

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 506**

51 Int. Cl.:

**G02F 1/15** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

**C08G 73/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/EP2012/000932**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12119734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12711755 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2681620**

54 Título: **Módulo electrocrómico**

30 Prioridad:

**04.03.2011 DE 102011013132**

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

**26.04.2018**

73 Titular/es:

**SMARTPOLYMER GMBH (100.0%)  
Breitscheidstraße 97  
07407 Rudolstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KONKIN, GULNARA;  
SCHRÖDNER, MARIO;  
SCHACHE, HANNES y  
RAABE, DIETRICH**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 665 506 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).

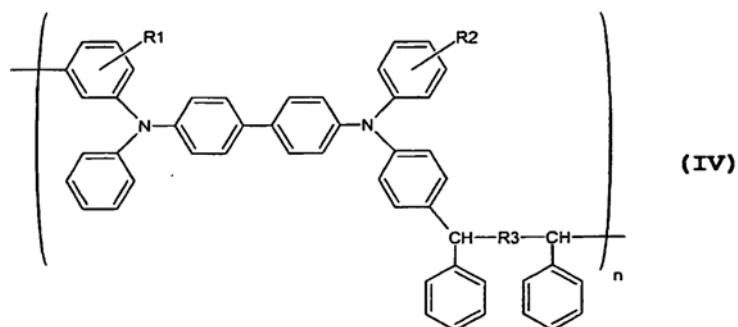
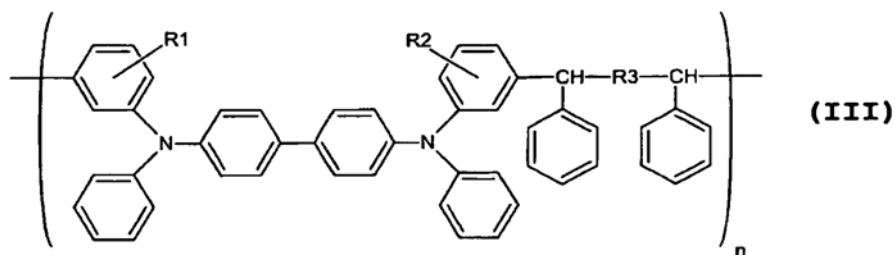
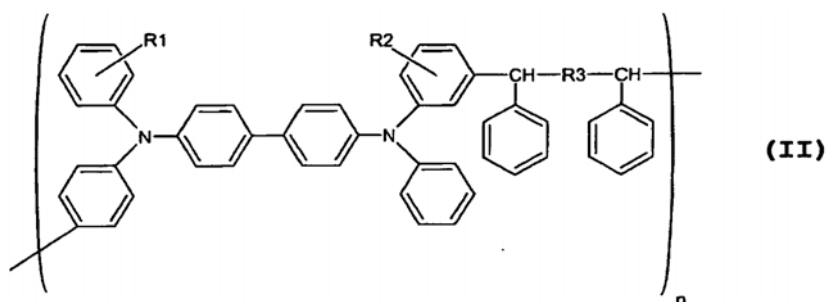
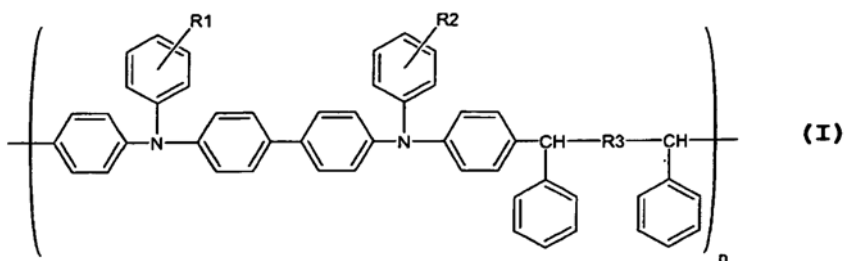
## DESCRIPCIÓN

## Módulo electrocrómico

5 La presente invención se refiere a un módulo electrocrómico formado por un primer sustrato, un segundo sustrato, donde el primer y/o el segundo sustrato es eléctricamente conductor o va provisto respectivamente de un primer o un segundo recubrimiento eléctricamente conductor, un revestimiento de un polímero electrocrómico dispuesto sobre el primer sustrato o el primer recubrimiento conductor, una capa acumuladora de iones dispuesta sobre el segundo sustrato o el segundo recubrimiento eléctricamente conductor, y un electrolito conectado eléctricamente en serie entre el revestimiento electrocrómico y la capa acumuladora de iones.

10 El módulo electrocrómico según la presente invención se caracteriza porque se puede conmutar reversiblemente entre más de dos estados de color mediante una regulación de voltaje, y después de un alto número de ciclos de conmutación muestra un gran contraste electrocrómico y un gran rendimiento electrocrómico, con una rápida cinética de conmutación, sin ninguna caída significativa de las propiedades electrocrómicas, y además es estanco.

15 Como polímero electrocrómico se emplea un polímero de condensación básicamente lineal, formado a partir de una tetrafenilbencidina sustituida y un (hetero)arilen-bis-fenilmetanol, que tiene la fórmula estructural general (I), (II), (III) o (IV)



donde R1 y R2 son iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo ciano o un radical hidrocarbonado de 1-10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo, un grupo alilo o un grupo vinilo, y R3 es un radical divalente de un compuesto aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido, preferiblemente del benceno, de una hidroquinondialquiléter, del difeniléter, del bifenilo o del naftaleno.

Se conocen módulos electrocrómicos para aplicaciones tales como filtros de luz, pantallas indicadoras, espejos retrovisores antideslumbrantes, etc. En estos casos se oxidan y reducen electroquímicamente de manera reversible materiales con actividad redox tales como óxido de wolframio, viológeno o diversos polímeros tales como politiofeno, polietilendioxitiofeno (PEDOT), polianilina y otros, cambiando su color. Aunque los diversos sistemas electrocrómicos conocidos funcionan bastante bien en casos particulares, también hay una serie de inconvenientes. Los materiales electrocrómicos tales como los compuestos de biperidinio (viológenos) pueden conmutarse entre tres formas redox, reversiblemente de dicación a radical catiónico e irreversiblemente a la forma neutra. La pimerización de los radicales catiónicos (formación de un complejo  $\pi$  por los planos de electrones  $\pi$ ) produce un espectro de absorción alterado y afecta negativamente al contraste de color y a la vida útil de los sistemas EC.

Se necesitan materiales estabilizantes tales como metalocenos y derivados de metaloceno (DE102007037619A1, US 2009/0259042A1, DE 102008024260B4) y otros compuestos conocidos, por ejemplo, a través de las patentes EP 1288275A2 y DE102006061987, que garanticen una reacción anódica parcial y reversible para mejorar la vida útil de la formulación electrocrómica de conmutación catódica (preferiblemente sales de 4,4'-biperidinio) en cuanto a la estabilidad duradera del contraste. Sin embargo también hay problemas con el contraste de color y la durabilidad. En los estudios de larga duración resulta evidente la formación de cationes metaloceno por la aparición de una capa de color pardo-amarillento en el ánodo. Por otra parte, la adición de metalocenos a una formulación con actividad electrocrómica da como resultado unos procesos de segregación no controlados hasta la fecha, p.ej. la separación de agregados de ferroceno.

