(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4384730号
(P4384730)
(45)発行日　平成21年12月16日(2009.12.16)　(24)登録日　平成21年10月2日(2009.10.2)

(51)Int.Cl.　　F I
G02F 1/15 (2006.01)　　G02F 1/15
C09K 9/02 (2006.01)　　C09K 9/02　A

請求項の数 62　(全 61 頁)

(21)出願番号　特願平10-541811
(86)(22)出願日　平成10年3月26日(1998.3.26)
(65)公表番号　特表2001-519922(P2001-519922A)
(43)公表日　平成13年10月23日(2001.10.23)
(86)国際出願番号　PCT/US1998/005997
(87)国際公開番号　WO1998/044384
(87)国際公開日　平成10年10月8日(1998.10.8)
審査請求日　平成15年4月7日(2003.4.7)
(31)優先権主張番号　08/832,596
(32)優先日　平成9年4月2日(1997.4.2)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ジェンテクス・コーポレーション
アメリカ合衆国ミシガン州４９４６４，ズィーランド，ノース・センテニアル・ストリート　６００
(74)代理人
弁理士　社本　一夫
(74)代理人
弁理士　今井　庄亮
(74)代理人
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人
弁理士　栗田　忠彦
(74)代理人
弁理士　小林　泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】予め選択された色を生ずることのできる改良されたエレクトロクロミック媒体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エレクトロクロミックデバイスであって、
所定の間隔に設けられ、それぞれがフロント面とリア面とを有するフロント部材およびリア部材；
前記フロント部材のリア面および前記リア部材のフロント面上に設けられた透明導電性物質の層、ならびに前記所定の間隔に設けられフロント部材およびリア部材の両方を結合して、互いに所定の間隔だけ離れた関係におき、両部材の間に区画室を画定する外周シール構成要素を含み、
当該区画室はエレクトロクロミック媒体を含有し、このエレクトロクロミック媒体は少なくとも三種の電気活性物質を含み、そのうちの少なくとも二種はエレクトロクロミック性であり、少なくとも二種の電気活性物質はアノードであり、アノードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が６０ｍＶ内である、前記エレクトロクロミックデバイス。
【請求項２】
前記少なくとも二種のエレクトロクロミック性物質は、少なくとも一種の電気化学的還元性物質および少なくとも一種の電気化学的酸化性物質を含有する請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項３】
前記少なくとも二種のエレクトロクロミック性物質が双方とも電気化学的還元性物質また

は双方とも電気化学的酸化性物質である請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項４】
前記エレクトロクロミック物質の一つが表面拘束および電着からなる群から選択される請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項５】
前記電気活性物質のすべてが溶液相である請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項６】
アノードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ以内であり、カソードである請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項７】
前記少なくとも三種の電気活性種が、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩からなる群から選択される少なくとも一種のカソード物質を含み、前記少なくとも三種の電気活性種が、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン；２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；７，１２－ジメチル－７，１２－ジヒドロベンゾ（Ａ）フェナジン；２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ビス（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－ビニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン；９，１４－ジメチル－９，１４ジヒドロベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン；１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３，５，１０－テトラメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；および２，３，５，１２－テトラメチル－５，１２ジヒドロベンゾ（Ｂ）フェナジンからなる群から選択される少なくとも一種のアノード物質を含む、請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項８】
前記少なくとも三種の電気活性種が約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジ

ヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１７ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）、および約１７ミリモルの１，１’エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含有する請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項９】

前記少なくとも三種の電気活性種が約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１９ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）、および約１５ミリモルの１，１’エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含有する請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１０】

前記エレクトロクロミック媒体は前記エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたって概ね予め選択した色を維持し、当該予め選択した色が、赤色、黄色、緑色、青色、紫色および灰色からなる群から選択されるものである、請求の範囲第１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１１】

前記予め選択した色が灰色である請求の範囲第１０項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１２】

前記電気活性物質の少なくとも一種が５，１０－ジアルキル－５，１０ジヒドロフェナジンを含有し、ここで、２，３，７および８位置のうちの少なくとも一つがフェニル；置換フェニル；ビニル；およびフェノキシからなる群から選択されるものである請求の範囲第１１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１３】

前記電気活性物質の少なくとも一種が、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩からなる群から選択されるカソードエレクトロクロミック物質を含有する請求の範囲第１１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１４】

前記デバイスが、当該エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたってＣ＊が０～２２の間であるような色座標（Ａ／２度）をもたらす透過率スペクトルを維持する、請求の範囲第１１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１５】

前記デバイスが、当該エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたってａ＊が０～－１８の間であるような色座標（Ａ／２度）をもたらす透過率スペクトルを維持する、請求の範囲第１４項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１６】

前記エレクトロクロミックデバイスが、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレーデバイス、および自動車サンルーフからなる群からなる構成要素である請求の範囲第１項～第１５項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１７】

エレクトロクロミックデバイスであって、

所定の間隔に設けられ、それぞれがフロント面とリア面とを有するフロント部材およびリア部材；

前記フロント部材のリア面および前記リア部材のフロント面上に設けられた透明導電性物質の層、ならびに前記所定の間隔に設けられたフロント部材およびリア部材の両方を結合して、互いに所定の間隔だけ離れた関係におき、両部材間に区画室を画定する外周シール構成要素を含み、

当該区画室はエレクトロクロミック媒体を含有し、このエレクトロクロミック媒体は少なくとも三種の電気活性物質を含み、そのうちの少なくとも二種はエレクトロクロミック性であり、ここで、少なくとも二種の電気活性物質はカソードであり、カソードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が６０ｍｖ以内である、前記エレクトロクロミックデバイス。

【請求項１８】

カソードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ以内である請求の範囲第１７項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項１９】

エレクトロクロミックデバイスであって、

所定の間隔に設けられ、それぞれがフロント面とリア面とを有するフロント部材およびリア部材；

前記フロント部材のリア面および前記リア部材のフロント面上に設けられた透明導電性物質の層、ならびに前記所定の間隔に設けられフロント部材およびリア部材の両方を結合して、互いに所定の間隔だけ離れた関係におき、両部材の間に区画室を画定する外周シール構成要素を含み、

当該区画室はエレクトロクロミック媒体を含有し、このエレクトロクロミック媒体は少なくとも四種の電気活性物質を含み、そのうちの少なくとも二種はエレクトロクロミック性であり、少なくとも二種の電気活性物質はアノードであり、少なくとも二種の電気活性物質はカソードであり、アノードである前記電気活性物質のすべてのレドックの電位の互いの差が６０ｍＶ内であり、カソードである前記電気活性物質のすべてのレドックの電位の互いの差が６０ｍＶ内である、前記エレクトロクロミックデバイス。

【請求項２０】

アノードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ以内であり、カソードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ以内である請求の範囲第１９項に記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項２１】

前記少なくとも三種の電気活性種が、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６

－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩からなる群から選択される少なくとも一種のカソード物質を含み、前記少なくとも三種の電気活性種が、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン；２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；７，１２－ジメチル－７，１２－ジヒドロベンゾ（Ａ）フェナジン；２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ビス（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－ビニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン；９，１４－ジメチル－９，１４ジヒドロベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン；１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３，５，１０－テトラメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；および２，３，５，１２－テトラメチル－５，１２ジヒドロベンゾ（Ｂ）フェナジンからなる群から選択される少なくとも一種のアノード物質を含む、請求の範囲第１７項および１９項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項２２】

前記少なくとも三種の電気活性種が、約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１７ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および約１７ミリモルの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含む、請求の範囲第１７項および第１９項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項２３】

前記少なくとも三種の電気活性種が、約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１９ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および約１５ミリモルの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含む、請求の範囲第１７項および第１９項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。

【請求項２４】
前記エレクトロクロミック媒体は前記エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたって概ね予め選択した色を維持し、当該予め選択された色が、赤、黄色、緑、青、紫および灰色からなる群の１つである、請求の範囲第１７項および第１９項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項２５】
前記予め選択された色が灰色である、請求の範囲第２４項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項２６】
前記電気活性物質の少なくとも１つが、前記２，３，７および８位の少なくとも１つがフェニル；置換フェニル；ビニル；およびフェノキシからなる群の構成要素を含む５，１０－ジアルキル－５，１０－ジヒドロフェナジンを含む、請求の範囲第２５項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項２７】
前記電気活性物質の少なくとも１つが、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩類からなる群より選ばれるカソードエレクトロクロミック物質を含む、請求の範囲第２６項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項２８】
前記デバイスが、当該エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたってＣ＊が０～２２の間であるような色座標（Ａ／２度）を生じる透過率スペクトルを維持する、請求の範囲第２５項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項２９】
前記デバイスが、当該エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたってａ＊が０～－１８の間であるような色座標（Ａ／２度）を生じる透過率スペクトルを維持する、請求の範囲第２８項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項３０】
前記エレクトロクロミックデバイスが、エレクトロクロミックウインドウ；ディスプレーデバイス；および自動車サンルーフからなる群の１の構成要素である、請求の範囲第１７項および第１９項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項３１】
自動車用エレクトロクロミック可変反射率ミラーであって：
所定の間隔に設けられ、それぞれがフロント面およびリア面を有するフロント部材およびリア部材；
前記フロント部材のリア面に設けられた透明導電性物質の層；

前記リア部材の一方側に設けられた反射体；ただし、前記反射体が前記リア部材のリア面にある場合、前記リア部材のフロント面は透明導電性物質の層を含む；および
前記所定の間隔に設けられたフロント部材およびリア部材の両方を結合して、互いに所定の間隔だけ離れた関係におき、両部材間に区画室を確定する外周シール構成要素；ここでは、前記区画室が、エレクトロクロミック媒体を含み、前記エレクトロクロミック媒体が、少なくとも三種の電気活性物質を含み、そのうちの少なくとも二種はエレクトロクロミック性であり、少なくとも二種の電気活性物質はアノードであり、アノードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が６０ｍＶ内である、前記エレクトロクロミックミラー。

【請求項３２】
前記少なくとも二種のエレクトロクロミック物質が、少なくとも一種の電気化学的還元性物質および少なくとも一種の電気化学的酸化性物質を含有する、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３３】
前記エレクトロクロミック媒体がアノードエレクトロクロミック物質およびカソードエレクトロクロミック物質からなる群より選択される少なくとも一種の追加の電気活性物質をさらに含む、請求の範囲第３２項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３４】
前記エレクトロクロミック物質のうちの一種が、表面拘束；および電着からなる群より選ばれる、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３５】
前記電気活性物質のすべてが溶液相である、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３６】
アノードである前記電気活性物質すべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ内にある、請求の範囲第３５項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３７】
アノードである前記電気活性物質すべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ内にある、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３８】
前記少なくとも三種の電気活性種が、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩類からなる群より選ばれる少なくとも一種のカソード物質を含み、前記少なくとも三種の電気活性種が、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン；２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒド

ロフェナジン；５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；７，１２－ジメチル－７，１２－ジヒドロベンゾ（Ａ）フェナジン；２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ビス（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－ビニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン：５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン；９，１４－ジメチル－９，１４－ジヒドロジベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン；１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３，５，１０－テトラメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；および２，３，５，１２－テトラメチル－５，１２－ジヒドロベンゾ（Ｂ）フェナジンからなる群より選ばれる少なくとも一種のアノード物質を含む、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項３９】

前記少なくとも三種の電気活性種が、約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１７ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および約１７ミリモルの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含む、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４０】

前記少なくとも三種の電気活性種が、約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１９ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および約１５ミリモルの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含む、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４１】

前記少なくとも三種の電気活性物質の濃度を予め選択した色をもたらすように選択し、当該予め選択した色が、赤、黄色、緑、青、紫および灰色からなる群の１つである、請求の範囲第３１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４２】

前記予め選択した色が灰色である、請求の範囲第４１項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４３】

前記電気活性物質の少なくとも１つに５，１０－ジアルキル－５，１０－ジヒドロフェナジンを含み、ここで、２，３，７および８位の少なくとも１つがフェニル；置換フェニル；ビニル；およびフェノキシからなる群の１つを含む、請求の範囲第４２に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４４】

前記電気活性物質の少なくとも１つが、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１

’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩類からなる群より選ばれるカソードエレクトロクロミック物質を含む、請求の範囲第４３項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４５】

前記ミラーが、当該エレクトロクロミックミラーの標準電圧範囲全体にわたってＣ＊が０と２２との間であるような色座標（Ａ／２度）を生じる反射率スペクトルを維持する、請求の範囲第４２項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４６】

前記ミラーが、当該エレクトロクロミックミラーの標準電圧範囲全体にわたってａ＊が０と－１８との間であるような色座標（Ａ／２度）を生じる反射率スペクトルを維持する、請求の範囲第４５項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４７】

自動車用エレクトロクロミック可変反射率ミラーであって：

所定の間隔に設けられ、それぞれがフロント面とリア面を有するフロント部材およびリア部材；

前記フロント部材のリア面に設けられた透明導電性物質の層；

前記リア部材の一方面に設けられた反射体；ただし、前記反射体が、前記リア部材のリア面にある場合、前記リア部材のフロント面は透明導電性物質の層を含む；および

前記所定の間隔に設けられたフロント部材およびリア部材の両方を結合して、互いに所定の間隔だけ離れた関係におき、両部材の間に区画室を確定する外周シール構成要素；ここでは、前記区画室が、エレクトロクロミック媒体を含み、前記エレクトロクロミック媒体が、少なくとも三種の電気活性物質を含み、そのうちの少なくとも二種はエレクトロクロミック性であり、ここで、前記少なくとも二種の電気活性物質がカソードであり、カソードである前記電気活性物質のすべてのレドックス電位の互いの差が６０ｍｖ以内である、自動車用エレクトロクロミック可変反射率ミラー。

【請求項４８】

カソードである前記電気活性物質すべてのレドックス電位の互いの差が４０ｍＶ内にある、請求の範囲第４７項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項４９】

前記少なくとも三種の電気活性種が、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１

－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩類からなる群より選ばれる少なくとも１つのカソード物質を含み、前記少なくとも三種の電気活性種が、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン；２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；７，１２－ジメチル－７，１２－ジヒドロベンゾ（Ａ）フェナジン；２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ビス（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－ビニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン：５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン；９，１４－ジメチル－９，１４－ジヒドロジベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン；１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，３，５，１０－テトラメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；および２，３，５，１２－テトラメチル－５，１２－ジヒドロベンゾ（Ｂ）フェナジンからなる群より選ばれる少なくとも１つのアノード物質を含む、請求の範囲第４７項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項５０】

前記少なくとも三種の電気活性種が、約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１７ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および約１７ミリモルの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含む、請求の範囲第４７項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項５１】

前記少なくとも三種の電気活性種が、約１７ミリモルの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約８．５ミリモルの２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約４．３ミリモルの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、約１９ミリモルの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および約１５ミリモルの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を含む、請求の範囲第４７項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項５２】

前記少なくとも三種の電気活性物質の濃度を予め選択した色をもたらすように選択し、当該予め選択した色が、赤、黄色、緑、青、紫および灰色からなる群の１つである、請求の範囲第４７項に記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項５３】
前記予め選択した色が灰色である、請求の範囲第５２項に記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項５４】
前記電気活性物質の少なくとも１つが５，１０－ジアルキル－５，１０－ジヒドロフェナジンを含み、ここで、前記２，３，７および８位の少なくとも１つがフェニル；置換フェニル；ビニル；およびフェノキシからなる群の１つを含む、請求の範囲第５３項に記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項５５】
前記電気活性物質の少なくとも１つが、１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウム；１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウム；１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２，６－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウム；１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウム；１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウム；および１，１’－ジメチル－２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムの塩類からなる群より選ばれるカソードエレクトロクロミック物質を含む、請求の範囲第５３項に記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項５６】
前記ミラーが、当該エレクトロクロミックミラーの標準電圧範囲全体にわたってＣ＊が０と２２との間であるような色座標（Ａ／２度）を生じる反射率スペクトルを維持する、請求の範囲第５３項に記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項５７】
前記ミラーが、当該エレクトロクロミックミラーの標準電圧範囲全体にわたってａ＊が０と－１８との間であるような色座標（Ａ／２度）を生じる反射率スペクトルを維持する、請求の範囲第５６項に記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項５８】
前記エレクトロクロミック媒体が灰色である、請求の範囲第１項および第１７項のいずれかに記載のエレクトロクロミックデバイス。
【請求項５９】
前記エレクトロクロミック媒体が灰色である、請求の範囲第３１項および第４７項のいずれかに記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項６０】
前記反射体が白である、請求の範囲第５９項に記載のエレクトロクロミックミラー。
【請求項６１】
エレクトロクロミックデバイスであって、
所定の間隔に設けられ、それぞれがフロント面とリア面を有するフロント部材およびリア部材；
前記フロント部材のリア面および前記リア部材のフロント面上に設けられた透明導電性物質の層、ならびに前記所定の間隔に設けられたフロント部材およびリア部材の両方を結合

して、互いに所定の間隔だけ離れた関係におき、両部材の間に区画室を画定する外周シール構成要素を含み、
当該区画室はエレクトロクロミック媒体を含有し、このエレクトロクロミック媒体は少なくとも三種の電気活性物質を含み、そのうちの少なくとも二種はエレクトロクロミック性であり、前記電気活性物質を、前記デバイスが、当該エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたってC^*が０～２２の間であるような色座標（D_{65}／２度）を生じる透過率スペクトルを維持するように選択する、前記エレクトロクロミックデバイス。
【請求項６２】
前記デバイスが、当該エレクトロクロミックデバイスの標準電圧範囲全体にわたってa^*が０～－１８の間であるような色座標（D_{65}／２度）を生じる透過率スペクトルを維持する、請求の範囲第６１項に記載のエレクトロクロミックデバイス。
【発明の詳細な説明】
発明の背景
本発明は、予め選択された色を生ずることのできる改良されたエレクトロクロミック媒体に関し、さらに詳しくは、その濃度が予め選択された感知される色を生ずるために選択しうる少なくとも３種の電気的に活性な物質を含むエレクトクロミック媒体を有し、エレクトロクロミックデバイスに使用される時、エレクトロクロミック媒体が、概して、その通常の範囲の電圧全体にわたって予め選択された感知される色を維持する改良されたエレクトクロミックデバイスに関する。
エレクトロクロミックデバイスは、この７０年間商業的用途用に提案されてきた［F.H.Smithに対する英国特許明細書No.328,017（1929）］。しかし、最初に商業的に成功を納めたエレクトロクロミックデバイスは、自動車用の調光可能なバックミラーであり、１９８７年までは導入されなかった。後方から接近する自動車のヘッドライトから発する光からまぶしさ（glare）保護目的用に全反射率モード（昼）から部分反射率モード（夜）へと自動的に変化する自動車用の種々の自動バックミラーが工夫されてきた。１９９０年２月２０日に発行されたH.J.Bykerに対する“Single-Compartment,Self-Erasing Solution Phase Electorochromic Device,Solutions for Use Therein,and Uses Thereof”と題する米国特許No.4,902,108；１９９２年５月１９日に発行されたJ.H.Bechtel et alに対する“Automatic Rearview Mirror System for Automotive Vehicles”と題するカナダ国特許No.1,300,945；１９９２年７月７日に発行されたH.J.Bykerに対する“Variable Reflectance Motor Viehcle Mirror”と題する米国特許No.5,128,799；１９９３年４月１３日に発行されたH.J.Byker et al.に対する“Electro-Optic Device”と題する米国特許No.5,202,787；１９９３年４月２０日に発行されたJ.H.Bechtelに対する“Control System For Automotive Rearview Mirrors”と題する米国特許No.5,204,778；１９９４年１月１１日に発行されたD.A.Theiste et al.に対する“Tinted Solution-Phase Electrochromic Nirrors”と題する米国特許No.5,278,693；１９９４年１月１８日に発行されたH.J.Bykerに対する“UV-Stabilized Composition and Methods”と題する米国特許No.5,280,380；１９９４年１月２５日に発行されたH.J.Bykerに対する“Variable Reflectance Mirror”と題する米国特許No.5,282,077；１９９４年３月１５日に発行されたH.J.Bykerに対する“Bipyridinium Salts Solutions”と題する米国特許No.5,294,376；１９９４年８月９日に発行されたH.J.Bykerに対する“Electorochromic Devices with Bipyridinium Salt Solutions”と題する米国特許No.5,336,448；１９９５年１月１８日に発行されたE.T.Bauer et al.に対する“Automitive Rearview Mirror Incorporating Light Pipe”と題する米国特許No.5,434,407；１９９５年９月５日に発行されたW.L.Tonarに対する“Outside Automatic Rearview Mirror for Automotive Vehicles”と題する米国特許No.5,448,397；および、１９９５年９月１９日に発行されたJ.H.Bechtel et al.に対する“Electoronic Control System”と題する米国特許No.5,451,822に開示されており、それら各特許は、本発明の譲受人に譲渡され、それらの各々の開示は、ここで参考とすることによって本明細書に組み込むが、自動車用の現代の自動バックミラーの典型例である。このようなエレクトロクロミックミラーは、完全に一体化した内側／外側のバックミラーシステムにおいて、ある

