

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 537**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02 (2006.01)

G02F 1/00 (2006.01)

B41J 11/00 (2006.01)

D06P 5/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012 PCT/PT2012/000052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13095170**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12830891 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2821458**

54 Título: **Solución de electrolitos, método de impresión de los mismos y electrolitos sólidos resultantes**

30 Prioridad:
23.12.2011 PT 2011106070

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2019

73 Titular/es:
**YD YNVISIBLE, S.A. (100.0%)
Rua Mouzinho de Albuquerque nº 7
2070-104 Cartaxo, PT**

72 Inventor/es:
**MARQUES, ANA CLARA LOPES;
BAPTISTA, CARLOS ALBERTO PINHEIRO y
ARAÚJO, JORGE**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 702 537 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

Solución de electrolitos, método de impresión de los mismos y electrolitos sólidos resultantes

5 Campo de la invención

La presente divulgación se encuentra en el campo general de la electroquímica, y en particular en el campo de los electrolitos y su aplicación en dispositivos electrocrómicos.

10 Antecedentes de la invención

Existe interés en el desarrollo de electrolitos que sean sólidos y muestren una alta conductividad iónica, especialmente para la aplicación en dispositivos electroquímicos flexibles.

15 En la literatura se conocen agentes de reticulación que forman películas/membranas poliméricas (polimerización) por acción de varios estímulos: luz, haces de electrones, agentes químicos, temperatura.

Uno de los procesos de polimerización industrial más comunes es la irradiación de monómeros, que suelen poseer grupos acrilato, con radiación ultravioleta (UV) - fotopolimerización.

20 Ciertos polioles, por ejemplo, el trimetilolpropano, se usan típicamente en la producción de monómeros con función acrilato. Aunque estos monómeros son accesibles comercialmente, no existe una descripción en la técnica anterior para la deposición por chorro de tinta de formulaciones fotopolimerizables con el fin de obtener un electrolito sólido en electrocrómico, y más en general, en dispositivos electroquímicos, siendo este el objeto de esta invención.

25 Los siguientes documentos de patente están en el área de la presente invención. Sin embargo, ninguno de ellos abarca esta invención:

30 JP 1259328 "ELECTROLYTE OF ELECTROCHROMIC ELEMENT";

JP 2280127 "ORGANIC SOLID ELECTROLYTE AND ELECTROCHROMIC ELEMENT";

US 6403741 "UV-stabilized electrochromic assembly based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) derivatives";

35 US 5348557 "Production of dyeings by the inkjet printing technique on modified fiber materials using anionic textile dyes";

US 7301687 "Electrochemical device";

40 AU 2003212753 "ELECTROCHEMICAL DEVICE";

El documento US 7864397 B2, titulado "curable electrolyte", se refiere a una composición de electrolito que comprende, al menos, un compuesto iónico, un disolvente polar, un material polimerizable, un modificador de viscosidad basado en nanopartículas, un agente de transferencia de cadena y un iniciador. También se refiere a un artículo electrocrómico y al método de ensamblaje del mismo;

50 El documento US 4968319 A se refiere a un proceso para la producción de un subconjunto electroquímico que comprende un electrodo positivo y un electrolito. En una realización, dicho electrolito es un electrolito de polímero sólido compuesto por una solución de perclorato de litio en un copolímero de óxido de etileno y aliilglicidil éter al 80% en peso de óxido de etileno y el perclorato está presente en una proporción del 7% en peso en el copolímero;

55 El documento US 2002/0197535 A1 se refiere a métodos para recubrir un sustrato con un material de cátodo para una celda electroquímica, que incluye técnicas para controlar el espesor y el perfil de los bordes y productos preparados a partir de esos métodos. También se divulga la enseñanza de la solución electrolítica que comprende sales de litio en combinación con polímeros iónicamente conductores.

Breve descripción de los dibujos

60 Figura 1: gráfico de transmitancia para un electrolito que incorpora esta invención.

Figura 2: gráfico del tiempo de respuesta para un dispositivo que integra un electrolito que incorpora esta invención.

65 Figura 3: tabla con el valor de coloración (contraste utilizando la coordenada L* (luminosidad) del sistema de color CIELAB de 1931), absorbancia a la longitud de onda máxima y eficiencia de coloración para un dispositivo electrocrómico con un electrolito que incorpora esta invención.

