

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 681**

51 Int. Cl.:

G01J 1/42 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

H10K 30/30 (2013.01)

H10K 39/30 (2013.01)

H10K 85/10 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2017** **PCT/EP2017/066281**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018** **WO18002306**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2017** **E 17739212 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023** **EP 3479082**

54 Título: **Dosímetro UV con cambio de color**

30 Prioridad:

30.06.2016 DE 102016007932

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

16.04.2024

73 Titular/es:

**THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND
KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Breitscheidstrasse 97
07407 Rudolstadt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHRÖDNER, MARIO;
SCHACHE, HANNES;
BLANKENBURG, LARS y
KONKIN, GULNARA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 965 681 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

Dosímetro UV con cambio de color

- 5 La invención se refiere a un dosímetro UV basado en un circuito electrónico sencillo que se compone solamente de uno o varios módulos de dosímetro UV, que a su vez están compuestos solamente de un fotodiodo UV y un elemento electrocrómico que indica la dosis de radiación acumulada en función de la irradiación y el tiempo como cambio de color de los elementos electrocrómicos. El elemento electrocrómico asume en este sentido tanto la función de
- 10 acumulación de carga como la indicación en color de la dosis. El dosímetro funciona sin fuente de corriente adicional, tal como, por ejemplo, baterías o células solares. En una forma de realización preferida, el dosímetro UV puede producirse de forma económica como un dosímetro de película delgada y flexible por medio de técnicas de impresión y recubrimiento. Cuando está en uso, se puede colocar directamente sobre superficies expuestas de manera que se ahorra espacio.
- 15 Los dosímetros UV conocidos se basan con frecuencia en capas fotocromáticas que cambian de color con la irradiación. Tales dosímetros pueden producirse de manera económica como artículos desechables en forma de pequeñas tiras reactivas.
- 20 Con una evaluación puramente visual, prácticamente sólo se obtiene una valoración cualitativa mediante comparación con una escala de color de referencia. Por medio de evaluación fotométrica se obtienen también predicciones cuantitativas, pero esto requiere un proceso de medición adicional con un aparato de medición adecuado. Para la determinación de dosis en procedimientos de curado por radiación en la industria de la impresión y el recubrimiento, la empresa Hönle AG ofrece un sistema de este tipo con el nombre UV Scan. Sin embargo, esto es más bien un obstáculo, en particular en aplicaciones portátiles en el sector del ocio (por ejemplo actividades al aire libre) o en la
- 25 seguridad laboral en entornos expuestos (obras, agricultura). Dado que el cambio de color es reversible, si se interrumpe la irradiación (por ejemplo, en caso de nubosidad temporal), el color puede disminuir, mediante lo cual ya no es posible una determinación de dosis. Esta es una clara desventaja que limita en gran medida la aplicación a casos con irradiación continua, por ejemplo, procesos industriales.
- 30 A diferencia de los dosímetros UV fotocromáticos, los dosímetros electrónicos conocidos se basan en un elemento constructivo sensible a UV, tal como por ejemplo un fotodiodo o una fotorresistencia. Esto es parte componente de un circuito electrónico que integra la carga generada por el sensor UV durante el tiempo de medición y finalmente muestra visualmente la dosis medida. Se pueden encontrar ejemplos en los documentos US4428050 y US3710115, aunque los datos sobre los circuitos varían en detalle. Adicionalmente o como alternativa a la indicación del valor de medición,
- 35 los dosímetros pueden estar provistos también de una función de advertencia visual o acústica que se activa cuando se ha alcanzado un valor teórico determinado. Estos circuitos se construyen con elementos constructivos discretos y, por lo tanto, no pueden producirse arbitrariamente compactos ni económicos y, sobre todo, no de manera flexible. Además, requieren generalmente una fuente de alimentación (conexión de red, batería, etc.).
- 40 En el documento WO 86/03319 se describe un circuito energéticamente autónomo para un dosímetro UV electrónico con una función de aviso electroacústico. El circuito incluye un sensor óptico, resistencias, condensadores, un preamplificador, un comparador, interruptores, diodos, un transductor piezoeléctrico y una célula solar para el suministro de energía. No se proporciona información sobre la producción del circuito. El circuito se encuentra en una carcasa con ventana y, por lo tanto, no es delgado, flexible y no es realmente barato.
- 45 En el documento DE 69102804 T se describe otro dosímetro electrónico para rayos gamma, UV, rayos X o rayos de partículas que se compone de un detector, un reloj calendario, una memoria, un microprocesador, una fuente de alimentación, una pantalla y/o una alarma. El circuito está construido con elementos constructivos discretos y puede integrarse, por ejemplo, en una tarjeta de crédito. En el modelo de utilidad G9313246.8 se reivindica un dosímetro UV con un fotodetector de un semiconductor con una brecha de banda superior a 2,25 eV, un equipo de entrada, un procesamiento de señales y un equipo de salida óptico y/o acústico. Otros elementos de este dosímetro pueden ser: lentes, memoria, célula solar para el suministro de energía, filtros. Este dosímetro puede miniaturizarse e integrarse, por ejemplo, en tarjetas de crédito, relojes, gafas, latas o ropa. Sin embargo, ambos dosímetros aún no son lo
- 50 suficientemente flexibles para emplearse como dosímetros de película o lámina. Además, la fabricación no sería lo suficientemente sencilla y económica para usarse como artículo desechable.
- 55 De acuerdo con el documento de patente GB 2437362 A, para la determinación de dosis se usa un elemento fotovoltaico cuya eficiencia cambia debido a la fotodegradación. La eficiencia se correlaciona con la dosis absorbida y se registra por medio de un circuito que no se describe en detalle (reivindicaciones 8 y 19). A modo de ejemplo se citan multímetros, voltímetros, amperímetros o medidores de fuente, en los que se pueden considerar aparatos electrónicos clásicos, que contrastan con una realización flexible y delgada como un dosímetro de película. Como elementos de advertencia visual se proponen elementos electrocrómicos o LED o, como alternativa, una señal acústica.
- 60 En el documento DE 10 2013 113445 A1 se divulga un dosímetro de UV que se compone de un equipo de medición de UV, un equipo de procesamiento de datos, una visualización y/o una pantalla. En la reivindicación 16 se indica
- 65