いは、内側または外側のバックミラーシステムとして使用することができる。概して、上記引用した米国特許に開示されたタイプの自動車用バックミラーにおいては、内側および外側のバックミラーとも、サンドイッチおよびシールされた２つのガラス素子の間で比較的薄いエレクトロクロミック媒体によって構成されている。大部分のバックミラーにおいて、可変性透過率を有する媒体として機能するエレクトロクロミック媒体が電気的にエネルギーを与えられると、それは、暗くなり、光を吸収し始め、エレクトロクロミック媒体がより多量の光を吸収するほど、ミラーは、暗くなる。電圧が０まで減少した時、ミラーは、その透明な状態へと戻る。エレクトロクロミック媒体は、ミラーが第３または第４の表面レフレクターを有するか否かに応じて、透明な導電体で被覆された透明なフロントガラス；周辺エッジシール；および、エレクトロクロミック媒体と接触する反射層または透明な導電層によって画定されるシールされたチャンバ内に収容される。フロントガラス素子およびリアガラス素子上の導電層は、前述した米国特許に詳細に記載されているように、まぶしさが検知される時に反射率モードを低下させ、ミラーを夜間用に切り替え、その後、まぶしさが治まった時にミラーを昼間用の高い反射率モードに戻すために、エレクトロクロミック媒体に電気的にエネルギーを与えるよう有効な電子回路に接続される。このような構造体の説明を解りやすくするために、フロントガラス素子の前面を第１の表面と称し、フロンントガラス素子の内側表面を第２の表面と称す。リアガラス素子の内側表面を第３の表面と称し、リアガラス素子の裏面を第４の表面と称す。

エレクトロクロミック媒体は、典型的には、溶液相エレクトロクロミック物質、電着タイプのエレクトロクロミック物質、表面拘束エレクトロクロミック物質またはこれらの組み合わせを含む。エレクトロクロミック媒体は、種々の電圧を印加し、電気化学的な酸化および還元が生ずる時に、透明または高可視光透過レベルから軽く着色した状態へ、中程度の着色した状態へ、および、暗くて低い可視光透過着色状態へと変化する。エレクトロクロミックデバイスの望ましさを決定する重要な因子は、その透明な状態および暗い状態ならびにそれらの間のいずれかの状態にある時に、その感知される色である。エレクトロクロミックミラーの感知される色は、フロントガラス素子、２つの透明な導電性塗膜、レフレクター、および、最も重要には、エレクトロクロミック媒体からの影響を含む。

一般的に言えば、反射した画像の感知される色が反射する前の対象の色に緊密に類似しているので、自動車の内側ミラーおよび大部分の外側ミラーにおいて灰色に着色したエレクトロクロミック媒体についての要望が存在する。また、反射される画像の感知される色がこれら遷移の間に変化しないように、エレクトロクロミックデバイスがその暗くなる遷移および透明となる遷移の間にこの灰色を維持することが望ましい。しかし、薄い色合いをつけるかまたは着色したミラーについては、議論がなされている。例えば、共通して譲渡されたD.A.Theiste et al.に対する米国特許No.5,278,693は、電気化学的に不活性でかつ安定な化合物を溶液相エレクトロクロミックデバイスに添加し、青色の色調を付与することを開示している。この電気化学的に不活性な化合物は、本質的には、通常、低レベルで存在する染料であり、わずかの電圧が印加されるかまたは全く印加されない時に、最も高い反射率または透過率状態でのみそのデバイスに感知される色調を生ずる。

例えば、建造物のウインドー（窓）、サンルーフ、ディスプレーおよび特別なウインドーのようなその他の用途において、灰色以外の種々の色（例えば、青色、緑色、紫色、黄色）が多くの理由によって望ましいことがありうる。例えば、ある種のエレクトロクロミックウインドーが室内の装飾と合致するように薄い色調をつけ、特定の光の色を発するディスプレー用に高いコントラストまたは灰色のスケールダイミングフィルター（dimming filters）を生じ、建造物に特定の色または外観を与えるために望ましいかも知れない。

当分野における課題は、エレクトロクロミックデバイスがその透明な状態および暗い状態ならびにそれらの間の状態にある時に、エレクトロクロミックデバイスが、概して、その所望される色を維持することを確保すると同時に、エレクトロクロミックデバイスの色を予め選択することができないことである。このようなデバイスを自動車用のエレクトロクロミックバックミラーおよび多くのウインドー用途に使用する時、所望される色は、灰色として感知されるものである。その他の用途については、灰色以外で感知される色（例え

ば、赤色、黄色、緑色、青色、紫色）が望ましいかも知れない。
したがって、エレクトロクロミック媒体が、エレクトロクロミックデバイスに使用される時に、概して、その通常の電圧範囲全体にわたり予め選択された感知しうる色を維持しつつ、それらの濃度が予め選択された感知される色を生ずるように選択することのできる少なくとも３種の電気的に活性な物質を有する改良されたエレクトロクロミック媒体を提供することが望ましい。

発明の目的

それゆえに、本発明の第１の目的は、その相対的な濃度が予め選択された感知される色を生ずるように選択することができる少なくとも３種の電気的に活性な物質を有し、エレクトロクロミック媒体が、エレクトロクロミックデバイスで使用される時に、概して、その通常の電圧範囲全体にわたって予め選択された感知される色を維持する改良されたエレクトロクロミック媒体を提供することである。
本発明のもう１つの目的は、その濃度が感知される灰色を生ずるように選択することができる少なくとも３種の電気的に活性な物質を有し、エレクトロクロミック媒体が、概して、エレクトロクロミックデバイスで使用されるその通常の電圧範囲全体にわたって灰色を維持する改良されたエレクトロクロミック媒体を提供することである。
本発明のなおもう１つの目的は、新規な電気的に活性な物質を提供することである。

発明の概要

上記およびその他の目的は、図面を含め、明細書全体を通してより明らかとなるであろうが、本発明に従い、電気化学的に活性化されたエレクトロクロミック媒体の色がその少なくとも３種の電気的に活性な物質の濃度を個々に選択することによって予め選択されるように、ともに加算される吸収スペクトルを有する少なくとも３種の電気的に活性な物質を含むエレクトロクロミック媒体を有するエレクトロクロミックデバイスを提供することにより達成される。エレクトロクロミック媒体は、概して、エレクトロクロミックデバイスに使用される時、その通常の電圧範囲全体にわたって予め選択された感知される色を維持する。少なくとも３種の電気的に活性な物質は、少なくとも１種の電気化学的に還元しうる物質（カソード物質）；少なくとも１種の電気化学的に酸化しうる物質（アノード物質）；および、少なくとも１種のアノード物質であるかまたはカソード物質であってもよいさらなる電気的に活性な物質を含む。かくして、媒体中には、常時、少なくとも３種の電気的に活性な物質が存在し、少なくとも２つは、アノード物質またはカソード物質である。予め選択される色は、多種多様な色から選択され、例えば、灰色、赤色、橙色、黄色、緑色、青色および紫色であってもよい。自動車および多数のウインドー用途のためのエレクトロクロミックミラーについては、現在的に好ましい色は、灰色である。

【図面の簡単な説明】

本発明に係る主題を特に指摘し、明細書の結論部分で明瞭に特許請求する。本発明は、そのさらなる目的および利点とともに、添付の図面に係る以下の説明を参照することによって最もよく理解されるであろう。図面において、同一の参照符号は、同一の構成部品を表す。図面において：
図１は、エレクトロクロミックデバイスの拡大断面図であり；
図２は、以下の個々のエレクトロクロミック物質：５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン（Ａ１）；２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン（Ａ６）；１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウムジパークロレート（Ｃ４）；１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）（Ｃ５）の電気化学的に活性化された状態についての縮小した吸収スペクトル［ここで、各吸収スペクトルは、活性化されたデバイス内に存在する活性化された状態の相対的な濃度に対して縮小されている。］；および、本来的に、８０％のＡ１および合計アノード物質の２０％でのＡ６、プラス、合計カソード物質の５０％でのＣ４および５０％でのＣ５を含むエレクトロクロミック媒体の活性化された状態についての複合スペクトルを示し；

図３は、以下の個々のエレクトロクロミック物質：５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン（Ａ）；２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン（Ｂ）；および、タングステントリオキシド（Ｃ）の電気化学的に活性化された状態についての縮小した吸収スペクトル［ここで、各吸収スペクトルは、活性化されたデバイス内に存在する活性化された状態の相対濃度に縮小されている。］；および、これら３種のエレクトロクロミック物質の縮小したスペクトルの合計である複合スペクトル（Ｄ）を示し；
図４は、ミラーとしてそれらの透明なまたは高い反射率の状態からそれらの暗いかまたは低い反射率の状態へと遷移する種々のエレクトロクロミック媒体を組み込む種々のエレクトロクロミックミラーのカラーコーディネートを表す数個の曲線を示し；
図５は、ウインドーとしてそれらの透明なまたは高い透過率の状態からそれらの暗いかまたは低い透過率状態へと遷移する種々のエレクトロクロミックウインドーに組み込まれた種々のエレクトロクロミック媒体のカラーコーディネートを表す数個の曲線を示し；
図６は、ウインドーとしてそれらの透明なまたは高い透過率状態からそれらの暗いかまたは低い透過率の状態へと遷移する種々のエレクトロクロミック媒体を組み込むエレクトロクロミックウインドーのステージング（staging）現象を示す数個のカラーコーディネート曲線を示し；
図７は、内側および外側ミラーを本発明のミラーアセンブリに組み込んだ自動車用の内側／外側エレクトロクロミックバックミラー媒体を概略的に示す正面図である。

詳細な記述

図１は、ミラー、ウインドー、ディスプレーデバイス等であってもよいエレクトロクロミックデバイス１１０の断面図を示す。デバイス１１０は、前面１１２ａおよび背面１１２ｂを有するフロント透明素子１１２および前面１１４ａおよび背面１１４ｂを有するリア素子１１４を有する。若干のミラー層は、非常に薄いので、図面を解りやすくするために、縮尺をゆがめてある。また、このような構造体の説明を解りやすくするために、以降、以下の名称を使用する。フロントガラス素子の前面１１２ａを第１の表面と称し、フロントガラス素子の背面１１２ｂを第２の表面と称す。リアガラス素子の前面１１４ａを第３の表面と称し、リアガラス素子の背面１１４ｂを第４の表面と称す。
フロント透明素子１１２は、透明であり、自動車環境内で一般に見られる、例えば、温度および圧力を変化させる条件内で操作することのできる十分な強度を有するいずれの物質であってもよい。フロント素子１１２は、ボロシリケートガラス、ソーダライムガラス、フロートガラスのいずれのタイプを含むか、または、電磁スペクトルの可視領域で透明ないずれのその他の物質、例えば、ポリマーまたはプラスチックを含んでもよい。フロント素子１１２は、好ましくは、０．５㎜～約１２．７㎜の範囲の厚さを有するガラスシートである。リア素子１１４は、エレクトロクロミックデバイスがミラーである場合に、リア素子１１４が透明である必要がない以外は、上記概説した操作条件に合致する必要があり、したがって、ポリマー類、金属類、ガラス、セラミックスを含むのがよく、好ましくは、０．５㎜～約１２．７㎜の範囲の厚さを有するガラスシートである。
電極として作用するように、透明な電気的に導電性の物質１１６の層を第２の表面１１２ｂに析出させる。透明な導電性物質１１６は、可視光に対して実質的に透明であり；フロント素子１１２に十分に接着し、それに、エポキシシール１１８が結合される時に、この接着を維持し；エレクトロクロミックデバイス内でいずれの物質にも耐蝕性であり；最小の拡散または正反射および良好な電気導電性を有するものであれば、いずれの物質でもよい。透明な導電性物質１１６は、J.Stollenwerk,B.Ocker,K.H.Kreischmer of LEYBOLD AG,Alzenau,Germanyによる“Transparent Conductive Multilayer-Systems for FPD Applications”に開示されているようなフッ素ドープされた錫酸化物（ＦＴＯ）、錫ドープされたインジウム酸化物（ＩＴＯ）、ＩＴＯ／金属／ＩＴＯ（ＩＭＩ）であってもよく、上記引用した米国特許No.5,202,787に記載されている物質、例えば、Libbey Owens-Ford Co.（LOF）of Toledo,OHより入手可能なTEC 20またはTEC 15であってもよい。“ANIMPROVED ELECTRO-OPTIC DEVICE INCLUDING A LOW SHEET RESISTANCE HIGH TRANSMISSION TRANSPAR

ENT ELECTRODE”と題する同時出願米国特許出願には、接着剤と強力な結合を形成し、酸素感応性ではなく、曲げて凸面または非球面の電気光学ミラー素子を形成し、大気中で、有害な副作用を生ずることなく、焼戻される、シート抵抗性が低く、透過率が高く、スクラッチ抵抗性の透明な電極が記載されている。この共通して譲渡された出願の開示は、ここで参考とすることにより本明細書に組み込む。同様な要件は、第３の表面１１４ａ上に析出される層１２０についても要求され、それは、エレクトロクロミックウインドーおよび第４の表面レフレクターを有するミラー内で使用される透明な導電性物質であるか、または、第３の表面レフレクターを有するエレクトロクロミックミラーで使用される組み合わせられたレフレクター／電極（以下で考察する）である。

透明な導電性物質（１１６および／または１２０）の層のコンダクタンスは、それらの厚さおよび組成に依存するであろう。一般的な原則として、ＬＯＦよりのＴＥＣ塗膜は、単なるＦＴＯおよびＩＴＯ塗膜よりも色彩的により中立である。色の中立性におけるこの差は、ミラーが十分に暗くされた時に、ドライバーに見ることのできるほとんど全ての反射が第１の表面および第２の表面から来るので、反射される画像の全体の色に影響を与える。かくして、ミラーの第２の表面上に色彩的に中立でない透明な導電性物質が存在する場合、それは、ドライバーによって見える反射された画像の色に影響を与えることができる。自動車のミラーシステムによっては、より大きな外側のミラーではなく、内側ミラー上に透明な導電体としてＴＥＣ塗膜を使用することが有利である。より大きな外側ミラー用に薄いガラスを使用する時には、ＴＥＣは、これら塗膜がフロートライン上に塗布され、薄いガラスをフロートライン上に形成することが非常に困難であり、薄いガラスをフロートライン上に形成しつつ、塗膜を塗布することはなおさらに困難であるので、使用することができない。したがって、フロートライン上に塗装された薄いガラスは、現在的に、市販入手不能である。単純なＩＴＯ塗膜が外側ミラーに使用される場合、反射される画像は、ミラーが十分に暗くなった状態で色彩的に中立であり、これら外側ミラーとＴＥＣガラス塗膜で製造された内側ミラーとの間の反射される画像の色彩の差に気付くであろう。“A ELECTOROCHROMIC MIRROR WITH TWO THIN GLASS ELEMENTS AND A GELLED ELECTOROCHROMIC MEDIUM”と題する米国特許出願は、ミラーまたはウインドーの第２の表面上に使用することのできる好ましい色彩的に中立な透明の導電性塗膜を開示しており、上記した問題を解決している。この共通に譲渡された同時継続米国特許出願の全開示は、ここで参考とすることによって本明細書に組み込む。この色彩的に中立な透明の導電性塗膜は、本発明の灰色のエレクトロクロミック媒体との特に有益な組み合わせを提供する。明るい無彩色に近いレフレクター；灰色のエレクトロクロミック媒体および色彩的に中立な透明導電性塗膜の組み合わせは、まず第１に、中間の反射率を含め、その反射率範囲の全てにわたって中立な灰色として感知されるバックミラーを提供する。

エレクトロクロミックミラーについて、レフレクターは、第４の表面上に置くことができ、その場合、透明な導電性電極の層が第３の面１１４ａ上に置かれるか、または、レフレクターは、１９９７年４月２日に出願された、“ELECTROCHROMIC REARVIEW MIRROR INCORPORATING A THIRD SURFACE METAL REFLECTOR”と題する米国特許出願の開示に従い、第３の表面１４ａ上に置くことができる。この共通して譲渡された同時継続米国特許出願は、ここで参考とすることによって本明細書に組み込む。この場合、第３表面のレフレクターは、電極として二重となり、第３の表面上の透明な導電層は、不必要となる。ヒータ（図示せず）は、第４の表面１１４ｂ上に直接置くことができる。

第３の表面１１４ａ（透明な導電体またはレフレクター／電極）の塗膜１２０は、外周近傍の第２の表面１１２ｂ上の塗膜に、シール部材１１８によってシール可能に結合され、それによって、チャンバ１２２を画定する。エレクトロクロミックミラーについては、シール部材１１８は、好ましくは、透明な素子１１２および１１４を並列にかつ空間を開けて保持するためにガラスビーズ（図示せず）を含有する。シール部材１１８は、エレクトロクロミック媒体１２４がチャンバ１２２より漏れないように外周をシールするために、第２の表面１１２ｂ上の塗膜を第３の表面１１４ａ上の塗膜に接着結合することのできるいずれの物質であってもよい。所望により、透明な導電性塗膜１１６の層および第３の表

面上の層１２０（透明な導電性物質またはレフレクター／電極）は、シール部材１１８が配置される一部（全部ではなく、さもないと、駆動電位を２つの塗膜に印加することができない。）にわたって除去することができる。
エレクトロクロミックデバイスに使用される外周シール部材１１８についての性能上の要件は、当分野周知である液晶デバイス（ＬＣＤ）に使用される外周シールについての要件と同様である。シールは、ガラス、金属および金属酸化物に対して良好な接着性を有する必要があり、酸素、水蒸気およびその他の有害蒸気およびガス類について低い透過性を有する必要があり、エレクトロクロミック物質または液晶物質と相互作用してはならず、毒性化してもならず、それは、含有および保護することを意味する。外周シールは、ＬＣＤ工業で一般に使用される手段、例えば、スクリーン印刷または計量分配によって施すことができる。完全にヘルメット状となったシール、例えば、ガラスフリットまたははんだづけにしたガラスで製造されたシールを使用することができるが、このタイプのシールの加工に伴う高温（通常、４５０℃近く）は、多数の問題、例えば、ガラス基板のソリ、透明な導電性電極の性質の変化およびレフレクターの酸化または分解を生じうる。これらの加工温度が低いので、熱可塑性、熱硬化性またはＵＶ硬化性有機シール樹脂が好ましい。ＬＣＤについてのこのような有機樹脂シールシステムは、米国特許No.4,297,401、4,418,102、4,695,490、5,596,023および5,596,024に記載されている。それらのガラスに対する優れた接着性、低酸素透過率および良好な溶剤抵抗性ゆえに、エポキシ基体有機シール樹脂が好ましい。これらエポキシ樹脂シールは、例えば、米国特許No.4,297,401に記載されているように、ＵＶ硬化性であってもよく、または、例えば、液体エポキシ樹脂の液体ポリアミド樹脂またはジシアンジアミドとの混合物によるように熱硬化性であってもよく、あるいは、それらは、単独重合させることもできる。エポキシ樹脂は、流動性および収縮性を低下させるために、充填材または増粘剤、例えば、ヒュームドシリカ、シリカ、雲母、粘土、炭酸カルシウム、アルミナ等、および／または、色を付けるための顔料を含有してもよい。疎水性またはシラン表面処理で前処理した充填材が好ましい。硬化される樹脂の架橋密度は、一官能性、二官能性および多官能性エポキシ樹脂および硬化剤の混合物に使用によって調節することができる。例えば、シラン類またはチタネート類のような添加剤は、シールの加水分解安定性を改良するために使用することができ、例えば、ガラスビーズまたはロッドのようなスペーサは、最終シール厚さおよび基板の間隔を調節するために使用することができる。外周シール部材１１８に使用される適したエポキシ樹脂としては、Shell Chemical Co.Houston,Texasから入手可能な、“EPON RESIN”813、825、826、828、830、834、862、1001F、1002F、2012、DPS-155、164、1031、1074、58005、58006、58034、58901、871、872およびDPL-862；Ciba-Geigy,Hawthorne,NYから入手可能な、“ARALITE”GY6010、GY6020、CY9579、GT7071、XU248、EPN1139、EPN1138、PY307、ECN1235、ECN1273、ECN1280、MT0163、MY720、MY0500、MY0510およびPT810；Dow Chemical Co.Midland,Michiganから入手可能な、“D.E.R.”331、317、361、383、661、662、667、732、736、“D.E.N.”431、438、439および444が挙げられるが、これらに限定されるものではない。適したエポキシ硬化剤としては、Shell Chemical Co.製のV-15、V-25およびV-40ポリアミド；Ajinomoto Co.Tokyo,Japanから入手可能な、“AJICURE”PN-23、PN-34およびVDH；Shikoku Fine Chemicals,Tokyo,Japanから入手可能な、“CUREZOL”AMZ、2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、2IZおよび2P4MZ；CVC Speciality Chemicals,Maple Shade,NJから入手可能な、“ERISYS”DDAまたはU-405、24EMI、U410およびU-415で促進されたDDA；Air Products,Allentown,PAから入手可能な“AMICURE”PACM、352、CG、CG-325およびCG-1200が挙げられる。適した充填材としては、ヒュームドシリカ、例えば、Cabot Corporation,Tuscola,ILから入手可能な、“CAB-O-SIL”L-90、LM-130、LM-5、PTG、M-5、MS-7、MS55、TS-720、HS-5、EH-6；Degussa,Akron,OHから入手可能な、“AEROSIL”R972、R974、R805、R812、R812S、R202、US204およびUS206が挙げられる。適した粘土充填材としては、Engelhard Corporation,Edison,NJから入手可能な、BUCA、CATALPO、ASP NC、SATINTONE 5、SATINTONE SP-33、TRANSLINK 37、TRANSLINK 77、TRANSLINK 445、TRANSLINK 555が挙げられる。適したシリカ充填材としては、SCM Chemicals,Baltimore,MDから入手可能な、SILCRO

