(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 576 754**

(51) Int. CI.:

C08L 71/02 (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)
B64G 1/44 (2006.01)
B64G 1/50 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)
G02F 1/17 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009 E 09796018 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2358817**

(54) Título: **Redes interpenetradas de polímeros con emisividad ajustable**

(30) Prioridad:

20.11.2008 US 116314 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2016

(73) Titular/es:

UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE (100.0%)
33 Boulevard du Port
95011 Cergy-Pontoise Cedex, FR

(72) Inventor/es:

CHEVROT, CLAUDE;
TEYSSIE, DOMINIQUE;
VIDAL, FRÉDÉRIC;
AUBERT, PIERRE-HENRI;
VERGE, PIERRE;
BEOUCH, LAYLA;
TRAN-VAN, FRANÇOIS y
FABRE-FRANCKE, ISABELLE

(74) Agente/Representante:

VIGAND, Philippe

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

Redes interpenetradas de polímeros con emisividad ajustable

Técnica anterior

La presente invención se refiere a materiales en forma de red semiinterpenetrada de polímero (semi-RIP) o red interpenetrada de polímero (RIP) de estructura simétrica B-A-B en la que A es una red de polímero (o RIP) conductor iónico en forma de una capa y B es un polímero electrónicamente conductor seleccionado entre poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o poli(3,4-propilendioxitiofeno) o uno de estos polímeros sustituidos con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato, y está interpenetrada en la capa de la red de polímero (o RIP) A; y el polímero B está presente en un contenido de un 0,5 a un 2,5 % en masa basado en el peso total del material. La invención también se refiere a un método para la preparación de estos materiales y a un dispositivo electroemisivo (DEE) que comprende uno de estos materiales. La invención se refiere adicionalmente al uso de un material de acuerdo con la invención como material de sigilo, material para mejorar el aislamiento térmico, material para la sustitución de paneles de persianas venecianas de satélites artificiales, y/o material para controlar la temperatura de acuerdo con la exposición al sol o la temperatura exterior.

En la descripción que sigue a continuación, las referencias entre corchetes [ ] se refieren al listado de referencias presentado al final del texto.

Estado de la técnica

Cada cuerpo tiene su propia emisividad. La emisividad se puede definir como la propiedad de la superficie de un cuerpo para emitir calor por radiación, expresada como la proporción entre la radiación emitida por dicha superficie y es emitida desde un cuerpo que absorbe y transmite toda la radiación que alcanza (denominado cuerpo negro); estando los dos cuerpos a la misma temperatura. Por lo tanto, la emisividad es la capacidad de un material para absorber o emitir calor. Un dispositivo capaz de modular su emisividad se puede usar en diversos campos tales como camuflaje con infrarrojos o ahorro de energía. Entre los sistemas con emisividad, los dispositivos electroemisivos variables suscitan mucho interés debido a la facilidad para aplicar una tensión eléctrica.

Solamente uno de los componentes de los dispositivos electroemisivos es capaz de modular su emisividad: la capa activa. La composición de los sistemas electroemisivos no se resume por lo tanto a esta capa activa: normalmente están formados por varias capas apiladas (5 a 7) todas con un papel específico y esencial en los sistemas electroemisivos. Por lo tanto, su desarrollo es a la vez costoso y complejo.

Por lo tanto, existe una necesidad real de simplificar la arquitectura de dispositivos electroemisivos, manteniendo los materiales con una buena capacidad para modular su emisividad en una forma que permita un desarrollo menos complejo.

Descripción de la invención

La presente invención se diseña de forma específica para satisfacer estas necesidades e inconvenientes de la técnica anterior al proporcionar material en forma de red semiinterpenetrada de polímero (semi-RIP) o red interpenetrada de polímero (RIP) de estructura simétrica B-A-B en la que:

- A es una red de polímero (o un RIP) conductor iónico en forma de una capa;
- B es un polímero conductor electrónico seleccionado entre poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o poli(3,4-propilendioxitiofeno) o uno de estos polímeros sustituidos con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato, y está interpenetrada en la capa de la red de polímero (o RIP) A; y
- El polímero B está presente en una cantidad de un 0,5 a un 2,5 % en masa con respecto al peso total del material.

Por lo general, las Redes Interpenetradas de Polímeros (RIP), conductoras de la electricidad, presentan una estructura de tipo gradiente: la superficie es rica en polímero conductor electrónico, mientras que el núcleo está completamente libre. Basándose en esta característica morfológica en particular de RIP, y de la forma más inesperada, los inventores han tenido éxito en el diseño de un material particularmente adecuado para el desarrollo de un dispositivo de electroemisión.

El material de acuerdo con la invención posee todas las capas esenciales de un dispositivo electroemisivo (capaz de emisividad variable, reserva de iones, soporte mecánico, colectores de corriente) y, además, está en forma de un solo bloque que simplifica la arquitectura de este tipo de dispositivo y, por lo tanto, su desarrollo. Además, el material de la invención tiene la ventaja de tener la capacidad de modular su emisividad.

En el material de acuerdo con la invención, la red de polímero (o RIP) A puede ser una red interpenetrada de copolímero o una red interpenetrada de (co)polímeros.

En el contexto de la presente invención, la expresión "red interpenetrada de polímero" (RIP) en el sentido de la presente invención se refiere a una matriz o ensamblaje que consiste en al menos dos polímeros reticulados entre sí formando de este modo dos o varias redes. Esta mezcla de polímeros combina de este modo las propiedades de los polímeros que la forman.

Una "red semiinterpenetrada de polímero" (o semi-RIP) en el sentido de la presente invención, se refiere a una matriz o ensamblaje que consiste en al menos un polímero reticulado que forma una red, y al menos un polímero no reticulado entrecruzado en la primera red y que no forma una segunda red.

El término "polímero" en el sentido de la invención se refiere a una macromolécula formada por cadenas lineales o ramificadas y cuya estructura resulta principalmente de la repetición de unidades constitutivas derivadas de monómeros.

El término "copolímero" en el sentido de la invención se refiere a un polímero cuyas unidades constitutivas se derivan de más de un tipo de monómero.

La expresión "red de polímero" en el sentido de la invención, se refiere a una red de uno o más polímeros (o copolímeros) reticulados, es decir, de uno o varios polímeros cuyas cadenas están interconectadas con enlaces covalentes.

En el contexto de la invención, un "polímero conductor electrónico" es un polímero que tiene enlaces tres localizados, en particular polímero conjugado en π. Entre los polímeros conductores electrónicos útiles que se pueden mencionar se encuentran, por ejemplo, polipirroles, poliparafenilenos, politiofenos, polianilinas, policarbazoles, poliacetilenos, estando estos polímeros opcionalmente sustituidos, por ejemplo, con grupos no polares (grupo alcoxi, alifático, incluyente con base de flúor, etc.) o polares (cadena alifática terminada con una función sulfonato o carboxilato, etc.).

El término "polímero conductor iónico" en el sentido de la presente invención se refiere un polímero que puede formar complejos fácilmente con sales orgánicas e inorgánicas y que opcionalmente contiene grupos polares, por ejemplo, grupos éter, aminas, alcoholes, etc.

Una "cadena colgante" en el sentido de la presente invención se refiere una cadena del polímero unida a la red de polímero en un solo punto.

En el contexto de la presente invención, los términos "polietilenglicol" (PEG) u "óxido de polietileno" (POE) se usan de forma indistinta para hacer referencia a polímeros de óxido de etileno que tienen pesos moleculares de 300 g/mol a 10000000 g/mol.

El término "alquilo" en el sentido de la presente invención, se refiere a un radical de carbono, lineal, ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido y/o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo se pueden mencionar metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, ciclohexilo, etc.

El término "heteroalquilo" en la presente invención se refiere a un radical alquilo como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho sistema de alquilo al menos un heteroátomo, seleccionado en particular entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno, nitrógeno y boro. Por ejemplo incluye alcoxi, éter, etc.

El término "arilo" en la presente invención se refiere a un sistema aromático que comprende al menos un anillo que satisface la regla de aromaticidad de Hückel. Dicho arilo está opcionalmente sustituido y puede comprender de 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de 6 a 10 átomos de carbono. Los inventores pueden mencionar por ejemplo fenilo, naftilo, indolilo, antracilo, etc.

El término "heteroarilo" en la presente invención se refiere a un sistema que comprende al menos un anillo aromático de al menos 5 miembros en el anillo de los que al menos un miembro del anillo aromático está unido a un heteroátomo, seleccionado en particular entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno, nitrógeno y boro. Dicho heteroarilo está opcionalmente sustituido y puede comprender de 1 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo incluye piridilo, pirimidilo, tienilo, furanilo, pirrolilo, furilo, quinolilo, indolilo, pirazinilo, etc.

El término "sustituido" se refiere por ejemplo a la sustitución de un átomo de hidrógeno en una estructura dada con un radical seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, un grupo polar, un halógeno, halógeno alquilo, etc. Cuando se puede sustituir más de una posición, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada posición.

La expresión "grupos polares" se refiere por ejemplo a éster, éter, amina, alcohol, -CN, -COOH, -OH, $-NH_2$, $-SO_3H$, etc.

La expresión "temperatura ambiente" en el sentido de la presente invención puede ser una temperatura que varía de 15 a 30 ºC, preferentemente de 20 a 25 ºC.

En el contexto de la invención, el término "hinchado" se puede definir como sigue a continuación. Cuando una red de un polímero (polímero reticulados o red individual) o RIP (mezcla de al menos dos redes) se ponen en contacto con un líquido, son incapaces de disolverse en la naturaleza (el disolvente no rompen los enlaces ni las interacciones para llevar a disolución). Por el contrario, puede penetrar más o menos en el material causando un efecto mecánico de hinchado.

En el material de la invención, la red de polímero (o RIP) A puede tener grupos químicos polares seleccionados entre el grupo que comprende grupos -CN, $-COOCH_3$, -COOH, -OH, $-NH_2$ y éter. La presencia de grupos químicos polares permite la penetración de un electrolito en la red de polímero (o RIP) A.

En particular, la red de polímero (o RIP) A se puede seleccionar entre el grupo que comprende óxido de polietileno (POE), caucho de nitrilo y butadieno (NBR), politetrahidrofurano (PTHF), policarbonato, derivados de celulosa, poli(met)acrilatos de alquilo C_1-C_4, o una mezcla de los mismos formando una red interpenetrada de (co)polímeros. Los derivados de celulosa pueden ser, por ejemplo, metil celulosa o acetato butirato de celulosa. Entre los poli(met)acrilatos, de forma más particular se puede mencionar el polimetacrilato de de metilo (PMMA).

El uso de otros polímeros en la composición de materiales de la presente invención aumenta adicionalmente la flexibilidad y estabilidad de las semi-RIP. En una realización de la invención, en los materiales de la invención, el POE está parcial o totalmente sustituido con un compuesto de caucho o un elastómero, por ejemplo, caucho de nitrilo y butadieno (NBR). Este tipo de polímero puede tener propiedades mecánicas muy superiores a las del POE y una estabilidad mucho más elevada para una temperatura superior a la temperatura ambiente. Por lo tanto, los dispositivos de monobloques de electroemisividad en el infrarrojo comprenden un material de este tipo, pueden tener rendimiento muy competitivo en comparación con los sistemas competidores basados en materiales orgánicos y/o inorgánicos.

La red de polímero (RIP) A se puede densificar en grupos químicos polares mediante ramificación de las redes. La densificación de los grupos químicos polares mediante la ramificación de las redes permite una mejor penetración de un electrolito en la red de polímero (o RIP) A. Por ejemplo, la red de polímero (o RIP) A puede comprender un grado de ramificación por unidad de un 1 a un 99 % en número de monómero que constituyen la cadena colgante, preferentemente de un 35 a un 83 % en número.

De acuerdo con una realización de la invención, la red de polímero (o RIP) A es óxido de polietileno (POE) que tiene un contenido de cadenas colgantes de un 50 % en masa con respecto al peso total de POE.

En el material de acuerdo con la invención, la capa de red de polímero (o RIP) A puede tener un espesor entre 10 y 500 micrómetros.

Como ya se ha indicado, en el material de acuerdo con la invención, B es un polímero conductor electrónico (PCE). El contenido de polímero B da al material de la presente invención propiedades ópticas mejoradas. El contenido de polímero B es de un 0,5 a un 2,5 %, por ejemplo de un 0,8 a un 2 %, por ejemplo de un 0,8 a un 1,6, por ejemplo de un 0,9 a un 1,2, en peso con respecto al peso total del material. El contenido de polímero B es preferentemente de un 0,8 a un 2 % en masa con respecto al peso total del material.

