



ES	(11) NUMERO	A1
	(21) 474.189	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	13 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
841.630	13 de octubre de 1.977	NORTEAMERICA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G02B	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PERFECCIONAMIENTOS EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.

(71) SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wayne, State of New Jersey, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)
Robert Domenico Giglia.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se relaciona con mejoras en dispositivos electro-ópticos que contienen una capa de material electrocrómico persistente en un electrodo en contacto con un electrolito polimérico específico que, además, está en contacto con un contra-electrodo en el dispositivo. Estos dispositivos operan mediante el paso de una corriente eléctrica entre los electrodos a través del electrolito polimérico. Están provistos con medios para aplicar un campo eléctrico a dichos electrodos y con medios para invertir la polaridad de los electrodos respectivos para invertir el campo eléctrico y de este modo cambiar las características fotoabsortivas de la capa electrocrómica.

Una variedad de tales dispositivos que tienen numerosos usos ha sido descrita en el arte anterior. La Patente Estadounidense Nº 3.708.220, por ejemplo, describe dispositivos electrocrómicos de la clase mencionada en donde se utiliza una solución gelificada de electrolito particular.

La Patente Estadounidense Nº 3.521.941, da a conocer el uso potencial de plásticos, por ejemplo poliésteres, polímeros vinílicos o similares, polímeros alílicos o similares, policarbonatos, resinas fenólicas, resinas amínicas, poliamidas, poliimididas, y resinas celulósicas para dispositivos electrocrómicos. El uso de estos polímeros no es ejemplificado.

La Patente Estadounidense Nº 3.971.624 da a conocer el uso de un polímero de ácido sulfónico perfluorado como un electrolito para dispositivos electrocrómicos, si bien no hay ninguna divulgación de la manera de incorporar dicho polímero en un dispositivo.

Los dispositivos electrocrómicos son útiles para despliegues digitales y otros despliegues de imágenes, y para

aplicaciones de transmisión de luz variable tales como ventanas y espejos electrocrómicos, y similares.

5 En un dispositivo típico representativo de la presente invención una película de un material electrocrómico persistente seleccionado se recubre sobre la superficie de un electrodo electrón-conductor que generalmente es una placa tal como un vidrio conductor, metal, una placa de carbón, o similar. La capa de material electrocrómico en el electrodo proporcionará la base sobre la cual se deposita el electrolito polimérico de manera tal que la capa electrocrómica se pone en
10 contacto íntimamente con el electrolito polimérico en el dispositivo. Un contra-electrodo se coloca encima del electrolito polimérico depositado y a través del dispositivo desde la capa electrocrómica. Cuando se aplica un campo eléctrico a los
15 electrodos, la corriente eléctrica circula a través del electrolito polimérico entre la capa electrocrómica y el contra-electrodo, provocando ya sea la coloración o el blanqueado del material electrocrómico. Los dispositivos están provistos con medios para cambiar selectivamente la polaridad de los
20 electrodos para proveer, alternativamente, coloración en una polaridad y blanqueado en la polaridad opuesta.

La presente invención está dirigida específicamente al método de incorporar un electrolito polimérico en dispositivos electrocrómicos que será útil en cualquiera de las diversas clases descritas anteriormente. La presente invención
25 provee dichos dispositivos con mejorados electrolitos resultando en una conmutación más rápida y mayor vida debido al menor deterioro del electrolito. Los electrolitos poliméricos son incorporados en los dispositivos disolviendo el polímero en un solvente apropiado luego depositando el polímero en la
30

capa de material electrocrómico, y evaporando el solvente para producir una película dura sólida de electrolito polimérico.