N G-130、G-300、G-100-TおよびG-100が挙げられる。シールの加水分解安定性を改良するための適したシランカップリング剤は、Dow Corning Corporation,Midland,MIから入手可能な、Z-6020、Z-6030、Z-6032、Z-6040、Z-6075およびZ-6076である。適した精密なガラスマイクロビーズスペーサは、Duke Scientific,Palo Alto,CAから寸法分類されて入手可能である。色を考察するには、Commission Internationale de I'Eclairage's（CIE）1976CIELAB Chromaticity Diagram（一般にL*a*b*チャートと称せられる）を参照することが有用である。色の技術は、かなり複雑であるが、かなり広範囲の考察がF.W.Billmeyer and M.SaltzmanによりPrinciples of Color Technology,2nd Edition,J.Wiley and Sons Inc.（1981）においてなされ、本開示は、それが色の技術および専門用語に関するので、概して、その考察に従う。L*a*b*チャートについて、L*は、明度を定義し、a*は、赤色／緑色値を表し、b*は、黄色／青色値を表す。各エレクトロクロミック媒体は、３つの数の明示、それらのL*a*b*値に変換することのできる各々特定の電圧における吸収スペクトルを有する。スペクトルの透過率または反射率から、一連のカラーコーデイネート、例えば、L*a*b*値を計算するためには、２つのさらなる事項が必要とされる。１つは、光源または発光体のスペクトルパワー分布である。本開示は、自動車ヘッドランプからの光をシミュレートするためにＣＩＥ標準発光体Ａを使用し、昼光をシミュレートするためにＣＩＥ標準発光体D_{65}を使用する。必要とされる第２の事項は、観測デバイスによるスペクトル応答である。本開示は、２度ＣＩＥ標準観測デバイスを使用する。概してミラー用に使用される発光体／観測デバイスの組み合わせは、Ａ／２度として表され、概してウインドー用に使用される組み合わせは、D_{65}／２度として表される。

本発明に従えば、エレクトロクロミックデバイスは、電気化学的に活性化された時に、エレクトロクロミック媒体の色が少なくとも３種の電気的に活性な物質の濃度を個々に選択することによって予め選択されるように、互いに加算される吸収スペクトルを有する少なくとも３種の電気的に活性な物質を含むエレクトロクロミック媒体を含む。少なくとも３種の電気的に活性な物質としては、少なくとも１種の還元しうる物質（カソード物質）；少なくとも１種の酸化しうる物質（アノード物質）；および、アノード物質であるかまたはカソード物質であってもよい少なくとも１種のさらなる電気的に活性な物質が挙げられる。かくして、媒体中には常時３種の電気的に活性な物質が存在し、少なくとも２つは、アノード物質であるかまたはカソード物質である。概して、３つの全ての電気的に活性な物質は、電気的に活性化された時に、可視スペクトルの少なくとも１つの波長で吸収係数が変化するようにエレクトロクロミックである。しかし、少なくとも１種の概して無色の電気的に活性なカソード物質と組合わされた少なくとも２種のエレクトロクロミックアノード物質を有することが望ましいか、あるいは、少なくとも１種の概して無色の電気的に活性なアノード物質と組合わされた少なくとも２種のエレクトロクロミックカソード物質を有することが望ましい例が存在する。いずれの場合においても、電気的に活性な物質の少なくとも２種は、エレクトロクロミックである必要がある。最後に、溶液中のそれらの非活性化ゼロ電位の平衡状態の少なくとも３種の電気的に活性な化合物がイオン性でない場合、エレクトロクロミック媒体は、さらに、電解質を含むが、１種以上の電気的に活性な化合物がイオン性である時には、さらなる電解質を含むのがよいことを理解する必要がある。

エレクトロクロミック媒体としては、少なくとも以下の３つのカテゴリーから独立に選択することのできる電気的に活性なカソード物質およびアノード物質が挙げられる：

（ｉ）　溶液相－電気化学的に還元または酸化される時に、電解質中の溶液に残るイオン的に導電性の電解質中で溶液に含まれる物質。溶液相で電気的に活性な物質は、“IMPROVED ELECTOROCHROMIC LAYER AND DEVICES COMPRISING SAME”と題する米国特許出願番号08/616,967の教示に従い、自由に放置された（free-standing）ゲルの連続溶液相に含有させることができる。

（ｉｉ）　拘束された表面－電子的に導電性電極に直接結合されるか、または、電気的に還元または酸化される時に、結合または拘束されたままのそれに近接して拘束される。

（ｉｉｉ）　電着－電気的に還元または酸化される時に、電子的に導電性の電極上に層を

形成するイオン性導電電解質において溶液に含まれる物質。
また、エレクトロクロミック媒体は、また、溶剤、光吸収剤、光安定剤、熱安定剤、抗酸化剤、増粘剤または粘度改質剤および自由に放置されたゲル（これは、ポリマーマトリックスを含む）のようなその他の物質を含んでもよい。
電気化学的に活性化された時のエレクトロクロミック物質の吸収スペクトルは、エレクトロクロミック媒体の色がエレクトロクロミック物質の濃度または層の厚さを個々に選択することによって予め選択することができるように互いに加算される。安定なデバイスにおいては、アノード物質の酸化を通して除去される電子ごとには、カソード物質の還元を通して受け取られる１個の電子によって平衡とされる必要がある。かくして、３種以上の電気的に活性な物質を含有するエレクトロクロミック媒体においては、酸化されるアノード種の合計数は、還元されるカソード種の合計数に等しくなる必要がある。この制限は、予め選択された色を本発明に従わせる能力を確保する重要な態様である。この点を示すために、青色を黄色に加えると緑色となることは周知であるが、しかし、酸化の際に無色から暗青色への変化を伴うアノード物質および還元の際に無色から明るい黄色への変化を伴うカソード物質が互いに加わる場合、それらは、アノード物質およびカソード物質の濃度の比に関係なく、常時、その通常の電圧範囲を通して同じ色相を有するエレクトロクロミック媒体を生ずる。これは、酸化されるアノード物質の合計量が還元されるカソード物質の合計量に等しくなる必要があるからである。かくして、還元の際に黄色となるカソード物質の量が２倍または３倍となる場合においてさえ、黄色となるカソード種ごとについて、１つのアノード種が青色となるので、同一となろう。しかし、溶液相システムを制限して流れるカソードの電気的に活性な物質およびアノードの電気的に活性な物質の濃度を整わせると、１つのタイプの合計濃度は、エレクトロクロミック媒体の拡散係数の差により他のタイプの合計濃度と異ならせることができる。より小さな拡散係数を有する物質が幾分より高い濃度で存在することが多い。
予め選択された色を生ずることができ、概して、暗くなる遷移および透明となる遷移の間に予め選択された感知される色を維持する多数の電気的に活性なアノード物質およびカソード物質を含有し、それと同時に、商業的用途用に望ましいエレクトロクロミック媒体を整えるには、その媒体は、光化学的に安定であり、かつ、熱的に安定である必要があり、エレクトロクロミック媒体中に存在する全てのアノード物質が互いに同一のレドックス電位を有する必要があり、エレクトロクロミック媒体中に存在する全てのカソード物質が互いに同一のレドックス電位を有する必要がある。
デバイスの感知される色がエレクトロクロミックデバイスの操作の間全体を通して不変である（すなわち、種々の印加される電圧で着色する遷移および透明となる遷移の間）場合には、通常の操作の間に電気的に活性化される全てのカソード物質のレドックス電位は、互いに同一である必要があり、好ましくは、互いに６０mV以内であり、操作の間に電気的に活性化される全てのアノード物質のレドックス電位は、互いに同一である必要があり、好ましくは、互いに６０mV以内である。さらに好ましくは、全てのカソード物質のレドックス電位は、互いに４０mV以内であり、全てのアノード物質のレドックス電位は、互いに４０mV以内である。
色の一因となるカソード物質のレドックス電位が互いに同一でないか、または、色の一因となるアノード物質のレドックス電位が互いに同一でない場合でさえ、このようなエレクトロクロミック媒体を含有するデバイスは、カソードに到達する全てのカソード物質を還元し、アノードに到達する全てのアノード物質を酸化するのに十分に高い印加される電圧で、カソード物質の全ての色の組み合わせまたはアノード物質の全ての色の組み合わせによりなお単一の色を示す。しかし、より低い印加される電圧で；または、着色遷移の間；もしくは、とりわけ、透明となる遷移の間に；最も容易に還元されるカソード物質、すなわち、最高のレドックス電位を有するもの、および／または、最も容易に酸化されるアノード物質、すなわち、最低のレドックス電位を有するものがエレクトロクロミック媒体の感知される色に影響を与えるであろう。この現象は、一般に、ステージング（staging）と称される。レドックス電位が互いに同一であり（電極反応の動力学が少なくとも幾分同

一であり、エレクトロクロミック物質がデバイスの電圧範囲の全体を通して感知される彩度で変化するのみであると仮定する）と、種々の印加される電圧で、かつ、着色遷移および透明となる遷移の間のデバイスの操作全体を通して、エレクトロクロミック媒体による色は、色の一因となるカソード物質およびアノード物質の全てを有する一定の複合材料となるであろう。別の言葉でいうと、個々のカソード物質の吸収スペクトルが、互いに加算され、個々のアノード物質の吸収スペクトルが加算され、生ずるエレクトロクロミック媒体の吸収スペクトルは、デバイスの操作全体を通して一定の感知される色または色相を生ずるであろう。

エレクトロクロミックデバイスは、好ましくは、光化学的に安定である必要がある。バックミラー、とりわけ、自動車の外側での用途に使用されるデバイスは、有害な光子がエレクトロクロミック媒体へと到達するのを防止する手段を有する必要があるか、または、光化学分解に関して安定であり、少なくともデバイスの有用な寿命にわたる太陽光への暴露に対して安定であるエレクトロクロミック媒体を有する必要があり、その間、デバイスは、わずかばかり透明な状態である。自動車もしくは建造物のウインドーまたは透明板ガラスのような用途に使用されるエレクトロクロミックデバイスについては、そのデバイスは、有害な光子がエレクトロクロミック媒体に到達することを防止する必要があるか、または、わずかばかりの透明な状態および電気化学的な活性化の間の光化学分解に関して安定であるエレクトロクロミック媒体を有する必要がある。多数のカソードエレクトロクロミック物質および／または多数のアノードエレクトロクロミック物質を含有するエレクトロクロミックデバイスおよび媒体については、エレクトロクロミック物質のいずれか１つに有害な光子は、その物質に到達するのを防止する必要があり、あるいは、各物質および媒体は、全体として、光化学分解に関して安定である必要がある。

最後に、エレクトロクロミック媒体は、好ましくは、熱的に安定であるか、または、その媒体が、熱分解により、その着色能力を失わないかもしくは永久的に変色しないようである必要がある。当分野で提案されている多くのエレクトロクロミック媒体は、それらのわずかばかりの透明酸化状態におけるかまたはとりわけそれらの着色酸化状態における１種以上のエレクトロクロミック物質について熱安定性の欠如を生ずる。熱安定性の欠如は、エレクトロクロミックデバイスについてのサイクル寿命の乏しさを招く。多数のカソード物質および／または多数のアノード物質を含有するエレクトロクロミック媒体において、エレクトロクロミック物質ごとにデバイス内に存在するその酸化状態の各々で、電圧が印加されようが印加されないようが、十分に熱的に安定である必要があり、そのデバイスにその意図する用途および寿命について適切に熱安定性を付与するか、または、これら物質の熱分解がデバイスを変色させない必要があるか、あるいは、デバイスの適切な操作を妨害しない必要がある。

上述したように、本発明のエレクトロクロミック媒体は、エレクトロクロミック媒体の予め選択された色が、その媒体に含有される少なくとも３種の電気的に活性な物質の濃度、相対的な濃度または層厚さを個々に選択することによって生ずるように、互いに加算されるそれらの活性化された状態で吸収スペクトルを有する少なくとも３種の電気的に活性な物質を含む。この予め選択される色は、広範囲の感知される色、例えば、赤色、橙色、黄色、緑色、青色、灰色等であることができる。

溶液にイオン導電性を付与するのに十分に溶解された電解質を含む適当な溶剤または溶剤システムに溶解した時に、溶液相エレクトロクロミック物質として使用することのできる数個のカソードエレクトロクロミック物質および数個のアノードエレクトロクロミック物質を表１～表９に列挙する。使用する溶剤は、概して、米国特許4,902,108に教示された極性非プロトン有機溶剤である。これら溶剤の数個において、表１～表９の物質は、室温で不活性な電極でのサイクリックボルタモグラム試験（cyclic voltamogram run）で２つの化学的に可逆的な波を示す。第１のサイクリックボルタモグラム波は、概して、無色または幾分着色～著しく着色の変化（すなわち、可視スペクトルの少なくとも１つの波長での光吸収）に伴う１分子還元当たりの１電子または１分子酸化当たりの１電子による。エレクトロクロミックデバイスにおけるこれら物質の使用は、通常、物質のこの１つの還元

された状態または１つの酸化された状態への電気化学的な活性化に限定される。カソード物質についてのこれら還元された状態またはアノード物質についての酸化された状態は、還元された状態のより高い濃度で、二量化であると考えられる理由によりスペクトルの複雑化を示す若干の物質を除いて、概して、活性化されたエレクトロクロミックデバイスのこれら濃度範囲全体にわたるBeerの法則に従う特定の光吸収スペクトルを有する。
これら物質を含有するエレクトロクロミックデバイスに印加される電圧が、１電子還元された状態または１電子酸化された状態のみが電極で発生する通常の範囲に限定される限り、物質は、吸収量でのみ変化する一定に色の一因となるであろう。電圧が高すぎる場合、２回還元された状態および／または２回酸化された状態の色または可視光吸収スペクトルは、エレクトロクロミック媒体全体のスペクトル、したがって、エレクトロクロミックデバイスの誘因となるであろう。通常の電圧範囲から逸脱すると、媒体の色において感知される変化を生ずることが多いであろう。表１および表２の数個の物質について、第１の１電子還元および第２の１電子還元についてのレドックス電位の差は、極めて小さく、したがって、これら物質を含有するデバイスについての通常の電圧範囲は、極めて制限される。概して、エレクトロクロミック媒体が表１～表９のアノードエレクトロクロミック物質およびカソードエレクトロクロミック物質の両方を含有する場合、媒体を横切る通常の電圧は、カソード物質およびアノード物質の間のレドックス電位より小さい約０．３ボルト～これらレドックス電位の差より大きい約０．２ないし０．４ボルトである。
表１～表９のレドックス電位は、公知のレドックス電位を有する内部参照化合物を有する、０．２モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含有するアルゴンパージプロピレンカーボネート溶液中の白金作用電極で示差パルスボルタメトリー（differential pulse voltammetry）によって測定した。最終的に、表１～表９の全てのレドックス電位は、０．３００ボルトに設定された５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンのレドックス電位に対して示されている。
表１～表４には、電気化学的に還元した時に、無色または幾分着色～著しい着色へと変化するカソードエレクトロクロミッ物質の４つの群が列挙されている。表は、また、各物質の第１の１電子還元についてのレドックス電位；および、最大吸収波長；ならびに、列挙したほとんど全てのカソード物質の１電子還元された状態についてのこれら波長での吸収係数の対数を示す。表５および表６には、カソードエレクトロクロミック物質の２つのさらなる群および各物質についての第１の１電子還元についてのレドックス電位を列挙する。電気化学的な還元についてのレドックス電位は、各表または各群のうちでは同様である。
表１の全てのカソード物質は、－０．１１２ボルトおよび－０．１３２ボルトの間にそれらのレドックス電位を有するが、１電子還元された物質は、最大吸収の異なる波長で異なる吸収スペクトルを有し、この結果、物質を還元する時、感知される色が異なる。例えば、表１において、物質１および４は、還元される時に、緑色を呈し、物質２および５は、還元される時に、青色を呈する。例えば、物質１および２の種々の相対濃度を選択することにより、エレクトロクロミック媒体の色の誘因となるカソード物質は、青色、青色～緑色および緑色の間の範囲とすることができる。
表２の全てのカソード物質は、－０．１９２ボルトおよび－０．２１６ボルトの間にそれらのレドックス電位を有する。しかし、これら還元された状態の物質のスペクトル吸収は、その物質が互いに異なる色を呈し、それらは、種々の相対濃度で組み合わせて、特定の色（いずれの物質とも個々に異なる）の誘因となすことができ、このカソード物質の組み合わせを含有するエレクトロクロミック媒体とすることができる。
表３の全てのカソード物質は、－０．２７６ボルトおよび－０．３０４ボルトの間にそれらのレドックス電位を有するが、吸収スペクトルにおいて差があり、これにより、エレクトロクロミックデバイスにおいて、これらカソード物質の有用な組み合わせを生ずる。
表４のカソード物質は、互いに類似したレドックス電位を有し、－０．３４０ボルトおよび－０．３７６ボルトの間にある。物質１、３および５は、少なくとも幾分類似したスペクトルを有し、それらの還元された状態で類似した青色外観を呈するが、物質２および４

は、著しく異なるスペクトルおよび色の外観を有する。還元される時、物質２は、紫色を呈し、物質４は、緑色を呈する。これにより、表４の物質について特に有益な組み合わせが可能となり、とりわけ、エレクトロクロミックミラーまたはウインドーにおいて灰色を達成するのに有益である。表５のカソード物質は、－０．４２４および－０．４３６の間にレドックス電位を有する。吸収係数は測定されなかったが、化合物は、電気化学的に還元する時に、異なる吸収スペクトルを有し、互いにおよび／またはアノード物質と組み合わせることができ、エレクトロクロミックデバイスの外観に対する有用な色の誘因を与える。

表６のカソード物質は、－０．４７２および－０．４９２の間にレドックス電位を有する。吸収係数は測定されなかったが、化合物は、電気化学的に還元する時に、異なる吸収スペクトルを有し、互いにおよび／またはアノード物質と組み合わせることができ、エレクトロクロミックデバイスの外観に対する有用な色の誘因を与える。

表1

	$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (log ε)
1．1，1’－ジフェニル－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.100	434(4.57) 644(4.31) 710(4.22)
2．1，1’－ビス（2，6－ジメチルフェニル－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.112	400(4.64) 600(4.30) 712(3.84)
3．1，1’－ビス（3，5－ジメチルフェニル）－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.116	428(4.54) 572(4.20) 642(4.08) 710(4.13)
4．1－フェニル－1’－（4－ドデシルフェニル）－4，4’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）	-0.116	436(4.50) 608(4.18) 644(4.23) 710(4.13)
5．1，1’－ビス（2，4，6－トリメチルフェニル）－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.116	400(4.63) 600(4.33) 712(3.86)
6．1－（4－シアノフェニル）－1’－メチル－4，4’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）	-0.132	

表2

		$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (log ε)
1.	1－(3，5－ジメトキシフェニル)－1'－メチル－4，4'－ジピリジニウムビス(ヘキサフルオロホスフェート)	-0.192	410(3.75) 606(4.16) 710(3.75)
2.	1－メチル－1'－フェニル－4，4'－ジピリジニウムビス(ヘキサフルオロホスフェート)	-0.204	414(4.36) 608(3.87) 712(3.45)
3.	1－メチル－1'－(2－メチルフェニル)－4，4'－ジピリジニウムビス(ヘキサフルオロホスフェート)	-0.216	398(4.55) 602(4.21) 718(3.62)
4.	1－(4－メトキシフェニル)－1'－メチル－4，4'－ジピリジニウムビス(ヘキサフルオロホスフェート)	-0.216	428(4.35) 610(4.20) 720(3.74)
5.	1－メチル－1'－(2，4，6－トリメチルフェニル)－4，4'－ジピリジニウムビス(ヘキサフルオロホスフェート)	-0.216	398(4.56) 602(4.19) 722(3.55)

JP 4384730 B2 2009.12.16

40 30 20 10

表3

	$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (log ε)
1. 1，2，6－トリメチル－1'－フェニル－4，4'－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.276	410(4.35) 604(4.14)
2. 1，1'－ジメチル－2，6－ジフェニル－4，4'－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.292	400(4.47) 636(4.19)
3. 1，1'－ビス（3－フェニル（n－プロピル））－4，4'－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.296	398(4.61) 604(4.16) 732(3.50)
4. 1，1'－ジメチル－4，4'－ジピリジニウム－ビス（テトラフルオロボレート）	-0.304	394(4.56) 604(4.12) 738(3.50)

40 30 20 10

表4

		$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (log ε)
1.	1，1’－ジメチル－2－（3－フェニル（n－プロピル））4，4’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）	-0.340	396(4.57) 608(4.18) 730(3.47)
2.	1，1’－ジメチル－4，4’－（1，3，5－トリアジン－2，4－ジイル）ジピリジニウムジパークロレート	-0.352	556(3.86)
3.	1，1’－ジベンジル－2，2，’，6，6’－テトラメチル－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.360	396(4.49) 590(4.22) 688(3.83)
4.	1，1’－エチレン－4，4’－ジメチル－2，2’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）＊	-0.360	432(3.81) 468(3.85) 748(3.53)
5.	1，1’－ジメチル－2，2’－ビス（3－フェニル（n－プロピル））－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.376	396(4.60) 610(4.25) 725(3.61)

＊ＩＵＰＡＣ名称：6，7－ジヒドロピリド－［1，2－a：1’－c］ピラジンジウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）

JP 4384730 B2 2009.12.16

40 30 20 10

表5

	$E_{1/2}$
1．　1，6－ジエチル－1，6－ジアザピレン－2，5，7，10－テトラケトン	-0.424
2．　1，1’，2，2’，3，3’，4，4’－オクタヒドロ－8，8’－ビキノリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.436
3．　1，1’，2－トリメチル－2’，6，6’－トリス（2－フェニルエチル）－4，4’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）	-0.436

表6

		$E_{1/2}$
1.	2，6－ジメチルベンゾキノン	-0.472
2.	1，4－ジヒドロキシアントラキノン	-0.472
3.	1－メチル－4－（1，3，5－トリアジン－2－イル）－ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート	-0.472
4.	1，1’，2，2’，6－ペンタメチル－6’－n－ヘキシル－4，4’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）	-0.484
5.	1，1’，2，2’－テトラメチル－6，6’－ビス－n－ヘキシル－4，4’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート	-0.488
6.	1，1’，2，2’，6－ペンタメチル－6’－（3－フェニル－（n－プロピル））－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）	-0.492

