(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 535 352**

(51) Int. Cl.:
G02F 1/15 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011** **E 11726886 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015** **EP 2577390**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de un artículo electrocrómico**

(30) Prioridad:

27.05.2010 FR 1054070

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2015

(73) Titular/es:

ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GÉNÉRALE D'OPTIQUE) (100.0%)
147 Rue de Paris
94220 Charenton le Pont, FR

(72) Inventor/es:

DULUARD, SANDRINE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 535 352 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

Procedimiento de fabricación de un artículo electrocrómico

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo electrocrómico, que comprende una etapa de reducción o de oxidación no electrolítica de un revestimiento electrocrómico.

Los trabajos que han desembocado en la presente solicitud han recibido fondos del Séptimo Programa-Marco de la Comisión Europea bajo el Convenio de subvención nº INNOSHADE-200431-NMP LARGE.

Los acristalamientos electrocrómicos tienen típicamente una estructura que incluye dos capas exteriores transparentes, por ejemplo dos placas de cristal orgánico o mineral, dos capas electroconductoras depositadas sobre las caras internas de las capas exteriores y unidas a una alimentación eléctrica, y un electrolito dispuesto entre las dos capas electroconductoras, en el centro de dicho dispositivo.

Una capa electrocrómica está prevista entre el electrolito y al menos una de las capas electroconductoras, de preferencia entre el electrolito y las dos capas electroconductoras. Los colorantes electrocrómicos de las dos capas son entonces elegidos de manera que uno de ellos esté coloreado en el estado reducido e incoloro o ligeramente coloreado en el estado oxidado, mientras que el otro está coloreado en el estado oxidado e incoloro o ligeramente coloreado en el estado reducido.

En tal dispositivo electrocrómico que contiene dos sustancias electrocrómicas, una de las dos estará en el estado oxidado cuando la otra esté en el estado reducido e inversamente. Es por tanto necesario que antes del montaje de los diferentes elementos, una de las dos capas electrocrómicas esté en forma reducida y la otra en forma oxidada.

El depósito de una fina capa de al menos un compuesto electrocrómico sobre un sustrato electroconductor se hace, por ejemplo, mediante electrodeposición o por una vía no electrolítica según técnicas conocidas.

Ahora bien, la mayor parte de los revestimientos electrocrómicos depositados así en forma de capa delgada están en estado oxidado y en consecuencia deben sufrir una reducción antes de la integración en un dispositivo electrocrómico tal como el descrito anteriormente.

Dicha reducción se hace típicamente

- o bien por inmersión en una solución de un agente reductor que sufre sin embargo de una estabilidad al almacenamiento muy pequeña y necesita una etapa suplementaria de lavado de la película para eliminar el agente reductor residual;

- o bien en una célula electroquímica: la capa electroconductora que lleva el revestimiento de compuesto electrocrómico a reducir está conectada a un primer electrodo (electrodo de trabajo) y el conjunto es sumergido en un baño de electrolito en el que es igualmente sumergido en un baño de electrolito en el que es igualmente sumergido un contra-electrodo, generalmente un contra-electrodo de sacrificio que contiene un agente reductor del compuesto electrocrómico y eventualmente un electrodo de referencia.

Se conocen procedimientos de reducción se conocen por el documento US 4.938.571.

Tal sistema electroquímico con dos o tres electrodos es relativamente complejo y necesita una adaptación de la geometría de los diferentes componentes, principalmente de las dimensiones del baño, al tamaño de la pieza a tratar. Es a menudo inapropiado cuando la extensión de las superficies a reducir es muy grande, como es el caso por ejemplo de los cristales electrocrómicos, o cuando estas superficies son curvas. No conviene tampoco muy bien para procedimientos de reducción en continuo.

Por otra parte con tal sistema electroquímico es difícil obtener, más allá de una cierta extensión del revestimiento a reducir, una reducción homogénea sobre el conjunto de la superficie.

El propósito del presente invento ha sido proponer un procedimiento de reducción de revestimientos de compuestos electrocrómicos, depositados sobre sustratos electroconductores (llamados a continuación de manera indiferente sustratos conductores, capas electroconductoras o capas conductoras), que permitiría a la vez liberase de los problemas de adaptación de las dimensiones del equipo electroquímico al tamaño del objeto a reducir y permitir la obtención de revestimientos electrocrómicos reducidos de manera homogénea sobre extensiones importantes. Este procedimiento debería poder ser puesto en práctica ventajosamente en modo continuo, por ejemplo sobre bandas largas que llevan revestimientos electrocrómicos.