como elemento adicional como suministro de energía también una célula solar o batería. No se proporciona ninguna información sobre cómo se forma un valor de dosis a partir de la señal del equipo de medición de UV. Este es probablemente el objetivo del equipo de procesamiento de datos, que a su vez es un terminal estacionario o móvil (reivindicación 8). La comunicación entre el equipo de medición de UV y el equipo de procesamiento de datos tiene lugar preferentemente de manera inalámbrica, aunque no se indica cómo se realiza realmente esta comunicación. El dosímetro con terminal divulgado no está previsto como dosímetro de película delgada, sino que está alojado en una carcasa (reivindicación 18). Independientemente del modo de funcionamiento descrito de manera incompleta, el dosímetro indicado no parece adecuado como posible plantilla para una posible fabricación de impresión, ya que la fabricación sería muy costosa debido a su complejidad.

En el documento DE 10 2007 041395 A1 se describe un dosímetro de película delgada, flexible y económico, energéticamente autónomo, que se produce como circuito integrado de elementos constructivos de película delgada impresos sobre un sustrato flexible. Una desventaja de esta solución es que se necesita una pluralidad de distintos elementos constructivos distintos (diodo UV, células solares, condensador, transistores, pantalla, alarma acústica), lo que plantea requisitos específicos muy elevados en el desarrollo de circuitos y en la producción mediante procesos de impresión. Con el uso de la presente invención, estos procesos de fabricación se pueden simplificar enormemente.

Por lo tanto, el objetivo consistía en proporcionar un dosímetro UV sencillo lo más sencillo posible y que ya no presente las desventajas descritas de los dispositivos conocidos.

El objetivo se consigue mediante un dosímetro UV flexible, energéticamente autónomo que es también adecuado para un solo uso, que muestra ópticamente la dosis absorbida en función de la intensidad y la duración de la irradiación y el tiempo mediante cambio de color y que es capaz de funcionar sin una fuente de energía adicional. Se caracteriza porque se compone de uno o varios módulos de dosímetro UV, comprendiendo cada módulo de dosímetro UV dos elementos constructivos funcionales, concretamente un fotodiodo sensible a UV y un elemento electrocrómico, que están dispuestos sobre un electrodo común. El elemento electrocrómico es una parte componente del circuito de medición. Acumula la carga generada por el fotodiodo sensible a UV y, una vez alcanzada una densidad de carga eléctrica predeterminada, lo indica mediante un cambio de color.

El dosímetro UV de acuerdo con la invención comprende al menos un módulo de dosímetro UV. El módulo de dosímetro UV comprende un electrodo transparente común (11), que es una capa de un óxido metálico transparente sobre un sustrato flexible transparente, y capas adicionales de uno o varios fotodiodos UV (2) y del elemento electrocrómico (1) dispuestas sobre el mismo. Las capas adicionales del fotodiodo sensible a UV son una capa (21) de un material conductor de huecos polimérico, una capa absorbente de UV semiconductora (22) y un cátodo (23). Las capas adicionales del elemento indicador electrocrómico (1) son una capa de almacenamiento de iones (12), una capa de electrolito (13), una capa electrocrómica (14) de un material de actividad redox y un electrodo preferentemente transparente (15). Entre el fotodiodo (2) y el elemento indicador electrocrómico (1) se encuentra un aislante (4). Los dos electrodos (15, 23) están conectados mediante un circuito impreso eléctrico (5).