La mayoría de los materiales electrocrómicos importantes para las aplicaciones solo pueden variar entre dos colores: viológenos (incolores  $\leftrightarrow$  azul/violeta), óxido de wolframio ( $\text{WO}_3$ ) (azul claro  $\leftrightarrow$  azul), poli-3-hexiltiofeno (violeta  $\leftrightarrow$  azul), polietilendioxitiofeno (PEDOT-PSS) (azul claro  $\leftrightarrow$  azul oscuro). De esta manera solo se pueden elaborar filtros dicromáticos o monocromáticos.

Además muchos materiales electrocrómicos, como p.ej. el  $\text{WO}_3$  o el PEDOT-PSS, solo son pseudo-incolores en capas delgadas y por tanto solo son adecuados limitadamente para aplicaciones que requieren un estado incoloro en un intervalo amplio de longitudes de onda (500-1000 nm).

Hasta ahora se han realizado numerosos estudios sobre materiales orgánicos con el uso del efecto electrocrómico. La gran ventaja de los polímeros electrocrómicos es su policromía, que puede regularse mediante la modificación de su estructura química y la preparación económica de cualquier tipo de películas delgadas y de gran superficie, tanto sobre sustratos de vidrio o metal, como sobre láminas flexibles y tejidos.

Los polímeros adecuados para las aplicaciones electrocrómicas incluyen politiofenos, polipirrol, polifenilenvinilenos y polianilina. Sin embargo estos polímeros conductores electrocrómicos tienden a alterarse en el aire, sobre todo sus propiedades eléctricas y su estabilidad electroquímica, y por consiguiente tienen una corta duración. Por lo tanto es importante encapsular los módulos EC y protegerlos de los factores externos. La necesaria encapsulación rígida perjudica la flexibilidad. Además estos polímeros tienen una baja temperatura de transición vítrea y p.ej. el polipirrol y la polianilina tienen una baja solubilidad, lo cual dificulta su procesamiento. Estos inconvenientes constituyen serios obstáculos para su uso práctico.

Ciertos polímeros que llevan unidades de di- o triarilamina son conocidos como conductores de huecos, materiales electroluminiscentes y fotoemisores, así como electrocromos policromáticos (W. Holzer y otros, Optical Materials 15, 2000, 225-235).

La patente US4752119 describe ejemplos del uso de la difenilamina y sus derivados como material electrocrómico o en combinación con antraquinonas. Se ha propuesto usar una solución de una difenilamina y una sal conductora en un disolvente orgánico químicamente estable (preferiblemente carbonato de propileno) entre dos electrodos. Sobre un electrodo se esparció una capa de  $\text{TiO}_2$  para ver mejor el cambio de color en contraste con el fondo blanco. Al aplicar un voltaje de 1,0 V a 1,5 V la solución adquiere un color verde. Cuando el voltaje sube a 2,2 V se forma un color verde azulado en la solución. Al desconectar la tensión el sistema vuelve al estado inicial incoloro por difusión. Después de  $10^6$  ciclos de conmutación solo se registraron leves deterioros electroquímicos en la celda. No obstante, estos sistemas con medios líquidos son problemáticos en lo referente a las temperaturas de trabajo y la vida útil, por lo que deben encapsularse herméticamente.

La invención según la patente DE 3717917 se refiere a un nuevo polímero que consta de unidades repetidas de N,N,N',N'-tetrafenil-p-fenilendiamina y tiene características electrocrómicas. Este polímero es soluble en disolventes orgánicos y solo se vuelve insoluble al doparlo con un aceptor de electrones y luego desdoparlo. Este film polimérico muestra un color amarillo en el intervalo de potencial de 0,3 V (frente a Ag/AgCl), un color verde en el estado oxidado de la primera etapa a 0,85 V y un color azul oscuro en el estado oxidado de la segunda etapa a 1,2 V. Se

preparó una pantalla indicadora electrocrómica mediante los siguientes pasos. Sobre una placa transparente de vidrio se depositó por vaporización una película aislante de  $MgF_2$  (80 nm) fuera del área de visualización, después se recubrió con el polímero arriba citado disuelto en cloroformo (200 nm), a continuación se dopó con yodo a 100°C y seguidamente se desdopó a vacío elevado. Sobre otra placa de vidrio recubierta con una capa de fibra de grafito se depositó electrolíticamente una película azul de Prusia (300 nm). Entre ambos vidrios se dispuso una placa de fondo porosa de alúmina y se sellaron ambos electrodos. Como electrolito se usó una solución de 1 mol/l de  $LiClO_4$  en carbonato de propileno. Esta pantalla electrocrómica se conmutó repetidamente hasta  $10^5$  veces, aplicando un voltaje de tinción de 8 V y un voltaje de aclaración de - 8 V. Solo se determinó una pequeña variación de la cantidad de carga en la reacción de oxidación respecto al valor inicial. La elaboración de la pantalla electrocrómica consta de varias etapas de distintos procesos tecnológicos (dopado con yodo a 100°C, desdopado a vacío elevado, deposición electrolítica de azul de Prusia) que son técnicamente complejos y resultan muy costosos. Además, en comparación con las celdas de EC convencionales, los voltajes de tinción y aclaración de  $\pm 8$  V son muy altos y económicamente desfavorables.

La patente DE 3615379 A1 describe un espejo antideslumbrante. La primera capa electrocrómica se forma a partir de un polímero conjugado tal como una trifenilamina sustituida o no sustituida, y la otra capa de EC es un óxido de metal de transición tal como el  $WO_3$ . En el método divulgado se aplica una película de soluciones monoméricas o poliméricas adecuadas de trifenilamina sobre el electrodo, empleando un método de recubrimiento, y a continuación se polimeriza o se reticula mediante agentes oxidantes tales como yodo, pentafluoruro de antimonio, pentafluoruro de arsénico u óxido de hierro. La película también se puede formar por polimerización electrolítica de una solución de monómero. Por ejemplo, un espejo de este tipo consta de un polímero de 4,4'-diclorotrifenilamina y capas EC de  $WO_3$  con una solución electrolítica de  $LiClO_4$  en carbonato de propileno con un 3% en peso de agua. En el estado inicial la reflexión del espejo es aproximadamente del 70%. Al aplicar un voltaje aproximado de 1,45 V el espejo se volvió azul oscuro en aproximadamente 4 s, con lo cual la reflexión disminuyó aproximadamente al 10%. Un voltaje de aproximadamente - 0,35 V produjo la decoloración del espejo. La coloración (1,1 V, 15 s) y decoloración (- 0,4 V, 90 s) sucesiva se pudo reproducir de manera estable, incluso después de 30.000 repeticiones. La polimerización o reticulación in situ de la película aplicada tiene el inconveniente de que, con la oxidación y reducción repetida, los restos del agente oxidante en la película pueden causar reacciones secundarias no deseadas y como resultado una duración insatisfactoria del dispositivo. Además para el uso práctico supone una etapa tecnológica adicional.

Las trifenilaminas ricas en electrones tienden a oxidarse en presencia de oxígeno y luz, formando un catión radical inestable que luego se dimeriza a una tetrafenilbencidina. Esta oxidación produce un amarilleamiento de las capas de polímero y la limitación de la vida útil de los elementos de EC. La reacción de dimerización se puede disminuir considerablemente reemplazando un grupo en posición para-fenilo. No obstante, recientemente se ha publicado que el homopolímero conjugado poli(4-metoxi-trifenilamina) tiene un efecto EC poco estable, de hasta unos 50 ciclos (G.-S. Liou y otros, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (2007), V. 45, 3292 - 3302).

