



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : G02F 1/15	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/09004 (43) Date de publication internationale: 29 mai 1992 (29.05.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00879 (22) Date de dépôt international: 8 novembre 1991 (08.11.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/14084 13 novembre 1990 (13.11.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ALPINE POLYVISION INC. [US/US]; 3 University Plaza, Hackensak, NJ 07601 (US). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement) : WARSZAWSKI, Bernard [FR/FR]; 122, avenue de Wagram, F-75017 Paris (FR). (74) Mandataire: BOUJU DERAMBURE (BUGNION) S.A.; 55, rue Boissonade, F-75014 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), BR, CA, CH (brevet européen), CS, DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), PL, SE (brevet européen), SU ⁺ , US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: MATERIAL AND ELECTROCHROMIC CELL FOR LIGHT MODULATION, AND METHOD FOR PRODUCING SAME		
(54) Titre: MATERIAU ET CELLULE ELECTROCHROMIQUE POUR LA MODULATION DE LA LUMIERE ET PROCEDE DE FABRICATION		
(57) Abstract <p>A material for light modulation methods, cells and devices consists of a homogenous mixture of at least: a) water-soluble salt of at least one metal which can be reversibly cathodically deposited and anodically oxidized from an aqueous solution of one of its simple or complex ions, or a mixture thereof; b) a salt of at least one non-electro-depositable metal or cation, or a mixture thereof; c) at least one resin; and d) water; said mixture being ionically electroconductive and including a reversible auxiliary redox pair. The relative proportions of water-soluble salts are selected so that the portion by weight of the salt or salt mixture of b) is at least as great as that of the salt or salt mixture of a).</p> (57) Abrégé <p>Matériau destiné à des procédés, cellules et dispositifs de modulation de la lumière, constitué au moins par un mélange homogène, d'au moins: a) un, ou un mélange de, sel hydrosoluble d'au moins un métal qui peut être déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions; b) un, ou un mélange de, sel d'au moins un métal ou cation non électrodéposable; c) au moins une résine; d) de l'eau; possédant une électroconductivité ionique et comprenant un couple redox auxiliaire réversible; caractérisé en ce que les proportions des sels hydrosolubles sont sélectionnés pour que la proportion pondérale du sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable soit au moins égale à celle du sel ou mélange de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe.</p>		

+ DESIGNATIONS DE "SU"

Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique .

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse			SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	KR	République de Corée	SU+	Union soviétique
CM	Cameroun	LI	Liechtenstein	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE*	Allemagne	LU	Luxembourg	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MC	Monaco		

MATERIAU ET CELLULE ELECTROCHROMIQUE POUR LA MODULATION
DE LA LUMIERE ET PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention consiste en perfectionnements
5 aux inventions décrites dans le brevet français FR-A-
2618571 et dans la demande de brevet français FR-A-
2618566.

La présente invention concerne un matériau amélioré
10 pour la modulation de la lumière, en particulier pour la
réflexion variable de la lumière, la transmission variable
de la lumière, l'affichage de signaux et images tels que
par exemple des informations alphanumériques, graphiques et
autres informations optiques. Elle s'applique notamment aux
15 dispositifs électro-optiques les plus divers, notamment
panneaux, écrans et dispositifs d'affichage, fenêtres,
vitrines, écrans, pare-brises, lunettes, etc. à
transparence variable, valves de lumière, obturateurs,
miroirs à réflexion variable, mémoires, etc. L'invention
20 concerne aussi un procédé de fabrication d'un tel matériau.

On connaît de nombreux procédés et dispositifs de
modulation de la lumière parmi lesquels présentent un
intérêt tout particulier ceux permettant la réalisation de
25 dispositifs électro-optiques de faible épaisseur par
rapport à leur surface, notamment, s'agissant de
dispositifs d'affichage, d'écrans dits plats. On connaît
par exemple les procédés et dispositifs électro-optiques à
cristaux liquides, électrochromiques, électrophorétiques,
30 etc.

Parmi ces différentes techniques de modulation de
la lumière, les procédés électrochromiques utilisent le
changement réversible de couleur et/ou de densité optique

obtenu par oxydo-réduction électrochimique d'un matériau dit électrochrome dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs et/ou de densités optiques différentes.

5 Les procédés électrochromiques de modulation de la lumière présentent un ensemble de caractéristiques remarquables pour de nombreuses applications : faible tension de commande, au maximum de quelques Volts ; faible consommation d'énergie ; mémoire en circuit ouvert ;
10 intervalle entre électrode et contre-électrode relativement peu critique. Ils présentent en outre des caractéristiques additionnelles particulièrement intéressantes pour des dispositifs d'affichage : contraste très élevé, même en vision latérale sous un angle élevé ; visibilité excellente
15 par réflexion dans des conditions de forte illumination telle qu'à l'extérieur par fort ensoleillement ; échelle de gris étendue ; important domaine de températures de fonctionnement, s'étendant souvent à de basses températures. Par ailleurs, la faible tension de commande
20 autorise l'emploi d'électroniques de commande et d'adressage de faible coût. En outre, la faible consommation d'énergie autorise des applications où un fonctionnement autonome (sur piles ou accumulateurs) est requis.

25

Cependant, les procédés et dispositifs électrochromiques de l'art antérieur présentent un certain nombre d'inconvénients qui en limitent les possibilités et les domaines d'application.

30

D'une manière générale, une cellule élémentaire d'un dispositif de modulation de la lumière électrochromique de l'art antérieur est une cellule scellée (individuellement ou coopérativement avec d'autres

cellules) de façon rigoureusement étanche vis-à-vis de l'ambiance extérieure. Cette cellule comporte généralement une électrode frontale transparente déposée sur une plaque transparente de verre ou de matière plastique, un matériau électrochrome souvent sous forme de couche mince déposée sur l'électrode transparente, un intervalle rempli d'électrolyte, une contre-électrode (également transparente si le dispositif fonctionne par transmission) et des conducteurs de connexion de chaque électrode à l'électronique de commande extérieure à la cellule. Elle comporte aussi le plus souvent un séparateur spécifique destiné à maintenir entre électrode et contre-électrode un intervalle d'épaisseur constante destiné à contenir l'électrolyte. Elle comporte aussi des moyens structurels impliquant les matériaux et joints de scellement destinés à maintenir sa cohésion ainsi que la permanence des contacts physiques et électriques internes nécessaire au bon fonctionnement. Au moins l'électrode frontale et/ou la couche de matériau électrochrome sont délimitées de façon à définir la forme requise pour le point-image ou segment d'image correspondant.

Le scellement rigoureusement étanche est nécessaire pour éviter la perte (par fuite, évaporation, etc..., selon les cas) de constituants du milieu intérieur, notamment de constituants de l'électrolyte, et/ou pour éviter l'entrée dans la cellule de constituants de l'atmosphère extérieure (par exemple oxygène, dioxyde de carbone, humidité, contaminants divers) susceptible, souvent même à l'état de traces, d'altérer ou dégrader des constituants du milieu intérieur, d'introduire des processus parasites, d'affecter le fonctionnement de la cellule et de réduire sa durée de vie. Le problème du scellement est d'autant plus difficile que la cellule doit permettre la traversée étanche des

conducteurs qui connectent l'électrode frontale et la contre-électrode à l'électronique extérieure. Les joints de scellement, qui doivent être compatibles avec les différents matériaux impliqués, sont sujets à des contraintes mécaniques résultant notamment des différences entre les coefficients de dilatation de ces matériaux ; ce problème s'aggrave lorsque les dimensions du dispositif s'accroissent : aux contraintes d'origine thermique qui peuvent augmenter en raison d'asymétries d'exposition à des sources de chaleur peuvent s'ajouter des contraintes d'origine mécanique dues aux vibrations auxquelles un panneau de grandes dimensions est naturellement exposé et à l'interaction avec la structure de fixation et de maintien du panneau.