Por lo tanto, el dosímetro UV se basa en un circuito electrónico muy sencillo para determinar la dosis de radiación UV que actúa sobre una persona o un objeto. Los componentes activos son exclusivamente uno o varios fotodiodos UV y al menos un elemento electrocrómico, que muestra la dosis de radiación acumulada en función de la irradiación y del tiempo mediante un cambio de color. El elemento electrocrómico acumula la carga generada por el fotodiodo UV durante el periodo de tiempo de medición y la muestra visualmente como cambio de color. El dosímetro funciona sin fuente de corriente adicional, tal como, por ejemplo, baterías o células solares. Debido a la simplicidad del circuito, el dosímetro UV puede, en una forma de realización preferida, producirse de forma económica como dosímetro de película delgada y flexible por medio de técnicas de impresión y recubrimiento, mediante lo cual pueden combinarse las ventajas de un dosímetro de película fotocrómica con las de un dosímetro electrónico. Cuando está en uso, se puede colocar directamente sobre superficies expuestas de manera que se ahorra espacio. Esto es importante, por ejemplo, al tomar el sol bajo luz solar natural o artificial, en otras actividades de ocio o de trabajo al aire libre o en procesos técnicos en los que se procesan materiales endurecibles por UV. Además, a diferencia de los dosímetros fotocrómicos, es posible realizar diferentes intervalos de medición a lo largo de un amplio intervalo de sensibilidad dimensionando adecuadamente los elementos constructivos y restableciendo la coloración cortocircuitando la celda EC y, por lo tanto, utilizando el dosímetro varias veces.

Por lo tanto, es objetivo de la invención superar las desventajas de soluciones electrónicas existentes, tal como la construcción voluminosa y rígida mediante elementos constructivos discretos, la fabricación compleja debido a la alta complejidad de los circuitos y los dosímetros fotocrómicos existentes, tal como intervalo de medición limitado y una indicación solo cualitativa y, a este respecto, probar ventajas individuales esenciales de las soluciones existentes, tal como flexibilidad y reversibilidad. La solución del objetivo de la invención tiene lugar mediante un circuito sencillo de baja complejidad para un dosímetro UV para determinar la dosis de radiación UV, que no requiere un suministro de energía adicional y se puede producir de forma económica como dosímetro de película delgada y flexible por medio de técnicas de impresión y recubrimiento.

Específicamente, la solución del objetivo se consigue por que el dosímetro se realiza como circuito integrado de solo dos tipos de elementos constructivos, concretamente, fotodiodos UV (2) y elementos indicadores electrocrómicos (1).

La carga proporcionada por los fotodiodos UV (2) tras la irradiación UV se acumula por los elementos indicadores electrocrómicos (1) y controla su cambio de color, lo que a su vez permite mostrar gráficamente el valor de dosis. Por lo tanto, los elementos indicadores electrocrómicos (1) cumplen una función doble como almacenamiento de carga y como indicador de cambio de color. La función de almacenamiento de carga resulta de la gran capacidad de más de $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ en combinación con la oxidación reversible del material electrocrómico, mediante lo cual se unen las cargas. El instante del cambio de color es proporcional a la corriente y al tiempo de exposición y, con ello, a la carga acumulada y, con ello, a una medida de la dosis de UV irradiada. Dado que se requiere una tensión determinada para cambiar el elemento indicador electrocrómico (1), dado el caso han de conectarse varios fotodiodos UV (2) en serie o en paralelo. Mediante un dimensionado eléctrico y geométrico adecuado de los fotodiodos UV (2) y elementos indicadores electrocrómicos (1), se pueden realizar distintos intervalos de sensibilidad y parámetros para el dosímetro. Las posibilidades de dimensionado eléctrico resultan, por ejemplo, de la elección de los materiales fotoactivos y/o electrocrómicos con actividad redox y sus grosores de capa. Un dimensionado geométrico es posible mediante la elección de la relación eligiendo la relación de área de fotodiodo UV (2) y elemento indicador electrocrómico (1). Según las necesidades, uno o varios fotodiodos conectados en serie o en paralelo pueden controlar un elemento electrocrómico.

Debido a que solo se usan dos tipos de elementos constructivos y se construyen a modo de capas en capas funcionales individuales, la complejidad del circuito integrado es baja, de modo que el diseño de circuito y su implementación técnica se pueden realizar con técnicas de impresión y recubrimiento. En particular, el número de materiales funcionales necesarios y, por tanto, el número de etapas de procedimiento necesarias, es limitado.

