(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 25 041 T2** 2005.08.25

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 972 227 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 25 041.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/05997**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 913 163.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/044384**
(86) PCT-Anmeldetag: **26.03.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **08.10.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.01.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.[7]: **G02F 1/15**
C09K 9/02, B60R 1/08

(30) Unionspriorität:
832596 **02.04.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Gentex Corp., Zeeland, Mich., US

(74) Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München

(72) Erfinder:
BAUMANN, L., Kelvin, Holland, US; BYKER, J., Harlan, Holland, US; GUARR, F., Thomas, Holland, US; SIEGRIST, E., Kathy, East Grand Rapids, US; THEISTE, A., David, Byron Center, US; WINKLE, D., Derick, Zeeland, US

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTES ELEKTROCHROMES MEDIUM FÄHIG ZUR ERZEUGUNG VORGEWÄHLTER FARBEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft ein verbessertes elektrochromes Medium, welches fähig ist, eine vorgewählte Farbe zu erzeugen, und insbesondere eine verbesserte elektrochrome Vorrichtung mit einem elektrochromen Medium, umfassend mindestens drei elektroaktive Materialien, deren Konzentrationen ausgewählt werden können, so dass eine vorgewählte wahrgenommene Farbe erzeugt wird, wobei das elektrochrome Medium bei Verwendung in einer elektrochromen Vorrichtung im Allgemeinen die vorgewählte wahrgenommene Farbe über seinen Normalspannungsbereich hält.

[0002] Elektrochrome Vorrichtungen wurden seit nahezu siebzig Jahren für kommerzielle Anwendungen vorgeschlagen (Britische Patentschrift Nr. 328,017 (1929) von F. H. Smith). Die erste kommerziell erfolgreiche elektrochrome Vorrichtung, ein abblendbarer Rückspiegel für Kraftfahrzeuge, wurde jedoch erst 1987 eingeführt. Verschiedene automatische Rückspiegel für Kraftfahrzeuge wurden entwickelt, die automatisch vom vollständig reflektierenden Modus (Tag) zu einem oder mehreren teilweise reflektierenden Modi (Nacht) wechseln, zum Schutz vor Blendung durch Licht, das aus den Scheinwerfern von sich hinten nähernden Fahrzeugen ausgestrahlt wird. Die elektrochromen Spiegel, welche offenbart sind in US Patent Nr. 4,902,108, mit dem Titel "Single-Compartment, Self-Erasing, Solution-Phase Electrochromic Devices, Solutions for Use Therein, and Uses Thereof", erteilt an H. J. Byker am 20. Februar 1990; dem Kanadischen Patent Nr. 1,300,945, mit dem Titel "Automatic Rearview Mirror System for Automotive Vehicles", erteilt an J. H. Bechtel et al. am 19. Mai 1992; US Patent Nr. 5,128,799, mit dem Titel "Variable Reflectance Motor Vehicle Mirror", erteilt an H. J. Byker am 7. Juli 1992; US Patent Nr. 5,202,787, mit dem Titel "Electro-Optic Device", erteilt an H. J. Byker et al. am 13. April 1993; US Patent Nr. 5,204,778, mit dem Titel "Control System For Automatic Rearview Mirrors", erteilt an J. H. Bechtel am 20. April 1993; US Patent Nr. 5,278,693, mit dem Titel "Tinted Solution-Phase Electrochromic Mirrors", erteilt an D. A. Theiste et al. am 11. Januar 1994; US Patent Nr. 5,280,380, mit dem Titel "UV-Stabilized Compositions and Methods", erteilt an H. J. Byker am 18. Januar 1994; US Patent Nr. 5,282,077 mit dem Titel "Variable Reflectance Mirror", erteilt an H. J. Byker am 25. Januar 1994; US Patent Nr. 5,294,376, mit dem Titel "Bipyridinium Salt Solutions", erteilt an H. J. Byker am 15. März 1994; US Patent Nr. 5,336,448, mit dem Titel "Electrochromic Devices with Bipyridinium Salt Solutions", erteilt an H. J. Byker am 9. August 1994; US Patent Nr. 5,434,407, mit dem Titel "Automatic Rearview Mirror Incorporating Light Pipe", erteilt an F. T. Bauer et al. am 18. Januar 1995; US Patent Nr. 5,448,397, mit dem Titel "Outside Automatic Rearview Mirror for Automotive Vehicles", erteilt an W. L. Tonar am 5. September 1995; und US Patent Nr. 5,451,822, mit dem Titel "Electronic Control System", erteilt an J. H. Bechtel et al. am 19. September 1995, welche Patente alle der Anmelderin der vorliegenden Erfindung übertragen sind, sind typisch für moderne automatische Rückspiegel für Kraftfahrzeuge. Derartige elektrochrome Spiegel können in einem vollständig integrierten inneren/äußeren Rückspiegelsystem verwendet werden, oder als ein inneres oder äußeres Rückspiegelsystem. Im Allgemeinen umfassen in automatischen Rückspiegeln der in den vorstehend angegebenen US Patenten offenbarten Typen sowohl die inneren als auch die äußeren Rückspiegel ein relativ dünnes elektrochromes Medium, das zwischen zwei Glaselementen angeordnet und eingeschlossen ist.

[0003] Bei den meisten elektrochromen Spiegeln wird, wenn das elektrochrome Medium, das als das Medium einer variablen Transmission funktioniert, elektrisch erregt wird, dieses dunkel und beginnt Licht zu absorbieren, und umso mehr Licht das elektrochrome Medium absorbiert, umso dunkler wird der Spiegel. Wenn die elektrische Spannung auf Null verringert wird, kehrt der Spiegel zu seinem aufgehellten Zustand zurück. Das elektrochrome Medium ist in einer abgeschlossenen Kammer enthalten, welche definiert ist durch ein vorderes transparentes Glaselement, das mit einem transparenten leitfähigen Material beschichtet ist, eine Abdichtung an seinem äußeren Umfang, und ein rückwärtiges Speiegelelement mit entweder einer reflektierenden Schicht oder einer transparenten leitfähigen Schicht in Kontakt mit dem elektrochromen Medium, in Abhängigkeit davon, ob der Spiegel einen dritten oder vierten Oberflächenreflektor hat. Die leitfähigen Schichten auf sowohl dem vorderen Glaselement als auch dem rückwärtigen Glaselement sind mit einem elektrischen Stromkreis verbunden, der für eine Anregung des elektrochromen Mediums wirksam ist, um den Spiegel auf Nachtmodi mit verringerter Reflexion umzuschalten, wenn Blendlicht erkannt wird, und danach zu ermöglichen, dass der Spiegel in den Tagesmodus mit hoher Reflexion zurückkehrt, wenn das Blendlicht wegfällt, wie in den vorstehend angegebenen US Patenten ausführlich beschrieben. Zur Klarheit der Beschreibung einer derartigen Struktur wird die vordere Fläche des vorderen Glaselements als die erste Oberfläche bezeichnet, und die innere Oberfläche des vorderen Glaselements wird als die zweite Oberfläche bezeichnet. Die innere Oberfläche des rückwärtigen Glaselements wird als die dritte Oberfläche bezeichnet, und die hintere Oberfläche des rückwärtigen Glaselements wird als die vierte Oberfläche bezeichnet.

[0004] Das elektrochrome Medium umfasst typischerweise Lösungsphase-elektrochrome Materialien, elektrochrome Materialien vom Elektrodeposition-Typ, Oberflächeneinschluss-elektrochrome Materialien oder Kombinationen davon. Das elektrochrome Medium wechselt von einem klaren oder gut sichtbaren Lichttransmissionsniveau zu einem leicht gefärbten Zustand, zu einem moderat gefärbten Zustand und zu einem dunklen oder schlecht sichtbaren gefärbten Lichttransmissionszustand, wenn unterschiedliche Spannungen angelegt werden und elektrochemische Oxidation und Reduktion stattfinden. Ein wichtiger Faktor bei der Bestimmung, wie wünschenswert eine elektrochrome Vorrichtung ist, ist deren wahrgenommene Farbe, wenn sie in ihrem klaren Zustand und dunklen Zustand, und in jedem Zustand dazwischen ist. Die wahrgenommene Farbe eines elektrochromen Spiegels umfasst die Einflüsse von dem vorderen Glaselement, der zwei transparenten leitfähigen Beschichtungen, des Reflektors und insbesondere des elektrochromen Mediums.

[0005] Allgemein gesagt, besteht ein Wunsch für ein grau gefärbtes elektrochromes Medium in Innenspiegeln und den meisten Außenspiegeln für Kraftfahrzeuge, da die wahrgenommene Farbe des reflektierten Bilds der Farbe des Objekts, bevor es reflektiert wird, sehr nahe kommen wird. Zusätzlich ist es wünschenswert, dass die elektrochrome Vorrichtung diese graue Farbe während seiner Verdunkelungs- und Aufhellübergänge beibehält, so dass sich die wahrgenommenen Farben eines reflektierten Bilds während dieser Übergänge nicht ändern. Es wurden jedoch Argumente für getönte oder gefärbte Spiegel vorgebracht. Beispielsweise offenbart das der Anmelderin übertragene US Patent Nr. 5,278,693 von D. A. Theiste et al. die Zugabe einer elektrochemisch inaktiven und stabilen Verbindung zu einer Lösungsphase-elektrochromen Vorrichtung, um einen Blauton bereitzustellen. Diese elektrochemisch inaktive Verbindung ist im Wesentlichen ein Farbstoff, der normalerweise in niedrigen Konzentrationen vorhanden ist, und der Vorrichtung nur in den höchsten Reflexions- oder Transmissionszuständen, wenn eine geringe oder keine Spannung angelegt wird, einen wahrgenommenen Farbton vermittelt.

[0006] In anderen Anwendungen, wie etwa Gebäudefenstern, Sonnendächern, Anzeigevorrichtungen und Spezialfenstern, können aus einer Reihe von Gründen zusätzlich zu grau verschiedene Farben (z.B. Blau-, Grün-, Purpur-, Gelbtöne) wünschenswert sein. Beispielsweise kann es wünschenswert sein, dass bestimmte elektrochrome Fenster getönt sind um zu der Ausstattung des Raums zu passen, um eine Kontrastverstärkung bereitzustellen, oder dass Graustufenabdunkelungsfilter für Anzeigevorrichtungen bestimmte Lichtfarben emittieren, oder um einem Gebäude eines bestimmte Farbe oder ein bestimmtes Aussehen zu verleihen.

[0007] Ein Problem in der Technik war nunmehr das Unvermögen, vorab eine Farbe einer elektrochromen Vorrichtung auszuwählen und gleichzeitig sicherzustellen, dass die Vorrichtung die gewünschte Farbe im Allgemeinen beibehält, wenn sie in ihrem hellen Zustand und dunklen Zustand und in jedem Zustand dazwischen ist. Wenn derartige Vorrichtungen als elektrochrome Rückspiegel für Kraftfahrzeuge verwendet werden, und bei vielen Fensteranwendungen ist eine gewünschte Farbe eine, welche als grau wahrgenommen wird. Für andere Anwendungen können Farben, die als von grau verschieden wahrgenommen werden (z.B. rot, gelb, grün, blau, purpurfarben) wünschenswert sein.

[0008] Demzufolge ist es wünschenswert, ein verbessertes elektrochromes Medium bereitzustellen, mit mindestens drei elektroaktiven Materialien, deren Konzentrationen derart ausgewählt werden können, so dass sie eine vorgewählte Farbe erzeugen, wobei das elektrochrome Medium im Allgemeinen die vorgewählte wahrgenommene Farbe über ihren Normalspannungsbereich beibehält, wenn in einer elektrochromen Vorrichtung verwendet.

[0009] Elektrochrome Vorrichtungen aus dem bekannten Stand der Technik sind in WO 95/30495, EP 0 240 226 B1 und EP 0 531 143 A2 offenbart. Diese Vorrichtungen umfassen elektrochrome Materialien, die bei Anlegen einer Potentialdifferenz ihre Farbe ändern. Die elektrochromen Materialien dieser Vorrichtungen behalten jedoch eine im Wesentlichen konstante vorgewählte wahrgenommene Farbe über die Normalspannungsbetriebsbereiche dieser Vorrichtungen nicht bei.

GEGENSTÄNDE DER ERFINDUNG

[0010] Demgemäß ist es ein hauptsächlicher Gegenstand von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes elektrochromes Medium bereitzustellen, mit mindestens drei elektroaktiven Materialien, deren relative Konzentrationen derart ausgewählt werden können, so dass sie eine vorgewählte wahrgenommene Farbe erzeugen, wobei das elektrochrome Medium im Allgemeinen die vorgewählte wahrgenommene Farbe über ihren Normalspannungsbereich beibehält, wenn in einer elektrochromen Vorrichtung verwendet.

[0011] Ein weiterer Gegenstand von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist, ein verbessertes

elektrochromes Medium bereitzustellen, mit mindestens drei elektroaktiven Materialien, deren Konzentrationen derart ausgewählt werden können, so dass sie eine wahrgenommene graue Farbe erzeugen, wobei das elektrochrome Medium im Allgemeinen die graue Farbe über ihren Normalspannungsbereich beibehält, wenn in einer elektrochromen Vorrichtung verwendet.

[0012] Ein nochmals weiterer Gegenstand von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist, neue elektroaktive Materialien bereitzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Vorrichtung wie in Anspruch 1 definiert bereitgestellt.

[0014] Die vorstehenden und andere Gegenstände, weiche aus der Beschreibung als Ganzes einschließlich der Zeichnungen ersichtlich werden werden, werden gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung erreicht, indem eine elektrochrome Vorrichtung bereitgestellt wird, mit einem elektrochromen Medium, welches mindestens drei elektroaktive Materialien umfasst, mit Absorptionsspektren, welche sich zusammenaddieren, so dass die Farbe des elektrochemisch aktivierten elektrochromen Mediums durch individuelles Auswählen der Konzentrationen der mindestens drei elektroaktiven Materialien vorgewählt werden kann. Das elektrochrome Medium hält im Allgemeinen die vorgewählte wahrgenommene Farbe über seinen Normalspannungsbereich, wenn in einer elektrochromen Vorrichtung verwendet. Die mindestens drei elektroaktiven Materialien umfassen mindestens ein elektrochemisch reduzierbares Material (kathodisches Material), mindestens ein elektrochemisch oxidierbares Material (anodisches Material), und mindestens ein zusätzliches elektroaktives Material, das entweder ein anodisches oder ein kathodisches Material sein kann. Somit sind immer mindestens drei elektroaktive Materialien in dem Medium vorhanden, wobei mindestens zwei davon anodische oder kathodische Materialien sind. Die vorgewählte Farbe kann aus einem breiten Spektrum von Farben ausgewählt werden, und kann beispielsweise grau, rot, orange, gelb, grün, blau und purpurfarben sein. Für elektrochrome Spiegel für Kraftfahrzeuge und viele Fensteranwendungen ist eine derzeit bevorzugte Farbe grau.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0015] Der Gegenstand, der als die Erfindung angesehen wird, ist im abschließenden Abschnitt der Schrift besonders hervorgehoben und gesondert beansprucht. Die Erfindung, zusammen mit anderen Gegenständen und Vorteilen davon, kann am besten verstanden werden durch Bezugnahme auf die nachfolgende Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen, bei den gleiche Bezugszeichen gleiche Komponenten darstellen, in denen:

[0016] Fig. 1 eine vergrößerte Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung ist,

[0017] Fig. 2 skalierte Absorptionsspektren für die elektrochemisch aktivierten Zustände der nachfolgenden individuellen elektrochromen Materialien zeigt: 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (A1); 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin (A6); 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumdiperchlorat (C4); 1,1'-Dimethyl-2-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) (C5), wobei jedes Absorptionsspektrum auf die relativen Konzentrationen der aktivierten Zustände, die in einer aktivierten Vorrichtung vorhanden wären, skaliert ist; sowie das zusammengesetzte Spektrum für den aktivierten Zustand eines elektrochromen Mediums, das ursprünglich A1 zu 80 % und A6 zu 20 % der gesamten anodischen Materialien, plus C4 zu 50 % und C5 zu 50 % der gesamten kathodischen Materialien umfasst;

[0018] Fig. 3 skalierte Absorptionsspektren für die elektrochemisch aktivierten Zustände der nachfolgenden individuellen elektrochromen Materialien zeigt:
5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (A); 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin (B); und Wolframtrioxid (C), wobei jedes Absorptionsspektrum auf die relativen Konzentrationen der aktivierten Zustände, die in einer aktivierten Vorrichtung vorhanden wären, skaliert ist; sowie das zusammengesetzte Spektrum (D), welches die Summe der skalierten Spektren der aktivierten Zustände dieser drei elektrochromen Materialien ist;

[0019] Fig. 4 mehrere Kurven zeigt, welche die Farbkoordinaten von verschiedenen elektrochromen Spiegeln zeigt, welche verschiedene elektrochrome Medien beinhalten, wenn die Spiegel von ihren hellen oder stark reflektierenden Zuständen zu ihren dunklen oder niedrig reflektierenden Zuständen übergehen;

[0020] Fig. 5 mehrere Kurven zeigt, welche die Farbkoordinaten von verschiedenen elektrochromen Medien zeigt, welche in verschiedenen elektrochromen Fenstern vorhanden sind, wenn die Fenster von ihren hellen

oder hohen Transmissionszuständen zu ihren dunklen oder niedrigen Transmissionszuständen übergehen;

[0021] Fig. 6 mehrere Farbkoordinatenkurven zeigt, welche das Stufentrennungsphänomen in elektrochromen Fenstern aufzeigt, welche verschiedene elektrochrome Medien beinhalten, wenn die Fenster von ihren hellen oder hohen Transmissionszuständen zu ihren dunklen oder niedrigen Transmissionszuständen übergehen; und

[0022] Fig. 7 eine Vorderansicht zeigt, die schematisch ein inneres/äußeres elektrochromes Rückspiegelmedium für Kraftfahrzeuge veranschaulicht, wobei die Innen- und Außenspiegel die Spiegelzusammenstellung der vorliegenden Erfindung beinhalten.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0023] Fig. 1 zeigt eine Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung **110**, welche ein Spiegel, ein Fenster, eine Anzeigevorrichtung und dergleichen sein kann. Die Vorrichtung **110** hat ein vorderes transparentes Element **112** mit einer vorderen Oberfläche **112a** und einer rückwärtigen Oberfläche **112b**, und ein rückwärtiges Element **114** mit einer vorderen Oberfläche **114a** und einer rückwärtigen Oberfläche **114b**. Da manche der Schichten des Spiegels sehr dünn sind, wurde der Maßstab für zeichnerische Klarheit verzerrt. Für die Klarheit der Beschreibung einer derartigen Struktur werden auch nachstehend hierin die nachfolgenden Bezeichnungen verwendet. Die vordere Oberfläche **112a** des vorderen Glaselements wird als die erste Oberfläche bezeichnet, und die hintere Oberfläche **112b** des vorderen Glaselements als die zweite Oberfläche. Die vordere Oberfläche **114a** des rückwärtigen Glaselements wird als die dritte Oberfläche bezeichnet, und die hintere Oberfläche **114b** des rückwärtigen Glaselements als die vierte Oberfläche.

[0024] Das vordere transparente Element **112** kann jedes Material sein, das transparent ist und ausreichend fest, um unter den Bedingungen, z.B. variierenden Temperaturen und Drücken, die üblicherweise in Kraftfahrzeugumgebungen angetroffen werden, betrieben werden zu können. Das vordere Element **112** kann jeden Typ an Borsilikatglas, Natronkalkglas, Floatglas oder jedes andere Material umfassen, wie etwa beispielsweise ein Polymer oder Kunststoff, das im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparent ist. Das vordere Element **112** ist bevorzugt eine Glasscheibe mit einer Dicke im Bereich von 0,5 Millimetern (mm) bis etwa 12,7 mm. Das rückwärtige Element **114** muss die vorstehend angegebenen Betriebsbedingungen erfüllen, außer dass das rückwärtige Element **114** nicht transparent sein muss, wenn die elektrochrome Vorrichtung ein Spiegel ist, und es kann daher Polymere, Metalle, Glas, Keramiken umfassen und ist bevorzugt eine Glasscheibe mit einer Dicke im Bereich von 0,5 mm bis etwa 12,7 mm.

[0025] Eine Schicht aus einem transparenten, elektrisch leitfähigen Material **116** ist auf der zweiten Oberfläche **112b** abgelagert, um als eine Elektrode zu wirken. Das transparente leitfähige Material **116** kann jedes Material sein, das: für sichtbares Licht im Wesentlichen transparent ist; gut an das vordere Element **112** bindet und diese Bindung beibehält, wenn die Epoxydichtung **118** daran bindet; gegen Korrosion durch alle Materialien innerhalb der elektrochromen Vorrichtung beständig ist; gegen Korrosion durch die Atmosphäre beständig ist; und minimale diffuse Reflexion oder Spiegelreflexion und gute elektrische Leitfähigkeit hat. Das transparente leitfähige Material **116** kann Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO), Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO), ITO/Metall/ITO (IMI) sein, wie in "Transparent Conductive Multilayer-Systems for FPD Applications", von J. Stollenwerk, B. Ocker, K. H. Kretschmer von LEYBOLD AG, Alzenau, Deutschland, offenbart, und die in dem vorstehend zitierten US Patent Nr. 5,202,787 beschriebenen Materialien, wie etwa TEC20 oder TEC15, erhältlich von Libbey Owens-Ford Co. (LOF), Toledo, OH. Die ebenfalls eingereichte US Patentanmeldung mit dem Titel "AN IMPROVED ELECTRO-OPTIC DEVICE INCLUDING A LOW SHEET RESISTANCE, HIGH TRANSMISSION TRANSPARENT ELECTRODE" beschreibt eine kratzfeste transparente Elektrode mit niedrigem Flächenwiderstand und hoher Transmission, welche feste Bindungen mit Klebstoffen bildet, nicht Sauerstoff-empfindlich ist, und gebogen werden kann um konvexe oder asphärische elektro-optische Spiegelelemente zu bilden oder in Luft getempert werden kann, ohne beeinträchtigende Nebenwirkungen. Ähnliche Erfordernisse gelten für die auf der dritten Oberfläche **114a** abgelagerte Schicht **120**, unabhängig davon, ob es ein transparentes leitfähiges Material ist, das in elektrochromen Fenstern und in Spiegeln mit einer vierten Reflektoroberfläche verwendet wird, oder eine Reflektor/Elektrode-Kombination (nachstehend diskutiert), die in elektrochromen Spiegeln mit einer dritten Reflektoroberfläche verwendet wird.

[0026] Die Leitfähigkeit der Schicht(en) aus transparentem leitfähigen Material (**116** und/oder **120**) hängt von ihrer Dicke und Zusammensetzung ab. Als eine allgemeine Regel sind TEC-Beschichtungen von LOF farbneutraler als einfache FTO und ITO Beschichtungen. Dieser Unterschied in der Farbneutralität beeinflusst die Gesamtfarbe des reflektierten Bilds wenn der Spiegel vollständig abgedunkelt ist, da beinahe die gesamte vom

Fahrer gesehene Reflexion von der ersten und der zweiten Oberfläche kommt. Wenn transparentes leitfähiges Material auf der zweiten Oberfläche des Spiegels ist, das nicht farbneutral ist, kann es somit die Farbe des reflektierten, vom Fahrer gesehenen Bilds beeinflussen. In bestimmten Kraftfahrzeugrückspiegelsystemen ist es günstig, TEC Beschichtungen als den transparenten Leiter auf dem Innenspiegel zu verwenden, aber nicht auf größeren Außenspiegeln. Wenn dünnes Glas für größere Außenspiegel verwendet wird, kann TEC nicht verwendet werden, da diese Beschichtungen an der Spiegellinie (float-line) aufgetragen werden, und es sehr schwierig ist, dünnes Glas an großen Spiegellinien herzustellen, und noch schwieriger, dünne Beschichtungen während der Herstellung von dünnem Glas an einer Spiegellinie aufzutragen. Daher ist dünnes, an einer Spiegellinie beschichtetes Glas derzeit nicht kommerziell erhältlich. Wenn eine einfache ITO Beschichtung beim Außenspiegel verwendet wird, dann wird das reflektierte Bild nicht farbneutral sein, wenn der Spiegel im völlig abgedunkelten Zustand ist, und man wird einen Farbunterschied zwischen den reflektierten Bildern von diesem Außenspiegel und Innenspiegeln, die mit TEC Glasbeschichtungen hergestellt sind, feststellen. Die US Patentanmeldung mit dem Titel "A ELECTROCHROMIC MIRROR WITH TWO THIN GLASS ELEMENTS AND A GELLED ELECTROCHROMIC MEDIUM" offenbart eine bevorzugte farbneutrale transparente leitfähige Beschichtung, welche auf der zweiten Oberfläche eines Spiegels oder eines Fensters verwendet werden kann und das beschriebene Problem beseitigen wird. Diese farbneutrale transparente leitfähige Beschichtung stellt eine besonders vorteilhafte Kombination mit dem grauen elektrochromen Medium der vorliegenden Erfindung bereit. Die Kombination aus einem hellen nahezu achromatischen Reflektor, einem grauen elektrochromen Medium und einer farbneutralen transparenten leitfähigen Beschichtung liefert zum ersten Mal einen Rückspiegel, der über den gesamten Bereich seiner Reflexion, einschließlich intermediärer Reflexionszustände, als neutral grau wahrgenommen wird.

[0027] Für elektrochrome Spiegel kann der Reflektor an der vierten Oberfläche angeordnet werden, in welchem Fall eine Schicht einer transparenten leitfähigen Elektrode auf der dritten Oberfläche **114a** abgelagert wird, oder der Reflektor kann gemäß der Offenbarung der US Patentanmeldung mit dem Titel "ELECTROCHROMIC REARVIEW MIRROR INCORPORATING A THIRD SURFACE METAL REFLECTOR", eingereicht am oder in etwa am 2. April 1997, auf der dritten Oberfläche **114a** positioniert werden. In diesem Fall wirkt die dritte Reflektoroberfläche gleichzeitig als eine Elektrode, und die transparente leitfähige Schicht auf der dritten Oberfläche ist nicht erforderlich. Eine Heizvorrichtung (nicht gezeigt) kann direkt auf der vierten Oberfläche **114b** positioniert werden.