El procedimiento puesto a punto por la Solicitante permite resolver, con medios simples y poco costosos, el conjunto de estos problemas. Aunque el procedimiento propuesto sea particularmente útil para la reducción de compuestos electrocrómicos depositados en el estado oxidado, se comprenderá fácilmente con la lectura de la siguiente descripción que puede adaptarse muy fácilmente a la oxidación de revestimientos que están en el estado reducido y el invento cubre

por consiguiente, estos dos casos, siendo la reducción de un revestimiento de compuesto electrocrómico en el estado oxidado simplemente un modo de realización preferido del procedimiento del invento.

El principio de funcionamiento del procedimiento del presente invento consiste esencialmente en sustituir los dos electrodos del dispositivo de reducción electrolítica por una cantidad suficiente de un agente redox (agente reductor o agente oxidante) depositado sobre una zona del sustrato electroconductor no cubierta por el revestimiento del compuesto electrocrómico a reducir o a oxidar. Cuando el conjunto formado por el revestimiento de compuesto electrocrómico, el sustrato electroconductor y el agente redox, es puesto a continuación en contacto con un electrolito líquido, tiene lugar una reacción de oxido-reducción o redox indirecta, a través de la capa conductora subyacente, entre el agente redox y el compuesto electrocrómico depositados sobre ésta. El compuesto electrocrómico, en contacto con la superficie del sustrato conductor, es reducido u oxidado y forma el compuesto electrocrómico final.

El presente invento tiene por consiguiente por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo electrocrómico que comprende las etapas sucesivas siguientes.

(a) el depósito de una capa de un compuesto electrocrómico en la superficie de un sustrato electroconductor transparente o translúcido, recubriendo dicha capa de compuesto electrocrómico solamente una parte de la superficie de dicho sustrato electroconductor y dejando libre al menos otra parte de éste.

(b) el depósito de un agente redox que es un agente reductor o un agente oxidante del compuesto electrocrómico, sobre la parte de la superficie del sustrato electroconductor no cubierta por la capa de compuesto electrocrómico,

(c) la puesta en contacto de la capa de compuesto electrocrómico, depositada en la etapa (a), y de la capa de agente redox, depositada en la etapa (b), con un electrolito líquido durante un período de duración suficiente para permitir la reducción o la oxidación del compuesto electrocrómico por el agente redox, y

(d) la eliminación del electrolito por lavado y/o secado.

El compuesto depositado en la etapa (a) puede ser en principio cualquier compuesto electrocrómico. Entre los compuestos electrocrómicos conocidos, se prefieren en particular aquellos para los cuales uno de los dos estados de coloración es un estado sensiblemente incoloro.

Se pueden citar a título de ejemplos de tales compuestos electrocrómicos, los hexacianometalatos tales como los hexacianoferratos de hierro, de vanadio, de rutenio, de cadmio, de cromo, de paladio o de platino, el WO_3, el V_2O_5 y el NiO. Puede utilizarse igualmente polímeros electrocrómicos tales como el poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) que es esencialmente transparente e incoloro en el estado oxidado y de color azulado en el estado reducido. Finalmente, si los viológenos tales como alquilviológenos, arilviológenos o alquilarilviológenos no convienen muy bien en tanto que tales, sus polímeros, los poliviológenos, forman capas electrocrómicas de buena calidad.

La lista de los colorantes electrocrómicos anteriores no es, sin embargo, en modo alguno limitativa y el procedimiento del presente invento podrá adaptarse en principio a no importa qué compuesto electrocrómico que no figure en esta lista, a condición de que presente una adherencia suficiente al substrato conductor subyacente, que sea insoluble en el electrolito líquido y que se disponga de un agente redox apropiado.

En la etapa (a) del procedimiento según el invento, el compuesto electrocrómico es depositado en forma de un revestimiento delgado en la superficie de un sustrato electroconductor transparente. Este depósito podrá hacerse según técnicas conocidas tales como la electrodeposición, el depósito sol-gel, el depósito químico en fase de vapor (CVD, del inglés *chemical vapor deposition*), el depósito físico en fase de vapor (PVD, del inglés *physical vapor deposition*), la impresión por chorro de tinta, o el depósito no electrolítico tal como se ha descrito en el documento WO2009/156692.

El grosor del revestimiento electrocrómico no sobrepasa generalmente un grosor de 10 micrómetros y está comprendido, preferiblemente, entre 100 y 1000 nm.

Se conoce en la técnica un cierto número de materiales conductores transparentes orgánicos o minerales. Los materiales minerales más ampliamente utilizados son los óxidos conductores transparentes conocidos bajo la abreviatura TCO (del inglés *transparent conductive oxides*) entre los que se pueden citar los derivados del óxido de estaño, del óxido de indio y del óxido de zinc. Se pueden citar, en particular, el óxido de estaño dopado con flúor (FTO, *fluor tin oxide*), el óxido de indio dopado con estaño (ITO, *indium tin oxide*), el óxido de estaño dopado con antimonio y el óxido de zinc dopado con aluminio. El óxido de indio dopado con estaño (ITO) es particularmente preferido.

