

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 819**

51 Int. Cl.:  
**G02F 1/153** (2006.01)  
**F24J 2/40** (2006.01)  
**B32B 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09784514 .3**  
96 Fecha de presentación: **10.07.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2307926**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada**

30 Prioridad:  
**17.07.2008 FR 0854865**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2012**

73 Titular/es:  
**SAGE ELECTROCHROMICS, INC. (100.0%)**  
**One Sage Way**  
**Faribault, MN 55021, US**

72 Inventor/es:  
**BRESSAND, EMILY;**  
**GIRON, JEAN-CHRISTOPHE;**  
**ROYER, BASTIEN;**  
**VALENTIN, EMMANUEL y**  
**DUBRENAT, SAMUEL**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 390 819 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada

La presente invención se refiere a un dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada, especialmente destinado a constituir un panel electroaccionable, especialmente una vidriera.

- 5 Se conocen vidrieras que poseen una capacidad de reflexión de la luz en la zona del infrarrojo. Tales vidrieras han mostrado tener aplicaciones en los sectores técnicos más diversos.

Así, se las puede utilizar especialmente como vidrieras para una vivienda con objeto, por ejemplo, de asegurar la regulación térmica de diferentes habitaciones de un inmueble en función de sus respectivas exposiciones a la radiación solar.

- 10 Debe entenderse que se las puede utilizar en otros sectores, tales como por ejemplo en el sector aeronáutico para controlar y regular, por ejemplo, la radiación infrarroja admitida para las diferentes ventanillas de una aeronave.

- Se sabe que los dispositivos electrocromo comprenden una capa de un material electrocromo en la medida de insertar reversible y simultáneamente iones y electrones, cuyos estados de oxidación, que corresponden a los estados insertados y no insertados, son de una coloración distinta cuando se les somete a una alimentación eléctrica apropiada; presentando uno de estos estados una transmisión luminosa más elevada que el otro. El material electrocromo es generalmente a base de óxido de tungsteno y se debe poner en contacto con una fuente de electrones tal como, por ejemplo, una capa electroconductora transparente, y de una fuente de iones (cationes o aniones) tal como un electrolito conductor iónico. Se sabe que, con objeto de insertar igualmente cationes de forma reversible en la capa de material electrocromo, se debe asociar un contra-electrodo, simétricamente en relación a ésta, de manera que macroscópicamente el electrolito aparece como un simple medio de los iones. El contra-electrodo debe ser a base de una capa de coloración neutra o, al menos, transparente o poco coloreada cuando la capa electrocromo está en estado coloreado.

- Siendo el óxido de tungsteno un material electrocromo catódico, es decir que su estado coloreado corresponde al estado más reducido, para el contra-electrodo se utiliza generalmente un material electrocromo anódico a base de óxido de níquel o de iridio. Se ha propuesto igualmente utilizar en los estados de oxidación referidos un material ópticamente neutro como, por ejemplo, óxido de cerio, o materiales orgánicos tales como los polímeros conductores electrónicos (polianilina) o azul de prusia.

Actualmente, los sistemas electrocromos se pueden clasificar en dos categorías en función del electrolito utilizado.

- Así, en la primer categoría el electrolito se puede presentar en forma de un polímero o de un gel tal como, por ejemplo, un polímero con conducción protónica tal como los descritos en las patentes europeas EP 0 253 713 y EP 0 670 346, o un polímero con conducción de iones litio, tal como los descritos en las patentes EP 0 382 623, EP 0 518 754 o EP 0 532 408.

- En la segunda categoría, el electrolito puede ser igualmente a base de una capa mineral que forme un conductor iónico, que esté aislado eléctricamente. Estos sistemas electrocromos se designan entonces como que son "todo sólido". Se podrá referir a las patentes europeas EP 0 867 752 y EP 0 831 360.

Se conocen otros tipos de sistemas electrocromo tales como especialmente los sistemas electrocromo denominados "todo polímero" en los cuales dos capas electroconductoras se disponen de una y otra parte de un apilamiento que comprende un polímero con coloración catódica, un polímero aislante electrónico conductor iónico (muy particularmente de  $H^+$  o  $Li^+$ ) y, por último, un polímero con coloración anódica (tal como la polianilina o el polipirrol).

- 40 Finalmente, se conocen sistemas denominados "activos" en el sentido de la invención que combinan materiales viológenos y materiales electrocromos que, por ejemplo, presentan la secuencia electrodo conductor/capa mineral o polímero con propiedades electrocromos/capas (líquida, gel, polímero) con propiedades viológenas/electrodo conductor.