Figuras 4a y 4b: gráficos del tiempo de memoria óptica para un dispositivo electrocrómico que contiene un electrolito que incorpora esta invención, y un electrolito de gel, respectivamente.

Figura 5: tabla con los valores de L^* , a^* y b^* (coordenadas del sistema CIELAB de 1931) que representan el contraste máximo obtenido para un dispositivo electrocrómico que contiene un electrolito que incorpora la presente invención y un electrolito en gel, así como el resto contraste después de 30,000, 40,000 y 100,000 ciclos de transición de color (oxidación-reducción).

Descripción detallada de la invención

Generalidades

En un proceso de fotopolimerización, la energía proporcionada a la reacción (radiación ultravioleta) se usa en la escisión del fotoiniciador con la formación de radicales libres, responsables de la formación de radicales monoméricos, por lo tanto, capaces de iniciar la polimerización. En este tipo de polimerización (polimerización por radicales) hay un centro activo en el extremo de la cadena en crecimiento, y los monómeros se agregan secuencialmente, uno por uno, con la propagación del radical. El crecimiento de la cadena es extremadamente rápido y, en cierto punto, la propagación del radical en el extremo de la cadena se detiene y el crecimiento cesa. La velocidad de polimerización disminuye a medida que se consumen el iniciador y el monómero, y se vuelve nula cuando cualquiera de ellos se consume totalmente. Para maximizar la durabilidad de los dispositivos electrocrómicos que integran electrolitos polimerizables por radiación UV, es importante que el fotoiniciador se agote simultáneamente con el monómero, para evitar la formación de radicales libres y la presencia de grupos orgánicos reactivos en el electrolito durante el ciclo de vida del dispositivo.

Un dispositivo electrocrómico típico consiste en: dos sustratos, dos capas (que contienen un material eléctricamente conductor y electrocrómico activo) - electrodos modificados - separados entre sí espacialmente y soportados por los sustratos, y un electrolito (conductor iónico) colocado entre las dos capas. La aplicación de potencial a los electrodos varía el estado de oxidación electrocrómica que conduce a una variación de sus propiedades ópticas, es decir, su estado de coloración.

En esta invención, una solución se deposita y se expone a radiación ultravioleta (UV), formando un electrolito sólido.

Esta invención se centra en la composición de la solución, su método de deposición y los rasgos característicos del electrolito resultante, así como en los sistemas electroquímicos que integran dicho electrolito.

Composición de solución

La presente invención comprende electrolitos poliméricos sólidos que resultan de la fotopolimerización UV de una solución.

En el caso de electrolitos integrados en dispositivos electrocrómicos, la capa de electrolito puede tener un área restringida a la misma área que la capa de material electrocrómico, para reducir el consumo de energía y el coste de producción de los dispositivos.

La composición de solución de electrolito comprendida en la presente invención comprende compuestos iónicos, monómeros y/u oligómeros polimerizables y/o polímeros que tienen sitios no saturados, fotoiniciadores y disolventes. Además, también puede comprender aditivos.

La solución incluye compuestos iónicos responsables del transporte de cargas iónicas no limitadas a sales de litio, potasio y amonio, tales como triflato de litio (LiCF_3SO_3), perclorato de litio (LiClO_4), tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), triflato de potasio (KCF_3SO_3), tetrafluoroborato de potasio (KBF_4), perclorato de potasio (KClO_4), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), tetrafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6) y sus mezclas.

Los compuestos iónicos responsables del transporte de carga iónica constituyen entre el 0.1 y el 7% p/p de la solución.

Los monómeros y/u oligómeros polimerizables conducen a la formación de una matriz sólida después del curado por exposición a radiación UV. Los ejemplos de materiales polimerizables o reticulables (incluidos los monómeros, oligómeros y polímeros con sitios no saturados) son compuestos orgánicos a base de acrilatos, como el diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol (PPGDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), acrilato formal trimetilolpropano cíclico (CTFA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (EO-TMPTA), acrilato de trimetilolpropano propoxilado (PO-TMPTA), triacrilato de pentaeritritol (PETA) y mezclas de los mismos.

Los compuestos polimerizables (o entrecruzados) se utilizan en el rango de 20 a 35% p/p de la solución.

Los polímeros basados en poliéter también se pueden usar como materiales reticulables, siempre que contengan sitios no saturados para permitir el curado, es decir, la formación de estructuras poliméricas ramificadas e interconectadas.