Se pueden utilizar igualmente polímeros orgánicos electroconductores tales como los poli(acetileno), polipirroles, politiofenos, polianilinas, poli(sulfuro de p-fenileno), poli(vinileno de p-fenileno). Un polímero electroconductor transparente bien conocido es el poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).

El sustrato electroconductor es generalmente una capa electroconductora transparente o translúcida formada sobre un soporte no conductor. Esta capa tiene entonces de preferencia un grosor comprendido entre 50 nm y 10.000 nm, en

particular entre 100 y 600 nm.

El soporte no conductor es bien entendido de preferencia igualmente transparente o translúcido.

Puede tratarse de un sustrato de cristal mineral o bien de un material orgánico transparente, por ejemplo en poli(etileno tereftalato), policarbonato, poliamida, poliimida, polisulfonas, poli(metacrilato de metilo), copolímeros de etileno tereftalato y de carbonato, poliolefinas, en particular polinorbornenas, homopolímeros y copolímeros de dietileneglicol bis(alilcarbonato), homopolímeros y copolímeros (met)acrílicos, en particular los homopolímeros y copolímeros (met)acrílicos derivados de bisfenol-A, homopolímeros y copolímeros tio(met)acrílicos, homopolímeros y copolímeros de uretano y de tiouretano, homopolímeros y copolímeros de epoxy y homopolímeros y copolímeros episulfuro.

El soporte no conductor puede, en particular, ser un material relativamente flexible, por ejemplo un polímero, plastificado o no, que tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea superior a 60º C, que permite el depósito del compuesto electrocrómico mediante impresión rotativa y la reducción o la oxidación en continuo del material electrocrómico según el procedimiento del presente invento.

El compuesto electrocrómico es depositado solamente sobre una parte de la superficie del soporte electroconductor. Es en efecto esencial dejar libre una parte de la capa electroconductora con el fin de poder depositar en ella el agente redox destinado a reducir u oxidar el colorante electrocrómico.

El depósito de la capa de colorante electrocrómico puede bien entendido ser puesto en práctica antes o después del depósito del agente redox. Dicho de otro modo, el orden de las etapas (a) y (b) del procedimiento según el invento puede ser invertido y la etapa (b) puede preceder a la etapa (a).

Como se ha indicado en la introducción, el agente redox es preferiblemente un agente reductor. La naturaleza del agente reductor no es determinante para el presente invento a condición de que este agente reductor sea suficientemente insoluble en el electrolito líquido para no ser eliminado de la superficie del sustrato electroconductor antes de haber desempeñado su función consistente en reducir el colorante electrocrómico. Se pueden citar a título de ejemplo agentes reductores que se pueden utilizar, el níquel (Ni), el molibdeno (Mo), el cobre (Cu), el cobalto (Co), el indio (In), el hierro (Fe), el zinc (Zn), el silicio (Si), la plata (Ag), el titanio (Ti), el aluminio (Al), estando todos estos metales de preferencia en estado metálico. Se utilizarán de preferencia Cu, Ni, Ag, Ti y Al.

El agente redox es preferiblemente depositado en la proximidad de los bordes de la capa de compuesto electrocrómico, o incluso en contacto con éstos.

Este depósito puede revestir la forma de una o varias zonas continuas o aún de una multitud de puntos discretos.

La extensión de la zona de la superficie de la capa electroconductora cubierta por el agente redox es relativamente pequeña con respecto a la de la superficie del revestimiento electrocrómico. Representa de preferencia menos del 20%, en particular menos del 10% y de manera particularmente preferida menos del 5% de la superficie del revestimiento electrocrómico.

La cantidad de agente redox a depositar depende bien entendido de la extensión pero igualmente del grosor del revestimiento electrocrómico que se trata de reducir. El agente reductor funciona, en efecto, como un «depósito» de electrones disponibles, a través del sustrato electroconductor, para la reducción del colorante electrocrómico. El experto en la técnica sabrá determinar sin problema la cantidad necesaria para obtener la reducción deseada del revestimiento electrocrómico.

Después del cumplimiento de las etapas (a) y (b), el sustrato que lleva, por una parte, el revestimiento electrocrómico y, por otra parte, el agente redox es puesto en contacto con el electrolito líquido, de preferencia por inmersión o por pulverización con el electrolito líquido.

El electrolito líquido puede ser una solución acuosa o no acuosa, que contiene generalmente pero no sistemáticamente una sal. Los disolventes no acuosos utilizados pueden ser disolventes orgánicos tales como el carbonato de propileno, el carbonato de etileno o el dimetilsulfóxido, o aún líquidos iónicos. Se pueden citar como sales utilizables, por ejemplo el perclorato de litio, el perclorato de tetrabutilamonio, y el cloruro de potasio.