[0028] Die Beschichtung **120** auf der dritten Oberfläche **114a** (ob ein transparenter Leiter oder eine) Reflektor/Elektrode) ist in der Nähe des äußeren Umfangs durch ein Abdichtelement **118** abdichtend an die Beschichtung **116** auf der zweiten Oberfläche **112b** gebunden, wodurch eine Kammer **122** definiert wird. Für elektrochrome Spiegel enthält das Abdichtelement **118** bevorzugt Glaskügelchen (nicht gezeigt), um die transparenten Elemente **112** und **114** in einer parallelen und beabstandeten Beziehung zu halten. Das Abdichtelement **118** kann jedes Material sein, das die Beschichtungen auf der zweiten Oberfläche **112b** durch eine Klebebindung an die Beschichtungen auf der dritten Oberfläche **114a** binden kann, um den äußeren Umfang abzudichten, so dass das elektrochrome Medium **124** nicht aus der Kammer **122** leckt. Gegebenenfalls kann die Schicht aus transparenter leitfähiger Beschichtung **116** und die Schicht **120** auf der dritten Oberfläche (ob ein transparentes leitfähiges Material oder eine) Reflektor/Elektrode) von einem Bereich entfernt werden, an dem das Abdichtelement **118** angeordnet ist (nicht dem gesamten Bereich, da sonst kein Antriebspotential an die zwei Beschichtungen angelegt werden könnte). In einem derartigen Fall muss das Abdichtelement **118** gut an Glas binden.

[0029] Die Leistungsanforderungen für ein den äußeren Umfang abdichtendes Element **118**, das in einer elektrochromen Vorrichtung verwendet wird, sind ähnlich zu denjenigen für eine Umfangsabdichtung, welche in einer Flüssigkristallvorrichtung (LCD) verwendet wird, die in der Technik gut bekannt sind. Die Abdichtung muss eine gute Adhäsion an Glas, Metallen und Metalloxiden haben, muss geringe Durchlässigkeiten für Sauerstoff, Feuchtigkeitsdampf und andere schädliche Dämpfe und Gase haben, und darf mit dem elektrochromen Material oder Flüssigkristallmaterial, welches es einschließen und schützen soll, nicht wechselwirken oder es vergiften. Die Umfangsabdichtung kann durch Mittel aufgebracht werden, die gewöhnlich in der LCD-Industrie verwendet werden, wie etwa durch Siebdruck oder Dispensieren. Völlig hermetische Abdichtungen, wie etwa diejenigen, die mit Glasfritte oder Glaslot gemacht werden, können verwendet werden, aber die bei der Bearbeitung dieses Typs an Abdichtung beteiligten Temperaturen (üblicherweise fast 450 Grad Celsius) können zahlreiche Probleme hervorrufen, wie etwa eine Verwölbung des Glassubstrats, Veränderungen in den Eigenschaften der transparenten leitfähigen Elektrode, und Oxidation oder Zersetzung des Reflektors. Aufgrund ihrer niedrigeren Bearbeitungstemperaturen sind thermoplastische, wärmeaushärtende oder UV-härtende organische Abdichtharze bevorzugt. Derartige organische Harzabdichtsysteme für LCD sind beschrieben in den US Patenten Nr. 4,297,401, 4,418,102, 4,695,490, 5,596,023 und 5,596,024. Aufgrund ihrer hervorragenden

Adhäsion an Glas, niedrigen Sauerstoffdurchlässigkeit und guten Lösungsmittelbeständigkeit sind organische Abdichtharze auf Basis von Epoxy bevorzugt. Diese Epoxyharzabdichtungen können UV-härtend sein, wie etwa in US Patent Nr. 4,297,401 beschrieben, oder thermisch härtend, wie etwa bei Gemischen von flüssigem Epoxyharz mit flüssigem Polyamidharz oder Dicyandiamid, oder sie können homopolymerisiert werden. Das Epoxyharz kann Füllstoffe oder Verdickungsmittel enthalten, um Fließen oder Schrumpfung zu verringern, wie etwa Quarzstaub, Siliziumoxid, Glimmer, Ton, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, etc. und/oder Pigmente um Farbe hinzuzufügen. Füllstoffe, die mit hydrophoben oder Silan-Oberflächenbehandlungen vorbehandelt wurden, sind bevorzugt. Die Vernetzungsdichte des gehärteten Harzes kann gesteuert werden durch die Verwendung von Gemischen von monofunktionalen, difunktionalen und mehrfach funktionalen Epoxyharzen und Härtern. Additive wie etwa Silane oder Titanate können verwendet werden um die Hydrolysestabilität der Abdichtung zu verbessern, und Abstandhalter wie etwa Glaskügelchen oder -stäbchen können verwendet werden um die endgültige Dicke der Abdichtung und den Substratabstand zu steuern. Geeignete Epoxyharze zur Verwendung in einem den äußeren Umfang abdichtenden Element **118** umfassen, sind aber nicht beschränkt auf: "EPON RESIN" 813, 825, 826, 828, 830, 834, 862, 1001 F, 1002F, 2012, DPS-155, 164, 1031, 1074, 58005, 58006, 58034, 58901, 871, 872 und DPL-862, erhältlich von Shell Chemical Co., Houston, Texas; "ARALITE" GY 6010, GY 6020, CY 9579, GT 7071, XU 248, EPN 1139, EPN 1138, PY 307, ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, MT 0163, MY 720, MY 0500, MY 0510 und PT 810, erhältlich von Ciba Geigy, Hawthorne, NY; "D.E.R." 331, 317, 361, 383, 661, 662, 667, 732, 736, "D.E.N." 431, 438, 439 und 444, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, Michigan. Geeignete Epoxy-Härter umfassen V-15, V-20 und V-40 Polyamide von Shell Chemical Co.; "AJICURE" PN-23, PN-34 und VDH, erhältlich von Ajinomoto Co., Tokyo, Japan; "CUREZOL" AMZ, 2MZ, 2E4MZ, C11Z, C17Z, 2PZ, 2IZ und 2P4MZ, erhältlich von Shikoku Fine Chemicals, Tokyo, Japan; "ERISYS" DDA, oder DDA, beschleunigt mit U-405, 24EMI, U-410 und U-415, erhältlich von CVC Specialty Chemicals, Maple Shade, NJ; "AMICURE" PACM, 352, CG, CG-325 und CG-1200, erhältlich von Air Products, Allentown, PA. Geeignete Füllstoffe umfassen Quarzstaub, wie etwa "CAB-O-SIL" L-90, LM-130, LM-5, PTG, M-5, MS-7, MS-55, TS-720, HS-5, EH-5, erhältlich von Cabot Corporation, Tuscola, IL; "AEROSIL" R972, R974, R805, R812, R812 S, R202, US204 und US206, erhältlich von Degussa, Akron, OH. Geeignete Tonfüller umfassen BUCA, CATALPO, ASP NC, SATINTONE 5, SATINTONE SP-33, TRANSLINK 37, TRANSLINK 77, TRANSLINK 445, TRANSLINK 555, erhältlich von Engelhard Corporation, Edison, NJ. Geeignete Siliziumoxidfüllstoffe sind SILCRON G-130, G-300, G-100-T und G-100, erhältlich von SCM Chemicals, Baltimore, MD. Geeignete Silankopplungsmittel zur Verbesserung der Hydrolysestabilität der Abdichtung sind Z-6020, Z-6030, Z-6032, Z-6040, Z-6075 und Z-6076, erhältlich von Dow Corning Corporation, Midland, MI. Geeignete Präzision-Glasmikrokügelchen-Abstandhalter sind in einem Sortiment von Größen von Duke Scientific, Palo Alto, CA, erhältlich.

[0030] Für die Diskussion von Farben ist es nützlich, auf das 1976 CIELAB Chromatizitätsdiagramm (gewöhnlich als das L*a*b* Diagramm bezeichnet) der Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) zu verweisen. Die Technologie der Farbe ist ziemlich kompliziert, aber eine einigermaßen umfassende Diskussion ist in Principles of Color Technology von F. W. Billmeyer und M. Saltzmann, 2. Ausgabe, J. Wiley and Sons Inc. (1981) angegeben, und die vorliegende Offenbarung, soweit sie sich auf die Technologie und Terminologie von Farbe bezieht, folgt im Allgemeinen dieser Diskussion. Im L*a*b* Diagramm definiert L* die Helligkeit, a* gibt den rotgrün-Wert an und b* gibt den gelb/blau-Wert an. Jedes der elektrochromen Medien hat bei jeder besonderen Spannung ein Absorptionsspektrum, das zu einer Drei-Zahlen-Bezeichnung, ihren L*a*b* Werten, überführt werden kann. Um einen Satz von Farbkoordinaten, wie etwa L*a*b* Werte, aus der spektralen Transmission oder Reflexion zu berechnen, sind zwei weitere Dinge erforderlich. Eines ist die spektrale Kraftverteilung der Lichtquelle oder das Illuminant. Die vorliegende Offenbarung verwendet das CIE Standardilluminant A um Licht aus Kraftfahrzeugscheinwerfern zu simulieren, und das CIE Standardilluminant D_{65} um Tageslicht zu simulieren. Der zweite erforderliche Punkt ist die spektrale Reaktion des Beobachters. Die vorliegende Offenbarung verwendet den 2 Grad CIE Standardbeobachter. Die im Allgemeinen für Spiegel verwendete Kombination von Illuminant/Beobachter wird somit als A/2 Grad bezeichnet, und die im Allgemeinen für Fenster verwendete Kombination wird als D_{65}/2 Grad bezeichnet.

[0031] Gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst die elektrochrome Vorrichtung ein elektrochromes Medium, das mindestens drei elektroaktive Materialien mit Absorptionsspektren, die sich zusammenaddieren, wenn elektrochemisch aktiviert, umfasst, so dass die Farbe des elektrochromen Mediums durch individuelles Auswählen der Konzentrationen der mindestens drei elektroaktiven Materialien vorgewählt werden kann. Die mindestens drei elektroaktiven Materialien umfassen mindestens ein reduzierbares Material (kathodisches Material), mindestens ein oxidierbares Material (anodisches Material) und mindestens ein zusätzliches elektroaktives Material, das entweder ein anodisches oder ein kathodisches Material sein kann. Somit sind immer mindestens drei elektroaktive Materialien in dem Medium vorhanden, wobei mindestens zwei entweder anodische oder kathodische Materialien sind. Im Allgemeinen sind alle drei elektroaktiven Materialien elektrochrom, so

dass es bei elektrochemischer Aktivierung eine Veränderung im Absorptionskoeffizienten bei mindestens einer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum gibt. Es gibt jedoch Fälle, bei denen es erwünscht ist, mindestens zwei elektrochrome anodische Materialien in Kombination mit mindestens einem im Allgemeinen farblosen elektroaktiven kathodischen Material zu haben, oder alternativ mindestens zwei elektrochrome kathodische Materialien in Kombination mit mindestens einem im Allgemeinen farblosen elektroaktiven anodischen Material. Auf jeden Fall müssen mindestens zwei der elektroaktiven Materialien elektrochrom sein.

[0032] Schließlich, wenn die mindestens drei elektroaktiven Verbindungen in ihren nicht aktivierten Nullpotential-Gleichgewichtszuständen in der Lösung nicht ionisch sind, umfasst das elektrochrome Medium weiter einen Elektrolyten, obwohl verstanden werden sollte, dass ein zusätzlicher Elektrolyt vorhanden sein kann, wenn eine oder mehrere der elektroaktiven Verbindungen ionisch sind.

[0033] Das elektrochrome Medium umfasst elektroaktive kathodische und anodische Materialien, die unabhängig voneinander aus mindestens den nachfolgenden drei Kategorien ausgewählt werden können:

(i) Lösungsphase – ein im ionisch leitfähigen Elektrolyten in Lösung gehaltenes Material, das bei elektrochemischer Reduktion oder Oxidation im Elektrolyten in Lösung bleibt. Lösungsphase-elektroaktive Materialien können in der kontinuierlichen Lösungsphase eines freistehenden Gels gehalten sein, gemäß den Lehren in der U.S. Patentanmeldung mit der Seriennummer 08/616,967 mit dem Titel "IMPROVED ELECTROCHROMIC LAYER AND DEVICES COMPRISING SAME",

(ii) Oberflächeneinschluss – ein Material, das direkt an einer elektronisch leitfähigen Elektrode befestigt ist oder in sehr großer Nähe dazu restringiert ist, das bei elektrochemischer Reduktion oder Oxidation befestigt oder restringiert bleibt, und

(iii) Elektrodeposition – ein im ionisch leitfähigen Elektrolyten in Lösung gehaltenes Material, das bei elektrochemischer Reduktion oder Oxidation auf der elektronisch leitfähigen Elektrode eine Schicht bildet.

[0034] Zusätzlich kann das elektrochrome Medium auch andere Materialien wie Lösungsmittel, Lichtabsorber, Lichtstabilisatoren, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, Verdickungsmittel oder Viskositätsmodifikatoren und ein freistehendes Gel (was eine Polymermatrix umfasst) umfassen.

[0035] Bei elektrochemischer Aktivierung müssen sich die Absorptionsspektren der elektrochromen Materialien zusammenaddieren, so dass die Farbe des elektrochromen Mediums durch individuelles Auswählen der Konzentrationen oder der Schichtdicken der elektrochromen Materialien vorgewählt werden kann. In einer stabilen Vorrichtung muss jedes Elektron, das durch Oxidation eines anodischen Materials entfernt wird, durch ein Elektron, das durch Reduktion eines kathodischen Materials aufgenommen wird, ausgewogen sein. Somit muss in einem elektrochromen Medium, das drei oder mehr elektroaktive Materialien enthält, die Gesamtzahl an anodischen Spezies, die oxidiert werden, gleich der Gesamtzahl an kathodischen Spezies, die reduziert werden, sein. Diese Einschränkung ist ein wichtiger Aspekt um gemäß der vorliegenden Erfindung die Fähigkeit, eine vorgewählte Farbe herzustellen, sicherzustellen. Zur Veranschaulichung dieses Punkts, es ist gut bekannt, dass man zur Erzeugung von Grün Blau zu Gelb zugeben kann, wenn jedoch ein anodisches Material mit einer Veränderung von farblos zu dunkelblau bei Oxidation und ein kathodisches Material mit einer Veränderung von farblos zu hellgelb bei Reduktion zusammenaddiert werden, werden sie immer ein elektrochromes Medium mit dem gleichen Farbton über seinen gesamten Normalspannungsbereich erzeugen, unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen der anodischen und kathodischen Materialien. Dies liegt daran, dass die Gesamtmenge an oxidiertem anodischen Material gleich der Gesamtmenge an reduziertem kathodischen Material sein muss. Auch wenn die Menge des kathodischen Materials, das bei Reduktion gelb wird, verdoppelt oder sogar verdreifacht wird, wird die Farbe somit die gleiche sein, da für jede kathodische Spezies, die gelb wird, eine anodische Spezies blau wird. Damit jedoch die Konzentration sowohl der kathodischen elektroaktiven Materialien als auch der anodischen elektroaktiven Materialien in Lösungsphasesystemen strombegrenzend wird, kann die Gesamtkonzentration eines Typs von der Gesamtkonzentration des anderen Typs verschieden sein, aufgrund von Unterschieden in Diffusionskoeffizienten in dem elektrochromen Medium. Das bzw. die Materialien mit niedrigeren Diffusionskoeffizienten sind oftmals in geringfügig höheren Konzentrationen vorhanden.

[0036] Damit ein elektrochromes Medium, das mehrere elektroaktive anodische und kathodische Materialien enthält, eine vorgewählte Farbe erzeugen und die vorgewählte wahrgenommene Farbe während der Verdunkelungs- und Aufhellvorgänge beibehalten kann, während es gleichzeitig für kommerzielle Anwendungen wünschenswert ist, sollte das elektrochrome Medium photochemisch und thermisch stabil sein, und alle im elektrochromen Medium vorhandenen anodischen Materialien sollten zueinander ähnliche Redoxpotentiale aufweisen und alle im elektrochromen Medium vorhandenen kathodischen Materialien sollten zueinander ähnliche Redoxpotentiale aufweisen.

[0037] Bevorzugt, wenn die wahrgenommene Farbe der Vorrichtung über den gesamten Betriebsbereich der elektrochromen Vorrichtung (d.h. bei verschiedenen angelegten Spannungen und während Verfärbungs- und Aufhellübergängen) konsistent sein soll, müssen die Redoxpotentiale aller der während des Normalbetriebs elektrochemisch aktivierten kathodischen Materialien einander ähnlich sein, bevorzugt innerhalb von 60 mV beieinander liegen, und müssen die Redoxpotentiale aller der während des Betriebs elektrochemisch aktivierten anodischen Materialien einander ähnlich sein, bevorzugt innerhalb von 60 mV beieinander liegen. Stärker bevorzugt liegen die Redoxpotentiale aller kathodischen Materialien innerhalb von 40 mV beieinander und liegen die Redoxpotentiale aller anodischen Materialien innerhalb von 40 mV beieinander.

[0038] Selbst wenn die Redoxpotentiale der Farbe-beisteuernden kathodischen Materialien nicht zueinander ähnlich sind, oder die Redoxpotentiale der Farbe-beisteuernden anodischen Materialien nicht zueinander ähnlich sind, kann eine Vorrichtung, welche ein derartiges elektrochromes Medium enthält, immer noch eine einzige Farbe zeigen, aufgrund einer Kombination aller der Farben der kathodischen Materialien oder aller der Farben der anodischen Materialien, bei einer angelegten Spannung, die hoch genug ist um alle an der Kathode ankommenden kathodischen Materialien zu reduzieren und alle an der Anode ankommenden anodischen Materialien zu oxidieren. Bei niedrigeren angelegten Spannungen oder während Farbübergängen oder insbesondere während Aufhellübergängen, werden jedoch diejenigen Farben die wahrgenommene Farbe des elektrochromen Mediums dominieren, welche durch die am leichtesten zu reduzierenden anodischen Materialien, d.h. die mit den höchsten Redoxpotentialen, und/oder die am leichtesten zu oxidierenden kathodischen Materialien, d.h. die mit den niedrigsten Redoxpotentialen, hervorgerufen werden. Dieses Phänomen wird gewöhnlich als Stufentrennung bezeichnet. Wenn die Redoxpotentiale einander ähnlich sind (und unter der Annahme, dass die Kinetiken der Elektrodenreaktionen mindestens einigermaßen ähnlich sind und dass die elektrochromen Materialien eine Farbe haben, die über den gesamten Normalspannungsbereich der Vorrichtung nur im wahrgenommenen Chroma variiert), dann wird die durch das elektrochrome Medium hervorgerufene Farbe ein konsistentes Gemisch aller der Farbe-beisteuernden kathodischen und anodischen Materialien sein, über den gesamten Betrieb der Vorrichtung bei verschiedenen angelegten Spannungen und während Verfärbungs- und Aufhellvorgängen. Auf andere Weise ausgedrückt, addieren sich die Absorptionsspektren der individuellen kathodischen Materialien zusammen, und addieren sich die Absorptionsspektren der individuellen anodischen Materialien zusammen, so dass das resultierende Absorptionsspektrum des elektrochromen Mediums eine konsistente wahrgenommene Farbe oder einen konsistenten wahrgenommenen Farbton über den gesamten Betrieb der Vorrichtung erzeugt.

[0039] Elektrochrome Vorrichtungen sollten bevorzugt photochemisch stabil sein. Vorrichtungen, die in Anwendungen wie Rückspiegeln verwendet werden, insbesondere auf der Außenseite von Kraftfahrzeugen, müssen Mittel aufweisen, welche verhindern, dass schädliche Photonen das elektrochrome Medium erreichen, oder müssen ein elektrochromes Medium haben, das gegenüber photochemischer Zersetzung stabil ist, mindestens gegenüber der Aussetzung an Sonnenlicht über die Nutzdauer der Vorrichtung, wenn die Vorrichtung im nominal hellen Zustand ist. Für elektrochrome Vorrichtungen, die in Anwendungen wie in Kraftfahrzeugfenstern oder Gebäudefenstern oder Verglasungen verwendet werden, muss die Vorrichtung schädliche Photonen davon abhalten, dass sie das elektrochrome Medium erreichen, oder müssen ein elektrochromes Medium haben, das gegenüber photochemischer Zersetzung stabil ist, sowohl im nominal hellen Zustand als auch während elektrochemischer Aktivierung. Für elektrochrome Vorrichtungen und Medien, die mehrere kathodische elektrochrome Materialien und/oder mehrere anodische elektrochrome Materialien enthalten, müssen Photonen, die für irgend eines der elektrochromen Materialien schädlich sind, davon abgehalten werden, dass sie das Material erreichen, oder jedes Material und das Medium als solches müssen gegenüber photochemischer Zersetzung stabil sein.

[0040] Schließlich sollte das elektrochrome Medium bevorzugt thermisch stabil sein oder derart sein, so dass das Medium aufgrund von thermischer Zersetzung nicht seine Fähigkeit sich zu verfärben verliert oder permanent ungefärbt wird. Viele in der Technik vorgeschlagene elektrochrome Medien leiden an einem Mangel von thermischer Stabilität eines oder mehrerer elektrochromer Materialien in ihren nominal hellen Oxidationszuständen oder insbesondere in ihren gefärbten Oxidationszuständen. Ein Mangel an thermischer Stabilität führt zu einer geringen Zyklusdauer für die elektrochrome Vorrichtung. In elektrochromen Medien, die mehrere kathodische und/oder mehrere anodische Materialien enthalten, muss jedes elektrochrome Material in jedem seiner in der Vorrichtung vorhandenen Oxidationszustände ausreichend thermisch stabil sein, mit oder ohne angelegte Spannung, um die Vorrichtung mit einer adäquaten thermischen Stabilität für ihre vorgesehene Verwendung und Lebensdauer zu versehen, oder die thermische Zersetzung dieser Materialien darf die Vorrichtung nicht entfärben oder den korrekten Betrieb der Vorrichtung behindern.

[0041] Wie vorstehend angegeben umfassen die elektrochromen Medien der vorliegenden Erfindung mindes-

tens drei elektroaktive Materialien mit Absorptionsspektren in ihrem aktivierten Zustand, die sich zusammenaddieren, so dass eine vorgewählte Farbe des elektrochromen Mediums erzeugt werden kann durch individuelles Auswählen der Konzentrationen, der relativen Konzentrationen oder der Schichtdicken der mindestens drei in dem Medium vorhandenen elektroaktiven Materialien. Diese vorgewählte Farbe kann ein breites Spektrum von wahrgenommenen Farben sein, wie etwa rot, orange, gelb, grün, blau, grau etc.

[0042] Die Tabellen 1 bis 9 listen eine Reihe von kathodischen elektrochromen Materialien und eine Reihe von anodischen elektrochromen Materialien auf, die, wenn in dem richtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem aufgelöst, das ausreichend gelösten Elektrolyten enthält um die Lösung ionisch leitfähig zu machen, als Lösungsphase-elektrochrome Materialien verwendet werden können. Die verwendeten Lösungsmittel sind im Allgemeinen die in US Patent Nr. 4,902,108 gelehrten polaren aprotischen organischen Lösungsmittel. In einer Reihe von diesen Lösungsmitteln zeigen die Materialien in den Tabellen 1 bis 9 in einem zyklischen Voltametrogramm, gefahren an einer inerten Elektrode bei Raumtemperatur, zwei chemisch reversible Wellen. Die erste zyklische Voltametrogramwelle beruht im Allgemeinen auf einer Reduktion von einem Elektron pro Molekül oder einer Oxidation von einem Elektron pro Molekül, welche im Allgemeinen von einer Änderung von farblos oder leicht gefärbt zu signifikant gefärbt (d.h. bei mindestens einer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum absorbierend) begleitet ist. Die Verwendung dieser Materialien in elektrochromen Vorrichtungen ist normalerweise auf die elektrochemische Aktivierung der Materialien zu diesem um ein Elektron reduzierten Zustand oder um ein Elektron oxidierten Zustand beschränkt. Diese reduzierten Zustände für kathodische Materialien oder oxidierten Zustände für anodische Materialien haben ein besonderes Lichtabsorptionsspektrum, das in aktivierten elektrochromen Vorrichtungen im Allgemeinen über ihren gesamten Konzentrationsbereich dem Beer'schen Gesetz folgt, mit Ausnahme mancher Materialien, die bei höheren Konzentrationen des reduzierten Zustands eine Komplikation im Spektrum zeigen, was angenommenermaßen auf Dimerisierung zurückzuführen ist.

[0043] Solange die Spannung, welche an eine diese Materialien enthaltende elektrochrome Vorrichtung angelegt wird, auf den Normalbereich beschränkt wird, in dem nur der um ein Elektron reduzierte Zustand oder um ein Elektron oxidierte Zustand an den Elektroden erzeugt wird, steuern die Materialien einen konsistenten Farbbeitrag bei, der nur im Absorptionsbetrag variiert. Wenn die Spannung zu groß ist, wird die Farbe oder das Absorptionsspektrum von sichtbarem Licht des bzw. der zweifach reduzierten Zustände und/oder des bzw. der zweifach oxidierten Zustände einen Beitrag zum Gesamtspektrum des elektrochromen Mediums und somit der elektrochromen Vorrichtung leisten. Den Normalspannungsbereich zu verlassen kann und wird oftmals zu einer wahrgenommenen Farbänderung des Mediums führen. Für verschiedene der Materialien in den Tabellen 1 und 2 ist der Unterschied im Redoxpotential für die erste Reduktion um ein Elektron und die zweite Reduktion um ein Elektron ziemlich klein und der Normalspannungsbereich für eine Vorrichtung, welche diese Materialien enthält, ist daher ziemlich beschränkt. Wenn ein elektrochromes Medium sowohl anodische als auch kathodische elektrochrome Materialien aus den Tabellen 1 bis 9 enthält, dann beträgt der Normalspannungsbereich für das Medium im Allgemeinen von etwa 0,3 Volt kleiner als der Unterschied in den Redoxpotentialen zwischen den kathodischen Materialien und den anodischen Materialien bis etwa 0,2 bis 0,4 Volt größer als der Unterschied in diesen Redoxpotentialen.