表７～表９には、無色または幾分着色していて、電気化学的に酸化される時に、著しい着色へと変わるアノード物質群を列挙する。表には、また、各物質の第１の１電子酸化についてのレドックス電位；および、最大吸収の波長；ならびに、列挙されたアノード物質の１電子酸化された状態についてのこれら波長での吸収係数の対数を示す。

表７の全てのアノード物質は、０．２５６ボルトおよび０．２６４ボルトの間にそれらのレドックス電位を有するが、１電子酸化された物質は、全て、異なる吸収スペクトルを有する。酸化された物質は、青色、褐色、紫色または緑色を呈し、エレクトロクロミックデバイス内で選択した相対濃度で組み合わせることができ、数個の特定のまたは予め決めれ

た色のいずれかの誘因となる。
表８の全てのアノード物質は、０．２９０ボルトおよび０．３０８ボルトの間にそれらのレドックス電位を有する。これら物質の酸化された状態の主要な吸収ピークについての最大吸収波長は、４６０ナノメーターから５３２ナノメーターまで変化する。選択される相対濃度におけるこれら物質の数々の有用な組み合わせは、エレクトロクロミックデバイスに使用することができ、特定の色の外観の誘因を達成する。
最後に、表９の全てのアノード物質は、互いに類似したレドックス電位を有し、０．３４４ボルトおよび０．３５２ボルトの間にある。レドックス電位は類似しているものの、色の外観および吸収スペクトルは異なり、選択される相対濃度における組み合わせは、エレクトロクロミックデバイスに特定の色の外観を与えるために有用である。

表7

		$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (log ε)
1.	N，N，N'，N'－テトラメチル－p－フェニレンジアミン	0.256	566(4.11) 6.14(4.13)
2.	2，5，10－トリメチル－3－フェニル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.260	494(4.04) 614(3.16) 666(3.22) 730(3.10)
3.	5－エチル－10－メチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.264	450(3.91) 606(3.02) 660(3.21) 726(3.17)
4.	5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロベンゾ（A）フェナジン	0.264	532(3.86) 670(3.38)

表8

		$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (logε)
1.	2，7－ジフェノキシ－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.290	516(4.11) 682(3.40)
2.	2－フェノキシ－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.292	506(3.99) 654(3.32)
3.	2，7－ビス（o－トリル）－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.292	512(4.17) 680(3.40) 744(3.31)
4.	2，3－ジメチル－7－トリフルオロメチル－5，10－ジエチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.292	482(4.09) 652(3.29) 716(3.16)
5.	5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.300	460(3.97) 608(3.11) 660(3.27) 7.28(3.21)
6.	2，3－ジフェニル－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.300	532(4.04) 676(3.30) 744(3.10)
7.	2，7－ジフェニル－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.300	532(4.13) 702(3.52) 768(3.50)
8.	2－ビニル－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.300	484(3.94) 670(3.27) 734(3.21)
9.	2－フェニル－5，10－ジメチル－5，10－ジヒドロフェナジン	0.308	496(4.00) 676(3.31) 744(3.23)

40 30 20 10

表９

		$E_{1/2}$	カチオンラジカル λ_{max} (log ε)
１．	５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン	0.344	480(3.94) 682(3.23) 752(3.19)
２．	５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン	0.344	536(4.02)
３．	１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン	0.348	496(3.95) 714(3.16) 772(3.08)
４．	２，３，５，１０－テトラメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン	0.348	482(4.04) 658(3.08) 714(3.05)
５．	２，３，５，１０－テトラメチル－５，１０－ジヒドロベンゾ（Ｂ）フェナジン	0.352	436(4.01) 534(4.14)

本発明の重要な態様に従い、表１０は、エレクトロクロミックデバイスのエレクトロクロミック媒体における表１～表９からの数個の物質の種々の濃度の組み合わせの結果を示し

10 20 30 40 50

、予め選択された感知される色を有するデバイスを製造するために、少なくとも３種の電気的に活性な物質の濃度が如何に選択することができるかを示す。アノード物質およびカソード物質は、それら自体、類似したレドックス電位を有するように選択されるので、エレクトロクロミック媒体は、その電圧の範囲全体を通してその電気化学的に活性化された状態で予め決められた感知される色を維持する。

表１０

	アノード物質の濃度（mM）						カソード物質の濃度（mM）					十分に着色した状態でのウインドのカラーコーディネート（A/2度）			
	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

A1～A6およびC1～C5の名称については次頁参照。

A1＝５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン
A2＝２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン
A3＝２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン
A4＝５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジン
A5＝２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン
A6＝２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン

C1＝１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）
C2＝１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビステトラフルオロボレート）
C3＝１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）
C4＝１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジル）ジピリジニウムジパークロレート
C5＝１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）

表１０の結果は、エレクトロクロミックウインドーデバイスがそれらの十分に着色した状態にある時の透過される光のＬ*ａ*ｂ*カラーコーディネートに関して示す。これは、Ｌ*が最小であり、彩度が最大であり、ａ*およびｂ*が（デバイスの通常の操作について）ａ

*＝０およびｂ*＝０原点から最も遠い状態である。エレクトロクロミックデバイスは、フッ素ドープされた錫酸化物で互いに向き合って表面上に塗装された並列平担離隔したガラスシート（Libbey-Ford of Toledo,Ohioから入手可能なTEC 15塗装ガラス）を使用して製造した。フッ素ドープされた錫酸化物層の間のスペーシング［セルスペーシング（cell spacing）］は、１３７ミクロンであった。表１０の各列については、各々種々のミリモル（ｍＭ）濃度および組合わせのアノード物質およびカソード物質を含有するプロピレンカーボネートを少なくとも１つのエレクトロクロミックウインドーデバイスに充填した。電圧を印加しないその透明状態のデバイスの可視スペクトルを、通常、印加される０．６～１．０ボルトを有する十分に着色した状態から差し引いた。この差のスペクトルをカラーコディネートへと変換し（標準発光体Ａ／２度）、当分野公知の標準法によって表の右手側に示した。明度の尺度であるＹもまた示す。

列７を詳しく参照すると、その相対濃度が市販入手可能なエレクトロクロミックミラーに見られる、アノードエレクトロクロミック物質およびカソードエレクトロクロミック物質を含むエレクトロクロミック媒体を示す。十分に着色した状態でこのエレクトロクロミック媒体を含むエレクトロクロミックウインドーにおいては、カラーコディネートは、大きな負のａ*または緑色の外観を示し、幾分小さい負のｂ*または幾分青色の外観を示し、十分に着色したウインドーは、緑青色～緑色を呈する。非常に低い絶対ａ*およびｂ*値を有し、ほぼ完全な灰色を呈する列３および４に示された濃度／組み合わせを有するエレクトロクロミックウインドーデバイスもまた特に重要であり、また、ａ*およびｂ*について比較的小さな値を有し、種々の印加される電圧；および、最低の透過レベルまたは十分に着色した状態を含む透過レベルでほぼ中立の灰色の外観を示す列１２および１４のデバイスもまた重要である。表１０において、１つのデバイスに組合わされた全てのアノード物質は、互いに類似したレドックス電位を有し、１つのデバイスに組合わされた全てのカソード物質は、互いに類似したレドックス電位を有する。したがって、デバイスは、それらの着色または暗色化範囲全体にわたって類似した感知される色を有し、換言すれば、デバイスは、着色および透明化の両方の間に色のステージングを欠くといえる。

表１～表１０のデータにより、種々のアノードエレクトロクロミック物質およびカソードエレクトロクロミック物質の組み合わせを選択することができるばかりか、各アノード物質およびカソード物質の種々の相対濃度もまた選択することができることを理解する必要がある。組み合わせた時に灰色のデバイスを与えるエレクトロクロミック物質のこのような組み合わせは、全て、本発明の範囲内に入ると理解する必要がある。

図２は、エレクトロクロミック媒体について予め決められた色を選択することのできる方法を示す。着色された状態についての可視光吸収スペクトルまたは、以下、図２について列挙したこの場合における各化合物についてのカチオンラジカルを測定した。各表示スペクトルは、各物質の着色された状態についての同一の経路長さおよび濃度について測定され、以下に記載するように縮小した。先に記載したように、安定なエレクトロクロミックデバイスにおいては、エレクトロクロミック媒体に加えられる電子の数は、電気化学的な活性化の間に除かれる電子の数に等しく、（この場合におけるように、図２について以下に列挙したこれら物質について）電気化学的な活性化が各カソード化合物についての１電子還元および各アノード化合物についての１電子酸化を含む場合、活性化されるカソード種の合計数または有効濃度は、活性化されるアノード種の合計数または有効濃度に等しいであろう。

かくして、カソード種についてのスペクトルのパーセンテージおよびアノード種についてのスペクトルのパーセンテージは、１００％となるまで各々加算される。曲線Ａ１は、５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンのカチオンラジカルについての８０％表示スペクトルを示し、曲線Ａ６は、２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンのカチオンラジカルについての２０％表示スペクトルを示し、曲線Ｃ４は、１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウムジパークロレートのカチオンラジカルについての５０％表示スペクトルを示し、曲線Ｃ５は、１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－

４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）のカチオンラジカルについての５０％表示スペクトルを示す。これら縮小されたスペクトルは、互いに加算されて、これらエレクトロクロミック化合物のこれら相対濃度を含有する電気化学的に活性化されたエレクトロクロミック媒体において観測されるのと本質的に同一であろう複合スペクトルを与える。

図２における吸収は、一度活性化されたエレクトロクロミック媒体の吸収が同一の形状（または相対的なピーク高さおよびピーク位置）を有するであろうことを相対的な縮尺で示すが、電圧が増大するにつれ、全体として増大するであろうことを示す。上記したように、吸収スペクトルの形状は、概して、アノード物質とカソード物質とのレドックス電位の差より小さな約０．３ボルトからこれらレドックス電位の差より大きな約０．２～０．４ボルトまでであるエレクトロクロミック媒体の通常の電圧範囲全体を通して同一のままであるであろう。この場合、アノード物質がほぼ＋０．３００ボルトのレドックス電位を有し、カソード物質が差０．６５０ボルトについてほぼ－０．３５０ボルトのレドックス電位を有するので、図２の物質について媒体を横切る通常の操作電圧範囲は、約０．３５ボルト～約０．９５ボルトとなるであろう。この電圧範囲および暗色化の異なるレベル全体を通して、与えられた相対濃度比で図２のエレクトロクロミック物質を含むエレクトロクロミック媒体を含有するエレクトロクロミックウインドーは、一定の青色－灰色外観を維持するであろう。デバイスは、その彩度の強さが増大しても色相をほぼ一定に維持すると言えるであろう。

図３は、曲線Ａの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンのカチオンラジカル；曲線Ｂの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンのカチオンラジカル；曲線ＣのLi_xWO_3を形成するためにリチウムイオンの存在で電気化学的に還元したタングステントリオキシドについての縮小したスペクトルを示す。これら３種のエレクトロクロミック物質の縮小したスペクトルについての合計または複合スペクトルを曲線Ｄで示す。このエレクトロクロミック媒体を含有するエレクトロクロミックデバイスは、１つの電極上に表面（第２または第３の表面）拘束WO_3層；および、他の電極およびWO_3層と接触した２種のアノード物質およびリチウム塩（例えば、イオン導電性およびリチウムイオン源を提供するための$LiClO_4$）を含有するプロピレンカーボネートの溶液を有する。スペクトルは、電気化学的に活性化されるアノード物質の６０％が５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンであり、４０％が２，３－ジフェニル－５，１０－ジフェニル－５，１０－ジヒドロフェナジンであり、タングステントリオキシドフィルムの厚さは、還元された状態で吸収が可能なように選択され、図２に示したアノード物質に関するスペクトルの一因を有する。

エレクトロクロミックデバイスは、酸化されたアノード物質が還元されたタングステントリオキシドフィルムへと拡散することができ、還元されたフィルムを酸化し、酸化されたアノード物質を還元するために電子を自然に交換することができるので、なお、自己消去性（self-erasing）である。。かくして、十分に着色したデバイスは、開放回路においてさえ、その透明な状態へと自然に戻る。

類似したレドックス電位およびタングステントリオキシド層の厚さを有するこれらアノード物質の相対濃度および合計濃度は、曲線Ｄのスペクトルによって示されるように、灰色の外観を呈するエレクトロクロミックデバイスを与えるように選択することができる。L^*値５３．７２、中程度の量の着色に縮小されたこの複合スペクトルについては、以下のカラーコーディネートが得られる：a^*＝２．１８およびb^*＝－３．２４（D_{65}／２度について）。これは、エレクトロクロミック媒体がエレクトロクロミック物質としてタングステントリオキシドを含む時に、通常、中程度の着色で純粋な青色の外観を呈してしまうタングステントリオキシド基体のデバイスについて顕著な偉業である。

同様に、アノード物質は、例えば、金属酸化物（Ｃｅ／Ｔｉ、Ｚｎ／ＣｅおよびＷ／Ｃｅ混合酸化物類とともに、$M_xV_2O_5$、NiO_xH_y、M_xCeO_2、$M_xNb_2O_3$、IrO_xを含む。）のような表面拘束された層の形であってもよい。このエレクトロクロミック媒体を含有するエレクトロクロミックデバイスは、第２または第３の表面上に表面拘束された

層を有し、２種以上のカソード物質、例えば、ビオロゲンの適当な溶剤での溶液である。溶液は、また、イオン導電性を支持し、表面拘束された層の内位添加（intercalation）のためのイオン源を生ずるために、可溶なイオン性物質（典型的には、リチウム塩）を含有する。カソード物質の相対濃度および合計濃度ならびに表面拘束されたアノード層の厚さは、灰色を含め、予め選択された感知される色を与えるために選択することができる。カソードである電着タイプのエレクトロクロミック物質を含有するエレクトロクロミック媒体について、灰色を含め、予め選択された感知される色の外観を生ずるような相対濃度で、類似したレドックス電位を有する２種以上の溶液相アノード物質を媒体中で組み合わせることができる。アノード物質の予め選択される相対濃度は、電着されたフィルムの吸収スペクトル、アノード物質の予め選択される相対濃度および自己消去反応（self-erasing reaction）に基づき選択することができる。アノード電着タイプのエレクトロクロミック物質については、類似したレドックス電位を有する２種以上のカソード物質を、上記したように、エレクトロクロミック媒体中で組み合わせることができ、灰色を含め、予め選択された感知される色の外観を生ずる。

概して、エレクトロクロミック物質の電気化学的に活性化された状態の吸収スペクトルは、上記考察したように、エレクトロクロミック媒体にそれらの通常の操作電圧範囲全体を通して特定の（および予め選択した）感知される色を与えるであろう物質および相対濃度を選択するために、縮尺および合計することができる。数個のタイプの電気的に活性でかつエレクトロクロミックな物質を使用して本発明を例示したが、本発明は、広範な感知される色を予め選択することができ、有機、無機、有機金属および高分子物質に適用可能であり、これらは、溶液相；電着；および、表面拘束された電気的に活性でかつエレクトロクロミックな物質；ならびに、それらの組み合わせであってもよい。

ある種の用途、例えば、建造物のウインドーおよび自動車のミラーにおいて、エレクトロクロミック媒体の予め選択される色は、灰色として感知されるものの１つであってもよい。最も広範な条件において、灰色として感知される色は、黒色と白色との間の明度を有する無彩色であり、無彩色は、ゼロ飽和、したがって、色相を有しない感知される色として定義されるが、少量または中程度の量の彩度を有するように感知される色を意味する本発明のコンテキストにおいて、それは、より広く解釈する必要がある。彩度の意味は、当業者であれば、理解されるであろうが、それは、$L^*a^*b^*$チャートを参照する一助となりうる。$L^*a^*b^*$について上述したように、L^*は、明度を定義し、a^*は、赤色／緑色値を表し、b^*は、黄色／青色値を表す。本発明に従い、さらに以下のパラグラフで記載するように、少量または中程度の量の飽和度は、特定の条件下でヒトの眼によって見る時に、灰色として感知される$a^*=0$および$b^*=0$の周りの（およびそれを含む）色として定義される。最も狭義の意味においては、灰色は、半径C^*（ここで、$C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$である。）を有する$a^*=0$および$b^*=0$の周りの円によって定義することができる。

図４は、自動車のバックミラーに使用するのに適した数個のエレクトロクロミックミラーについてのa^*b^*カラーコーディネートスペース（Ａ／２度）における偏位運動（excursions）を示す。ウインドーについてのカラーコーディネートスペースにおける偏位運動は、ミラーで使用されるエレクトロクロミック媒体を選択するために、概して、非常に有用であるが、逆に、ほぼ直線である図５（以下で考察する）曲線とは対照的に、図４の曲線は、明確な半楕円形状を有する。これについての理由は、以下のように考えられる：その高い反射率の状態におけるミラー用の出発カラーコーディネートは、ガラス基板、透明な電極および非活性なエレクトロクロミック媒体（その各々は、若干の可視波長で若干の光の吸収を有してもよい）を通る２つの経路によって光に付与される色；および、透明な電極およびミラーのレフレクター層による（可視波長を有する光に関する）若干不均一な反射率によって大部分決まる。かくして、エレクトロクロミックミラーは、それらの高い反射率状態において幾分黄色または黄色がかった緑色を呈することが多く、図４に示した全てのミラーについてのカラーコーディネートは、高い反射率、ゼロ印加電圧状態で緑色－黄色（$-a^*$，$+b^*$）四分円である。

ミラーに電圧を印加し、それによって、エレクトロクロミック媒体の透過レベルを低下させることによってミラーが薄暗くなるにつれ、反射される光のカラーコーディネートは、エレクトロクロミック媒体の色または可視光吸収スペクトルによって大部分決定される。これは、印加電圧が増大するにつれ、カラーコーディネートの緑色－青色（－a^*，－b^*）四分円への偏位運動により図４で示される。ミラーが薄暗くなり続けると、（エレクトロクロミック媒体を含め）エレクトロクロミックデバイスを通る２つの経路によって吸収されない光の量は、フロントガラス基板の第１の表面、フロントガラス基板と透明な電極層との間の界面および透明な電極層とエレクトロクロミック媒体との間の界面による残留および２次反射に匹敵するようになり始める。

概して、［LOF of Toledo,Ohioから入手可能なTEC 15ガラスについての場合、または、共通に譲渡された同時出願の“AN ELECTROCHROMIC MIRROR WITH TWO THIN GLASS ELEMNTS AND A GELLED ELECTROCHROMIC MEDIUM”と題する米国特許出願｛この特許の開示は、ここで参考とすることによって本明細書に組み込む。｝に開示されている色中立性の塗膜の場合のように］透明な電極層が透明な電極構造体の色の抑制を生ずる場合、これら残留および２次反射は、比較的無色である。したがって、この反射率領域では、反射される光のカラーコーディネートは、エレクトロクロミック媒体の色または可視光吸収スペクトルによって影響を受けることが少なくなり始め、比較的無色の残留および２次反射によって影響を受け始め、図４の曲線は、“向きを反対に変え（turn around）”始める。反射率が減少し続けると、反射される光のカラーコーディネートは、残留および２次反射の色によって大部分影響を受け始め、比較的小さなa^*およびb^*の絶対値の方向に向きを変えることが多い。かくして、最高印加電圧または最低反射率レベルで、（曲線Ｅを除く）図４のミラーについてのカラーコーディネートは、緑色－青色四分円内になおあるが、中間の反射率レベルでよりも０、０に等しいa^*、b^*により近くなる。

自動車のバックミラーとして使用されるエレクトロクロミックミラーの色に関する望ましさは、透明高反射率の状態の感知される色；最低反射率状態の感知される色（残留および２次反射率によって大部分決まる事が多い。）；および、中間の反射率の状態に依存する。

先に記述したように、市販されているエレクトロクロミックバックミラーは、L^*が典型的には９０±５、a^*が典型的には－４±３およびb^*が典型的には５±３を有するそれらの高い反射率状態で、典型的には、幾分黄色または黄色がかった緑色を有する。多くの人にとっては、L^*が可能な限り高く、a^*およびb^*が各々可能な限りゼロに近いのが最も望ましい。

印加される電圧の関数として図４のカラーコーディネート曲線を得るために使用した実際のエレクトロクロミックミラーを以下説明する。カラーコーディネート曲線Ａ、ＢおよびＤを有するミラーは、表面２および３上に設けたTEC 15錫酸化物塗膜を有する１３７ミクロンの間隔を生ずるエポキシシールで互いに接着された各２．３㎜厚さのTEC 15ガラスの２つの平担なシートより構成した。ミラーは、銅；および、リアガラス素子であるTEC 15ガラスのシートの背面に塗装したペイント層で覆うように塗装した慣用的な銀レフレクターによって構成される第４の表面レフレクターを有した。カラーコーディネート曲線Ｆを有するミラーは、表面２および３の間に１８０ミクロンの間隔を生ずるエポキシシールで互いに接着された１．１㎜厚さのガラスシートであるフロントガラス素子およびリアガラス素子を有する（約１２センチメートルの高さおよび２０センチメートルの幅）大きな外側バックミラーであった。表面２の上には、約３００ÅのＩＴＯ、約３００Åの二酸化ケイ素、続いて、約１５００ÅのＩＴＯによって色抑制した透明な電極構造体を構成し、塗装したガラス素子は、透過および反射の両方において見ても、本質的に無色であった。表面３上には、クロム金属の第１層；ロジウム金属の中間層；および、８５重量％の銀および１５重量％の金を含有する銀－金合金の頂部層によってレフレクター電極構造体を構成した。このレフレクターは、外観において、本質的に、無彩色であった。以下に記載するエレクトロクロミック物質に加えて、曲線Ｆのミラーのエレクトロクロミック媒体も、また、ポリマーマトリックスを含有し、これは、エレクトロクロミック溶液で、自由に放置