5 En una realización preferida de esta invención, se usa óxido de polietileno - óxido de polipropileno - alilglicidil éter (PEO - PPO - AGE), con 60 - 97% de OE molar, 0 - 10% de PO molar y 3 - 30% de AGE molar. Este copolímero es conocido por estabilizar los cationes generados por la disociación salina (compuesto iónico) y por acelerar la disociación salina, promoviendo una mayor conductividad iónica; además, da como resultado un electrolito polimerizable sólido con alta flexibilidad.

10 Estos polímeros se utilizan en el rango de 5 a 30% p/p.

Ejemplos de fotoiniciadores utilizados en la formulación de electrolitos son: 1-hidroxiclohexilfenil-cetona, óxido de fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 2-metil-1 - [4- (metiltio) fenil] -2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletano-1-ona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina.

15 Los fotoiniciadores constituyen el entre 0.05% y 15% p/p de la solución.

La solución incluye además disolventes polares, que no se limitan a carbonatos de alquileo (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno) y sus mezclas, carbonato de dimetilo, acetatos de alquilo (por ejemplo, acetato de etilo), acetonitrilo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano y mezclas de los mismos.

Los disolventes polares constituyen entre el 40 y el 75% p/p de la solución.

20 A la solución polimerizable, se pueden agregar aditivos, en particular dióxido de titanio (TiO₂), que promueve el color blanco del electrolito y puede hacer que sea opaco.

Al desarrollar esta invención, se verificó por experiencia de laboratorio que la memoria óptica de las celdas electrocromáticas que funcionan con el electrolito descrito en la presente invención a la que se agregó TiO₂ es superior a la memoria óptica sin la adición de dióxido de titanio al electrolito.

30 Otra alternativa es la incorporación de materiales electrocromáticos (por ejemplo, basados en tiofeno, pirrol, etc.) en la formulación del electrolito. De esta manera, electrocromos y electrolitos se depositan indistintamente en la misma capa.

35 En una realización preferida de esta descripción, la solución tiene una viscosidad entre 10 y 20 centiPoise, que es adecuada para la impresión por inyección de tinta.

Método de deposición

40 La solución se imprime mediante el método de impresión de inyección de tinta, serigrafía (o impresión de screen) u otras técnicas, por ejemplo, recubrimiento con cuchilla, llenado de una celda electrocromática con la solución, deposición mediante jeringa dosificadora, etc.

45 La impresión de inyección de tinta se probó en una impresora piezoeléctrica Dimatix Materials Printer DMP-2800. Con esta impresora, los parámetros se pueden cambiar de la siguiente manera:

potencial eléctrico del cabezal de impresión;

50 número de segmentos de la función potencial aplicada:

tiempo de cada segmento, valor y transición entre segmentos;

frecuencia de eyección de gotas;

55 ciclos de limpieza del cabezal de impresión;

temperatura del cabezal de impresión;

y resolución de los patrones impresos.

60 Los parámetros más importantes seleccionados para imprimir el electrolito curado con UV son el potencial eléctrico de la boquilla, que puede variar entre 14 V y 40 V, y la frecuencia óptima para una buena forma de caída, que puede variar entre 2 kHz y 10 kHz. La temperatura de la mesa de impresión (en la que se coloca el sustrato) puede variar entre 20 °C y 60 °C.

65

5 Pueden ser necesarias varias capas para alcanzar el grosor de electrolito deseado cuando se imprime por inyección de tinta. La deposición de cada capa por chorro de tinta se puede alternar con la exposición a la radiación UV para promover una prepolimerización de la solución depositada y, de tal manera, permitir el apilamiento de las capas con un aumento sustancial del espesor de la película polimérica. La película resultante se expone a radiación UV para obtener el curado completo del material.

10 Las impresiones se realizan en varias capas (desde 1 hasta 25, o más) de acuerdo con el grosor de la película impresa deseada. La polimerización polimérica, entre cada capa, por exposición a la radiación UV, se produce durante períodos de 1 segundo a 5 minutos, según la composición química de la formulación del electrolito, la potencia de la lámpara UV y la distancia entre la lámpara y la muestra. La exposición a la radiación UV que se alterna con la deposición de varias capas da como resultado una polimerización gradual a lo largo del espesor de la película.

15 Los tiempos de exposición a la radiación UV para la polimerización suelen durar entre 1 y 5 minutos. La potencia de la lámpara utilizada para desarrollar esta invención fue de 250 vatios o 20-30 vatios/cm², pero puede variar.