En la producción del dosímetro UV de acuerdo con la invención, las capas funcionales se imprimen sobre el electrodo transparente (11) en soluciones o dispersiones adecuadas. Procedimientos de impresión adecuados son impresión por chorro de tinta, serigrafía, offset, tipografía o huecogrado o impresión por chorro de aerosol. Como alternativa a la impresión, también se pueden incluir otras técnicas de recubrimiento tal como recubrimiento con rasqueta, recubrimiento de caída libre, recubrimiento por vertido, recubrimiento por inmersión, electrodeposición y recubrimiento por rotación. Las capas inorgánicas necesarias dado el caso se pueden crear asimismo mediante procedimientos de impresión por medio de dispersiones de nanopartículas, pero también mediante deposición de vapor o pulverización catódica.

En la figura 1 se representa un esquema de conexiones de bloques de varios módulos de dosímetro de UV sobre un soporte común (3). En una forma de realización especialmente preferida, soporte flexible (3) y electrodo transparente (11) son idénticos. Un módulo de dosímetro UV se compone de la combinación de un elemento electrocrómico (1) y uno o varios fotodiodos (2), como se muestra en la figura 3.

La Figura 2 muestra un esquema de una disposición de dosímetros UV de distinta sensibilidad; las diferentes sensibilidades se consiguen en este sentido mediante variación del área del fotodiodo UV (2), aumentando la sensibilidad del dosímetro a medida que aumenta el área del fotodiodo UV.

En la figura 3 se representa la estructura esquemática de un módulo de dosímetro. El dosímetro está realizado mediante aplicación por capas de las capas funcionales sobre un electrodo transparente común (11); los elementos funcionales del fotodiodo UV (correspondiente a 11 / 21 / 22 / 23) están separados de las capas funcionales del módulo EC (correspondiente a 11 / 12 / 13 / 14 / 15) por un aislante (4); el circuito impreso (5) conecta el cátodo (23) con el electrodo preferentemente transparente (15). Una de las capas exteriores del módulo de dosímetro es una capa conductora, el electrodo transparente (11). Las capas del fotodiodo (2) y las capas del elemento electrocrómico (1) están situadas sobre el electrodo (11), las capas del fotodiodo (2) y del elemento electrocrómico (1) están separadas por un aislante (4) y limitadas por un electrodo (15, 23). Estos electrodos (15, 23) están conectados por un circuito impreso (5). Para el fotodiodo, las capas individuales comprenden el electrodo común (11), una capa conductora de huecos (21), una capa absorbente de UV semiconductor (22) y un cátodo final (23). El elemento electrocrómico comprende las siguientes capas: electrodo común (11), capa de almacenamiento de iones (12), electrolito (13), capa electrocrómica de un material de actividad redox (14) y electrodo transparente (15). Si tanto el electrodo (11) como el electrodo (15) son de un material transparente, esto produce efectos adicionales de la visualización de la dosis de radiación UV medida, se podría ver la superficie del soporte a través del elemento indicador electrocrómico y entonces podrían descubrirse u ocultarse, por ejemplo, marcas sobre la superficie del soporte 3. Por ejemplo, sobre la superficie podrían verse escalas de color que permiten una comparación con la visualización del elemento electrocrómico. Si el cátodo (23) y/o el electrodo (15) no son transparentes, entonces el electrodo transparente (11) tiene que estar dirigido hacia la luz o hacia el observador. Un fotodiodo UV (2) adecuado en el sentido de la invención es, por ejemplo, un diodo de heterounión en masa con la estructura de capas de un electrodo transparente / conductor de huecos / capa absorbente de UV semiconductor / cátodo (figura 3), cuya capa absorbente de UV semiconductor (22) se compone de un polímero conjugado semiconductor y un derivado de fullereno. El material semiconductor conjugado presentará una brecha de banda mayor de aproximadamente 3 eV, de modo solo se absorbe luz UV. El electrodo transparente (11) puede componerse, por ejemplo, de una capa delgada de un óxido conductor transparente (por ejemplo, óxido de indio y estaño - ITO, ZnO, óxido de flúor y estaño - FTO) sobre un sustrato transparente y flexible. El conductor de huecos (21) es, por ejemplo, un polímero conductor transparente tal como polietilendioxitiofeno dopado con ácido poliestirenosulfónico. El cátodo (23) se compone generalmente de aluminio y puede estar aplicado en toda la superficie o de manera estructurada, por ejemplo en forma de peine. Un cátodo (23) aplicado de manera estructurada tiene la

ventaja de que, de este modo, es traslúcido.

Un elemento indicador electrocrómico (1) adecuado en el sentido de la invención se compone de los electrodos (11) y (15), un polímero de actividad redox (14), una capa de almacenamiento de iones (12) y una capa de electrolito (13) (figura 3). Los electrodos (11) y (15) a su vez se componen, por ejemplo, de una capa delgada de un óxido conductor transparente (por ejemplo, ITO, ZnO, FTO) sobre un sustrato transparente y flexible. La capa de almacenamiento de iones (12) es, por ejemplo, un óxido mixto de CeO_2 y TiO_2 . El polímero de actividad redox puede ser, por ejemplo, polietilendioxitiofeno, poli-3-hexiltiofeno, poli-TPD-4Me-DPX o cualquier otro polímero adecuado, en función del cambio de color deseado. El electrolito (13) se compone de un gel polimérico y una sal conductora (por ejemplo, LiClO_4).