La preparación y las propiedades electroquímicas básicas de los polímeros de arilendiamina sustituidos con arilo se encuentran en la patente DE 19832943. Se ha demostrado que la electrooxidación de una disolución de un dímero-polímero de trifenildiamina sustituido en 3,3' (polímeros TPD) produce reversiblemente un color azul.

Como materiales electrocrómicos para un módulo electrocrómico es preferible el empleo de los polímeros de TPD y tetraarilbencidina, con un electrolito conveniente y una capa acumuladora de iones adecuada, lo cual garantiza la producción de reacciones redox con una periodicidad cíclica favorable y por tanto con un efecto EC estable.

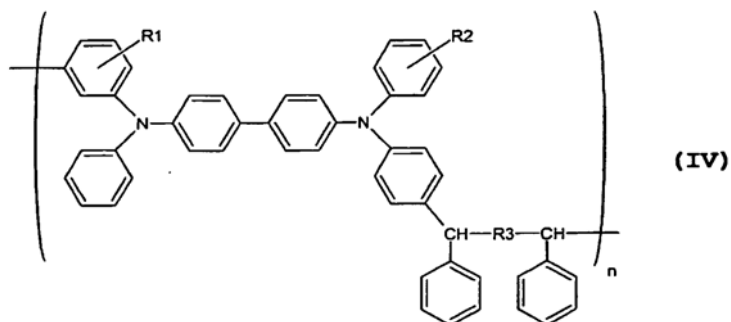
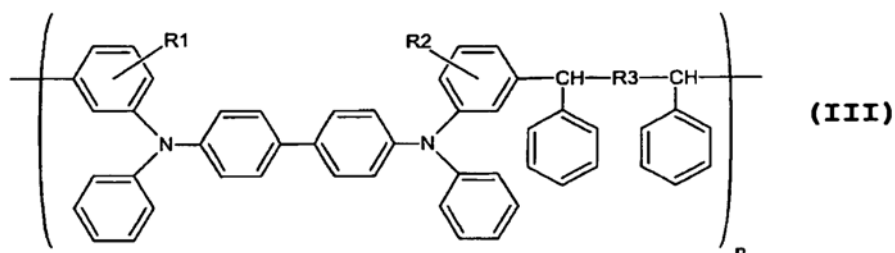
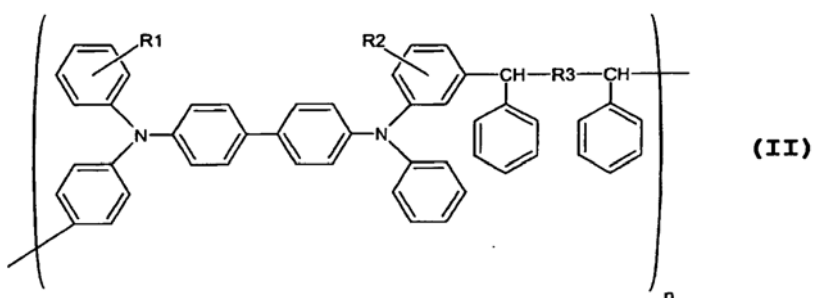
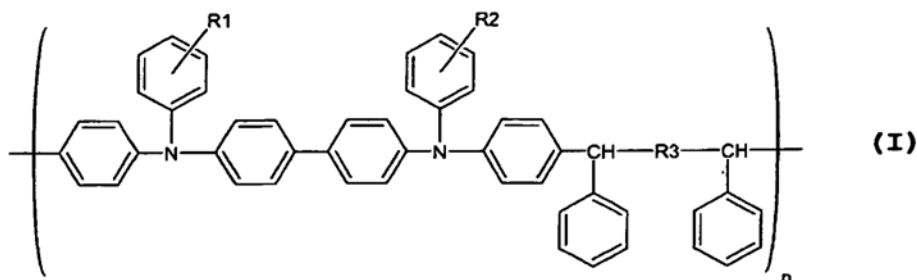
La presente invención tiene por objeto proporcionar un módulo electrocrómico que sea perfectamente incoloro en un amplio intervalo de longitud de onda (500-1100 nm) y que, contrariamente al estado técnico precedente, se pueda producir en unas pocas etapas tecnológicamente simples, respetuosas con el medio ambiente y rentables. También es un objeto de la presente invención conseguir más de dos estados cromáticos con un solo material electrocrómico y alcanzar al mismo tiempo un gran número de ciclos de conmutación, sin una caída significativa de las propiedades electrocrómicas, un gran contraste electrocrómico y un elevado rendimiento electrocrómico de los módulos, con una cinética de conmutación eficaz.

Este objetivo se resuelve con un módulo electrocrómico según la reivindicación 1.

En el marco de la presente invención el primer sustrato - provisto en caso necesario de un primer recubrimiento conductor - y el primer revestimiento electrocrómico, que está dispuesto sobre el primer sustrato o sobre el primer recubrimiento conductor, también se designan en conjunto como electrodo de trabajo. Análogamente, el segundo sustrato - provisto en caso necesario de un segundo recubrimiento conductor - y la capa acumuladora de iones, que está dispuesta sobre el segundo sustrato o sobre el segundo recubrimiento conductor, también se designan en conjunto como contraelectrodo.

La presente invención se basa en la estructura conocida de los módulos electrocrómicos y describe las propiedades electrocrómicas de los polímeros según la presente invención, en combinación con un gel electrolito polimérico y una capa acumuladora de iones.

El polímero redox estable según la presente invención es un polímero de condensación de tetraarilbencidina-diol, con preferencia un copolímero con la siguiente fórmula estructural general I, II, III o IV,



15 donde R1 y R2 son iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo ciano o un radical hidrocarbonado de 1-10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo, un grupo alilo o un grupo vinilo, y R3 representa distintos restos aromáticos. En ellos R3 es un derivado de compuestos aromáticos y heteroaromáticos, preferiblemente de benceno, dialquileter de hidroquinona, difeniléter, bifenilo, naftaleno y otros compuestos aromáticos y heteroaromáticos y sus derivados.

20 Estos films poliméricos son perfectamente incoloros y (en la región de la luz visible) transparentes en estado neutro, y se pueden colorear y descolorar de nuevo mediante una tensión relativamente baja.

25 En comparación con los polímeros EC conocidos (politiofenos, polipirroles, polifenilenvinilenos, polianilina y PEDOT-PSS), que tanto en estado oxidado como reducido son coloreados, es una gran ventaja que los polímeros utilizados en esta solicitud de patente (en una etapa redox) sean incoloros. Por tanto son perfectamente idóneos para aquellas aplicaciones en que además de los estados cromáticos se requiere/desea un dispositivo transparente (p.ej. pantallas indicadoras, acristalamientos, gafas).