La distancia a la lámpara varió entre 5 cm y 20 cm, pero puede ser otra dependiendo de la potencia de la lámpara y del espesor y la formulación del electrolito.

20 El curado electrolítico se realiza en un sistema de celdas cerradas o abiertas, de acuerdo con el método de ensamblaje de cada dispositivo en particular.

25 La deposición de electrolitos por inyección de tinta tiene la ventaja de controlar y limitar los bordes de la película de electrolitos, más específicamente de permitir la impresión de características, dibujos o patrones, que coinciden, por ejemplo, con el patrón impreso del material electrocrómico. De esta manera, en el proceso electrocrómico, el electrolito activo se restringe al área electrocrómica, lo que permite un menor consumo de energía del dispositivo, así como una menor cantidad de electrolito empleado y, en consecuencia, dispositivos de coste de fabricación reducidos.

Características del electrolito

30 El electrolito comprendido en esta invención es flexible, transparente (> 90% de transmitancia en la región visible del espectro, ver Figura 1), muestra una buena adherencia al electrodo y una buena durabilidad en condiciones extremas en términos de nivel de temperatura, presión, compresión, humedad y radiación solar, sin ninguna degradación observada cuando se inserta en un dispositivo electrocrómico.

35 En una realización preferida de esta invención, el electrolito se expone a las siguientes condiciones, por separado, durante 24 horas:

– 60 °C;

40 – - 18 °C;

– 1.3 Kg/cm²; y

45 – 0.8 bar,

sin observar ninguna degradación en el rendimiento del dispositivo electrocrómico que integra el electrolito.

50 El electrolito muestra una alta conductividad iónica, lo que lleva a un buen rendimiento del dispositivo electrocrómico en términos de tiempos de transición (oxidación y reducción), contraste, memoria óptica, eficiencia de coloración y estabilidad electroquímica (que funciona para un alto número de ciclos); en una realización de esta invención, se logró un nivel de retención de contraste que fue superior al 80% después de 100.000 ciclos de activación (oxidación-reducción).

Además:

55 – no fluye bajo la gravedad cuando el dispositivo se coloca verticalmente;

– no muestra burbujas;

60 – no muestra alteración de color (por ejemplo, amarillamiento) con el uso frecuente de los dispositivos;

– es duradero en condiciones extremas de temperatura, humedad, presión, compresión y radiación solar;

65 – es transparente;

- es manejable;
 - es flexible;
- 5
- reduce la necesidad de sellado del dispositivo;
 - en caso de que el usuario lo abra, no se derrama, lo que limita cualquier daño relacionado con el derrame.

10 La Figura 2 representa la evolución de la transmitancia en un dispositivo electrocrómico que integra un electrolito comprendido en esta invención, al aplicar un potencial eléctrico utilizando un programa de onda cuadrada con una amplitud de -1.5 V a 1.5 V (tomando 0 V como valor de referencia) y con frecuencias crecientes con tiempos de duración del pulso de 60 s, 30 s, 20 s, 10 s, 5 s, 3 s y 2 s.

15 No se observa una variación significativa del contraste visual de los dispositivos electrocrómicos en las diferentes situaciones descritas en la Figura 2.

20 El electrolito presenta una alta conductividad iónica (superior a 10^{-2} S/cm²), lo que promueve un buen rendimiento del dispositivo electrocrómico, en términos de tiempos de transición (oxidación y reducción), generalmente por debajo de 1 segundo.

La Figura 3 se refiere a dispositivos de 5x5 cm, preparados con PEDOT depositado por inyección de tinta, con un electrolito comprendido en esta invención.

25 La memoria óptica está relacionada con la retención de color en circuito abierto. La retención de color, es decir, la absorbancia porcentual se representa gráficamente a lo largo del tiempo en las Figuras 4a y 4b (evolución de la decoloración a lo largo del tiempo en un circuito abierto). La retención de color se calculó de la siguiente manera: absorbancia en un cierto tiempo (en circuito abierto) x 100/absorbancia inicial, es decir, absorbancia máxima alcanzada en el estado reducido o coloreado.

30 Al analizar los gráficos en las Figuras 4a y 4b, se puede verificar que el dispositivo con un electrolito comprendido en esta invención muestre un mayor efecto de memoria que un dispositivo preparado con electrolito de gel. Por ejemplo, todavía muestra una retención de color del 80% después de 7 minutos en circuito abierto, mientras que el dispositivo de gel-electrolito muestra la misma retención después de solo 1 minuto.