El polímero B se selecciona del grupo que comprende poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), o poli(3,4 propilendioxitiofeno), o uno de estos polímeros sustituidos con una cadena alifática, un grupo alcoxi C_1-C_{18} alcoxi o un grupo polar tal como carboxilato (-R-COOX), sulfonato ($-RSO_3X$), alcóxido (-R-OX). R se puede seleccionar entre el grupo que consiste en alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, y X se puede seleccionar entre el grupo que comprende hidrógeno, un catión de metal alcalino tal como Li^+, Na^+, K^+, etc. El polímero B es preferentemente poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

En el material de la invención de estructura simétrica B-A-B, el polímero B está interpretado en la capa de red de polímero (o RIP) A de modo que el contenido de B disminuye desde la superficie externa del material B-A-B hacia el centro del material en el que solamente está presente A. Por ejemplo, el polímero B puede estar en la capa de red interpenetrada de polímero (o RIP) hasta un espesor de un 0,5 a un 30 % con respecto al espesor de la capa de red de polímero (o RIP) A.

La presente invención también se refiere a un método para preparar un material de acuerdo con la invención que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) formación de una capa de red de polímero A impregnado con el monómero M_B precursor del polímero B; en la que el monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno

(PRODOT), o uno de estos monómeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato;

(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante la colocación de la capa de red de polímero A impregnado con el monómero M_B en contacto con un agente oxidante formando un material de acuerdo con la invención.

El monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno (ProDOT), o uno de estos monómeros sustituidos con una cadena alifática, un grupo alcoxi o un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato. El monómero M_B es, en particular, el (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT)).

Durante la etapa (i) del método, la formación de la capa de red de polímero A impregnado con el monómero M_B puede comprender una etapa de reticulación de un precursor del polímero A, el precursor puede ser un polímero reticulable, opcionalmente en presencia del monómero M_B. En esta etapa:

- el precursor se puede seleccionar entre el grupo que comprende caucho de nitrilo y butadieno (NBR), metilcelulosa y acetato butirato de celulosa; y/o
- la reticulación del precursor del polímero A puede realizarse por reacción con un compuesto químico seleccionado entre el grupo que comprende azufre, peróxidos, poli-isocianatos, y aldehídos.

En la etapa (i) del método, la formación de la capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con el monómero M_B puede comprender una etapa de polimerización de un monómero o una mezcla de monómero M_A precursor(es) del polímero (o RIP) A, opcionalmente en presencia del monómero M_B. La formación de la capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con el monómero M_B puede comprender adicionalmente una etapa de impregnación de la capa de red del polímero A con el monómero M_B.

Durante la etapa (i) del método de la invención la polimerización puede ser una polimerización radicalaria. La polimerización radicalaria se puede realizar de acuerdo con una o más de las siguientes condiciones:

- el monómero M_A o mezcla de monómeros M_A se selecciona del grupo que comprende metacrilato de poli(etilenglicol) (PEGM), dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDM), polimetacrilato de metilo, poliacrilonitrilo o una mezcla de los mismos;
- el monómero M_A o mezcla de monómeros M_A está en forma de una mezcla de dos monómeros M_{A1} y M_{A2};
- el monómero o mezcla de monómero M_B está en forma de una mezcla equimolar de dos monómeros M_{A1} y M_{A2};
- los monómeros M_{A1} y M_{A2} son respectivamente metacrilato de polietilenglicol (PEGM) y dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDM);
- el monómero M_B está presente inicialmente a una concentración de un 1 a un 20 % en masa total del monómero M_A o mezcla de monómeros, preferentemente a una concentración de un 5 %;
- la polimerización radicalaria se realiza en presencia de un iniciador radicalario;
- el iniciador radicalario se selecciona del grupo que comprende compuestos azobis de fórmula R-N=N-R' y los compuestos de peróxido de fórmula R-O-O-R', R y R', idénticos o diferentes, siendo seleccionados entre el grupo que comprende alquilos, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, opcionalmente sustituido con grupos -CO, - CN, - NH_2, -NH;
- el iniciador radicalario está presente inicialmente a una concentración de un 1 a un 5 % en masa total del monómero M_A o mezcla de monómeros M_A.

El iniciador radicalario se puede seleccionar por ejemplo entre el grupo que comprende 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), el clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (AAPH), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AMVN), peroxicarbonato de diciclohexilo (PCDH), peróxido de benzoílo.

La etapa (i) se puede realizar de acuerdo con una o más de las siguientes condiciones:

- mediante tratamiento térmico o mediante fotopolimerización
- a una temperatura de 40 a 100 ºC, preferentemente 50 a 80 ºC;
- durante un periodo de 2 a 10 horas, preferentemente de 4 a 6 horas.

En el método de acuerdo con la invención, la etapa (ii) se puede realizar de acuerdo con una o más de las siguientes condiciones:

- el agente oxidante se selecciona del grupo que comprende $FeCl_3$, tosilato férrico; sulfato férrico o nitrato de cerio y amonio;
- el contacto se realiza por inmersión de la capa de red prepolímero A impregnado con el monómero M_B en una solución que comprende el agente oxidante;
- la solución que comprende el agente oxidante a una concentración de oxidante de 0,1 a 2 mol/litro
- la solución que comprende el agente oxidante comprende un disolvente seleccionado entre agua, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, alcoholes C_1-C_4 o una mezcla de los mismos, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido;
- la puesta en contacto se realiza a una temperatura de -10 a 80 ºC;
- la puesta en contacto se realiza durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 24 h.

En una realización en particular de la invención, cuando el monómero M_B es 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), a una concentración de EDOT en la mezcla inicial de un 5 % en masa total de monómero M_A, la puesta en contacto se realiza por ejemplo por inmersión en una solución de oxidante de concentración 1 M, por ejemplo en las siguientes condiciones de temperaturas y tiempos: 50 ºC +/- 2 ºC durante 60 min +/- 1 min, 25 ºC +/- 2 ºC durante 24 +/- 1 horas o 35 ºC +/- 2 ºC durante 5 h +/- 1 h.

En una primera variante de la invención, el material de la invención también se puede preparar mediante un método de síntesis electroquímica en el que el monómero M_B precursor del polímero B se electropolimeriza en la red de polímero (o RIP) A. En este caso con el método para preparar un material de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes etapas sucesivas:

(i) hinchado de la red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B; en el que monómero M_B se selecciona del grupo que comprende poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o poli(3,4-propilendioxitiofeno) o uno de estos polímeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato

(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con electrolito y el monómero M_B;

(iii) hinchado de la red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B;

(iv) electropolimerización de monómero M_B en el polímero B en contacto con la cara 2 de la capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con electrolito y el monómero M_B formando un material de acuerdo con la invención.

Una etapa de lavado se puede realizar opcionalmente después de las etapas (ii) y/o (iv).

La síntesis electroquímica de semi-RIP pirrol/poli (alcohol vinílico) ya se ha descrito [2].

Las etapas (i), (ii), (iii) y (iv) se pueden realizar de acuerdo con una o ambas de las siguientes condiciones:

- El electrolito está formado por un disolvente seleccionado entre acetonitrilo, carbonato de propileno, agua, diclorometano y un electrolito de 0,1 a 1 mol/l de concentración seleccionado entre las sales que implican un catión de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio y anión perclorato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato. El electrolito también puede ser un líquido irónico que tenga una temperatura de fusión inferior a 0 ºC.
- El medio electrolítico está formado por un disolvente en el que se disuelve una sal y el monómero M_B tiene una concentración de monómero de 0,1 a 1 mol/litro.

Las etapas (ii) y (iv) del método se pueden realizar en una celda electroquímica de acuerdo con una o más de las siguientes condiciones: la celda electroquímica (Figura 15), tiene un espesor entre 2 y 6 mm, usando a ensamblaje convencional de tres electrodos.

- La celda consiste en un electrodo de trabajo seleccionado entre un vidrio de ITO (Óxido de Indio y Estaño), una placa de platino, una placa de acero inoxidable, un contraelectrodo seleccionado entre una malla de titanio platinado, una rejilla o un tejido de acero inoxidable (u otro metal o aleación metálica, preferentemente inalterable) para permitir que las especies presentes en el medio accedan fácilmente al sitio de reacción y un electrodo de referencia tal como hilo de plata.
- La capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con electrolito y el monómero M_B se coloca entre electrodo de trabajo y el contraelectrodo.
- Una membrana separadora se intercala entre la capa de red de polímero A impregnado con electrolito y el monómero M_B y el contraelectrodo para evitar cortocircuito entre los electrodos y un mejor flujo de las especies electrolíticas.
- La membrana de separación se selecciona entre papel de filtro, PVC.
- Toda las celdas se mantienen con una pinza.
- La puesta en contacto se realiza a una temperatura de -10 ºC a 80 ºC.

- La puesta en contacto se realiza durante un periodo de 30 minutos a 24 horas.

Las etapas (ii) y (iv) se pueden realizar con potencial controlado o en modo potenciostático con un potencial que puede variar de 1,0 V a 1,4 V.

El disolvente se selecciona entre metanol, acetonitrilo, propileno carbonato, diclorometano, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano.

En una segunda variante de la invención, el material de la invención se puede preparar con un método que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) hinchado de la red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B; en el que monómero M_B se selecciona del grupo que comprende poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o poli(3,4-propilendioxitiofeno) o uno de estos polímeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato

(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímeros A impregnados con electrolito y monómero M_B;

(iii) hinchado de la red de polímero A en una solución de monómero M_B precursor del polímero B;

(iv) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante puesta en contacto de la cara 2 de la capa de red de polímeros A impregnados con electrolito y monómero M_B con un agente oxidante formando un material de acuerdo con la invención.

Una etapa de lavado se puede realizar opcionalmente después de las etapas (ii) y/o (iv).

En esta variante, la etapa (iv) se puede realizar de acuerdo con una o más de las condiciones siguientes:

- el agente oxidante se selecciona del grupo que comprende cloruro férrico, tosilato férrico; sulfato férrico o nitrato de cerio y amonio
- la puesta en contacto se realiza por inmersión de la cara 2 de la capa de la red de polímeros A impregnados con monómero M_B en una solución de agente oxidante;
- la puesta en contacto se realiza protegiendo la cara 1 de la capa de red de polímeros A del agente oxidante con la ayuda de una película protectora seleccionada entre una película de teflón, vidrio, papel de filtro
- la solución que comprende el agente oxidante tiene una concentración de oxidante de 0,1 a 2 mol/litro
- la solución que comprende el agente oxidante comprende un disolvente seleccionado entre agua, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo
- la puesta en contacto se realiza a una temperatura de -10 a 80 ºC;
- la puesta en contacto se realiza durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 24 h.

De acuerdo con una tercera variante de la invención, el material de la invención se puede preparar con un método que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) hinchado de una primera red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B, en el que el monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno (PRODOT), o uno de estos monómeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato;
(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímeros A impregnados con electrolito y monómero M_B para conducir al material 1;
(iii) hinchado de una segunda red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B;
(iv) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con electrolito y monómero M_B para conducir al material 2;
(v) ensamblaje de los materiales 1 y 2 a presión formando un material de acuerdo con la invención.

Una etapa de lavado se puede realizar opcionalmente después de las etapas (ii) y/o (iv).
El ensamblaje a presión en la etapa (v) se puede realizar en una o más las siguientes condiciones:

- El ensamblaje a presión se realiza a presión de 267 Pa.
- El ensamblaje a presión se realiza a una temperatura entre 150 ºC y 185 ºC.
- El ensamblaje a presión se realiza durante un periodo de 5 minutos a 30 minutos.

Estas variantes del método que realizan al menos una etapa de electropolimerización, tienen varias ventajas. Por ejemplo, pueden permitir:

- obtener un material más homogéneo (ausencia de reactivos de polimerización)
- controlar la cantidad, calidad y distribución del polímero conductor en la matriz hospedadora (red de polímero (o RIP) A)
- controlar la naturaleza del contraión (dopante)
- mejorar las propiedades eléctricas del material.

La presente invención también se refiere a un dispositivo electroemisivo (EED) que comprende un material de acuerdo con la invención. El dispositivo de la invención tiene la ventaja de no necesitar una capa de oro para funcionar. Con los sistemas de múltiples capas de los dispositivos de la técnica anterior, los dispositivos que usan polímeros conductores electrónicos (PCE) requieren:

(i) una tapa de vidrio conductor (vidrio ITO en general) que actúa como un colector de corriente, y

(ii) una fina capa de oro reflectante sin la que el sistema funciona mal o no funciona.

En la presente invención, el material actúa tanto como un colector de corriente como una capa reflectante con capacidad de reflexión ajustable.

El dispositivo contiene adicionalmente un electrolito. El electrolito puede ser por ejemplo un electrolito líquido que combina un disolvente orgánico y una sal soluble en el disolvente o un líquido orgánico que tiene una temperatura de fusión inferior a 0 ºC.

El electrolito puede estar presente en una concentración entre un 20 y un 150 % en masa con respecto al peso total del material.

