

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.11.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 04.06.93 Bulletin 93/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: CORNING INCORPORATED — US.*

⑦2 Inventeur(s) : *Marque Pascal, Jacques, Jean et Eid Bernard, Albert, Ghislain.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet de Boisse De Boisse L.A. - Colas J.P.*

⑤4 **Matériau électrolytique sous forme de gel solide pour la modulation de la lumière et dispositifs électro-optiques utilisant ce matériau.**

⑤7 L'invention concerne un matériau électrolytique sous forme de gel solide pour la modulation de la lumière comprenant un mélange homogène de:

(A) au moins un solvant organique,

(B) au moins un sel d'un métal électrodéposable,

(C) au moins un acide organique; et

(D) au moins un sel de métal non électrodéposable et facilitant la solubilisation du sel métallique (B), caractérisé en ce qu'il comprend, en outre:

(E) au moins un agent gélifiant ledit mélange à l'état solide, transparent, non-coulant.

Utilisation pour la fabrication de dispositifs électro-optiques tels que fenêtres, pare-brise, etc.

FR 2 684 458 - A1



La présente invention a pour objet un matériau électrolytique sous forme de gel solide pour la modulation de la lumière, en particulier pour la réflexion variable de la lumière et pour la transmission variable de la lumière. Elle concerne également les dispositifs électro-optiques mettant en oeuvre ce matériau, en particulier des dispositifs de grande taille tels que des fenêtres ou vitrines de bâtiments, et pare-brise, vitres et toits ouvrants d'automobiles. Bien entendu, elle concerne également les dispositifs de taille plus réduite, tels que écrans, obturateurs, miroirs à réflexion variable, dispositifs d'affichage, et autres, mettant en oeuvre ledit matériau.

Plus précisément l'invention concerne un matériau électrolytique pour la modulation de la lumière du type assurant l'effet de modulation de la lumière par électrodéposition réversible d'une couche métallique à la surface d'une électrode transparente à partir d'ions métalliques contenus dans le matériau. De tels matériaux sont également appelés matériaux électrochromes.

On connaît déjà des dispositifs pour la modulation de la lumière constitués de deux substrats en verre revêtus d'une couche transparente conductrice de l'électricité à base d'oxyde d'étain ou d'oxyde mixte d'indium et d'étain constituant deux électrodes transparentes entre lesquelles est interposée une couche d'un matériau électrochrome de faible épaisseur, l'ensemble constituant donc une cellule électrolytique.

La polarisation sous quelques volts d'une cellule transparente du type décrit ci-dessus provoque l'apparition d'une couche métallique absorbante et/ou réfléchissante qui se dépose sur l'électrode négative (cathode) par réduction des ions métalliques présents dans le milieu électrolytique. Simultanément, une réaction électrochimique d'oxydation est produite par l'électrode positive (anode). Ces deux réactions doivent être électrochimiquement ou chimiquement réversibles de façon à

permettre le retour à l'état de transmission maximum de la cellule soit par l'imposition d'une tension inverse de la tension d'obscurcissement, soit par la mise en court-circuit des deux électrodes, soit, enfin par retour
5 spontané à l'état clair en circuit ouvert. Pour certaines applications telles que les vitrages, miroirs à réflexion variable, par exemple, il est souhaitable de pouvoir maintenir la cellule dans un état de transmission et/ou de réflexion donné pendant une durée variable pouvant
10 atteindre plusieurs heures avant de rétablir l'état de transmission maximale.

Des exemples de dispositifs du genre ci-dessus utiles à des fins d'affichage de signes de faibles surfaces et utilisant principalement l'argent comme métal
15 constituant la couche optiquement active sont décrits notamment dans les brevets ou demandes de brevets français No. 2 260 167 du 23 Décembre 1974, No. 2 352 361 du 19 Mai 1976, No. 2 468 179 du 17 Octobre 1979, No. 2 618 571 du 24 Juillet 1987 et américains No. 3 245 313 du 12 Avril
20 1966 et No. 3 626 410 du 7 Décembre 1971. Ces dispositifs de l'art antérieur utilisent des milieux électrolytiques aqueux. Dans ce cas, l'addition d'un acide minéral fort est rendue nécessaire de façon à prévenir l'hydrolyse des sels métalliques entrant dans la composition. Les milieux
25 ainsi constitués présentent de bas pH et ont l'inconvénient de générer de l'hydrogène gazeux concurremment à l'électrodéposition de la couche métallique et/ou de provoquer la dégradation des matériaux conducteurs de l'électricité transparents.
30 D'autre part, des matériaux électrolytiques organiques ont aussi été proposés dans certains dispositifs de l'art antérieur, notamment à base d'alcool méthylique (brevet français No. 2 352 361), ou d'un mélange d'alcool méthylique et d'acétonitrile (brevet français No.
35 2 468 179) qui présentent l'inconvénient d'une médiocre stabilité limitant le domaine de leur application du fait