[0044] Die Redoxpotentiale in den Tabellen 1 bis 9 wurden bestimmt mittels differentieller Pulsvoltametrie an einer Platin-Arbeitselektrode in einer Argon-gespülten Propylencarbonatlösung, enthaltend 0,2 molar Tetraethylammoniumtetrafluorborat mit einer internen Referenzverbindung mit bekanntem Redoxpotential. Letztlich sind alle Redoxpotentiale in den Tabellen 1 bis 9 relativ zum Redoxpotential von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, das auf 0,300 Volt gesetzt ist, angegeben.

[0045] Die Tabellen 1 bis 4 listen vier Gruppen von kathodischen elektrochromen Materialien auf, die bei elektrochemischer Reduktion von farblos oder leicht gefärbt zu signifikant gefärbt wechseln. Die Tabellen geben auch die Redoxpotentiale für die erste Reduktion jedes Materials um ein Elektron und die Wellenlängen der maximalen Absorption und die Logarithmen der Absorptionskoeffizienten bei diesen Wellenlängen für den um ein Elektron reduzierten Zustand für nahezu alle aufgelisteten kathodischen Materialien an. Die Tabellen 5 und 6 listen zwei weitere Gruppen von kathodischen elektrochromen Materialien und die Redoxpotentiale für die erste Reduktion um ein Elektron für jedes Material auf. Das Redoxpotential für eine elektrochemische Reduktion ist innerhalb jeder Tabelle oder Gruppe ähnlich.

[0046] Alle kathodischen Materialien in Tabelle 1 haben ihre Redoxpotentiale zwischen –0,112 Volt und –0,132 Volt, die um ein Elektron reduzierten Materialien haben jedoch unterschiedliche Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Wellenlängen maximaler Absorption, was zu unterschiedlichen wahrgenommenen Farben führt, wenn die Materialien reduziert werden. Beispielsweise erscheinen die Materialien 1 und 4 in Tabelle

1 bei Reduktion als eine grüne Farbe und die Materialien 2 und 5 erscheinen bei Reduktion als eine blaue Farbe. Durch eine Auswahl verschiedener relativer Konzentrationen beispielsweise der Materialien 1 und 2 kann der Beitrag der kathodischen Materialien zu der Farbe des elektrochromen Mediums im Bereich zwischen blau, blaugrün und grün liegen.

[0047] Alle kathodischen Materialien in Tabelle 2 haben ihre Redoxpotentiale zwischen –0,192 Volt und –0,216 Volt. Die spektralen Absorptionen der Materialien in ihren reduzierten Zuständen zeigen jedoch, dass die Materialien von zueinander unterschiedlicher Farbe erscheinen, und dass sie in verschiedenen Konzentrationen kombiniert werden können, um einem elektrochromen Medium, das diese Kombination von kathodischen Materialien enthält, einen besonderen Farbbeitrag (unterschiedlich von jedem der Materialien individuell) zu vermitteln.

[0048] Alle kathodischen Materialien in Tabelle 3 haben ihre Redoxpotentiale zwischen –0,276 Volt und –0,304 Volt, es gibt jedoch Unterschiede in ihren Absorptionsspektren, die zu nützlichen Kombinationen dieser kathodischen Materialien in elektrochromen Vorrichtungen führen.

[0049] Die kathodischen Materialien in Tabelle 4 haben Redoxpotentiale, die einander ähnlich sind und zwischen –0,340 Volt und –0,376 Volt liegen. Während die Materialien 1, 3 und 5 in ihren reduzierten Zuständen zumindest etwas ähnliche Spektren und ein ähnliches blaues Aussehen aufweisen, haben die Materialien 2 und 4 signifikant verschiedene Spektren und Farbaussehen. Bei Reduktion erscheint Material 2 purpurfarben und Material 4 erscheint grün. Dies ermöglicht besonders vorteilhafte Kombinationen für Materialien in Tabelle 4, insbesondere im Hinblick darauf, eine graue Farbe in einem elektrochromen Spiegel oder Fenster zu erreichen.

[0050] Die kathodischen Materialien in Tabelle 5 haben Redoxpotentiale zwischen –0,424 und –0,436. Obwohl die Absorptionskoeffizienten nicht gemessen wurden, haben die Verbindungen, wenn elektrochemisch reduziert, unterschiedliche Absorptionsspektren und können miteinander und/oder mit anodischen Materialien kombiniert werden, um nützliche Farbbeiträge für das Aussehen von elektrochromen Vorrichtungen zu ergeben.

[0051] Die kathodischen Materialien in Tabelle 6 haben Redoxpotentiale zwischen –0,472 und –0,492. Obwohl die Absorptionskoeffizienten nicht gemessen wurden, haben die Verbindungen, wenn elektrochemisch reduziert, unterschiedliche Absorptionsspektren und können miteinander und/oder mit anodischen Materialien kombiniert werden, um nützliche Farbbeiträge für das Aussehen von elektrochromen Vorrichtungen zu ergeben.

TABELLE 1

			Kationradikal
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	1,1'-Diphenyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,100	434 (4,57) 644 (4,31) 710 (4,22)
2.	1,1'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,112	400 (4,64) 600 (4,30) 712 (3,84)
3.	1,1'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,116	428 (4,54) 572 (4,20) 642 (4,08) 710 (3,91)
4.	1-Phenyl-1'-(4-dodecylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,116	436 (4,50) 608 (4,18) 644 (4,23) 710 (4,13)
5.	1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,116	400 (4,63) 600 (4,33) 712 (3,86)
6.	1-(4-Cyanophenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,132	

DE 698 25 041 T2 2005.08.25

TABELLE 2

			Kationradikal
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,192	410 (3,75) 606 (4,16) 710 (3,75)
2.	1-Methyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,204	414 (4,36) 608 (3,87) 712 (3,45)
3.	1-Methyl-1'-(2-methylphenyl)-4,4'-dipyridinium bis(hexafluorphosphat)	-0,216	398 (4,55) 602 (4,21) 718 (3,62)
4.	1-(4-Methoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridinium bis(hexafluorphosphat)	-0,216	428 (4,35) 610 (4,20) 720 (3,74)
5.	1-Methyl-1'-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium bis(hexafluorphosphat)	-0,216	398 (4,56) 602 (4,19) 722 (3,55)

TABELLE 3

			Kationradikal
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	1,2,6-Trimethyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,276	410 (4,35) 604 (4,14)
2.	1,1'-Dimethyl-2,6-diphenyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,292	400 (4,47) 636 (4,19)
3.	1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,296	398 (4,61) 604 (4,16) 732 (3,50)
4.	1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,304	394 (4,56) 604 (4,12) 738 (3,50)

DE 698 25 041 T2 2005.08.25

TABELLE 4

			Kationradikal
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	1,1'-Dimethyl-2-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,340	396 (4,57) 608 (4,18) 730 (3,47)
2.	1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumdiperchlorat	-0,352	556 (3,86)
3.	1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,360	396 (4,49) 590 (4,22) 688 (3,83)
4.	1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)*	-0,360	432 (3,81) 468 (3,85) 748 (3,53)
5.	1,1'-Dimethyl-2,2'-bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,376	396 (4,60) 610 (4,25) 725 (3,61)

* IUPAC Bezeichnung: 6,7-Dihydrodipyrido-[1,2-a:1'-c]pyrazindiiumbis(hexafluorphosphat)

TABELLE 5

		$E_{1/2}$
1.	1,6-Diethyl-1,6-diazapyren-2,5,7,10-tetraketon	-0,424
2.	1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-8,8'-bichinoliziniumbis(tetrafluorborat)	-0,436
3.	1,1',2-Trimethyl-2',6,6'-tris(2-phenylethyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)	-0,436

TABELLE 6

		$E_{1/2}$
1.	2,6-Dimethylbenzochinon	-0,472
2.	1,4-Dihydroxyanthrachinon	-0,472
3.	1-Methyl-4-(1,3,5-triazin-2-yl)-pyridiniumhexafluorphosphat	-0,472
4.	1,1',2,2',6-Pentamethyl-6'-n-hexyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,484
5.	1,1',2,2'-Tetramethyl-6,6'-bis-n-hexyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,488
6.	1,1',2,2',6-Pentamethyl-6'-3-phenyl(n-propyl)--dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)	-0,492

[0052] Die Tabellen 7 bis 9 listen Gruppen von anodischen Materialien auf, die farblos oder leicht gefärbt sind und bei elektrochemischer Oxidation zu signifikant gefärbt wechseln. Die Tabellen geben auch die Redoxpotentiale für die erste Oxidation jedes Materials um ein Elektron und die Wellenlängen der maximalen Absorption und die Logarithmen der Absorptionskoeffizienten bei diesen Wellenlängen für den um ein Elektron oxi-

dierten Zustand der aufgelisteten anodischen Materialien an.

[0053] Alle anodischen Materialien in Tabelle 7 haben ihre Redoxpotentiale zwischen 0,256 Volt und 0,264 Volt, die um ein Elektron oxidierten Materialien haben jedoch alle unterschiedliche Absorptionsspektren. Die oxidierten Materialien erscheinen blau, braun, purpurfarben oder grün, und können in ausgewählten relativen Konzentrationen in elektrochromen Vorrichtungen kombiniert werden, um einen beliebigen einer Reihe von besonderen oder vorbestimmten Farbbeiträgen zu vermitteln.

[0054] Alle anodischen Materialien in Tabelle 8 haben ihre Redoxpotentiale zwischen 0,290 Volt und 0,308 Volt. Die Wellenlänge der maximalen Absorption für den Absorptionshauptpeak des oxidierten Zustands dieser Materialien variiert von 460 Nanometern bis 532 Nanometer. Zahlreiche nützliche Kombinationen dieser Materialien in ausgewählten relativen Konzentrationen können in elektrochromen Vorrichtungen verwendet werden, um einen besonderen Beitrag zum Aussehen der Farbe zu erreichen.

[0055] Schließlich haben alle anodischen Materialien in Tabelle 9 ein zueinander ähnliches Redoxpotential, und diese liegen zwischen 0,344 Volt und 0,352 Volt. Obwohl die Redoxpotentiale ähnlich sind, sind das Aussehen der Farbe und die Absorptionsspektren unterschiedlich, und Kombinationen in ausgewählten relativen Konzentrationen sind nützlich um elektrochromen Vorrichtungen ein besonderes Aussehen der Farbe zu vermitteln.

TABELLE 7

		Kationradikal	
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylendiamin	0,256	566 (4,11) 614 (4,13)
2.	2,5,10-Trimethyl-3-phenyl-5,10-dihydrophenazin	0,260	494 (4,04) 614 (3,16) 666 (3,22) 730 (3,10)
3.	5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin	0,264	450 (3,91) 606 (3,02) 660 (3,21) 726 (3,17)
4.	5,10-Dimethyl-5,10-dihydrobenzo(A)phenazin	0,264	532 (3,86) 670 (3,38)

DE 698 25 041 T2 2005.08.25

TABELLE 8

		Kationradikal	
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,290	516 (4,11) 682 (3,40)
2.	2-Phenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,292	506 (3,99) 654 (3,32)
3.	2,7-Bis(o-tolyl)-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,292	512 (4,17) 680 (3,40) 744 (3,31)
4.	2,3-Dimethyl-7-trifluormethyl-5,10-diethyl-5,10-dihydrophenazin	0,292	482 (4,09) 652 (3,29) 716 (3,16)
5.	5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,300	460 (3,97) 608 (3,11) 660 (3,27) 728 (3,21)
6.	2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,300	532 (4,04) 676 (3,30) 744 (3,10)
7.	2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,300	532 (4,13) 702 (3,52) 768 (3,50)
8.	2-Vinyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,300	484 (3,94) 670 (3,27) 734 (3,21)
9.	2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin	0,308	496 (4,00) 676 (3,31) 744 (3,23)

DE 698 25 041 T2 2005.08.25

TABELLE 9

		Kationradikal	
		$E_{1/2}$	λ max (log ε)
1.	5,10-Diisopropyl-5,10-dihydrophenazin	0,344	480 (3,94) 682 (3,23) 752 (3,19)
2.	5,10-Dimethyl-5,10-dihydrodibenzo(A,C)phenazin	0,344	536 (4,02)
3.	1,5,10-Trimethyl-2-phenyl-5,10-dihydrophenazin	0,348	496 (3,95) 714 (3,16) 772 (3,08)
4.	2,3,5,10-Tetramethyl-7-trifluormethyl-5,10-dihydrophenazin	0,348	482 (4,04) 658 (3,08) 714 (3,05)
5.	2,3,5,10-Tetramethyl-5,10-dihydrobenzo(B)phenazin	0,352	436 (4,01) 534 (4,14)

[0056] Gemäß einem wichtigen Aspekt der vorliegenden Erfindung zeigt Tabelle 10 die Ergebnisse einer Kombination von unterschiedlichen Konzentrationen einer Reihe der Materialien aus den Tabellen 1 bis 9 im elektrochromen Medium einer elektrochromen Vorrichtung und zeigt, wie die Konzentrationen der mindestens drei elektroaktiven Materialien ausgewählt werden können um eine Vorrichtung mit einer vorgewählten wahrgenommenen Farbe zu erzeugen. Da die anodischen Materialien und die kathodischen Materialien an sich

derart ausgewählt werden, so dass sie ähnliche Redoxpotentiale haben, behält das elektrochrome Medium die vorbestimmte wahrgenommene Farbe in seinen elektrochemisch aktivierten Zuständen über seinen gesamten Normalspannungsbereich.

	Konzentration an anodischen Materialien (millimolar)						Konzentration an kathodischen Materialien (millimolar)					Farbkoordinaten von Fenster im vollständig gefärbten Zustand (A/2 Grad)			
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	C1	C2	C3	C4	C5	L*	a*	b*	Y
1.	20	10	5	-	-	-	-	15	25	-	-	39,93	-1,77	11,26	-
2.	15	7,5	3,8	-	-	-	30	-	-	-	-	32,84	-5,65	-26,22	-
3.	17	8,5	4,3	-	-	-	-	17	17	-	-	40,19	-0,88	3,40	11,37
4.	17	8,5	4,3	-	-	-	-	19	15	-	-	35,39	0,07	-2,39	8,70
5.	15	15	-	-	-	-	30	-	-	-	-	30,31	-2,72	-24,84	6,36
6.	20	10	-	-	-	-	30	-	-	-	-	33,36	-10,32	-20,06	7,70
7.	28	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	34,34	-28,76	-15,79	8,17
8.	15	10	-	-	-	-	30	-	-	-	-	34,91	-9,20	-23,35	8,45
9.	22	-	6	-	-	-	34	-	-	-	-	31,71	-11,70	-21,86	6,96
10.	24	-	4	-	-	-	34	-	-	-	-	32,45	-15,19	-18,68	7,29
11.	-	-	-	-	20	5	30	-	-	-	-	33,41	-18,10	-18,00	7,73
12.	-	-	-	-	20	5	-	-	-	15	15	47,43	-8,46	-7,44	16,35
13.	20	-	5	-	-	-	-	-	3	6	21	37,16	-13,37	-16,10	9,63
14.	19,2	-	-	-	-	4,8	-	-	-	14	14	48,35	-3,13	-9,58	17,07

siehe nächste Seite für die Bezeichnungen von A1-A6 und C1-C5

A1 = 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin
A2 = 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

A3 = 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazi
A4 = 5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin
A5 = 2,5,10-Trimethyl-3-phenyl-5,10-dihydrophenazin
A6 = 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin
C1 = 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)
C2 = 1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)
C3 = 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)
C4 = 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumdiperchlorat
C5 = 1,1'-Dimethyl-2,2'-bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0057] Die Ergebnisse von Tabelle 10 sind als L*a*b* Farbkoordinaten von transmittiertem Licht gezeigt, wenn die elektrochromen Fenstervorrichtungen in ihrem vollständig gefärbten Zustand waren. Dies ist der Zustand, bei dem L* minimal ist, das Chroma maximal ist und a* und b* am weitesten vom Ursprung a* = 0 und b* = 0 (für den normalen Betrieb der Vorrichtung) entfernt sind. Die elektrochromen Vorrichtungen wurden hergestellt unter Verwendung von parallelen, planaren, beabstandeten Glasscheiben, welche auf den sich gegenüberstehenden Oberflächen mit Fluor-dotiertem Zinnoxid beschichtet waren (TEC 15 beschichtetes Glas, erhältlich von Libbey-Owens-Ford, Toledo, Ohio). Der Abstand zwischen den Fluor-dotierten Zinnoxidschichten (Zellabstand) betrug 137 Mikrometer. Mindestens eine elektrochrome Fenstervorrichtung wurde mit einer Propylencarbonatlösung, enthaltend jede der verschiedenen millimolaren (mM) Konzentrationen und Kombinationen an anodischem und kathodischem Material bzw. Materialien für jede Zeile in Tabelle 10, gefüllt. Das sichtbare Spektrum der Vorrichtung in ihrem hellen Zustand ohne angelegte Spannung wurde vom vollständig gefärbten Zustand, normalerweise bei Anlegen von 0,6 bis 1,0 Volt, subtrahiert. Dieser Spektralunterschied wurde durch ein in der Technik bekanntes Standardverfahren in die auf der rechten Seite der Tabelle gezeigten Farbkoordinaten (Standardilluminans A/2 Grad) überführt. Weiterhin ist Y, ein Maß für die Leuchtdichte, gezeigt.

[0058] Unter spezifischer Bezugnahme auf Zeile 7 ist ein elektrochromes Medium gezeigt, umfassend ein anodisches und ein kathodisches elektrochromes Material, deren relative Konzentration in kommerziell erhältlichen elektrochromen Spiegeln gefunden wird. In einem elektrochromen Fenster mit diesem elektrochromen Medium im vollständig gefärbten Zustand zeigen die Farbkoordinaten ein großes negatives a* oder ein grünes Aussehen und ein etwas kleineres negatives b* oder ein gewisses blaues Aussehen, und das vollständig gefärbte Fenster erscheint grün-blaugrün. Besonders bemerkenswert sind auch die elektrochromen Fenstervorrichtungen mit den in den Zeilen 3 und 4 angegebenen Konzentrationen/Kombinationen, die sehr niedrige absolute a* und b* Werte haben und nahezu perfekt grau erscheinen, und die Vorrichtungen der Zeilen 12 und 14, die ebenfalls sehr kleine Werte für a* und b* haben und bei verschiedenen angelegten Spannungen und Transmissionsniveaus, umfassend das niedrigste Transmissionsniveau oder den vollständig gefärbten Zustand, ein nahezu neutral graues Aussehen ergeben. In Tabelle 10 haben alle anodischen, in einer Vorrichtung kombinierten Materialien zueinander ähnliche Redoxpotentiale und haben alle kathodischen, in einer Vorrichtung kombinierten Materialien zueinander ähnliche Redoxpotentiale. Daher haben die Vorrichtungen über ihren gesamten Verfärbungs- oder Verdunkelungsbereich die gleiche wahrgenommene Farbe, was heißt, dass die Vorrichtungen sowohl während der Verfärbung als auch der Aufhellung keine Farbstufentrennung zeigen.

[0059] Es sollte verstanden werden, dass mit den Daten in den Tabellen 1 bis 10 nicht nur Kombinationen von verschiedenen anodischen elektrochromen Materialien und kathodischen elektrochromen Materialien ausgewählt werden können, sondern verschiedene relative Konzentrationen von jedem anodischen Material und kathodischen Material ausgewählt werden können. Es sollte verstanden werden, dass alle derartigen Kombinationen von elektrochromen Materialien, die bei Kombination eine graue Vorrichtung ergeben, innerhalb des Schutzumfangs der vorliegenden Erfindung liegen.

[0060] Fig. 2 zeigt eine Methode, durch welche eine vorbestimmte Farbe für ein elektrochromes Medium ausgewählt werden kann. Das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich für den gefärbten Zustand oder in diesem Fall das Kationradikal von jeder der nachstehend aufgelisteten Verbindungen für Fig. 2 wurde bestimmt. Jedes nominale Spektrum wurde für die gleiche Weglänge und Konzentration für den gefärbten Zustand von jedem Material bestimmt und wurde wie nachstehend beschrieben skaliert. Wie vorstehend beschrieben ist in einer stabilen elektrochromen Vorrichtung die Anzahl an Elektronen, die zu dem elektrochromen Medium zugegeben werden, gleich der Anzahl an Elektronen, die während elektrochemischer Aktivierung entfernt werden, und wenn die elektrochemische Aktivierung eine Reduktion um ein Elektron für jede kathodische Verbindung und eine Oxidation um ein Elektron für jede anodische Verbindung beinhaltet (wie es für diese, nachstehend für Fig. 2 aufgelisteten Materialien der Fall ist), ist die Gesamtanzahl oder effektive Konzentration an aktivierten kathodischen Spezies gleich der Gesamtanzahl oder effektiven Konzentration an aktivierten anodischen Spezies.

[0061] Somit addieren sich die Prozentanteile der Spektren für die kathodischen Spezies und die Prozentanteile der Spektren für die anodischen Spezies auf 100% auf. Kurve A1 zeigt 80% des nominalen Spektrums für das Kationradikal von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, Kurve A6 zeigt 20% des nominalen Spektrums für das Kationradikal von 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, Kurve C4 zeigt 50% des nominalen Spektrums für das Kationradikal von 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumdiperchlorat, und Kurve C5 zeigt 50% des nominalen Spektrums für das Kationradikal von 1,1'-Dimethyl-2-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat). Diese skalierten Spektren wurden zusammenaddiert, wobei sie das zusammengesetzte Spektrum ergeben, welches im Wesentlichen das gleiche wäre wie das, welches in einem elektrochemisch aktivierten elektrochromen Medium, das diese relativen Konzentrationen dieser elektrochromen Verbindungen enthält, beobachtet würde.

[0062] Die Absorptionen in Fig. 2 sind in einem relativen Maßstab gezeigt, da die Absorption des elektrochromen Mediums nach Aktivierung die gleiche gezeigte Form (oder relative Peakhöhen und Peakpositionen) haben wird, aber insgesamt größer werden wird, wenn die Spannung erhöht wird. Wie vorstehend beschrieben bleibt die Form des Absorptionsspektrums über den gesamten Normalspannungsbereich des elektrochromen Mediums, der im Allgemeinen von etwa 0,3 Volt kleiner als der Unterschied in den Redoxpotentialen zwischen den anodischen Materialien und den kathodischen Materialien bis etwa 0,2 bis 0,4 Volt größer als der Unterschied in diesen Redoxpotentialen beträgt, gleich. In diesem Fall wäre der Normalbetriebspannungsbereich des Mediums für die Materialien in Fig. 2 von etwa 0,35 Volt bis etwa 0,95 Volt, da die anodischen Materialien Redoxpotentiale um +0,300 Volt haben und die kathodischen Materialien Redoxpotentiale um –0,350 Volt haben, was einen Unterschied von 0,650 Volt ergibt. Über diesen Spannungsbereich und verschiedene Verdunkelungsgrade hinweg wird ein elektrochromes Fenster, enthaltend ein elektrochromes Medium, das die elektrochromen Materialien in Fig. 2 in den angegebenen Konzentrationsverhältnissen umfasst, ein konstantes blaugraues Aussehen beibehalten. Es könnte gesagt werden, dass die Vorrichtung, wenn die Größenordnung des Chroma erhöht wird, einen nahezu konstanten Farbton beibehält.

[0063] Fig. 3 zeigt die skalierten Spektren des Kationradikals von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin in Kurve A, des Kationradikals von 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin in Kurve B, eines Wolframtrioxidfilms, der in der Gegenwart von Lithiumionen elektrochemisch reduziert worden ist, wobei Li_xWO_3 gebildet wird, in Kurve C. Die Summe oder das zusammengesetzte Spektrum für die skalierten Spektren dieser drei elektrochromen Materialien ist in Kurve D gezeigt. Eine elektrochrome Vorrichtung, welches dieses elektrochrome Medium enthält, hat eine an die Oberfläche begrenzte WO_3-Schicht an einer Elektrode (entweder die zweite oder die dritte Oberfläche) und eine Lösung aus Propylencarbonat, welche die zwei anodischen Materialien und ein Lithiumsalz (z.B. $LiClO_4$, um ionische Leitfähigkeit und eine Quelle für Lithiumionen bereitzustellen) in Kontakt mit der anderen Elektrode und der WO_3-Schicht enthält. Die Spektren sind derart skaliert, so dass 60% des elektrochemisch zu aktivierenden anodischen Materials 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin sind und 40% 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin sind, und die Schichtdicke des Wolframtrioxidfilms ist derart ausgewählt, um zu ermöglichen, dass die Absorption in seinem reduzierten Zustand den in Fig. 3 gezeigten spektralen Beitrag relativ zu den anodischen Materialien hat.

[0064] Die elektrochrome Vorrichtung ist immer noch selbst-löschend, wie eine vollständig auf Lösungsphase beruhende Vorrichtung, da die oxidierten anodischen Materialien zu dem reduzierten Wolframtrioxidfilm diffundieren können und spontan Elektronen austauschen können, wobei der reduzierte Film oxidiert wird und die oxidierten anodischen Materialien reduziert werden. Somit würde die vollständig gefärbte Vorrichtung sogar bei einem offenen Stromkreis spontan zu ihrem aufgehellten Zustand zurückkehren.

[0065] Die relativen und gesamten Konzentrationen dieser anodischen Materialien, welche ähnliche Redoxpotentiale haben, und die Dicke der Wolframtrioxidschicht können derart ausgewählt werden, so dass eine grau erscheinende elektrochrome Vorrichtung erhalten wird, wie durch das Spektrum in Kurve D veranschaulicht wird. Für dieses zusammengesetzte, auf einen L* Wert von 53,72, einen moderaten Verfärbungsgrad, skalierte Spektrum werden die nachfolgenden Farbkoordinaten erhalten: a* = 2,18 und b* = –3,24 (für D_{65}/2 Grad). Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis für Vorrichtungen auf Basis von Wolframtrioxid, die üblicherweise an einem rein blauen Aussehen bei moderater Verfärbung leiden, wenn das elektrochrome Medium Wolframtrioxid als ein elektrochromes Material enthält.