- Estos sistemas con materiales de inserción reversibles son particularmente interesantes en cuanto a que permiten modular la absorción en un intervalo de longitudes de onda más ancho que los sistemas viológenos: pueden absorber de manera variable no sólo en el espectro visible, sino que igualmente, de forma especial en el infrarrojo, lo cual puede conferirles un eficaz rol óptico y/o térmico.

- Estos diferentes sistemas comprenden dos capas electroconductoras que encierran una o varias capas electroquímicamente activas. Por tanto, cuando se crea una diferencia de potencial entre estas dos capas electroconductoras, se controla, por el valor de esta diferencia de potencial, el estado de transmisión/absorción del sistema, dicho de otro modo el nivel de transparencia de éste.

Cuando el sistema constituye una vidriera que se desea "electrocoaccionable" se entiende que se privilegia la transparencia de estas capas electroconductoras, si bien se deban realizar de materiales a la vez conductores de

corriente eléctrica y transparentes, y esto en los intervalos de espesor que se encuentran habitualmente en el sector de las capas finas.

5 Habitualmente se recurre a un material de óxido metálico dopado, tal como óxido de estaño dopado con flúor (SnO<sub>2</sub>:F) u óxido de indio dopado con estaño (ITO), el cual se puede depositar en caliente sobre diferentes substratos, especialmente por pirólisis sobre vidrio, como la técnica denominada CVD, o en frío especialmente por técnicas de pulverización catódica a vacío.

10 Sin embargo, se ha comprobado que en los espesores en los que permanecen transparentes, las capas a base de estos materiales no son de entera satisfacción, en medida de que no son suficientemente conductoras, si bien cuando se aplica una tensión eléctrica apropiada a los bornes del sistema para provocar el cambio de estado necesario, el tiempo de respuesta del sistema, o tiempo de conmutación, aumenta con un cambio de estado no homogéneo de las superficies importantes.

15 Más precisamente, en el caso en que, por ejemplo, las dos capas electroconductoras son a base de óxido de indio dopado con estaño (ITO), la resistividad de la capa de base, o capa inferior, que es del orden de 3 a 5 Ω/cuadrado pasa a 60-70 Ω/cuadrado para la capa superior en razón de su espesor más fino. Efectivamente, se sabe que si la capa de base tiene un espesor del orden de 500 nm, la capa superior respecto a ella no tiene más que un espesor del orden de 100 nm y esto por razones esencialmente ligadas a la contracción mecánica general del apilamiento.

Esta diferencia de resistividad entre las capas inferior y superior es el origen de la ralentización del tiempo de conmutación del dispositivo, es decir del tiempo necesario para que el sistema pase de su estado más transparente a su estado más opaco.

20 Se entiende que en la mayoría de las aplicaciones y, especialmente, en el sector de las vidrieras para viviendas y en las del automóvil, que se trata de vidrieras electrocromos con transparencia controlada o con reflexión controlada, tales defectos son de muy difícil aceptación por parte del usuario, deseando éste último un cambio tan rápido y tan regular como sea posible.

25 El documento US2004/021927 A1 describe un dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada de tipo electroaccionable que comprende un apilamiento depositado sobre un sustrato portador, comprendiendo este apilamiento de forma sucesiva: a) una capa metálica apta para reflejar la radiación infrarroja y que forma un primer electrodo, b) un sistema funcional electrocromo que comprende una capa de un primer material electrocromo de almacenamiento iónico, al menos una capa con función electrolítica y una capa de un segundo material electrocromo, c) una rejilla metálica transparente en el intervalo del infrarrojo que forma un segundo electrodo, y d) una capa antirreflejante.

30 Un dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja similar se describe por Jeffrey S. Hale et al. en el artículo "Prospects for IR emissivity control using electrochromic structures", Thin Solid Films, vol. 339 (1999), páginas 174-180.

Un dispositivo electrocromo en forma de láminas se describe en el documento US 6 747 779 B1.

35 Además, en numerosas aplicaciones, especialmente en el caso en que el sistema es de tipo infrarrojo con reflexión electroaccionable, es esencial asegurar su protección contra las agresiones exteriores a las que está sometido durante su utilización, tales como especialmente las agresiones climáticas tal como la intemperie o las agresiones mecánicas tales como los golpes o las ralladuras.