des faibles températures d'ébullition des solvants proposés.

Des matériaux électrochromes exempts de ces inconvénients seraient donc les bienvenus.

5 Par ailleurs, des considérations relatives à la sécurité et aux effets mécaniques de la pression hydrostatique sur l'étanchéité exigée des dispositifs de grande taille mettant en oeuvre des matériaux électrochromes, font qu'il serait souhaitable de disposer
10 d'un matériau électrochrome basé sur l'électrodéposition réversible d'une couche métallique, se présentant sous forme solide.

La présente invention vise, par conséquent, à fournir des matériaux électrolytiques sous forme de gels
15 solides applicables, entre autres, à des dispositifs de modulation de la lumière de grande taille et de structure simple.

Plus précisément, l'invention concerne un matériau électrolytique sous forme de gel solide pour la modulation
20 de la lumière comprenant un mélange homogène de :

- (A) au moins un solvant organique,
 - (B) au moins un sel d'un métal électrodéposable,
 - (C) au moins un acide organique,
 - (D) au moins un sel de métal non électrodéposable et
25 facilitant la solubilisation du sel métallique (B),
- caractérisé en ce qu'il comprend, en outre :
- (E) au moins un agent gélifiant ledit mélange à l'état solide, transparent, non-coulant.

L'invention concerne aussi un dispositif électro-
30 optique comprenant une cathode en un matériau transparent et une anode espacées revêtues, sur leurs faces intérieures se faisant face, d'une couche conductrice de l'électricité, l'espace existant entre l'anode et la cathode étant rempli d'un matériau électrolytique selon
35 l'invention.

De préférence, l'anode est aussi constituée d'un matériau transparent. De préférence, le matériau

transparent constituant l'anode et la cathode est du verre.

Le solvant organique ou mélange de solvants organiques (A) utilisé dans l'invention est choisi de façon à être stable, sur l'intervalle de température de fonctionnement prévu pour le dispositif mettant en oeuvre le matériau de l'invention, tant des points de vue thermique (pas de décomposition ou d'ébullition) qu'électrochimique, c'est-à-dire vis-à-vis des réactions électrochimiques se produisant au cours des processus d'assombrissement/éclaircissement. Un autre critère de choix très important est l'aptitude du solvant (A) à former un gel solide avec l'ingrédient (E). De façon non limitative, on pourra utiliser, par exemple, le carbonate de propylène, la gamma-butyrolactone, l'éthylèneglycol, des oligomères et polymères de l'éthylèneglycol ainsi que les éthers et esters aliphatiques correspondants, le glycérol, etc...

Comme constituant (B) du matériau électrolytique, on utilise un sel d'un métal, ou des sels de plusieurs métaux, choisi(s) parmi les sels de métaux cathodiquement déposables appartenant au groupe formé par le zinc, le cadmium, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer, le nickel, l'étain, l'indium, le platine, le palladium, l'or, le bismuth, l'antimoine, le tellure, le manganèse, le thallium, le sélénium, le gallium, l'arsenic, le mercure, le chrome, le tungstène et le molybdène.

Des métaux préférés sont actuellement le bismuth et le cuivre. On préfère aussi utiliser une combinaison d'un sel de cuivre (I) et d'un sel d'un autre métal électrodéposable dans la mesure où le sel de cuivre (I) est capable de jouer le rôle d'un couple redox auxiliaire. En effet, outre le fait qu'il peut conduire à l'électrodéposition d'une couche de cuivre métallique sur la cathode, le Cu(I) peut simultanément participer à la réaction anodique : $\text{Cu(I)} \longrightarrow \text{Cu(II)}$.