El electrolito se puede seleccionar entre sales orgánicas o sales inorgánicas. El electrolito se puede seleccionar por ejemplo entre sales de imidazolio, pirrolidio, amonio cuaternario, fosfonio, sales de litio, sodio, en un disolvente. El electrolito también se puede seleccionar por ejemplo entre sales de imidazolio, pirrolidio, amonio cuaternario, fosfonio, usado sin un disolvente, debido a su carácter de líquido iónico a una temperatura inferior a 0 ºC.

De acuerdo con una realización en particular de la invención, el dispositivo se hincha hasta saturación de electrolito. Esto presenta la ventaja de reducir el tiempo de respuesta del electrolito.

La invención se refiere adicionalmente al uso del material de acuerdo con la invención en una de las siguientes aplicaciones:

- como un material de sigilo, y/o
- como un material para mejorar el aislamiento térmico, por ejemplo en edificios, y/o
- como un material para sustituir las persianas venecianas de paneles de satélites artificiales, y/o
- como material para controlar la temperatura de acuerdo con la exposición solar o la temperatura externa.

Breve descripción de las Figuras

- La Figura 1 muestra esquemáticamente en la estructura Interpenetrada del polímero B en una red de polímero A en el interior de un dispositivo electroemisivo monobloque en el infrarrojo. La superficie está formada principalmente por PEDOT mientras que el núcleo del material está formado solamente por el PSE. (b) Vista esquemática de la superficie de los materiales. El PEDOT (en color negro) está interpenetrado en las mallas de la red de POE 3D (en color gris).
  La Figura 1 (a) es una representación esquemática de dispositivos desarrollados por los inventores. Estos dispositivos se componen de una unidad de un polímero soporte de electrolito (PES) a base de una red 3D de poli(óxido de etileno) (POE). Este PES está en forma de una película fina flexible, cuyos componentes son lo suficientemente polares para que el PES se hinche con un electrolito. Un polímero conductor electrónico (PCE), el poli(3,4 (etilen dioxitiofeno) (PEDOT), está interpenetrado en la superficie de ambas caras del PES, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1 (b). El PCE desempeña tanto el papel de capa de emisividad variable (o capa activa) y colector de corriente. El material final tiene todos los componentes requeridos de un dispositivo electroemisivo.
- La Figura 2 muestra los espectros de reflexión de los dispositivos monobloque electroemisivos en infrarrojo dependiendo de la condición de dopaje de la capa activa. La longitud de onda, expresada en µm, se representa en el eje de abscisas y la reflexión en el eje de ordenadas.
  La Figura 2 muestra los espectros "extremos" en reflexión de la capa activa de un prototipo desarrollado. Para estas medidas, el material se sometió a una diferencia de potencial de ± 1,2 V. Aplicar 1,2 V a los bornes terminales del sistema implica oxidar el PEDOT de la capa activa, y por lo tanto la hace más reflexiva. Por el contrario, la aplicación de -1,2 V implica la reducción de la capa activa, es decir, hacerla absorbente en el infrarrojo. La curva de la parte inferior, "estado desdopado", corresponde al estado reducido, y la curva de la parte superior, "estado dopado" representa el estado oxidado. Estas curvas se usan para determinar el contraste (diferencia de reflexión entre la curva de "estado dopado" y la curva de "estado desdopado"), y el factor de modulación (la proporción entre la curva de "estado dopado" y la curva de "estado desdopado"). El

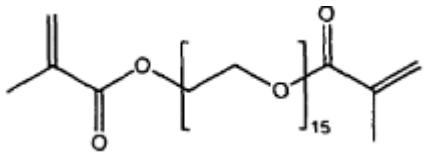
contraste y el factor de modulación son respectivamente un 30 % y 4,3 en la banda II (representado a 3-5 µm en la Figura 2) y un 40 % y 2,8 en la banda III (representado a 8-12 µm en la Figura 2). Estos valores son equivalentes a los deseados para aplicaciones necesarias, en particular en la Banda III.

- La Figura 3 muestra fotografías tomadas a partir de un video grabado en la banda III de un prototipo de dispositivos de monobloque electroemisivos. El cambio de color del material corresponde a una variación de la reflexión de un 30 %.
  Sobre el dispositivo se realizaron videos usando cámara de infrarrojos que registran los datos de la banda III. Las fotografías de los estados extremos se representan en la Figura 3. El material a partir del que se tomó el vidrio presentaba un contraste de 30.
  La variación de color (de color gris claro a color gris oscuro) corresponde a un cambio de 25 ºC de la temperatura aparente, siendo la temperatura real del orden de 60 ºC.
  El tiempo de respuesta (tiempo requerido por el dispositivo para moverse de un estado óptico extremo al otro) es una propiedad que depende de varios factores, especialmente la temperatura. Para medir el tiempo de respuesta se usó un espectrómetro de acoplamiento electroquímico que es del orden de minuto a 25 ºC. El video, cuyas imágenes se extrajeron en la Figura 3, se filmó a 60 ºC. El tiempo de respuesta a esta temperatura es de diez segundos. La velocidad de cambio de estado, en otras palabras, la "velocidad de camuflaje" es un factor fundamental, y los semi-RIP presentan una buena rapidez de ejecución.
- La Figura 4 muestra la evolución de los espectros de reflexión en el infrarrojo cercano de la superficie activa de los dispositivos monobloque electroemisivos el circuito abierto. La longitud de onda, expresada en µm, se representa en la abscisa y el porcentaje de reflexión en la ordenada. El efecto de memorias la capacidad del dispositivo para permanecer en un estado óptico cuando el circuito eléctrico está abierto. Los espectros en reflexión del estado reducido se muestran en la Figura 4 y se midieron en función del tiempo. Aquí solamente se informa de la evolución del % de R del estado reducido. De hecho, se trata del estado o menos estable, que es el factor limitante de la estabilidad de los dispositivos. Después de 5 horas, la reflectancia aumentó en un 3 %. Después de 19 horas, el % de R varió en un 7 %. Por lo tanto con el sistema tiene una buena estabilidad óptica, y por lo tanto los aportes de energía para que el sistema permanezca en un estado óptico son muy limitados.
- La Figura 5 muestra la densidad de carga de los dispositivos monobloque electroemisivos durante un cambio de estado de reflexión. Las curvas extremas representan respectivamente el 100º y el 30000º ciclo.
  Una caracterización realizada sobre dispositivos monobloque electroemisivos en el infrarrojo, es la determinación de su ciclabilidad. Esto último representa el número de cambios de estados ópticos consecutivos que el material puede experimentar antes de presentar una disminución de sus rendimientos. La Figura 5 representa la evolución de la densidad de carga de un RIP sometido a ciclos de ± 1,2 V durante un periodo de 1 minuto. Durante 30 segundos, se aplica una tensión de 1,2 V al material. Después de este periodo, la tensión se invierte de nuevo durante 30 segundos, y así sucesivamente. Esta medida se realizó a temperatura ambiente y en atmósfera ambiental. Entre la curva que representa el 100º ciclo, y la que representa el 10000º ciclo, la pérdida de la densidad de carga es muy baja y del orden de un 0,2 %. Por lo tanto, los sistemas siempre funcionan muy bien después de ciclos 10000 veces a temperatura ambiente. la misma caracterización se realizó a temperaturas más elevadas, hasta 100 ºC. A estas temperaturas, la estabilidad disminuye. Sin embargo, este resultado no tiene nada de sorprendente: los inventores habían mostrado en un trabajo anterior que a estas temperaturas, el PSE engendraría especies que degradan el PCE.
- La Figura 6 muestra un diagrama a modo de resumen de la síntesis de los semi-RIP POE/PEDOT.
- La Figura 7 muestra esquemáticamente la formación de una red de POE con cadenas colgantes.
- La Figura 8 muestra esquemáticamente la medida del medio usado para caracterizar las propiedades de reflexión de los semi-RIP en el infrarrojo.
- La Figura 9 muestra la evolución del contraste en reflexión a 2,5 µm de semi-RIP POE/ EDOT en función del contenido de PEDOT. El contenido másico de PEDOT se representa en el eje de abscisa y el contraste en reflexión a 2,5 µm de semi-RIP POE/PEDOT en el eje de ordenadas.
- La Figura 10 muestra en (a) la espectro-electroquímica en PIR de un semi-RIP POE/PEDOT para ÄE que varía entre [-1,2 V; 1,2 V] y en (b) la representación en 3D de los mismos espectros. La longitud de onda, expresada en nm se muestra en el eje de abscisas y el contraste en reflexión a 2,5 µm de semi-RIP POE/PEDOT en el eje de ordenadas.
- La Figura 11 muestra los espectros de reflexión de un semi-RIP. Las zonas con de color gris representan las bandas II (3-5 µm) y la banda III (8-12 µm). Los espectros entre 0,8 µm y 2,5 µm se midieron usando un Jasco V570. Más allá de 2,5 µm, las medidas se realizan usando a SOC 100.
- La Figura 12 muestra la evolución del tiempo de respuesta en función del contenido de electrolito para la transición de reflector/absorbente (a) y la transición de absorbente/reflector (b). La tasa de hinchado, expresada en masa (% en p) se muestra en el eje de abscisas y el tiempo de respuesta a un 90 % de contraste, se expresa en segundos en el eje de ordenadas.
- La Figura 13 muestra la evolución del tiempo de respuesta para la transición de absorbente/reflector en función de la temperatura de funcionamiento del DEE cuya tasa de hinchado EMImTFSI es de un 20 % en masa. la temperatura real, expresada en ºC, se representa en el eje de abscisas y el tiempo de respuesta a un 90 % de contraste, se expresa en segundos en el eje de ordenadas.
- La Figura 14 (a) muestra los espectros de reflexión en el IR de un DEE en el transcurso del tiempo en circuito abierto. La longitud de onda, expresada en µm, se indica en el eje de abscisas y el porcentaje de reflexión en el eje de ordenadas.
- La Figura 15 muestra el montaje de una celda de electropolimerización.

Ejemplos

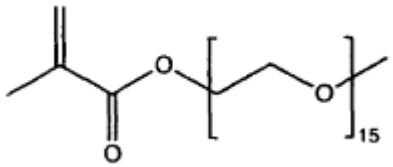
Productos usados

- Dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDM)



(Aldrich).

- Poli(etilenglicol) metacrilato metil éter (PEGM)



(Aldrich).
- 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) (Bayer), N-metilimidazol, 99+ % (Aldrich)
- Bromoetano, 98 %, (Aldrich)
- Bis(trifluorometilsulfonil) imida de litio, LiTFSI, 99,95 %, (Aldrich)
- 1,1,1 tricloroetano, 99+ % (Aldrich), *
- cloruro férrico anhidro, $FeCl_3$ (Acros)
- perclorato de litio, $LiClO_4$, (Aldrich)
- Metanol (Carlo Erba)
- Carbonato de propileno anhidro, 99,7 % (Aldrich)
- Tolueno (Carlo Erba)
- Cloroformo (VWR)
- Ácido tereftálico (Aldrich)
- 4-terc butil catecol (Aldrich)
- 2,2'-azobisisobutironitrilo (Aldrich)
- Peróxido de hidrógeno al 35 % en masa (Aldrich)

Las medidas de reflectancia se realizaron en el IR cercano (0,8 a 2,5 micrómetros) con un espectrofotómetro JASCO V570 equipado con una esfera de integración. En el medio IR (2,5 a 25 micrómetros), el aparato usado era un espectrofotómetro Nicolet Magnard equipado con extensión SOC 100.

Ejemplo 1: Síntesis del material

Esta parte se dedica al estudio de la preparación de Polímeros de Redes semi-Interpenetradadas (o semi-RIP) a base de poli(óxido de etileno) (o POE) y poli (3,4-etilen dioxitiofeno) (o PEDOT). Estos materiales se denominan semi-RIP POE/PEDOT, o simplemente semi-RIP. La síntesis de películas finas de semi-RIP conductores que presentan propiedades de electro-emisividad se realiza en dos etapas principales como se describe a continuación.

1.1. La primera etapa en la síntesis es la preparación de una red a base de alcohol polivinílico (óxido de etileno) (POE) que contiene el monómero 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) usado como un disolvente y que conducirá al PEDOT. La matriz hospedadora (o red de POE) está formada por una red tridimensional en la que están presentes cadenas colgantes. Estas proporcionan un efecto plastificante al sistema y estimulan la movilidad de las especies iónicas. Como resultado de análisis con DMA y de las medidas de las conductividades iónicas se decidió usar materiales cuyo contenido de cadenas colgantes es de un 50 % en masa con respecto a la masa total de POE. De hecho, se trata del mejor compromiso de entre la conductividad iónica y la resistencia mecánica del material.

La copolimerización de PEGM y PEGDM se realiza en presencia de un iniciador radicalario: 2,2'-azobis-isobutironitrilo (o AIBN) cuya masa representa un 1 % de la masa total de monómeros POE. Esta mezcla a continuación se introduce usando una jeringa entre dos placas de vidrio separadas por una junta de Teflon®. Después de la descomposición térmica del iniciador radicalario durante el tratamiento térmico, las funciones metacrilato de PEGDM y PEGM se ceban y copolimerizan, conduciendo a la formación de la red (véase la Figura 7) en forma de una película.