可能なゲルを形成した。自由に放置可能なゲルエレクトロクロミック媒体は、共通に譲渡された同時継続中のW.L.Tonar et al.に対する“IMPROVED ELECTOROCHROMIC AND LAYER DEVICES COMPRISING SAME”と題する米国特許出願番号No.08/616,967の教示に従い製造され、この特許出願の開示全体は、その中に含まれる参考文献を含め、ここで参考とすることによって本明細書に組み込む。このミラーは、高、低および全ての中間反射率レベルで、ＣＩＥ曲線について高い終端反射率；および、８５％の白色光、７％の低い終端反射率（end reflectance）および無彩色の“銀”または灰色の外観を有した。

曲線Ａは、３０ｍＭの１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）；２０ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；および、４ｍＭの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを含むエレクトロクロミック媒体を有するエレクトロクロミックミラーの種々の反射率状態についてカラーコーディネート（Ａ／２度）を示す。曲線Ａは、最大Ｃ*２１．５６および最大ａ*－１７．２４を有する。曲線Ｂは、３０ｍＭの１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル）－４，４’－ビピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）；１８ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；および、７．２ｍＭの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを含むエレクトロクロミック媒体を有するエレクトロクロミックミラーの種々の反射率状態についてカラーコーディネート（Ａ／２度）を示す。曲線Ｂは、最大Ｃ*２０．２４および最大ａ*－１３．１５を有する。

曲線Ｃ、ＥおよびＤは、それぞれ、ヨーロッパ、米国および世界全体で市販入手可能なエレクトロクロミックミラーの種々の反射率状態についてのカラーコーディネート（Ａ／２度）を示す。曲線Ｃは、最大Ｃ*２８．６３および最大ａ*－１５．７７を有し、曲線Ｄは、最大Ｃ*２３．５３および最大ａ*－２０．４８を有し、曲線Ｅは、最大Ｃ*３１．１３および最大ａ*－１６．８４を有する。曲線ＡおよびＢ（それぞれ、４ｍＭおよび７．２ｍＭの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン）によって表されるミラーは、自動車内で夜に見た時に、中立の灰色外観を有し、他方、曲線ＣおよびＥで示したデバイスは、青色の外観を有し、曲線Ｄで示したデバイスは、緑色または緑色－青色の外観を有する。Ｃ*におけるこの見たところ小さな変化（２１．５６と２３．５３または２８．４４との間の差）は、デバイスの感知される色において有意な変化を表す。曲線Ｆは、１２ｍＭの１，１’－ジメチル－２－（３－フェニル（ｎ－プロピル）－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）；１２ｍＭの１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）ジピリジニウムジパークロレート；１６ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン（ＤＭＰ）；および、４ｍＭの２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを含むエレクトロクロミック媒体を有するエレクトロクロミックミラーの種々の反射率状態についてカラーコーディネート（Ａ／２度）を示す。曲線Ｆは、最大Ｃ*１３．５１および最大ａ*－７．４８を有し、自動車内で夜に見た時に、中立の灰色の外観を与える。かくして、Ｃ*値２１．５６および２３．５３（８％変化）を有するミラーの感知される色の差は、有意であり、他方、Ｃ*値１３．５１および２１．５６（３７％変化）を有するミラーの感知される色の差は、ともに、灰色として感知される。狭義の意味において、自動車内で夜間運転の間に見る時、そのカラーコーディネート（Ａ／２度）が最大Ｃ*値約２２以下を有する時、とりわけ、ａ*値が－１８およびセロの間にある場合には、反射されるヘッドランプについて、色は灰色として感知されることが明らかなようである。

定かではないが、一般に、夜間ほの暗い自動車用のエレクトロクロミックバックミラーについて、ドライバーの眼が少なくとも一部暗さに順応した時、そのミラーは、概して、反射されるヘッドランプの光の色によって決まるほの暗い状態で感知される色を有し、若干の感知される色が存在する場合、生理学的または心理学的理由があるにしろないにしろ、最も好ましいかまたは許容可能な色は、ａ*，ｂ*カラーコーディネートスペースの緑色－青色の四分円内にある。事実、比較的灰色としてのミラー許容性により、Ｃ*値が最大値

約２２以下に留まる限り、－ａ*または緑色の方向におけるよりも－ｂ*または青色方向における偏位運動について幾分許容性が大きい傾向が存在する。これは、曲線Ｄのそれと同様なミラーが、中程度のまぶしさの夜間運転条件の間に（最大値Ｃ*値に近く）中間の反射率の状態で幾分緑色として感知されることを実証している。曲線ＡおよびＢのような反射率変化の間にカラーコーディネート偏位運動を有するミラーは、中間の反射率レベルにおいてさえ、灰色にはるかに近いと感知され、他方、曲線ＣおよびＥを有するミラーは、それらの中間の反射率状態で青色としてはっきりと感知される。

夜間の自動車ドライバーについて、ミラーが最大Ｃ*値約２２未満を有する場合、とりわけ、ａ*値が－１８およびセロの間である場合、その反射率範囲全体を通して本質的に灰色であるということが理解されるであろうことが決定された。曲線Ａは、その中間の反射率状態で灰色として感知されるミラーについての許容性の限界であると考えられ、曲線ＢおよびＦのミラーは、それらの全体の反射率範囲全体を通して本質的に中立または灰色であると考えられることも決定された。ほとんど全ての市販されているエレクトロクロミックバックミラーは、緑色－青色四分円において、それらの大部分のカラーコーディネート偏位運動を有する。これは、それらの反射率の変化の間の＋ａ*（赤色）および－ｂ*（青色）四分円にカラーコーディネート偏位運動を有するミラーは、夜間まぶしい状態の間にこれらミラーを使用するドライバーに対して薄気味の悪さを与える紫色を呈することができるので、総体として偶然一致ではないかも知れない。－ａ*（緑色）および＋ｂ*（黄色）四分円へのカラーコーディネート偏位運動を有するミラーは、ドライバーによって望ましくないと考えられ、強力なグレア（まぶしさ）を緩和するためには、反射率において、あまりに低いという難点を有する。これは、暗黄色のウインドーがなお有意な光透過率を有するのと同じ理由による。＋ａ*（赤色）および＋ｂ*（黄色）四分円へのカラーコーディネート偏位運動（とりわけ、＋ｂ*値より大きな＋ａ*値を有する）を有するミラーは、自動車内で赤色または橙色ディスプレー淡色化が好きなドライーバーには望ましいであろうという考え方も若干あるが、概して、このタイプのカラーコーディネート偏位運動を有するミラーには、異論がある。したがって、ａ*（緑色）および－ｂ*（青色）四分円がそれらの中間反射率状態でのバックミラーのカラーコーディネートについて好ましく、とりわけ、Ｃ*およびａ*が上記のように制限される場合には、好ましい。

図５は、曲線Ａ～曲線Ｄ（各々、セル間隔１３７ミクロンを有するTEC 15ガラスで製造された）の４つのエレクトロクロミックウインドーについてのカラーコーディネート偏位運動を示し、曲線Ｅは、種々の値のＬ*または透過レベルをシミュレートするために種々の因子を掛けた図２の複合スペクトルについてカラーコーディネート偏位運動（D_{65}／２度）を示す。各実験的なエレクトロクロミックウインドーについて、０．０ボルトでのウインドーのスペクトルは、カラーコーディネートをエレクトロクロミック媒体単独について本質的に計算するように、各印加された電圧でスペクトルから差し引く。

曲線Ａは、２８ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンおよび３４ｍＭの１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル）－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）のプロピレンカーボネート溶液を含有するエレクトロクロミックウインドーについて示す。ウインドーに印加される電圧が０．０ボルトから１．０ボルトまで増大するにつれ、媒体によって透過される光についてのカラーコーディネートは、１００、０、０のＬ*、ａ*、ｂ*から４０．１４、－３６．４７、－５．８７のＬ*、ａ*、ｂ*でかなりの緑色の幾分青色の外観へと変化する。種々の電圧でのデータ点を結合するために直線を単に使用すると、全体にわたって、かなりの直線性を生じ、２つのみの物質を含有するこのエレクトロクロミック媒体について、色または色相が、デバイスの通常の電圧および透過率範囲全体を通して変わらないままである。

曲線Ｂは、明るい緑色の外観を有するウインドーを製造するために望ましかったエレクトロクロミック媒体についてのカラーコーディネートデータを示す。ウインドーには、２５ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、１０ｍＭの１，１’－ジベンジル－２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）および２０ｍＭの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’

－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を有するプロピレンカーボネートを充填した。曲線Ｂから理解することができるように、このエレクトロクロミック媒体は、０．０ボルトで無色の１００、０、０ｏに等しいＬ*、ａ*、ｂ*から１．０ボルトでの６４．１２、－４０．５８、３５．１７に等しいＬ*、ａ*，ｂ*まで変化する。２つのカソード物質は、それらが有意に異なる吸収スペクトルを有するものの、類似したレドックス電位を有するので、媒体は、その通常の電圧および透過率範囲全体を通して同じ見かけの明るい緑色または一定の色相を有する。

曲線Ｃは、２０ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、４ｍＭの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンおよび３０ｍＭの１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）を有するプロピレンカーボネートを充填したエレクトロクロミックウインドーについてである。このエレクトロクロミック媒体は、０．０ボルトで１００、０、０に等しいＬ*、ａ*、ｂ*から１．０ボルトで５３．７０、９．４４、９．７０に等しいＬ*、ａ*，ｂ*までの媒体についてのカラーコーディネートに採用した、その通常の電圧および透過率の範囲全体を通して感知される赤色／褐色を有する不変の色相を有した。

曲線Ｄは、曲線Ｃのアノード物質の相対濃度が逆転する場合に何が起こるかを示す。曲線Ｄについてのウインドーには、４ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、２０ｍＭの２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンおよび３０ｍＭの１，１’－ジメチル－４，４’－（１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）を有するプロピレンカーボネートを充填した。この媒体は、曲線Ｃのウインドーと比較してその反対の相対濃度を有し、０．０ボルトでの１００、０、０に等しいＬ*、ａ*、ｂ*から１．０ボルトでの４３．７０、４５．２３、－２７．１９に等しいＬ*、ａ*、ｂ*までのカラーコーディネートに採用したその通常の電圧および透過率の範囲全体を通して感知される赤色／マジェンタ色を有する不変の色相を有した。

曲線Ｅは、曲線Ａ～曲線Ｄの実験デバイスと類似したＬ*値の範囲を通しての種々の縮小されたスペクトル変化について計算したＬ＊値を形づくる種々の因子を掛けた図２の複合スペクトルについてのカラーコーディネートを示す。最大の吸収においては、カラーコーディネートＬ*、ａ*、ｂ*は、２６．９１、－３．６２、－１６．２に等しかった。この媒体は、Ｌ*の値がかなり低くとも、ａ*およびｂ*の比較的小さな絶対値を有する。Ｌ*の大きな変化についてのこの小さな偏位運動は、相対的に灰色の媒体を示す。類似した相対濃度においてエレクトロクロミック物質を含有するエレクトロクロミック媒体を有する実験的なウインドーは、図２の理論的なまたは計算された媒体の偏位運動と優れて合致するカラーコーディネート偏位運動を示し、その実験デバイスは、本発明の教示から予想されるように、幾分青色－灰色の外観を有する灰色を有した。

図５にあるような色座標曲線に関しては、ミラーと同じエレクトロクロミック媒体を含有するウィンドウは、一般的に色座標の偏位が大きいことがわかって興味深い。これは、ミラーの中で活動し始める残留反射能が、活性化状態にあるウィンドウに対する透過光の見かけの色において、重要なファクターではないためである。しかしながら、ウィンドウの色座標偏位は、ミラー用のエレクトロクロミック媒体の設計に確かに有用である。逆もまた然りである。一般的には、着色した際、ウィンドウがグレーに見えるほど、所定のＬ*値に対する着色について、ａ*，ｂ*＝０，０からの色座標偏位は小さい。図５の曲線はほぼ直線であるが、いくらかカーブしている。これは、増加する彩度の関数として一定色相のマンセル軌跡がいくらかのカーブを見せることとして予想されないことではない。例えば、６３ページの図と、同ページのＢｉｌｌｍｅｙｅｒ及びＳａｌｔｚｍａｎの関連考察参照。

エレクトロクロミック材料の一部の組合せは、たとえレドックス電位が同じでない場合でも、かなり一致した知覚色又は色相を維持するが、多くはそうではない。図６は、様々な量のステージングを示す３種類のウィンドウの色座標曲線（D_{65}／２度）を示す。図６の

曲線Ａは、３０ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、１５ｍＭの１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）、及び１５ｍＭの１，１’－エチレン－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）のプロピレンカーボネート溶液を充填したエレクトロクロミックウィンドウのエレクトロクロミック媒体のものである。この最近の化合物は、表１～９の化合物のレドックス電位スケールで－０．２５２のレドックス電位を有する。曲線Ａは、０．０ボルトでａ*，ｂ*＝０，０に始まり、高電圧で図５の曲線よりもカーブが大きくなる。曲線Ａのウィンドウに関し、電圧の関数としての色相又は色の外観に、知覚される変化はほとんどない。これは、２つのカソード材料間のレドックス電位差が４４ミリボルトで、この電位差は本発明の定義内ではまだ同じであるからである。

曲線Ｂのデータを測定したエレクトロクロミック媒体は、８ｍＭの５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、２０ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロジベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン、及び３４ｍＭの１，１’－エチレン－４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）のプロピレンカーボネート溶液を充填したエレクトロクロミックウィンドウに含まれていたものである。この色座標曲線は著しいカーブを示し、デバイスは、低電位での帯緑色／黄色から高電位での帯赤色／茶色へと移る容易に識別可能な知覚色を見せる。２つのアノード材料間のレドックス電位差は８０ミリボルトで、ステージングはすぐに明白である。

曲線Ｃは、８ｍＭのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン、２０ｍＭの５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン、及び３４ｍＭの１，１’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）を充填したエレクトロクロミックウィンドウのエレクトロクロミック媒体のデータを示す。アノード材料のレドックス電位差は８８ミリボルトで、色座標曲線は著しいカーブを示す。デバイスの知覚色は、印加電圧範囲にわたって青から青紫にわずかに変化するだけである。知覚色又は色相変動の変化がわずかであるのは、吸収スペクトルが形を変える電圧で、彩度のマグニチュードが既に非常に高く、Ｌ*が非常に小さいために、色相の変化が不明瞭になるためとみられる。

エレクトロクロミック媒体は、エレクトロクロミック材料、並びに溶媒、光吸収剤、光安定剤、熱安定剤、抗酸化剤、及び自立ゲル（ポリマーマトリックスを含む）などのその他の材料を含む。本発明に必要に応じて使用してもよいポリマーマトリックスは、同一出願人による同時係属中の米国特許出願第０８／６１６，９６７号（Ｗ．Ｌ．Ｔｏｎａｒら、発明の名称“ＩＭＰＲＯＶＥＤ　ＥＬＥＣＴＲＯＣＨＲＯＭＩＣ　ＬＡＹＥＲ　ＡＮＤ　ＤＥＶＩＣＥＳ　ＣＯＭＰＲＩＳＩＮＧ　ＳＡＭＥ”）に開示されている自立ゲルの一部である。エレクトロクロミックミラーについては、自立ゲルが１１２及び１１４のガラス部材と相互協力し、２個のガラス部材が１個のシール部材によってつなぎ合わされているというよりは、１個の厚い単位部材として振る舞うミラーができる。これにより、ミラーが自動車環境にはよくある極端な環境に耐えられるように構造上の完全性を十分維持しつつ、総重量を低減するために、より薄いガラスを有するバックミラーを製造することができる。エレクトロクロミックウィンドウ（特に大きなウィンドウ）については、ポリマーマトリックスが１１２及び１１４のガラス部材と相互協力し、エレクトロクロミック媒体に作用する重力から通常発生する静水圧（エレクトロクロミック媒体が溶液を含む場合）を低減又は除去する。

クリア状態にあり、第三表面反射体を有するエレクトロクロミックミラーの作動中、光線は前面ガラス１１２から入り、透明導電層１１６、チェンバ１１２内のエレクトロクロミック媒体を通過した後、ミラー１１０の第三表面１１４ａ（ミラーに第四表面反射体がない場合を除いて）に配置された反射体／電極によって反射される。反射光線の光は、逆方向に横断する同じ一般経路によって外に出る。エレクトロクロミックデバイスに十分な高電圧（場合によっては適正な極性の）が印加された場合、電極の一つ（カソードと呼ぶ）からエレクトロクロミック媒体への電子移動によって、電気化学的還元が起こり、エレクトロクロミック媒体から他の電極（アノードと呼ぶ）への電子移動によって、電気化学的

酸化が起こる。この電気化学的還元及び／又は電気化学的酸化により、還元及び／又は酸化される材料又は材料類の光吸収特性に変化が生ずる。デバイスの作動、又は活性化は、一般的に、興味ある波長で光吸収の増加をもたらす（既に着色したデバイスを、興味ある波長で光吸収を減少させるように作動させることも可能ではある）。デバイスが暗状態、又は暗状態とクリア状態との中間の状態にある場合、入射光線及び反射光線はどちらも、エレクトロクロミック媒体１２４が光吸収する程度に応じて弱まる。

当業者には承知の通り、自動車用エレクトロクロミックミラーと、エレクトロクロミックウィンドウ又はその他のエレクトロクロミックデバイスとの間の主な相違は、ミラーには反射体が含まれることである。本明細書中に概説した教えに従うことにより、デバイスがミラー、ウィンドウ、ディスプレイなど何であろうと、グレーを含む様々な予め選択された知覚色を有するエレクトロクロミックデバイスを製造することができる。

自動車用ミラーに関し、図７に、内部ミラーアセンブリ１１０と、運転者側１１１ａ及び乗客側１１１ｂの２個の外部バックミラーアセンブリを概略的に図示した正面図を示す。これらはいずれも従来の方法で自動車に設置されるように適応している。また、ミラーは自動車の後方を向いており、自動車の運転者は、それを見ることによって後方の視界を得ることができる。内部ミラーアセンブリ１１０と外部バックミラーアセンブリ１１１ａ及び１１１ｂには、先に引用したカナダ特許第１，３００，９４５号、米国特許第５，２０４，７７８号、又は米国特許第５，４５１，８２２号に図示及び記載されている型の光感電子回路、並びに、グレア及び周囲光を感知してエレクトロクロミック素子に作動電圧を供給できるその他の回路を組み込むことができる。ミラーアセンブリ１１０、１１１ａ、及び１１１ｂは、同じ番号が内部及び外部ミラーの部品を同一であると認定している点で本質的に同一である。これらの部品は、形状は少し異なっていてもよいが、実質的に同様に機能し、同じ番号のついた部品として実質的に同じ結果を得る。例えば、内部ミラー１１０の前面ガラス部材の形状は、一般的に外部ミラー１１１ａ及び１１１ｂよりも長くて細い。また、内部ミラー１１０には、外部ミラー１１１ａ及び１１１ｂと比べていくらか異なる性能標準も課せられる。例えば、内部ミラー１１０は、一般的に、完全にクリアな場合、約７０～約８０％以上の反射率を持たなければならないのに対し、外部ミラーの反射率は約５０～約６５％である。また、米国では（自動車製造業者の供給では）、乗客側のミラー１１１ｂは、通常球面状に湾曲した、又は凸型の形状を有しているが、運転者側のミラー１１１ａ及び内部ミラー１１０は、現在のところ平面でなければならない。欧州では、運転者側のミラー１１１ａは、一般的に平面又は非球面であるが、乗客側のミラー１１１ｂは凸型の形状を有している。日本では両方のミラーとも凸型の形状を有している。以下の記述は、本発明のすべてのミラーアセンブリに一般的に適用可能である。

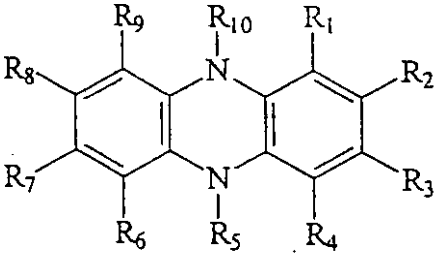
電気回路は、好ましくは、周囲光センサ（図示せず）及びグレア光センサ１６０を組み込む。グレア光センサは、ミラーガラスの背後に設置し、反射材料を完全に又は部分的に取り除いてミラー部を通して見えるようにするか、グレア光センサは、反射表面の外側、例えばベゼル１４４に設置することもできる。さらに、１４６のような電極及び反射体の領域、又はセンサ１６０と並ぶ領域を、例えばドット又はラインパターンに完全に又は部分的に取り除き、そこにコンパス、時計、又はその他の指示計のような真空蛍光ディスプレイを設置して自動車の運転者に見えるようにすることもできる。先に引用した同時係属中の米国特許出願“ＡＮ　ＩＮＦＯＲＭＡＴＩＯＮ　ＤＩＳＰＬＡＹ　ＡＲＥＡ　ＯＮ　ＥＬＥＣＴＲＯＣＨＲＯＭＩＣ　ＭＩＲＲＯＲＳ　ＨＡＶＩＮＧ　Ａ　ＴＨＩＲＤ　ＳＵＲＦＡＣＥ　ＲＥＦＬＥＣＴＯＲ”に、現在の好適なラインパターンが示されている。本発明は、グレア及び周囲光の測定に１個のビデオチップ光センサしか使用せず、さらにグレアの方向も判定することができるミラーにも適用可能である。本発明に従って組み立てられた自動車内部の自動ミラーは、外部ミラーの一つ又は両方を、自動ミラーシステムの従属デバイスとして制御することもできる。