La nécessité d'un tel scellement rigoureusement étanche et les problèmes qu'il pose sont explicitement mentionnés et justifiés, et ceci avec les matériaux électrochromes, les électrolytes et les structures les plus divers, dans de nombreux brevets et articles scientifiques relatifs aux dispositifs électrochromiques : US-A-4127853 ; FR-A-2524678 (cellule contenant un oxyde métallique comme matériau électrochrome et un électrolyte organique liquide d'où l'oxygène moléculaire doit être chassé) ; FR-A-2260167 (pour plusieurs classes d'électrolytes solides, maintien nécessaire à l'aide d'un boîtier étanche de conditions d'humidité, de pression, de vide ou d'atmosphère gazeuse particulières indispensables au bon fonctionnement du dispositif) ; US-A-4128315 (scellement nécessaire pour éviter une perte d'humidité) ; US-A-4116546 (utilisation d'un électrolyte solide en vue notamment d'éviter la dégradation rapide du scellement observée avec des électrolytes liquides ou semi-solides acides) ; US-A-4167309 (protection contre l'oxygène atmosphérique de

matériaux électrochromes radicalaires) ; US-A-3704057 (joint d'étanchéité pour sceller une cellule comprenant du trioxyde de tungstène comme matériau électrochrome et un électrolyte gélifié semi-solide) ; US-A-3708220 (cellule évitant toute fuite par auto-scellement de l'orifice d'entrée de l'électrolyte) ; J. Duchene et alias, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol RD-26, N° 8, Août 1986, p.1263 (cellule à électrodéposition avec électrolyte organique liquide étanchéifiée par un verre de scellement), etc.

Dans les procédés et dispositifs électrochromiques de l'art antérieur, il existe plusieurs types de matériaux électrochromes et de mécanismes de production et d'effacement de la densité optique et/ou de la coloration chacun présentant des problèmes propres qui s'ajoutent aux problèmes communs décrits précédemment.

1) Oxydo-réduction de solides électrochromes non-stoechiométriques :

Un nombre considérable de solides dits électrochromes ont été utilisés : ce sont généralement des solides insolubles dans les deux états d'oxydation entre lesquels ils changent de couleur ; ces solides sont électriquement isolants ou faiblement conducteurs. On peut citer, entre autres parmi les matériaux inorganiques : WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , IrO_x , etc. (une liste extensive en est donnée par exemple dans US-A-3704057) et, parmi les matériaux organiques : diphtalocyanine de Lu, de Yb, etc.

Ces solides électrochromes doivent généralement être mis en oeuvre par dépôt en couche mince sur l'électrode transparente à l'aide des techniques coûteuses

de dépôt sous vide (évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, etc.). Leur changement de couleur est généralement de l'incolore ou d'une couleur à une autre couleur : incolore à bleu pour WO_3 et MoO_3 , jaune à vert pour V_2O_5 , incolore à bleu ou bleu-noir pour IrO_x , vert à rouge pour la diphtalocyanine de lutécium, etc.

Le plus utilisé de ces solides électrochromes, le trioxyde de tungstène WO_3 , présente, en plus de ceux déjà mentionnés, d'autres problèmes représentatifs de ceux de cette classe de matériaux électrochromes : très haute sensibilité aux contaminants, notamment atmosphériques (FR-A-2524678), dégradation par corrosion avec dissolution dans les électrolytes aqueux et polymères (US-A-4215917, US-A-3970365), réduite mais non supprimée dans les électrolytes organiques (Kodintsev et alia, *Elektrokhimiya* 1983, Vol. 19, N° 8, 1137). Des techniques complexes, par exemple l'évaporation oblique (US-A-4390246), sont requises pour améliorer les caractéristiques de coloration et d'effacement qui sont très sensibles à de légères modifications de préparation et de composition. Dans la plupart des dispositifs d'affichage (par exemple US-A-4128315), le film de trioxyde de tungstène doit être déposé avec délimitation selon la forme et les dimensions du point ou segment d'image. Enfin, les cellules ne possèdent ni le seuil de tension ni la mémoire en circuit couplé sur d'autres cellules qui seraient nécessaires au fonctionnement matriciel multiplexé (Yoshiro Mori, *J.E.E.*, Août 1985, p. 53).

30

2) Oxydo-réduction de composés radicalaires :

Le plus représentatif et le plus étudié des matériaux de cette classe est l'heptyl-viologène. Celui-ci,

dissous dans l'électrolyte où il est incolore, se dépose par réduction en un film coloré en bleu ou rouge sur l'électrode transparente et se redissout par oxydation (US-A-4116535). Mais il est connu que le dépôt recristallise progressivement sous une forme qui ne peut être redissoute, ce qui limite sévèrement le nombre de cycles accessibles et la durée de vie, ou, alternativement, que l'électrode se passive, réduisant notablement la vitesse de la réaction d'écriture qu'il faut alors catalyser, par exemple à l'aide d'ions métalliques déposables (EP-A-0083668). Enfin, les cellules ne présentent pas de seuil ni de mémoire en circuit couplé d'autres cellules.

3) Electrodéposition de métaux :

L'électrodéposition réversible de métaux à partir d'une solution électrolytique a fait l'objet de divers travaux, notamment avec des électrolytes organiques liquides en raison des problèmes de corrosion et des réactions parasites nocives à la stabilité et à la durée de vie rencontrés avec les électrolytes aqueux. Par exemple, Y. Duchene et al. (article cité) décrivent une cellule d'affichage utilisant comme électrolyte du méthanol ou de l'acétonitrile contenant de l'iodure d'argent et de l'iodure de sodium. Les ions argent se réduisent en un film d'argent présentant un contraste élevé. Toutefois, la densité optique dépend, pour une même charge électrique, de la densité de courant utilisée, et des hétérogénéités apparaissent sur le film déposé après un certain nombre de cycles dépôt-redissolution. La cellule ne possède pas de seuil de tension d'écriture et ne se prête donc pas à l'écriture matricielle multiplexée. La zone de l'électrode transparente correspondant à l'affichage doit être délimitée à l'intérieur de la cellule à l'aide d'une couche

isolante gravée selon le dessin de la zone en question. Enfin, l'utilisation d'une technologie de verre de scellement est indiquée comme l'une des conditions de la fiabilité, confirmant l'importance du scellement rigoureusement étanche.

Une cellule voisine décrite par I. Camlibel et al. (Appl. Phys. Letters, 33,9, Nov. 78, p. 793) contient de l'iodure d'argent et de l'iodure de potassium dans du diméthylsulfoxyde et produit un dépôt doré spéculaire ou rouge vif selon les conditions.

4) Polymères redox.

Des travaux récents portent sur des polymères tels que la polyaniline, le polyacétylène, le polypyrrole, le polythiophène, etc. qui, en couche mince sur une électrode transparente, peuvent changer de couleur (par exemple du rouge au bleu pour le polythiophène) selon leur état d'oxydation. Ces matériaux, généralement assez instables, ou facilement altérables, présentent une faible durée de vie et ne permettent d'atteindre qu'un très petit nombre de cycles.

On a vu que la plupart des cellules électrochromiques de l'art antérieur ne présentent pas de seuil de tension défini, c'est-à-dire une tension en-dessous de laquelle un point-image ne s'écrit pas. En outre, si la plupart de ces cellules offrent une mémoire en circuit ouvert, c'est-à-dire une persistance de l'état écrit quand la source de tension d'écriture est déconnectée, cette mémoire se décharge partiellement si on connecte une cellule écrite à une cellule effacée, de sorte que la première s'efface partiellement tandis que la seconde

s'écrit partiellement et la densité optique des deux tend à s'uniformiser. L'absence d'un seuil défini d'écriture et/ou d'une mémoire persistante en circuit couplé sur une autre cellule effacée interdisent l'écriture matricielle d'un
5 réseau de points-image placés aux intersections de deux réseaux orthogonaux de conducteurs parallèles entre eux : on constate, et l'analyse confirme, que les points-image non sélectionnés s'écrivent partiellement tandis que les points-image sélectionnés s'effacent partiellement ; la
10 densité optique des points-image sélectionnés et celle des points-image non sélectionnés se rapprochent, dégradant et même supprimant tout contraste.