Los semi-RIP se preparan a partir de la solución (PEGM/PEGDM/AIBN) que ya se ha descrito, a la que se añade un 5 % en masa de monómero EDOT.

1.2. La segunda etapa de la preparación de semi-RIP, POE/PEDOT, consiste en forma el Polímero Conductor Electrónico (o PEDOT). Para esto, las redes POE ha 50/50 que contienen un 5 % en masa de EDOT se sumergen en 100 ml de una solución oxidante, en la que la concentración de $FeCl_3$ es 0,23 mol/l. la polimerización de EDOT se realiza a 50 ºC durante 1 hora. Al final de la polimerización, los materiales se sumergen sucesivamente en varios baños de metanol para retirar el exceso de $FeCl_3$ y EDOT que no se ha polimerizados. Los bordes de la muestra se cortan para retirar los cortocircuitos.

Los materiales resultantes de esta síntesis tienen una distribución heterogénea del PEDOT en el espesor de la matriz (Figura 1). Esta distribución heterogénea representa la originalidad de la arquitectura de los semi-RIP porque permite encontrar la configuración (Ánodo/Electrolito/Cátodo) de Dispositivos ElectroEmisivos como un solo bloque.

La síntesis de los semi-RIP se estudió para obtener materiales cuyo contenido de PEDOT es próximo a un 1 % en masa. el estudio de la influencia de los parámetros de polimerización de EDOT presentados en el presente documento se basa en los contenidos en peso de PEDOT de los sistemas obtenidos, cuya determinación se realizó mediante análisis elemental sobre el elemento S.

La Tabla 1 resumen los contenidos en peso de de PEDOT de las redes POE/PEDOT cuyas únicas diferencias en las condiciones de síntesis son la duración y/o la temperatura de polimerización de EDOT.

Tabla 1. Contenido másico de PEDOT de los semi-RIP, POE/PEDOT, en función del tiempo y la temperatura de polimerización.

		Temperatura ºC				
		25	30	35	40	50
Tiempo (horas)	1	0,3				1,2
	5	0,6				2,3
	6	0,4	0,7	1,4	1,4	2,6
	16	0,6				3,6
	1,1					4,9

Ejemplo 2: Propiedades de los materiales

Los semi-RIP, POE/PEDOT, cuya síntesis se acaba de describir, se pueden usar directamente como Dispositivo ElectroEmisivo (o DEE) una vez que se hinchan con un electrolito. Su rendimiento óptico se caracteriza con un soporte de medida, mostrado de forma esquemática en la Figura 8. éste consiste en dos placas de epoxi metalizadas con oro mediante un método de PVD (Deposición Física en Fase Vapor). El DEE se inserta entre estas dos placas de epoxi. Una ventana se corta previamente en una de las caras del soporte para caracterizar los cambios en las propiedades ópticas de la superficie en cuestión, denominada "superficial activa" o "capa activa" a continuación en esta presentación. Este soporte, diseñado para adaptarse a diferentes espectrofotómetros usados, permite aplicar una diferencia de potencial dada entre las dos caras del DEE y medir la reflexión, emisividad, o la temperatura aparente (dependiendo de la naturaleza del experimento) de la superficie activa.

La aplicación de una diferencia de potencial a través de los bornes del DEE da como resultado varios fenómenos. El PEDOT de una de las caras del material se oxida a la vez que el de la otra cara se reduce. Para evitar cualquier confusión debido a la simetría de los semi-RIP, los inventores se centraron únicamente en los fenómenos que se producen en la superficie activa del DEE. Por lo tanto, cuando se hace referencia a los semi-RIP en el estado oxidado, se tratara del estado de oxidación del PEDOT de la superficie activa. La aplicación de una diferencia de potencial positiva da como resultado la oxidación del PEDOT de la superficie activa. Al contrario, la aplicación de una diferencia de potencial negativa da como resultado la reducción del PEDOT.

El PEDOT oxidado tiene un poder reflector elevado. Por el contrario, es poco reflector (y por lo tanto muy absorbente) cuando se reduce. En términos de DEE, esto da como resultado una variación de la emisividad de la superficie activa: el PEDOT oxidado es menos emisivo que el PEDOT reducido. La aplicación de una diferencia de potencial positiva tiene el efecto de reducir la emisividad de la superficie activa, y viceversa. Las caracterizaciones de los DEE realizadas relacionan los conceptos de electroquímica y óptica. La correspondencia entre estas relaciones se resume en la Tabla 2 para ayudar en la comprensión de las futuras descripciones.

Tabla 2. Resumen de la correspondencia entre los estados electroquímicos y ópticos del PEDOT de la superficie activa de los DEE.

Estado electroquímico del PEPOT		Estado óptico del PEDOT	
Sentido de la diferencia de potencial aplicada (V)	estado de oxidación de PCE	En reflexión	En emisividad
Positivo	Oxidado/dopado	Reflector	Poco permisivo
Negativo	Reducido/desdopado	Absorbente	Muy permisivo

Las caracterizaciones ópticas de los semi-RIP serán esencialmente medidas de reflexión. Siendo la emisividad y la reflexión complementarias en el caso de un cuerpo opaco, es posible conocer el valor de una directamente a partir de la otra. De acuerdo con la ley de Kirchhoff, el valor de absorbancia de un cuerpo es igual al de su emisividad (A =). En el caso de un cuerpo opaco (T = 0), la emisividad ε entonces se puede expresar como ε = 1-R, en la que R es el coeficiente de reflexión.

El contenido de PEDOT de los semi-RIP es el parámetro que tiene la mayor importancia en sus propiedades ópticas. Los inventores han estudiado los espectros de reflexión de los estados oxidado y reducido de semi-RIP que se diferencian en su contenido de PEDOT. En la siguiente presentación, los inventores harán referencia a la reflexión del estado oxidado en % de $R_{oxidado}$ y el estado reducido en % de $R_{reducido}$.

Las propiedades ópticas de estos materiales son reproducibles. De hecho, la desviación estándar de 2,5 µm del valor de contraste de toda la población de los semi-RIP, POE/PEDOT, cuya polimerización de EDOT se realizó durante 1 hora a 50 ºC es 1,8. Este valor refleja que la síntesis desarrollada conduce a resultados reproducibles. En consecuencia, los sistemas cuyo contenido de PEDOT es de un 1,1 % en masa se estudiaron.

Estudio en el Infrarrojo Cercano (PIR)

La forma de los espectros en reflexión en el PIR de acuerdo con la tensión aplicada a los bornes del DEE se informa en la Figura 10. La representación tridimensional permite observar mejor la variación de los espectros entre 1000 nm y 1500 nm.

Una de las ventajas principales de la electroestimulación aparece sobre estas representaciones. De hecho, a cada tensión aplicada le corresponde un espectro de reflexión y un valor de reflexión de 2,5 µm. Esto significa que es posible elegir que valor de reflexión mostraría el semi-RIP, resaltando la capacidad de adaptación de estos materiales.

Estudio en el Infrarrojo

Los espectros de reflexión de un semi-RIP que contiene un 1,1 % en masa de PEDOT se muestran en la Figure 11 entre 0,8 µm y 25 µm. Las Bandas II y III (respectivamente 3-5 µm y 8-12 µm) se representan con las zonas grises sobre esta figura. Esta figura ilustra la continuidad de los espectros caracterizados con dos instrumentos de medida diferentes. El espectro en la parte superior en el estado oxidado (a 1,2 V) y el espectro en la parte inferior corresponde al estado reducido (a -1,2 V). la continuidad entre las dos medidas permite validar en los estudios en el PIR.

A partir de los espectros mostrados en la Figura 11, se determinó el valor de los contrastes en reflexión en las bandas II y la banda III. Estos valores de reflexión se con respecto uso del campo espectral de la banda considerada. Los contrastes en reflexión, calculados a partir de la diferencia entre el % de $R_{oxidado}$ y el % de $R_{reducido}$ en cada una de las dos bandas son de un 30 % en la Banda II y un 37 % en la Banda III.

Estos valores de reflexión son muy interesantes, dado que las propiedades de reflexión en sistemas de sigilo se consideran comprendidas entre un 10 % y un 50 % en la Banda II y entre un 20 % y un 60 % en la Banda III. En la Tabla 3 se agrupan los valores de reflexión requeridos por las especificaciones, los de los DEE basados en semi-RIP, y los dispositivos diseñados por el equipo de Chandrasekhar [1]. Los valores de contraste en reflexión y del factor de modulación (calculados a partir de la proporción entre el % de $R_{oxidado}$ y el % de $R_{reducido}$) también se informan en esta tabla.

Tabla 3. Tabla resumen de las propiedades ópticas requeridas para ciertas aplicaciones de sigilo, de un semi-RIP POE/PEDOT y de un DEE a base de PANI/PDPA en las Bandas II y III.

	Valores requeridos para las aplicaciones de sigilo		Semi-RIP POE/PEDOT		DEE a base de PANI/PDPA	
	Banda II	Banda III	Banda II	Banda III	Banda II	Banda III
% de $R_{reducido}$	10	20	9	20	20	15

	Valores requeridos para las aplicaciones de sigilo		Semi-RIP POE/PEDOT		DEE a base de PANI/PDPA	
	Banda II	Banda III	Banda II	Banda III	Banda II	Banda III
% de $R_{oxidado}$	50	60	39	57	50	60
Contraste	40	40	30	37	30	45
Factor de modulación	5	3	4,3	2,9	2,5	4

Los sistemas diseñados por Chandrasekhar [1] Canning satisfacen los requisitos de especificaciones para las propiedades ópticas de los DEE. En la banda II, el valor del contraste de los DEE a base de semi-RIP y la de los dispositivos a base de PANI/PDPA son equivalentes (30 %). Por el contrario, el factor de modulación de los semi-RIP es más elevado (4,3). Por lo tanto, los cambios de estado óptico de los semi-RIP mucho mejor a los requeridos para aplicaciones de sigilo. En la Banda III, los dispositivos diseñados por Chandrasekhar [1] tienen un contraste en reflexión y un factor de modulación sustancialmente más elevados (respectivamente un 45 % y 4, mientras que el contraste de los semi-RIP es de un 37 % y el factor de modulaciones 2,9). Sin embargo, las propiedades de los DEE a base de los semi-RIP siguen sin ser muy satisfactorias mientras que presentan la ventaja de ser materiales flexibles y monobloques, que no es el caso de los DEE a base de PANI/PDPA.

Estudio del tiempo de respuesta

El tiempo de respuestas el tiempo necesario para que un dispositivo pase de un estado óptico a otro. Se mide a un 90 % del contraste máximo % de $R_{máximo}$. De hecho, los inventores creen que para el ojo humano no es posible ver la diferencia entre un 100 % y un 90 % del contraste. Sin embargo, en la bibliografía se informa de los tiempos de respuesta medidos a un 95 % del contraste máximo. Varios factores influyen en la velocidad con la que los DEE cambian de estado de emisividad. El contenido de electrolito del estado de oxidación inicial del semi-RIP y la temperatura de funcionamiento son todos factores que se discuten en esta sección.

α. Influencia del contenido de electrolito

el papel del contenido de EMImTFSI de los DEE se muestra en la Figure 12. La Figura 12(a) muestra el tiempo de respuesta para la transición de reflector/absorbente dependiendo del contenido de electrolito de los DEE, y la Figura 12(b) muestra la evolución de la transición de absorbente/reflector.

La misma tendencia se observa para las dos evoluciones: el cambio de estado es lento cuando el contenido de electrolito es bajo (2-3 %), y el tiempo de respuesta llega a ser más corto cuando el contenido de electrolito aumenta. Esta tendencia está relacionada con la conductividad iónica del PES, que depende directamente del contenido de EMImTFSI.

En los gráficos, no se tomó ningún punto entre un 25 % y un 110 % en masa de EMImTFSI. La razón es que para estas tasas de hinchado, los materiales están sometidos a tensiones mecánicas muy elevadas. El hinchado no es uniforme (se realiza preferentemente por los bordes del material) y provoca una contorsión de los semi-RIP. No es posible hacer medidas en tales materiales, ya que su superficie no es plana. Cuando los semi-RIP se hinchan hasta saturación en líquido iónico, la distribución de EMImTFSI es más homogénea, y la superficie de la película es plana.

Además, es con este contenido con el que se obtiene mejor tiempo de respuesta (del orden de diez segundos para transición de absorbente/receptor). La saturación el líquido iónico de los semi-RIP a un 1,1 % de PEDOT se alcanza después de 20 horas de inmersión. Sin embargo, la duración de linchamiento depende de la superficie total de la muestra. De hecho, el líquido iónicos solamente penetra los bordes (es decir, por el espesor) de los semi-RIP, donde allí donde no hay PEDOT. El hinchado es mucho mayor para películas cuya superficie se extiende si los inventores desean que sea homogénea.