40 La presente invención tiene por objeto remediar estos diversos inconvenientes proponiendo un dispositivo con reflexión infrarroja electroaccionable que posea tiempos de conmutación rápidos, del orden de la décima parte de los del estado anterior de la técnica, que presente entre su estado coloreado y su estado dcolorado una diferencia de reflexión importante y que, además, esté protegido contra las diversas agresiones exteriores a las que corre el riesgo de estar sometido en el transcurso de su utilización.

45 Así, la presente invención tiene por objeto un dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada de tipo electroaccionable, el cual entre un sustrato portador transparente en el intervalo infrarrojo y un contra-sustrato comprende un apilamiento depositado sobre el sustrato portador, comprendiendo este apilamiento de forma sucesiva, partiendo del sustrato portador.

- a) una rejilla metálica transparente en el intervalo del infrarrojo, que forma un primer electrodo,
- 50 b) un sistema funcional electrocromo que comprende una capa de un primer material electrocromo de almacenamiento iónico, al menos una capa con función electrolítica y una capa de un segundo material electrocromo,
- c) una capa metálica apta para reflejar la radiación infrarroja y que forma un segundo electrodo,

- d) una capa intercalada de laminación de polímero termoplástico que asegura una laminación o un contra-sustrato,

el sustrato portador y el contra-sustrato comprende zafiro, o silicio, o germanio, o sulfuro de cinc, o ZnSe, o telurio de cadmio, o fluoruro de calcio, o fluoruro de bario o de magnesio, o vidrio transparente al infrarrojo, o polietileno.

- 5 Preferentemente, el sustrato portador será a base de zafiro y el contra-sustrato será a base de vidrio transparente al infrarrojo. Además, la capa de almacenamiento iónico será preferentemente a base de óxido de iridio.

La rejilla metálica, que podrá ser de tipo monocapa o multicapa, podrá ser a base de aluminio, o de platino, o de paladio, o de cobre o preferentemente de oro, o podrá ser a base de una aleación de estos metales, o a base de nitruro de titanio.

- 10 En una forma de ejecución de la invención la capa con función electrolítica será de tipo bicapa y será a base de óxido de tántalo y de óxido de tungsteno.

La capa intercalada de laminación podrá ser a base de polivinilbutiral (PVB) o de etilenvinilacetato, o preferentemente de poliuretano (PU). Esta capa intercalada de laminación podrá asegurar el soporte de los elementos de conexión que llevan la corriente a los electrodos.

- 15 La presente invención tiene igualmente por objeto un panel de disipación energética controlada que pone en marcha un dispositivo según una de las características mencionadas anteriormente.

Según otro aspecto de la invención, ésta apunta a la utilización de un panel tal como el descrito anteriormente como vidriera para la construcción, vidriera para automóviles, vidriera para vehículos industriales o de transporte colectivo, ferroviario, marítimo, aéreo, agrícola, maquinaria de obras, retrovisores, espejos, display y fijación de carteles, obturador para dispositivos de toma de imágenes.

- 20 A continuación, a título de ejemplo no limitativo se describirá una forma de ejecución de la presente invención, en referencia al dibujo anexo, en el cual:

La figura 1 es una vista en sección vertical de un dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según la invención.

- 25 La figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de un ejemplo de medios destinados a asegurar la estanqueidad del dispositivo.

La figura 3 es una curva que representa la variación de la reflexión de un dispositivo electrocromo según la invención entre los estados coloreados y decolorados para una iluminación cuya longitud de onda varía entre 3  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ .

- 30 En la figura 1 se ha representado un dispositivo electrocromo, con reflexión infrarroja controlada según la invención, destinado especialmente para ser aplicado a la realización de compartimentos de un local en el cual se desea poder regular el flujo térmico admitido, con objeto de tener en cuenta el nivel específico de exposición a la radiación solar de cada compartimento.

- 35 De manera general, tal dispositivo está formado por un apilamiento que comprende entre un sustrato portador 1a y un contra-sustrato 1b, una rejilla metálica 3 transparente en la zona Infrarroja, un sistema funcional electrocromo 5, una capa metálica 7 apta para reflejar el infrarrojo, y una lámina polímera termoplástica 9 destinada a asegurar la laminación del dispositivo.