On a vu que dans l'art antérieur, il est
15 exceptionnel d'obtenir un noir véritable dans l'état écrit (et pas toujours courant d'obtenir un aspect véritablement blanc ou transparent incolore dans l'état effacé). Généralement on obtient des couleurs telles que le bleu, le bleu-noir, le pourpre, etc. En dehors de la préférence
20 esthétique pour une couleur ou pour le noir, la production d'une couleur particulière interdit l'affichage multicouleurs par trichromie (sauf s'il devenait possible de générer les trois couleurs fondamentales). En revanche, la production d'un noir véritable dans l'état écrit et d'un
25 blanc véritable (ou d'un aspect transparent incolore en transmission) dans l'état effacé permet l'affichage multicolore par synthèse additive en associant des points-image à des écrans colorés bleus, verts et rouges selon une distribution répétitive.

30

De nombreux dispositifs électrochromiques de l'art antérieur utilisent un électrolyte liquide, (par exemple un électrolyte aqueux tel qu'une solution aqueuse d'acide sulfurique (FR-A-2323202), ou un électrolyte organique tel

qu'une solution de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène (Yoshiro Mori, art. cité). Cet électrolyte, qui ne peut généralement pas être commun à plusieurs cellules pour des raisons électriques, exige un confinement individuel dans chaque cellule qui doit être suffisamment rigide pour comprendre un compartiment électrolytique indéformable. En plus des problèmes posés par le remplissage et le scellement individuels de chaque cellule, la structure particulièrement complexe à laquelle on arrive, outre son coût, ne permet pas d'envisager un dispositif d'affichage à haute résolution, tel que par exemple un écran d'ordinateur : s'il paraît possible de réduire la taille du point-image aux valeurs nécessaires, de l'ordre de quelques centaines de microns, l'encombrement de la cellule et notamment l'existence nécessaire de parois latérales ne permet pas d'envisager de réduire l'intervalle entre points-image adjacents à une valeur qui devrait être de l'ordre de quelques dizaines de microns au plus.

En vue de réduire la complexité de la cellule d'affichage entraînée par les problèmes de confinement d'un électrolyte liquide, on a utilisé des électrolytes liquides gélifiés semi-solides (US-A-3708220 : acide sulfurique gélifié), des polymères avec fonctions acides (US-A-4116545), des membranes échangeuses d'ions (US-A-4128315), etc. La structure des cellules est effectivement simplifiée et dans certains cas bénéficie au surplus de propriétés de collant de contact qui simplifient la construction et de propriétés viscoélastiques qui améliorent les contacts. Mais tous ces électrolytes, utilisés en association avec une couche de solide électrochrome déposée sur l'électrode transparente, contiennent d'une manière ou d'une autre une certaine quantité d'eau (de constitution, d'hydratation, d'imprégnation, etc.) et les cellules présentent à des

degrés divers les problèmes de corrosion mentionnés plus haut, ainsi que la nécessité d'un scellement rigoureusement étanche.

5 Toujours en vue d'éviter d'utiliser un électrolyte
liquide libre, on a utilisé des solides inorganiques
présentant une conductivité ionique, tels que par exemple
l'alumine bêta (M. Green et al., Solid State Ionics 3/4,
1981, p. 141-147, North-Holland), ou encore des polymères à
10 conduction ioniques, tel que par exemple des solutions
solides de perchlorate de lithium dans du polyoxyde
d'éthylène. (FR-A-2542322). Cependant il est bien connu que
de tels électrolytes solides ne présentent aux températures
ambiantes ou ordinaires qu'une conductivité ionique
15 généralement très faible, pénalisant considérablement la
vitesse de l'écriture et de l'effacement qui peuvent
nécessiter plusieurs secondes ou même bien davantage. En
outre, on observe souvent une dégradation progressive du
contact électrique entre les électrolytes solides
20 inorganiques et les électrodes, pénalisant la durée de vie.

Dans les dispositifs électrochromiques de l'art
antérieur, la contre-électrode est souvent de structure et
de fabrication complexes et coûteuses, en raison des
25 fonctions qu'elle peut avoir à assurer simultanément :
fonction redox auxiliaire, maintien d'un potentiel
d'électrode constant et même déterminé, capacité de charge
élevée, réversibilité, etc., tout en étant capable d'un
nombre de cycles élevé sans dégradation. Par exemple, il a
30 été réalisé une contre-électrode comportant une deuxième
couche d'un solide électrochrome modifié de façon à
présenter une faible électrochromicité et déposé sur une
électrode transparente (US-A-4278329). Une autre contre-
électrode est une feuille d'un papier formé à l'aide de

fibres acryliques, d'un liant et de poudre de carbone, auquel se trouve également incorporé un solide électrochrome (US-A-4088395). Une autre contre-électrode dont le potentiel d'électrode est ajustable comprend de la
5 poudre de carbone, un liant et des mélanges des dépolarisants $W_{18}O_{49}$ et V_6O_{13} dans des proportions ajustables.

La structure d'un écran d'affichage
10 électrochromique de l'art antérieur et sa fabrication sont généralement complexes et coûteuses, spécialement quand la taille du panneau s'accroît. Au-delà d'une certaine taille, les problèmes techniques et les coûts de fabrication deviennent tels que de grands panneaux d'affichage peuvent
15 être réalisés seulement sous forme d'une mosaïque de petits panneaux indépendants.

La présente invention consiste en perfectionnements aux inventions décrites dans le brevet français FR-A-
20 2618571 et dans la demande de brevet français FR-A-2618566.

Dans le brevet FR-A-2618571, on a décrit un matériau, dit matériau électrolytique, de consistance solide et de texture continue, se prêtant à la formation de
25 couches continues de faible épaisseur, transparent, susceptible d'être opacifié par exemple à l'aide d'un pigment contrastant, possédant à la fois des propriétés d'électrochromisme, de conduction ionique, de comportement redox auxiliaire et de déformabilité plastique ou
30 viscoélastique et pouvant posséder en outre des propriétés d'adhésion par contact, susceptible d'être mis en oeuvre directement ou par l'intermédiaire d'une composition formatrice fluide.

Plus précisément, le susdit matériau est un matériau continu c'est-à-dire non granulaire, transparent, contrastable et opacifiable dans sa masse, de consistance solide, possédant une déformabilité plastique ou viscoélastique, susceptible de surcroît de posséder une conductivité permanente même s'il est exposé à l'atmosphère, et encore de présenter un collant de contact, lequel matériau, conformé en couche ou pellicule mince, préférentiellement de quelques microns à quelques dizaines de microns d'épaisseur, et placé au contact d'une première électrode ou électrode de travail, transparente, par une face et d'une seconde électrode ou contre-électrode par la face opposée, constitue et comprend à la fois le matériau électrochrome, l'électrolyte et un couple rédox auxiliaire de la cellule d'affichage ainsi constituée. En tant que matériau électrochrome, il est susceptible de subir au contact de l'électrode transparente un changement réversible de degré d'oxydation accompagné d'un changement réversible de coloration et/ou de densité optique : par réduction cathodique, il se forme à l'interface un métal ou alliage métallique apparaissant comme une coloration ou noircissement et/ou une opacification et constituant un point-image ou segment d'image présentant un ensemble remarquable de caractéristiques ; par oxydation anodique, le métal ou alliage se redissout en ions métalliques, reconstituant l'aspect initial du milieu. En tant qu'électrolyte, il possède une conductivité ionique élevée due à sa nature de solution aqueuse très concentrée, conductivité qu'il conserve en permanence dans un mode préféré de réalisation. En tant que couple rédox auxiliaire, il permet que s'effectue réversiblement à la contre-électrode une réaction électrochimique conjuguée de celle qui se produit au même moment à l'électrode de travail.