Intentos para preparar dispositivos electrocrómicos utilizando películas poliméricas auto-soportantes sólidas prensadas entre electrodos han resultado en problemas de contacto en las entrefases entre el electrolito sólido y el electrodo. Este problema de contacto puede resultar en una pérdida parcial o total de operación. El uso de entrefases líquidas entre el polímero sólido y los electrodos opuestos también produce una operación defectuosa debido a las variaciones inevitables en el espesor de la entrefase líquida. También anula el propósito principal de utilizar un polímero sólido en primer lugar que es el de evitar y/o reducir al mínimo la disolución o degradación de la capa electrocrómica. Si se utilizan polímeros con características elastoméricas de manera de evitar los problemas del contacto inicial, se desarrolla una disolución o degradación a medida que el dispositivo envejece y se desarrolla una relajación del polímero comprimido.

Si bien teóricamente puede utilizarse un número de polímeros como el electrolito en tales dispositivos, diversas funciones importantes de los dispositivos electrocrómicos varían significativamente dependiendo del polímero en particular seleccionado. Dentro de las funciones que son así afectadas, las más importantes son (1) la velocidad de conmutación de la capa electrocrómica de un estado a otro, (2) la intensidad de color alcanzada en la capa electrocrómica, (3) el potencial eléctrico requerido para colorear la capa, y (4) la eficiencia eléctrica de la operación de conmutación.

Por la expresión "conmutación" se quiere significar el cambio de polaridad de los electrodos y el cambio resultan-

te en el carácter absorbente de irradiación del material electrocrómico por la aplicación de un campo eléctrico. La transmisión de corriente en una dirección a través del dispositivo aumentará el carácter absorptivo de luz (color) de la capa. Luego de detenerse la corriente, la misma absorptividad tiende a permanecer en la capa, es decir el color es persistente, hasta que se aplica una corriente de polaridad inversa por lo cual la foto absorptividad de la capa disminuye. La aplicación de corriente en la dirección que disminuye la absorptividad se denomina blanqueo. El material electrocrómico es persistente en su estado coloreado y blanqueado siempre que no se aplique corriente.

Polímeros apropiados para uso en los electrolitos de la presente invención son polímeros y copolímeros solubles que contienen grupos ácidos o básicos. Estos grupos están generalmente enlazados covalentemente a la cadena de polímero.

Tipos ácidos intercambian cationes mientras que los tipos básicos intercambian aniones. Los grupos principales intercambiadores de cationes del tipo ácido fuerte son $-SO_3H$ y $-PO_3H_2$, mientras que aquellos del tipo ácido débil son $-COOH$. Un ejemplo del tipo básico fuerte es $-CH_2N(CH_3)_3NOH$ y un ejemplo del tipo básico débil es $>NH_2OH$. Dentro de estos cuatro tipos, ácido sulfónico e hidróxido de amonio cuaternario contienen funciones fuertemente ionizadas y, por consiguiente, tienen elevada conductividad iónica resultando de la migración de iones H^+ ó OH^- . La naturaleza del grupo iónico afecta notablemente la conductividad iónica de los polímeros intercambiadores de iones. Los polímeros más conductores son aquellos en donde el ión móvil es un protón. El grupo funcional $-SO_3H$ debe por lo tanto preferirse en lugar de sus sales, tal como

-SO₃Na, o en lugar de los ácidos débiles, tal como -COOH. El grado de sulfonación también tendrá un efecto en la conductividad iónica del polímero. Polímeros conductores de iones apropiados incluyen tales como ácido poliestireno sulfónico, ácido polietileno sulfónico, ácido perfluorsulfónico, como así también otros polímeros de la misma clase general.

Los solventes apropiados para utilizar aquí para disolver los polímeros para producir la solución deseada incluyen agua y esencialmente todos los solventes orgánicos comunes tales como metanol, etanol, acetona, metil etil cetona, metil cloruro, dimetil formamida, acetato de etilo, como así también homólogos y análogos de los mismos. Por lo tanto puede utilizarse cualquier solvente que disolverá el polímero y luego se evaporará a temperatura ambiente.

Las soluciones de electrolitos pueden convenientemente prepararse colocando simplemente la cantidad especificada del polímero en el solvente y luego agitando la mezcla con o sin calentamiento. La concentración de la solución del polímero puede variar de 10⁻⁴ moles/litro hasta una solución saturada, si bien la concentración real no parece ser crítica.