Un desafío en el desarrollo de circuitos consiste en dimensionar los fotodiodos UV orgánicos o poliméricos y los elementos indicadores electrocrómicos de modo que el cambio de color de los elementos indicadores electrocrómicos tenga lugar con valores de dosis diferentes. Este requisito se consigue por que se varían distintos parámetros que influyen en las curvas características de los elementos constructivos, tal como coeficiente de absorción, movilidad de portadores de carga, grosor de capa o áreas. Mediante el uso de varios circuitos dimensionados de manera diferente de acuerdo con la invención en un electrodo común pueden cubrirse distintos intervalos de dosis. Si se combina, por ejemplo, un fotodiodo que, con irradiación solar completa, proporciona una corriente de 1 mA/cm^2 con un elemento indicador electrocrómico que cambia por completo con una densidad de carga de 2 mC/cm^2 y se selecciona una relación de área del diodo con respecto al elemento indicador electrocrómico de 1:500, el periodo de tiempo hasta el cambio completo del color asciende a 1000 s. Si el elemento indicador electrocrómico de cada emparejamiento con diferentes sensibilidades está diseñado geométricamente de forma diferente, por ejemplo, como un número o barras de diferentes longitudes, el valor de dosis respectivo puede representarse cuantitativamente.

Si es necesario, toda la estructura de circuito puede encapsularse por medio de capas o películas transparentes de alta barrera.

Para una mejor adherencia a personas u objetos, la parte posterior del dosímetro UV se puede recubrir con una capa adhesiva de modo que el sensor pueda usarse de manera similar a una tirita o una tira adhesiva.

El dosímetro UV de acuerdo con la invención se puede colocar, ahorrando espacio, al cuerpo, a la ropa o a objetos en forma de una pequeña tira reactiva. Esto significa que ventajosamente se sitúa directamente sobre la superficie expuesta sin alterarla y, por lo tanto, puede medir la dosis que incide allí. Si varias áreas de un cuerpo están expuestas a dosis diferentes, cada una de las áreas puede equiparse con un dosímetro de tira. Pequeño significa en este caso un área del dosímetro de tira flexible de menos de 10 cm^2 , preferentemente menos de 5 cm^2 y un grosor total de como máximo $250 \text{ }\mu\text{m}$, preferentemente menos de $200 \text{ }\mu\text{m}$. Debido a los bajos costes de fabricación, es adecuado para un solo uso, pero también se puede usar varias veces si es necesario. Si fuera necesario, el dosímetro UV, puede hacerse naturalmente también en tamaños superiores a 10 cm^2 .

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra distintas variantes de la realización de un fotodiodo sensible a UV (figura 3). La estructura de capas del fotodiodo (11/21/22/23) es ITO / polietilendioxitiofeno : ácido poliestirenosulfónico / derivado de politrifenilamina : [6,6]-fenil- C_{61} -éster metílico de ácido butírico / aluminio, siendo los derivados de politrifenilamina poli-4'-butil-trifenilamina-4,4'-diilo (poli-TPD), poli-4-metil-trifenildiamina-difenil-*p*-xililideno (poli-TPD-DPX) y poli[1,4-fenilen-(4-metilfenil)imino-4,4'-difenilen-(4-metilfenil)imino-1,4-fenilenvinilen-2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilen-vinileno] (poli-TPD:MeH-PPV). Cuando se irradia con un simulador solar (1 kW/m^2 , AM 1.5), los fotodiodos generan densidades de corriente entre $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y $1,5 \text{ mA/cm}^2$ dependiendo de la posición del punto de trabajo (figura 4 a). Las mediciones espectroscópicas muestran una absorción predominantemente en el intervalo UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) (figura 4 b).

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la recoloración de un módulo electrocrómico (1) mediante la corriente generada en un módulo de diodo UV (2). El circuito corresponde al esquema de conexiones de la figura 1. La estructura de capas (11/21/22/23) del módulo de diodo UV es ITO / polietilendioxitiofeno:ácido poliestirenosulfónico / poli-3-hexiltiofeno:[6,6]-fenil- C_{61} -éster metílico de ácido butírico / aluminio. El módulo de diodo UV se compone de 5 diodos conectados en serie que generan una tensión en vacío de $1,85 \text{ V}$ cuando se exponen a luz UV. La estructura de capas (11/12/13/14/15) del módulo electrocrómico es FTO / poli-3-hexiltiofeno / electrolito polimérico / dióxido de titanio:óxido de cerio / FTO. La relación del área del módulo de diodo UV con respecto al área del módulo EC asciende a 1:1,5. El módulo de diodo UV se irradió con luz UV de longitud de onda de $300\text{-}400 \text{ nm}$ (máximo a 352 nm) con una potencia de irradiación de $500 \text{ }\mu\text{W/cm}^2$. Con ello fluye una corriente, lo que provoca que se acumule una tensión en el módulo EC (figura 5). Al mismo tiempo, la transmisión aumenta en el intervalo de longitud de onda de 400 nm a 600 nm y disminuye en el intervalo de longitud de onda de 600 nm a 800 nm . Esto lleva a una decoloración de violeta a gris, que también se puede apreciar claramente después de aproximadamente 5 minutos. En la figura 5 se representa el aumento de la transmisión a 510 nm . La dosis de radiación necesaria para la decoloración asciende a 150 mJ/cm^2 . Mediante variación