35 La Figura 5 muestra la mayor durabilidad de un electrolito comprendido en esta invención en comparación con un electrolito en forma de gel: 84% de retención de color/contraste versus 78.5% después de 100,000 ciclos de activación (reducción-oxidación).

40 Realizaciones de ejemplo

La presente invención puede realizarse en cualquier arquitectura electroquímica en la que el electrolito sea una capa separada de los componentes funcionales restantes; en una realización de arquitectura electrocrómica, el electrolito y el electrocromático pueden ser una capa homogénea.

45 A modo de ilustración, los dispositivos electrocromáticos y las arquitecturas para revistas, paneles comerciales, escaparates, monitores, paquetes, tickets y tarjetas postales, personales o comerciales, adhesivos simples y táctiles, son implementaciones de esta invención posibles gracias al hecho de que el electrolito de esta invención no fluye bajo la gravedad, y conduce a un buen rendimiento electrocrómico, así como exhibe estabilidad y durabilidad electroquímica. Su método de fabricación es posible por el hecho de que el electrolito de esta invención es una solución líquida que puede depositarse fácilmente mediante varias técnicas, incluida la impresión por inyección de tinta, y se solidifica (polimeriza) en la forma deseable bajo la acción de la radiación UV.

Los ejemplos y materiales descritos en esta invención se presentan como ilustraciones no limitativas.

55 A los expertos en el estado de la técnica se les pueden ocurrir otras realizaciones que, aunque se apartan en detalle de estos ejemplos y materiales, no se apartan del alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Solución de electrolitos, caracterizada por la integración de:

- 5 compuestos iónicos entre 0.1 y 7% p/p, seleccionados del grupo que consiste en perclorato de litio, triflato de litio, tetrafluoroborato de litio y hexafluorofosfato de litio;
- 10 polímeros entre 5% y 30% p / p de óxido de polietileno - óxido de polipropileno - alilglicidil éter con 60 - 97% de óxido de etileno molar, 0 - 10% de óxido de propileno molar y 3 - 30% de alilglicidil éter molar;
- 10 fotoiniciadores entre 0,05% y 15% p / p seleccionados del grupo que consiste en óxido de fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y 2-hidroxi-2-metil-1. fenilpropanona;
- 15 disolventes polares entre 40 y 75% p / p, seleccionados del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo y acetonitrilo; y
- materiales electrocrómicos seleccionados del grupo a base de tiofeno y pirrol.

20 2. Solución electrolítica, según la reivindicación 1, caracterizada porque además integra compuestos iónicos seleccionados del grupo que consiste en triflato de potasio, hexafluorofosfato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, perclorato de potasio, hexafluorofosfato de amonio y tetrafluoroborato de amonio.

25 3. Solución electrolítica, según la reivindicación 1, caracterizada porque además integra disolventes polares seleccionados del grupo que consiste en acetato de etilo, tetrahidrofurano, gamma butirrolactona, dimetilformamida y 1,4 dioxano.

4. Solución de electrolito, según la reivindicación 1, caracterizada por tener una viscosidad entre 10 y 20 centiPoise.

30 5. Celda electrocrómica, caracterizada porque el componente electrolítico contiene la solución de acuerdo con la reivindicación 1.

6. Celda electrocrómica, según la reivindicación 5, caracterizada porque el componente electrolítico y el componente electrocrómico constituyen una misma capa homogénea.

35 7. Método para imprimir la solución de la reivindicación 1, caracterizado porque:

el método de impresión es inyección de tinta;

40 la tensión eléctrica en las boquillas del cabezal de impresión está entre 14 y 40 V;

siendo la frecuencia de impresión entre 2-10 kHz;

la temperatura del sustrato está entre 20 y 60 °C; y

45 la impresión se cura por exposición a la radiación ultravioleta.

8. Método, de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque comprende una prepolimerización por exposición a la radiación ultravioleta después de la deposición de cada capa impresa.