Más precisamente, el dispositivo comprende así:

- 40 - A) el sustrato portador 1a transparente en la zona infrarroja en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 1 y 30  $\mu\text{m}$ , y que es especialmente a base de zafiro, pero que podría estar formado igualmente por silicio, germanio, sulfuro de cinc, ZnSe, telurio de cadmio (CdTe), fluoruro de calcio, fluoruro de bario o de magnesio, vidrio transparente al infrarrojo, o polietileno.
- 45 - B) la rejilla metálica 3, realizada preferentemente de oro, pero que igualmente podría estar hecha de aluminio, platino, paladio o cobre. Esta rejilla podrá ser igualmente a base de una aleación metálica o ser de tipo multicapas y esto en función de la gama espectral infrarroja considerada. Esta rejilla metálica asegurará, además, una función de alimentación con corriente del dispositivo.
- C) el sistema funcional electrocromo 5, así mismo a base de dos capas extremas electroactivas electrocromas EC1 y EC2 entre las cuales se ha dispuesto una o varias capas con función electrolítica  $EL_n$ .

- 50 Las capas EC1 y EC2 comprenden al menos uno de los compuestos siguientes, utilizado solo o en mezcla: óxidos de tungsteno, de niobio, de estaño, de bismuto, de vanadio, de níquel, de iridio, de antimonio, de tántalo y/o un metal adicional tal como titanio, renio o cobalto, y la capa con función electrolítica EL2, que de hecho

puede estar formada por la asociación de al menos una capa a base de un material seleccionado entre los óxidos de tántalo, de tungsteno, de molibdeno, de antimonio, de niobio, de cromo, de cobalto, de titanio, de estaño, de níquel, de cinc eventualmente aleado con aluminio, de circonio, de aluminio, de silicio eventualmente aleado con aluminio, de nitruro de silicio eventualmente aleado con aluminio o de boro, de nitruro de boro, de nitruro de aluminio, de óxido de vanadio eventualmente aleado con aluminio, de óxido de estaño y de cinc, estando al menos uno de estos óxidos eventualmente hidrogenado o nitrurado.

De este modo, en el presente modo de ejecución de la invención el sistema funcional electrocromo 5 comprende:

- una primera capa EC1 de un material electrocromo anódico, de óxido de iridio hidratado  $I_rO_xH_y$ , con un espesor de 70 nm,
- una primera capa con función electrolítica EL1 de óxido de tungsteno  $WO_3$ , con un espesor de 100 nm,
- una segunda capa con función electrolítica EL2 de tántalo hidratado, con un espesor de 100 nm, y
- una segunda capa EC2 de un material electrocromo catódico a base de óxido de tungsteno  $H_xWO_3$ , con un espesor de 380 nm,
- D) la capa metálica 7 apta para reflejar el infrarrojo se optimizará en la gama espectral de trabajo del dispositivo. Esta capa metálica, que será especialmente a base de oro, podría ser también igualmente a base de óxidos metálicos muy conductores tales como el óxido de cinc dopado con aluminio o flúor, de  $SnO_2-ZnO$ , de aluminio, de platino, de paladio o de cobre. Esta capa metálica asegura, según la invención, una doble función, a saber una función de reflexión de la radiación infrarroja y una función de alimentación con corriente de la capa electrocromo,
- E) la lámina polímera termoplástica 9 está destinada a asegurar una laminación del dispositivo con objeto de obtener una vidriera laminada. Podrá ser preferentemente una lámina de poliuretano (PU), pero igualmente podrá ser a base de polivinilbutiral (PVB) o de etilenvinilacetato (EVA). De manera interesante, esta lámina polímera puede realizar una función de soporte de los elementos de conexión que aseguran la alimentación con corriente de las capas electrocromo EC1 y EC2. Eventualmente, la cara externa del sustrato 1 se revestirá con una capa antireflectante 12.

Debe entenderse que, según la presente invención, el sistema funcional electrocromo 5 puede tener diversas configuraciones en función del resultado que el dispositivo está destinado a presentar.

Tal como se representa en la figura 2 el dispositivo según la invención está provisto de medios aptos para asegurar su estanqueidad frente al exterior y el interior, y comprende así una primera junta periférica 11 en contacto con las caras internas de los dos sustratos 1a y 1b, la cual está adaptada para formar una barrera frente a las agresiones químicas exteriores, así como una barrera frente al agua en forma de vapor.

El dispositivo comprende igualmente una segunda junta periférica 13 que está igualmente en contacto con las caras internas de los dos sustratos 1a y 1b, y que está dispuesta en la periferia de la primera junta de estanqueidad 11. Forma una barrera de estanqueidad con el agua líquida y asegura un medio de refuerzo mecánico de la garganta periférica, evitando que los sustratos finos se rompan durante el estratificado o durante las sucesivas manipulaciones.