La puesta en contacto con el electrolito líquido puede hacerse a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura comprendida entre 15 y 25º C, o bien a temperaturas más elevadas que no estarán limitadas en principio más que por la degradación térmica del sistema.

La duración de la puesta en contacto depende de un cierto número de factores tales como la temperatura del electrolito, el grosor de la capa electrocrómica, la conductividad de la capa conductora, la extensión de la superficie a reducir así como la velocidad de reacción redox. La Solicitante ha constato que para grosores de capa electrocrómica tales como los indicados anteriormente, una duración de puesta en contacto comprendida entre 30 segundos y 15 minutos, de preferencia entre 1 minuto y 8 minutos, es por lo general suficiente.

Ejemplo

Se deposita sobre un soporte transparente de poli(etileno tereftalato) que incluye un revestimiento en óxido de indio dopado con estaño (ITO) de un grosor de 250 nm, una capa delgada de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) por electrodeposición. Esta capa delgada tiene la forma de un cuadrado (área de aproximadamente 4 cm^2). A lo largo de cada lado de este cuadrado se aplica en proximidad inmediata una cinta plástica recubierta de cobre (3M 1245). El conjunto es sumergido en una solución de perclorato de tetrabutilamonio ($TBAClO_4$) en policarbonato de propileno (1M). El depósito de PEDOT adopta progresivamente una coloración azul mientras que la oxidación del cobre se traduce por la coloración negra y la disolución del agente reductor. Después de aproximadamente un minuto, la coloración del depósito electrocrómico no se intensifica más. El artículo electrocrómico es retirado del electrolito líquido, lavado y secado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un artículo electrocrómico que comprende las etapas sucesivas siguientes

(a) el depósito de una capa de un compuesto electrocrómico en la superficie de un sustrato electroconductor transparente o translúcido, recubriendo dicha capa de compuesto electrocrómico solamente una parte de la superficie de dicho sustrato electroconductor y dejando libre al menos otra parte de éste,

(b) el depósito de un agente redox que es un agente reductor o un agente oxidante del compuesto electrocrómico, sobre la parte de la superficie del sustrato electroconductor no cubierta por la capa de compuesto electrocrómico,

(c) la puesta en contacto de la capa de compuesto electrocrómico, depositada en la etapa (a), y de la capa de agente redox, depositada en la etapa (b), con un electrolito líquido durante una duración suficiente para permitir la reducción o la oxidación del compuesto electrocrómico por el agente redox, y

(d) la eliminación del electrolito por lavado y/o secado.

2. Procedimiento de fabricación de un artículo electrocrómico que comprende las etapas sucesivas siguientes:

(a) el depósito de una capa de agente redox que es un agente reductor o un agente oxidante de un compuesto electrocrómico en la superficie de un sustrato electroconductor transparente o translúcido, recubriendo dicha capa de agente redox solamente una parte de la superficie de dicho sustrato electroconductor y dejando libre al menos otra parte de éste,

(b) el depósito de una capa del compuesto electrocrómico, sobre la parte de la superficie del sustrato electroconductor no cubierta por dicha capa de agente redox,

(c) la puesta en contacto de la capa de compuesto electrocrómico, depositada en la etapa (b), y de la capa de agente redox, depositada en la etapa (a), con un electrolito líquido durante una duración suficiente para permitir la reducción o la oxidación del compuesto electrocrómico por el agente redox, y

(d) la eliminación del electrolito por lavado y/o secado.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el agente redox es un agente reductor del compuesto electrocrómico.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato electroconductor está constituido de óxido de indio dopado con estaño (ITO), de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o de polímeros orgánicos conductores.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente reductor es elegido en el grupo formado por Ni, Mo, Cu, Co, In, Fe, Zn, Si, Ag, Ti, Al, de preferencia entre Cu, Ni, Ag, Ti y Al, estando todos estos metales en el estado metálico.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el compuesto electrocrómico es elegido de entre los hexacianometalatos, el WO_3, el V_2O_5, el NiO, y los polímeros electrocrómicos.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente redox es depositado de manera que esté en contacto con los bordes de la capa de compuesto electrocrómico o en la proximidad de éstos.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente redox es depositado en una o varias zonas continua o en una multitud de puntos discretos.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la puesta en contacto, en la etapa (c) se hace por inmersión en el electrolito líquido o por pulverización del electrolito líquido.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la duración de puesta en contacto, en la etapa (c), está comprendida entre 30 segundos y 15 minutos, de preferencia entre 1 minutos y 8 minutos.