L'anion du sel (B) n'est pas critique et peut être, par exemple, un anion halogénure, nitrate, sulfate, perchlorate, etc... On préfère, toutefois, utiliser, comme sel (B) un chlorure, bromure ou iodure dans la mesure où un halogénure peut jouer aussi le rôle d'un couple redox auxiliaire, c'est-à-dire présente la propriété d'être réversiblement oxydable à l'anode d'un dispositif selon l'invention, lors de l'obscurcissement de ce dernier.

10 On a trouvé nécessaire la présence d'au moins un acide organique (C) dans le matériau électrolytique selon l'invention. En effet, les propriétés absorbantes et/ou réfléchissantes des dépôts métalliques, la réversibilité et l'homogénéité de l'effet électro-optique observé sont
15 notablement améliorées lorsque le matériau électrolytique contient un ou plusieurs acides choisis parmi les acides carboxyliques tels que les monoacides aliphatiques, par exemple l'acide formique, acétique, propionique, etc..., les polyacides, et les acides polyfonctionnels, par
20 exemple l'acide lactique et l'acide lévulinique. On préfère à ce jour l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lévulinique et leurs mélanges.

Les solvants (A) et acides (C) sus-mentionnés ainsi que leurs mélanges étant de médiocres solvants pour les sels (B), on a trouvé nécessaire d'incorporer au matériau électrolytique au moins un sel auxiliaire (D) facilitant la dissolution du sel (B). Comme sel (D) on peut utiliser tout sel d'un métal non électrodéposable dont l'anion exerce un effet de "complexation" sur le métal du sel (B).
30 Des anions convenant pour le sel auxiliaire (D) sont des halogénures, tels que les chlorures, bromures et iodures qui présentent l'avantage supplémentaire de servir en même temps de couple redox auxiliaire, comme on l'a déjà indiqué ci-dessus à propos des sels (B). Le métal du sel
35 (D) peut être un métal alcalin, comme Na, K et Li, ou un métal alcalino-terreux comme Ca, Mg, Sr ou Ba. On préfère

tout particulièrement utiliser un sel de lithium comme sel (D) et tout spécialement le bromure de lithium.

Les proportions des constituants (A) à (D) du matériau électrolytique de l'invention peuvent varier
5 largement et sont pour une large part fonction des constituants spécifiques utilisés, en particulier du solvant (A) et de l'acide (C) utilisés. A titre indicatif et non limitatif, la proportion de solvant (A) peut aller de 10 à 60% en poids, celle de l'acide (C) peut aller de
10 30 à 80% en poids, celle du sel (B) peut aller de 0,01 % en poids à la limite de saturation et celle du sel (D) peut aller de 0,01% en poids à la limite de saturation, par rapport au poids total des constituants (A) à (D).

Le constituant (E) peut être un polymère ou un
15 mélange de polymères à propriétés épaississantes soluble dans le mélange de solvant (A) et d'acide organique (C) et qui forme avec eux un gel solide de polymère. Des exemples de polymères susceptibles de convenir sont le polyméthacrylate de méthyle, le poly(vinylbutyral), le
20 poly(fluorure de vinylidène), l'alcool polyvinylique, etc... La préparation du gel s'effectue habituellement par chauffage du mélange des constituants à une température supérieure à la température ambiante mais inférieure au point d'ébullition du mélange des ingrédients (A) et (C).
25 On préfère tout particulièrement utiliser les polymères qui forment un gel au refroidissement via une transition entre un état visqueux et un état visco-élastique. Le poly(fluorure de vinylidène), lorsqu'il est combiné à des mélanges gamma-butyrolactone/acide acétique ou
30 propionique, présente cette propriété. Le gel résultant est essentiellement transparent et peut renfermer une proportion combinée de solvant (A) et d'acide organique (C) représentant 90% en poids ou plus du matériau total. Des mélanges de poly(fluorure de vinylidène) et de
35 polyméthacrylate de méthyle ou de poly(vinylbutyral) se sont également avérés convenir en association avec des mélanges carbonate de propylène/acide propionique.

La transparence, l'adhésivité et la ténacité du gel peuvent être réglées en ajustant les proportions des ingrédients formateurs de gel.

A titre indicatif la proportion de polymère(s) 5 gélifiant(s) peut aller de 5 à 30% en poids par rapport au poids total du mélange des ingrédients (A) à (E). La proportion exacte de polymère gélifiant à utiliser dépend fortement du poids moléculaire dudit polymère.