Los polímeros según la presente invención tienen una estructura básicamente lineal y una temperatura de transición vítrea elevada ( $T_g > 200^\circ\text{C}$ ). Es ventajoso que los polímeros en forma de films delgados sean estables en el aire y no requieran condiciones inertes durante su procesamiento. Además, tienen una buena solubilidad en disolventes

tales como dioxano, cloroformo, diclorometano, clorobenceno y tolueno, lo cual permite preparar capas de cualquier espesor, así como láminas y tejidos flexibles, sobre sustratos de vidrio o metal, a partir de soluciones, mediante procedimientos de recubrimiento por rotación, con cuchilla, rollo a rollo y mediante procesos de impresión y métodos de pulverización, en los que se alcanzan espesores de capa comprendidos entre 50 nm y 1  $\mu$ m, preferiblemente de 200 hasta 500 nm. A diferencia del estado técnico anterior, las películas poliméricas según la presente invención no requieren ningún post-tratamiento (de reticulación, polimerización, dopado, desdopado) y por tanto el procedimiento tecnológico se simplifica considerablemente. No obstante son insolubles en agua, alcoholes, hidrocarburos alifáticos, carbonato de propileno, líquidos iónicos como p.ej. etil-metilimidazolio bis-(trifluorometil)sulfonil)imida (EMITf<sub>2</sub>N), así como en tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazolio, que se pueden emplear en los módulos electrocrómicos como electrolito.

Según la presente invención, los polímeros EC de soluciones con un contenido de polímero del 0,5 al 30% en masa, preferiblemente del 1 al 3% en masa, forman capas delgadas y homogéneas (de aproximadamente 200-500 nm) sobre distintos sustratos vítreos y flexibles, que en el módulo EC alcanzan una eficiencia de hasta 950 cm<sup>2</sup>/C y un contraste electrocrómico de hasta el 55% para la coloración azul.

Los polímeros de la presente invención se oxidan dentro de un módulo electrocrómico en combinación con un gel polimérico electrolítico (basado p.ej. en EMITf<sub>2</sub>N) y una capa acumuladora de iones, aplicando un voltaje aproximado de 0,4 V al electrodo de trabajo, con lo cual el módulo adquiere un color naranja homogéneo. Además, mediante la oxidación adicional del polímero CE al aplicar un voltaje de 0,9 V, el módulo EC adquiere un color azul homogéneo. En este caso pasa por el estado de color naranja. Cuando el voltaje disminuye hasta - 1,0 V el módulo EC vuelve al estado incoloro. Sobre todo son objeto de la presente invención los módulos EC con los polímeros arriba citados, que opcionalmente pueden variar entre incoloro-transparente y coloreado (p.ej. incoloro/naranja y/o incoloro/azul) y entre dos colores (p.ej. naranja/azul), así como entre tres estados (incoloro/naranja/azul).

Los módulos electrocrómicos según la presente invención muestran una cinética de conmutación muy buena de azul a incoloro en 2 segundos (88% de contraste óptico) y de incoloro a azul en 7 segundos (90% de contraste óptico, superficie 3,5 cm<sup>2</sup>), gracias a la combinación óptima del polímero EC empleado, del gel polimérico electrolítico y de la capa acumuladora de iones.

Además, al aplicar un voltaje de aprox. 0,4 V los polímeros EC muestran un máximo de absorción a una longitud de onda amplia ( $\lambda = 1300$  nm) con un contraste óptico del 14% aproximadamente.

Los módulos EC según la presente invención, con polímeros EC en combinación con un gel polimérico electrolítico basado en EMITf<sub>2</sub>N y una capa acumuladora de iones, muestran un efecto EC estable durante al menos 10.000, preferiblemente al menos 20.000 ciclos de conmutación incoloro/azul.

En la presente invención se usa un electrolito en forma de gel o basado en polímero, con una sal de litio disuelta. Los polímeros formadores de gel son, por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), poli(acrilonitrilo) (PAN) o poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Como disolventes se prefieren los líquidos iónicos tales como 1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometil)sulfonil)imida (EMITf<sub>2</sub>N). Otros ejemplos no exclusivos de disolventes son carbonato de propileno, mezclas de carbonato de propileno / carbonato de etileno / carbonato de dietilo y otros carbonatos. Además el electrolito polimérico contiene una sal de litio tal como LiTf<sub>2</sub>N, LiTfO (trifluorometansulfonato de litio) o LiClO<sub>4</sub> (perclorato de litio) a una concentración de 0,1 mol/l hasta 1 mol/l. La sal conductora y el polímero formador de gel se disuelven completamente en el electrolito y por consiguiente no producen ninguna coloración del electrolito. Además de una alta conductividad (hasta 6 mS/cm (EMITf<sub>2</sub>N, LiTf<sub>2</sub>N, PVDF-HFP)) el gel electrolítico tiene sobre todo una buena transparencia óptica en el rango visual.

Según la presente invención el contraelectrodo incluye una capa acumuladora de iones formada en más del 50% en peso, preferiblemente en más del 60% en peso, por un material elegido del grupo integrado por óxido de wolframio, óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de molibdeno, óxido de vanadio (WO<sub>3</sub>, NiO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y mezclas de ellos. Se prefieren especialmente las capas acumuladoras de iones basadas en óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> conforme al principio de la inserción de Li<sup>+</sup> en CeO<sub>2</sub>. Su función principal es la de compensar rápida y completamente la carga transferida al electrodo de trabajo. Se usó un electrodo de óxido mixto CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> convencional, con una densidad de acumulación de carga de hasta 26 mC/cm<sup>2</sup>, empleando un método de sol-gel ya descrito en la literatura [C. O. Avellaneda y otros, Thin Solid Films 471, (2005) 100-104, A. Verma y otros, Thin Solid Films 516, (2008) 4925-4933].

A continuación la presente invención se explica más detalladamente con la ayuda de figuras que representan:

Fig. 1-2 un módulo electrocrómico con estructura multicapa, respectivamente;

Fig. 3 el diagrama de conmutación eléctrica de un módulo electrocrómico;

Fig. 4 un voltagrama cíclico de un módulo electrocrómico;

Fig. 5 la transmisión espectral de un módulo electrocrómico en tres estados distintos de conmutación;

Fig. 6-7 el curso de la intensidad eléctrica en un módulo electrocrómico durante los procesos de conmutación; y

Fig. 8 la transmisión durante un proceso de conmutación.

En la figura 1 se representa un módulo electrocrómico según la presente invención 10, con un primer sustrato 1 y un segundo sustrato 4. El primer sustrato 1 y el segundo sustrato 4 pueden ser respectivamente de un material transparente como vidrio flotado, vidrio de cuarzo, un film de plástico, una lámina metálica o un tejido transparente, semitransparente u opaco. El segundo sustrato 4 también puede ser de un material polimérico, cerámico, metálico o textil no transparente. Preferiblemente, el primer y/o el segundo sustrato (1, 4) van provistos respectivamente de un recubrimiento conductor 2, 5 del mismo o diferentes materiales. Los recubrimientos conductores 2 y 5 constan por ejemplo de un óxido conductor transparente (OCT) como óxido de estaño u óxido de cinc, óxido de estaño dopado con aluminio (ZAO), óxido de indio y estaño (ITO) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO), de un metal como oro, platino o acero inoxidable o de un polímero conductor tal como poli(3,4-etilendioxi-tiofeno) poli(estirensulfonato) (PEDOT-PSS). En formas de ejecución alternativas de la presente invención el primer sustrato 1 y/o el segundo sustrato 4 son de un tejido intrínsecamente conductor que incluye filamentos metálicos o metalizados. Si se usa un sustrato 1 y/o 4 de tejido intrínsecamente conductor, se omite respectivamente el recubrimiento conductor 2, 5.