本発明を具現化するバックミラーは、好ましくはベゼル１４４を含む。該ベゼルは、各アセンブリ１１０、１１１ａ及び／又は１１１ｂの全周囲を取り囲んでいる。ベゼル１４４は、スプリングクリップ（図示せず）と、シール部材の周辺部、及び前面並びに背面ガラ

ス部材（下記）の両方を隠し保護する。ベゼルの各種デザインは当該技術分野で周知である。例えば、先に引用した米国特許第５，４４８，３９７号に記載かつクレームされているベゼルなどである。ミラーアセンブリ１１０を自動車のフロントガラス内部に取り付けたり、ミラーアセンブリ１１１ａ及び１１１ｂを自動車外部に取り付けるための当該技術分野では周知のハウジングも各種ある。内部アセンブリ取り付け用の好適なハウジングは、先に引用した米国特許第５，３３７，９４８号に開示されている。

実施例１～２９に記載した材料は、実施例１０及び２５の化学物質以外は新規な化学物質であると考えられる。これらの材料の一部について、いくつかの性質を表１～９に示してある。これらの材料は、レドックス材料として、レドックスバッテリー、レドックス指示薬、及び電気有機合成における仲介電子移動などの用途に使用することができる。これらの材料は、電気化学的還元又は電気化学的酸化で可視光線の吸収スペクトルを著しく変化させるので、エレクトロクロミックウィンドウ、ディスプレイ、ミラーなど用のエレクトロクロミック媒体にも有用である。特に、これらの材料は、着色状態の吸収スペクトルと、同様のレドックス電位を有する材料のグループに位置付けできるようなレドックス電位とを有する。同様のレドックス電位を有するグループから異なる着色状態の吸収スペクトルを有する２個以上の材料を選択することにより、また、２個以上の材料の相対濃度を選ぶことにより、エレクトロクロミックデバイスに組み込み、デバイスの通常の電圧範囲又は透過範囲にわたって作動させた際に、予め選択された知覚色を有するエレクトロクロミック媒体を設計することができる。また、これらの材料は、通常の作動範囲全体にわたってグレーの知覚色を有するエレクトロクロミックデバイスとなるエレクトロクロミック媒体の設計に特に有用である。

表７～９にリストアップされた、以下の一般構造を有するいくつかのフェナジン化合物：



[XX]

は、以前に研究されたエレクトロクロミック媒体に包含されるフェナジン類と比べて、有利な特徴を有する。以前の研究の大部分のフェナジン類は、電気化学的活性状態について、最大吸収波長が４６０ｎｍ付近という主な可視光吸収ピークを有している。フェナジン化合物をアノード材料として、典型的１，１’－置換－４，４’－ジピリジニウム塩（電気化学的活性状態について、可視光線の最大吸収の波長が６００ｎｍ付近）をカソード材料として組み合わせると、約４７０～約５４０ｎｍの波長範囲で吸収の悪いエレクトロクロミック媒体が生成する。これらの媒体及びそれを含有するデバイスは、通常、昼光下で緑～青緑の外観を有し、夜間運転中のグレアを軽減するためバックミラーに使用した場合は、いくらか緑がかった青色の外観を有する。

実質的な可視光吸収が４７０～５４０ｎｍの範囲にあり、実際に最大可視吸収ピークがこの範囲にあるフェナジン化合物を見出した。特に注目すべきは、２，３，７，及び８位の１箇所以上に、フェニル、フェノキシ、ビニル、又は置換フェニル、例えばトリルを有するフェナジン化合物である。上記の通常は電子求引性のアリール基は、これらの位置に置換基がある場合、これらの化合物の第一の一電子酸化のレドックス電位に、あったとしてもほとんど影響を及ぼさないこと、さらに、これらの基は、酸化又は電気化学的活性状態の吸収スペクトルをレッドシフトさせることが注目される。これらの新規のフェナジンを様々な相対濃度で、４７０ｎｍ以下付近で吸収するフェナジンと組み合わせると、活性化された場合に、グレーを含む所望の色外観を有するエレクトロクロミック媒体が得られる。さらに、２，３，７，及び８位の１箇所以上に、アリール基置換、例えばフェニル、ビニル、トリルなどを有するフェナジン化合物は、エレクトロクロミック媒体中で、媒体の

光化学的又は熱的安定性に影響を与えることなく組み合わせることができる。可能性ある唯一の難点は、非活性化、中性状態のこれらの化合物は、非活性化状態のＵＶ吸収のテーリングのためにわずかに黄色になりうることである。

この問題は、メチル又はアルキル基（１個又は複数個）を、アリール置換基に隣接して、又はアリール置換基上に、又はフェナジンとアリール基間の結合に隣接した位置にあるアリール基上に入れることによっておおかた克服される。例えば、２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２，７－ジ（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、及び２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン（２個の隣接アリール基）でも無色であるか、２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン、及び２－ビニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンよりも黄色が薄い。電気化学的活性状態で最大吸収波長が４７０～５４０ｎｍの範囲にあり、非活性状態で実質的に黄色になることがないその他のフェナジンも、予め選択した色、特にグレーを達成する組合せに非常に有用である（例えば、２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；及び５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン）。

実施例１７で、５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンは、フェナジンから新規のワンポット合成で製造された。この同じ方法は、フェナジン類、トリフェノジチアジン類、トリフェノジオキサジン類、キノキサリノフェナジン類、フェナジンベースの染料、フェノキサジンベースの染料、フェノチアジンベースの染料、及び類似のフェナジン化合物のアルキル化に応用できる。一般的手順において、出発物質のアジンは、同じ反応混合物中で還元とアルキル化の両方が行われる。本手順は、アジン化合物の還元とアルキル化の両方を、安全、迅速、費用効果的なワンポット反応でいかに行うかを教示しているので、新規である。

先行文献に、フェナジンの還元及びアルキル化を別のステップで実施する方法が言及されているが、通常このステップの一つは危険有害かつ高価である。参考文献“Ｔｈｅ Ｄｉｒｅｃｔ Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ ｏｆ Ｓｏｍｅ Ｄｉｈｙｄｒｏ ａｎｄ Ｏｔｈｅｒ Ｐｈｅｎａｚｉｎｅ Ｄｅｒｉｖａｔｉｖｅｓ”ＪＡＣＳ（１９５７）ｐｐ．６１７８－６１７９で、フェナジンはナトリウム又はカリウム金属で還元され、次いでヨウ化メチルでアルキル化された。この方法は、危険有害、緩慢、高価である。別の参考文献“Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ ｏｆ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｄｏｎｏｒ Ａｃｃｅｐｔｏｒ Ｃｏｍｐｌｅｘｅｓ ｏｆ ｔｈｅ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ Ｈａｖｉｎｇ Ｃａｐｔｏ－ｄａｔｉｖｅ Ｓｕｂｓｔｉｔｕｅｎｔｓ”Ｊ．Ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（１９８９），Ｖｏｌ．２６，ｐｐ．４３５－４３８では、フェナジンを亜二チオン酸ナトリウムで還元した。次に、得られたジヒドロフェナジンを、リチウム－プロトン交換のためブチルリチウムを用いてアルキル化し、ジリチオ付加物を、ヨウ化メチルの添加によりアルキル化した。このプロセスは、危険有害なアルキル化ステップを含むツーポット合成である。

本発明の実施の形態によれば、アジン化合物、還元剤、塩基、アルキル化剤、及び相間移動触媒を、少量の水の存在下、極性非プロトン性溶媒に一緒に加える。加熱すると、アジンは還元及びアルキル化される。我々は本プロセスを多くのアルキル化化合物の製造に応用した。すなわち、アルキル化フェナジン、例えば２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジン；アルキル化窒素ヘテロ環、例えばＮ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”’－テトラブチルキノキサリノフェナジン；アルキル化アジンベース染料、例えば７－ヒドロキシ－３Ｈ－フェノキサジン－３－オンから３，７－ジブトキシ－１０－ブチルフェノキサジンの製造である。

我々は、還元剤として、通常亜二チオン酸ナトリウムを用いているが、他の還元剤、例えば次亜リン酸も同様に機能しうる。塩基は、通常炭酸カリウム又は炭酸ナトリウム粉末で

ある。アルキル化剤は、ヨウ化アルキル類、臭化アルキル類、塩化アルキル類、アルキルトリフレート類、アルキルメシレート類、又はアルキルトシレート類でありうる。相間移動触媒は必須で、我々は、第四級アンモニウムのハロゲン化物類又は硫酸水素塩類を用いて成果を上げた。クラウンエーテル類及び第四級ホスホニウム触媒も同様に機能しうる。最善の触媒は、“アクセス可能な”第四級アンモニウム塩類で、この用語は、相間移動反応の技術分野では周知である。最善の溶媒はアセトニトリルであるが、他の極性非プロトン性溶媒も機能しうる。また、少量の水の添加は、反応時間の減少に役立つ。

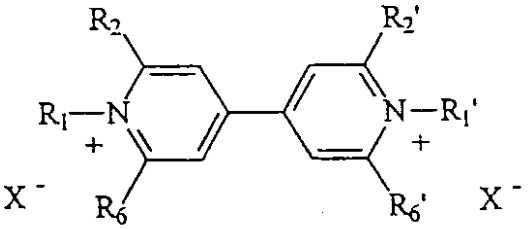
操作手順は次の通りである。２個のアジン窒素を有するアジン化合物１モルに対し、他の試薬の量は：１．１５モルの亜二チオン酸ナトリウム（８５％）、２．０モルの炭酸ナトリウム、４．０モルのハロゲン化アルキル、０．１１５モルの相間移動触媒、１０リットルのアセトニトリル、及び２００ｍｌの水である。１個のポットに全試薬を入れ、不活性雰囲気下で最低５時間加熱還流する。１０リットルの水を加え、アルキル化生成物をろ過して取り出す。これらが現在のところこれらの試薬の好適な量であるが、この反応は活発であるので、たとえ試薬の量が好適な量でなくても、これらの試薬はアルキル化生成物を製造するための働きをするだろう、ということを教示したい。

ジアルキルアミノ置換基が存在する場合、これらの条件は変更が必要となる。この場合、非極性有機溶媒と水酸化物水溶液層からなる２相反応が、上述のプロセスのアセトニトリル／水／炭酸塩の組合せに代わる。これにより、ジアルキルアミノ基の第四級化が回避される。

また、ヨウ化アルキル類は臭化アルキル類よりも反応性が高く、臭化アルキル類は塩化アルキル類よりも反応性が高いのを知ることも重要である。臭化アルキル類または塩化アルキル類を用いる場合には、ヨウ化ナトリウムを共触媒として加えることもできる。

要するに、このワンポット還元／アルキル化プロセスは、実施例１，３，４，１２，１３，１４，及び１６に示されているように、フェナジン類及び関連アジン化合物のアルキル化に広く応用できる。

表１～６に掲載したジピリジニウム化合物は、一般にビオロゲン類と呼ばれる。電気化学的還元がより難しいビオロゲン類を製造するために、下記一般式に示されているように、ジピリジニウム塩の２，２’，６，及び６’位の１箇所以上をアルキル基で置換することが知られている。



[XXX]

しかしながら、２，２’，６，及び６’位の１箇所以上をメチル基で置換すると、メチル基に近い第四級化窒素の強力な電子求引力のために、比較的酸性のプロトンを有する化合物ができる。さらに、１，１’，２，２’，６，６’－ヘキサメチル－４，４’－ジピリジニウム塩は、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、パークロレート、又はハライドのようなアニオンが塩に含まれると、環状エステル類及びニトリル類などの極性有機溶媒にわずかしか溶けない。実施例２９に、このような問題を克服し、望ましい拡散特性を有する化合物を提供するビオロゲン類の合成を記載する。２，２’，６，及び６’位の１箇所以上がアラルキル基、例えば２－フェニルエチル及び３－フェニル（ｎ－プロピル）、又は長鎖アルキル基、例えばヘキシルで置換され、他の２，２’，６，及び６’位がメチル基で置換された構造式XXXの化合物は、２，２’，６，及び６’位のそれぞれにメチル基を有する構造式XXXの化合物と比べて、極性有機溶媒への溶解性が増大した。

一般的に、２，２’，６，及び６’位の１箇所以上が２－フェニルエチル又は３－フェニルプロピルで置換されると、電気化学的還元がより難しく、置換基がメチル基であった場

合より酸性でないプロトンを持つビオロゲンが得られる。また、フェニル基はプロピレンカーボネートのような溶媒によってよく溶媒和されると考えられているため、これらの化合物は、このような置換基を持たない類似のビオロゲン類よりも拡散係数が小さいと考えられる。

以下の実施例で、本発明のある態様を更に詳しく説明する。別途記載のない限り、実施例に引用したすべての濃度は室温（２０～２７℃）における濃度であり、すべての温度は摂氏温度である。

実施例１

５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成

５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを以下のように製造した：

ワンポット相間移動反応で、５－メチルフェナジニウムメトスルフェート塩を還元し、アルキル化して５－エチル－１０－メチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを得た。

１．０ｇの５－メチルフェナジニウムメトスルフェート塩を、５０ｍｌのトルエン、１０ｍｌの４ＭＮａＯＨ水溶液、１０ｇの亜二チオン酸ナトリウム、１０ｍｌのヨードエタン、０．１ｇのテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、及び５０ｍｌの水を含む２相スラリー中で還流した。

当該混合物を４日間還流し、その後冷却して、下の水層を分離し、廃棄した。さらに２回水洗後、トルエンを除去し、粗生成物を５０ｍｌの熱エタノールに再溶解した。冷却した溶液から、４８％の収率で０．３５ｇの５－メチル－１０－エチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを得た。

実施例２

２－ビニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成

Ｐｏｋｈｏｄｅｎｋｏら、Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ，１９８５，７２の手順に従って、２－ホルミル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを調製した。Ｇｈｏｓｈ及びＳｐｉｒｏ，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１２８，１２８１（１９８１）の手順により、ホルミル基をビニル基に転化して、４－ビニル－１，１０－フェナントロリンを製造した。アセトン／水からの再結晶により、質量２３６、Ｎ，Ｎ’－ジアルキル化フェナジンと一致した電気化学を有する黄色固体を得た。

実施例３

２，７－ビス（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成

２，７－ビス（ｏ－トリル）－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを２，７－ジクロロフェナジンから調製した。２，７－ジクロロフェナジンは、２－ヨード－５－クロロニトロベンゼンと２－ニトロ－５－クロロアニリンから、ウルマン型アリールアミノ化、次いでニトロ基の還元及び塩化鉄（III）による酸化を用いて調製した。

２，７－ジクロロフェナジンのクロロ基を、ｏ－トリルボロン酸（ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ）を用いて“スズキカップリング”でｏ－トリル基に置換した。“Ｐａｌｌａｄｉｕｍ Ｃａｔａｌｙｚｅｄ Ｃｒｏｓｓ－Ｃｏｕｐｌｉｎｇ Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ ｏｆ Ｏｒｇａｎｏｂｏｒｏｎ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ”，Ｎ．Ｍｉｙａｗｒａ及びＡ．Ｓｕｚｕｋｉ，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．９５，ｐｐ．２４５７－２４８３（１９９５）。このクロスカップリング反応は、完了に約３週間を要した。

２，７－ビス（ｏ－トリル）フェナジン（２．２ｇ）を、２体積％の水、０．６ｇのメチルトリブチルアンモニウムクロリド、８．７ｇの亜二チオン酸ナトリウム、１．６ｇの炭酸ナトリウム、及び３．１ｍｌのヨードメタンを含むアセトニトリル中で還流した。４０時間後、還流反応溶液に水を滴下し、生成物を析出させた。冷却後、生成物をろ過して取り出し、アセトニトリルから再結晶させた。２．０７ｇの生成物を８７％のアルキル化収率で単離した。

実施例４

２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチル－５，１０－ジヒドロ

フェナジンの合成
２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチルフェナジンを２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチルフェナジンから調製した。
２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチルフェナジンを、４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミンと３－ニトロ－４－ブロモベンゾトリフルオリドから始まる３ステッププロセスで調製した。次に、ビアリールアミンの求核置換生成物を濃ＨＣｌ中で塩化スズ（II）を用いて、ジアミノジフェニルアミンに還元した。
当該化合物を希ＨＣｌ水溶液中で塩化鉄（III）を用いて酸化し、フェナジンを得た。Ｔｏｍｌｉｎｓｏｎ：“Ｔｈｅ　Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　２：２’－ｄｉａｍｉｎｏｄｉｐｈｅｎｙｌ　Ａｍｉｎｅｓ”，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｐｐ．１５８－１６３（１９３９）。
該フェナジン２４．０ｇを、５００ｍｌのアセトニトリル、２１．２ｇの炭酸ナトリウム、６９．６ｇの亜二チオン酸ナトリウム、３．４ｇのテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、及び７８．０ｇのヨードエタンに加えた。この混合物を４日間還流して完了した。還流反応スラリーに４００ｍｌの水をゆっくり添加した。所望の生成物が析出し、冷却後ろ過して取り出した。生成物を熱エタノールから再結晶させ、１７．７ｇの２，３－ジメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジエチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを得た。４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミンから出発した通算収率は３０．１％である。
実施例５
２，３，５，１０－テトラメチル－７－トリフルオロメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
この物質は合成実施例４の手順に従って調製した。ただし、アルキル化ステップのヨードエタンをヨードメタンに置き換えた。
実施例６
２，３－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
２，３－ジフェニルフェナジンを、Ｃ．Ｈ．Ｉｓｓｉｄｏｒｉｄｅｓら、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　３４，２１７（１９７８）の方法に従って調製した。次に、フェナジンの窒素を合成実施例３の手順によりメチル化した。
実施例７
２，５，１０－トリメチル－３－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
２－メチル－３－フェニルフェナジンを、ベンジルを１－フェニル－１，２－プロパンジオンに置き換えた以外は、Ｃ．Ｈ．Ｉｓｓｉｄｏｒｉｄｅｓら、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　３４，２１７（１９７８）の方法に従って調製した。次に、フェナジンの窒素を合成実施例３の手順によりメチル化した。
実施例８
５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
フェナジン９．０ｇを、６．５ｇの微粉砕したカリウム対ナトリウム１０：１の金属合金と、１５０ｍｌの１，２－ジメトキシエタン中で赤煉瓦色のスラリーが形成されるまで４０℃で攪拌した。約２４時間であった。１４．１ｍｌの２－ブロモプロパンを加えた。反応は２時間攪拌を続け、その後反応混合物をろ過した。ろ液は回転蒸発させて乾燥させ、生成物は固体としてシリカゲルのカラムに充填した。カラムは、８：２のヘキサン／酢酸エチルで調製、溶出した。標的化合物画分から溶媒を除去し、白色固体を得た。これをメタノールから再結晶して、２．１ｇの白色針状物、融点８０～８１℃を得た。質量３０６は、質量分析により確認された。
実施例９
２，３，５，１２－テトラメチル－５，１２－ジヒドロベンゾ（Ｂ）フェナジンの合成
２，３－ジアミノナフタレンと４，５－ジメチル－１，２－ベンゾキノンを４：１のエタノール／酢酸中で２時間還流して縮合し、２，３－ジメチルベンゾ（Ｂ）フェナジンを調製した。該フェナジンを、ヨードメタンを用いて合成実施例８の手順でアルキル化した。

電気化学的分析は、Ｎ，Ｎ’－ジアルキル化フェナジンと一致した。
実施例１０
９，１４－ジメチル－９，１４－ジヒドロジベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジンの合成
１，２－フェニレンジアミンとフェナントレンキノンを用いて、通常の縮合条件でジベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジンを調製した。４．２ｇのジベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジンを、ヨウ化メチルを用いて合成実施例８の手順でアルキル化し、２．１ｇの黄色結晶を得た。電気化学的分析は、Ｎ，Ｎ’－ジアルキル化フェナジンと一致した。
実施例１１
７，１２－ジメチル－７，１２－ジヒドロベンゾ（Ａ）フェナジンの合成
１，２－フェニレンジアミンと１，２－ナフトキノンを用いて、通常の縮合条件でベンゾ（Ａ）フェナジンを調製した。
該フェナジンを、３：１のカリウム／ナトリウム金属合金を用いて、ジメトキシエタン中で還元し、赤煉瓦色のアルカリ金属付加物にした。ヨードメタンの添加で、１時間にわたってアルキル化が起こった。Ｋ／Ｎａ合金の残留物は、エタノールを添加して失活させた。カラムクロマトグラフィーを用いて生成物を単離し、酢酸エチル／ヘキサンから再結晶させた。通算収率３８％で、２．０ｇの生成物を単離した。
実施例１２
２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを、２－クロロフェナジンから調製した。２－クロロフェナジンは、４－クロロ－１，２－フェニレンジアミンと１－ヨード－２－ニトロベンゼンを用いて調製した。このジフェニルアミンを塩化スズ（II）で還元してクロロ－２，２’－ジアミノジフェニルアミンとし、希ＨＣｌ水溶液中で塩化鉄（III）を用いて酸化して２－クロロフェナジンとした。Ｔｏｍｌｉｎｓｏｎ：“Ｔｈｅ　Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　２：２’－Ｄｉａｍｉｎｏｄｉｐｈｅｎｙｌａｍｉｎｅｓ”，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｐｐ．１５８－１６３（１９３９）。
２－クロロフェナジンをテトラグライム中でカリウムフェノレートと反応させて、２－フェノキシフェナジンに到達した。
１５０ｍｇの２－フェノキシフェナジンを、５０ｍｌのアセトニトリル、３ｍｌのヨードメタン、１．７ｇの亜二チオン酸ナトリウム、０．２１ｇの炭酸ナトリウム、及び０．１ｇのテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩中で還流した。２４時間後反応が完了した。還流反応混合物に５０ｍｌの水を添加した。油状物を分離して取り出し、２０ｍｌの熱エタノールに溶解した。冷却後、４７ｍｇの２－フェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの結晶を、３１％の収率で単離した。
実施例１３
２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを、２，７－ジクロロフェナジンから調製した。２，７－ジクロロフェナジンは、合成実施例３に記載した２，７－ビス（ｏ－トリル）フェナジンの手順により製造した。
ジフェノキシフェナジンは、テトラグライム中でジクロロフェナジンをカリウムフェノレートと反応させて製造した。得られた２，７－ジフェノキシフェナジン０．３５ｇを、１００ｍｌのアセトニトリル、１．７ｇの亜二チオン酸ナトリウム、０．５３ｇの炭酸ナトリウム、３ｍｌのヨードメタン、及び０．１ｇのテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩中で還流した。３日間還流後、１００ｍｌの水を還流反応スラリーに加えた。沈殿した生成物をろ過して取り出し、エタノールから再結晶させた。２１０ｍｇの２，７－ジフェノキシ－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを５５％の収率で単離した。
実施例１４
１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成
１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジンを、５ステッププロセスで製造した。
第一のステップには、２－ニトロ－６－ブロモトルエンとフェニルホウ酸を用いた“スズ