β. Influencia de la temperatura de funcionamiento de DEE

El estudio de la influencia de la temperatura de funcionamiento en el tiempo de respuesta se realizó usando cámaras de infrarrojos en el departamento LOT de Arcueil. El software de procesamiento de datos usado permite determinar de forma cuantitativa y precisa las variaciones de temperatura aparente. Como se demostró en la sección precedente, la variación de la reflexión de la superficie activa induce la modulación de su temperatura aparente. Los tiempos de respuesta se determinaron a partir de videos registrados con la cámara de IR en la banda III y se midieron a un 90 % de la variación de temperatura aparente para varias temperaturas entre 25 ºC y 80ºC. La evolución de estos tiempos de respuesta en función de la temperatura de uso de DEE se informa en la Figura 13.

El tiempo de respuesta disminuye drásticamente cuando la temperatura aumenta. Es del orden de 3 segundos a una temperatura de 80 ºC. El contenido de electrolito del semi-RIP caracterizado en este estudio es de un 20 % en masa.

Para los semi-RIP hinchados a saturación en EMImTFSI (no informados aquí), el tiempo de respuesta a 80 ºC es menor: del orden de segundos.

Este estudio del tiempo de respuesta permite proporcionan una conclusión sobre los requisitos energéticos de los sistemas. La energía que indica consumida durante 30 segundos por los sistemas durante la transición entre el estado más dopado y el más desdopado es de 108 J/m^2, suponiendo que la superficie del DEE sea de 1 m^2. Alimentado con una batería de litio de 400 kJ/kg de energía, este DEE debería ser capaz de realizar 4000 cambios de estados consecutivos antes de que la fuente de energía se consumiera. Esto corresponde a una autonomía de 33 horas en uso continuo.

Estudio del efecto memoria

El efecto memoria es el tiempo durante el que DEE mantiene una emisividad dada después de la apertura del circuito eléctrico. La evolución del efecto memoria también fue seguida en el infrarrojo. Las Bandas II y III son las regiones espectrales preferentes para el uso de los DEE a base de semi-RIP. Por lo tanto, es a partir de la evolución del efecto memoria en estas bandas cuando se van a determinar las necesidades energéticas de DEE necesarias para que los DEE permanezcan en una condición óptica. Se siguió la evolución del estado del polímero conductor electrónico menos estable de la superficie activa, es decir, el estado reducido. De hecho, este estado es el que necesita más energía para permanecer estable.

La Figura 14 muestra los espectros de reflexión en el IR de un DEE en el transcurso del tiempo en circuito abierto. La reflexión del material a aumentar con el tiempo. De hecho, los espectros evolucionan hacia valores de reflexión cada vez más elevados en el transcurso del tiempo.

La evolución de la reflexión en el infrarrojo presenta el mismo comportamiento que en el PIR. De hecho, es después de aproximadamente 2 horas cuando el material ha perdido un 10 % de su poder reflector. Por lo tanto, es después de dos horas cuando es necesario aplicar una diferencia de potencial al material para que vuelva al estado óptico deseado. Teniendo en cuenta que el material necesita dos horas para perder un 10 % de su contraste, la aplicación de -1,2 V durante 30 segundos (tiempo y tensión necesarios para restablecer el estado menos reflector), la energía consumida es de 10 J, si se considera una superficie extrapolada de 1 m^2. Por lo tanto el consumo de energía de los DEE a base de semi-RIP es bajo desde este punto de vista. Usando una batería de litio de 1 kg (cuya energía es de 400 kJ/kg de acuerdo con el estado de la técnica) la autonomía del sistema sería de 10 años en estas condiciones.

Ciclabilidad

Es probable que la temperatura de uso de los DEE sea más elevada que la temperatura ambiente. Por lo tanto, su ciclabilidad se estudió a temperaturas de 60 ºC y 100 ºC. La Tabla 4 resume el número de ciclos después de los que se mide alguna pérdida de la electro-actividad del DEE, dependiendo de su temperatura.

Los DEE son capaces de ciclarse a temperatura ambiente aproximadamente 13000 veces antes de que sus propiedades se deterioren en un 10 %. Al aumentar la temperatura, esta reducción se produce más rápido: a la temperatura de 60 ºC, después de 12000 ciclos, las propiedades de los DEE disminuyen en un 25 %. A 100 ºC, la evolución de las propiedades de los DEE se produce incluso más rápido: su estabilidad sigue siendo satisfactoria durante 1000 ciclos a esta temperatura de uso.

	Número de ciclos			Número de días		
Temperatura	20 ºC	60 ºC	100 ºC	20 ºC	60 ºC	100 ºC
Pérdida de un 10 %	13000	8500	1000	9	6	0,7
Pérdida de un 25 %	21000	12000	1800	15	8	1,3
Pérdida de un 50 %	24000	13000	2500	17	9	1,7
Pérdida de un 80 %	30000	15000	3300	21	10	2,3

Balance energético

La Tabla 5 muestra la eficiencia energética de DEE. Estas variables dependen del estado de oxidación inicial del PEDOT de la superficie activa y el valor de la tensión aplicada. Los materiales se hinchan a saturación en EMImTFSI y su temperatura de funcionamiento es la temperatura ambiente.

Tabla 5. Resumen de los tiempos de respuesta (τΓ), eficacia es de reflexión (ηR), consumo de energía (E) y el número de conmutaciones que en realizar los DEE a base de semi-RIP.

Estado inicial	Absorbente/reducido				
ΔE(V)	1,2	0,4	0,2	-0,1	-0,2

Estado inicial	Absorbente/reducido				
τΓ (seg)	10,0	14,0	15,5	18,5	24,0
ηR (cm/C)	168,0	333,3	213,6	195,0	347,6
E (J/m)	96,0	30,4	13,4	6,3	8,2
Número de conmutaciones	$4,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$	$4,9 \times 10^4$
Estado inicial	Reflector/oxidado				
ΔE(V)	-1,2	-0,6	-0,4	-0,2	0,1
τΓ (seg)	33,0	24,5	14,0	12,5	12,0
ηR (cm/C)	128,4	164,6	192,4	232,4	626,4
E (J/m)	121,2	47,3	27,0	11,2	2,1
Número de conmutaciones	$3,3 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$	$1,9 \times 10^1$

La energía eléctrica consumida por m^2 permite realizar las necesidades del sistema. En el caso en el que el sistema consume más energía, es decir, cuando conmutar entre los estados ópticos más alejados, la alimentación con una batería de litio (E = 400 kJ/kg) permite considerar una autonomía de 3700 ciclos consecutivos (entre -1,2 V y + 1,2 V, y a continuación de 1,2 V a -1,2 V). El efecto de memoria de los DEE es elevado. No es necesario proporcionarles una gran cantidad de energía para que su estado óptico permanezca constante. Se mostró que una autonomía de 10 años se podría esperar para conservar un DEE en su estado óptico si se alimenta con una batería de litio.

Listados de referencias

[1] P. Chandrasekhar *et al.,* Advanced Functional Materials, 2002, 12 (2), p. 95-103 y Synthetic Metal, 2005, 155 (3), p. 623-627.
[2] R.Gangopadhyay, A. J. Mater. Chem. 2002, 12, 3591.

REIVINDICACIONES

1. Material en forma de red semiinterpenetrada de polímeros (semi-RIP) o red interpenetrada de polímeros (RIP) con estructura simétrica B-A-B en el que:

- A es una red de polímero o una RIP conductora iónica en forma de una capa;
- B es un polímero conductor electrónico elegido entre poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o poli(3,4-propilendioxitiofeno) o uno de estos polímeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato, y está interpretado en la capa de red de polímero (o RIP) A; y
- el polímero B está presente con un contenido de un 0,5 a un 2,5 % en masa con respecto al peso total del material.

2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la red de polímero o el RIP A es una red de copolímero o una red interpenetrada de (co)polímeros.

3. Material de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la red de polímero o el RIP A presenta grupos químicos polares seleccionados entre el grupo que comprende -CN, $-COOCH_3$, -COOH, -OH, $-NH_2$ y los grupos éter.

4. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la red de polímero o el RIP A se selecciona del grupo que comprende óxido de polietileno (POE), caucho de nitrilo y butadieno (NBR), politetrahidrofurano (PTHF), policarbonato, derivados de celulosa, poli(met)acrilatos de alquilo C_1 a C_4, o una mezcla de los mismos formando una red interpenetrada de (co)polímeros.

5. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la red de polímero o la RIP A está densificada en grupos químicos polares por ramificación de las redes.

6. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la red de polímero A es óxido de polietileno (POE) que tiene un contenido de cadenas colgantes de un 50 % en masa con respecto al peso total de POE.

7. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el polímero B es poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

8. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la capa de red de polímero (o RIP) A tiene un espesor de 10 a 500 micrómetros.

9. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero B está interpenetrado en la capa de red de polímero o RIP A con un espesor de un 0,5 a un 30 % con respecto al espesor de la capa de red de polímero A.

10. Método para preparar un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) formación de una capa de red de polímero o RIP A impregnado con monómero M_B precursor del polímero B; en la que el monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno (PRODOT), o uno de estos monómeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato;
(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en polímero B poniendo en contacto la capa de red de polímero o de RIP A impregnado con monómero M_B en contacto con un agente oxidante formando un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Método para preparar un material de acuerdo con la reivindicación 10, en el que, durante la etapa (i), la formación de la capa de red de polímero o de RIP A impregnado con monómero M_B comprende una etapa de reticulación de un precursor de polímero A, siendo este precursor un polímero reticulable, opcionalmente en presencia del monómero M_B.

12. Método para preparar un material de acuerdo con la reivindicación 11 en el que, durante la etapa (i):

- el precursor se selecciona del grupo que comprende caucho de nitrilo y butadieno (NBR), metilcelulosa y acetato butirato de celulosa; y/o
- la reticulación del precursor del polímero A se realiza por reacción con un compuesto químico seleccionado entre el grupo que comprende azufre, peróxidos, pluri-isocianatos y aldehídos.

13. Método para preparar un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el que, durante la etapa (i), la formación de la capa de red de polímero A o RIP impregnado con monómero M_B comprende una etapa de polimerización de un monómero o de una mezcla de monómeros M_A precursor(es) del polímero A, opcionalmente en presencia del monómero M_B.

14. Método para preparar un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 en el que, durante la etapa (i), la polimerización radicalaria se realiza de acuerdo con una o varias de las condiciones siguientes:

- el monómero o la mezcla de monómeros M_A se selecciona del grupo que comprende metacrilato de poli(etilenglicol) (PEGM), dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDM), polimetacrilato de metilo, poliacrilonitrilo o una mezcla de los mismos;
- el monómero o la mezcla de monómeros M_A está en forma de una mezcla de dos monómeros M_{A1} y M_{A2};
- el monómero o la mezcla de monómeros M_A está en forma de una mezcla equimolar de dos monómeros M_{A1} y M_{A2};
- los monómeros M_{A1} y M_{A2} son respectivamente metacrilato de poli(etilenglicol) (PEGM) y dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDM);
- el monómero M_B está inicialmente presente a la concentración de un 1 a un 20 % en masa total del monómero o de la mezcla de monómeros M_A, preferentemente a la concentración de un 5 %;
- la polimerización radicalaria se realiza en presencia de un iniciador radicalario;
- el iniciador radicalario se selecciona del grupo que comprende los compuestos azobis de fórmula R-N=N-R' y compuestos de peróxido de fórmula R-O-O-R', R y R', idénticos o diferentes, que se seleccionan del grupo que comprende alquilos, heteroalquilos, arilos, heteroarilos, opcionalmente sustituido con grupos -CO1 -CN, -NHb, -NH;
- el iniciador radicalario está inicialmente presente a la concentración de un 1 a un 5 % en masa total del monómero o de la mezcla de monómeros M_A.

15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que la etapa (i) se realiza de acuerdo con una o varias de las condiciones siguientes:

- mediante tratamiento térmico o mediante fotopolimerización
- a una temperatura de 40 a 100 ºC, preferentemente de 50 a 80 ºC;
- durante un periodo de tiempo de 2 a 10 h, preferentemente de 4 a 6 h.

16. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que la etapa (ii) se realiza de acuerdo con una o varias de las condiciones siguientes:

- el agente oxidante se selecciona del grupo que comprende $FeCl_3$, tosilato férrico; sulfato férrico o nitrato de cerio y amonio
- la puesta en contacto se realiza por inmersión de la capa de la red de polímero o del RIP A impregnado con monómero M_B en una solución que comprende el agente oxidante;
- la solución que comprende el agente oxidante tiene una concentración de oxidante de 0,1 a 2 mol/litro
- la solución que comprende el agente oxidante comprende un disolvente seleccionado entre agua, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, alcoholes de C_1 a C_4 o una mezcla de los mismos;
- la puesta en contacto se realiza a una temperatura de -10 a 80 ºC;
- la puesta en contacto se realiza durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 24 h.