Le susdit matériau est destiné à être mis en oeuvre dans un procédé de modulation de la lumière par réflexion et/ou par transmission, en particulier un procédé et des dispositifs d'affichage, permettant réversiblement et répétitivement, à l'aide d'une tension de l'ordre du volt appliquée entre deux électrodes dont l'une au moins est transparente (et la seconde également en cas de fonctionnement en transmission) et dans l'intervalle desquelles se trouve placé le susdit matériau, d'augmenter uniformément par passage du courant dans un sens la densité optique dans la zone d'aire commune aux deux électrodes et au matériau selon une échelle continue de gris jusqu'à un noir d'encre d'imprimerie ou jusqu'à l'opacité, puis de réduire ou effacer la densité optique précédemment créée, procédé présentant d'autres caractéristiques remarquables utilisables isolément ou en combinaison : existence d'un seuil de tension d'écriture, persistance (mémoire) de la densité optique créée, contraste élevé y compris en vision latérale, résolution élevée, etc.

Le susdit matériau est conjointement destiné à un dispositif de modulation de la lumière électrochromique de faible épaisseur pouvant fonctionner par réflexion et/ou par transmission, en particulier un dispositif d'affichage, qui ne comporte que des matériaux solides, ne nécessite pas d'espaceur spécifique pour maintenir un écartement convenable entre électrode de travail et contre-électrode de chaque cellule élémentaire, ni d'intervalle précis entre électrode de travail et contre-électrode ni structure de maintien bien qu'assurant un contact continu approprié entre le matériau et chaque électrode, ni de scellement rigoureusement étanche, et qui se prête en particulier à des constructions de très grande surface.

Dans le brevet français FR-A-2618571, le matériau décrit, destiné plus spécialement, à un procédé, respectivement à une cellule, électrochromique de modulation de la lumière, par réflexion ou transmission, est caractérisé en ce que, en combinaison, il est constitué au moins par un mélange homogène, de consistance solide, d'au moins :

10 a) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe ;

15 b) au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ; et

c) de l'eau ;

20 Le matériau possédant une électroconductivité ionique, et en outre comprenant un couple redox auxiliaire réversible et ayant ses constituants et compositions pris dans le groupe permettant d'obtenir une déformabilité plastique ou viscoélastique.

25

Le matériau étant capable, réversiblement

30 a) de développer par réduction cathodique d'au moins un ion métallique électrodéposable présent dans le matériau un dépôt de métal ou d'alliage métallique ;

b) de dissoudre par oxydation anodique le dépôt de métal ou d'alliage métallique et de réincorporer dans leur

état originel l'ion ou les ions métalliques produits par cette oxydation ;

5 c) de développer par oxydation anodique la forme oxydée du couple redox auxiliaire ;

d) de développer par réduction cathodique la forme réduite du couple redox auxiliaire ;

10 et pouvant comprendre en outre, de manière non limitative :

15 a) des cations métalliques non électro-déposables en solution aqueuse,

b) un ou plusieurs pigments contrastants et/ou masquants sous forme particulière dispersée,

20 c) un ou plusieurs agents colorants,

d) un ou plusieurs couples redox additionnels,

e) un ou plusieurs acides,

25 f) un ou plusieurs agents de réticulation,

g) un ou plusieurs agents complexants,

30 h) tous additifs dissous ou dispersés susceptibles d'améliorer les propriétés et l'utilisation du matériau,

i) des agents de formation et/ou d'application en couche ou pellicule du matériau.

Selon la demande de brevet français FR-A-2618566, il est proposé également une cellule pour la modulation de la lumière mettant en oeuvre un tel matériau. Une telle cellule comporte au moins, en combinaison :

5

1°) une première électrode (électrode de travail), transparente et électroniquement conductrice ;

2°) une seconde électrode (contre-électrode), écartée transversalement de l'électrode de travail et électroniquement conductrice ;

10

3°) au moins une couche (ou portion de couche) dudit matériau interposée entre les deux électrodes et en contact avec elles dans la région d'un point-image ou d'un segment d'image ;

15

4°) des zones d'amenée du courant électrique sur l'électrode de travail et sur la contre-électrode, aptes notamment à permettre d'une part d'appliquer à l'électrode de travail une tension électrique négative par rapport à celle de la contre-électrode et, d'autre part, de faire passer entre les électrodes un courant dont le sens est opposé à celui du courant électrique résultant de l'application de la tension précédente,

20
25

cette cellule permettant l'écriture d'au moins un point-image ou segment d'image, le maintien dans l'état écrit d'un tel point-image ou segment d'image, réversiblement, l'effacement d'un tel point-image ou segment d'image, et le maintien dans l'état effacé de ce point-image ou segment d'image, l'écriture d'un point-image ou segment d'image étant défini comme l'accroissement de densité optique dans la région de l'interface entre

30

l'électrode de travail et la couche ou portion de couche de
matériau et l'effacement d'un point-image ou segment
d'image étant défini comme la diminution ou la disparition
de l'accroissement de densité optique obtenu lors de
5 l'écriture.

La présente invention concerne des
perfectionnements au susdit matériau pour la modulation de
la lumière et, par voie de conséquence, à la cellule qui le
10 comporte.

Un premier objet des présents perfectionnements est
un matériau amélioré susceptible de permettre le
fonctionnement des dispositifs de modulation de la lumière
15 qui l'utilisent dans un plus grand domaine de températures
ambiantes, un domaine notamment étendu vers les basses et
très basses températures, ainsi que dans un plus grand
domaine d'humidités relatives atmosphériques, un domaine
notamment étendu vers les très faibles humidités
20 atmosphériques.

Un second objet des présents perfectionnements est
un matériau amélioré conférant aux cellules et dispositifs
de modulation de la lumière qui l'utilisent un plus grand
25 éventail de caractéristiques, notamment des
caractéristiques électro-optiques et de durée de vie
améliorées et/ou nouvelles.

Un autre objet des présents perfectionnements est
30 une composition particulière de matériau amélioré
conférant, aux cellules et dispositifs de modulation de la
lumière qui l'utilisent, notamment une tonalité plus
profonde du noir généré et un contraste résultant accru, un
rendement optique, c'est-à-dire le rapport de la densité

optique à la charge électrique génératrice, augmenté en réflexion et en transmission, des vitesses élevées d'écriture et d'effacement, une réversibilité améliorée entraînant une extension de la durée de vie en cyclage, un
5 seuil net de tension d'écriture facilitant l'adressabilité matricielle.

Un autre objet des présents perfectionnements est une composition particulière de matériau amélioré
10 permettant d'obtenir réversiblement une coloration du point-image ou segment d'image présentant par réflexion un aspect brillant à spéculaire.

Un autre objet des présents perfectionnements est
15 un matériau amélioré présentant une consistance solide et une déformabilité plastique ou viscoélastique.

Un autre objet des présents perfectionnements est un matériau amélioré présentant une consistance pâteuse ou
20 fluide permettant son utilisation dans des dispositifs où cette consistance est nécessaire ou souhaitable pour sa mise en oeuvre.

Un autre objet des présents perfectionnements est
25 une cellule améliorée pour la modulation de la lumière incorporant le matériau amélioré.

Un autre objet des présents perfectionnements est d'atteindre les effets, avantages, résultats, performances,
30 possibilités qui précèdent de manière combinée, sans perdre le bénéfice des acquis souhaités obtenus avec le matériau tel qu'il est défini dans le brevet français FR-A-2618571 et avec la cellule telle qu'elle est définie dans la demande de brevet français FR-A-2618566.