Sobre el sustrato 1 provisto opcionalmente del recubrimiento conductor 2 se dispone un revestimiento 3 que consta del polímero electrocrómico descrito anteriormente, es decir, de un polímero de condensación sustancialmente lineal formado a partir de una tetraarilbencidina y de un diol (hetero)aromático. El revestimiento 3 se obtiene aplicando una solución del polímero electrocrómico al sustrato 1 o al recubrimiento conductor 2 mediante métodos conocidos tales como pulverización, recubrimiento con cuchilla dosificadora o recubrimiento por rotación.

Sobre el sustrato 4 provisto opcionalmente del recubrimiento conductor 5 se dispone una capa acumuladora de iones 6 compuesta en más de un 50% en peso, preferiblemente en más de un 80% en peso, de un material elegido del grupo integrado por óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de wolframio, óxido de níquel, óxido de molibdeno, óxido de vanadio ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y mezclas de los mismos, y con especial preferencia por el óxido mixto  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . La capa acumuladora de iones 6 se forma preferiblemente aplicando una dispersión de uno de dichos óxidos y luego secando y opcionalmente sinterizando. Como alternativa, la capa acumuladora de iones 6 se prepara por deposición a partir de una fase vapor, por ejemplo mediante DQV o DFV.

Además el módulo electrocrómico 10 incluye un gel polimérico electrolítico 7, entre el revestimiento electrocrómico 3 y la capa acumuladora de iones 6, que comprende al menos un polímero reticulado como PVDF-HFP, PAN o PMMA, al menos un líquido iónico, tal como 1-etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometil)sulfonil)imida, carbonato de propileno, mezclas de carbonato de propileno / carbonato de etileno / carbonato de dietilo, y al menos una sal de litio tal como  $\text{LiTf}_2\text{N}$ ,  $\text{LiTfO}$  o  $\text{LiClO}_4$ .

Según la presente invención, el gel polimérico electrolítico 7 está dispuesto entre el revestimiento electrocrómico 3 y la capa acumuladora de iones 6, de manera que el revestimiento electrocrómico 3, el gel polimérico electrolítico 7 y la capa acumuladora de iones 6 quedan conectados eléctricamente en serie (véase la figura 3). Conforme a ello también se prevén módulos electrocrómicos en los que el sustrato 1 y/o el sustrato 4 consta de un material textil intrínsecamente conductor de electricidad o provisto de un recubrimiento conductor 2 y/o 5, de tal manera que el gel polimérico electrolítico 7 penetra y rellena los poros del sustrato 1 y/o 4 envolviendo sus filamentos conductores.

Opcionalmente el módulo electrocrómico 10 va sellado 8 por los bordes. El sellado 8 está hecho, por ejemplo, de un material polimérico y circunda el borde de la capa del gel polimérico electrolítico 7. Preferiblemente, el sellado 8 se extiende parcial o completamente por los bordes de los sustratos 1 y 4.

La fig. 2 muestra otro módulo electrocrómico 20 de acuerdo con la presente invención. El módulo 20 comprende un recubrimiento conductor estructurado 2A y/o un recubrimiento conductor estructurado 5A. En formas de ejecución adecuadas se prevé además un revestimiento electrocrómico estructurado 3A y/o una capa acumuladora de iones conductora y estructurada 6A. En el marco de la presente invención el término "capa estructurada" o "revestimiento estructurado" se refiere a un patrón de circuito eléctrico creado por métodos conocidos, tales como la fotolitografía. En particular, se prevén patrones de forma matricial que permiten el funcionamiento del módulo electrocrómico 20 como una pantalla indicadora y su uso para la visualización controlada digitalmente de imágenes y caracteres.

El siguiente ejemplo describe la elaboración de un módulo electrocrómico según la presente invención.

Ejemplo 1:

Una solución de tolueno con 1,5 por ciento en masa de un polímero preparado por policondensación de 1,4-bis(fenil-hidroximetil)benceno y N,N'-bis (4-metilfenil)-N,N'-difenil-bencidina se aplica por rotación sobre un vidrio FTO (es decir, un vidrio provisto de un revestimiento electroconductor de óxido de estaño dopado con flúor) para formar una película homogénea de aproximadamente 500 nm de espesor (después del secado), lo cual constituye el electrodo de trabajo (ET) del módulo EC. Sobre el otro vidrio FTO se aplica por rotación una solución etanólica que contiene 5% en masa de agua, 0,2 mol/l de nitrato de amonio y cerio (IV) ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) y 0,2 mol/l de ortotitanato de tetraisopropilo ( $\text{Ti}(\text{o-propil})_4$ ), formando una capa delgada que se seca a 150°C. Esto se repite tres veces y por último se calienta todo a 500°C, con lo cual resulta un óxido mixto  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . Este se emplea luego en los módulos EC como contraelectrodo transparente (CE). Después se unen los dos vidrios FTO revestidos (ET y CE) para formar el módulo EC mediante una lámina de termosellado. Por último el módulo de CE se rellena en una cámara de guantes con el electrolito polimérico (PVDFHFP,  $\text{LiTf}_2\text{N}$  0,1 mol/l en  $\text{EMITf}_2\text{N}$ ) a 90°C por dos pequeños orificios que se sellan a continuación.

La fig. 4 muestra el voltograma cíclico de una oxidación electroquímica reversible del polímero EC en combinación con electrolito polimérico (PVDF-HFP, LiTf<sub>2</sub>N 0,1 mol/l en EMITf<sub>2</sub>N) observada en un módulo CE preparado según el ejemplo 1 (aparato medidor: Solartron 1285, 15 mV/s). Los espectros de transmisión UV-VIS del mismo módulo EC en el estado incoloro y al aplicar un voltaje de + 0,4 V (naranja) y + 0,9 V (azul) están representados en la figura 5 (aparato medidor: Unicam UV 300, medición contra aire). Las figs. 6 y 7 muestran mediciones cronoamperométricas de las conmutaciones entre los potenciales de - 1,0 V y + 0,4 V (incoloro-naranja) y - 1,0 V y + 0,9 V (azul-incoloro). Aquí se observan densidades de corriente muy bajas, de 0,2-0,6 mA/cm<sup>2</sup>, inmediatamente después de un cambio de potencial. Los tiempos de conmutación se obtienen de mediciones electro-ópticas del módulo EC preparado según el ejemplo 1, en función del tiempo, para conmutaciones incoloro/azul ( $\lambda = 750 \text{ nm}$ ) (véase fig. 8). La tabla 1 resume las características electrocromáticas de los módulos según el ejemplo 1 para la coloración naranja y azul.

El contraste óptico se define como la diferencia de transmisión entre dos estados (cromáticos) a una determinada longitud de onda. En nuestro caso se trata de la diferencia de transmisión entre el estado inicial transparente y los estados naranja o azul. La transmisión del módulo EC se midió a temperatura ambiente contra aire (referencia) con el espectrómetro UV-Vis Unicam UV 300. La transmisión se define como la relación en porcentaje entre la intensidad del rayo de luz transmitido por el módulo electrocromático y la intensidad del rayo incidente.