El electrolito polimérico se incorpora en el dispositivo electrocrómico depositando el polímero encima de la capa electrocrómica por recubrimiento por rotación, inmersión, recubrimiento por rodillo, o técnicas de rociado. Preferiblemente, se utiliza un recubrimiento por rotación para preparar pequeños dispositivos debido a que resulta en una capa del polímero más uniforme y pareja. El uso de estas técnicas de recubrimiento proporciona un electrolito polimérico adherido y recubierto sobre la película electrocrómica en donde se elimina, o, por lo menos, se reduce notablemente la posibilidad de

aberturas o espacios de aire perjudiciales.

5 El presente procedimiento de deposición involucra la preparación de la solución de polímero y solvente apropiada para el método de recubrimiento seleccionado y la aplicación del recubrimiento a la superficie del electrodo. Generalmente la concentración de la solución no es crítica y puede variar ampliamente.

10 El en caso de recubrimiento por rotación, el espesor de la película final es afectado por la viscosidad de la solución y el régimen de rotación, Pueden obtenerse películas de polímero sólido de 1 a 100 micrones de espesor a partir de las soluciones de polímero-solvente con una viscosidad de aproximadamente 30 centistokes y a velocidades de rotación entre 500 rpm y 5000 rpm.

15 El recubrimiento por inmersión, involucra sumergir el electrodo en la solución de polímero, extraer y suspender para secar en un área libre de polvo. Se forman películas de polímero delgadas por lentos regímenes de extracción; se preparan recubrimientos más gruesos aumentando la velocidad de extracción.

20 El recubrimiento por rodillo es otro método para aplicar la solución de polímero al electrodo. En este método el electrodo pasa a través de un juego de rodillos que transfieren la solución de polímero al electrodo. Una máquina de rodillo recubridora típica emplea un rodillo impulsor para mover el electrodo debajo de un rodillo aplicador. El rodillo aplicador aplica la solución de polímero al electrodo. Un rodillo doctor controla la cantidad de solución de polímero en el rodillo aplicador de manera que se aplica la cantidad exacta de polímero a la superficie del electrodo.

30

El método de recubrimiento por rociado requiere una solución de polímero más diluida que los procedimientos anteriormente mencionados. Este equipo puede incluir un cañón y receptáculo rociador y un suministro de aire comprimido limpio.

5 El recubrimiento de rociado se aplica con el electrodo mantenido verticalmente. Puede aplicarse una o más capas para asegurar el recubrimiento. Inmediatamente después de rociar el electrodo se coloca en una posición horizontal para permitir que el recubrimiento se nivele mientras que el solvente se evapora.

10

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la ventaja de la presente invención.

EJEMPLO I

Se preparó un dispositivo electrocrómico de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera:

15

Se prepara una ventana electrocrómica de transmisión variable comenzando con un vidrio recubierto con óxido de indio conductor, transparente como es suministrado por Optical Coating Laboratory. El substrato de vidrio conductor se recubrió con una capa de óxido de tungsteno electrocrómico. Se depositó sobre la capa de WO_3 una capa protectora delgada de óxido de silicio. Se dializó polímero de ácido poliestireno sulfónico Versa-TL-500 de National Starch Co. y se secó por congelamiento para eliminar impurezas. Se preparó una solución del polímero en metanol a la concentración de 70 mg/ml. Esta solución se utilizó para recubrir por rotación la capa de óxido de silicio. El substrato se colocó en el plato del torno en una posición horizontal y la solución de polímero se agregó a la superficie. Se hizo comenzar el torno y la velocidad rotativa se aumentó a aproximadamente en 1000 rpm provocando que el

20

25

30

exceso de la solución de polímero sea arrastrada a los bordes del sustrato dejando una capa delgada de polímero que se solidificó en unos pocos segundos debido a la evaporación del solvente. Siguiendo la rotación, se depositó sobre la capa de polímero una segunda capa delgada de óxido de silicio. Seguidamente se depositó una capa transparente delgada de paladio seguido por una capa de oro de aproximadamente un espesor de 125 Å. El dispositivo se selló con una segunda placa de vidrio y un sello lateral de epoxi.