Ces buts sont atteints par un matériau amélioré conforme à l'invention, destiné plus spécialement à des procédés, cellules et dispositifs, électrochromiques de modulation de la lumière, par réflexion ou transmission, constitué au moins par un mélange homogène, d'au moins ;

a) un sel ou un mélange de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe ;

b) un sel ou un mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable à partir d'une solution aqueuse ;

c) au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ; et

d) de l'eau ;

ledit matériau possédant une électroconductivité ionique, et en outre comprenant un couple redox auxiliaire réversible ;

ledit matériau étant capable, réversiblement

a) de développer par réduction cathodique d'au moins un ion métallique électrodéposable présent dans le matériau, un dépôt de métal ou d'alliage métallique ;

b) de dissoudre par oxydation anodique le dépôt de métal ou d'alliage métallique et de réincorporer dans leur

état originel l'ion ou les ions métalliques produits par cette oxydation ;

5 c) de développer par oxydation anodique la forme oxydée du couple redox auxiliaire ;

d) de développer par réduction cathodique la forme réduite du couple redox auxiliaire ;

10 caractérisé en ce que les proportions des sels sont sélectionnés pour que la proportion pondérale du sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable soit au moins égale à celle du sel ou
15 mélange de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe; et le mélange de sels est hydrosoluble.

Ils sont atteints également par une cellule
20 améliorée conforme à l'invention qui comporte en moins, en combinaison :

25 1°) une première électrode (électrode de travail), transparente et électroniquement conductrice ;

2°) une seconde électrode (contre-électrode), écartée transversalement de l'électrode de travail et électroniquement conductrice ;

30 3°) au moins une couche (ou portion de couche) dudit matériau amélioré interposée entre les deux électrodes et en contact avec elles dans la région d'un point-image ou d'un segment d'image ;

4°) des zones d'amenée du courant électrique sur l'électrode de travail et sur la contre-électrode, aptes notamment à permettre d'une part d'appliquer à l'électrode de travail une tension électrique négative par rapport à celle de la contre-électrode et, d'autre part, de faire passer entre les électrodes un courant dont le sens est opposé à celui du courant électrique résultant de l'application de la tension précédente,

cette cellule permettant l'écriture d'au moins un point-image ou segment d'image, le maintien dans l'état écrit d'un tel point-image ou segment d'image, réversiblement, l'effacement d'un tel point-image ou segment d'image, et le maintien dans l'état effacé de ce point-image ou segment d'image, l'écriture d'un point-image ou segment d'image étant défini comme l'accroissement de coloration ou de densité optique dans la région de l'interface entre l'électrode de travail et la couche ou portion de couche de matériau amélioré et l'effacement d'un point-image ou segment d'image étant défini comme la diminution ou la disparition de l'accroissement de coloration ou de densité optique obtenu lors de l'écriture.

Selon d'autres caractéristiques qui résultent de ce qui suit, ce matériau amélioré présente, également, les caractéristiques suivantes, optionnellement, seules ou en combinaison : les constituants et les compositions sont choisis dans le groupe permettant d'obtenir une consistance solide et une déformabilité plastique ou viscoélastique. Les constituants et les compositions permettent d'obtenir une consistance fluide. La résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble est choisie préférentiellement dans la proportion d'une partie en poids pour 0,05 à 150 parties de sels anhydres. Le sel ou mélange de sels d'au

moins un métal ou cation non électrodéposable est choisi préférentiellement dans la proportion pondérale d'au moins 3 parties pour une partie de sel ou mélange de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe. Les ions de métal ou cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse sont choisis dans une proportion substantiellement exclusive, dans le groupe comprenant les alcalins, les alcalino-terreux, l'aluminium, le béryllium, les terres rares non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse, les cations non réductibles en un métal notamment l'ion ammonium, les ions ammonium quaternaire. Les anions conjugués des cations présents sont dans une proportion substantiellement exclusive, des anions halogénure. Le sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable à partir d'une solution aqueuse est dans une proportion substantielle un halogénure alcalin ou un mélange d'halogénures alcalins, préférentiellement un halogénure ou mélange d'halogénures de lithium. Il comporte les ions d'un métal seul ou de plusieurs métaux cathodiquement déposables ou cathodiquement déposables avec d'autres ou à plusieurs à partir d'une solution aqueuse. Un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions est choisi dans le groupe comprenant le zinc, le cadmium, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer, le cobalt, 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, le molybdène. Le cuivre, sélectionné parmi les métaux, est associé à au moins un autre métal. Il comprend un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse sous forme de complexe

halogènure. Il comprend un terme d'un couple redox
auxiliaire sous forme de complexe halogènure. Le mélange
hydrosoluble de sels est hygroscopique et,
préférentiellement, déliquescent en présence d'humidité
5 atmosphérique. Le rapport des sels hydrosolubles (anhydres)
à l'eau est préférentiellement supérieur à 0,5 et plus
préférentiellement supérieur à 1. Une résine polymère
filmogène primitivement hydrosoluble est choisie dans le
groupe comprenant le polyoxyéthylène, la
10 polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les éthers
cellulosiques tels que, par exemple,
l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose,
l'alginate de sodium, la gélatine, la gomme arabique, le
polyacrylamide, la gomme adragante, le guaranate, le
15 polyéthylène glycol, l'amidon et ses dérivés, les polymères
à groupements fonctionnels basiques notamment ammonium
quaternaires notamment les polyvinylpyridines, la
polyvinylamine, les polymères à groupements fonctionnels
acides notamment carboxyliques notamment la
20 carboxyméthylcellulose de sodium, les acides polyacrylique
et polyacrylique et leurs dérivés, notamment sulfoniques
notamment l'acide polystyrène sulfonique et polyéthylène
sulfonique et leurs dérivés, notamment.

25 Ces objets et d'autres seront mieux compris par la
description détaillée de l'invention.

Selon le brevet français FR-A-2618571, on avait
trouvé que le matériau pouvait, sans inconvénient pour
30 l'obtention de la coloration ou de l'opacification du
point-image ou segment d'image avec les propriétés exposées
ainsi que sans inconvénient pour son effacement, contenir
en plus des sels de métaux cathodiquement électrodéposables
à partir d'une solution aqueuse une proportion notable de

sels de cations non électrodéposables, procurant une plus grande souplesse pour la formulation de matériaux.

Les cations non électrodéposables à partir d'une
5 solution aqueuse y étaient considérés et utilisés comme des
cations utiles mais d'importance secondaire dans la mesure
où ils ne contribuent pas directement, comme les cations
électrodéposables, à la formation du dépôt de métal ou
d'alliage. En outre, comme l'indique en particulier le
10 détail de composition des exemples de réalisation cités,
ces cations y sont minoritaires en concentration par
rapport aux espèces électrodéposables : dans les exemples
de composition 1, 2, 3.1.1 et 4 qui comportent de tels sels
de cations non électrodéposables, ceux-ci sont par rapport
15 aux sels de cations électrodéposables dans les proportions
respectives en poids de 0,26 , 0,29 , 0,5 et 0,26.

Selon un premier perfectionnement au brevet FR-A-
2618571, on a d'abord trouvé qu'on pouvait sans
20 inconvenient augmenter la concentration des cations non
électrodéposables par rapport à celle des espèces
métalliques électrodéposables jusqu'à inverser les
concentrations pondérales relatives de leurs sels, c'est-à-
dire donner aux sels de cations non électrodéposables un
25 poids dans le matériau amélioré supérieur à celui des sels
de cations électrodéposables, et étendre cette inversion
jusqu'à rendre l'ensemble des seconds très minoritaires par
rapport aux premiers.

30 Cette inversion du rapport des concentrations des
sels de cations non électrodéposables et des sels de métaux
électrodéposables en faveur des premiers ne s'imposait pas
d'évidence à l'homme de métier puisque selon les

enseignements du document précité, elle devrait affecter la coloration ou l'opacification du point-image.