Tabla 1. Características electrocromáticas del módulo elaborado según el ejemplo 1

Característica	naranja ( $\lambda = 480 \text{ nm}$ )	azul ( $\lambda = 750 \text{ nm}$ )
Contraste electrocromático, $\Delta \%$	29%	54%
Densidad óptica, $DO = \log (T_{\text{decoloración}}/T_{\text{coloración}})$	0,274	0,61
Densidad de carga, $Q \text{ (C/cm}^2\text{)}$	2,9 E-4	2,1 E-3
Rendimiento electrocromático ( $\text{cm}^2/\text{C}$ ), $\eta = \log DO/Q$	945	290 (280*, 300**)
* - después de 4.200 conmutaciones incoloro/azul		
** - después de 10.000 conmutaciones incoloro/azul		

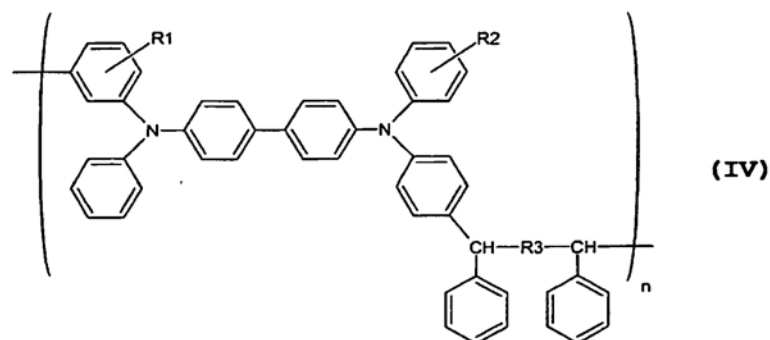
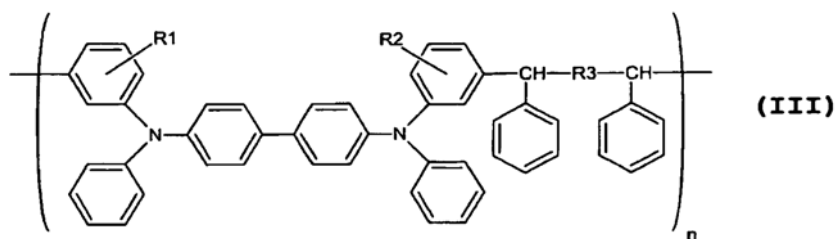
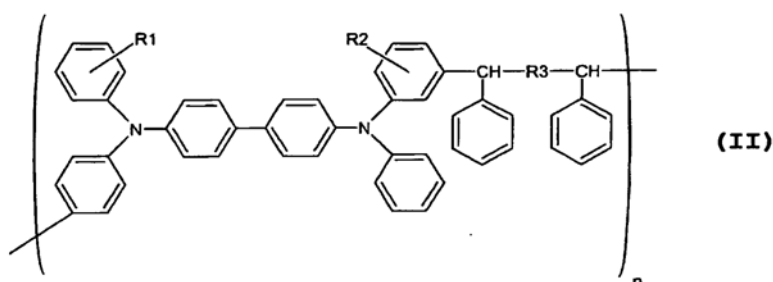
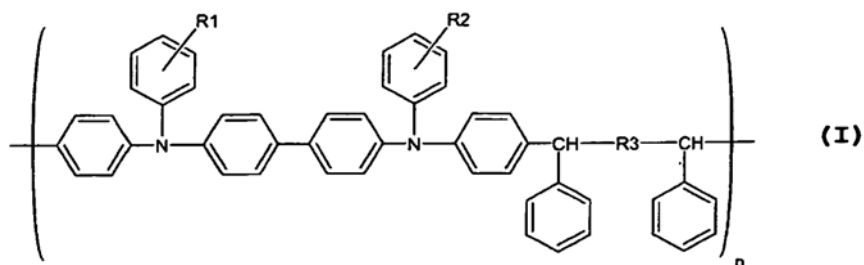
20



## REIVINDICACIONES

1. Módulo electrocrómico (10, 20) compuesto por un primer sustrato (1), un segundo sustrato (4) - de manera que el primer y/o el segundo sustrato (1, 4) es eléctricamente conductor o va provisto de un primer recubrimiento eléctricamente conductor (2), respectivamente de un segundo recubrimiento eléctricamente conductor (5) - un revestimiento (3) de un polímero electrocrómico dispuesto sobre el sustrato (1) o sobre el primer recubrimiento conductor (2), una capa acumuladora de iones (6) dispuesta sobre el sustrato (4) o sobre el segundo recubrimiento conductor (5) y un electrolito (7) dispuesto eléctricamente en serie entre el revestimiento electrocrómico (3) y la capa acumuladora de iones (6), caracterizado porque la capa acumuladora de iones (6) está formada en más de un 50% en peso de un material elegido del grupo integrado por óxido de wolframio, óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de molibdeno, óxido de vanadio ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) o mezclas de ellos y el polímero electrocrómico (3) es un polímero de condensación básicamente lineal, formado a partir de una tetraarilbencidina y un diol aromático o heteroaromático, que puede conmutarse reversiblemente entre más de dos estados redox, de tal modo que el polímero de condensación es incoloro en un estado redox y coloreado en al menos dos estados redox, y porque el electrolito (7) es un gel polimérico electrolítico.

2. Módulo electrocrómico (10, 20) según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero electrocrómico (3) es un polímero de condensación básicamente lineal formado a partir de una tetraarilbencidina y un (hetero)arilen-bisfenilmetanol que tiene la fórmula estructural general (I), (II), (III) o (IV)



25

donde R1 y R2 son iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo ciano o un radical hidrocarbonado de 1-10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo, un grupo alilo o un grupo vinilo, y R3 representa un radical divalente de un compuesto aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido, preferiblemente de benceno, dialquiléteres de hidroquinona, difeniléter, bifenilo o naftaleno.

- 5 3. Módulo electrocrómico (10, 20) según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero electrocrómico (3) tiene una temperatura de transición vítrea Tg superior a 200°C.
- 10 4. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el gel polimérico electrolítico (7) comprende al menos un polímero reticulado como PVDF-HFP, PAN o PMMA, al menos un líquido iónico tal como 1-etil-3-metil-imidazolio-bis(trifluorometil)sulfonil)imida, carbonato de propileno, mezclas de carbonato de propileno / carbonato de etileno / carbonato de dietilo, y al menos una sal de litio tal como litio-bis-(trifluorometansulfonil)imida (LiTf<sub>2</sub>N), trifluorometansulfonato de litio (LiTfO) o LiClO<sub>4</sub>.
- 15 5. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la capa acumuladora de iones (6) consta en más de un 80% en peso de un material elegido del grupo formado por óxido de wolframio, óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de molibdeno, óxido de vanadio (WO<sub>3</sub>, NiO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) o mezclas de ellos, preferiblemente de óxido mixto CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.
- 20 6. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero electrocrómico (3) puede conmutarse entre tres estados redox regulando el voltaje y porque preferiblemente adopta los estados cromáticos incoloro, naranja o azul según el estado redox.
- 25 7. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, al aplicar un voltaje comprendido en el intervalo de 0,35 hasta 0,45 V, presenta una banda amplia de absorción con un máximo en la región de longitud de onda de 1200 a 1400 nm, en el cual el contraste electrocrómico es del 13% hasta el 15%.
- 30 8. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el número de ciclos de conmutación con un contraste electrocrómico comprendido en el intervalo del 90 al 100% respecto al valor inicial es superior a 20.000.
- 35 9. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el rendimiento electrocrómico  $\eta = \log(\text{densidad óptica}/\text{densidad de carga Q})$  es superior a 600 cm<sup>2</sup>/C, preferiblemente superior a 800 cm<sup>2</sup>/C.
- 40 10. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque presenta un contraste electrocrómico mayor del 40%, preferiblemente mayor del 60%, determinado con una radiación de 480 nm o 750 nm de longitud de onda.
- 45 11. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el tiempo de conmutación de azul a incoloro es inferior a 2 s y el tiempo de conmutación de incoloro a azul es inferior a 7 s.
12. Módulo electrocrómico (10, 20) según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el polímero electrocrómico (3) forma una capa homogénea con un espesor de 5 hasta 500 nm, preferiblemente de 50 a 500 nm y sobre todo de 200 a 500 nm.