Se preparó un segundo dispositivo como antes con la excepción de que el polímero de ácido poliestireno sulfónico se incorporó en el dispositivo como una hoja delgada sólida (espesor de 75 micrones).

Cada dispositivo se coloreó y se aclaró mediante la aplicación de electricidad bajo una densidad de corriente promedio de aproximadamente 1 miliampere/cm² utilizando un ciclo de (1) 15 segundos hasta color, (2) 15 segundos en circuito abierto, (3) 15 segundos hasta claridad, y (4) 15 segundos en circuito abierto a través de una gama de transmisión de 50 a 20 %.

Los resultados fueron los siguientes:

	<u>Dispositivo de la PRESENTE INVENCION</u>	<u>Comparación</u>
Ciclos hasta la fractura	encima de 8000	menos de 10

Es fácilmente evidente que depositando el electroli- to polimérico según se especifica resulta en un dispositivo no tablemente mejorado.

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del ejemplo I utilizando

las siguientes combinaciones de polímero/solvente que luego son depositadas como antes. Los dispositivos resultantes demuestran superioridad con relación a aquellos preparados sin el método de deposición especificado.

- 5 A. Acido perfluorsulfónico/metanol
- B. Acido poliestireno sulfónico/etanol
- C. Acido polietileno sulfónico/agua
- D. Acido perfluorsulfónico/isopropanol.

EJEMPLO III

10 Se preparó un despliegue de información numérica electrocrómica comenzando con un vidrio de óxido de estaño conductor, transparente. Se depositó óxido de tungsteno sobre el óxido de estaño utilizando una máscara de manera de dejar un depósito en la forma de dígitos. Las superficies expuestas
15 de óxido de estaño y óxido de tungsteno se recubrieron con polímero de ácido poliestireno sulfónico mediante el método de recubrimiento por rotación. Finalmente, se depositó una capa de paladio para servir como el contra-electrodo y fondo decorativo para la imagen electrocrómica. Los dígitos electrocrómicos se colorearon y se hicieron transparentes mediante la
20 aplicación de pulsos de CD como en el ejemplo I.

 Se preparó un segundo despliegue como antes con la excepción de que el polímero de ácido poliestireno sulfónico se incorporó en el dispositivo como una hoja delgada sólida
25 de esencialmente el mismo espesor que la capa recubierta precedente.

 Los dos dispositivos se ensayaron como en el ejemplo I y proporcionaron los siguientes resultados:

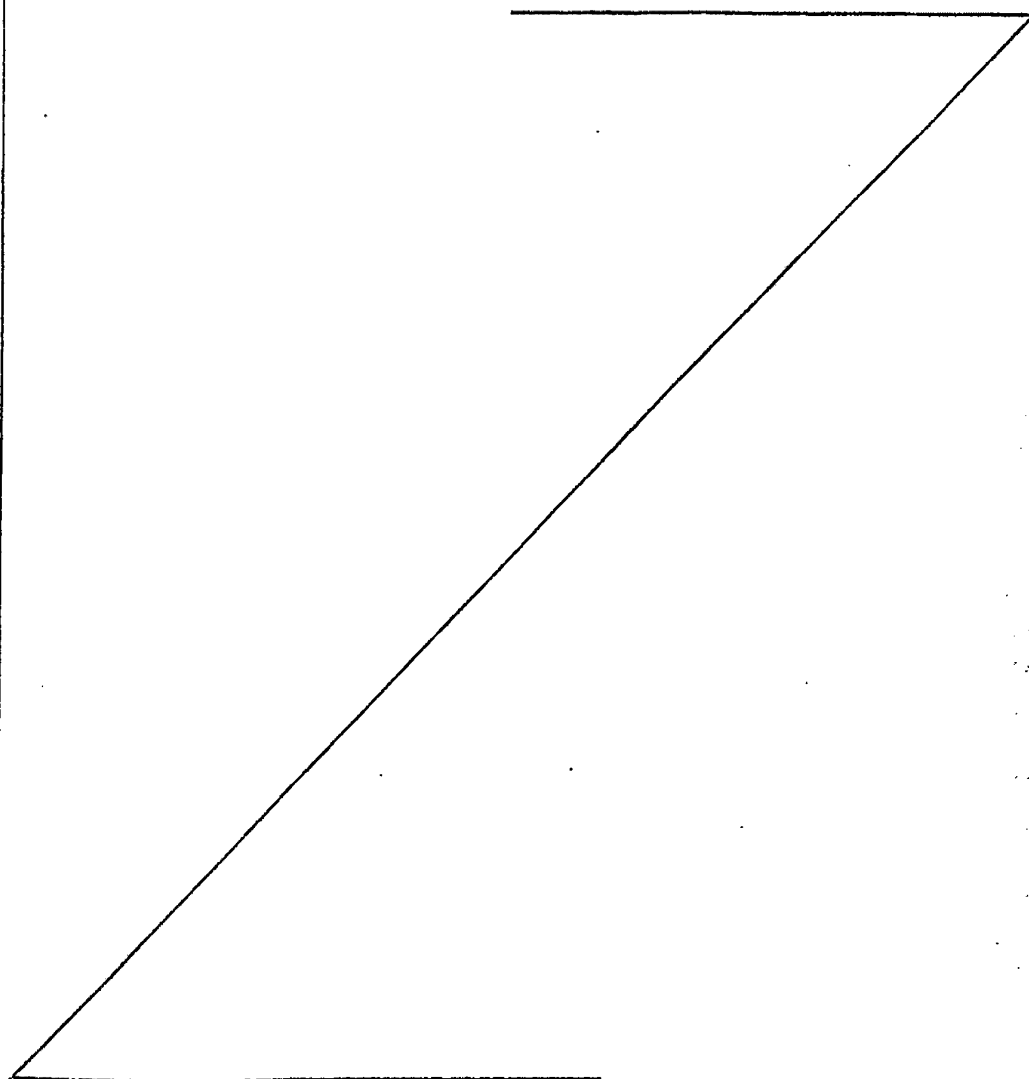
	<u>Dispositivo de la PRESENTE INVENCION</u>	<u>Comparación</u>
Ciclos hasta la fractura	1800	0 *

* No operativo debido a coloración no uniforme durante el primer ciclo.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Perfeccionamientos en dispositivos electrocrómicos, del tipo que comprenden una capa de material electrocrómico persistente sobre una superficie de electrodo en contacto eléctrico con un electrolito polimérico; un contra-electrodo también eléctricamente en contacto con dicho electrolito polimérico; y medios eléctricos para aplicar selectivamente campos eléctricos de polaridad opuesta a través de dichos electrodos; caracterizados porque dicho electrolito polimérico se incorpora en el dispositivo mediante las etapas de (1) disolver el polímero en un disolvente, (2) depositar la solución resultante sobre el material electrocrómico y (3) evaporar el disolvente del recubrimiento.

15 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el material electrocrómico es WO_3 .

3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la deposición se realiza mediante un método seleccionado entre recubrimiento por rotación, inmersión, recubrimiento por rodillo, y rociado.

20 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la deposición se realiza por recubrimiento por rotación.

25 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el polímero es un polímero o copolímero soluble que contiene grupos ácidos o básicos.

6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque los grupos son ácidos.

7ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el grupo ácido es $-SO_3H$.

30 8ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1,

per

caracterizados porque el polímero es un polímero de ácido poliestireno sulfónico.

5 9ª.- Perfeccionamientos en dispositivos electrocrómicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 13 de Julio de 1978

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado J. Suarez Diaz