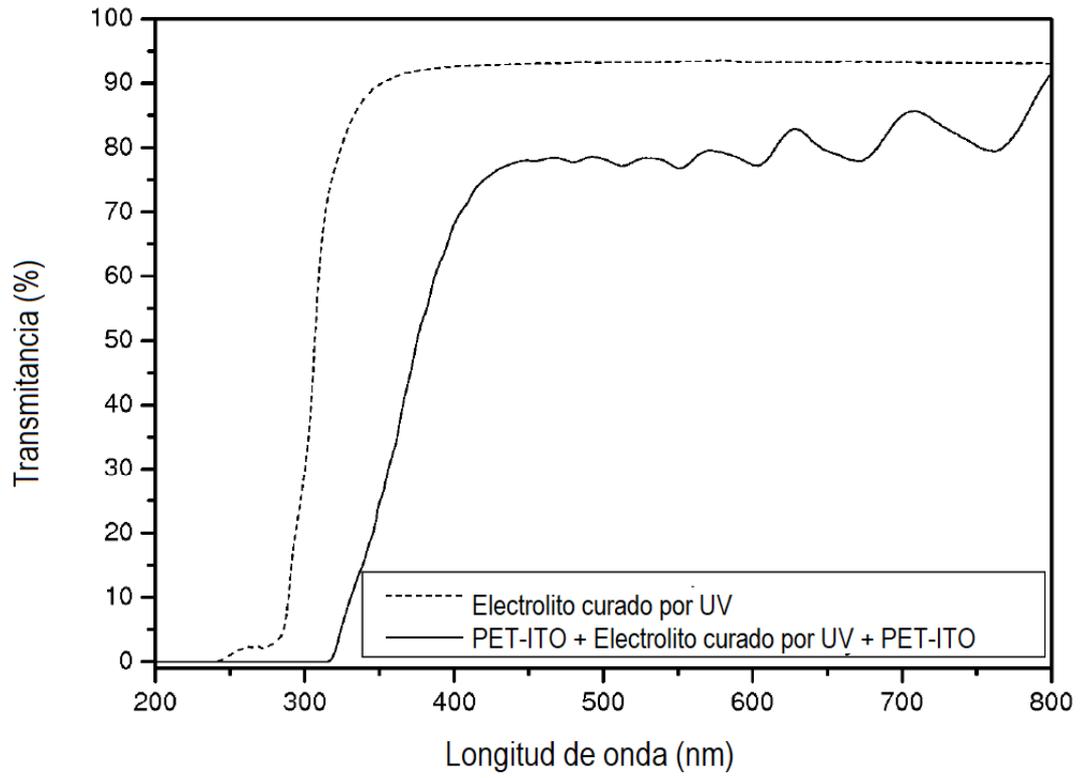


Figura 1

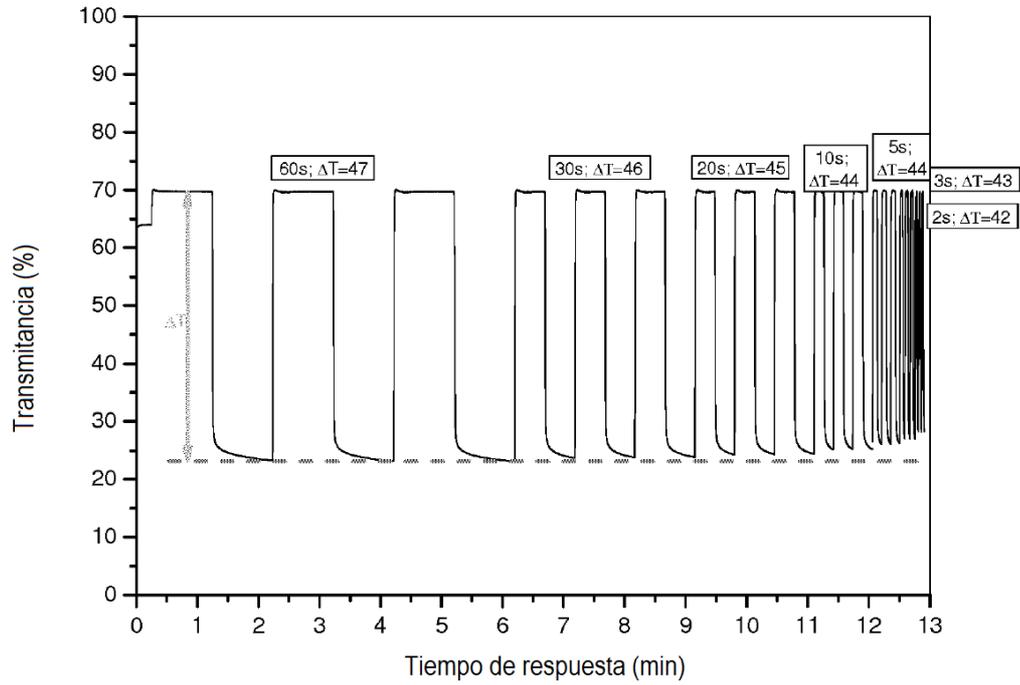


Figura 2

$\Delta L^* \dagger$ (una medida de contraste)	$\Delta A_{\lambda, \max(\text{nm})}$	Eficiencia de coloración ($C^{-1} \text{ cm}^2$) 97%
31.6	0.82 ₆₂₅	614