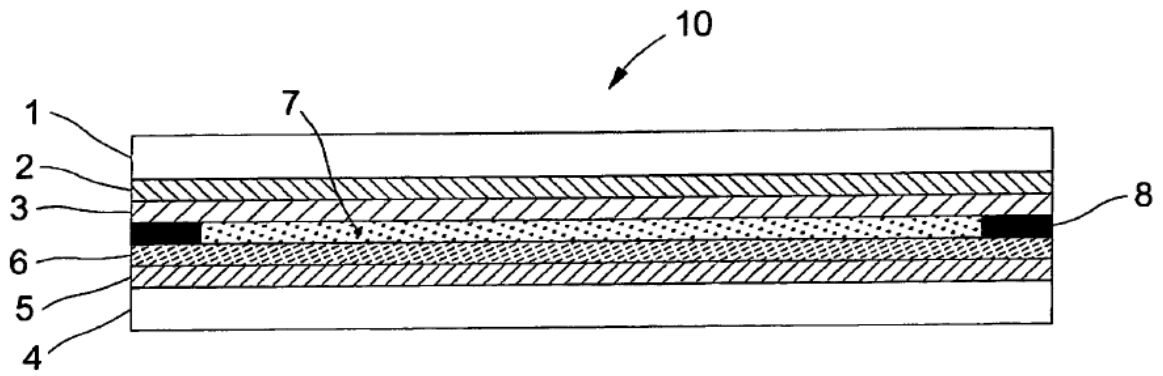


Fig. 1

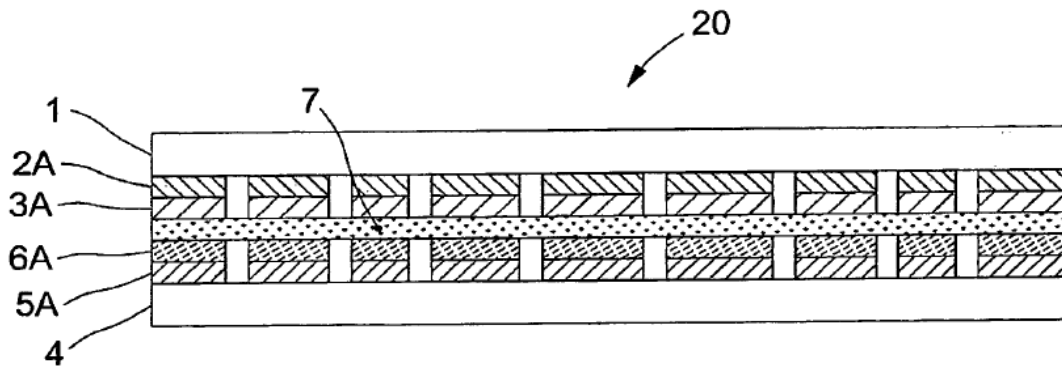


Fig. 2

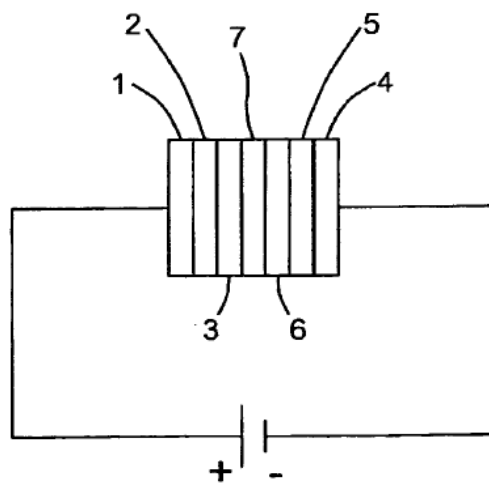


Fig. 3

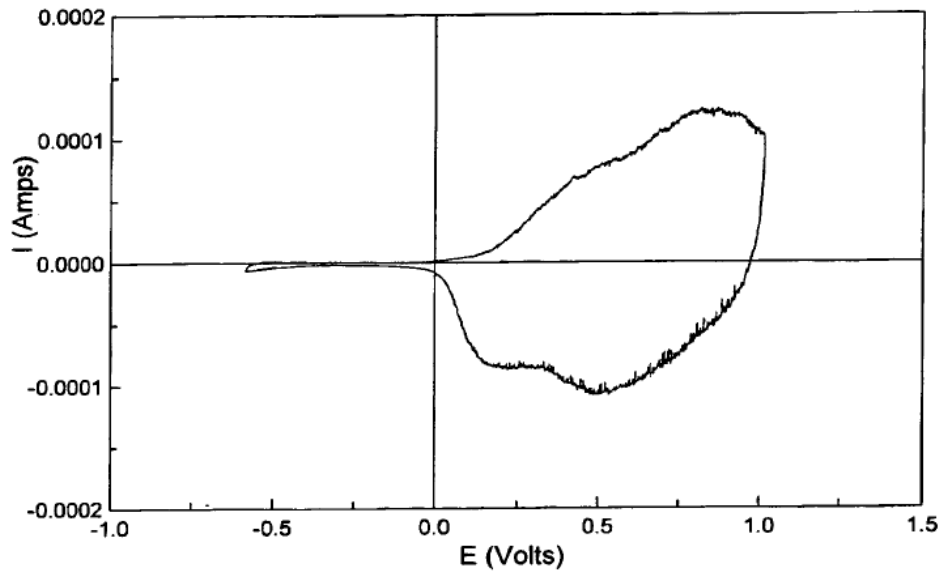


Fig. 4