[0066] In ähnlicher Weise kann das anodische Material in Form einer an die Oberfläche begrenzten Schicht sein, wie etwa ein Metalloxid (umfassend $M_xV_2O_5$, NiO_xH_y, M_xCeO_2, $M_xNb_2O_5$, IrO_x, zusammen mit Ce/Ti, Zr/Ce und W/Ce Mischoxiden). Eine elektrochrome Vorrichtung, welche dieses elektrochrome Medium enthält, hat die an die Oberfläche begrenzte Schicht (Oberflächeneinschlussschicht) auf der zweiten oder dritten Oberfläche und eine Lösung von zwei oder mehreren kathodischen Materialien, z.B. Viologenen, in einem geeigneten

Lösungsmittel. Die Lösung enthält auch ein lösliches ionisches Material (typischerweise ein Lithiumsalz) um ionische Leitfähigkeit bereitzustellen und eine Ionenquelle zur Interkalation der Oberflächeneinschlussschicht zu liefern. Die relativen und gesamten Konzentrationen der kathodischen Materialien und die Dicke der anodischen Oberflächeneinschlussschicht können derart ausgewählt werden, so dass sie eine vorgewählte wahrgenommene Farbe, einschließlich grau, ergeben.

[0067] Für ein elektrochromes Medium, das ein elektrochromes Material vom Elektrodepositionstyp enthält, das kathodisch ist, können zwei oder mehrere anodische Lösungsphase-Materialien mit ähnlichem Redoxpotential in relativen Konzentrationen in dem Medium kombiniert werden, so dass ein vorgewähltes wahrgenommenes Farbaussehen, einschließlich grau, erzeugt wird. Die vorgewählten relativen Konzentrationen der anodischen Materialien können auf Basis der Absorptionsspektren des Elektrodepositionsfilms, denen der anodischen Materialien und der Geschwindigkeit der Selbstlöschreaktion ausgewählt werden. Für ein anodisches elektrochromes Material vom Elektrodepositionstyp können zwei oder mehrere kathodische Materialien mit ähnlichem Redoxpotential wie vorstehend beschrieben in dem Medium kombiniert werden, so dass ein vorgewähltes wahrgenommenes Farbaussehen, einschließlich grau, erzeugt wird.

[0068] Im Allgemeinen können die Absorptionsspektren der elektrochemisch aktivierten Zustände von elektrochromen Materialien in der vorstehend beschriebenen Weise skaliert und zusammenaddiert werden, um Materialien und relative Konzentrationen auszuwählen, welche ein elektrochromes Medium mit einer besonderen (und vorgewählten) wahrgenommenen Farbe über ihre gesamten Normalbetriebspannungsbereiche zu ergeben. Obwohl die Erfindung unter Verwendung mehrerer Typen von elektroaktiven und elektrochromen Materialien veranschaulicht worden ist, ist die Fähigkeit, die wahrgenommene Farbe vorzuwählen, breit und auf elektrochrome Medien anwendbar, welche organische, anorganische, organometallische und polymere Materialien umfassen, die elektroaktive und elektrochrome Materialien vom Typ Lösungsphase, Elektrodeposition und Oberflächeneinschlussschicht sein können, sowie Kombinationen davon.

[0069] In bestimmten Anwendungen wie etwa Gebäudefenstern und Kraftfahrzeugspiegeln kann die vorgewählte Farbe des elektrochromen Mediums eine sein, die als grau wahrgenommen wird. Im breitesten Aspekt ist eine als grau wahrgenommene Farbe eine achromatische Farbe mit einer Helligkeit zwischen schwarz und weiß, und obwohl achromatisch definiert ist als eine Farbe, die wahrgenommen wird mit einer Sättigung von null und daher ohne Farbton, sollte der Begriff im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung breiter ausgelegt werden, in der Bedeutung einer Farbe, die als eine mit einem kleinen oder moderaten Chromabetrag wahrgenommen wird. Obwohl die Bedeutung von Chroma vom Fachmann verstanden werden wird, kann es hilfreich sein, auf das L*a*b* Diagramm zu verweisen. Wie vorstehend angemerkt definiert im L*a*b* Diagramm L* die Helligkeit, a* gibt den rotgrün-Wert an und b* gibt den gelb/blau-Wert an. Gemäß der vorliegenden Erfindung und wie weiter in den nachfolgenden Absätzen beschrieben, ist ein kleiner oder moderater Sättigungsbetrag definiert als die Farbe um (und einschließlich) a* = 0 und b* = 0, welche bei Betrachtung durch das menschliche Auge unter besonderen Bedingungen als grau wahrgenommen wird. Im engsten Sinn kann die Farbe Grau durch einen Kreis um a* = 0 und b* = 0 mit einem Radius C* definiert werden, wobei $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$.

[0070] Fig. 4 zeigt Exkursionen im a*b* Farbkoordinatenraum (A/2 Grad) für eine Reihe von elektrochromen Spiegeln, die zur Verwendung als Rückspiegel in Kraftfahrzeugen geeignet sind. Die Exkursionen im Farbkoordinatenraum für Fenster sind im Allgemeinen sehr hilfreich um elektrochrome Medien zur Verwendung in Spiegeln auszuwählen, und umgekehrt, die Kurven in Fig. 4 haben jedoch eine eindeutige semielliptische Form, im Gegensatz zu den Kurven in Fig. 5 (nachstehend diskutiert), die nahezu linear sind. Es wird geglaubt, dass der Grund dafür wie folgt ist: Die Ausgangsfarbkoordinaten für einen Spiegel in seinem stark reflektierenden Zustand werden großenteils durch die Farbe bestimmt, welche dem Licht vermittelt wird in zwei Durchgängen durch das bzw. die Glassubstrat(e), transparente(n) Elektrode(n) und das nicht aktivierte elektrochrome Medium (von denen alle irgendeine geringfügige Absorption von Licht bei irgendwelchen sichtbaren Wellenlängen haben können), und das leicht ungleichmäßige Reflexionsvermögen (bezogen auf Licht sichtbarer Wellenlängen), hervorgerufen durch die transparente(n) Elektrode(n) und die Reflektorschicht(en) des Spiegels. Somit erscheinen elektrochrome Spiegel oftmals leicht gelb oder gelblich grün in ihren stark reflektierenden Zuständen, und die Farbkoordinaten für alle in Fig. 4 gezeigten Spiegel sind im grün-gelb (–a*, +b*) Quadranten im stark reflektierenden Zustand mit einer angelegten Spannung von null.

[0071] Wenn die Spiegel beginnen, abzudunkeln, durch Anlegen einer Spannung an das elektrochrome Medium und dadurch Verkleinern dessen Transmissionsgrads, werden die Farbkoordinaten des reflektierten Lichts großenteils bestimmt durch die Farbe oder die Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich des elektrochromen Mediums. Dies ist in Fig. 4 gezeigt durch die Farbkoordinatenexkursion in den grün-blau (–a*, –b*) Quadranten, wenn die angelegte Spannung erhöht wird. Wenn der Spiegel weiter abdunkelt, beginnt der Licht-

betrag, der nicht von zwei Durchgängen durch die (das elektrochrome Medium umfassende) elektrochrome Vorrichtung absorbiert worden ist, vergleichbar zu werden zu den Restreflexionen und Sekundärreflexionen, welche von der ersten Oberfläche des vorderen Glassubstrats, der Grenzfläche zwischen dem vorderen Glassubstrat und der transparenten Elektrodenschicht und der Grenzfläche zwischen der transparenten Elektrodenschicht und dem elektrochromen Medium hervorgerufen werden.

[0072] Im Allgemeinen sind diese Restreflexionen und Sekundärreflexionen relativ farblos, wenn die transparenten Elektrodenschicht(en) eine Farbunterdrückung der transparenten Elektrodenstruktur bereitstellen (wie es für TEC 15 Glas, erhältlich von LOF, Toledo, Ohio, der Fall ist, oder die farbneutralen Beschichtungen, welche in der ebenfalls eingereichten U.S. Patentanmeldung mit dem Titel "AN ELECTROCHROMIC MIRROR WITH TWO THIN GLASS ELEMENTS AND A GELLED ELECTROCHROMIC MEDIUM" der gleichen Anmelderin offenbart sind). Daher beginnen die Farbkoordinaten des reflektierten Lichts in dieser Reflexionsregion weniger von der Farbe oder den Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich des elektrochromen Mediums dominiert zu werden, und beginnen, von den relativ farblosen Restreflexionen und Sekundärreflexionen dominiert zu werden, und die Kurven in Fig. 4 beginnen "sich umzudrehen". Wenn das Reflexionsvermögen weiter abnimmt, werden die Farbkoordinaten des reflektierten Lichts großenteils von der Farbe der Restreflexionen und Sekundärreflexionen dominiert und steuern oftmals auf relativ kleine absolute Werte von a* und b* zu. Bei den höchsten angelegten Spannungen oder den niedrigsten Reflexionsgraden sind die Farbkoordinaten für die Spiegel in Fig. 4 (mit Ausnahme von Kurve E) somit immer noch im grün-blau Quadranten, aber näher an a*, b* gleich 0, 0 als bei mittleren Reflexionsgraden.

[0073] Die Erwünschtheit eines elektrochromen Spiegels zur Verwendung als ein Kraftfahrzeugrückspiegel hängt in Bezug auf Farbe von der wahrgenommenen Farbe des hellen, stark reflektierenden Zustands, der wahrgenommenen Farbe des am geringsten reflektierenden Zustands (oftmals hauptsächlich von Restreflexionen und Sekundärreflexionen bestimmt) und der wahrgenommenen Farbe der dazwischen liegenden Reflexionszustände ab.

[0074] Wie vorstehend angemerkt, haben kommerzielle elektrochrome Rückspiegel typischerweise einen leicht gelblichen oder gelblich grünen Farbton in ihrem stark reflektierenden Zustand, mit L* von typischerweise 90 ± 5, a* von typischerweise –4 ± 3 und b* von typischerweise 5 ± 3. Am wünschenswertesten für viele Leute wäre ein L*, das so hoch wie möglich ist, und a* und b* jeweils so nahe wie möglich bei null.

[0075] Die tatsächlichen elektrochromen Spiegel, die verwendet wurden um die Farbkoordinatenkurven von Fig. 4 als eine Funktion der angelegten Spannung zu erhalten, werden nachstehend beschrieben. Die Spiegel mit den Farbkoordinatenkurven A, B und D wurden aus zwei ebenen Scheiben aus TEC15 Glas mit einer Dicke von jeweils 2,3 mm konstruiert, die mit einer Epoxydichtung aneinander gebunden wurden, welche für einen Abstand von 137 Mikrometern zwischen den auf den Oberflächen 2 und 3 bereitgestellten TEC 15 Zinnoxidbeschichtungen sorgte. Die Spiegel hatten eine vierte Reflektoroberfläche aus einem herkömmlichen Silberreflektor mit einer Kupferüberbeschichtung und Farbschichten, die auf der hinteren Oberfläche der TEC 15 Glasscheibe, die das rückwärtige Glaselement war, aufgetragen waren. Der Spiegel mit der Farbkoordinatenkurve F war ein großer Außenrückspiegel (etwa 12 Zentimeter hoch und 20 Zentimeter breit), der ein vorderes und ein rückwärtiges Glaselement aus 1,1 mm dicken Glasscheiben hatte, die durch eine Epoxydichtung aneinander gebunden waren, welche einen Abstand von 180 Mikrometern zwischen den Oberflächen 2 und 3 bereitstellte. Auf der Oberfläche 2 war eine farbunterdrückte transparente Elektrodenstruktur aus etwa 300' ITO, etwa 300' Siliziumdioxid, gefolgt von etwa 1500' ITO, und das beschichtete Glaselement war bei Betrachtung sowohl in Transmission als auch Reflexion im Wesentlichen farblos. Auf der Oberfläche 3 war eine Reflektorelektrodenstruktur aus einer ersten Schicht aus Chrommetall, einer Zwischenschicht aus Rhodiummetall und einer Oberschicht aus einer Silber-Gold-Legierung, die 85 Gew.-% Silber und 15 Gew.-% Gold enthielt. Dieser Reflektor hatte ein im Wesentlichen achromatisches Aussehen. Zusätzlich zu den nachstehend beschriebenen elektrochromen Materialien enthielt das elektrochrome Medium des Spiegels von Kurve F auch eine Polymermatrix, mit der die elektrochrome Lösung ein freistehendes Gel bildete. Das elektrochrome freistehende Gelmedium wurde gemäß den Lehren in der ebenfalls anhängigen U.S. Patentanmeldung der gleichen Anmelderin mit der Seriennummer 08/616,967, mit dem Titel "IMPROVED ELECTROCHROMIC LAYER AND DEVICES COMPRISING SAME", von W. L. Tonar et al., hergestellt. Dieser Spiegel hatte eine Reflexionsobergrenze für CIE-Kurve-Weißlicht von 85%, eine Reflexionsuntergrenze von 7%, und ein achromatisches, "silbernes" oder graues Aussehen bei hohen, niedrigen und allen dazwischen liegenden Reflexionsgraden.

[0076] Kurve A zeigt die Farbkoordinaten (A/2 Grad) für verschiedene Reflexionszustände eines elektrochromen Spiegels mit einem elektrochromen Medium, umfassend: 30 mM 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat); 20 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 4 mM 2,3-Diphenyl-5,10-dime-

thyl-5,10-dihydrophenazin. Kurve A hat ein maximales C* von 21,56 und ein maximales a* von –17,24. Kurve B zeigt die Farbkoordinaten (A/2 Grad) für verschiedene Reflexionszustände eines elektrochromen Spiegels mit einem elektrochromen Medium, umfassend: 30 mM 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat); 18 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 7,2 mM 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin. Kurve B hat ein maximales C* von 20,24 und ein maximales a* von –13,15.

[0077] Die Kurven C (nicht erfindungsgemäß), E (nicht erfindungsgemäß) und D (nicht erfindungsgemäß) zeigen Farbkoordinaten (A/2 Grad) für die verschiedenen Reflexionszustände von elektrochromen Spiegeln, die in Europa, den Vereinigten Staaten bzw. weltweit kommerziell erhältlich sind. Kurve C hat ein maximales C* von 28,63 und ein maximales a* von –15,77, Kurve D hat ein maximales C* von 23,53 und ein maximales a* von –20,48, und Kurve E hat ein maximales C* von 31,13 und ein maximales a* von –16,84. Die Spiegel, welche durch die Kurven A und B dargestellt werden (4 mM bzw. 7,2 mM 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin) haben, wenn bei Nacht in einem Kraftfahrzeug betrachtet, ein neutral graues Aussehen, während die in den Kurven C und E gezeigten Vorrichtungen ein blaues Aussehen haben und die in Kurve D gezeigte Vorrichtung ein grünes oder grünblaues Aussehen hat. Diese anscheinend kleine Änderung in C* (der Unterschied zwischen 21,56 und 23,53 oder 28,44) stellt eine signifikante Änderung in der wahrgenommenen Farbe der Vorrichtung dar. Kurve F zeigt die Farbkoordinaten (A/2 Grad) für die verschiedenen Reflexionszustände eines elektrochromen Spiegels mit einem elektrochromen Medium, umfassend: 12 mM 1,1'-Dimethyl-2-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat); 12 mM 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumdiperchlorat; 16 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (DMP) und 4 mM 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin. Kurve F hat ein maximales C* von 13,51 und ein maximales a* von –7,48, und ergibt, wenn bei Nacht in einem Kraftfahrzeug betrachtet, ein neutral graues Aussehen. Somit ist der Unterschied in der wahrgenommenen Farbe von Spiegeln mit einem C* Wert von 21,56 und 23,53 (eine 8% Änderung) signifikant, während der Unterschied in der wahrgenommenen Farbe von Spiegeln mit einem C* Wert von 13,51 und 21,56 (eine 37% Änderung) beide als grau wahrgenommenen werden. Es erscheint daher klar, dass im engsten Sinne eine Farbe als grau wahrgenommen wird, für reflektierte Scheinwerfer bei Betrachtung während einer Nachtfahrt in einem Kraftfahrzeug, wenn ihre Farbkoordinaten (A/2 Grad) einen maximalen C* Wert unterhalb von etwa 22 haben, insbesondere wenn der a* Wert zwischen –18 und null beträgt.

[0078] Obwohl dies nicht sicher ist, wird im Allgemeinen angenommen, dass für elektrochrome Rückspiegel für Kraftfahrzeuge, die bei Nacht abgedunkelt werden, wenn die Augen des Fahrers mindestens teilweise an die Dunkelheit angepasst sind, und wobei die wahrgenommene Farbe dieser Spiegel im abgedunkelten Zustand von der Farbe des reflektierten Scheinwerfers bestimmt wird, dass wenn es eine wahrgenommene Farbe gibt, die am meisten bevorzugten oder akzeptabelsten Farben, ob aus physiologischen oder psychologischen Gründen oder nicht, im blau-grün Quadranten des a*, b* Farbkoordinatenraums liegen. In der Tat scheint es für eine Akzeptanz des Spiegels als relativ grau eine etwas höhere Toleranz für Exkursionen in die –b* oder die blaue Richtung zu geben als in die –a* oder die grüne Richtung, solange der C* Wert unter einem Maximalwert von etwa 22 bleibt. Dies wird bekräftigt durch **Fig. 3**, indem ein Spiegel wie der von Kurve D in den mittleren Reflexionszuständen während Nachtfahrbedingungen mit moderater Blendung als etwas grün wahrgenommen wird (nahe maximalen C* Werten). Spiegel mit Farbkoordinatenexkursionen während Reflexionsänderungen wie die Kurven A und B werden als viel näher zu grau wahrgenommen, auch bei mittleren Reflexionsgraden, während Spiegel mit den Kurven C und E in ihren mittleren Reflexionszuständen definitiv als blau wahrgenommen werden.

[0079] Es wurde ermittelt, dass für Kraftfahrzeugfahrer bei Nacht die Wahrnehmung derart sein wird, dass der Spiegel über seinen gesamten Reflexionsbereich im Wesentlichen grau ist, wenn er einen maximalen C* Wert von weniger als etwa 22 hat, insbesondere wenn der a* Wert zwischen –18 und null beträgt. Es wurde ebenfalls ermittelt, dass die Kurve A als die Akzeptabilitätsgrenze erachtet wird, damit ein Spiegel in seinen mittleren Reflexionszuständen als grau wahrgenommen wird, und dass Spiegel der Kurven B und F über ihren gesamten Reflexionsbereich als im Wesentlichen neutral oder grau erachtet werden.

[0080] Nahezu alle kommerziellen elektrochromen Rückspiegel haben den Großteil ihrer Farbkoordinatenexkursion in den grün-blau Quadranten. Dies mag kein völliger Zufall sein, da Spiegel mit Farbkoordinatenexkursionen in den +a* (rot) und den –b* (blau) Quadranten während ihrer Reflexionsänderungen purpurfarben erscheinen können, was Fahrern, die diese Spiegel bei Nacht unter Blendbedingungen verwenden, ein unheimliches Gefühl gibt. Spiegel mit Farbkoordinatenexkursionen in den –a* (grün) und den +b* (gelb) Quadranten werden von Fahrern als unerwünscht erachtet, und haben Schwierigkeiten, ausreichend gering zu reflektieren um eine starke Blendung zu lindern. Dies liegt an dem gleichen Grund, wie dass ein dunkelgelbes Fenster immer noch eine signifikante Lichttransmission hat. Es bestehen gewisse Gedanken dahingehend, dass Spiegel mit einer Farbkoordinatenexkursion in den +a* (rot) und den +b* (gelb) Quadranten (insbesondere mit größe-

ren +a* Werten als den +b* Werten) für manche Fahrer, die rote oder orange Anzeigenbeleuchtung in einem Kraftfahrzeug mögen, wünschenswert sein können, aber im Allgemeinen sind Spiegel mit diesem Typ an Farbkoordinatenexkursion kontrovers. Daher ist der –a* (grün) und –b* (blau) Quadrant für die Farbkoordinaten von Rückspiegeln in ihren mittleren Reflexionszuständen bevorzugt, insbesondere wenn C* und a* wie vorstehend beschrieben begrenzt sind.

[0081] Fig. 5 zeigt Farbkoordinatenexkursionen (D_{65}/2 Grad) für vier elektrochrome Fenster in den Kurven A bis D (alle aus TEC 15 Glas hergestellt, mit einem Zellabstand von 137 Mikrometern), und Kurve E zeigt die Farbkoordinatenexkursionen (D_{65}/2 Grad) für das zusammengesetzte Spektrum von Fig. 2, multipliziert mit verschiedenen Faktoren um verschiedene L* Werte oder Transmissionsgrade zu simulieren. Für jedes der experimentellen elektrochromen Fenster wird das Spektrum des Fensters bei 0,0 Volt vom Spektrum bei jeder angelegten Spannung subtrahiert, so dass die Farbkoordinaten im Wesentlichen für das elektrochrome Medium alleine berechnet werden.

[0082] Kurve A ist für ein elektrochromes Fenster, das eine Propylencarbonatlösung von 28 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 34 mM 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))dipyridiniumbis(tetrafluorborat) enthält. Wenn die an das Fenster angelegte Spannung von 0,0 Volt auf 1,0 Volt erhöht wird, verändern sich die Farbkoordinaten für durch das Medium transmittiertes Licht von L*, a*, b* gleich 100, 0, 0 auf ein ziemlich grünes und leicht blaues Aussehen mit L*, a*, b* gleich 40,14, –36,47, –5,87. Wenn man einfach gerade Linien verwendet um die Datenpunkte bei verschiedenen Spannungen zu verbinden, führt dies zu einer relativ geraden Linie insgesamt, und für dieses elektrochrome Medium, das nur zwei Materialien enthält, bleibt die Farbe oder der Farbton über den gesamten Normalspannungsbereich und Transmissionsbereich der Vorrichtung konsistent.

[0083] Kurve B zeigt Farbkoordinatendaten für ein elektrochromes Medium, für das erwünscht war, ein Fenster mit einem leuchtend grünen Aussehen herzustellen. Das Fenster wurde mit einer Propylencarbonatlösung von 25 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 10 mM 1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) und 20 mM 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) gefüllt. Wie aus Kurve B ersichtlich ist, verändert sich dieses elektrochrome Medium von L*, a*, b* gleich 100, 0, 0 oder farblos bei 0,0 Volt zu L*, a*, b* gleich 64,12, –40,58, 35,17 bei 1,0 Volt. Da die zwei kathodischen Materialien ähnliche Redoxpotentiale haben, obwohl sie signifikant verschiedene Absorptionsspektren haben, hat das Medium die gleiche scheinbare leuchtend grüne Farbe oder einen konsistenten Farbton über seinen gesamten Normalspannungsbereich und Transmissionsbereich.

[0084] Kurve C steht für ein elektrochromes Fenster, das mit einer Propylencarbonatlösung von 20 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 4 mM 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 30 mM 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumbis(tetrafluorborat) gefüllt ist. Dieses elektrochrome Medium hatte einen konsistenten Farbton mit einer wahrgenommenen rotbraunen Farbe über seinen gesamten Normalspannungsbereich und Transmissionsbereich, was die Farbkoordinaten für das Medium von L*, a*, b* gleich 100, 0, 0 bei 0,0 Volt auf L*, a*, b* gleich 53,70, 9,44, 9,70 bei 1,0 Volt brachte.

[0085] Kurve D zeigt, was passiert, wenn die relativen Konzentrationen der anodischen Materialien in Kurve C umgekehrt werden. Das Fenster für Kurve D wurde mit einer Propylencarbonatlösung von 4 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 20 mM 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 30 mM 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridiniumbis(tetrafluorborat) gefüllt. Dieses Medium, mit seinen im Vergleich zu dem Fenster von Kurve C umgekehrten Konzentrationen, hatte einen konsistenten Farbton mit einer wahrgenommenen rot/magenta Farbe über seinen gesamten Normalspannungsbereich und Transmissionsbereich, was die Farbkoordinaten von L*, a*, b* gleich 100, 0, 0 bei 0,0 Volt auf L*, a*, b* gleich 43,70, 45,23, –27,19 bei 1,0 Volt brachte.

[0086] Kurve E zeigt Farbkoordinaten für das zusammengesetzte Spektrum von Fig. 2, multipliziert mit verschiedenen Faktoren, die den für die verschiedenen skalierten Spektren berechneten L* Wert über einen Bereich von L* Werten variieren ließen, ähnlich zu den experimentellen Vorrichtungen der Kurven A bis D. Bei der höchsten Absorption waren die Farbkoordinaten L*, a*, b* gleich 26,91, –3,62, –16,2. Dieses Medium hat relativ kleine absolute Werte von a* und b*, obwohl der L* Wert ziemlich niedrig ist. Diese kleine Exkursion in a*, b*, welche eine starke Veränderung in L* hervorruft, deutet auf ein relativ graues Medium hin. Ein experimentelles Fenster mit einem elektrochromen Medium, das die elektrochromen Materialien in den gleichen relativen Konzentrationen enthält, zeigt eine Farbkoordinatenexkursion, die in hervorragender Übereinstimmung mit der Exkursion des theoretischen oder berechneten Mediums von Fig. 2 ist, und die experimentelle Vorrichtung hatte, wie von den Lehren dieser Erfindung erwartet, eine graues Aussehen, mit leichtem blaugrau.

[0087] Für Farbkoordinatenkurven wie denen in Fig. 5 ist es interessant, anzumerken, dass ein Fenster, welches das gleiche elektrochrome Medium wie ein Spiegel enthält, typischerweise eine größere Farbkoordinatenexkursion haben wird, da Restreflexionen, die bei Spiegeln ins Spiel kommen, kein signifikanter Faktor in der scheinbaren Farbe von transmittiertem Licht für Fenster in ihren aktivierten Zuständen sind. Die Farbkoordinatenexkursion für Fenster ist jedoch sicherlich wertvoll um elektrochrome Medien für Spiegel zu entwerfen, und umgekehrt. Eine allgemeine Beobachtung ist, dass ein Fenster bei Verfärbung umso grauer erscheint, je kleiner seine Farbkoordinatenexkursion von a*, b* gleich 0, 0 für eine Verfärbung auf einen gegebenen L* Wert ist. Die Kurven in Fig. 5 sind nahezu gerade Linien, zeigen aber eine gewisse Krümmung. Dies ist nicht unerwartet, da die Munsell-Loci von konstantem Farbton als eine Funktion von zunehmendem Chroma eine gewisse Krümmung zeigen, siehe beispielsweise die Figur auf Seite 63 und die dazugehörige Diskussion in Billmeyer und Saltzmann, a.a.O.