キカップリング”が含まれた。用いた操作手順は、“Ｐａｌｌａｄｉｕｍ Ｃａｔａｌｙｚｅｄ Ｃｒｏｓｓ－Ｃｏｕｐｌｉｎｇ Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ ｏｆ Ａｒｙｌｂｏｒｏｎｉｃ Ａｃｉｄｓ ｗｉｔｈ Π－Ｄｅｆｉｃｉｅｎｔ Ｈｅｔｅｒｏａｒｙｌ Ｃｈｌｏｒｉｄｅｓ，”Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，４８，ｐｐ．８１１７－８１２６（１９９２）から取った。この反応は４０時間後に定量的であった。

２－ニトロ－６－フェニルトルエンを油状物として“スズキカップリング”から単離した。次に、これを濃ＨＣｌ及びメタノール中で塩化スズ（II）を用いて、２－アミノ－６－フェニルトルエンに還元した。

次のステップは、２－ヨードニトロベンゼンを用いた、アミンのウルマン型アリールアミノ化である。この反応は、触媒として銅の入ったニトロベンゼン中で行った。生成物は、溶媒蒸留後、カラムクロマトグラフィーによって単離した。

得られた２－ニトロジフェニルアミンは、不純油状物として単離し、鉄粉を用いて１－メチル－２－フェニルフェナジンに環化した。Ｈ．Ｃ．Ｗａｔｅｒｍａｎ及びＤ．Ｌ．Ｖｉｖｉａｎ，“Ｄｉｒｅｃｔ Ｒｉｎｇ Ｃｌｏｓｕｒｅ Ｔｈｒｏｕｇｈ ａ Ｎｉｔｒｏ Ｇｒｏｕｐ Ｉ．Ｃｅｒｔａｉｎ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ ｗｉｔｈ ｔｈｅ Ｆｏｒｍａｔｉｏｎ ｏｆ Ｎｉｔｒｏｇｅｎ Ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｅｓ：Ａ Ｎｅｗ Ｒｅａｃｔｉｏｎ”，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，１４，２８９－２９７（１９４９）。

１－メチル－２－フェニルフェナジンを、油状物として最終の還元／アルキル化ステップに移した。該油状物を、５０ｍｌのアセトニトリル、１ｍｌの水、０．９ｇのメチルトリブチルアンモニウムクロリド、２．１ｇの炭酸ナトリウム、８．７ｇの亜二チオン酸ナトリウム、及び２ｍｌのヨードメタン中で還流した。１６時間後、還流反応混合物に５０ｍｌの水を加えて反応を停止した。油状物を分離して取り出し、次いで酢酸エチルに溶解して水洗した。酢酸エチルを除去し、油状物をカラムクロマトグラフィーで浄化した。エタノールから再結晶させ、８８ｍｇの１，５，１０－トリメチル－２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジンをほぼ白色の固体として得た。

実施例１５

２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成

２－フェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを、４ステッププロセスで調製した。

第一のステップには、ジメチルホルムアミド中で行う、アニリンを用いた４－ブロモ－３－ニトロビフェニルのアリールアミノ化が含まれる。得られた２－ニトロ－４－フェニルジフェニルアミンを、ナトリウムエトキシドと水素化ホウ素ナトリウムを用いて、“Ａ Ｎｅｗ Ｐｈｅｎａｚｉｎｅ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，Ｔｈｅ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ Ｇｒｉｓｅｏｌｕｔｅｉｎ Ａｃｉｄ，Ｇｒｉｓｅｏｌｕｔｅｉｎ Ａ，ａｎｄ Ｍｅｔｈｙｌ Ｄｉａｃｅｔｙｌ Ｇｒｉｓｅｏｌｕｔｅｉｎ Ｂ”，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，１４２３－１４２５（１９７０）に記載の手順で閉環して、２－フェニルフェナジンにした。

２－フェニルフェナジンを、亜二チオン酸水溶液をフェナジンの還流エタノール溶液に添加することにより、２－フェニル－５，１０－ジヒドロフェナジンに還元した。このジヒドロ生成物を単離し、次いで、ヨードメタンと炭酸ナトリウムを含有するアセトニトリルの還流溶液中でアルキル化した。水の添加により生成物を析出させ、これを単離した。これを炭素処理し、アセトンとエタノールの混合物から再結晶させて明黄色の結晶固体を得た。

実施例１６

２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの合成

２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを、２，７－ジクロロフェナジンから調製した。２，７－ジクロロフェナジンは、合成実施例３に記載の２，７－ビス（ｏ－トリル）フェナジンの操作手順により製造した。

２，７－ジフェニルフェナジンは、２，７－ジクロロフェナジンとフェニルホウ酸を用い

た“スズキ”クロスカップリング反応により製造した。“Ｐａｌｌａｄｉｕｍ Ｃａｔａｌｙｚｅｄ Ｃｒｏｓｓ－Ｃｏｕｐｌｉｎｇ Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ ｏｆ Ａｒｙｌｂｏｒｏｎｉｃ Ａｃｉｄｓ ｗｉｔｈ Ｄｅｆｉｃｉｅｎｔ Ｈｅｔｅｒｏａｒｙｌｃｈｌｏｒｉｄｅｓ，”Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，４８，ｐｐ．８１１７－８１２６（１９９２）に記載の操作手順参照。

６６０ｍｇの２，７－ジフェニルフェナジンを、１０ｍｌのアセトニトリル、０．２ｍｌの水、１ｍｌのヨードメタン、３．５ｇの亜二チオン酸ナトリウム、０．２１ｇの炭酸ナトリウム、及び６０ｍｇのメチル－トリブチルアンモニウムクロリド中で還流することにより、還元及びアルキル化した。４０時間後、２０ｍｌの水を還流反応スラリーに滴下して、反応を停止した。４５０ｍｇの２，７－ジフェニル－５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを６２．０％の収率で単離した。

実施例１７

５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンの新規製造方法

５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンは、フェナジンから始まる新規なワンポット合成で容易に製造することができる。この合成では、還元とアルキル化の両方が、穏和な反応条件下で迅速に進行する。

窒素雰囲気下で、６５０ｇのフェナジンを、１００ｍｌの水と、８９９ｍｌのヨードメタン（アルキル化剤）と、７６５ｇの炭酸ナトリウム粉末（塩基）と、７２３ｇの亜二チオン酸ナトリウム（還元剤）と、１３０ｇのメチルトリブチルアンモニウムクロリド（相間移動触媒）とを含む３．５リットルのアセトニトリル中で還流した。５時間後、フェナジンは完全に還元及びメチル化された。ここで、４．５リットルの水を還流反応スラリーに２５分かけて加えた。室温に冷却すると、ほとんどすべての５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンが沈殿した。これをろ過して取り出し、１．９５リットルの熱トルエンに再溶解した。このトルエン溶液をろ過して無機塩類を除去した。ろ過後、０．９５リットルのトルエンを窒素下で常圧蒸留により除去した。反応を８５℃に冷却し、１リットルのエタノールを２０分間かけて加えた。

該溶液を室温まで徐々に冷却し、室温に４時間維持した後、ろ過した。得られた５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロフェナジンを１リットルの水で洗浄し、次いで１リットルの冷エタノールで洗浄した。次にこの生成物を乾燥し、６５０．２ｇの白色結晶を８５．３％の収率で得た。

実施例１８

１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

１－フェニル－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）は、４，４’－ジピリジルに、初めフェニル基を、次いでメチル基を付加することによって製造した。フェニル基の付加は、Ｊｏｈｎ Ｇ．Ａｌｌｅｎによるカナダ特許第１０３１３４６号“Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ ｏｆ Ｂｉｐｙｒｉｄｉｎｉｕｍ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ”の操作手順を用いて行った。４，４’－ジピリジルを、２，４－ジニトロクロロベンゼンにより３５℃で第四級化する。この温度で１当量だけを用いることにより、第四級化は４，４’－ジピリジルの側だけに制限される。

モノ第四級化中間体を、アセトニトリル中で１０当量のヨードメタンと還流し、残りの窒素を第四級化する。この反応は１時間後に完了し、収率は９７．６％である。混合塩を熱水に溶解し、ろ過して、１モルのアンモニウムヘキサフルオロホスフェート溶液を添加して生成物を析出させる。

実施例１９

１－（４－シアノフェニル）－１’－メチル－４，４’－ビピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

１－（４－シアノフェニル）－１’－メチル－４，４’－ビピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を、合成実施例１８の１－フェニル－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）と同様に製造した。唯一の相違は、２

，４－ジニトロフェニル基を置換するのにアニリンの代わりに４－シアノアニリンを用いたことである。カナダ特許第１０３１３４６号参照。

実施例２０

１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）を、合成実施例１８の１－メチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）と同様に製造した。唯一の相違は、２，４－ジニトロフェニル基を置換するのにアニリンの代わりにパラ－アニシジンを用いたことである。カナダ特許第１０３１３４６号参照。

実施例２１

１－フェニル－１’－（４－ドデシルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

このビオロゲンは、カナダ特許第１０３１３４６号を参照して製造した。まず、４，４’－ジピリジルを３５℃で、１当量の２，４－ジニトロクロロベンゼンを用いて一方的に第四級化した。ドデシルアニリンで置換後、第二の窒素をジニトロクロロベンゼンで第四級化した。この第四級化は、還流温度で過剰のジニトロクロロベンゼンを用いて実施した。次に、このジニトロフェニル基をアニリンで置換し、所望の生成物のジクロリド塩を得た。ヘキサフルオロホスフェートへの複分解は、熱ＭｅＯＨ中で、アンモニウムヘキサフルオロホスフェートのアセトニトリル溶液を用いて実施した。

実施例２２

１，２，６－トリメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）の合成

２，６－ジメチル－４，４’－ジピリジルを、５０℃で、５倍過剰のジニトロクロロベンゼンを用いて第四級化した。第四級化は、立体障害のない窒素で起こり、２，６－ジメチル－１’－（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウムクロリドを得る。これをアニリンと反応させて（カナダ特許第１０３１３４６号参照）、２，６－ジメチル－１’－フェニル－４，４’－ジピリジニウムクロリドを得る。

最後に、立体障害のある窒素の第四級化を、還流アセトニトリル中で２０倍過剰のヨードメタンを用いて行う。この第四級化を１時間後に終了し、得られた二置換ジピリジニウム塩をろ過して取り出す。この塩を熱水に溶解し、１モルのナトリウムテトラフルオロボレート水溶液を用いて、テトラフルオロボレート塩として沈殿させる。

実施例２３

１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）の合成

７．０ｍｌの２，６－ジメチルアニリンを、４０ｍｌの３：２ジメチルホルムアミド／H_2O溶液に加え、混合物を窒素雰囲気下で加熱還流した。５０ｍｌの水に溶かした５．０ｇの１，１’－ビス（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウム（Cl^-塩）を均圧添加漏斗を通してゆっくり（２０分間かけて）添加した。黒色溶液をさらに２．５時間還流し、次いで冷却して、黄褐色の油状沈殿を生成させた。固形物はろ過により除去し、廃棄した。ろ液の容積を回転蒸発により約１０ｍｌに減少させた。多量のアセトン添加で、淡褐色の固体が生成した。これを１０：１メタノール／水に再溶解した。該溶液を脱色木炭で処理し、ろ過した。ナトリウムテトラフルオロボレート水溶液を添加し、溶液を室温で一晩放置した。生成物は、真空ろ過により、淡褐色の針状物として単離された。

実施例２４

１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）の合成

６．７ｍｌの３，５－ジメチルアニリンを、３０ｍｌの３：２ジメチルホルムアミド／H_2O溶液に加え、混合物を窒素雰囲気下で加熱還流した。５０ｍｌの水に溶かした５．０

ｇの１，１’－ビス（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウム（Ｃｌ⁻塩）を均圧添加漏斗を通してゆっくり（２０分間かけて）添加した。黒色溶液をさらに５時間還流し、次いで冷却して、黄褐色の沈殿を生成させた。固形物はろ過により除去し、廃棄した。ろ液の容積を回転蒸発により約１０ｍｌに減少させた。多量のアセトン添加で、オレンジブラウン色の固体が生成した。これを水に再溶解した。ナトリウムテトラフルオロボレート水溶液を添加し、オレンジ色固体の粗生成物の沈殿を得た。生成物は、まず、エタノール中での温浸、次いでメタノール／アセトニトリル中での脱色木炭処理により精製した。水の添加、回転蒸発によるメタノールとアセトニトリルの除去後、純生成物を真空ろ過により、チョーク状のオフホワイト固体として単離した。

実施例２５

１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）の合成

７．５ｍｌの２，４，６－トリメチルアニリンを、４０ｍｌの３：２ジメチルホルムアミド／H_2O溶液に加え、混合物を窒素雰囲気下で加熱還流した。５０ｍｌの水に溶かした５．０ｇの１，１’－ビス（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウム（Ｃｌ⁻塩）を均圧添加漏斗を通してゆっくり（２０分間かけて）添加した。黒色溶液をさらに６時間還流し、次いで冷却して、黄褐色の沈殿を生成させた。固形物はろ過により除去し、廃棄した。ろ液の容積を回転蒸発により約１０ｍｌに減少させた。多量のアセトン添加で、黄褐色の固体が生成した。これを１０：１メタノール／水に再溶解した。ナトリウムテトラフルオロボレート水溶液の添加で、明黄色の沈殿が生成した。この粗固形物を真空ろ過により単離し、少量の冷メタノールと水で洗浄した。精製は、メタノール／アセトニトリル中での脱色木炭処理により行った。水の添加、回転蒸発によるメタノールとアセトニトリルの除去後、純生成物を真空ろ過により、明黄色固体として単離した。

実施例２６

１－（３，５－ジメトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

３．０ｍｌの３，５－ジメトキシアニリンを、２５ｍｌの３：２ジメチルホルムアミド／H_2O溶液に加え、混合物を窒素雰囲気下で加熱還流した。５０ｍｌの水に溶かした３．０ｇの１－（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウム（Ｃｌ⁻塩）を均圧添加漏斗を通してゆっくり（２０分間かけて）添加した。オレンジブラウン色の溶液をさらに３時間還流し、次いで冷却して、黄色の沈殿を生成させた。固形物はろ過により除去し、廃棄した。ろ液の容積を回転蒸発により約１０ｍｌに減少させた。多量のアセトン添加で、淡黄色の固体が生成した。

該固体０．３０ｇを、過剰のヨウ化メチルと共に８０ｍｌのアセトニトリルに溶解した。該溶液を窒素雰囲気下で４時間還流し、次いで室温に冷却した。得られた沈殿を真空ろ過により明オレンジ色の固体として単離した。この粗生成物（Ｃｌ⁻、Ｉ⁻混合塩）を水に再溶解した。ナトリウムテトラフルオロボレート水溶液を添加し、溶液を一晩冷蔵した。真空ろ過により、生成物を黄オレンジ色の固体として単離した。精製は、まずアセトニトリルに再溶解し、次にテトラエチルアンモニウムクロリドのアセトン溶液を添加してクロリド塩として沈殿させることで達成した。該クロリド塩をろ過により単離し、短時間空気乾燥した。次に、生成物を、水に溶解、ろ過、及びろ液にアンモニウムヘキサフルオロホスフェート水溶液を添加することにより、PF_6^-塩に転化した。得られた沈殿を真空ろ過により、チョーク状のオフホワイト色固体として単離した。当該化合物の色は、１－（４－メトキシフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）よりも薄い黄色であった。これは、エレクトロクロミックデバイスにおいて残留黄色が望ましくない場合に都合がよい。

実施例２７

１－メチル－１’－（２－メチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

３．０ｍｌのｏ－トルイジンを、２５ｍｌの３：２ジメチルホルムアミド／H_2O溶液に

加え、混合物を窒素雰囲気下で加熱還流した。５０ｍｌの水に溶かした３．０ｇの１－（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウム（Ｃｌ⁻塩）を均圧添加漏斗を通してゆっくり（２０分間かけて）添加した。オレンジブラウン色の溶液をさらに３．５時間還流し、次いで冷却して、黄色の沈殿を生成させた。固形物はろ過により除去し、廃棄した。ろ液の容積を回転蒸発により約１０ｍｌに減少させた。多量のアセトン添加で、淡黄色の固体が生成した。これを水に再溶解した。アンモニウムヘキサフルオロホスフェート水溶液を添加し、得られた白色沈殿を真空ろ過により単離し、水洗し、真空オーブンで乾燥させた。

該固体０．７０ｇを、約１．０ｇのヨウ化メチルと共に５０ｍｌのアセトニトリルに溶解した。該溶液を窒素雰囲気下で６時間還流した。希アンモニウムヘキサフルオロホスフェート水溶液の添加、次いで回転蒸発によるアセトニトリルの除去により、淡褐色固体が生成した。

実施例２８

１－メチル－１’－（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）の合成

この化合物は、還流アセトニトリル中で、過剰のヨウ化メチルと反応させることにより、１－（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウムクロリド（合成実施例１８参照）から調製した。次に、２，４－ジニトロフェニル基を、１：１ジメチルホルムアミド／水の中で２，４，６－トリメチルアニリンと反応させて置換した（カナダ特許第１０３１３４６号参照）。反応混合物の容積をわずか数ｍｌにまで減少させ、２００ｍｌのアセトンを加え、一晩冷蔵することにより、粗生成物を混合ハライド塩として単離した。得られた固体を、ろ過により単離し、水に再溶解し、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート水溶液の添加によりヘキサフルオロホスフェート塩として沈殿させた。

実施例２９

新規２，２’，６，６’－置換－４，４’－ジピリジニウム塩類の調製

ここに記載した化合物Ｉ～IV及びVIII～XIの調製手順は、以下の文献に概説された手順に基づく。

１．（ａ）Ｍｉｎｉｓｃｉ，Ｔｏｐ，Ｃｕｒｒ．Ｃｈｅｍ．，Ｖｏｌ．６２，（１９７６），ｐｐ．１－４８

（ｂ）Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，（１９７３）ｐｐ．１－２４

２．Ｍｉｎｉｓｃｉ，Ｍｏｎｄｅｌｌｉ，Ｇａｒｄｉｎｉ，及びＰｏｒｔａ，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，Ｖｏｌ．２８，（１９７２），２４０３

３．Ｃｉｔｔｅｒｉｏ，Ｍｉｎｉｓｃｉ及びＦｒａｎｃｈｉ，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，ｖｏｌ．４５，（１９８０），４７５２

４．Ａｎｄｅｒｓｏｎ及びＫｏｃｈｉ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｖｏｌ．９２，（１９７０），１６５１

５．Ｂａｌｔｒｏｐ及びＪａｃｋｓｏｎ，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ，（１９８４），ｐｐ３６７－３７１

２－（２－フェニルエチル）－４，４’－ジピリジル（Ｉ）及び２，２’－ビス（２－フェニルエチル）－４，４’－ジピリジル（II）の調製

操作手順：４，４’－ジピリジル（１５．６２ｇ；０．１モル）を水（１００ｍＬ）と濃硫酸（５．３ｍＬ）の混合物に溶かした攪拌溶液に、ヒドロケイ皮酸（３２．０ｇ；０．２１３モル）と硝酸銀（１．７ｇ；０．０１モル）を加え、混合物を約８０℃に加熱した。３０分間この温度に維持している間に、ペルオキシ二硫酸アンモニウム（２２．８２ｇ；０．１モル）を少しずつ加えた。添加後、混合物をこの温度にさらに２時間維持した。次に該反応混合物を室温に冷却し、水酸化ナトリウム水溶液（１０％）で中和した。得られた暗褐色混合物をろ過し、ろ液を２５ｍＬずつの酢酸エチルで数回抽出した。有機層を合わせて無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過した。ろ液を蒸発させて溶媒を完全に除去すると、暗色の粘性油状物が残った。この油状混合物から、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、所望の化合物Ｉ及びIIが固体として単離された。このようにして得