17. Método para preparar un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) hinchado de la red de polímero (o del RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B; en el que el monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno (PRODOT), o uno de estos monómeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato,
(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímero (o del RIP) A impregnado con electrolito y monómero M_B;
(iii) hinchado de la red de polímero (o del RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B;
(iv) electropolimerización del monómero M_B en el polímero B en contacto con la cara 2 de la capa de red de polímero (o del RIP) A impregnados con electrolito y monómero M_B formando un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

18. Método para preparar un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) hinchado de la red de polímero (o del RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B, en el que el monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno (PRODOT), o uno de estos monómeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato;
(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímero A impregnados con electrolito y monómero M_B;
(iii) hinchado de la red de polímero (o RIP) A en una solución de monómero M_B precursor del polímero B;

(iv) polimerización oxidativa del monómero M_B en el polímero B mediante puesta en contacto de la cara 2 de la capa de red de polímeros A impregnados con electrolito y monómero M_B con un agente oxidante formando un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

19. Método para preparar un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) hinchado de una primera red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B, en el que el monómero M_B se selecciona del grupo que comprende (3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3-4 propilendioxitiofeno (PRODOT), o uno de estos monómeros sustituido con una cadena alifática, un grupo alcoxi o incluso un grupo polar tal como carboxilato, sulfonato, alcoholato;
(ii) polimerización oxidativa del monómero M_B en polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímeros A impregnados con electrolito y monómero M_B para conducir al material 1;
(iii) hinchado de una segunda red de polímero (o RIP) A en un medio electrolítico que contiene el monómero M_B precursor del polímero B;
(iv) polimerización oxidativa del monómero M_B en polímero B mediante electropolimerización del monómero M_B en contacto con la cara 1 de la capa de red de polímero (o RIP) A impregnado con electrolito y monómero M_B para conducir al material 2;
(v) ensamblaje de los materiales 1 y 2 a presión formando un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

20. Dispositivo electroemisivo que comprende un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

21. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende, además, un electrolito.

22. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el electrolito está presente una concentración entre un 20 y un 150 % en masa con respecto al peso total del material.

23. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 21 o 22, en el que el electrolito se selecciona entre sales orgánicas o sales inorgánicas de imidazolio, pirrolidio, amonio cuaternario, fosfonio, sales de litio, sodio, en un disolvente.

24. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 21 o 22, en el que el electrolito es un líquido iónico a una temperatura inferior a 0 ºC seleccionado entre las sales de imidazolio, pirrolidio, amonio cuaternario, fosfonio, usado sin disolvente.

25. Uso del material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en una de las siguientes aplicaciones:

- como un material de sigilo, y/o
- como un material para mejorar el aislamiento térmico, por ejemplo en edificios, y/o
- como un material para sustituir las persianas venecianas de paneles de satélites artificiales, y/o
- como un material para controlar la temperatura de acuerdo con la exposición solar o la temperatura externa.

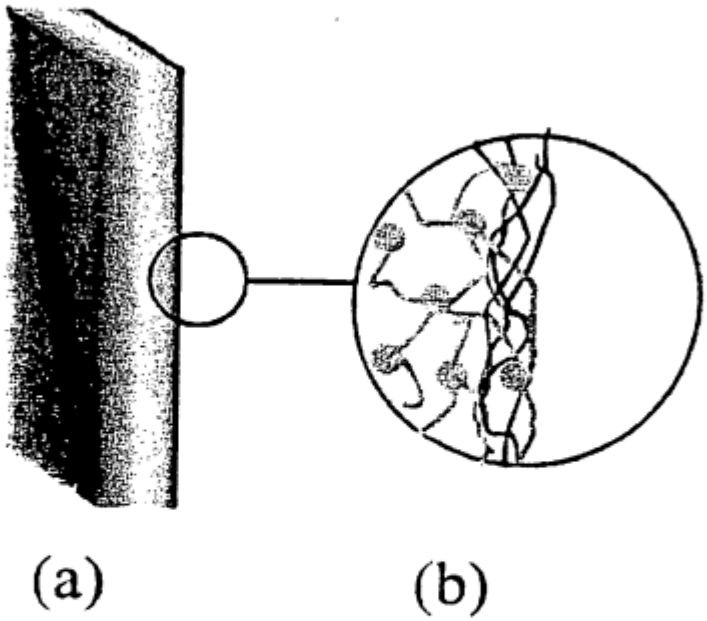


Figura 1

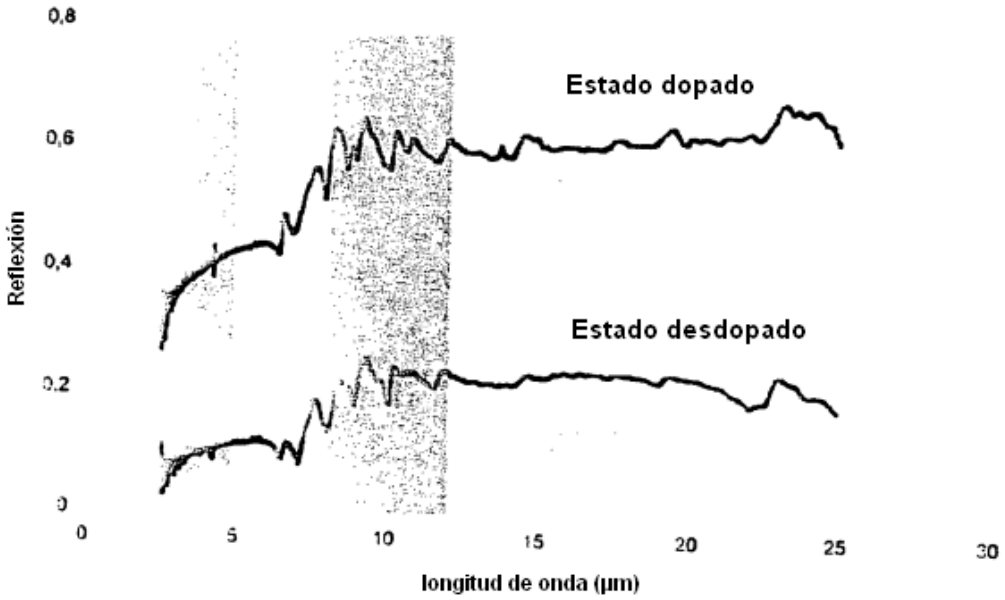

0,8
0,6
0,4
0,2
0
Reflexión
Estado dopado
Estado desdopado
0
5
10
15
20
25
30
longitud de onda (µm)

Figura 2

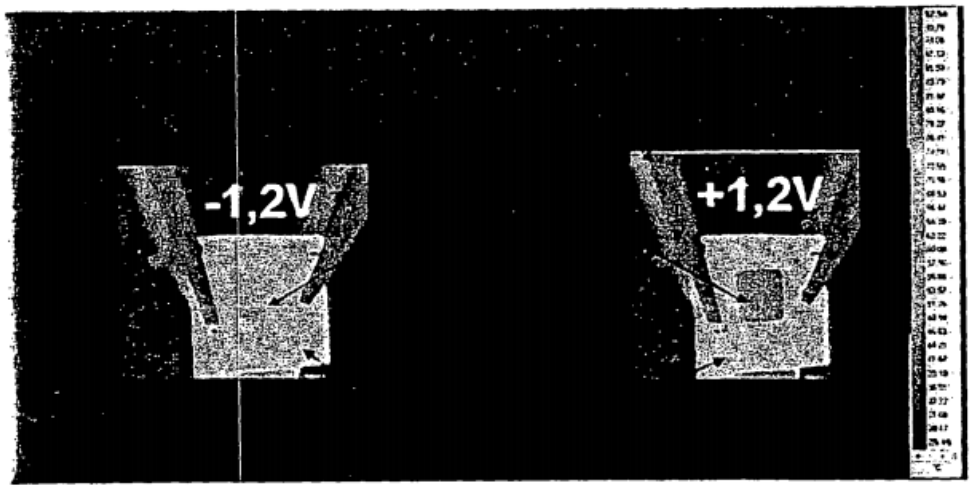


Figura 3

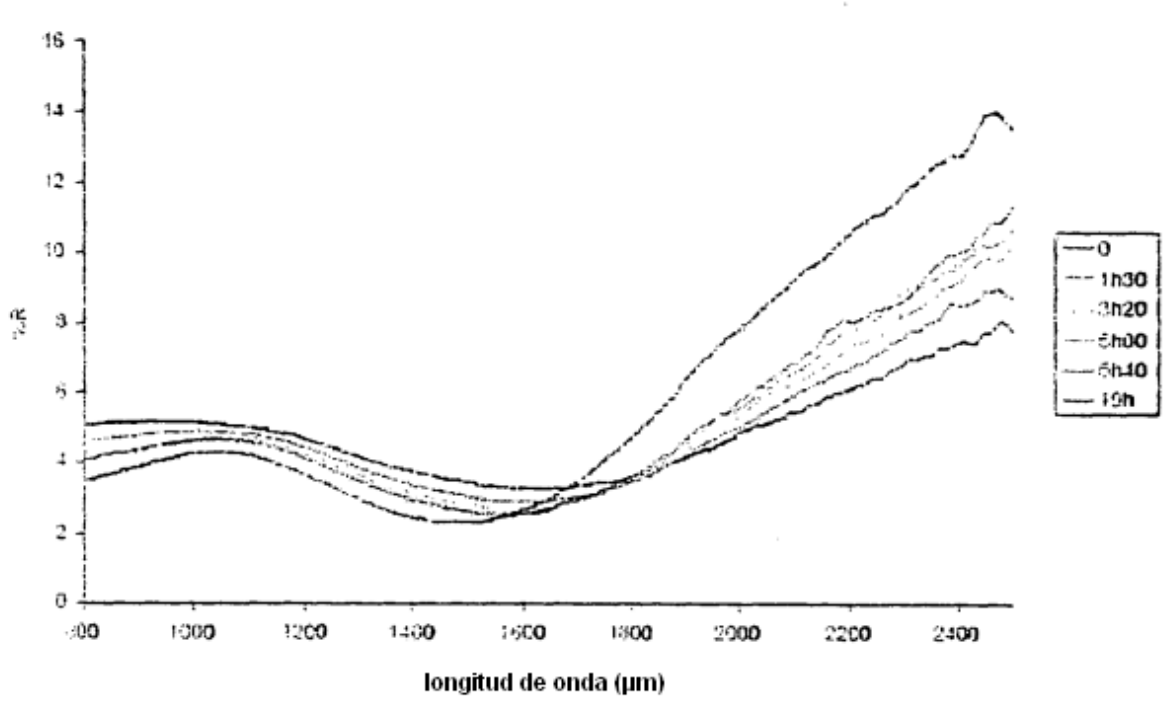

16
14
12
10
8
6
4
2
0
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400
longitud de onda (µm)
0
1h30
3h20
5h00
6h40
19h

Figura 4

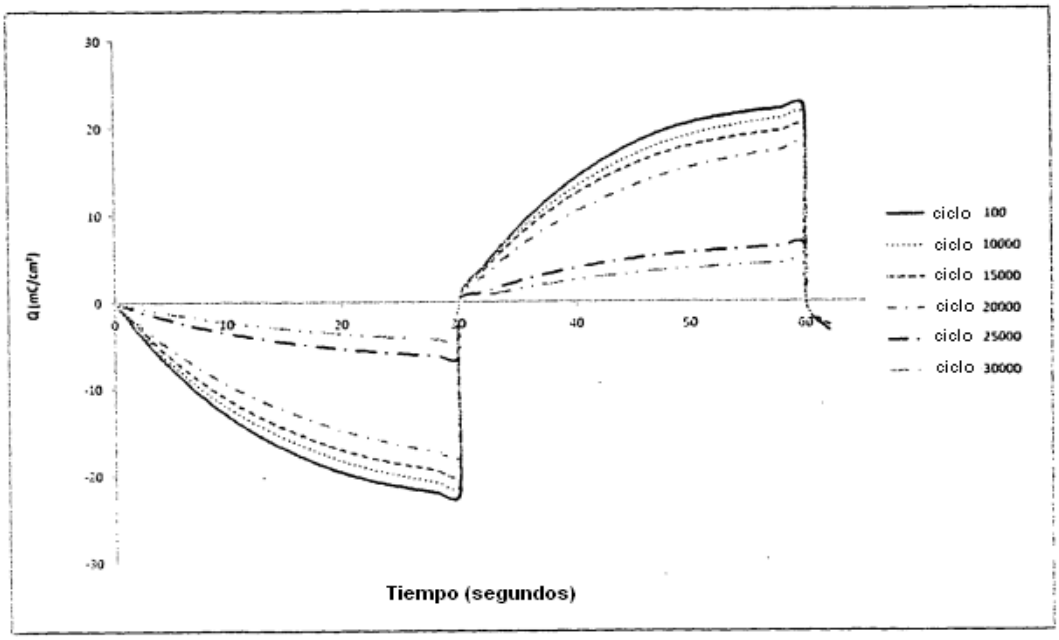

30
20
10
0
-10
-20
-30
Q (mC/cm²)
0
10
20
30
40
50
60
Tiempo (segundos)
ciclo 100
ciclo 10000
ciclo 15000
ciclo 20000
ciclo 25000
ciclo 30000