En effet, la structure cristalline et l'état
5 hautement divisé du dépôt métallique obtenu par réduction
cathodique sont probablement à l'origine des qualités
optiques observées (noir, densité optique, uniformité,
précision de contour, échelle de gris, absence de diffusion
périphérique ou de dilution du point-image, etc.).
10 L'hypothèse formulée dans le document cité pour expliquer
cette morphologie est une électrocristallisation
multidendritique le long des chaînes moléculaires de la
résine polymère. On pouvait penser que la présence ou
l'interférence d'une concentration majoritaire de cations
15 non électrodéposables devait au moins être susceptible de
gêner ce mode de croissance. Par ailleurs, selon le brevet
français FR-A-2504290, des quantités même minimales de cation
non électrodéposables ont un effet inhibiteur sur la
formation de la marque noire.

20

Selon la présente invention, on a d'abord trouvé
que l'inversion des concentrations relatives, en poids par
unité de poids ou de volume, des sels de métaux
électrodéposables ou des sels de métaux ou cations non
25 électrodéposables, de sorte que ces derniers soient en
concentration supérieure et même très supérieure aux
premiers dans le matériau amélioré, non seulement n'avait
pas d'effets nuisibles sur la formation du dépôt métallique
et sur ses qualités optiques, mais encore accroissait
30 considérablement de façon surprenante les possibilités du
matériau. On a en effet trouvé qu'on pouvait ainsi formuler
des matériaux améliorés ajoutant aux caractéristiques
remarquables déjà obtenues antérieurement des
caractéristiques électro-optiques, de fonctionnement et de

durée de vie améliorées ou nouvelles. Ces caractéristiques améliorées ou nouvelles résultent directement ou indirectement des propriétés des solutions aqueuses des sels maintenant majoritaires.

5

On a ainsi trouvé que cette inversion des concentrations permettait la formulation de matériaux améliorés susceptibles d'étendre considérablement le champ d'application des cellules et dispositifs de modulation de la lumière utilisant ces matériaux et d'améliorer leurs caractéristiques ou de leur en procurer de nouvelles, notamment : 1) accroître vers les basses températures et humidités relatives la plage d'utilisation de ces matériaux améliorés et par conséquent la plage de fonctionnement des cellules et dispositifs qui les emploient, 2) améliorer les propriétés électro-optiques et augmenter la capacité de les ajuster à des applications particulières, 3) augmenter la durée de vie.

20

On a trouvé que ce potentiel d'amélioration et d'adaptation était particulièrement élevé lorsque le rapport de la concentration (pondérale) de l'ensemble des sels de cations non électrodéposables à la concentration totale de l'ensemble des sels de métaux électrodéposables était élevé, préférentiellement supérieur à 1 et plus préférentiellement encore supérieur à 3.

25

On a trouvé que ce potentiel était tout particulièrement élevé lorsque le rapport du poids de l'ensemble des sels hydrosolubles à celui de l'eau contenue dans le matériau amélioré était élevé, préférentiellement supérieur à 0,5 et plus préférentiellement encore supérieur à 1.

30

Le choix approprié d'un sel ou d'un mélange de sels de cations non électrodéposables en concentration majoritaire permet de mettre en oeuvre et de maximiser, s'il existe, l'effet complexant de l'anion conjugué vis-à-vis d'un ou plusieurs des ions de métal électrodéposable et vis-à-vis du couple redox auxiliaire, avec les effets suivants, isolés ou en combinaison :

1) formation d'ions complexes et modification résultante possible des potentiels d'oxydo-réduction, de la cinétique des réactions électrochimiques, et de certaines caractéristiques physiques comme la couleur, l'aspect du dépôt métallique, c'est-à-dire l'aspect et les propriétés optiques du point-image ;

2) incorporation dans le matériau en les solubilisant d'espèces et de degrés d'oxydation insolubles ou peu solubles, notamment d'espèces cationiques précipitables avec certains des anions présents ;

3) stabilisation en solution d'espèces instables en solution, par exemple des espèces hydrolysables, des espèces précipitant sous forme de sels basiques en solution concentrée ;

Ces effets complexants sont en général d'autant plus élevés que la concentration de l'anion est plus élevée en valeur absolue dans la solution et en valeur relative par rapport aux cations complexables.

On a ensuite trouvé, dans les compositions de matériau amélioré où les concentrations des sels de métaux électrodéposables et de métaux ou cations non électrodéposables sont inversées en faveur de ces derniers,

une sous-catégorie de compositions ayant des propriétés tout à fait remarquables et inattendues : celles où le sel ou le mélange de sels de cations non électrodéposables sont des halogénures, notamment des halogénures de métaux
5 alcalins, alcalino-terreux, de l'aluminium, du béryllium, des terres rares non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse, des cations non réductibles en un métal notamment l'ion ammonium, les ions ammonium quaternaire, les anions conjugués de l'ensemble des cations présents
10 dans le matériau amélioré étant, dans une proportion substantiellement exclusive, des anions halogénure.

On entend par "substantiellement exclusive", le fait que le corps, constituant, composant, espèce, ion,
15 considéré se trouve, non pas seul (présence exclusive) mais presque seul. Le concept "exclusif" ainsi que "substantiellement exclusif" s'entend par rapport aux autres corps, constituants, composants, espèces, ions homologues considérés alors. Des cas typiques où la
20 présence en concentration est "substantiellement exclusive" sont ceux où la proportion est de l'ordre de 90 % voire moins jusqu'à, par exemple, 50 % de l'ensemble des corps, constituants, composants, espèces, ions homologues.

25 Selon la présente invention, on a trouvé qu'on obtenait des propriétés étendues ou nouvelles en utilisant exclusivement ou substantiellement exclusivement des anions halogénure dans la composition d'un matériau amélioré où le rapport de la concentration (pondérale) de l'ensemble des
30 sels de cations non électrodéposables à la concentration totale de l'ensemble des sels de métaux électrodéposables était élevé, préférentiellement supérieur à 1 et plus préférentiellement encore supérieur à 3, et où le rapport du poids de l'ensemble des sels hydrosolubles à celui de

l'eau contenue dans le matériau amélioré était élevé, préférentiellement supérieur à 0,5 et plus préférentiellement encore supérieur à 1.

5 On a trouvé ainsi qu'on accroissait dans des proportions surprenantes le champ des propriétés étendues ou nouvelles précédentes par l'utilisation en proportion substantiellement exclusive, d'anions halogène dans la composition du matériau amélioré mettant en oeuvre des
10 cations non électrodéposables majoritaires.

 On a trouvé qu'on maximisait ce champ lorsque le sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable à partir d'une solution aqueuse est dans
15 une proportion substantiellement exclusive un halogène alcalin ou un mélange d'halogène alcalins, préférentiellement un halogène ou mélange d'halogènes de lithium.

20 Selon la présente invention, on a trouvé qu'on obtenait des propriétés nouvelles avec un matériau amélioré contenant des anions halogène en y dissolvant sous la forme d'un complexe halogène, en tant que principale espèce métallique électrodéposable, un ion métallique pris
25 dans la catégorie des ions métalliques insolubles, très peu solubles et/ou instables sous forme d'halogènes simples. On a ainsi des possibilités additionnelles ou nouvelles de formulation du matériau amélioré avec lesquelles on a
30 trouvé qu'on pouvait améliorer ou étendre les caractéristiques électro-optiques des dispositifs de modulation de la lumière.

 On a en outre trouvé selon la présente invention qu'on pouvait étendre la consistance du matériau d'une

consistance solide à une consistance pâteuse facilement déformable et à une consistance liquide sans perdre ses caractéristiques et particularités électro-optiques avantageuses. Une telle extension de la consistance permet
5 d'étendre l'emploi du matériau amélioré à des dispositifs de modulation de la lumière où sa mise en oeuvre le nécessite.