Le constituant (E) peut aussi être choisi parmi les 10 alcoxydes de métaux de transition, par exemple le titane ou l'aluminium, lorsque le solvant (A) utilisé est un composé polyhydroxylé. Avec de tels alcoxydes, la gélification du matériau électrochrome procède d'une réaction de condensation avec le solvant polyhydroxylé. 15 Des exemples spécifiques d'alcoxydes utilisables, en association avec des solvants polyhydroxylés tels que l'éthylène-glycol et le glycérol, sont le n-butylate de titane et le di(s-butylate) d'aluminium.

A titre indicatif la proportion d'alcoolate peut 20 aller de 15 à 60 % en poids par rapport au poids total du mélange des ingrédients (A) à (E).

Les matériaux électrolytiques gélifiés solides obtenus sont poreux et ont une conductivité ionique élevée qui les rend capables d'assurer le transport des ions de 25 métal électrodéposable jusqu'à leur interface avec la cathode.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLE 1

30 On commence par préparer un mélange de gamma-butyrolactone et d'acide acétique (1/1 en poids). A 10g de ce mélange, on ajoute, sous bonne agitation, 1,5g de poly(fluorure de vinylidène) (en abrégé PVDF). On chauffe le mélange obtenu jusqu'à dissolution du polymère et 35 obtention d'une solution visqueuse, puis on incorpore à cette dernière 0,1 g de CuBr et 0,4 g de LiBr, après quoi on chauffe le tout à 100°C, sous agitation, jusqu'à

l'obtention d'une solution transparente visqueuse. On dispose entre deux plaques de verre revêtues d'oxyde d'étain conducteur de l'électricité et mesurant chacune 15 x 15 cm, une quantité appropriée de cette solution visqueuse chaude pour former, après assemblage et pressage des plaques, un dispositif électrochrome constitué d'une couche d'environ 0,8 mm d'épaisseur du matériau électrolytique interposé entre les deux plaques de verre. La cellule assemblée obtenue est laissée refroidir jusqu'à la température ambiante, refroidissement au cours duquel la solution visqueuse se convertit en un gel.

Lorsqu'on applique une tension continue de 2 volts aux électrodes, une couche de cuivre métallique apparaît sur la cathode. La transmission optique du dispositif décroît de 60% à 5%. Une mise en court-circuit des électrodes restaure la transmission optique initiale du dispositif.

EXEMPLE 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 si ce n'est que la composition était la suivante :

(A) carbonate de propylène	40% en poids
(C) acide propionique	40% en poids
(E) PVDF	5% en poids
(E) PPMA/poly(méthacrylate de méthyle)	10% en poids
(D) LiBr	4% en poids
(B) CuBr	1% en poids.

Ici encore, la solution visqueuse se convertit au refroidissement en un gel solide.

Lorsqu'on applique une tension continue de 2 volts aux électrodes du dispositif électrochrome obtenu, une couche de cuivre métallique se dépose sur la cathode. On peut faire varier la transmission optique du dispositif de 60% à moins de 1%. Aux basses valeurs de transmission, la dépôt de cuivre est réfléchissant. Une mise en court-circuit des électrodes restaure la transmission initiale du dispositif.

EXEMPLE 3

On prépare une composition électrochrome à partir des ingrédients suivants, dans les proportions indiquées :

	(A) glycérol	7,1% en poids
5	(A) butyrolactone	14,2% en poids
	(B) BiBr ₃	1,0% en poids
	(B) CuBr	1,0% en poids
	(C) acide acétique	15,8% en poids
	(D) LiBr	3,2% en poids
10	(E) n-butylate de titane	57,7% en poids.

Le n-butylate de titane est ajouté à un mélange des autres ingrédients puis la composition visqueuse résultante est appliquée entre deux plaques de verre revêtues d'oxyde d'étain, comme décrit à l'exemple 1. En 15 l'espace de 24 heures, la composition visqueuse se solidifie en un gel transparent.

Lorsqu'on applique une tension continue de 2 volts aux électrodes, la transmission optique du dispositif décrit de 60% à moins de 10%. Une mise en court-circuit 20 des électrodes restaure la transmission optique initiale du dispositif.