Figura 5

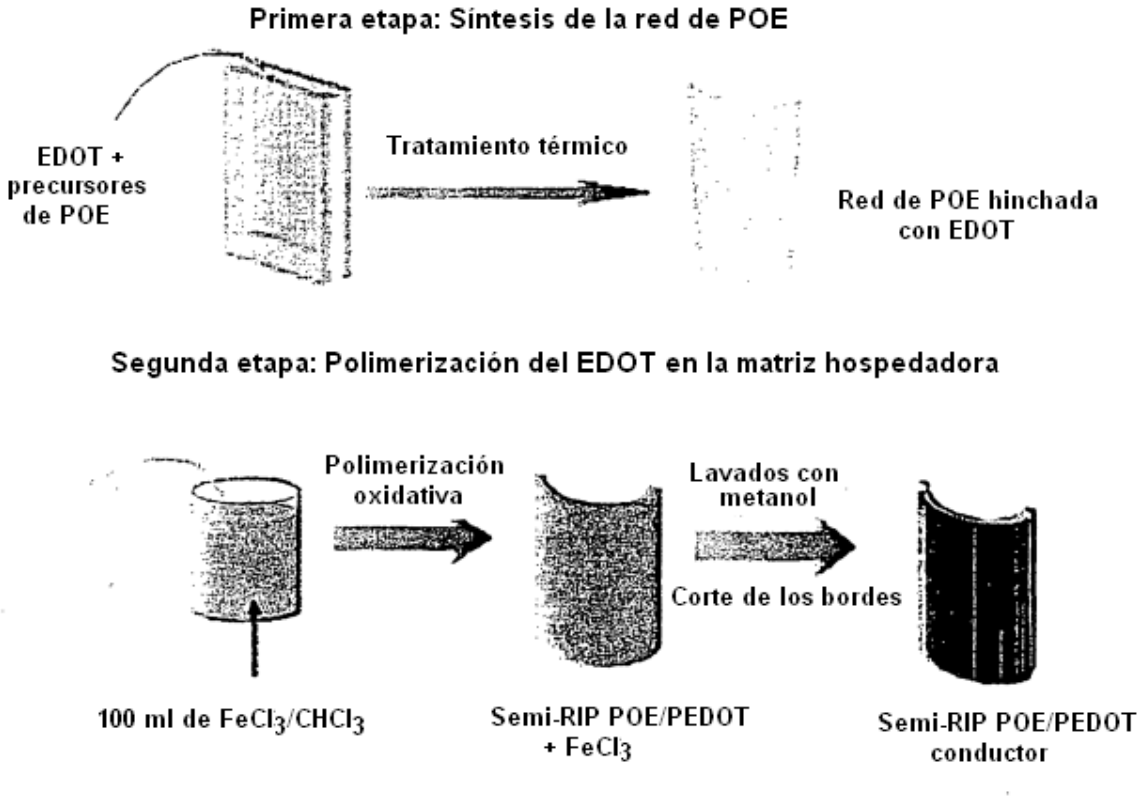

Primera etapa: Síntesis de la red de POE
EDOT + precursores de POE
Tratamiento térmico
Red de POE hinchada con EDOT
Segunda etapa: Polimerización del EDOT en la matriz hospedadora
Polimerización oxidativa
Lavados con metanol
Corte de los bordes
100 ml de FeCl3/CHCl3
Semi-RIP POE/PEDOT + FeCl3
Semi-RIP POE/PEDOT conductor

Figura 6

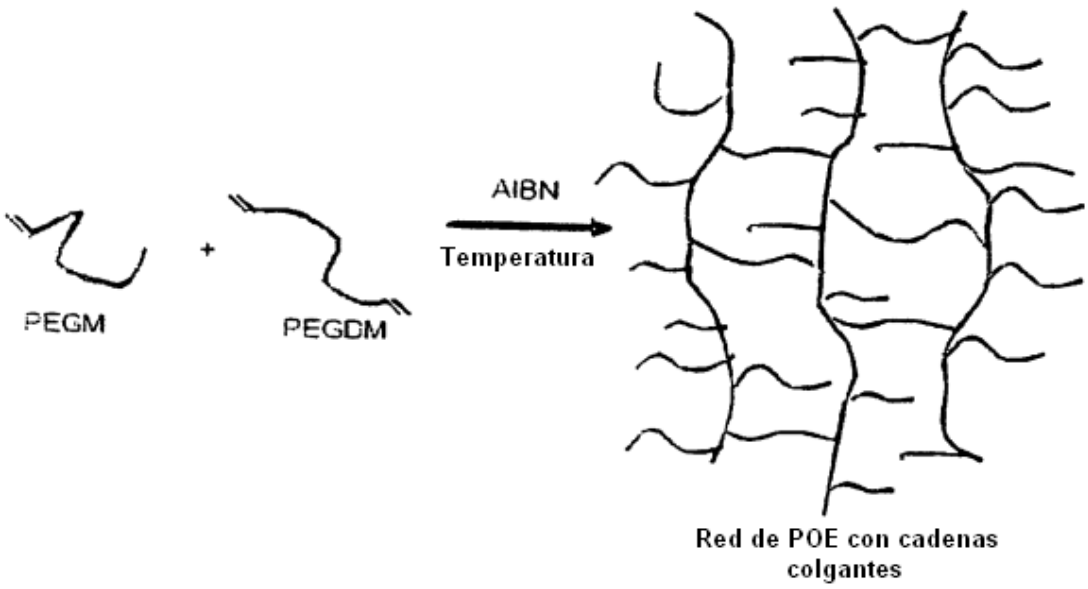

PEGM
+
PEGDM
AIBN
Temperatura
Red de POE con cadenas colgantes

Figura 7

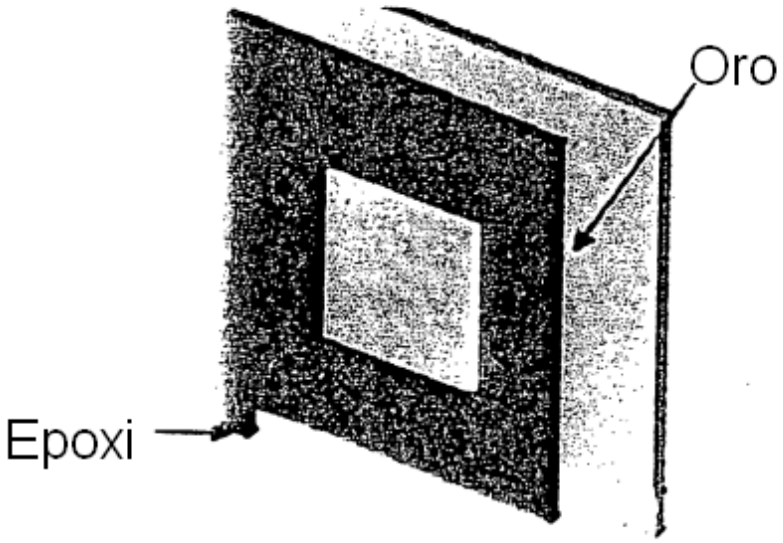


Figura 8

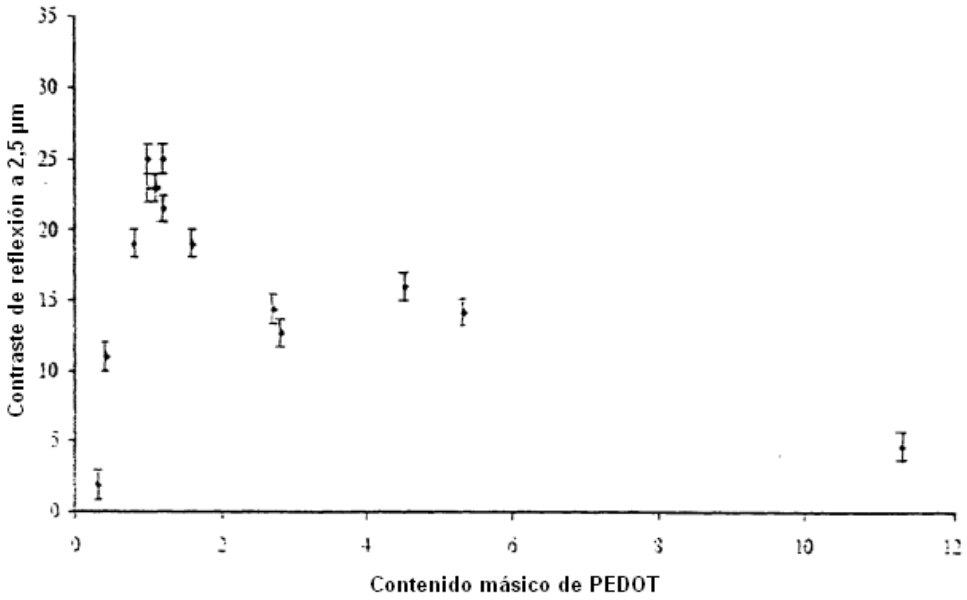

Contraste de reflexión a 2,5 µm
35
30
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
12
Contenido másico de PEDOT

Figura 9

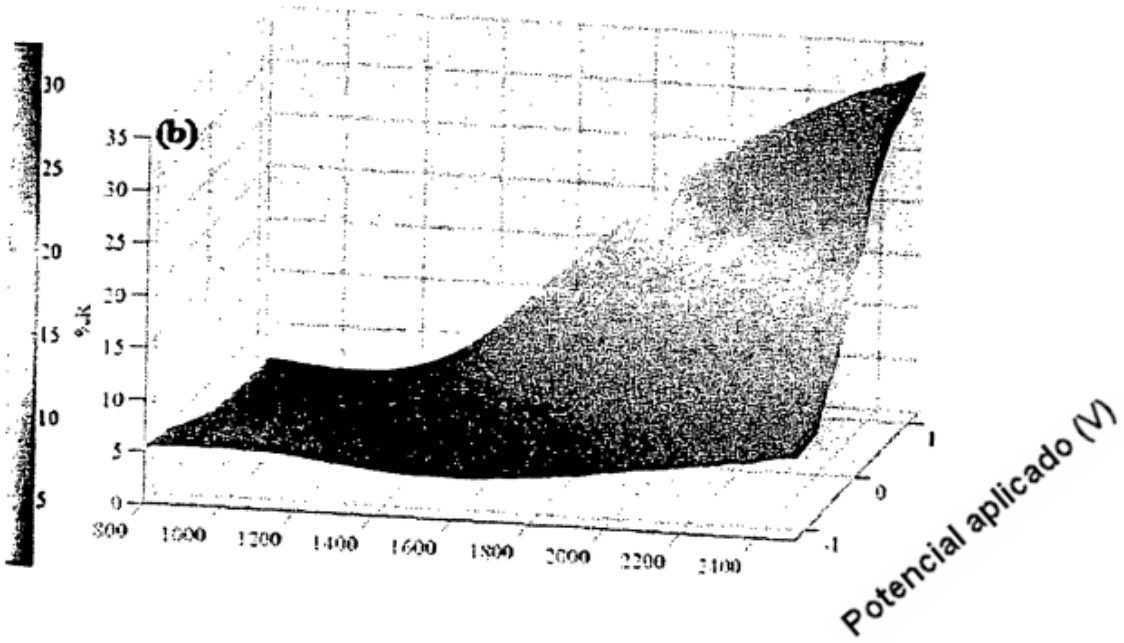

(b)
%R
35
30
25
20
15
10
5
0
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400
30
25
20
15
10
5
1
0
-1
Potencial aplicado (V)
Longitud de onda (nm)