[0088] Obwohl manche Kombinationen von elektrochromen Materialien eine(n) ziemlich konsistente(n) wahrgenommene(n) Farbe oder Farbton halten, auch wenn ihre Redoxpotentiale nicht ähnlich sind, tun viele dies nicht. Fig. 6 zeigt die Farbkoordinatenkurven (D_{65}/2 Grad) für drei Fenster, die ein verschiedenes Ausmaß an Stufentrennung zeigen. Kurve A von Fig. 6 ist für ein elektrochromes Medium in einem elektrochromen Fenster, das mit einer Propylencarbonatlösung von 30 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 15 mM 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))dipyridiniumbis(tetrafluorborat) und 15 mM 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) gefüllt ist. Diese letztere Verbindung hat ein Redoxpotential von –0,252 in der Redoxpotentialskala der Verbindungen von Tabelle 1 bis 9. Kurve A beginnt bei a*, b* gleich 0,0 bei 0,0 Volt und zeigt bei höheren Spannungen im Vergleich zu den Kurven von Fig. 5 eine stärkere Krümmung. Für das Fenster von Kurve A gibt es eine sehr kleine wahrgenommene Änderung im Aussehen des Farbtons oder der Farbe als eine Funktion der Spannung. Dies liegt daran, dass der Redoxpotentialunterschied zwischen den zwei kathodischen Materialien 44 Millivolt beträgt, so dass sie immer noch ähnlich im Sinne der Definition dieser Erfindung sind.

[0089] Das elektrochrome Medium, für das die Daten von Kurve B (nicht erfindungsgemäß) gemessen wurden, war in einem elektrochromen Fenster enthalten, das mit einer Propylencarbonatlösung von 8 mM 5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin, 20 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrodibenzo(A,C)phenazin und 34 mM 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) gefüllt war. Diese Farbkoordinatenkurve zeigt eine signifikante Krümmung und die Vorrichtung zeigt leicht unterscheidbare wahrgenommene Farben, die von grünlich/gelb bei niedriger Spannung zu rötlich/braun bei hohen Spannungen gehen. Der Redoxpotentialunterschied zwischen den zwei anodischen Materialien beträgt 80 Millivolt und eine Stufentrennung ist leicht erkennbar.

[0090] Kurve C zeigt Daten für ein elektrochromes Medium in einem elektrochromen Fenster, das mit 8 mM N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylendiamin, 20 mM 5,10-Diisopropyl-5,10-dihydrophenazin und 34 mM 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))dipyridiniumbis(tetrafluorborat) gefüllt ist. Die Redoxpotentiale der anodischen Materialien unterscheiden sich um 88 Millivolt und die Farbkoordinatenkurve zeigt eine signifikante Krümmung. Die wahrgenommene Farbe der Vorrichtung ändert sich über den gesamten angelegten Spannungsbereich nur leicht von blau nach blau-purpurfarben. Diese geringe Variation in der wahrgenommenen Farbe oder die Farbtonvariation kann daran liegen, dass bei den Spannungen, bei denen die Absorptionsspektren ihre Form verändern, die Größenordnung des Chroma bereits ziemlich hoch ist und L* ziemlich klein ist, wodurch die Veränderung im Farbton verdeckt wird.

[0091] Das elektrochrome Medium umfasst die elektrochromen Materialien, und andere Materialien wie Lösungsmittel, Lichtabsorber, Lichtstabilisatoren, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien und ein freistehendes Gel (was eine Polymermatrix umfasst). Die Polymermatrix, die in der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls verwendet werden kann, ist ein Teil eines freistehenden Gels, welches in der ebenfalls anhängigen U.S. Patentanmeldung der gleichen Anmelderin mit der Seriennummer 08/616,967, mit dem Titel "IMPROVED ELECTROCHROMIC LAYER AND DEVICES COMPRISING SAME", von W. L. Tonar et al., offenbart ist. Für elektrochrome Spiegel hat das freistehende Gel eine kooperative Wechselwirkung mit den Glaselementen **112** und **114**, wobei ein Spiegel erzeugt wird, der als ein einziges dickes Element wirkt, anstelle von zwei Glaselementen, die nur von einem Abdichtelement zusammen gehalten werden. Dies ermöglicht, einen Rückspiegel mit dünnerem Glas zu konstruieren, um das Gesamtgewicht des Spiegels zu verringern, und gleichzeitig eine ausreichende strukturelle Festigkeit beizubehalten, so dass der Spiegel die extremen Umgebungen, die für Kraftfahrzeugumgebungen gewöhnlich sind, überleben wird. Für elektrochrome Fenster (insbesondere größere Fenster) hat die Polymermatrix eine kooperative Wechselwirkung mit den Glaselementen **112** und **114**, so dass der hydrostatische Druck, der typischerweise durch die Wirkung von Schwerkraft auf das elektrochrome Medium resultiert (wenn das elektrochrome Medium eine Lösung umfasst) verringert oder beseitigt wird.

[0092] Während des Betriebs eines elektrochromen Spiegels im aufgehellten Zustand und mit einer dritten Reflektoroberfläche fällt Licht durch das vordere Glas **112** ein und tritt durch die transparente leitfähige Schicht **116**, das elektrochrome Medium in der Kammer **122** durch, bevor es von dem Reflektor/der Elektrode, der bzw. die an der dritten Oberfläche **114a** des Spiegels **110** angeordnet ist, reflektiert wird (außer der Spiegel hat eine vierte Reflektoroberfläche). Licht in reflektierten Strahlen tritt aus durch den gleichen allgemeinen Weg, der in umgekehrter Richtung durchlaufen wird. Wenn eine ausreichend hohe Spannung (manchmal der richtigen Polarität) en eine elektrochrome Vorrichtung angelegt wird, findet elektrochemische Reduktion durch Elektronentransfer an das elektrochrome Medium von einer der Elektroden (bezeichnet als die Kathode) statt, und elektrochemische Oxidation findet statt durch Elektronentransfer vom elektrochromen Medium an die andere Elektrode (bezeichnet als die Anode). Die elektrochemische Reduktion und/oder die elektrochemische Oxidation erzeugen eine Veränderung der Lichtabsorptionseigenschaften des oder der reduzierten und/oder oxidierten Materialien. Betrieb oder Aktivierung der Vorrichtung führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Lichtabsorption bei den interessierenden Wellenlängen (obwohl es für den Betrieb einer bereits gefärbten Vorrichtung möglich ist, dass eine Verringerung der Lichtabsorption bei den interessierenden Wellenlängen hervorgerufen wird). Wenn die Vorrichtung in ihrem abgedunkelten Zustand oder in irgendeinem Zustand zwischen ihrem abgedunkelten und aufgehellten Zustand ist, werden sowohl die einfallenden Strahlen als auch die reflektierten Strahlen proportional zu dem Grad, in dem das elektrochrome Medium **124** Licht absorbiert, abgeschwächt.

[0093] Der Fachmann wird verstehen, dass der Hauptunterschied zwischen einem elektrochromen Kraftfahrzeugspiegel und einem elektrochromen Fenster oder einer anderen elektrochromen Vorrichtung in der Gegenwart eines Reflektors bei Spiegeln besteht. Durch Befolgen der in dieser Schrift beschriebenen Lehren kann eine elektrochrome Vorrichtung mit verschiedenen vorgewählten wahrgenommen Farben, einschließlich grau, hergestellt werden, unabhängig davon ob die Vorrichtung ein Spiegel, ein Fenster, eine Anzeige etc. ist.

[0094] In Bezug auf Kraftfahrzeugspiegel zeigt **Fig. 7** eine Vorderansicht, die schematisch eine Innenspiegelzusammenstellung **110** und zwei Außenrückspiegelzusammenstellungen **111a** und **111b** für die Fahrerseite bzw. die Beifahrerseite veranschaulicht, die alle zum Einbau in einem Kraftfahrzeug auf herkömmliche Weise angepasst sind und wobei die Spiegel zur Rückseite des Fahrzeugs zeigen und vom Fahrer des Fahrzeugs eingesehen werden können, um eine Sicht nach hinten bereitzustellen. Die Innenspiegelzusammenstellung **110** und die Außenrückspiegelzusammenstellungen **111a** und **111b** können Licht-fühlende elektronische Schalttechnik beinhalten, vom Typ, der im vorstehend genannten Kanadischen Patent Nr. 1,300,945; US Patent Nr. 5,204,778 oder US Patent Nr. 5,451,822 veranschaulicht und beschrieben ist, und andere Schalttechnik, welche Blendlicht und Umgebungslicht fühlen und eine Antriebsspannung an das elektrochrome Element liefern kann. Die Spiegelzusammenstellungen **110**, **111a** und **111b** sind im Wesentlichen identisch, indem gleiche Ziffern Komponenten der Innen- und Außenspiegel identifizieren. Diese Komponenten können hinsichtlich der Konfiguration leicht verschieden sein, funktionieren aber im Wesentlichen auf die gleiche Weise und erreichen im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie ähnlich bezifferte Komponenten. Beispielsweise ist die Form des vorderen Glaselements von Innenspiegel **110** im Allgemeinen länger und schmäler als die der Außenspiegel **111a** und **111b**. Für den Innenspiegel **110** gelten, im Vergleich zu den Außenspiegeln **111a** und **111b** auch andere Leistungsstandards. Beispielsweise sollte der Innenspiegel **110** im vollständig aufgehellten Zustand einen Reflexionswert von etwa 70 Prozent bis etwa 80 Prozent oder höher haben, während die Außenspiegel oftmals ein Reflexionsvermögen von etwa 50 Prozent bis etwa 65 Prozent haben. In den Vereinigten Staaten hat der beifahrerseitige Spiegel **111b** (wie von den Kraftfahrzeugherstellern geliefert) typischerweise auch eine sphärisch gebogene oder konvexe Form, während der fahrerseitige Spiegel **111a** und der Innenspiegel **110** derzeit planar sein müssen. In Europa ist der fahrerseitige Spiegel **111a** üblicherweise planar oder asphärisch, während der beifahrerseitige Spiegel **111b** eine konvexe Form hat. In Japan haben beide Spiegel eine konvexe Form. Die nachfolgende Beschreibung ist allgemein auf alle Spiegelzusammenstellungen der vorliegenden Erfindung anwendbar.

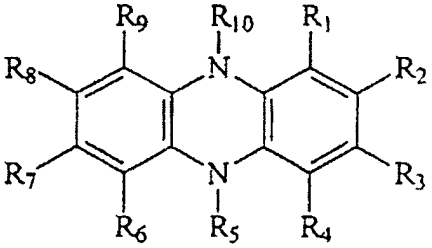
[0095] Die elektrische Schalttechnik umfasst bevorzugt einen Umgebungslichtsensor (nicht gezeigt) und einen Blendlichtsensor **160**, wobei der Blendlichtsensor entweder hinter dem Spiegelglas positioniert ist und durch einen Bereich des Spiegels sieht, bei dem das reflektierende Material vollständig oder teilweise entfernt ist, oder der Blendlichtsensor kann außerhalb der reflektierenden Oberflächen positioniert sein, z.B. in der Umfassung **144**. Zusätzlich können eine oder mehrere Flächen des Reflektors und der Elektrode, wie etwa **146** oder die mit dem Sensor ausgerichtete Fläche **160**, vollständig entfernt sein, oder partiell entfernt sein, beispielsweise in einem Punkt- oder Zeilenmuster, um zu ermöglichen, dass eine Vakuumfluoreszenzanzeige, wie etwa ein Kompass, eine Uhr oder andere Anzeigen zum Fahrer des Fahrzeugs durchscheinen. Die vorstehend genannte ebenfalls anhängige U.S. Patentanmeldung mit dem Titel "AN INFORMATION DISPLAY AREA ON ELECTROCHROMIC MIRRORS HAVING A THIRD SURFACE REFLECTOR" zeigt ein derzeit bevorzugtes Zeilenmuster. Die vorliegende Erfindung ist auch auf einen Spiegel anwendbar, der nur einen Videochip-Licht-

sensor verwendet um sowohl Blendlicht als auch Umgebungslicht zu messen, und der weiterhin die Richtung des Blendlichts bestimmen kann. Ein automatischer, gemäß dieser Erfindung konstruierter Spiegel im Inneren eines Kraftfahrzeugs kann auch einen oder beide Außenspiegel als Sklaven in einem automatischen Spiegelsystem steuern.

[0096] Rückspiegel, die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen, umfassen bevorzugt eine Umfassung **144**, die sich um den gesamten Umfang jeder individuellen Zusammenstellung **110**, **111a** und/oder **111b** herum erstreckt. Die Umfassung **144** verbirgt und schützt die Federbügel (nicht gezeigt) und die Umfangskantenbereiche des Abdichtelements und sowohl des vorderen als auch des rückwärtigen Glaselements (nachstehend beschrieben). In der Technik ist eine Vielzahl an Designs für Umfassungen bekannt, wie etwa die in dem vorstehend genannten US Patent Nr. 5,448,397 gelehrte und beanspruchte Umfassung. In der Technik ist auch eine Vielzahl von Gehäusen bekannt um die Spiegelzusammenstellung **110** am Inneren der Windschutzscheibe eines Kraftfahrzeugs zu befestigen oder um die Spiegelzusammenstellungen **111a** und **111b** am Äußeren eines Kraftfahrzeugs zu befestigen. Ein bevorzugtes Gehäuse zur Befestigung einer inneren Zusammenstellung ist in dem vorstehend genannten US Patent Nr. 5,337,948 offenbart.

[0097] Es wird angenommen, dass die in den Beispielen 1 bis 29 beschriebenen Materialien neue chemische Substanzen sind, außer der chemischen Substanz der Beispiele 10 und 25. Diese Materialien können als Redoxmaterialien in Anwendungen wie etwa Redoxbatterien, Redoxindikatoren und vermitteltem Elektronentransfer in elektroorganischer Synthese verwendet werden. Da sie bei elektrochemischer Reduktion oder elektrochemischer Oxidation ihre Absorptionsspektren für sichtbares Licht signifikant ändern, sind sie auch nützlich in elektrochromen Medien zur Verwendung in elektrochromen Fenstern, Anzeigevorrichtungen, Spiegeln, etc. Insbesondere haben diese Materialien Absorptionsspektren im gefärbten Zustand und Redoxpotentiale, so dass sie in Gruppen von Materialien mit ähnlichen Redoxpotentialen eingeteilt werden können. Durch Auswählen von zwei oder mehreren Materialien mit unterschiedlichen Absorptionsspektren im gefärbten Zustand aus einer Gruppe mit ähnlichen Redoxpotentialen, und durch Auswählen von relativen Konzentrationen der zwei oder mehreren Materialien kann man ein elektrochromes Medium entwerten, das eine vorgewählte wahrgenommene Farbe hat, wenn in einer elektrochromen Vorrichtung eingebaut, und bei Betrieb über den gesamten Normalspannungsbereich oder Transmissionsbereich der Vorrichtung. Diese Materialien sind auch insbesondere nützlich für den Entwurf von elektrochromen Medien, welche in elektrochromen Vorrichtungen mit einer als grau wahrgenommenen Farbe über ihre gesamten Betriebsbereiche resultieren.

[0098] Eine Reihe der in den Tabellen 7 bis 9 aufgelisteten Phenazinverbindungen mit der nachfolgenden allgemeinen Struktur:



[XX]

haben im Vergleich zu Phenazinen, die früher hinsichtlich ihrer Aufnahme in elektrochrome Medien untersucht worden sind, vorteilhafte Eigenschaften. Die meisten der früher untersuchten Phenazine haben ihren Haupabsorptionspeak im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge der maximalen Absorption um 460 Nanometer für den elektrochemisch aktivierten Zustand. Eine Kombination einer Phenazinverbindung als das anodische Material mit einem typischen 1,1'-substituierten-4,4'-Dipyridiniumsalz als das kathodische Material (mit einer Wellenlänge der maximalen Absorption von sichtbarem Licht um 600 Nanometer für den elektrochemisch aktivierten Zustand) erzeugt elektrochrome Medien, die im Wellenlängenbereich von etwa 470 bis etwa 540 Nanometer gering absorbieren. Diese Medien und sie enthaltende Vorrichtungen haben typischerweise ein grün-blaugrünes Aussehen bei Tageslicht und ein irgendwie grünlich-blaues Aussehen bei Verwendung in einem Rückspiegel, um Blendung während Fahrens bei Nacht abzumildern.

[0099] Es wurden Phenazinverbindungen entdeckt, die eine erhebliche Absorption von sichtbarem Licht im Bereich von 470 bis 540 Nanometern haben und in der Tat ihren maximalen Absorptionspeak von sichtbarem Licht in diesem Bereich haben. Besonders hervorzuheben sind die Phenazinverbindungen mit Phenyl, Phenoxy, Vinyl oder substituiertem Phenyl, z.B. Tolyl, in einer oder mehreren der Positionen 2, 3, 7 und 8. Bemerkenswerterweise haben die vorstehend aufgelisteten, normalerweise elektronenabziehenden Arylgruppen we-

nig Wirkung, falls überhaupt, auf das Redoxpotential für die erste Oxidation um ein Elektron dieser Verbindungen, wenn in diesen Positionen als Substituenten vorhanden, und dennoch verursachen diese Gruppen eine Rotverschiebung der Absorptionsspektren des oxidierten oder elektrochemisch aktivierten Zustands. Eine Kombination dieser neuen Phenazine in verschiedenen relativen Konzentrationen mit Phenazinen, die bei etwa 470 Nanometern oder weniger absorbieren, führt zu elektrochromen Medien, die bei Aktivierung ein erwünschtes Farbaussehen, einschließlich grau, haben. Zusätzlich können Phenazinverbindungen mit Arylgruppensubstitution, z.B. Phenyl, Vinyl, Tolyl, etc. in einer oder mehreren der Positionen 2, 3, 7 und 8 in elektrochromen Medien kombiniert werden ohne die photochemische oder thermische Stabilität der Medien zu beeinträchtigen. Der einzige potentielle Nachteil besteht darin, dass der nicht aktivierte, neutrale Zustand dieser Verbindungen aufgrund eines Schweifs der UV Absorption im nicht aktivierten Zustand leicht gelb sein kann.

[0100] Diese Sorge wird im Wesentlichen überwunden, indem eine oder mehrere Methyl- oder Alkylgruppen neben dem oder an dem Arylsubstituenten oder der Arylgruppe in einer zu der Bindung zwischen dem Phenazin und der Arylgruppe benachbarten Position angeordnet werden. Beispielsweise sind 2,5,10-Trimethyl-3-phenyl-5,10-dihydrophenazin, 1,5,10-Trimethyl-2-phenyl-5,10-dihydrophenazin, 2,7-Di(o-tolyl)-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin und sogar 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin (zwei benachbarte Arylgruppen) entweder farblos oder weniger gelb als 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 2-Vinyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin. Andere Phenazine mit Wellenlängen der maximalen Absorption im Bereich von 470 bis 540 Nanometern für ihren elektrochemisch aktivierten Zustand, die in ihrem nicht aktivierten Zustand nicht im Wesentlichen gelb sind, sind auch für Kombinationen, die eine vorgewählte Farbe erreichen, insbesondere grau, sehr nützlich (z.B. 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 2-Phenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin und 5,10-Diisopropyl-5,10-dihydrophenazin).

[0101] In Beispiel 17 wurde 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin in einer neuen Eintopfsynthese aus Phenazin hergestellt. Die gleiche Strategie kann auf die Alkylierung von Phenazinen, Triphenodithiazinen, Triphenodioxazinen, Chinoxalinophenazinen, Farbstoffen auf Basis von Phenazinen, Farbstoffen auf Basis von Phenoxazinen, Farbstoffen auf Basis von Phenothiazinen und ähnlichen Phenazinverbindungen angewandt werden. Im allgemeinen Verfahren wird das Azinausgangsmaterial im gleichen Reaktionsgemisch sowohl reduziert als auch alkyliert. Dieses Verfahren ist neu, da es lehrt, wie man sowohl Reduktion als auch Alkylierung der Azinverbindung in einer sicheren, schnellen, kostengünstigen Eintopfreaktion durchführt.

[0102] In der bekannten Literatur gibt es Dokumente in Bezug auf die Reduktion und Alkylierung von Phenazinen in separaten Schritten und üblicherweise ist einer der Schritte gefährlich und kostenintensiv. In dem Dokument "The Direct Preparation of Some Dihydro and Other Phenazine Derivatives", JACS (1957), Seiten 6178–6179, wurde Phenazin mit Natrium- oder Kaliummetall reduziert und danach mit Methyljodid alkyliert. Diese Methode ist gefährlich, langwierig und kostenintensiv. In einem anderen Dokument, "Preparation and Properties of Electron Donor Acceptor Complexes of the Compounds Having Capto-dative Substituents", J. Heterocyclic Chemistry (1989), Vol. 26, Seiten 435–438, wurde Phenazin mit Natriumdithionit reduziert. Das resultierende Dihydrophenazin wurde danach alkyliert unter Verwendung von Butyllithium für einen Lithium-Proton-Austausch, und das Dilithioaddukt wurde durch Zugabe von Methyljodid alkyliert. Dieses Verfahren ist eine Zweitopfsynthese, die einen gefährlichen Alkylierungsschritt beinhaltet.

[0103] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Azinverbindung, Reduktionsmittel, Base, Alkylierungsmittel und Phasentransferkatalysator in einem polaren aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart einer kleinen Menge Wasser zusammengegeben. Bei Erwärmung wird das Azin sowohl reduziert als auch alkyliert. Wir haben unser Verfahren zur Herstellung von vielen alkylierten Phenazinen, z.B. 2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, Stickstoffheterozyklen, z.B. N,N',N'',N'''-tetrabutylchinoxalinophenazin, Farbstoffen auf Azin-Basis, z.B. 3,7-Dibutoxy-10-butylphenoxazin aus 7-Hydroxy-3H-phenoxazin-3-on angewandt.

[0104] Wir haben typischerweise Natriumdithionit als das Reduktionsmittel verwendet, andere Reduktionsmittel können jedoch ebenfalls funktionieren, z.B. Phosphinsäure. Unsere Base ist üblicherweise Kaliumcarbonat- oder Natriumcarbonatpulver. Alkylierungsmittel können Alkyljodide, -bromide, -chloride, -triflate, -mesylate oder -tosylate sein. Der Phasentransferkatalysator ist essentiell und wir hatten guten Erfolg mit quaternären Ammoniumhalogeniden oder Hydrogensulfaten. Kronenether und quaternäre Phosphoniumkatalysatoren könnten ebenfalls funktionieren. "Zugängliche" quaternäre Ammoniumsalze, was ein für den Fachmann auf dem Gebiet von Phasentransferreaktionen vertrauter Begriff ist, haben sich als die besten Katalysatoren herausgestellt. Das beste Lösungsmittel ist Acetonitril, aber andere polare aprotische Lösungsmittel können funktionieren. Zur Verringerung der Reaktionsdauer ist auch die Zugabe einer kleinen Menge Wasser hilfreich.

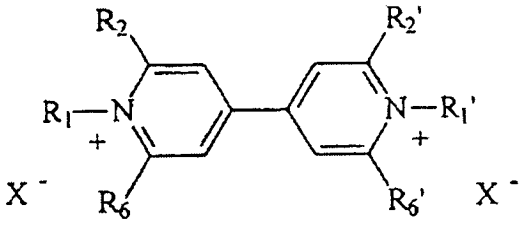
[0105] Die Vorgehensweise ist wie folgt: Für ein Mol Azinverbindung mit zwei Azinstickstoffen sind die Mengen an anderen verwendeten Reagenzien: 1,15 Mol Natriumdithionit (85%), 2,0 Mol Natriumcarbonat, 4,0 Mol Alkylhalogenid, 0,115 Mol Phasentransferkatalysator, 10 Liter Acetonitril und 200 Milliliter Wasser. Alle Reagenzien werden in einem Topf kombiniert und mindestens 5 Stunden unter einer inerten Atmosphäre auf Rückfluss erwärmt. 10 Liter Wasser werden zugegeben und das alkylierte Produkt wird abfiltriert. Dies sind die derzeit bevorzugten Mengen dieser Reagenzien, es ist jedoch unsere Absicht zu lehren, dass diese Reagenzien zur Herstellung eines alkylierten Produkts funktionieren werden, auch wenn die Mengen der Reagenzien nicht in den bevorzugten Mengen vorhanden sind, da die Reaktion robust ist.

[0106] Eine Änderung dieser Bedingungen ist notwendig, wenn Dialkylaminosubstituenten vorhanden sind. In diesem Fall wird die Acetonitril/Wasser/Carbonat-Kombination im vorstehend ausgeführten Verfahren durch eine 2-Phasenreaktion, bestehend aus einem nicht-polaren organischen Lösungsmittel und einer wässrigen Hydroxidschicht, ersetzt. Dies vermeidet eine Quaternisierung der Dialkylaminogruppen.

[0107] Es ist ebenfalls von Bedeutung, zu bemerken, dass Alkyljodide reaktiver sind als Alkylbromide, und dass Alkylbromide reaktiver sind als Alkylchloride. Bei Verwendung von Alkylbromiden oder Alkylchloriden kann Natriumjodid als ein Cokatalysator zugegeben werden.

[0108] Zusammenfassend ist dieses Eintopf-Reduktions/Alkylierungsverfahren für die Alkylierung von Phenazinen und verwandten Azinverbindungen in breitem Umfang anwendbar, wie in den Beispielen 1, 3, 4, 12, 13, 14 und 16 gezeigt.

[0109] Die in den Tabellen 1 bis 6 aufgelisteten Dipyridiniumverbindungen werden gewöhnlich als Viologene bezeichnet. Für die Herstellung von Viologenen, die elektrochemisch schwieriger zu reduzieren sind, werden bekanntermaßen die Dipyridiniumsalze an einer oder mehreren der Positionen 2, 2', 6 und 6', gezeigt in der nachfolgenden allgemeinen Struktur, mit Alkylgruppen substituiert.