de la relación de área, la dosis necesaria para la recoloración se puede cambiar a valores tanto más pequeños como más grandes en un amplio intervalo.

[Lista de referencias]

5

- 1 elemento indicador electrocrómico
- 2 fotodiodo UV o módulo de fotodiodo UV
- 3 soporte
- 4 aislante
- 5 circuito impreso
- 11 electrodo transparente
- 12 capa de almacenamiento de iones
- 13 electrolito
- 14 capa electrocrómica de un material de actividad redox
- 15 electrodo
- 21 conductor de huecos
- 22 capa absorbente de UV semiconductor
- 23 cátodo

Número de figuras adjuntas: 6

10

Figura 1: Esquema de conexiones de bloques de varios módulos de dosímetro UV sobre un soporte común (3)

Figura 2: Esquema de una disposición de dosímetros UV de distinta sensibilidad;

Figura 3: estructura esquemática de un módulo de dosímetro

15

Figura 4 a) y b): Curvas características de diodos UV y espectros de absorción correspondientes de los materiales semiconductores sensibles a UV según el ejemplo 1

Figura 5: Cambio temporal de la tensión y transmisión óptica a una longitud de onda de 510 nm del elemento electrocrómico de un dosímetro UV de acuerdo con el ejemplo 2

REIVINDICACIONES

1. Dosímetro UV flexible, energéticamente autónomo, que muestra ópticamente la dosis absorbida en función de la intensidad y duración de la irradiación mediante cambio de color y es capaz de funcionar sin una fuente de energía adicional, y que se compone de uno o varios módulos de dosímetro UV, en donde cada módulo de dosímetro UV comprende uno o varios fotodiodo(s) sensible(s) a UV (2) y un elemento electrocrómico (1) que están dispuestos sobre un electrodo común (11), y el elemento electrocrómico acumula la carga generada por el fotodiodo sensible a UV y la muestra visualmente mediante cambio de color, en donde el electrodo transparente común (11) es una capa de un óxido metálico transparente sobre un sustrato flexible transparente, sobre el que están dispuestas capas adicionales, en donde las capas adicionales del fotodiodo sensible a UV son una capa (21) de un material conductor de huecos polimérico, una capa absorbente de UV semiconductora (22) y un cátodo (23) y las capas adicionales del elemento electrocrómico (1) son una capa de almacenamiento de iones (12), una capa de electrolito (13), una capa electrocrómica (14) de un material de actividad redox y un electrodo (15), en donde entre fotodiodo (2) y elemento indicador electrocrómico (1) se encuentra un aislante (4) y los dos electrodos (15, 23) están conectados mediante un circuito impreso eléctrico (5).
2. Dosímetro UV según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende varios módulos de dosímetro UV con diferente sensibilidad.
3. Dosímetro UV según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la variación de la sensibilidad tiene lugar mediante variación del área activa del fotodiodo UV (2) y/o del elemento electrocrómico (1).
4. Dosímetro UV según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la variación de la sensibilidad tiene lugar mediante variación de los materiales fotoactivos en la capa fotoactiva (22) y/o de los materiales de actividad redox en la capa electrocrómica (14) y/o del grosor de las capas con materiales activos.
5. Dosímetro UV según la reivindicación 1, caracterizado por que puede restablecerse al estado inicial mediante cortocircuito eléctrico del elemento electrocrómico (1).
6. Dosímetro UV según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que no es mayor de 10 cm², de manera especialmente preferente no es mayor de 2 cm².
7. Dosímetro UV según la reivindicación 1, caracterizado por que el dosímetro está provisto de una capa de adhesión y/o toda la estructura de circuito que se compone de elemento electrocrómico (1) y fotodiodo (2) está encapsulada por medio de capas o láminas transparentes de alta barrera.
8. Dosímetro UV según la reivindicación 1, caracterizado por que en una forma de realización específica el fotodiodo sensible a UV (2) presenta la estructura de capas de electrodo transparente (11) / conductor de huecos (21) / capa absorbente de UV semiconductora (22) / cátodo (23).
9. Dosímetro UV según la reivindicación 8, caracterizado por que la capa absorbente de UV semiconductora (22) comprende un polímero conjugado semiconductor y un derivado de fullereno y el material semiconductor conjugado presenta una brecha de banda superior a 3 eV, el electrodo transparente (11) comprende una capa delgada de un óxido conductor transparente, el conductor de huecos (21) comprende un polímero conductor transparente, preferentemente polietilendioxitiofeno dopado con ácido poliestirenosulfónico, y el cátodo (23) se compone de aluminio.
10. Dosímetro UV según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento indicador electrocrómico comprende dos electrodos transparentes (11, 15), una capa electrocrómica (14) con un polímero de actividad redox, una capa de almacenamiento de iones (12) y un electrolito (13).
11. Dosímetro UV según la reivindicación 10, caracterizado por que los electrodos (11, 15) se componen de una capa delgada de un óxido conductor transparente, la capa de almacenamiento de iones (12) es un óxido mixto de CeO₂ y TiO₂, el polímero de actividad redox de la capa electrocrómica (14) es un polietilendioxitiofeno, poli-3-hexiltiofeno o poli-TPD-4Me-DPX y el electrolito comprende un gel polimérico y una sal conductora.
12. Procedimiento para la producción de un dosímetro UV de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el electrodo común transparente (11) y todas las capas del fotodiodo UV (2) dispuestas sobre el mismo, tal como conductor de huecos (21), capa absorbente de UV semiconductora (22) y cátodo (23) y del elemento indicador electrocrómico (1) tal como capa de almacenamiento de iones (12), capa de electrolito (13), capa electrocrómica de un material de actividad redox (14) y electrodo transparente (15), así como el aislante (4) situado entre fotodiodo (2) y elemento indicador electrocrómico (1) y el circuito impreso (5) que conecta los dos electrodos (15) y (23) se producen como circuitos integrados en tecnología de película delgada mediante aplicación y estructuración sucesiva de capas funcionales orgánicas o inorgánicas.