Avec cette catégorie de matériaux améliorés à
10 concentrations inversés, le choix approprié du sel ou du mélange de sels de cations non électrodéposables permet d'étendre le domaine des températures et celui des humidités relatives d'équilibre dans lesquels des dispositifs utilisant le matériau pouvaient fonctionner. En
15 effet, on trouve que ce domaine est proche de celui des solutions aqueuses du sel majoritaire, et d'autant plus que le rapport entre celui-ci et les sels minoritaires est plus grand ; l'emploi d'un sel majoritaire à basse température de cristallisation permet donc en général de corriger la
20 température limite de cristallisation du sel de métal électrodéposable si celle-ci était trop élevée. En outre, on trouve parmi les sels de cations non électrodéposables de plus grandes possibilités qu'avec les sels de métaux cathodiquement déposables en ce qui concerne la
25 déliquescence et le recul de la cristallisation vers de très basses températures et humidités relatives. En solution aqueuse, la température de cristallisation la plus basse est par exemple de - 74,8 °C pour le chlorure de lithium, de - 72 °C pour le bromure de lithium, de - 91 °C
30 pour l'iodure de lithium, de - 55 °C pour le chlorure de calcium, de - 40 °C pour le chlorate de lithium.

Des ions de métaux électrodéposables ainsi que des couples redox ne pouvaient pas ou pouvaient difficilement

ou de manière limitée être mis en oeuvre sous certains degrés d'oxydation dans les matériaux du brevet N° 87 10561 en raison du fait qu'ils se trouvaient insolubles ou peu solubles ou instables dans les conditions de composition du matériau.

Certains anions présentent un pouvoir complexant d'autant plus élevé que leur concentration est plus élevée vis-à-vis de certaines espèces métalliques, et certains ne présentent un pouvoir complexant vis-à-vis de certaines espèces qu'en concentration élevée et très élevée : c'est par exemple le cas des anions halogénures. Ce pouvoir complexant nécessite une activité chimique très élevée ; pour cela, une concentration très élevée est nécessaire mais pas suffisante. En effet, selon la nature des cations, la concentration peut être élevée sans que l'activité le soit : c'est le cas en général des halogénures de métaux polyvalents. En revanche, les halogénures alcalins présentent généralement une activité élevée quand la concentration est élevée.

Dans la formule inversée, par un choix approprié des sels de cations non électrodéposables, on peut porter la concentration et l'activité de l'anion conjugué à des valeurs très élevées et même considérables. On peut ainsi solubiliser et/ou stabiliser sous forme de complexes des espèces métalliques plus nombreuses et/ou dans des conditions plus diverses. On peut aussi réduire une possible teinte colorée gênante du matériau amélioré, modifier dans un sens favorable le potentiel d'oxydo-réduction des couples redox présents, modifier la position relative des courbes de polarisation des espèces réductibles et oxydables.

L'emploi d'halogénures a déjà été décrit dans la demande de brevet FR-A-2618571, en tant qu'anions conjugués des cations d'une partie ou de la totalité des cations présents : on a trouvé particulièrement avantageuse la présence d'anions halogénures lorsqu'une telle présence est compatible avec les autres constituants du matériau et les propriétés attendues, notamment en ce qui concerne la déliquescence, la fonction de couple redox auxiliaire, la solubilité des ions métalliques, la facilité d'électrodéposition et de redissolution du métal ou alliage métallique et la réversibilité du processus écriture-effacement.

Cependant, l'emploi d'halogénures dans un matériau où les cations majoritaires sont les cations métalliques électrodéposables présente cependant plusieurs limitations. C'est ainsi qu'en ce qui concerne l'utilisation du matériau jusqu'à de très basses températures et de très basses humidités relatives atmosphériques, on est limité par les températures et les humidités relatives inférieures de cristallisation les plus basses des halogénures des seuls cations électrodéposables. En ce qui concerne le pouvoir complexant des anions halogénure vis-à-vis des cations électrodéposables et d'autres espèces tels que les couples redox auxiliaires, un pouvoir complexant significatif n'est généralement pas obtenu en raison d'une activité réelle faible résultant entre autres de la nature du cation électrodéposable conjugué et/ou d'une faible concentration.

De même, l'emploi d'halogénures dans un matériau où les cations majoritaires sont les cations métalliques électrodéposables produit un matériau nettement plus acide que lorsque les cations non électrodéposables sont les cations majoritaires, surtout s'il s'agit d'alcalins : en

effet les premiers sont nettement plus acides que les seconds, surtout en solution très concentrée ; par exemple, le pH du matériau de l'exemple N° 1 du brevet français FR-A-2618571 est 1,5 alors qu'il n'est que 3,5 dans le
5 matériau amélioré de l'exemple N° 1 ci-après. Cette élévation du pH rend le matériau amélioré nettement moins corrosif que le matériau antérieur, notamment vis-à-vis des électrodes transparentes en oxyde mixte d'indium et d'étain ("ITO") dont la durée de vie est susceptible d'être
10 complètement changée. Il s'agit là d'un très important facteur d'augmentation de la durée de vie des cellules de modulation de la lumière, c'es-à-dire du nombre maximal de cycles écriture-effacement qu'on peut atteindre sans dégradation ou altération.

15

En outre, de nombreux degrés d'oxydation de métaux électrodéposables et de couples redox sont insolubles, très peu solubles et/ou instables sous forme d'halogénures simples. C'est le cas par exemple du cuivre (I), de l'indium
20 (III), de l'or (I), de l'antimoine (III), du bismuth (III), de l'argent (I), du mercure (II), du plomb (II).

Selon la présente invention, on a trouvé que l'utilisation en proportion préférentiellement
25 substantiellement exclusive, d'anions halogénure dans la composition du matériau amélioré où les cations majoritaires sont des cations non électrodéposables permettait de supprimer les limitations sus-mentionnées.

30

Les halogénures de métaux et de cations non électrodéposables comprennent un grand nombre de sels parmi les plus déliquescents ou hygroscopiques et parmi ceux dont les solutions cristallisent à très basse température, comme par exemple le chlorure de lithium et le bromure de lithium

déjà cités. Avec les compositions inversées, on peut étendre les limites d'emploi du matériau vers de plus basses températures.

5 De même, il est généralement possible de solubiliser notablement et/ou de stabiliser sous forme de complexes halogénure la plupart de ces espèces métalliques en portant la concentration des anions halogénure à une valeur absolue très élevée par rapport à l'ensemble de la
10 solution aqueuse concentrée que constitue le matériau, et en valeur relative par rapport aux espèces complexables. En effet, une concentration très élevée en valeur absolue d'anions halogénure est nécessaire pour procurer un pouvoir complexant élevé, et la complexation d'un cation, notamment
15 polyvalent, nécessite souvent plusieurs anions halogénure.

En combinant l'utilisation exclusive ou substantiellement exclusive d'anions halogénure dans une composition inversée du matériau amélioré mettant en oeuvre
20 des cations non électrodéposables appropriés, on peut porter la concentration et, par un choix approprié des cations, l'activité de ces anions halogénure aux valeurs les plus élevées accessibles et ainsi maximiser le pouvoir complexant vis-à-vis de la totalité des espèces métalliques
25 complexables, et donc solubiliser et/ou stabiliser un maximum d'espèces métalliques sous un maximum de degrés d'oxydation.

On conviendra dans ce qui suit de désigner par "un
30 halogénure" un seul halogénure ou un mélange d'halogénures différents d'un même cation.

La présente invention peut faire l'objet de nombreuses formes de réalisation. Un ensemble de propriétés

et de caractéristiques électro-optiques et de durée de vie particulièrement remarquables décrit plus loin est obtenu avec un mode préféré de mise en oeuvre de l'invention dans lequel le matériau amélioré est constitué par un mélange homogène d'au moins :

1°) un mélange hydrosoluble :

a) d'un halogénure d'un ou plusieurs cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse,

b) d'un halogénure de bismuth (III),

c) d'un halogénure de cuivre,

2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ou un mélange de telles résines, et

3°) de l'eau.