[XXX]

[0110] Die Substitution mit Methylgruppen an einer oder mehreren der Positionen 2, 2', 6 und 6' führt jedoch zu Verbindungen mit relativ sauren Protonen, aufgrund der stark elektronenabziehenden Kraft des quaternisierten Stickstoffs nahe der Methylgruppe. Zusätzlich sind 1,1',2,2',6,6'-Hexamethyl-4,4'-dipyridiniumsalze in polaren organischen Lösungsmitteln wie zyklischen Estern und Nitrilen nur wenig löslich, wenn das Salz Anionen wie Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Perchlorat oder Halogenide enthält. Beispiel 29 beschreibt die Synthese von Viologenen, welche diese Schwierigkeiten überwinden und Verbindungen mit wünschenswerten Diffusionseigenschaften bereitstellen. Verbindungen der Struktur XXX, bei denen eine oder mehrere der Positionen 2, 2', 6 und 6' mit einer bzw. mehreren Aralkylgruppen, z.B. 2-Phenylethyl und 3-Phenyl(n-propyl), oder mit einer bzw. mehreren langkettigen Alkylgruppen, z.B. Hexyl, substituiert sind, und die restlichen der Positionen 2, 2', 6 und 6' mit einer bzw. mehreren Methylgruppen substituiert sind, haben eine erhöhte Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln, im Vergleich zu Verbindungen der Struktur XXX, die Methylgruppen an allen der Positionen 2, 2', 6 und 6' haben.

[0111] Im Allgemeinen führt eine Substitution an einer oder mehreren der Positionen 2, 2', 6 und 6' mit 2-Phenylethyl oder 3-Phenylpropyl zu einem Viologen, das elektrochemisch schwieriger zu reduzieren ist, kein Proton bzw. keine Protonen hat, die derart sauer sind wie wenn die Substitution eine Methylgruppe wäre, und da angenommen wird, dass die Phenylgruppen durch Lösungsmittel wie Propylencarbonat gut solvatisiert werden, wird angenommen, dass diese Verbindungen kleinere Diffusionskoeffizienten wie ähnliche Viologene ohne diese Substitutionen haben.

[0112] Bestimmte Aspekte der vorliegenden Erfindung werden in den nachfolgenden Beispielen ausführlicher erläutert. Sofern nicht anders angegeben, sind alle in den Beispielen genannten Konzentrationen bei Raumtemperatur (20–27 Grad Celsius) und sind alle Temperaturen in Grad Celsius.

Beispiel 1

Synthese von 5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin

[0113] 5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin wurde wie folgt hergestellt: 5-Methylphenaziniummethosulfatsalz wurde in einer Eintopf-Phasentransferreaktion reduziert und alkyliert zu 5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin.

[0114] 1,0 Gramm des 5-Methylphenaziniummethosulfatsalzes wurden in einer 2-Phasen-Aufschlämmung, enthaltend 50 Milliliter Toluol, 10 Milliliter 4 M wässrige NaOH, 10 Gramm Natriumdithionit, 10 Milliliter Jodethan, 0,1 Gramm Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 50 Milliliter Wasser, unter Rückfluss gehalten.

[0115] Dieses Gemisch wurde 4 Tage unter Rückfluss gehalten, wonach die Reaktion gekühlt wurde und die untere wässrige Phase abgetrennt und verworfen wurde.

[0116] Nach weiterem zweimaligen Waschen mit Wasser wurde das Toluol entfernt und das Rohprodukt in 50 Millilitern heißem Ethanol erneut aufgelöst. Die gekühlte Lösung ergab 0,35 Gramm 5-Methyl-10-ethyl-5,10-dihydrophenazin, entsprechend einer Ausbeute von 48%.

Beispiel 2

Synthese von 2-Vinyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0117] Eine Probe von 2-Formyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde gemäß dem Verfahren von Pokhodenko et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985, 72, hergestellt. Die Formylgruppe wurde zu der Vinylgruppe umgesetzt durch das Verfahren von Ghosh und Spiro, J. Electrochem. Soc. 128, 1281 (1981) zur Herstellung von 4-Vinyl-1,10-phenanthrolin. Rekristallisation aus Aceton/Wasser ergab einen gelben Feststoff mit einer Masse von 236, und der elektrochemisch mit einem N,N'-dialkylierten Phenazin konsistent war.

Beispiel 3

Synthese von 2,7-Bis(o-tolyl)-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0118] 2,7-Bis(o-tolyl)-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde aus 2,7-Dichlorphenazin hergestellt. Das 2,7-Dichlorphenazin wurde aus 2-Jod-5-chlornitrobenzol und 2-Nitro-5-chloranilin unter Verwendung einer Arylaminierung vom Ullmann-Typ hergestellt, gefolgt von Reduktion der Nitrogruppen und Oxidation mit Eisen(III)chlorid.

[0119] Die Chlorgruppe am 2,7-Dichlorphenazin wurde mit einer "Suzuki-Kopplung" unter Verwendung von o-Tolylboronsäure gegen o-Tolylgruppen ausgetauscht. "Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds", N. Miyawra und A. Suzuki, Chem. Rev. 95, Seiten 2457–2483 (1995). Diese Kreuzkopplungsreaktion benötigte bis zur Vollendung etwa 3 Wochen.

[0120] Das 2,7-Bis(o-tolyl)phenazin (2,2 Gramm) wurde in Acetonitril, enthaltend 2 Vol.-% Wasser, 0,6 Gramm Methyltributylammoniumchlorid, 8,7 Gramm Natriumdithionit, 1,6 Gramm Natriumcarbonat und 3,1 Milliliter Jodmethan, unter Rückfluss gehalten. Nach 40 Stunden wurde Wasser in die Lösung der Rückflussreaktion eingetropft, und Produkt fiel aus. Nach Abkühlung wurde das Produkt abfiltriert und aus Acetonitril rekristallisiert. 2,07 Gramm Produkt wurden isoliert, entsprechend einer 87% Ausbeute für die Alkylierung.

Beispiel 4

Synthese von 2,3-Dimethyl-7-trifluormethyl-5,10-diethyl-5,10-dihydrophenazin

[0121] 2,3-Dimethyl-7-trifluormethyl-5,10-diethylphenazin wurde aus 2,3-Dimethyl-7-trifluormethylphenazin hergestellt.

[0122] Das 2,3-Dimethyl-7-trifluormethylphenazin wurde in einem dreistufigen Verfahren hergestellt, ausgehend von 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin und 3-Nitro-4-brombenzotrifluorid. Das nukleophile Substitutionsprodukt, welches das Biarylamin ist, wurde danach mit Zinnchlorid in konzentrierter HCl zum Diaminodiphenylamin reduziert.

[0123] Diese Verbindung wurde mit Eisen(III)chlorid in einer verdünnten wässrigen HCl-Lösung zum Phenazin oxidiert. Tomlinson: "The Preparation of 2,2'-diaminodiphenyl Amines", J. Chem. Soc., Seiten 158–163 (1939).

[0124] 24,0 Gramm dieses Phenazins wurden zu 500 Millilitern Acetonitril, 21,2 Gramm Natriumcarbonat, 69,6 Gramm Natriumdithionit 3,4 Gramm Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 78,0 Gramm Jodethan zugegeben. Dieses Gemisch wurde 4 Tage unter Rückfluss gehalten bis die Reaktion vollständig abgelaufen war. Zu der unter Rückfluss gehaltenen Reaktionsaufschlämmung wurden langsam 400 Milliliter Wasser zugegeben. Das gewünschte Produkt fiel aus und wurde nach dem Abkühlen abfiltriert. Das Produkt wurde aus heißem Ethanol rekristallisiert, wobei 17,7 Gramm 2,3-Dimethyl-7-trifluormethyl-5,10-diethyl-5,10-dihydrophenazin erhalten wurden. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 30,1 %, ausgehend vom 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin.

Beispiel 5

Synthese von 2,3,5,10-Tetramethyl-7-trifluormethyl-5,10-dihydrophenazin

[0125] Dieses Material wurde gemäß der Vorgehensweise von Synthesebeispiel 4 hergestellt, außer dass im Alkylierungsschritt Jodethan durch Jodmethan ersetzt wurde.

Beispiel 6

Synthese von 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0126] 2,3-Diphenylphenazin wurde gemäß der Methode von C. H. Issidories et al., Tetrahedron 34, 217 (1978) hergestellt. Die Phenazinstickstoffe wurden danach gemäß der Vorgehensweise von Synthesebeispiel 3 methyliert.

Beispiel 7

Synthese von 2,5,10-Trimethyl-3-phenyl-5,10-dihydrophenazin

[0127] 2-Methyl-3-phenylphenazin wurde gemäß der Methode von C. H. Issidories et al., Tetrahedron 34, 217 (1978) hergestellt, außer dass Benzil durch 1-Phenyl-1,2-propandion ersetzte wurde. Die Phenazinstickstoffe wurden danach gemäß der Vorgehensweise von Synthesebeispiel 3 methyliert.

Beispiel 8

Synthese von 5,10-Diisopropyl-5,10-dihydrophenazin

[0128] 9.0 Gramm Phenazin wurden bei 40°C in 150 Millilitern 1,2-Dimethoxyethan mit 6,5 Gramm einer fein verteilten Metalllegierung von 10:1 Kalium zu Natrium gerührt, bis sich eine ziegelrote Aufschlämmung bildete: annähernd 24 Stunden. 14,1 Milliliter 2-Brompropan wurden zugegeben und die Reaktion wurde 2 Stunden Rühren gelassen, zu welchem Zeitpunkt das Reaktionsgemisch filtriert wurde, das Filtrat auf einem Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft wurde und das Produkt als ein Feststoff auf eine Silicagelsäule geladen wurde. Die Säule war mit 8:2 Hexan/Ethylacetat hergestellt und wurde damit eluiert. Die Entfernung von Lösungsmittel aus den Fraktionen der Zielverbindung ergab einen weißen Feststoff, der aus Methanol rekristallisiert wurde, wobei 2,1 Gramm weiße Nadeln, Smp. 80–81°C, erhalten wurden. Eine Masse von 306 wurde mittels Massenspektrometrie bestätigt.

Beispiel 9

Synthese von 2,3,5,10-Tetramethyl-5,10-dihydrobenzo(B)phenazin

[0129] 2,3-Dimethylbenzo(B)phenazin wurde hergestellt durch Kondensation von 2,3-Diaminonaphthalin mit 4,5-Dimethyl-1,2-benzochinon in 4:1 Ethanol zu Essigsäure unter Rückfluss während 2 Stunden. Das Phenazin wurde gemäß der Vorgehensweise von Synthesebeispiel 8 unter Verwendung von Jodmethan alkyliert. Elektrochemische Analyse war konsistent mit einem N,N'-dialkylierten Phenazin.

Beispiel 10

Synthese von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrodibenzo(A,C)phenazin

[0130] Dibenzo(A,C)phenazin wurde mit 1,2-Phenylendiamin und Phenanthrenchinon hergestellt, unter Verwendung von Standardkondensationsbedingungen. 4,2 Gramm Dibenzo(A,C)phenazin wurden gemäß der Vorgehensweise von Synthesebeispiel 8 unter Verwendung von Methyljodid alkyliert, wobei 2,1 Gramm gelbe Kristalle erhalten wurden. Elektrochemische Analyse war konsistent mit einem N,N'-dialkylierten Phenazin.

Beispiel 11

Synthese von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrobenzo(A)phenazin

[0131] Benzo(A)phenazin wurde mit 1,2-Phenylendiamin und 1,2-Naphthochinon hergestellt, unter Verwendung von Standardkondensationsbedingungen.

[0132] Dieses Phenazin wurde mit einer 3:1 Kalium/Natrium-Metalllegierung in Dimethoxyethan zu dem ziegelroten Alkalimetalladdukt reduziert. Alkylierung erfolgte während 1 Stunde mit Zugabe von Jodmethan. Restliche K/Na-Legierung wurde durch Zugabe von Ethanol abgelöscht. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie isoliert und wurde aus Ethylacetat/Hexan rekristallisiert. 2,0 Gramm Produkt wurden isoliert, entsprechend einer Gesamtausbeute von 38%.

Beispiel 12

Synthese von 2-Phenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0133] 2-Phenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde aus 2-Chlorphenazin hergestellt. 2-Chlorphenazin wurde hergestellt unter Verwendung von 4-Chlor-1,2-phenylendiamin und 1-Jod-2-nitrobenzol. Dieses Diphenylamin wurde mit Zinnchlorid zu Chlor-2,2'-diaminodiphenylamin reduziert und mit Eisen(III)chlorid in verdünnter wässriger HCl zum 2-Chlorphenazin oxidiert. Tomlinson: "The Preparation of 2,2'-diaminodiphenylamines", J. Chem. Soc., Seiten 158–163 (1939).

[0134] 2-Chlorphenazin wurde mit Kaliumphenolat in Tetraglyme reagiert um zum 2-Phenoxyphenazin zu gelangen.

[0135] 150 Milligramm 2-Phenoxyphenazin wurden in 50 Millilitern Acetonitril, 3 Millilitern Jodmethan, 1,7 Gramm Natriumdithionit, 0,21 Gramm Natriumcarbonat und 0,1 Gramm Tetrabutylammoniumhydrogensulfat unter Rückfluss erwärmt. Nach 24 Stunden war die Reaktion vollständig abgelaufen. 50 Milliliter Wasser wurden zu dem unter Rückfluss siedendem Reaktionsgemisch zugegeben. Es trennte sich ein Öl ab, das isoliert und in 20 Millilitern heißem Ethanol aufgelöst wurde. Nach Abkühlen wurden 47 Milligramm kristallines 2-Phenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 31 %.

Beispiel 13

Synthese von 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0136] 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde aus 2,7-Dichlorphenazin hergestellt. 2,7-Dichlorphenazin wurde gemäß der in Synthesebeispiel 3 für 2,7-Bis(o-tolyl)phenazin beschriebenen Vorgehensweise hergestellt.

[0137] Das Diphenoxyphenazin wurde hergestellt durch Reaktion des Dichlorphenazins mit Kaliumphenolat in Tetraglyme. 0,35 Gramm des resultierenden 2,7-Diphenoxyphenazins wurden in 100 Millilitern Acetonitril, 1,7 Gramm Natriumdithionit, 0,53 Gramm Natriumcarbonat, 3 Millilitern Jodmethan und 0,1 Gramm Tetrabutylammoniumhydrogensulfat unter Rückfluss erwärmt. Nach dreitätigem Halten unter Rückfluss wurden 100 Milliliter Wasser zu der unter Rückfluss siedendem Reaktionsaufschlämmung zugegeben. Das präzipitierte Produkt wurde abfiltriert und aus Ethanol rekristallisiert. Es wurden 210 Milligramm 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 55%.

Beispiel 14

Synthese von 1,5,10-Trimethyl-2-phenyl-5,10-dihydrophenazin

[0138] 1,5,10-Trimethyl-2-phenyl-5,10-dihydrophenazin wurde in einem fünfstufigen Verfahren hergestellt.

[0139] Der erste Schritt umfasste eine "Suzuki-Kopplung"-Reaktion mit 2-Nitro-6-Bromtoluol und Phenylboronsäure. Die verwendete Vorgehensweise war aus "Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Arylboronic Acids with Π-Deficient Heteroaryl Chlorides", Tetrahedron 48, Seiten 8117–8126 (1992). Diese Reaktion war quantitativ nach 40 Stunden.

[0140] Das 2-Nitro-6-Phenyltoluol wurde als ein Öl aus der "Suzuki-Kopplung" isoliert. Es wurde danach mit Zinnchlorid in konzentrierter HCl und Methanol zum 2-Amino-6-phenyltoluol reduziert.

[0141] Der nächste Schritt ist eine Arylaminierung vom Ullmann-Typ des Amins mit 2-Jodnitrobenzol. Diese Reaktion wurde in Nitrobenzol mit Kupfer als Katalysator ausgeführt. Das Produkt wurde isoliert durch Abdestillieren des Lösungsmittels, gefolgt von Säulenchromatographie.

[0142] Das resultierende 2-Nitrodiphenylamin wurde als ein unreines Öl isoliert und wurde mit Eisenpulver zum 1-Methyl-2-phenylphenazin zyklisiert. "Direct Ring Closure Through a Nitro Group I. Certain Aromatic Compounds with the Formation of Nitrogen Heterocycles: A New Reaction", von H. C. Waterman und D. L. Vivian, J. Org. Chem. 14, 289–297 (1949).

[0143] Das 1-Methyl-2-phenylphenazin wurde als ein Öl in den letzten Reduktion/Alkylierungsschritt eingebracht. Das Öl wurde in 50 Millilitern Acetonitril, 1 Milliliter Wasser, 0,9 Gramm Methyltributylammoniumchlorid, 2,1 Gramm Natriumcarbonat, 8,7 Gramm Natriumdithionit und 2 Millilitern Jodmethan unter Rückfluss erwärmt. Nach 16 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 Millilitern Wasser zu dem unter Rückfluss siedenden Reaktionsgemisch abgelöscht. Es trennte sich ein Öl ab, das isoliert wurde, danach in Ethylacetat aufgelöst und mit Wasser gewaschen wurde. Das Ethylacetat wurde entfernt und das Öl mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Rekristallisation aus Ethanol ergab 88 Milligramm 1,5,10-Trimethyl-2-phenyl-5,10-dihydrophenazin als einen nahezu weißen Feststoff.

Beispiel 15

Synthese von 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0144] 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde in einem vierstufigen Verfahren hergestellt.

[0145] Der erste Schritt umfasst Arylaminierung von 4-Brom-3-nitrobiphenyl mit Anilin, in Dimethylformamid. Das resultierende 2-Nitro-4-phenyldiphenylamin wurde einem Ringschluss zum 2-Phenylphenazin unterzogen, unter Verwendung von Natriumethoxid und Natriumborhydrid, durch das in "A New Phenazine Synthesis, The Synthesis of Grisolutein Acid, Grisolutein A and Methyl Diacetyl Grisolutein B", J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1423–1425 (1970), beschriebene Verfahren.

[0146] Das 2-Phenylphenazin wurde zum 2-Phenyl-5,10-dihydrophenazin reduziert durch Zugabe von wässriger Dithionitlösung zu einer unter Rückfluss siedenden Ethanollösung des Phenazins. Dieses Dihydroprodukt wurde isoliert und danach in einer unter Rückfluss siedenden Lösung von Acetonitril, enthaltend Jodmethan und Natriumcarbonat, alkyliert. Das Produkt wurde durch Zugabe von Wasser ausgefällt und wurde isoliert. Es wurde mit Aktivkohle behandelt und aus einem Gemisch von Aceton und Ethanol rekristallisiert, wobei ein leuchtend gelber kristalliner Feststoff erhalten wurde.

Beispiel 16

Synthese von 2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0147] 2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde aus 2,7-Dichlorphenazin hergestellt. 2,7-Dichlorphenazin wurde gemäß der in Synthesebeispiel 3 für 2,7-Bis(o-tolyl)phenazin beschriebenen Vorgehensweise hergestellt.

[0148] 2,7-Diphenylphenazin wurde durch eine "Suzuki"-Kreuzkopplungsreaktion mit 2,7-Dichlorphenazin

und Phenylboronsäure hergestellt. Es wird auf die in "Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Arylboronic Acids with Deficient Heteroaryl Chlorides", Tetrahedron 48, Seiten 8117–8126, beschriebene Vorgehensweise verwiesen.

[0149] 660 Milligramm 2,7-Diphenylphenazin wurden reduziert und alkyliert durch Erwärmen unter Rückfluss in 10 Millilitern Acetonitril, 0,2 Millilitern Wasser, 1 Milliliter Jodmethan, 3,5 Gramm Natriumdithionit, 0,21 Gramm Natriumcarbonat und 60 Milligramm Methyltributylammoniumchlorid. Nach 40 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen von 20 Millilitern Wasser in die unter Rückfluss siedende Reaktionsaufschlämmung abgelöscht. Es wurden 450 Milligramm 2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 62,0%.

Beispiel 17

Neue Methode zur Herstellung von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin

[0150] 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin kann leicht in einer neuen Eintopfsynthese hergestellt werden, ausgehend von Phenazin. In dieser Synthese verlaufen sowohl Reduktion als auch Alkylierung rasch unter milden Reaktionsbedingungen.

[0151] Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 650 Gramm Phenazin in 3,5 Litern Acetonitril in Gegenwart von 100 Millilitern Wasser, 899 Millilitern Jodmethan (Alkylierungsmittel), 765 Gramm Natriumcarbonatpulver (Base), 723 Gramm Natriumdithionit (Reduktionsmittel) und 130 Gramm Methyltributylammoniumchlorid (Phasentransferkatalysator) unter Rückfluss erwärmt. Nach 5 Stunden war das Phenazin vollständig reduziert und methyliert. Zu diesem Zeitpunkt wurden über 25 Minuten 4,5 Liter Wasser zu der unter Rückfluss siedenden Reaktionsaufschlämmung zugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur war das 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin nahezu vollständig ausgefallen. Dieses wurde abfiltriert und in 1,95 Litern heißem Toluol erneut aufgelöst. Diese Toluollösung wurde filtriert um anorganische Salze zu entfernen. Nach der Filtration wurden 0,95 Liter Toluol mittels Destillation bei Atmosphärendruck unter Stickstoff entfernt. Die Reaktion wurde auf 85°C abgekühlt und 1 Liter Ethanol wurde über 20 Minuten zugegeben.

[0152] Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und 4 Stunden vor der Filtration bei Raumtemperatur gehalten. Das resultierende 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin wurde mit 1 Liter Wasser, gefolgt von 1 Liter kaltem Ethanol, gewaschen. Dieses Produkt wurde danach getrocknet, wobei 650,2 Gramm weiße Kristalle, entsprechend einer Ausbeute von 85,3%, erhalten wurden.

Beispiel 18

Synthese von 1-Methyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0153] 1-Phenyl-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) wurde hergestellt, indem zunächst die Phenylgruppe und danach die Methylgruppe an 4,4'-Dipyridyl angebunden wurde. Die Phenylgruppe wurde unter Verwendung einer Vorgehensweise aus dem Kanadischen Patent Nr. 1031346 mit dem Titel "Preparation of Bipyridinium Compounds" von John G. Allen angebunden. Das 4,4'-Dipyridyl wird mit 2,4-Dinitrochlorbenzol bei 35°C quaternisiert, und die Verwendung von nur 1 Äquivalent bei dieser Temperatur begrenzt die Quaternisierung auf nur eine Seite des 4,4'-Dipyridyls.

[0154] Das monoquaternisierte Intermediat wird in Acetonitril mit 10 Äquivalenten Jodmethan unter Rückfluss erwärmt um den verbleibenden Stickstoff zu quaternisieren. Diese Reaktion ist nach 1 Stunde mit einer Ausbeute von 97,6% vollendet. Das Salzgemisch wird in heißem Wasser aufgelöst, filtriert, und das Produkt unter Zugabe von einer 1 molaren Ammoniumhexafluorphosphatlösung ausgefällt.

Beispiel 19

Synthese von 1-(4-Cyanophenyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0155] 1-(4-Cyanophenyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorphosphat) wurde ähnlich wie 1-Phenyl-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) in Synthesebeispiel 18 hergestellt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass 4-Cyanoanilin anstelle von Anilin verwendet wurde um die 2,4-Dinitrophenylgruppe zu verdrängen. Siehe das Kanadische Patent Nr. 1031346.

Beispiel 20

Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0156] 1-(4-Methoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) wurde ähnlich wie 1-Methyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) in Synthesebeispiel 18 hergestellt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass para-Anisidin anstelle von Anilin verwendet wurde um die 2,4-Dinitrophenylgruppe zu verdrängen. Siehe das Kanadische Patent Nr. 1031346.

Beispiel 21

Synthese von 1-Phenyl-1'-(4-dodecylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0157] Bezüglich der Herstellung dieses Viologens wird auf das Kanadische Patent Nr. 1031346 verwiesen. Zunächst wurde das 4,4'-Dipyridyl auf einer Seite mit 1 Äquivalent 2,4-Dinitrochlorbenzol quaternisiert. Nach Verdrängung mit Dodecylanilin wurde der zweite Stickstoff mit Dinitrochlorbenzol quaternisiert. Diese Quaternisierung wurde mit einem Überschuss von Dinitrochlorbenzol bei Rückflusstemperatur durchgeführt. Diese Dinitrophenylgruppe wurde danach durch Anilin verdrängt, wobei das Dichloridsalz des gewünschten Produkts erhalten wird.

[0158] Metathese zum Hexafluorphosphat wurde in heißem MeOH mit einer Acetonitrillösung von Ammoniumhexafluorphosphat durchgeführt.

Beispiel 22

Synthese von 1,2,6-Trimethyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)

[0159] 2,6-Dimethyl-4,4'-dipyridyl wurde bei 50°C mit einem 5-fachen Überschuss von Dinitrochlorbenzol quaternisiert. Die Quaternisierung findet an dem nicht-gehinderten Stickstoff statt, wobei 2,6-Dimethyl-1'-(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-dipyridiniumchlorid erhalten wird. Dieses wird mit Anilin umgesetzt (siehe das Kanadische Patent Nr. 1031346), wobei 2,6-Dimethyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridiniumchlorid erhalten wird.

[0160] Schließlich wird der gehinderte Stickstoff mit einem 20-fachen Überschuss von Jodmethan in unter Rückfluss siedendem Acetonitril quaternisiert. Diese Quaternisierung ist nach 1 Stunde erfolgt, und das resultierende disubstituierte Dipyridiniumsalz wird abfiltriert. Dieses Salz wird in heißem Wasser aufgelöst und mit einer 1 molaren wässrigen Lösung von Natriumtetrafluorborat als das Tetrafluorboratsalz ausgefällt.

Beispiel 23

Synthese von 1,1'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)

[0161] 7,0 ml 2,6-Dimethylanilin wurden zu 40 ml einer 3:2 Dimethylformamid/H_2O Lösung zugegeben und das Gemisch wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf Rückflusstemperatur erwärmt. 5,0 g 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-dipyridinium (Cl^- Salz) in 50 ml Wasser wurden langsam (über 20 min) über einen Druckausgleichszugabetrichter zugegeben. Die schwarze Lösung wurde weitere 2,5 h unter Rückfluss erwärmt, danach abgekühlt, wobei ein gelbbraunes öliges Präzipitat entstand. Das feste Material wurde mittels Filtration entfernt und verworfen. Das Volumen des Filtrats wurde mittels Rotationsverdampfen auf etwa 10 ml eingeengt. Zugabe von reichlichen Acetonmengen erzeugte einen hellbraunen Feststoff, der in 10:1 Methanol/Wasser erneut aufgelöst wurde. Diese Lösung wurde mit entfärbender Aktivkohle behandelt und filtriert. Wässriges Natriumtetrafluorborat wurde zugegeben und die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Das Produkt wurde mittels Vakuumfiltration als hellbraune Nadeln isoliert.