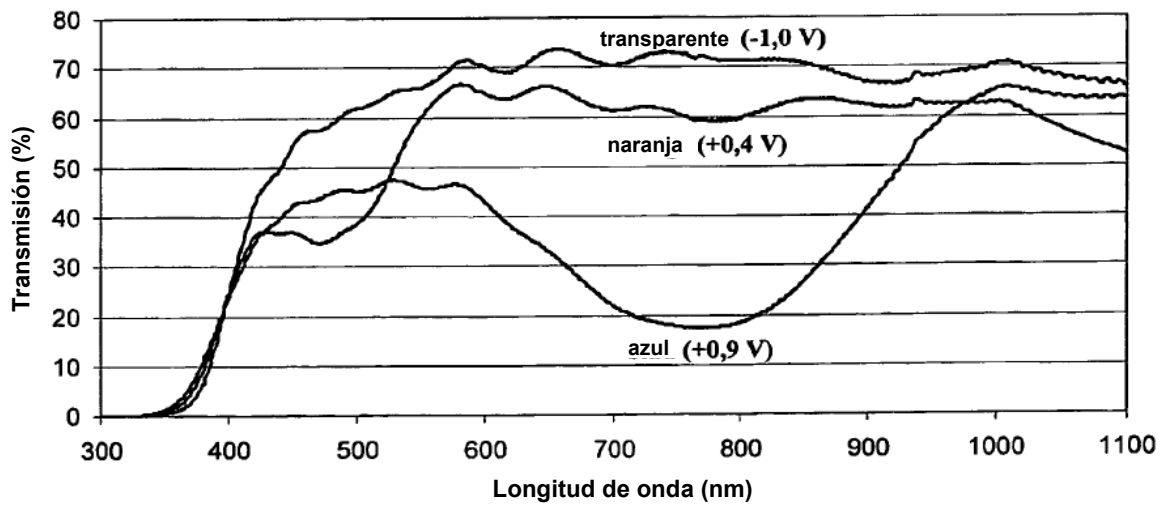


Fig. 5

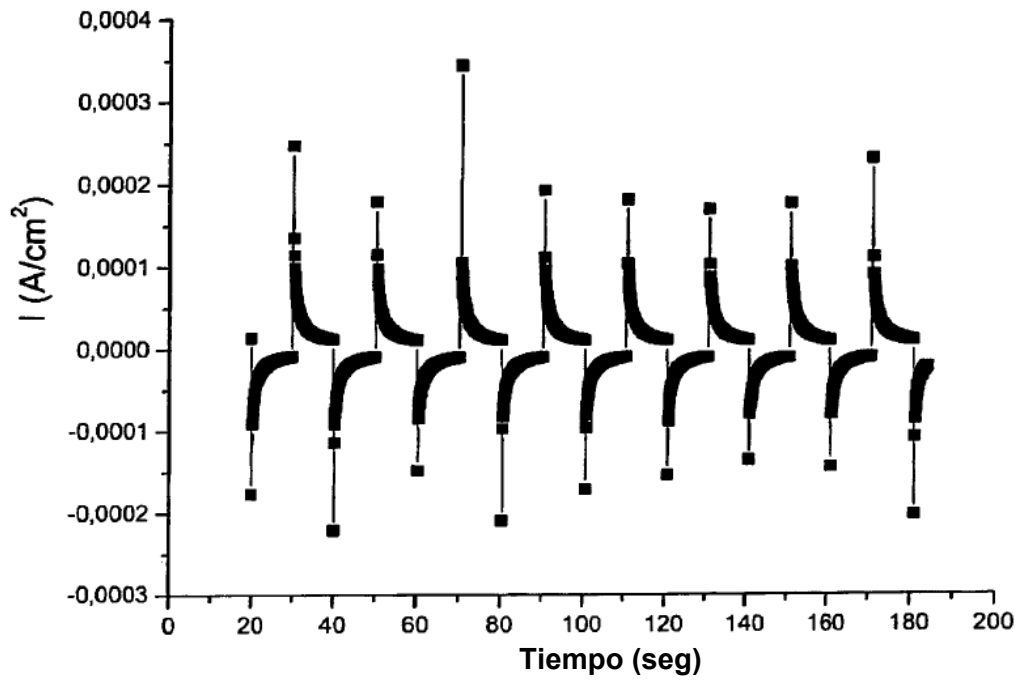


Fig. 6

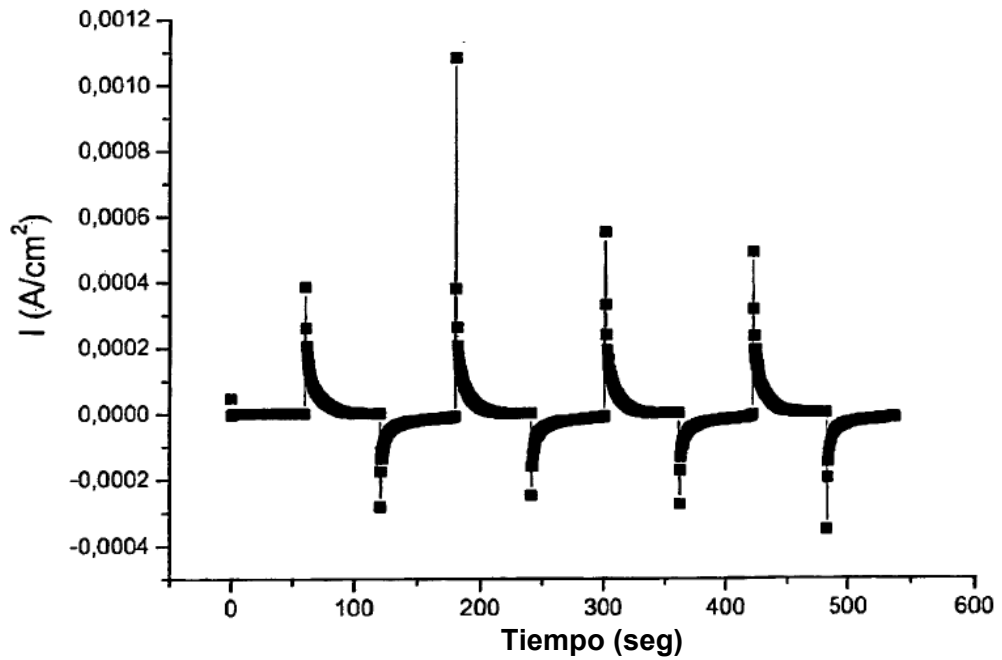


Fig. 7

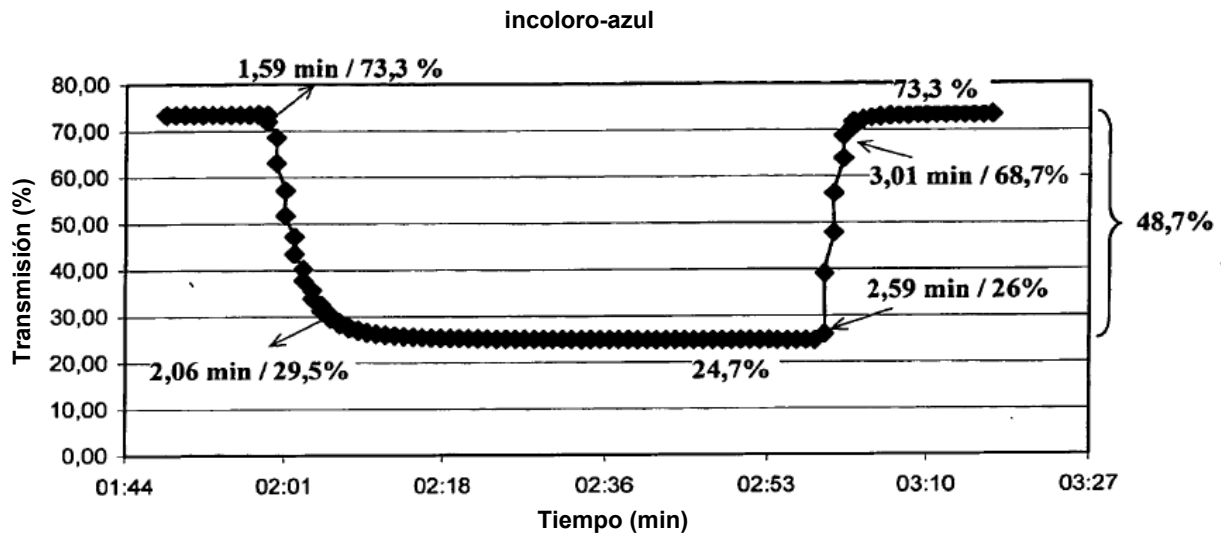


Fig. 8