Figura 1

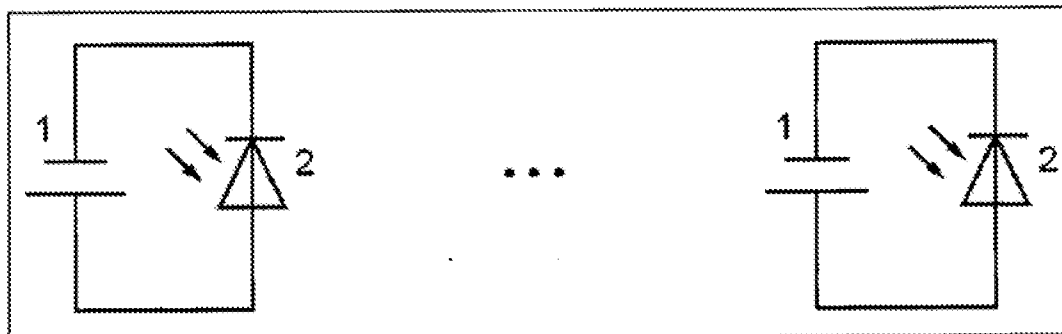


Figura 2

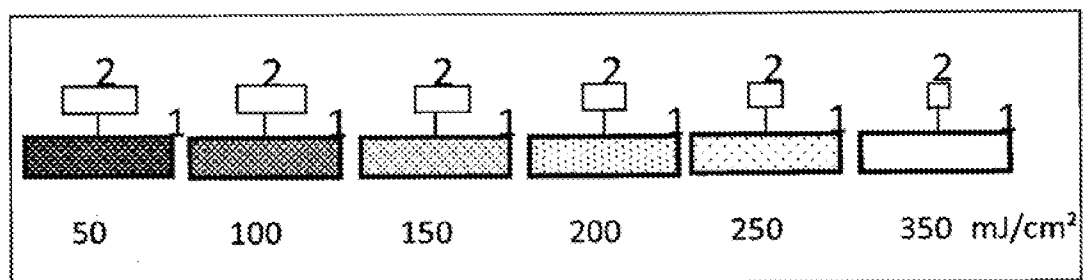


Figura 3

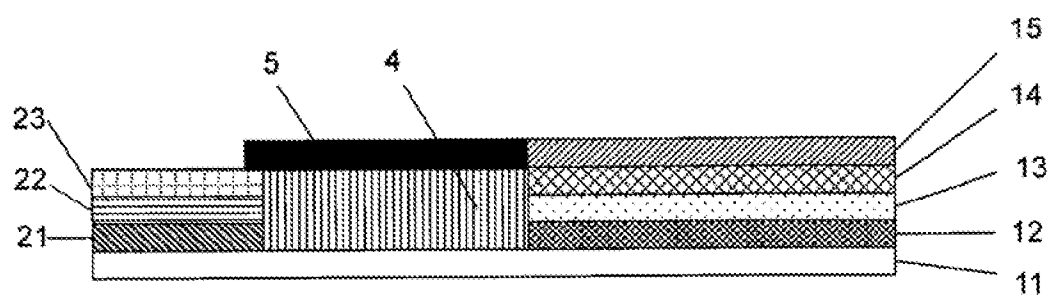


Figura 4 a)