$\dagger L^*$ coordenada de $L^*a^*b^*$;

$$\Delta L^* = L^* (\text{estado oxidado}) - L^* (\text{estado reducido})$$

Figura 3

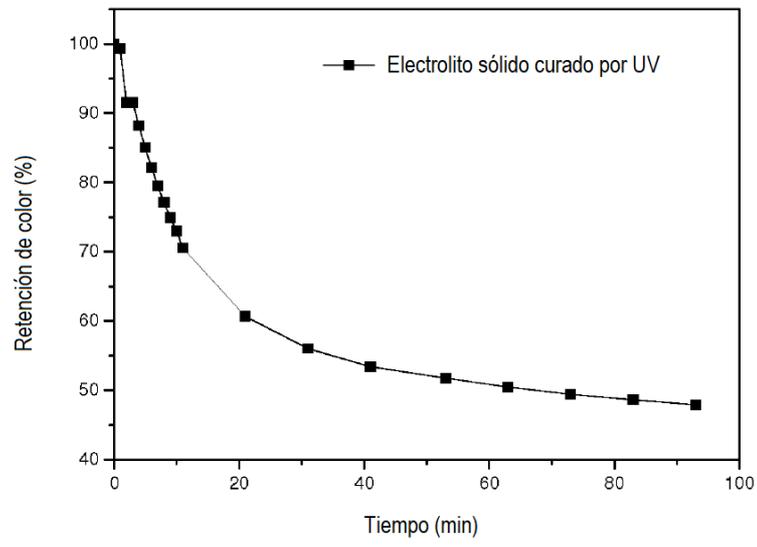


Figura 4a

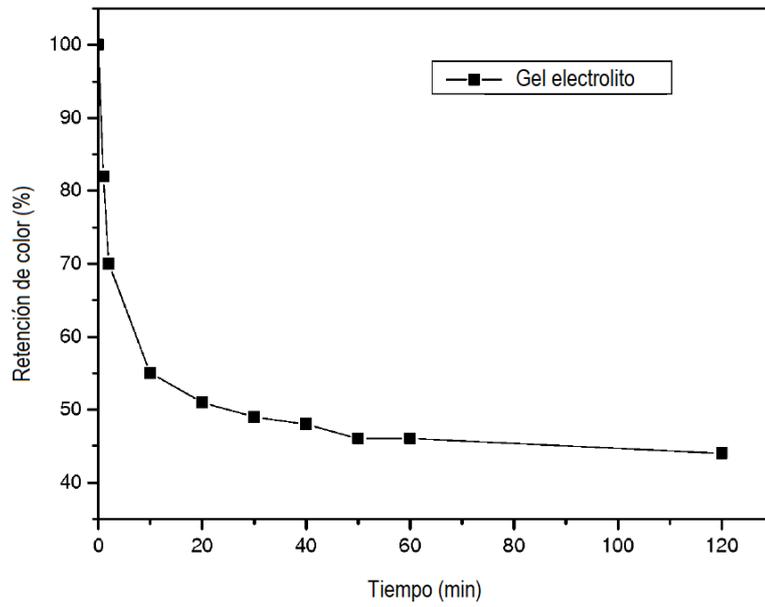


Figura 4b

Muestra	* ΔL ; Δb * 1 ^{er} ciclo	ΔL^* ; Δb^* 30000 ciclos	ΔL^* ; Δb^* 40000 ciclos	ΔL^* ; Δb^* final	Número total de ciclos	ΔL^* final/; ΔL^* 1 ^{er} ciclo (%)
Dispositivo con electrolito curado por UV	23.6; 24.3	21.1; 21.7	20.4; 20.9	19.8; 19.0	100000	83.9
Dispositivo con gel electrolito	33.1; 29.9	29.4; 29.4	29.4; 29.3	26.0; 26.8	100000	78.5

Figura 5