xeno, che ha la potenza di 250 W (Uvahand 250).

Il metodo di riempimento del volume interno con la composizione elettrocromica e' sotto vuoto con la ermetizzazione del foro per il riempimento con il materiale silicoorganico di tenuta.

La composizione elettrocromica era composta di 0,02 M di diperchlorate 4,4'-dimethyl-4,4'-dipiridinium 0,02M, 5,10-dihydro-5,10-dimetilfenazina in γ -buthyrolactone avente 30% ponderale di colla Loctite LI-1650.

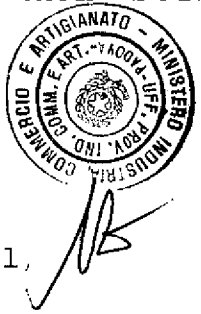
La polimerizzazione della composizione fino allo stato solido veniva effettuata nella irradiazione con la luce della lampada allo xeno, che ha la potenza di 250 W (Uvahand 250) durante 1 ora senza evidenza di effetti di ritiro.

Al dispositivo e' stata applicata la tensione da 0,6V a 1,8 V dalla fonte di tensione a corrente continua. In questo caso il dispositivo assumeva la colorazione blu-verde di diversa intensita`. Il tempo di oscuramento completo: 30

secondi. Quando si disinseriva la tensione e con il corto circuito degli elettrodi si manifestava un rilassamento uniforme fino allo stato iniziale - incolore.

Eventuali cambiamenti nelle dimensioni, forme, materiali e composti, così come nei dettagli della costruzione illustrata e del metodo di operare possono essere apportati senza allontanarsi dallo spirito dell'invenzione.





RIVENDICAZIONI

1. Dispositivo elettrocromico per l'attenuazione o il filtraggio della luce comprendente una composizione elettrocromica avente

a) almeno un solvente,

b) almeno una componente elettrocromica catodica, ed

c) almeno una componente elettrocromica anodica; caratterizzato da

d) una componente fotosensibile oligomerica oppure polimerica a basso peso molecolare la quale nella irradiazione da una sorgente di radiazioni elettromagnetiche e' atta a trasformare detta composizione elettrocromica da uno stato liquido in uno stato solido pellicolare.

2. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detta componente fotosensibile e' una colla UV-polimerizzabile della classe dei poliacrilati.

3. Dispositivo elettrocromico a fase liquida a piu' strutture, che contiene come mezzo elettrocromico una soluzione, composta di :

(a) un solvente

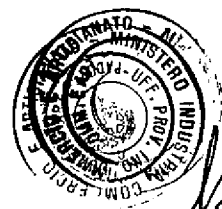
(b) almeno una componente catodica, idonea nel caso di "riduzione" elettrochimica reversibile a trasformarsi nello stato "ridotto" con un piu' grande coefficiente di estinzione nella zona visibile spettrale,

(c) almeno una componente anodica, idonea nel caso di ossidazione elettrochimica reversibile a trasformarsi nello stato ossidato con un piu' grande coefficiente di estinzione nella zona visibile spettrale, e se la componente catodica e/o anodica non assicura alla soluzione una conduttivita' ionica necessaria e sufficiente

(d) almeno un elettrolito indifferente.

4. Dispositivo, secondo la rivendicazione 3, in cui la soluzione elettrocromica contiene come componente catodica la miscela dei viologeni con uno degli anioni ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , NO_3^- , ed anche con l'anione triphenylcianborate, il quale ha un raggio ionico considerevolmente piu' grande.

ISOCLIMA s.p.a.
 il presidente
 AUGUSTO CASPARETTO



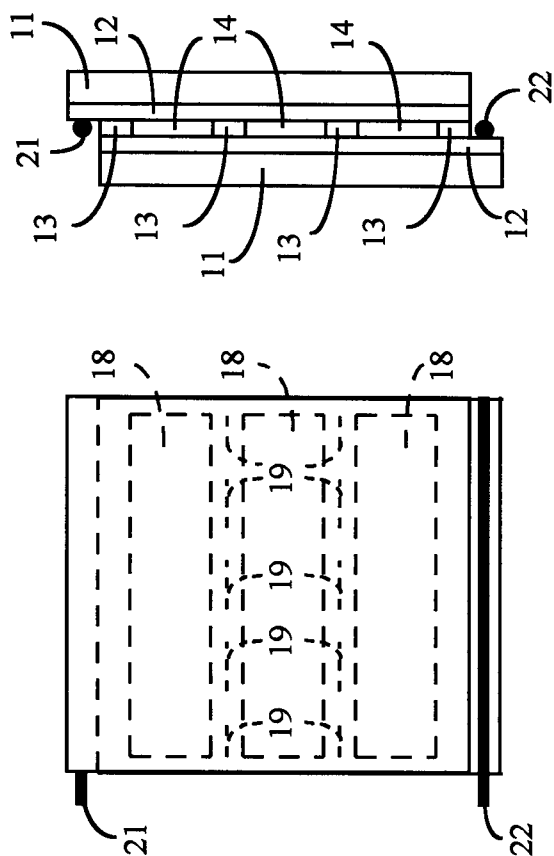


Fig. 1

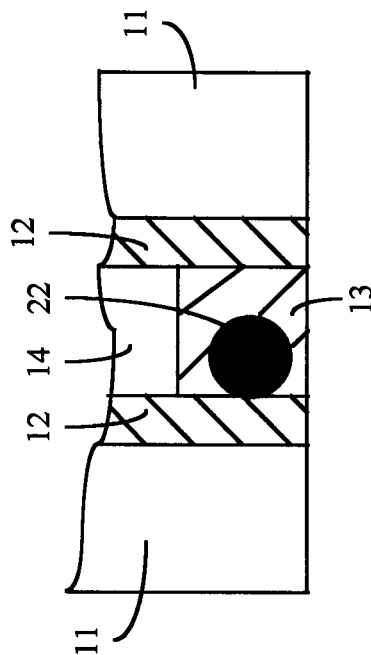


Fig. 2

10



ISOCLIMA s.p.a.
 il presidente
 AUGUSTO CASPARETTO