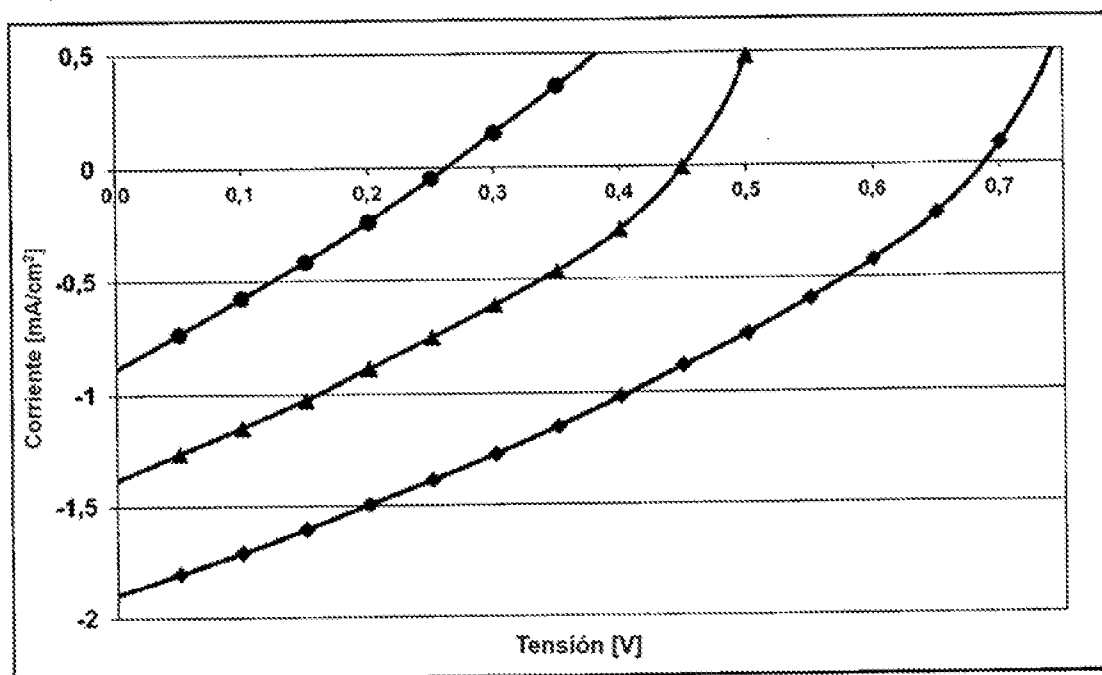


Figura 4 b)

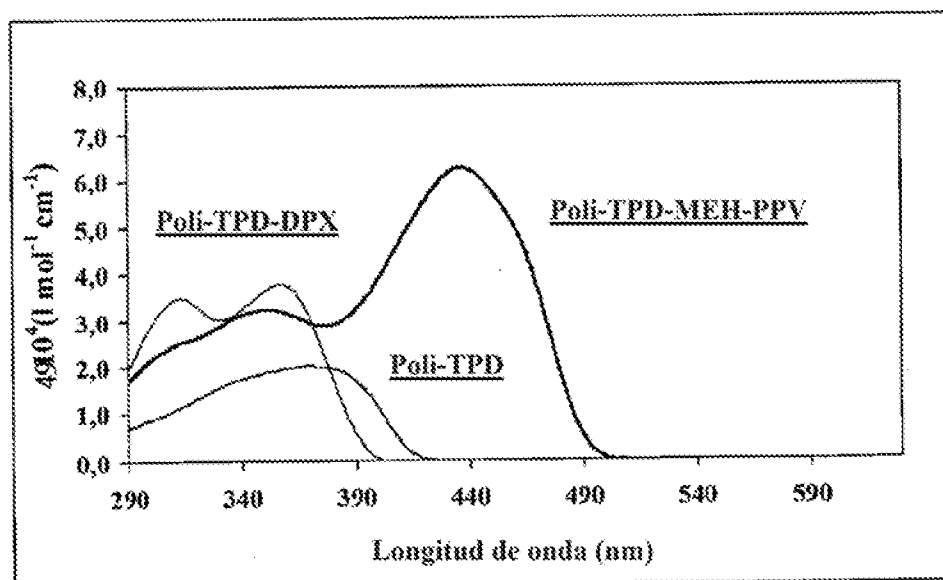


Figura 5