Beispiel 24

Synthese von 1,1'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)

[0162] 6,7 ml 3,5-Dimethylanilin wurden zu 30 ml einer 3:2 Dimethylformamid/H_2O Lösung zugegeben und das Gemisch wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf Rückflusstemperatur erwärmt. 5,0 g 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-dipyridinium (Cl^- Salz) in 50 ml Wasser wurden langsam (über 20 min) über einen Druckausgleichszugabetrichter zugegeben. Die schwarze Lösung wurde weitere 5 h unter Rückfluss erwärmt, danach

abgekühlt, wobei ein gelbbraunes Präzipitat entstand. Das feste Material wurde mittels Filtration entfernt und verworfen. Das Volumen des Filtrats wurde mittels Rotationsverdampfen auf etwa 10 ml eingeengt. Zugabe von reichlichen Acetonmengen erzeugte einen orangebraunen Feststoff, der in Wasser erneut aufgelöst wurde. Wässriges Natriumtetrafluorborat wurde zugegeben, was zur Präzipitation des Rohprodukts als ein orangefarbener Feststoff führte. Das Produkt wurde gereinigt, zunächst durch Digerieren in Ethanol, danach durch entfärbende Aktivkohlebehandlung in Methanol/Acetonitril. Nach Zugabe von Wasser und Entfernung von Methanol und Acetonitril mittels Rotationsverdampfen wurde das reine Produkt mittels Vakuumfiltration als ein kreideartiger schmutzig weißer Feststoff isoliert.

Beispiel 25

Synthese von 1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)

[0163] 7,5 ml 2,4,6-Trimethylanilin wurden zu 40 ml einer 3:2 Dimethylformamid/H_2O Lösung zugegeben und das Gemisch wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf Rückflusstemperatur erwärmt. 5,0 g 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-dipyridinium (Cl^- Salz) in 50 ml Wasser wurden langsam (über 20 min) über einen Druckausgleichszugabetrichter zugegeben. Die schwarze Lösung wurde weitere 6 Stunden unter Rückfluss erwärmt, danach abgekühlt, wobei ein gelbbraunes Präzipitat entstand. Das feste Material wurde mittels Filtration entfernt und verworfen. Das Volumen des Filtrats wurde mittels Rotationsverdampfen auf etwa 10 ml eingeengt. Zugabe von reichlichen Acetonmengen erzeugte einen gelbbraunen Feststoff, der in 10:1 Methanol/Wasser erneut aufgelöst wurde. Wässriges Natriumtetrafluorborat wurde zugegeben, was die Bildung eines leuchtend gelben Präzipitats verursachte. Der rohe Feststoff wurde mittels Vakuumfiltration isoliert und mit kleinen Mengen von kaltem Methanol und Wasser gewaschen. Eine Reinigung wurde durch entfärbende Aktivkohlebehandlung in Methanol/Acetonitril erreicht. Nach Zugabe von Wasser und Entfernung von Methanol und Acetonitril mittels Rotationsverdampfen wurde das reine Produkt mittels Vakuumfiltration als ein leuchtend gelber Feststoff isoliert.

Beispiel 26

Synthese von 1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0164] 3,0 ml 3,5-Dimethoxyanilin wurden zu 25 ml einer 3:2 Dimethylformamid/H_2O Lösung zugegeben und das Gemisch wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf Rückflusstemperatur erwärmt. 3,0 g 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4,4'-dipyridinium (Cl^- Salz) in 50 ml Wasser wurden langsam (über 20 min) über einen Druckausgleichszugabetrichter zugegeben. Die orangebraune Lösung wurde weitere 3 h unter Rückfluss erwärmt, danach abgekühlt, wobei ein gelbes Präzipitat entstand. Das feste Material wurde mittels Filtration entfernt und verworfen. Das Volumen des Filtrats wurde mittels Rotationsverdampfen auf etwa 10 ml eingeengt. Zugabe von reichlichen Acetonmengen erzeugte einen hellgelben Feststoff.

[0165] 0,30 g dieses Feststoffs wurden in 80 ml Acetonitril aufgelöst, zusammen mit einem Überschuss von Methyljodid. Die Lösung wurde 4 h unter einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gehalten und danach auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das resultierende Präzipitat wurde mittels Vakuumfiltration als ein leuchtend orangefarbener Feststoff isoliert. Dieses Rohprodukt (als ein Cl^-, I^- Mischsalz) wurde in Wasser erneut aufgelöst. Wässriges Natriumtetrafluorborat wurde zugegeben und die Lösung wurde über Nacht gekühlt. Das Produkt wurde mittels Vakuumfiltration als ein gelborangefarbener Feststoff isoliert. Die Reinigung wurde bewirkt durch zunächst erneutes Auflösen in Acetonitril, danach Präzipitieren als das Chloridsalz durch Zugabe einer Lösung von Tetraethylammoniumchlorid in Aceton. Das Chloridsalz wurde durch Filtration isoliert und kurz an Luft getrocknet. Das Produkt wurde danach in das PF_6^- Salz überführt durch Auflösen in Wasser, Filtrieren, und Zugabe von wässrigem Ammoniumhexafluorphosphat zu dem Filtrat. Das resultierende Präzipitat wurde mittels Vakuumfiltration als ein kreideartiger schmutzig weißer Feststoff isoliert. Die Farbe dieser Verbindung war weniger gelb als 1-(4-Methoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat). Dies hat Vorteile in elektrochromen Vorrichtungen, wenn restliche gelbe Farbe unerwünscht ist.

Beispiel 27

Synthese von 1-Methyl-1'-(2-methylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0166] 3,0 ml o-Toluidin wurden zu 25 ml einer 3:2 Dimethylformamid/H_2O Lösung zugegeben und das Gemisch wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf Rückflusstemperatur erwärmt. 3,0 g 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4,4'-dipyridinium (Cl^- Salz) in 50 ml Wasser wurden langsam (über 20 min) über einen Druckausgleichs-

zugabetrichter zugegeben. Die orangebraune Lösung wurde weitere 3,5 h unter Rückfluss erwärmt, danach abgekühlt, wobei ein gelbes Präzipitat entstand. Das feste Material wurde mittels Filtration entfernt und verworfen. Das Volumen des Filtrats wurde mittels Rotationsverdampfen auf etwa 10 ml eingeengt. Zugabe von reichlichen Acetonmengen erzeugte einen hellgelben Feststoff, der in Wasser erneut aufgelöst wurde. Wässriges Ammoniumhexafluorphosphat wurde zugegeben und das resultierende weiße Präzipitat wurde mittels Vakuumfiltration isoliert, mit Wasser gewaschen und in einem Vakuumofen getrocknet.

[0167] 0,70 g dieses Feststoffs wurden in 50 ml Acetonitril aufgelöst, zusammen mit ca. 1,0 g Methyljodid. Die Lösung wurde 6 h unter einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gehalten. Zugabe von wässrigem Ammoniumhexafluorphosphat, gefolgt von Entfernung von Acetonitril mittels Rotationsverdampfen, erzeugte einen hellgelbbraunen Feststoff.

Beispiel 28

Synthese von 1-Methyl-1'-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)

[0168] Diese Verbindung wurde aus 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4,4'-dipyridiniumchlorid (siehe Synthesebeispiel 18) durch Reaktion mit einem Überschuss von Methyljodid in unter Rückfluss siedendem Acetonitril hergestellt. Die 2,4-Dinitrophenylgruppe wurde danach durch Reaktion mit 2,4,6-Trimethylanilin in 1:1 Dimethylformamid/Wasser (siehe das Kanadische Patent Nr. 1031346) verdrängt. Das Rohprodukt wurde als ein Halogenidmischsalz isoliert durch Einengen des Volumens des Reaktionsgemisches auf nur wenige ml, Zugabe von 200 ml Aceton und Kühlen über Nacht. Der resultierende Feststoff wurde mittels Filtration isoliert, in Wasser erneut aufgelöst, und durch Zugabe von wässrigem Ammoniumhexafluorphosphat als das Hexafluorphosphatsalz ausgefällt.

Beispiel 29

Herstellung von neuen 2,2',6,6'-substituierten 4-4'-Dipyridiniumsalzen

[0169] Die hier beschriebene Vorgehensweise zur Herstellung der Verbindungen I-IV und VIII–XI beruht auf denjenigen, welche ausgeführt sind in:
1. (a) Minisci, Top. Curr. Chem., Vol. 62 (1976), Seiten 1–48
(b) Synthesis (1973), Seiten 1–24
2. Minisci, Mondelli, Gardini und Porta, Tetrahedron, Vo. 28 (1972), 2403
3. Citterio, Minisci und Franchi, J. Org. Chem., Vol. 45 (1980), 4752
4. Anderson und Kochi, J. Am. Chem. Soc., Vol. 92 (1970), 1651
5. Baltrop und Jackson, J. Chem. Soc., Perkin II (1984), Seiten 367–371

Herstellung von 2-(2-Phenylethyl)-4,4'-dipyridyl (I) und 2,2'-Bis(2-phenylethyl)-4,4'-dipyridyl (II)

[0170] Vorgehensweise: Zu einer gerührten Lösung von 4,4'-Dipyridyl (15,62 g, 0,1 Mol) in einem Gemisch aus Wasser (100 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (5,3 ml) wurde Hydrozimtsäure (32,0 g, 0,213 Mol) und Silbernitrat (1,7 g, 0,01 Mol) zugegeben und das Gemisch wurde auf etwa 80°C erwärmt, und unter Beibehalten dieser Temperatur während 30 Minuten wurde Ammoniumperoxydisulfat (22,82 g, 0,1 Mol) in kleinen Teilmengen zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Gemisch weitere 2 Stunden bei der gleichen Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, und wurde mit wässrigem Natriumhydroxid (10%) neutralisiert. Das resultierende dunkelbraun gefärbte Gemisch wurde filtriert und das Filtrat wurde mehrere Male mit 25 ml Teilmengen Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden kombiniert, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat wurde eingedampft um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen, so dass ein dunkel gefärbtes viskoses Öl zurück blieb. Aus diesem öligen Gemisch wurden die gewünschten Verbindungen I und II mittels Silicagel-Säulenchromatographie als Feststoffe isoliert. Die derart erhaltenen Mengen an I und II waren 4,7 g bzw. 1,76 g.

Herstellung von 2-(3-Phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridyl (III) und 2,2'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridyl (IV)

[0171] Vorgehensweise: Die Verbindungen III und IV wurden mittels der gleichen Vorgehensweise wie für die Verbindungen I und II beschrieben hergestellt, außer dass 4-Phenylbutansäure anstelle von Hydrozimtsäure verwendet wurde. Die derart erhaltenen Mengen an III und IV waren 3,3 g bzw. 2,15 g.

Herstellung von 2,2',6-Trimethyl-6'-(2-phenylethyl)-4,4'-dipyridyl (V), 2,2'-Dimethyl-6,6'-bis(2-phenylethyl)-4,4'-dipyridyl (VI) und 2-Methyl-2',6,6'-tris(2-phenylethyl)-4,4'-dipyridyl (VII)

[0172] Vorgehensweise: Zu einer gerührten Lösung von Natriumamid (29,2 g, 0,75 Mol) in m-Xylol (80 ml) wurde unter einer Argonatmosphäre 2,2',6,6'-Tetramethyldipyridyl (5,3 g, 0,025 Mol) zugegeben. Nach kurzem Rühren wurde Benzylchlorid (50 g, 0,39 Mol) langsam über einen Zeitraum von 15–30 Minuten zugegeben und das Gemisch wurde 15–20 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach diesem Zeitraum wurde das Erwärmen beendet, das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und kaltes Wasser (5–10 ml) wurde vorsichtig zugegeben um das nicht-abreagierte Natriumamid zu zerstören. Das Gemisch wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und wurde mehrere Male mit 25 ml Teilmengen Methylenchlorid extrahiert. Dieser Schritt unterstützte die Entfernung des nicht-abreagierten Benzylchlorids und von Lösungsmittel m-Xylol. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Nunmehr wurde die wässrige Lösung mit Natriumhydroxid (20% wässrige Lösung) basisch gemacht und das Gemisch wurde 2–3 Mal mit 25 ml Teilmengen Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden kombiniert, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach vollständigem Eindampfen des Lösungsmittels ergab das Filtrat ein braunes viskoses Öl (9,2 g). Die gewünschten Verbindungen V, VI und VII wurden mittels Silicagel-Säulenchromatographie aus dem Gemisch isoliert.

Herstellung von 2,2',6-Trimethyl-6'-n-hexyl-4,4'-dipyridyl (VIII) und 2,2'-Dimethyl,6,6'-bis(n-hexyl)-4,4'-dipyridyl (IX)

[0173] Vorgehensweise: Zu einer per Magnetrührer gerührten, auf –78°C gekühlten (Trockeneis und 2-Propanol) Lösung von 2,2',6,6'-Tetramethyl-4,4'-dipyridyl (5,3 g, 0,025 Mol) in reinem Tetrahydrofuran (80 ml) wurde unter einer Argonatmosphäre eine Cyclohexanlösung (2,0 M) von n-Butyllithium (1,76 g, 0,0275 Mol) über einen Zeitraum von 20 Minuten aus einem Tropftrichter zugetropft. Die Lösung schlug sofort nach dunkelblau um. Das Gemisch wurde 5 Minuten auf –30°C erwärmen gelassen und wurde wieder auf –78°C gekühlt. Nunmehr wurde eine Lösung von 1-Chlorpentan (2,93 g, 0,0275 Mol) in reinem Tetrahydrofuran (15 ml) über einen Zeitraum von 10 Minuten aus einem Tropftrichter zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Farbe des Gemisches dunkel purpurfarben. Nach Rühren bei –78°C während eines kurzen Zeitraums wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Reines Wasser (2–3 ml) wurde vorsichtig zugegeben um alles noch vorhandene nicht-abreagierte Butyllithium zu zerstören, und das Gemisch wurde mit mehr reinem Wasser (100 ml) verdünnt und 2–3 Mal mit 25 ml Teilmengen Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden kombiniert, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, und das Filtrat wurde eingedampft um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Dies ergab 7,2 g eines gelbbraunen Öls. Die Verbindungen VIII und IX wurden mittels Silicagel-Säulenchromatographie als feste Produkte aus dem Öl isoliert.

Herstellung von 2,2',6-Trimethyl-6'-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridyl (X) und 2,2'-Dimethyl,6,6'-bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridyl (XI)

[0174] Vorgehensweise: Die Verbindungen X und XI wurden mittels der gleichen Vorgehensweise wie für die Verbindungen VIII und IX beschrieben hergestellt, außer dass 1-Brom-2-phenylethan anstelle von 1-Chlorpentan als das Alkylierungsmittel verwendet wurde.

Überführung der Verbindungen I bis XI zu ihren entsprechenden 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridiniumdijodidsalzen

[0175] Die Dijodidsalze der Verbindungen I bis XI wurden hergestellt, indem jede davon 24 bis 48 Stunden mit einem überschüssigen Moläquivalent Jodmethan in reinem Acetonitril unter Rückfluss gehalten wurde, und die resultierenden diquaternären Salze wurden filtriert, gründlich mit frischem Acetonitril gewaschen, gefolgt von Spülen mit trockenem Aceton.

Überführung der Verbindungen I-IV, VIII und IX zu ihren entsprechenden 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat)salzen

[0176] Typische Vorgehensweise: Das wie vorstehend beschrieben hergestellte Dijodidsalz (5 Mol) wurde in reinem Wasser (100–150 ml) aufgelöst und die Lösung wurde 2–3 Stunden bei Raumtemperatur mit entfärbender Aktivkohle (1,0 g) gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das farblose Filtrat wurde mit einer wässrigen Lösung von einmolarem Ammoniumhexafluorphosphat behandelt bis die Präzipitation vollständig abgelaufen war. Nach einstündigem Stehen lassen wurde das Präzipitat mit Unterdruck abfiltriert, 2–3 Mal mit reinem Wasser (20 ml) gewaschen und aus Wasser rekristallisiert um ein reines Salz zu erhalten. Die Ausbeuten variierten in Abhängigkeit von den individuellen Verbindungen irgendwo zwischen 20 und 80%.

Überführung der Verbindung VI zum 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridiniumdiperchloratsalz

[0177] Das wie vorstehend hergestellte Dijodidsalz von Verbindung VI wurde zunächst in heißem reinen Wasser (100 ml) aufgelöst, und zu der Lösung wurde eine wässrige Lösung (5%) von Natriumperchlorat zugegeben, bis die Präzipitation vollständig abgelaufen war. Das Präzipitat wurde abfiltriert, 4–5 Mal mit reinem Wasser (25 ml) gewaschen, und das nasse Präzipitat wurde rekristallisiert und gereinigt durch Behandlung mit entfärbender Aktivkohle in einem Gemisch (8:2 v/v) von Acetonitril und Wasser. Die Ausbeute an gelb gefärbtem Feststoff betrug 32%.

Überführung der Verbindungen VII und VIII zum 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat)salz

[0178] Das Dijodidsalz (2,0 g, 3,5 mMol) wurde bei Raumtemperatur in reinem Wasser (25 ml) aufgelöst. Die Lösung wurde mit entfärbender Aktivkohle behandelt, filtriert, und das farblose Filtrat wurde zu einer wässrigen Lösung von Natriumtetrafluorborat (2 molar) zugegeben bis die Präzipitation vollständig abgelaufen war. Das resultierende hellgelb gefärbte Präzipitat wurde abfiltriert, 4–5 Mal mit 25 ml Teilmengen von reinem Wasser gewaschen. Das feste Präzipitat wurde danach aus heißem Wasser rekristallisiert, wobei ein farbloser Feststoff erhalten wurde.

Beispiel 30

Grün/blaue elektrochrome Vorrichtung

[0179] Symmetrisch substituierte Arylviologene wurden hergestellt aus der Reaktion des entsprechenden Anilinderivats mit 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-dipyridinium, wie vorstehend in den Beispielen 23 und 24 beschrieben. Ferrocen wurde kommerziell erhalten (Aldrich) und vor Verwendung durch Sublimation gereinigt.

[0180] Zwei Vorratslösungen, eine enthaltend 60 mM Ferrocen in Propylencarbonat und die zweite enthaltend jeweils 30 mM 1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) und 1,1'-Diphenyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) in Propylencarbonat wurden in separaten kleinen Phiolen hergestellt. Beiden Vorratslösungen wurde mit trockenem Stickstoff Sauerstoff entzogen. Gleiche Volumina jeder Vorratslösung wurden in eine saubere Phiole eingebracht, wobei ein Gemisch erzeugt wurde, das annähernd 30 mM Ferrocen und 15 mM von jedem der zwei Viologenderivate enthielt. Dieses Mehrkomponentengemisch wurde danach verwendet um elektrochrome Vorrichtungen zu befüllen.

[0181] Elektrochrome Fenstervorrichtungen wurden hergestellt wie in der Technik bekannt, unter Verwendung von TEC-20 Glas von Libbey-Owens-Ford mit einem Zellabstand von 137 Mikrometern. Die Vorrichtungen hatten eine Fläche von etwa 1' × 2", und wurden befüllt, indem die vorstehend beschriebene Lösung durch eines von zwei in die obere Platte gebohrten Löchern in die Vorrichtung eingebracht wurde. Beide Löcher wurden danach unter Verwendung einer Warmklebpistole verschlossen.

[0182] Das Anlegen von 1,2 V an diese elektrochrome Vorrichtung führte zu einer gleichmäßigen Verfärbung zu einem grün/blauen Zustand; es wurde jedoch sowohl bei der Verfärbung als auch beim Aufhellen eine gewisse Stufentrennung (über ein grünes Intermediat) beobachtet.

Beispiel 31

Graue elektrochrome Vorrichtung

[0183] Zwei Vorratslösungen, eine enthaltend 60 mM Ferrocen in Propylencarbonat und die zweite enthaltend jeweils 30 mM 1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(hexafluorphosphat) und 1-(4-Cyanophenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) in Propylencarbonat wurden in separaten kleinen Phiolen hergestellt. Beiden Vorratslösungen wurde mit trockenem Stickstoff Sauerstoff entzogen. Gleiche Volumina jeder Vorratslösung wurden in eine saubere Phiole eingebracht, wobei ein Gemisch erzeugt wurde, das annähernd 30 mM Ferrocen und 15 mM von jedem der zwei Viologenderivate enthielt. Dieses Mehrkomponentengemisch wurde danach verwendet um elektrochrome Vorrichtungen zu befüllen.

[0184] Elektrochrome Fenstervorrichtungen wurden hergestellt wie in der Technik bekannt, unter Verwendung von TEC-20 Glas von Libbey-Owens-Ford mit einem Zellabstand von 137 Mikrometern. Die Vorrichtungen hatten eine Fläche von etwa 1' × 2", und wurden befüllt, indem die vorstehend beschriebene Lösung durch eines von zwei in die obere Platte gebohrten Löchern in die Vorrichtung eingebracht wurde. Beide Löcher wur-

den danach unter Verwendung einer Warmklebpistole verschlossen.

[0185] Das Anlegen von 1,2 V an diese elektrochrome Vorrichtung führte zu einer gleichmäßigen Verfärbung zu einem dunkelblau/grünen (moderat grauen) Zustand. Weder bei der Verfärbung noch beim Aufhellen wurde eine Stufentrennung beobachtet.

Beispiel 32

Elektrochrome Vorrichtungen mit Farben im Bereich von grün/grau und blaugrün/grau

[0186] Drei Vorratslösungen, eine enthaltend 60 mM Ferrocen in Propylencarbonat, eine enthaltend 60 mM 1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) (V1) in Propylencarbonat, und eine enthaltend 60 mM 1,1'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) (V2) in Propylencarbonat wurden in separaten kleinen Phiolen hergestellt. Allen drei Vorratslösungen wurde mit trockenem Stickstoff Sauerstoff entzogen. Aliquots aus jeder der Vorratslösungen wurden in fünf saubere Phiolen eingebracht, so dass die nachfolgenden Lösungen erzeugt wurden:

A) 30 mM Ferrocen/15 mM V1 und 15 mM V2
B) 30 mM Ferrocen/18 mM V1 und 12 mM V2
C) 30 mM Ferrocen/20 mM V1 und 10 mM V2
D) 30 mM Ferrocen/21 mM V1 und 9 mM V2
E) 30 mM Ferrocen/24 mM V1 und 6 mM V2

[0187] Diese Mehrkomponentengemische wurden danach verwendet um elektrochrome Vorrichtungen zu befüllen.

[0188] Elektrochrome Fenstervorrichtungen wurden hergestellt wie in der Technik bekannt, unter Verwendung von TEC-20 Glas von Libbey-Owens-Ford mit einem Zellabstand von 137 Mikrometern. Die Vorrichtungen hatten eine Fläche von etwa 1' × 2'', und wurden befüllt, indem die vorstehend beschriebenen Lösungen durch eines von zwei in die obere Platte gebohrten Löchern in die Vorrichtung eingebracht wurden. Beide Löcher wurden danach unter Verwendung einer Warmklebpistole verschlossen.

[0189] Das Anlegen von 1,2 V an diese elektrochromen Vorrichtungen führte zu einer gleichmäßigen Verfärbung, wobei die genaue Farbe bei vollständiger Abdunkelung sanft von grün-grau für Vorrichtung A bis blau-grüngrau für Vorrichtung E variierte. Während der Verfärbung von A, B und C wurde eine leichte Stufentrennung beobachtet, während D und E weder bei der Verfärbung noch beim Aufhellen eine erkennbare Stufentrennung zeigten.

Beispiel 33

Graue elektrochrome Vorrichtungen

[0190] Einer Lösung, bestehend aus 25 mM 1,1'-Dimethylferrocen, 100 mM 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (als ein UV-Stabilisator), 18 mM 1,1'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat), 12 mM 1,1'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) und 3% (w/w) Polymethylmethacrylat in Propylencarbonat wurde mit trockenem Stickstoff Sauerstoff entzogen.

[0191] Elektrochrome Fenstervorrichtungen wurden hergestellt wie in der Technik bekannt, unter Verwendung von TEC-20 Glas von Libbey-Owens-Ford mit einem Zellabstand von 137 Mikrometern. In ähnlicher Weise wurden elektrochrome Spiegel hergestellt, unter Verwendung einer vorderen TEC-20 Platte mit einer rückwärtigen TEC-20 Platte, die zuvor entweder auf der der leitfähigen Beschichtung gegenüberliegenden Seite (vierte Reflektoroberfläche) versilbert worden war, oder mit einem anderen reflektierenden Metall beschichtet worden war (dritte Reflektoroberfläche). Diese Vorrichtungen maßen etwa 2'' × 5'', und wurden über die Vakuumrückfülltechnik mit der vorstehend beschriebenen elektrochromen Lösung befüllt. Die Vakuumbefüllungsöffnungen der Vorrichtungen wurden mit einem UV-härtenden Material verschlossen.

[0192] Nach vier Monaten waren repräsentative L*a*b* Werte (A/2 Grad) wie folgt:

	anfangs			abgedunkelt		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
vierte Reflektoroberfläche	87,51	-1,42	+12,60	32,96	-0,37	-6,27
dritte Reflektoroberfläche	78,17	+0,07	+10,21	30,44	-5,12	-3,68

Beispiel 34

Graue elektrochrome Vorrichtung

[0193] Eine elektrochrome Vorrichtung wurde aus zwei Stücken TEC 15 Glas hergestellt, die durch eine Epoxyabdichtung entlang des Umfangs um 137 Mikrometer beabstandet waren. Die Vorrichtung wurde mit einer Stickstoff-gespülten Propylencarbonatlösung von 14 mM 5,10-Diisopropyl-5,10-dihydrophenazin, 14 mM 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrobenzo(A,C)phenazin und 34 mM Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridiniumbis(tetrafluorborat) befüllt. Im aufgehellten Zustand war die Vorrichtung leicht gelb und bei Anlegen von 0,8 Volt war die Vorrichtung sehr dunkel grau. Aus dem Spektrum des aufgehellten Zustands wurde ermittelt, dass die Farbkoordinaten (A/2 Grad) L*, a*, b* gleich 89,19, –0,27, 10,7 waren, und bei 0,8 Volt waren L*, a*, b* gleich 17,72, 9,03, 7,37. Die CIE-Kurve-Weißlicht-Transmissionsgrade waren 75% für den aufgehellten Zustand und 2,5% für den abgedunkelten Zustand bei 0,8 Volt. Die Vorrichtung war nach Aktivierung nicht nur grau, sondern hatte auch einen bemerkenswert niedrigen Transmissionsgrad im vollständig abgedunkelten Zustand.