La presente invención es particularmente interesante porque permite liberarse de la utilización de los TCO, a saber los óxidos conductores transparentes utilizados para asegurar la alimentación con corriente de las capas electrocromos y que son la causa de la baja velocidad de conmutación de los dispositivos electrocromo habituales.

Las medidas que se efectuaron en las vidrieras conformes a la presente invención permitieron así medir tiempos de conmutación del orden de segundos para las vidrieras con una superficie de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ , de 7 s para una superficie de  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  y del orden de 50 s para una superficie de  $1 \text{ m}^2$ .

Además, tal como se representa en la figura 3, la variación de la reflexión entre los estados coloreados y decolorados del dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según la invención es efectiva porque, para radiaciones infrarrojas con longitudes de onda comprendidas entre 3 nm y 5 nm, es del orden de 15%.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada de tipo electroaccionable, el cual entre un sustrato portador (1a) transparente en el intervalo infrarrojo y un contra-sustrato (1b) comprende un apilamiento depositado sobre el sustrato portador (1a), comprendiendo este apilamiento de forma sucesiva partiendo del sustrato portador (1a):
  - a) una rejilla metálica (3) transparente en el intervalo del infrarrojo, que forma un primer electrodo,
  - b) un sistema funcional electrocromo (5) que comprende una capa de un primer material electrocromo de almacenamiento iónico (EC1), al menos una capa con función electrolítica (EL1, EL2), y una capa de un segundo material electrocromo (EC2),
  - c) una capa metálica (7) apta para reflejar la radiación infrarroja y que forma un segundo electrodo,
  - d) una capa intercalada de laminación (9) de polímero termoplástico, la cual asegura una laminación o un contra-sustrato (1b), comprendiendo el sustrato portador (1a) y el contra-sustrato (1b) zafiro, o silicio, o germanio, o sulfuro de cinc, o ZnSe, o telurio de cadmio, o fluoruro de calcio, o fluoruro de bario o de magnesio, o vidrio transparente al infrarrojo, o polietileno.
2. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según la reivindicación 1, en el cual el sustrato portador (1a) es a base de zafiro y el contra-sustrato (1b) es a base de vidrio transparente al infrarrojo.
3. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según la reivindicación 1, en el cual la rejilla metálica (3) es de tipo monocapa o multicapa y es a base de aluminio, o de platino, o de paladio, o de cobre, o de oro, o es a base de una aleación de estos metales, o es a base de nitruro de titanio.
4. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa de almacenamiento iónico (EC1) es a base de óxido de iridio.
5. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa con función electrolítica es de tipo bicapa.
6. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según la reivindicación 5, en el cual la capa electrolítica (EL1, EL2) es a base de óxido de tantalio y de óxido de tungsteno.
7. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa intercalada de laminación (9) es a base de polivinilbutiral (PVB) o de etilvinilacetato o de poliuretano (PU).
8. Dispositivo electrocromo con reflexión infrarroja controlada según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa intercalada de laminación (9) asegura el soporte de los elementos de conexión que llevan la corriente a los electrodos (3,7).
9. Panel de disipación energética controlada, que utiliza un dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes.
10. Panel según la reivindicación 9, que está constituido por una vidriera.
11. Utilización de un panel según una de las reivindicaciones 9 o 10 como vidriera para la edificios, vidriera para automóviles, vidrieras para vehículos industriales o de transporte colectivo, ferroviario, marítimo, aéreo, agrícola, maquinaria para obras, retrovisores, espejos, display y anuncios, obturador para dispositivos de toma de imágenes.