られたＩ及びIIの量は、それぞれ４．７ｇ及び１．７６ｇであった。
２－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジル（III）及び２，２’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジル（IV）の調製
操作手順：化合物III及びIVは、ヒドロケイ皮酸の代わりに４－フェニル酪酸を用いた以外は、化合物Ｉ及びIIの調製で述べたのと同じ手順で調製した。このようにして得られたIII及びIVの量は、それぞれ３．３ｇ及び２．１５ｇであった。
２，２’，６－トリメチル－６’－（２－フェニルエチル）－４，４’－ジピリジル（Ｖ）；２，２’－ジメチル－６，６’－ビス（２－フェニルエチル）－４，４’－ジピリジル（VI）及び２－メチル－２’，６，６’－トリス（２－フェニルエチル）－４，４’－ジピリジル（VII）の調製
操作手順：ナトリウムアミド（２９．２ｇ；０．７５モル）をｍ－キシレン（８０ｍＬ）に溶かした攪拌懸濁液に、２，２’，６，６’－テトラメチルジピリジル（５．３ｇ；０．０２５モル）を窒素雰囲気下で加えた。短時間の攪拌後、塩化ベンジル（５０ｇ；０．３９モル）を１５～３０分かけてゆっくり添加し、混合物を１５～２０時間還流した。この後加熱を止めて、反応混合物を室温に冷却し、冷水（５～１０ｍＬ）を注意深く加え、未反応のナトリウムアミドを分解した。混合物を濃塩酸で酸性にし、２５ｍＬずつの塩化メチレンで数回抽出した。この操作は、未反応の塩化ベンジルとｍ－キシレン溶媒の除去に役立った。有機層を分離し、廃棄した。今度は、水溶液を水酸化ナトリウム（２０％水溶液）で塩基性にし、混合物を２５ｍＬずつの塩化メチレンで２～３回抽出した。有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させてろ過した。溶媒を完全に蒸発させると、ろ液は褐色の粘性油状物（９．２ｇ）を生じた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより所望の化合物Ｖ、VI、及びVIIを混合物から単離した。
２，２’，６－トリメチル－６’－ｎ－ヘキシル－４，４’－ジピリジル（VIII）及び２，２’－ジメチル－６，６’－ビス（ｎ－ヘキシル）－４，４’－ジピリジル（IX）の調製
操作手順：２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジピリジル（５．３ｇ；０．０２５モル）を－７８℃に冷却した（ドライアイス及び２－プロパノール）純テトラヒドロフラン（８０ｍＬ）に溶かした磁気攪拌溶液に、アルゴン雰囲気下で、ｎ－ブチルリチウム（１．７６ｇ；０．０２７５モル）のシクロヘキサン溶液（２．０Ｍ）を２０分かけて滴下漏斗から加えた。溶液は直ちに濃青色に変わった。混合物が－３０℃まで上昇するにまかせ（５分間）、再度－７８℃に冷却した。１－クロロペンタン（２．９３ｇ；０．０２７５モル）の純テトラヒドロフラン（１５ｍＬ）溶液を、１０分かけて滴下漏斗から添加した。添加後、混合物の色は暗紫色になった。－７８℃で短時間攪拌した後、放置して混合物の温度を室温まで上昇させた。純水（２～３ｍＬ）を注意深く加え、まだ存在している未反応のブチルリチウムがあればそれを分解した。混合物をさらに多くの純水（１００ｍＬ）で希釈し、２５ｍＬずつの酢酸エチルで２～３回抽出した。有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させてろ過し、ろ液を蒸発させて溶媒を完全に除去した。これにより、７．２ｇの黄褐色油状物が得られた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、化合物VIII及びIXを油状物から固体生成物として単離した。
２，２’，６－トリメチル－６’－（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジル（IX）及び２，２’－ジメチル－６，６’－ビス（３－フェニル（ｎ－プロピル））－４，４’－ジピリジル（Ｘ）の調製
操作手順：化合物Ｘ及びXIは、アルキル化剤として１－クロロペンタンの代わりに１－ブロモ－２－フェニルエチレンを用いた以外は、化合物VIII及びIXの調製で述べたのと同じ手順で調製した。
化合物Ｉ～XIの、それぞれの１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム二ヨウ化物塩への転化：
化合物Ｉ～Ｘの二ヨウ化物塩は、これらの化合物をそれぞれ、過剰モル当量のヨードメタンを用いて、純アセトニトリル中で２４～４８時間還流することにより調製した。得られたジ第四級塩を、ろ過し、新鮮なアセトニトリルで十分洗浄し、次いでドライアセトンで

すすいだ。
化合物Ｉ～IV、VIII、及びIXの、それぞれの１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）塩への転化：
典型的手順：上で調製した二ヨウ化物塩（５モル）を純水（１００～１５０ｍＬ）に溶解し、溶液を脱色炭（１．０ｇ）と共に室温で２～３時間攪拌した。懸濁液をろ過し、無色のろ液を、１モルのアンモニウムヘキサフルオロホスフェート水溶液で沈殿が完了するまで処理した。１時間放置後、沈殿を吸引ろ過し、純水（２０ｍＬ）で２～３回洗浄し、水から再結晶させて純塩を得た。収率は個々の化合物によって変動があったが、いずれも２０～８０％であった。
化合物VIの、１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウム二過塩素酸塩への転化：
前述のように調製された化合物VIの二ヨウ化物塩を、まず熱純水（１００ｍＬ）に溶解し、その溶液に過塩素酸ナトリウム水溶液（５％）を沈殿が完了するまで添加した。沈殿をろ過し、純水（２５ｍＬ）で４～５回洗浄し、湿潤沈殿を再結晶させ、アセトニトリルと水の混合物（８：２ｖ／ｖ）中で、脱色炭処理により精製した。黄色固体の収率は３２％であった。
化合物VII及びVIIIの、１，１’－ジメチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）塩への転化：
二ヨウ化物塩（２．０ｇ；３．５ミリモル）を純水（２５ｍＬ）に室温で溶解した。その溶液を脱色炭で処理し、ろ過して無色のろ液にナトリウムテトラフルオロボレート水溶液（２モル）を沈殿が完了するまで添加した。得られた淡黄色の沈殿をろ過し、２５ｍＬずつの純水で４～５回洗浄した。次に固体の沈殿を熱水から再結晶させ、無色の固体を得た。
実施例３０
緑／青のエレクトロクロミックデバイス
対称的に置換されたアリールビオロゲン類を、実施例２３及び２４に記載したように、適当なアニリン誘導体と１，１’－ビス（２，４－ジニトロフェニル）－４，４’－ジピリジニウムとの反応により調製した。フェロセンは市販品（Ａｌｄｒｉｃｈ）で、使用前に昇華によって精製した。
６０ｍＭのフェロセンのプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液と、各々３０ｍＭの１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）及び１，１’－ジフェニル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）のプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液の２種類を別々に小型バイアルに調製した。両方の保存溶液とも乾燥窒素で脱酸素した。各保存溶液を等量ずつ清浄バイアルに導入し、フェロセン約３０ｍＭと２種類の各ビオロゲン誘導体１５ｍＭずつの混合物を作った。次に、この多成分混合物をエレクトロクロミックデバイスの充填に用いた。
エレクトロクロミックウィンドウデバイスを、当該技術分野で公知の通り、１３７μｍのセル間隔を有するＬｉｂｂｅｙ－Ｏｗｅｎｓ－Ｆｏｒｄ製のＴＥＣ－２０ガラスを用いて製造した。該デバイスは、面積約１’×２”で、前記溶液をトッププレートに空けた２個の孔の一つからデバイスに導入して充填した。２個の孔は熱にかわ銃を用いて密栓した。当該エレクトロクロミックデバイスに１．２Ｖを印加すると、緑／青状態に均一に着色した。しかしながら、着色及びクリアの両方ともにいくらかのステージングが（緑中間体を通して）観察された。
実施例３１
グレーのエレクトロクロミックデバイス
６０ｍＭのフェロセンのプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液と、各々３０ｍＭの１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（ヘキサフルオロホスフェート）及び１－（４－シアノフェニル）－１’－メチル－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）のプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液の２種類を別々に小型バイアルに調製した。両方の保存溶液とも乾燥窒素で脱

酸素した。各保存溶液を等量ずつ清浄バイアルに導入し、フェロセン約３０ｍＭと２種類の各ビオロゲン誘導体１５ｍＭずつの混合物を作った。次に、この多成分混合物をエレクトロクロミックデバイスの充填に用いた。
エレクトロクロミックウィンドウデバイスを、当該技術分野で公知の通り、１３７μｍのセル間隔を有するＬｉｂｂｅｙ－Ｏｗｅｎｓ－Ｆｏｒｄ製のＴＥＣ－２０ガラスを用いて製造した。該デバイスは、面積約１’×２”で、前記溶液をトッププレートに空けた２個の孔の一つからデバイスに導入して充填した。２個の孔は熱にかわ銃を用いて密栓した。当該エレクトロクロミックデバイスに１．２Ｖを印加すると、暗青／緑（適度にグレー）状態に均一に着色した。着色の間もクリアの間もステージングは観察されなかった。
実施例３２
緑／グレーから青緑グレーの範囲の色を有するエレクトロクロミックデバイス
６０ｍＭのフェロセンのプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液と、６０ｍＭの１，１’－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）（Ｖ１）のプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液と、６０ｍＭの１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）（Ｖ２）のプロピレンカーボネート溶液を含む保存溶液の３種類を別々に小型バイアルに調製した。３種類の保存溶液とも乾燥窒素で脱酸素した。各保存溶液から一部を５個の清浄バイアルに導入して以下のような溶液を調製した。
Ａ）３０ｍＭフェロセン／１５ｍＭ　Ｖ１　ｗ／１５ｍＭ　Ｖ２
Ｂ）３０ｍＭフェロセン／１８ｍＭ　Ｖ１　ｗ／１２ｍＭ　Ｖ２
Ｃ）３０ｍＭフェロセン／２０ｍＭ　Ｖ１　ｗ／１０ｍＭ　Ｖ２
Ｄ）３０ｍＭフェロセン／２１ｍＭ　Ｖ１　ｗ／９ｍＭ　Ｖ２
Ｅ）３０ｍＭフェロセン／２４ｍＭ　Ｖ１　ｗ／６ｍＭ　Ｖ２
次に、これらの多成分混合物をエレクトロクロミックデバイスの充填に用いた。
エレクトロクロミックウィンドウデバイスを、当該技術分野で公知の通り、１３７μｍのセル間隔を有するＬｉｂｂｅｙ－Ｏｗｅｎｓ－Ｆｏｒｄ製のＴＥＣ－２０ガラスを用いて製造した。該デバイスは、面積約１’×２”で、前記溶液をトッププレートに空けた２個の孔の一つを通じてデバイスに導入して充填した。２個の孔は熱にかわ銃を用いて密栓した。
これらのエレクトロクロミックデバイスに１．２Ｖを印加すると、均一に着色し、完全に暗い状態で、正確な色がデバイスＡの緑グレーからデバイスＥの青緑グレーへと滑らかに変化した。Ａ、Ｂ、及びＣの着色中わずかなステージングが観察されたが、Ｄ及びＥは、着色中もクリアのときも目に見えるようなステージングは認められなかった。
実施例３３
グレーのエレクトロクロミックデバイス
２５ｍＭの１，１’－ジメチルフェロセン、１００ｍＭの２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン（ＵＶ安定剤として）、１８ｍＭの１，１’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）、１２ｍＭの１，１’－ビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）、及び３％（ｗｔ／ｗｔ）のポリメチルメタクリレートのプロピレンカーボネート溶液を含む溶液を、乾燥窒素で脱酸素した。
エレクトロクロミックウィンドウデバイスを、当該技術分野で公知の通り、１３７μｍのセル間隔を有するＬｉｂｂｅｙ－Ｏｗｅｎｓ－Ｆｏｒｄ製のＴＥＣ－２０ガラスを用いて製造した。同様にエレクトロクロミックミラーを、透明のＴＥＣ－２０フロントプレートを用いて製造した。前記透明のＴＥＣ－２０フロントプレートは、導電コーティングの反対側を予め銀メッキしたＴＥＣ－２０バックプレート（第四表面反射体）を有するか、別の反射金属でコーティングされている（第三表面反射体）。これらのデバイスは、寸法が約２”×５”で、前記のエレクトロクロミック溶液を真空バックフィリング技術によって充填した。デバイスの真空充填口は、ＵＶ硬化材料で栓をした。
４ヶ月後、$L^*a^*b^*$（Ａ／２度）代表値は以下のようであった。

	初期			暗状態		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
第四表面反射体	87.51	-1.42	+12.60	32.96	-0.37	-6.27
第三表面反射体	78.17	+0.07	+10.21	30.44	-5.12	-3.68

実施例３４

グレーのエレクトロクロミックデバイス

周囲エポキシシールによって１３７μｍの間隔をあけた２枚のＴＥＣ１５ガラスから、エレクトロクロミックデバイスを調製した。デバイスには、窒素パージした、１４ｍＭの５，１０－ジイソプロピル－５，１０－ジヒドロフェナジン、１４ｍＭの５，１０－ジメチル－５，１０－ジヒドロベンゾ（Ａ，Ｃ）フェナジン、及び３４ｍＭのビス（３，５－ジメチルフェニル）－４，４’－ジピリジニウムビス（テトラフルオロボレート）のプロピレンカーボネート溶液を充填した。クリアな状態でデバイスはわずかに黄色、０．８Ｖを印加するとデバイスは非常に暗いグレーであった。クリア状態のスペクトルから、色座標（Ａ／２度）L^*、a^*、b^*は、８９．１９、－０．２７、１０．７に等しく、０．８Ｖでは、L^*、a^*、b^*は、１７．７２、９．０３、７．３７に等しかった。ＣＩＥ曲線の白色光透過率は、クリアで７５％、０．８Ｖの暗状態で２．５％であった。デバイスは活性化状態でグレーというだけでなく、完全な暗状態で、透過率が著しく低かった。

特定の好適な実施の形態に従って本発明を詳細に説明してきたが、本発明の範囲内で当業者にとって多様な変形が可能である。従って、本発明は、以下の特許請求の範囲によってのみ制限され、本明細書中に示した実施の形態で説明した詳細及び手段によっては制限されないというのが我々の意図するところである。

【図１】

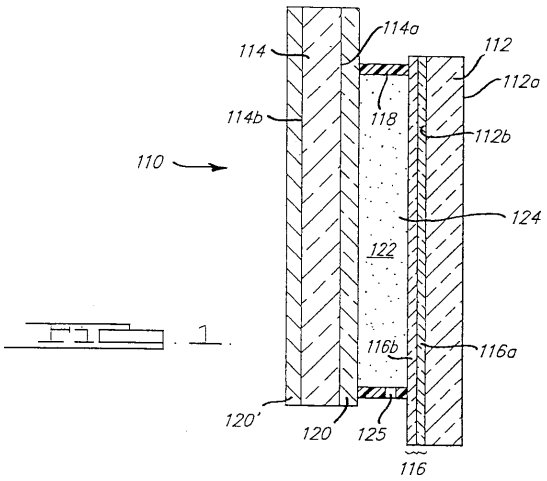


図１

【図２】

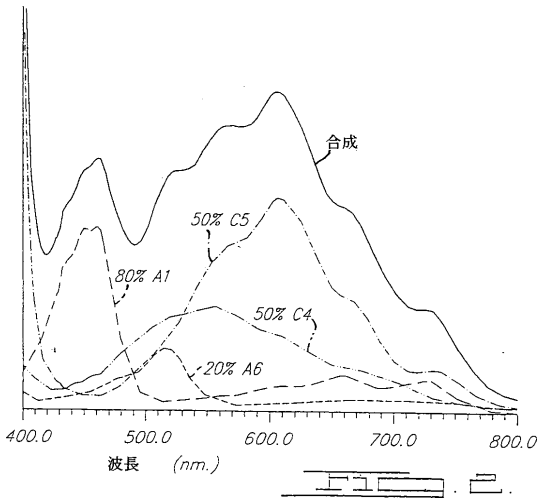
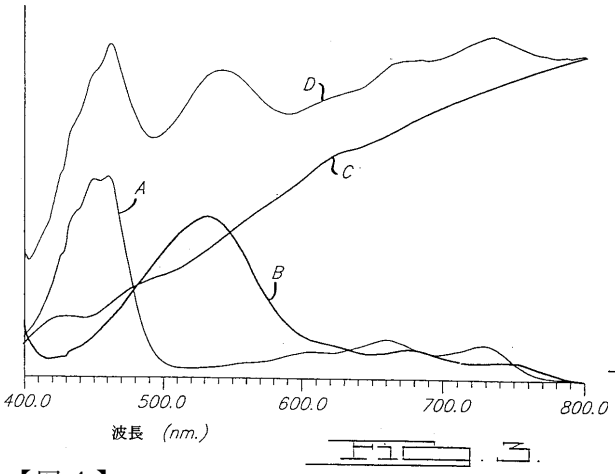
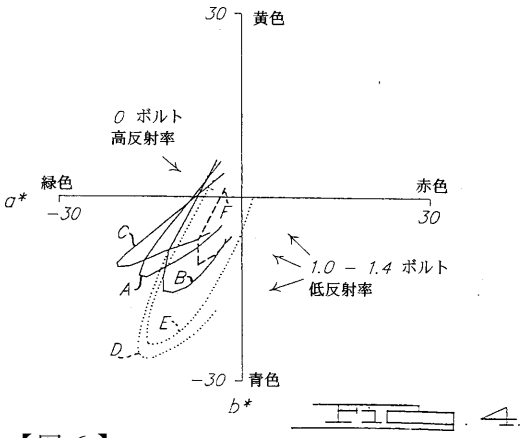


図２

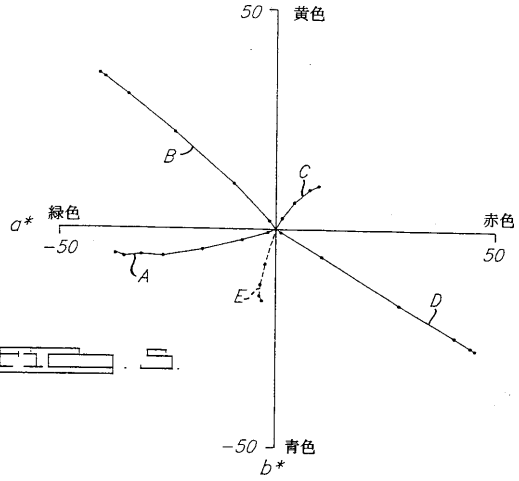
【図３】


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

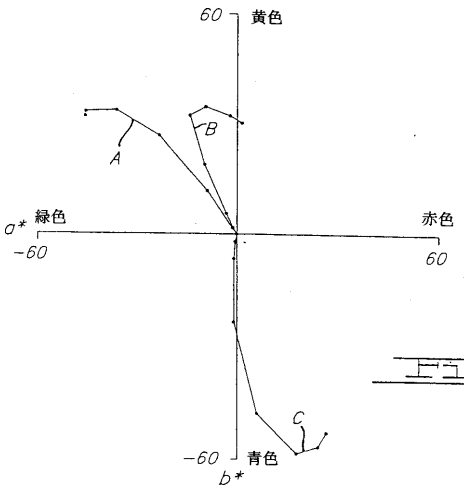
【図４】


30
黄色
0 ボルト
高反射率
緑色
a*
−30
赤色
30
1.0 − 1.4 ボルト
低反射率
−30
青色
b*

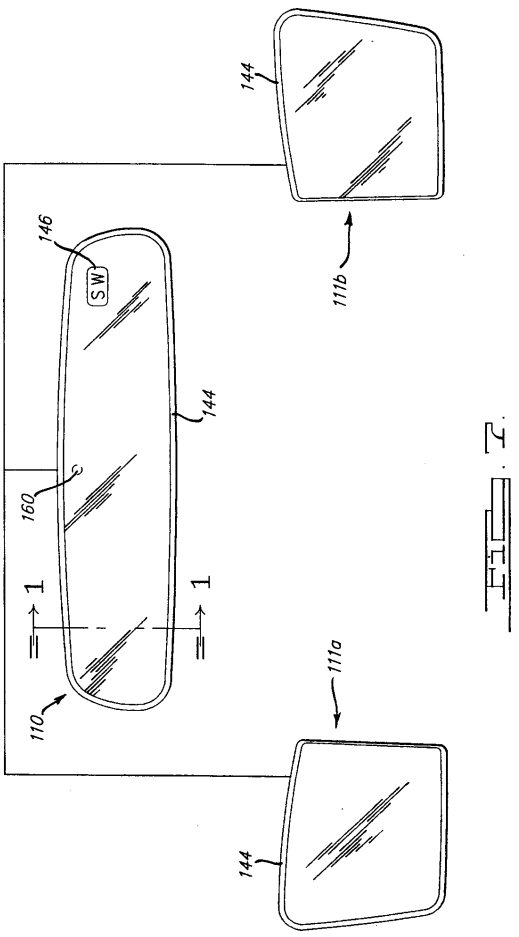
【図５】


50
黄色
B
C
a*
緑色
−50
赤色
50
A
E
D
−50
青色
b*

【図６】


60
黄色
A
B
a*
緑色
−60
赤色
60
C
−60
青色
b*

【図７】


144
111b
146
SW
144
160
1
1
110
111a
144

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士　松本　謙
(72)発明者　ボーマン，ケヴィン・エル
アメリカ合衆国ミシガン州４９４２３，ホランド，キャッスル・アベニュー　６４８７
(72)発明者　バイカー，ハーラン・ジェイ
アメリカ合衆国ミシガン州４９４２３，ホランド，バーディー・レイン　１２１０
(72)発明者　ガー，トーマス・エフ
アメリカ合衆国ミシガン州４９４２４，ホランド，ディーア・コーヴ　１４１９０
(72)発明者　シーグリスト，キャシー・イー
アメリカ合衆国ミシガン州４９５０６，イースト・グランド・ラピッズ，プリマス・ロード・サウス・イースト　１０６１
(72)発明者　シーイスト，デーヴィッド・エイ
アメリカ合衆国ミシガン州４９３１５，バイロン・センター，サンフラワー・サウス・ウエスト　６６２８
(72)発明者　ウィンクル，デリック・ディー
アメリカ合衆国ミシガン州４９４６４，ズィーランド，ジェームズ・ストリート　１０６８３

審査官　磯野　光司

(56)参考文献　特開昭６２－２９４２２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１６３４９（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５００８３８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０３０４９５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02F　1/15