[0194] Während die Erfindung hierin ausführlich gemäß bestimmten bevorzugten Ausführungsformen davon beschrieben worden ist, können viele Modifikationen und Veränderungen vom Fachmann bewerkstelligt werden ohne vom Grundgedanken der Erfindung abzuweichen. Dementsprechend ist es unsere Absicht, nur durch den Schutzumfang der beigefügten Ansprüche beschränkt zu sein, und nicht durch die Details und Mittel, welche die hierin gezeigten Ausführungsformen beschreiben.

Patentansprüche

1. Elektrochrome Vorrichtung, umfassend:
ein vorderes und ein davon beabstandetes rückwärtiges Element mit jeweils einer vorderen und einer rückwärtigen Oberfläche,
eine Schicht aus transparentem leitfähigem Material, die auf der rückwärtigen Oberfläche des vorderen Elements angeordnet ist, und eine Schicht aus leitfähigem Material, die auf der vorderen Oberfläche des rückwärtigen Elements angeordnet ist, und
ein an seinem äußeren Umfang abdichtendes Element, welches das vordere und das davon beabstandete rückwärtige Element in einer beabstandeten Beziehung zusammenbindet, so dass dazwischen eine Kammer definiert ist, wobei die Kammer ein elektrochromes Medium enthält, das elektrochrome Medium mindestens drei elektroaktive Materialien umfasst, wovon mindestens zwei elektrochrom sind, und wobei die elektroaktiven Materialien bei elektrochemischer Aktivierung Absorptionsspektren haben, welche sich zusammenaddieren, so dass durch individuelle Auswahl der Konzentrationen der mindestens drei elektroaktiven Materialien die Vorrichtung ein Transmissionsspektrum beibehält, welches in Farbkoordinaten (D_{65}/2 Grad) mit einem C*-Wert zwischen 0 und 22 über den gesamten Normalspannungsbereich der Vorrichtung resultiert, wobei C* unter Verwendung des 1976 CIELAB Chromatitzitätsdiagramms gemessen wird.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Redoxpotentiale aller innerhalb des Normalspannungsbereichs elektrochemisch aktivierten kathodischen Materialien innerhalb von 60 mV beieinander liegen, und wobei die Redoxpotentiale aller innerhalb des Normalspannungsbereichs elektrochemisch aktivierten anodischen Materialien innerhalb von 60 mV beieinander liegen

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Redoxpotentiale innerhalb von 40 mV beieinander liegen.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die elektroaktiven Materialien alle in Lösungsphase sind.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die keine Stufentrennung zeigt.

6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die elektrochromen Materialien mindes-

tens ein elektrochemisch reduzierbares Material und mindestens ein elektrochemisch oxidierbares Material umfassen.

7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die elektrochromen Materialien beide elektrochemisch reduzierbare Materialien oder beide elektrochemisch oxidierbare Materialien sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, welche weiter ein zusätzliches elektroaktives Material umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anodischen elektrochromen Materialien und kathodischen elektrochromen Materialien.

9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eines der elektrochromen Materialien ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Oberflächeneinschluss und Elektrodeposition.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens drei elektroaktiven Spezies mindestens ein kathodisches Material enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Salzen von: 1,1'-Diphenyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1-Phenyl-1'-(4-dodecylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridinium; 1-Methyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridinium; 1-Methyl-1'-(2-methylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1-(4-Methoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridinium; 1-Methyl-1'-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1,2,6-Trimethyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-2,6-diphenyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-2-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridinium; 1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridinium; und 1,1'-Dimethyl-2,2'-bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridinium, und wobei die mindestens drei elektroaktiven Spezies mindestens ein anodisches Material enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylendiamin; 2,5,10-Trimethyl-3-phenyl-5,10-dihydrophenazin; 5-Ethyl-10-methyl-5,10-dihydrophenazin; 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrobenzo(A)phenazin; 2,7-Diphenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 2-Phenoxy-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 2,7-Bis(o-tolyl)-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 2,3-Dimethyl-7-trifluormethyl-5,10-diethyl-5,10-dihydrophenazin; 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 2,7-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 2-Vinyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin; 5,10-Diisopropyl-5,10-dihydrophenazin; 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrodibenzo(A,C)phenazin, 1,5,10-Trimethyl-2-phenyl-5,10-dihydrophenazin; 2,3,5,10-Tetramethyl-7-trifluormethyl-5,10-dihydrophenazin; und 2,3,5,10-Tetramethyl-5,10-dihydrobenzo(B)phenazin.

11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens drei elektroaktiven Spezies 17 millimolar 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 8,5 millimolar 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 4,3 millimolar 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 17 millimolar 1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridinium-bis(tetrafluorborat) und 17 millimolar 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridinium-bis(hexafluorphosphat) enthalten.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die mindestens drei elektroaktiven Spezies 17 millimolar 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 8,5 millimolar 2-Phenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 4,3 millimolar 2,3-Diphenyl-5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 19 millimolar 1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridinium-bis(tetrafluorborat) und 15 millimolar 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridinium enthalten.

13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Vorrichtung eine vorgewählte wahrgenommene Farbe aufweist, die eine Farbe aus der Gruppe, bestehend aus rot, gelb, grün, blau, purpurfarben und grau ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei die vorgewählte Farbe grau ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei mindestens eines der elektroaktiven Materialien ein 5,10-Dialkyl-5,10-dihydrophenazin umfasst, bei dem mindestens eine der Positionen 2, 3, 7 und 8 ein Element der Gruppe, bestehend aus Phenyl, substituiertem Phenyl, Vinyl und Phenoxy enthält.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei mindestens eines der elektroaktiven Materialien ein kathodisches elektrochromes Material umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Salzen von: 1,1'-Diphenyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4,4'-dipyridi-

nium; 1-Phenyl-1'-(4-dodecylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridinium; 1-Methyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridinium; 1-Methyl-1'-(2-methylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1-(4-Methoxyphenyl)-1'-methyl-4,4'-dipyridinium; 1-Methyl-1'-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4'-dipyridinium; 1,2,6-Trimethyl-1'-phenyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-2,6-diphenyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-2-(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Dimethyl-4,4'-(1,3,5-triazin-2,4-diyl)dipyridinium; 1,1'-Dibenzyl-2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-dipyridinium; 1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridinium; und 1,1'-Dimethyl-2,2'-bis(3-phenyl(n-propyl))-4,4'-dipyridinium.

17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Vorrichtung ein Transmissionsspektrum beibehält, welches in Farbkoordinaten (A/2 Grad) resultiert, so dass a* zwischen Null und etwa –18 ist.

18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die elektrochrome Vorrichtung ein Element ist aus der Gruppe, bestehend aus:
einem elektrochromen Fenster, eine Anzeigevorrichtung, einem Kraftfahrzeugsonnendach, und einem Kraftfahrzeugspiegel mit variablem Reflexionsvermögen.

19. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das elektrochrome Medium grau ist und wobei das transparente leitfähige Material auf der rückwärtigen Oberfläche des vorderen Elements farbunterdrückt ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

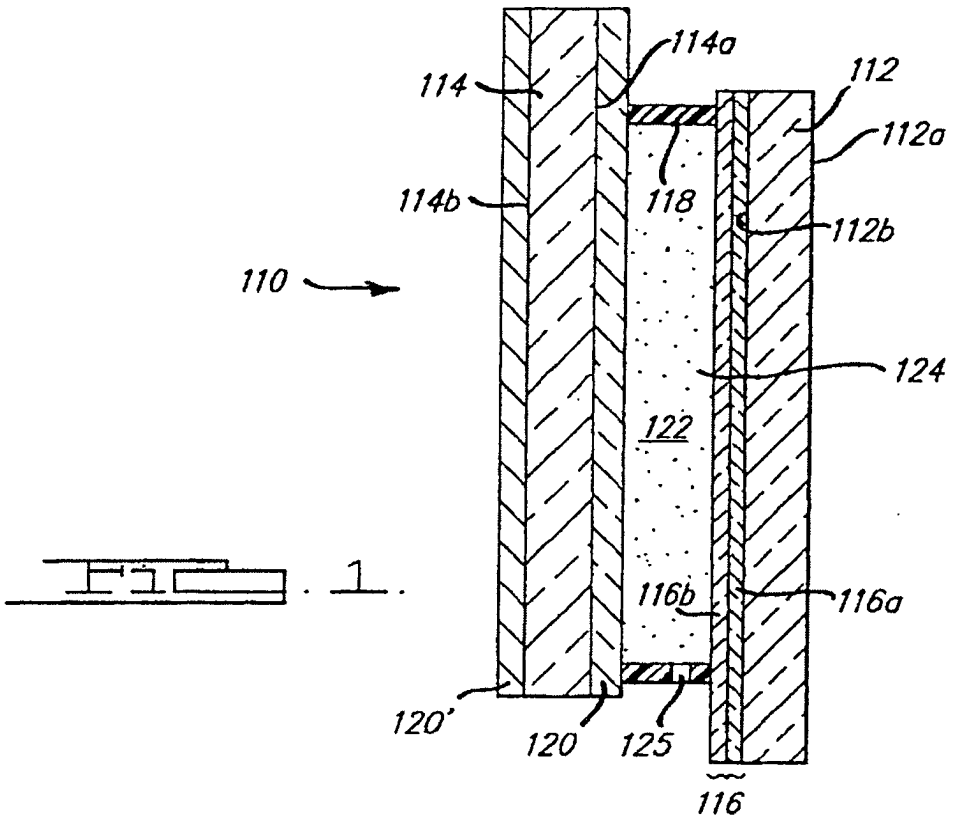


Fig. 1.

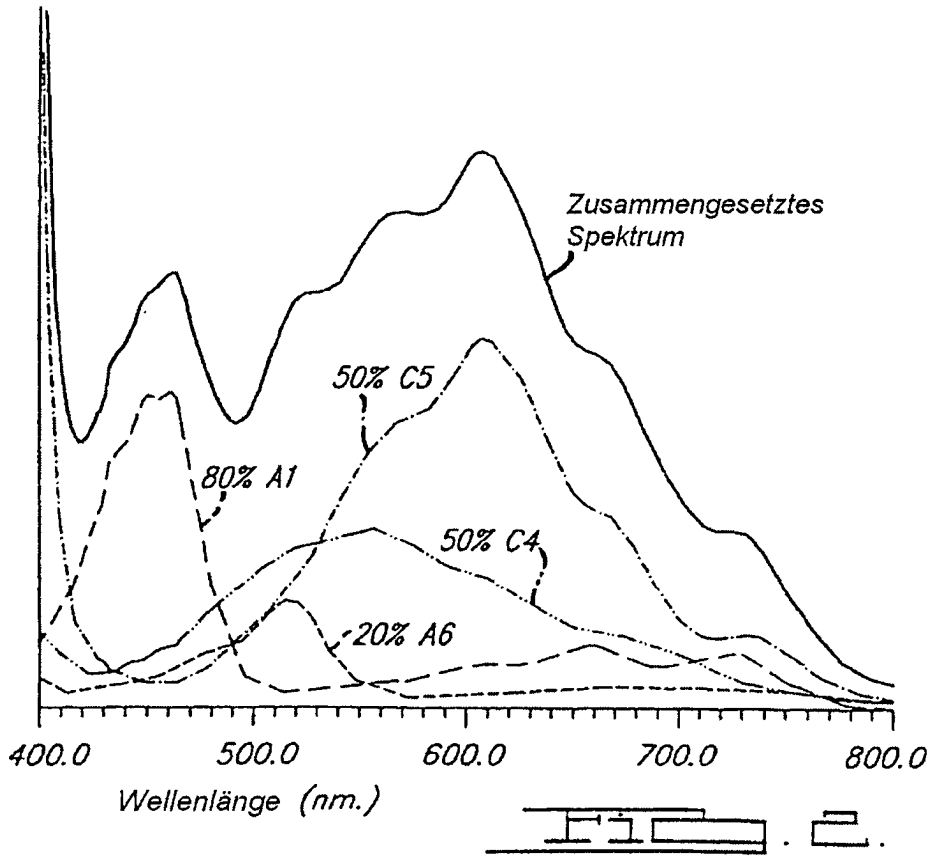


Fig. 2.

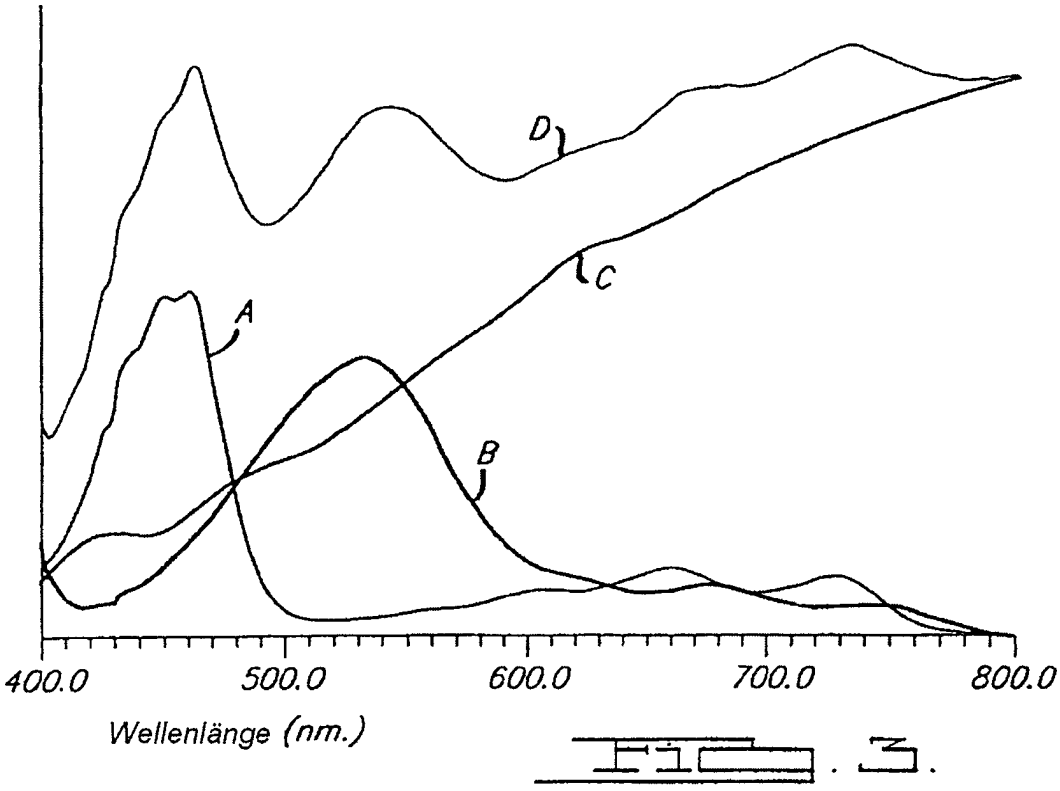

D
C
A
B
400.0
500.0
600.0
700.0
800.0
Wellenlänge (nm.)

FIG. 3.

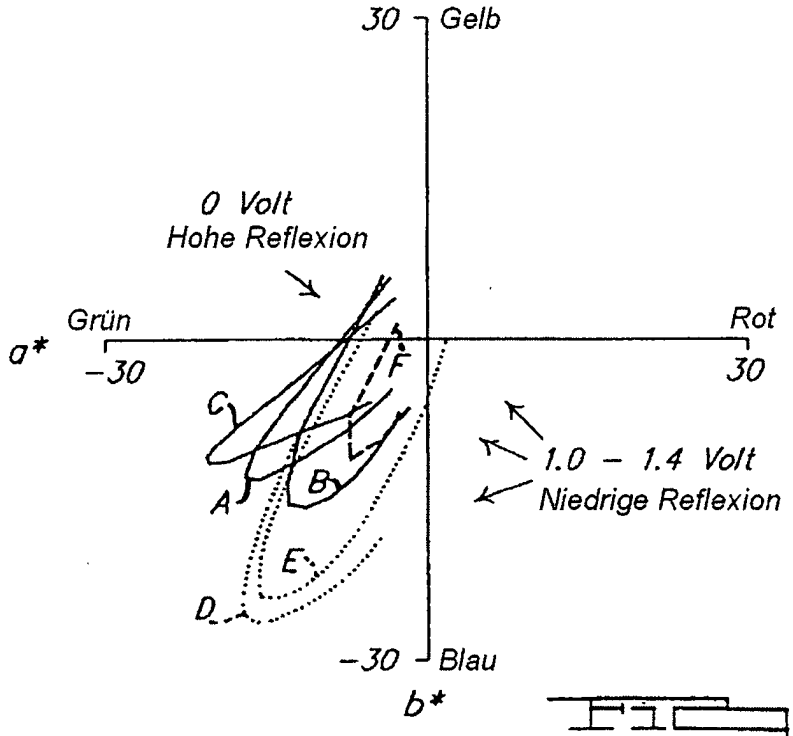

30 Gelb
0 Volt
Hohe Reflexion
Grün
Rot
a*
-30
30
F
C
A
B
E
D
1.0 - 1.4 Volt
Niedrige Reflexion
-30 Blau
b*

FIG. 4.

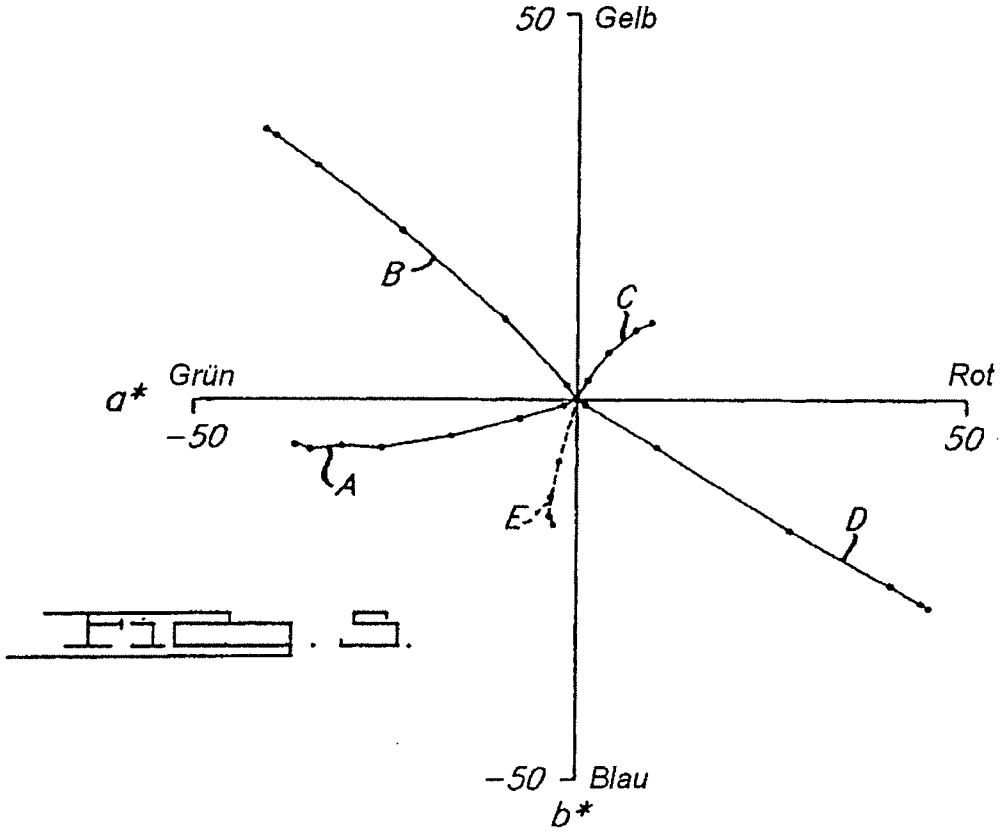

50
Gelb
B
C
a*
Grün
Rot
−50
50
A
E
D
−50
Blau
b*

Fig. 5.

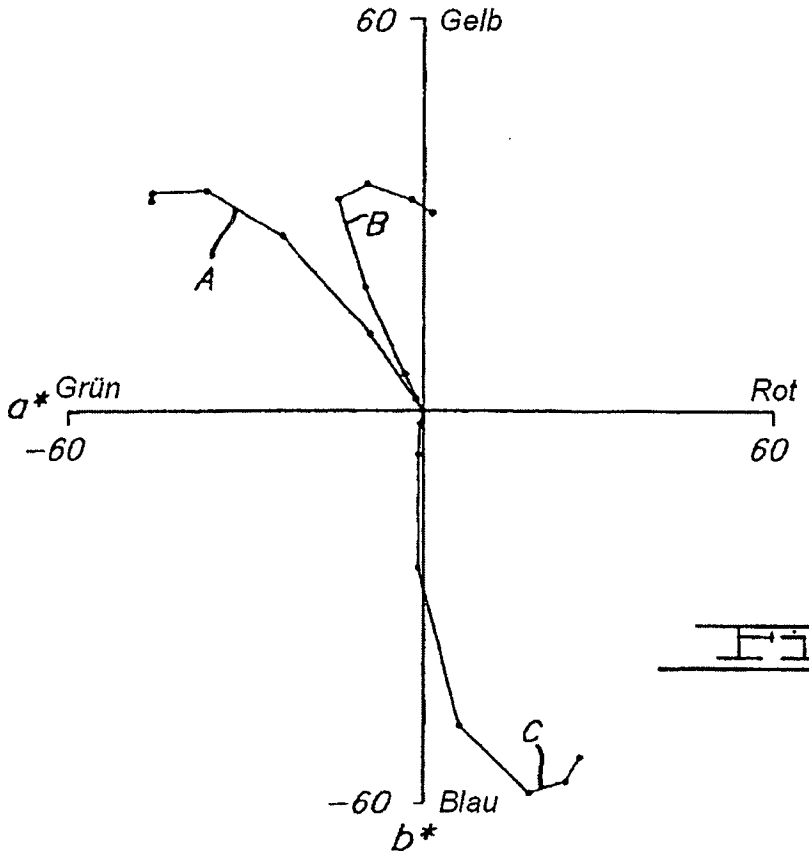

60
Gelb
B
A
a*
Grün
Rot
−60
60
C
−60
Blau
b*

Fig. 6.

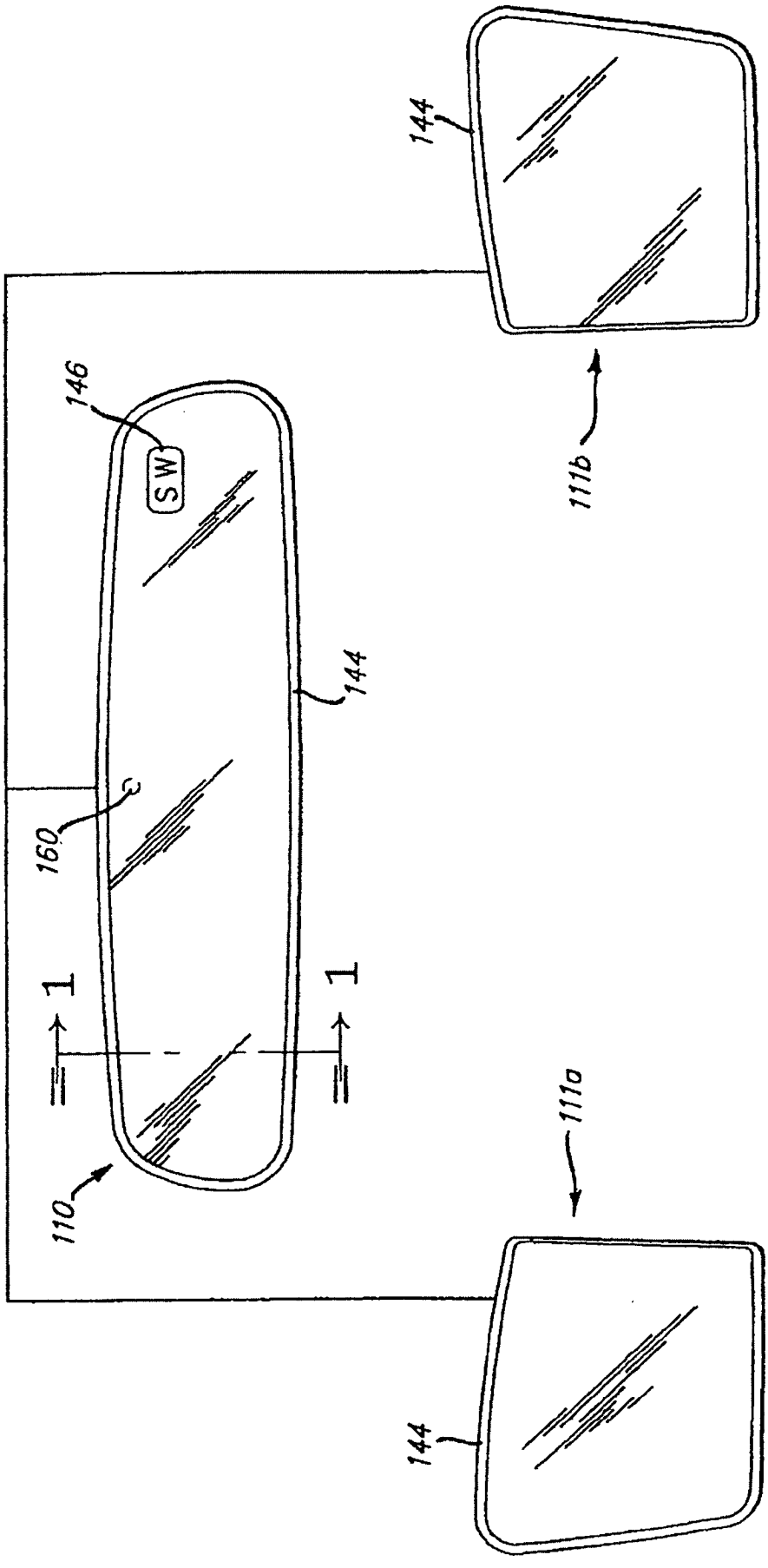


Fig. 7