Figura 10

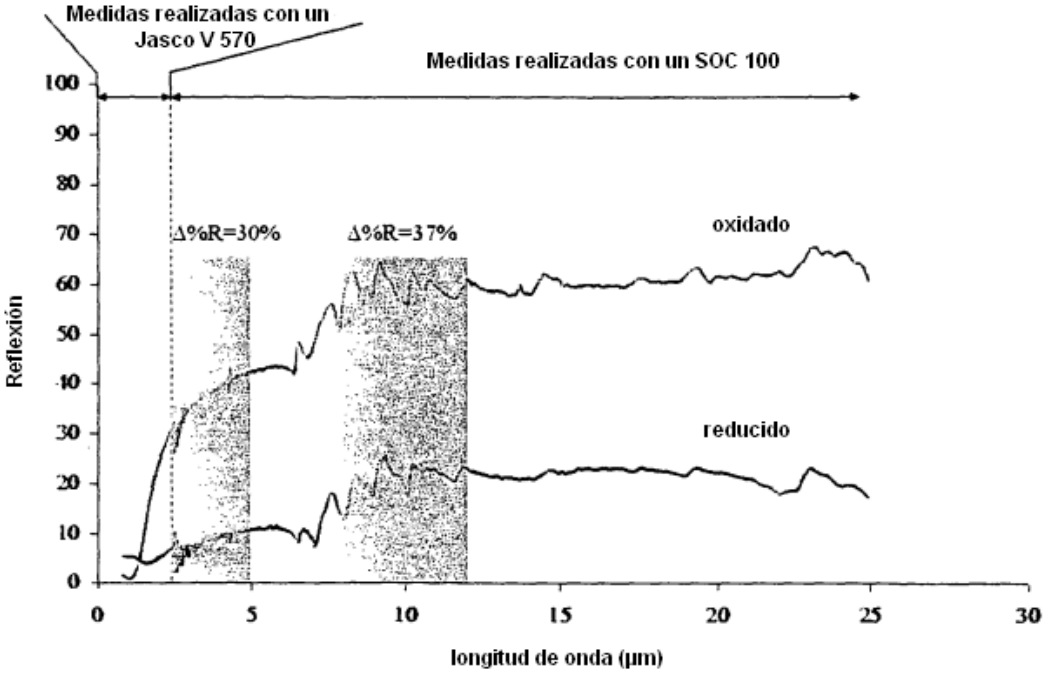

Medidas realizadas con un Jasco V 570
Medidas realizadas con un SOC 100
Δ%R=30%
Δ%R=37%
oxidado
reducido
Reflexión
longitud de onda (µm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
5
10
15
20
25
30

Figura 11

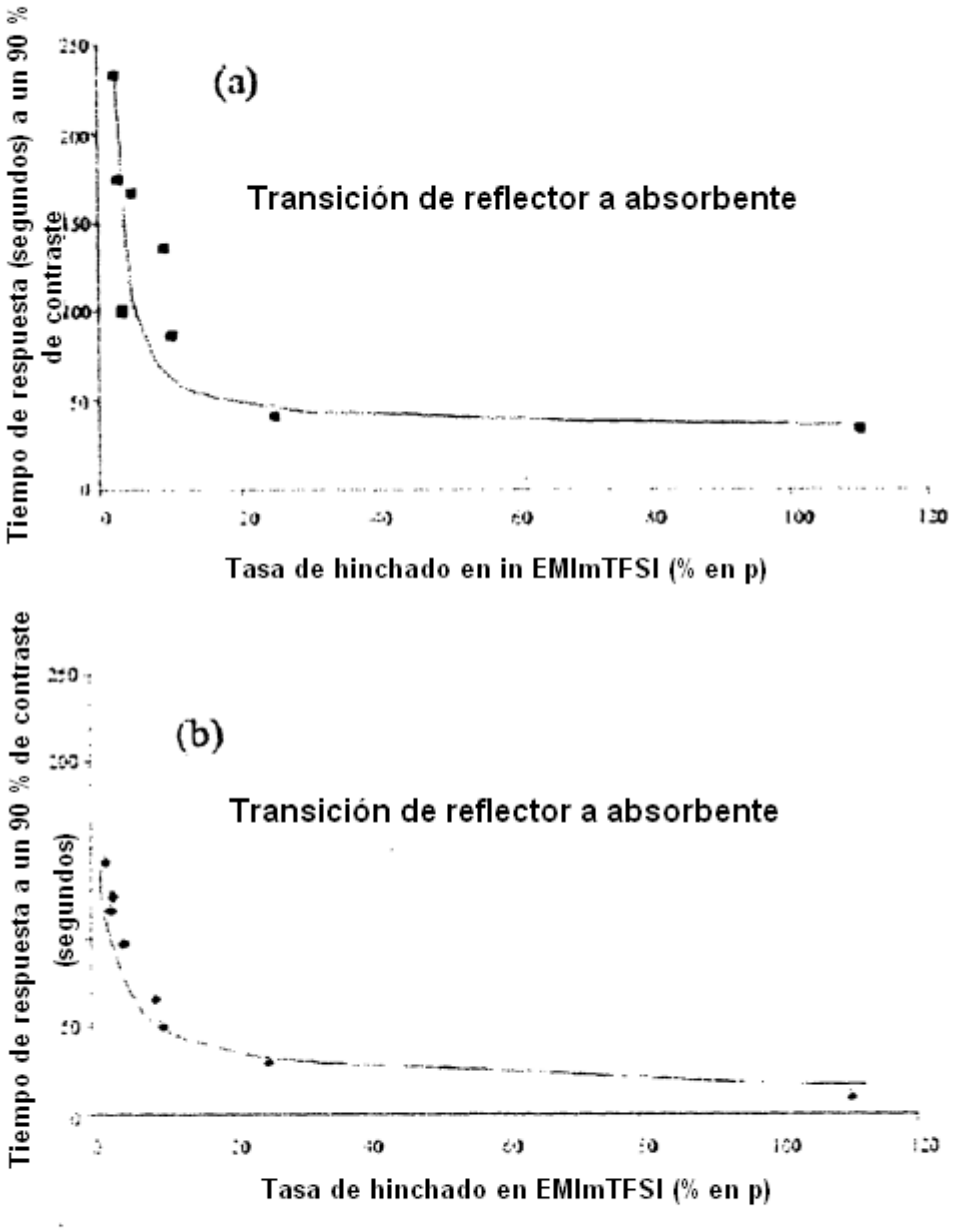

(a)
Transición de reflector a absorbente
Tiempo de respuesta (segundos) a un 90 % de contraste
Tasa de hinchado en in EMImTFSI (% en p)
(b)
Transición de reflector a absorbente
Tiempo de respuesta a un 90 % de contraste (segundos)
Tasa de hinchado en EMImTFSI (% en p)

Figura 12

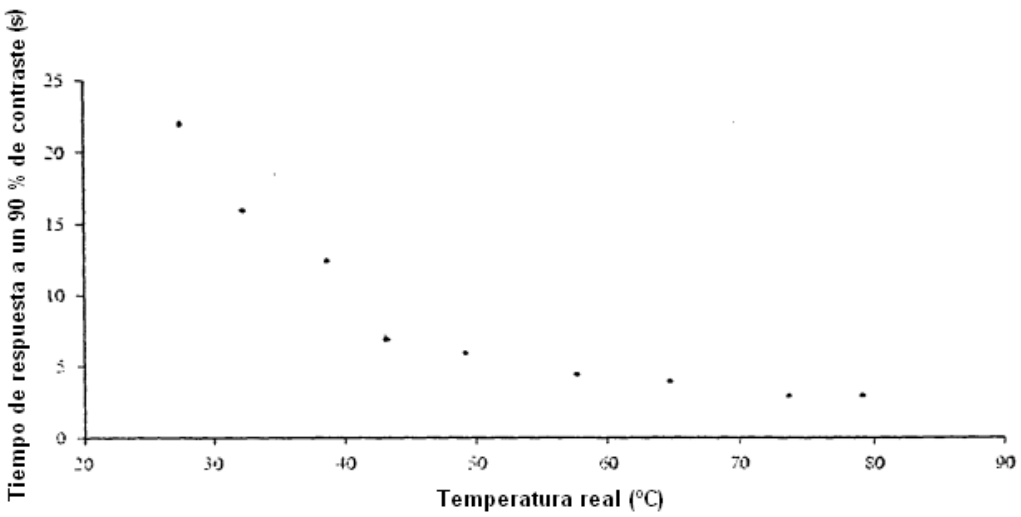

Tiempo de respuesta a un 90 % de contraste (s)
25
20
15
10
0
20
30
40
50
60
70
80
90
Temperatura real (°C)

Figura 13

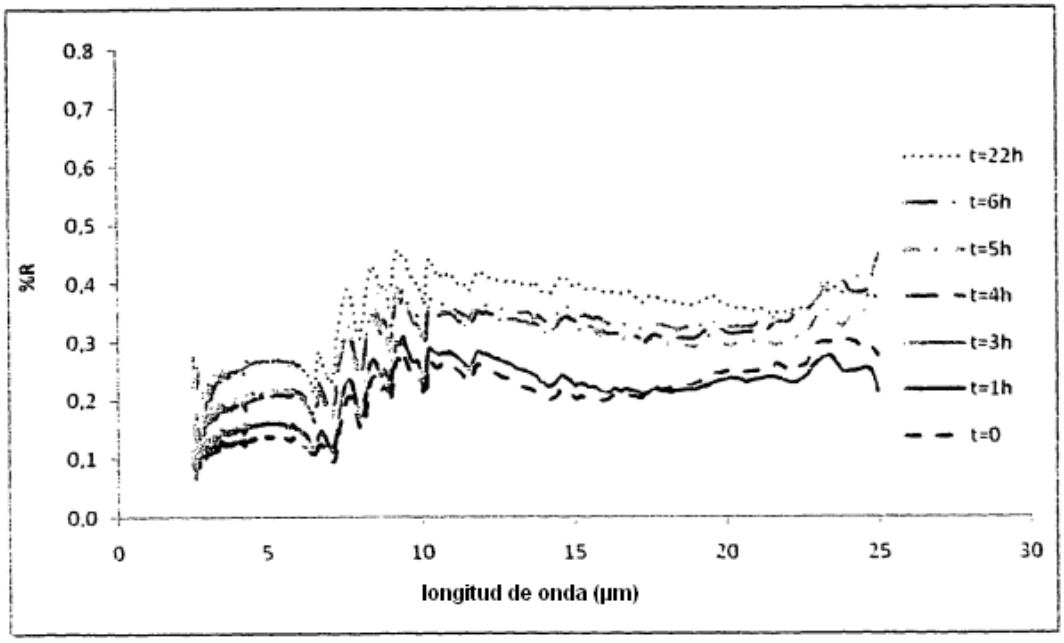

0.8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0.0
%R
0
5
10
15
20
25
30
longitud de onda (µm)
t=22h
t=6h
t=5h
t=4h
t=3h
t=1h
t=0

Figura 14

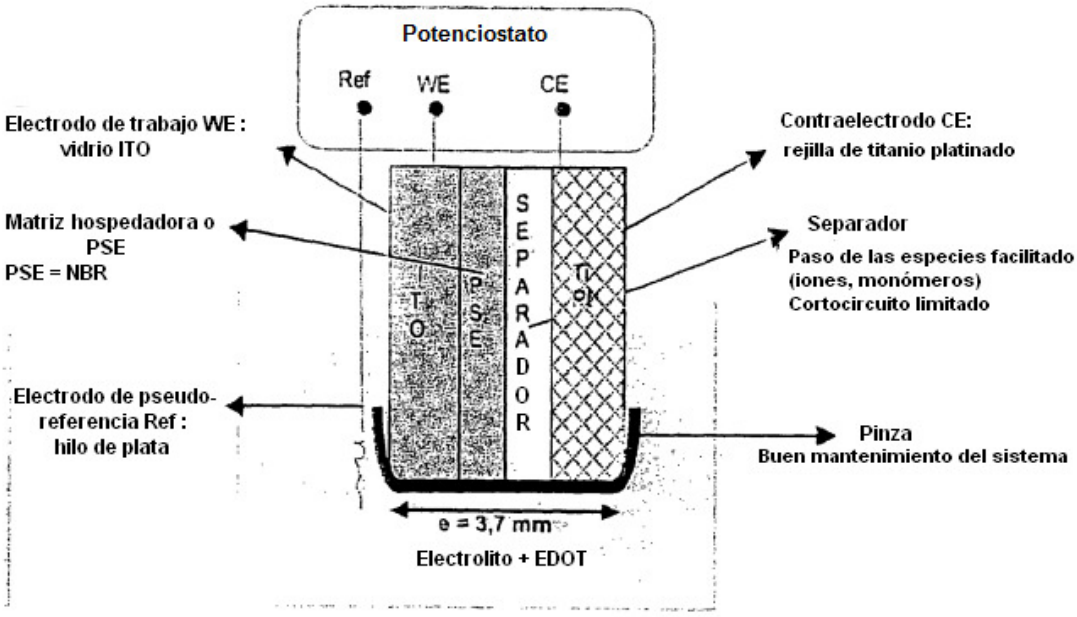

Potenciostato
Ref
WE
CE
Electrodo de trabajo WE :
vidrio ITO
Contraelectrodo CE:
rejilla de titanio platinado
Matriz hospedadora o
PSE
PSE = NBR
Separador
Paso de las especies facilitado
(iones, monómeros)
Cortocircuito limitado
SEPARADOR
Electrodo de pseudo-
referencia Ref :
hilo de plata
Pinza
Buen mantenimiento del sistema
e = 3,7 mm
Electrolito + EDOT

Figura 15