REVENDICATIONS

1. Un matériau électrolytique sous forme de gel solide pour la modulation de la lumière comprenant un mélange homogène de :

- 5 (A) au moins un solvant organique,
(B) au moins un sel d'un métal électrodéposable,
(C) au moins un acide organique ; et
(D) au moins un sel de métal non électrodéposable et facilitant la solubilisation du sel métallique (B),

10 caractérisé en ce qu'il comprend, en outre :

(E) au moins un agent gélifiant ledit mélange à l'état solide, transparent, non-coulant.

2. Un matériau électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant (E) est constitué
15 d'au moins un polymère à propriétés épaississantes.

3. Un matériau électrolytique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère a propriétés épaississantes est choisi parmi le polyméthacrylate de méthyle, le poly(vinylbutyral), le poly(fluorure de
20 vinylidène), l'alcool polyvinylique, et leurs mélanges.

4. Un matériau électrolytique selon la revendication 1, comprenant un solvant organique (A) qui est un composé polyhydroxylé, caractérisé en ce que le constituant (E) est un alcoolate d'un métal de transition.

25 5. Un matériau électrolytique selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alcoolate est du n-butylate de titane ou du di(s-butylate) d'aluminium.

6. Un matériau électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal du sel (B) est choisi
30 dans le groupe formé par le zinc, le cadmium, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer, le nickel, l'étain, l'indium, le platine, le palladium, l'or, le bismuth, l'antimoine, le tellure, le manganèse, le thallium, le sélénium, le gallium, l'arsenic, le mercure, le chrome, le tungstène et
35 le molybdène.

7. Un matériau électrolytique selon la revendication

6, caractérisé en ce que le sel (B) est un sel de bismuth, un sel de cuivre (I) ou un mélange de ceux-ci.

8. Un matériau électrolytique selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le sel (B) est un chlorure, 5 bromure ou iodure.

9. Un matériau électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide (C) est choisi parmi l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide levulinique et leurs mélanges.

10 10. Un matériau électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel (D) est un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux dont l'anion est complexant pour le métal électrodéposable.

11. Un matériau électrolytique selon la 15 revendication 10, caractérisé en ce que le sel (D) est un chlorure, bromure, ou iodure.

12. Un matériau électrolytique selon la revendication 11, caractérisé en ce que le sel (D) est du bromure de lithium.

20 13. Un matériau électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient les ingrédients (A) à (D) dans les proportions suivantes, en % en poids par rapport au poids total des ingrédients (A) à (D) :

25 (A) = 10-60%
(B) = 0,01% à la limite de saturation
(C) = 30-80%
(D) = 0,01% à la limite de saturation.

30 14. Un matériau électrolytique selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il contient 5 à 30% en poids, par rapport au total du mélange des ingrédients (A) à (E), du polymère (E).

35 15. Un matériau électrolytique selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'il contient 15 à 60% en poids, par rapport au total du mélange des ingrédients (A) à (E), de l'alcoolate (E).

16. Un dispositif électro-optique comprenant une cathode en un matériau transparent et une anode espacées revêtues, sur leurs faces intérieures se faisant face, d'une couche conductrice de l'électricité, l'espace existant entre l'anode et la cathode étant rempli d'un matériau électrolytique à l'état de gel solide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 15.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9114778
FA 463929

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 392 694 (FORD MOTOR) 17 Octobre 1990 * colonne 8, ligne 39 - ligne 57 * * colonne 9, ligne 47 - colonne 10, ligne 42; exemple 1 * ---	1-16
D,Y D,A	EP-A-0 300 915 (ALPINE POLYVISION) 25 Janvier 1989 * page 5, ligne 44 - page 6, ligne 55 * * page 8, ligne 29 - ligne 32 * * page 15, ligne 38 - page 16, ligne 1 * * page 16, ligne 41 - ligne 65; revendications 1-3,6,7,9,11,19-23 * ---	1-3, 6-14,16 4
Y	FR-A-2 593 321 (GIERS & CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 24 Juillet 1987 * page 2, ligne 20 - page 4, ligne 28; revendications 1-10 * ---	4,5,15
D,A	US-A-3 245 313 (S. ZAROMB) 12 Avril 1966 * colonne 4, ligne 64 - colonne 5, ligne 42 * -----	10-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		G02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 AOUT 1992		STANG I.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		