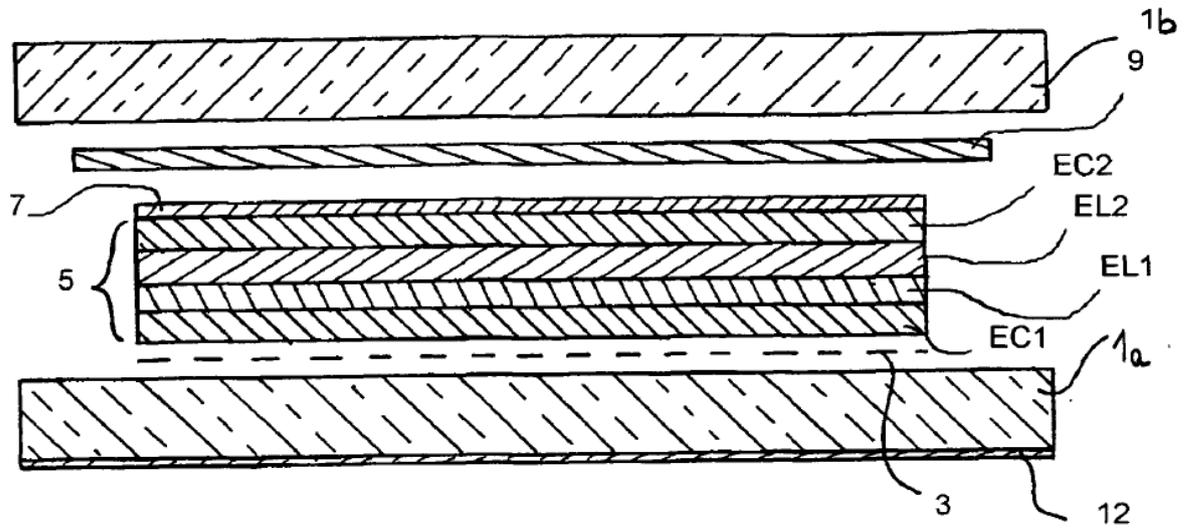


FIG 1

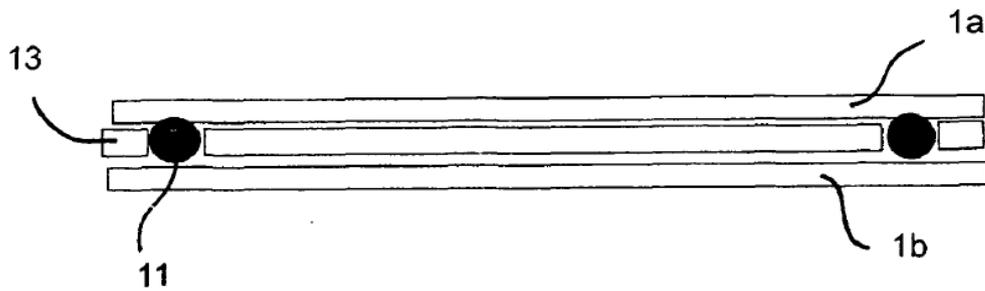


FIG 2

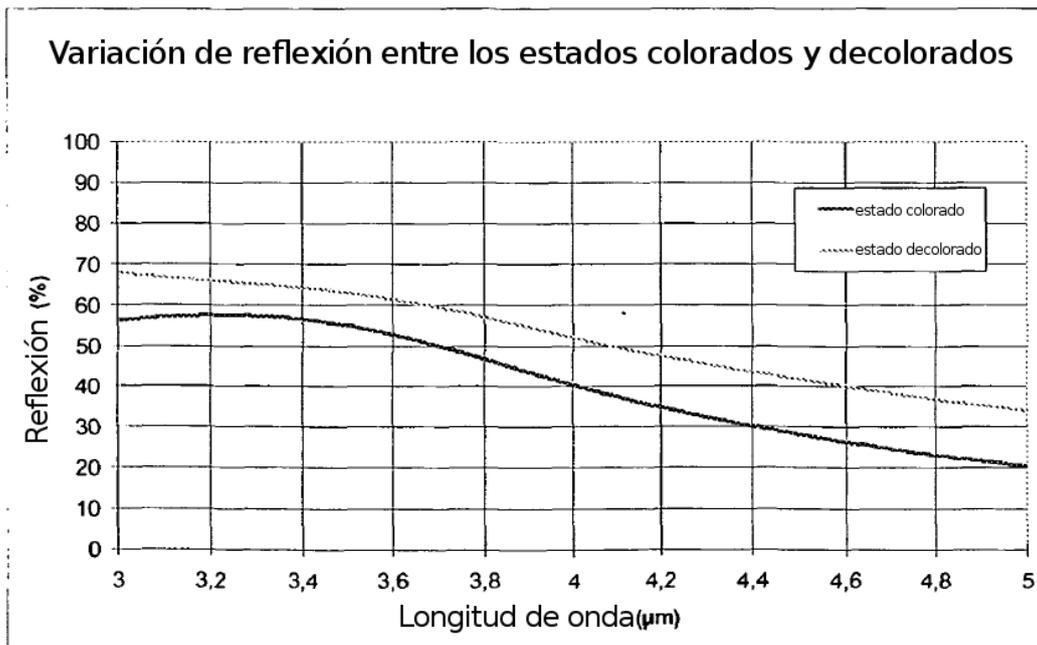


FIG 3