Dans une composition préférentielle de ce mode préféré, le susdit matériau amélioré est constitué par un mélange homogène d'au moins :

1°) un mélange hydrosoluble :

a) de bromure ou de chlorure de lithium, ou du mélange des deux, dans la proportion de 1 à 10 parties en poids,

b) de bromure ou de chlorure de bismuth (III) ou du mélange des deux, dans la proportion de 0,1 à 1 parties en poids,

c) de bromure ou de chlorure de cuivre ou du mélange des deux, dans la proportion de 0 à 0,1 parties en poids,

5 d) de bromure ou de chlorure de fer ou du mélange des deux, dans la proportion de 0 à 0,1 parties en poids ;

2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ou un mélange de telles résines, et

10

3°) de l'eau.

Un autre mode préféré de mise en oeuvre de l'invention, offrant des caractéristiques d'aspect brillant à spéculaire du dépôt obtenue par réduction cathodique, est un matériau amélioré constitué par un mélange homogène d'au moins :

15

1°) un mélange hydrosoluble :

20

a) d'un halogénure d'un ou plusieurs cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse,

b) d'un halogénure d'argent,

25

c) d'un halogénure de plomb (II) et/ou d'antimoine (III) et/ou de mercure (II),

2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ou un mélange de telles résines, et

30

3°) de l'eau.

Dans une composition préférentielle de ce mode préféré, le susdit matériau amélioré est constitué par un mélange homogène d'au moins :

5 1°) un mélange hydrosoluble :

a) d'iodure de sodium ou de bromure de lithium, dans la proportion de 1 à 20 parties en poids,

10 b) d'un halogénure d'argent, dans la proportion de 0,1 à 1 parties en poids,

c) d'un halogénure de cuivre, dans la proportion de 0 à 0,1 parties en poids,

15

d) d'un halogénure d'antimoine, de plomb ou de mercure ou leur mélange, dans la proportion de 0 à 0,1 parties en poids,

20 2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ou un mélange de telles résines, et

3°) de l'eau.

25 On va dans ce qui suit décrire plus en détail des particularités de l'invention.

On convient, dans la suite du texte des définitions suivantes :

30

"Point-image" ou "segment d'image" : Zone ou surface délimitée dont la densité optique ou la réflectivité ou la coloration est susceptible d'être accrue (c'est-à-dire d'acquérir en vision par réflexion un

changement d'aspect et/ou de s'opacifier partiellement ou complètement en vision par transmission si elle est transparente) et, inversement, diminuée pour revenir notamment à son aspect d'origine (réflexion d'origine et/ou transparence d'origine). Le terme de point-image est de préférence réservé à une surface petite (par exemple par rapport à la surface d'un écran de dispositif de modulation de la lumière qui en contient une multiplicité), souvent de forme circulaire, carrée ou légèrement rectangulaire, répétée, à la surface d'un écran de dispositif d'affichage qui en contient une multiplicité, identiquement à elle-même selon les noeuds d'un réseau (par exemple carré, carré centré, hexagonal compact, notamment) qui occupe des régions ou la totalité de la surface de l'écran. Le terme de segment d'image est de préférence réservé à une surface pouvant être importante (par exemple par rapport à la surface d'un écran de dispositif de modulation de la lumière qui en contient une multiplicité), de forme quelconque mais souvent allongée, associée, à la surface d'un écran de dispositif d'affichage qui en contient une multiplicité, à d'autres segments d'image de même forme et/ou de formes différentes selon des arrangements géométriques spécifiques, tel que, par exemple, l'arrangement bien connu de sept segments permettant la représentation des chiffres de 0 à 9 par coloration ou opacification sélective de combinaisons adéquates de ces segments.

"Cellule élémentaire de modulation de la lumière" ou "dispositif élémentaire de modulation de la lumière" (ou en abrégé cellule, dispositif élémentaire) : Structure complète nécessaire à la création d'un point-image ou segment d'image et à son fonctionnement réversible lorsque la cellule est commandée électriquement. Une cellule

élémentaire de modulation électrochromique comprend au moins, comme composants, convenablement disposés et associés, une première électrode ou électrode de travail, transparente, une seconde électrode ou contre-électrode (transparente ou non, selon que le point image ou segment d'image est observé par transmission de la lumière ou par réflexion), un conducteur ionique ou matériau électrolytique placé entre les électrodes, des moyens d'électrochromisme et des moyens de connexion électrique à une source extérieure de tension électrique permettant la commande de la cellule et, si une cellule élémentaire fait partie d'une multiplicité de cellules élémentaires dans un même dispositif d'affichage, des moyens d'adressage (direct, multiplexé, etc...) permettant de la commander sélectivement. Dans la suite du texte, on utilise plutôt l'expression de "cellule élémentaire de modulation" pour désigner la structure minimale indispensable à l'obtention d'un point-image ou segment d'image conformément à l'invention et l'expression "dispositif élémentaire" pour désigner un dispositif comportant une cellule élémentaire unique et des composants ou constituants extrinsèques ou périphériques nécessaires à son fonctionnement soit comme dispositif unitaire, soit combiné à un ou plusieurs autres dispositifs élémentaires dans un dispositif composé ayant une pluralité de cellules associées. De tels constituants ou composants extrinsèques sont, par exemple, des connexions électriques associées aux électrodes ; des moyens de masquage de la périphérie de la cellule ; un substrat transparent pour l'électrode transparente.

30

"Dispositif autonome de modulation de la lumière" :
Au moins un dispositif élémentaire de modulation ainsi que les autres composants spécifiques permettant d'utiliser le dispositif comme une unité autonome, parmi lesquels

notamment : supports ou substrats mécaniques confiant au dispositif autonome une rigidité structurelle ; boîtier ; encapsulation ; connexions électriques internes au dispositif autonome ; connecteur(s) ou zone(s) de connexion auquel ou à laquelle sont raccordées, par le moyen des connexions électriques internes, les dispositifs élémentaires du dispositif autonome, permettant de relier aisément ce dernier à l'électronique de commande et d'adressage et à la source d'énergie électrique associée ; circuit imprimé pouvant éventuellement faire fonction, isolément ou en combinaison, notamment de support mécanique, de connecteur ou de support de connecteur, de support d'une partie de l'électronique associée. Un tel dispositif autonome peut être par exemple un dispositif communément appelé dispositif, panneau ou écran d'affichage ou plus généralement un quelconque dispositif électro-optique des plus divers.

"Surface d'écran d'un dispositif d'affichage" : la surface qui comprend, encadre et relie tous les points-image et/ou segments d'image du dispositif.

On entend également par point-image (ou segment d'image) et cellule élémentaire de modulation l'aire colorable, densifiable ou opacifiable et la cellule élémentaire correspondante, quelles que soient leur forme et leur taille, des dispositifs de modulation de la lumière qui ne sont pas des dispositifs d'affichage proprement dits, par exemple des dispositifs de transmission variable ou de réflexion variable de la lumière, et ne comportent souvent qu'une seule cellule élémentaire notamment et par exemple fenêtres, vitrines, écrans, pare-brise, lunettes, à transparence variable, valves de lumière, obturateurs,

miroirs à réflexion variable, dispositifs d'amplification de la lumière.

"Coloration du point-image ou segment d'image" : le
5 changement d'aspect du point-image ou du segment d'image, sous l'effet du passage du courant électrique, qu'il s'agisse d'un noircissement, d'une réflectivité, d'une opacification ou de tout autre changement d'aspect.

10 "Consistance solide" : la consistance d'un matériau présentant, en l'absence de contraintes extérieures appliquées, l'aspect d'un solide. La consistance solide inclut de manière non restrictive la consistance d'un milieu pâteux de très haute viscosité, la consistance d'un
15 fluide thixotrope à l'état de repos, la consistance d'un gel ou d'un milieu gélifié, la consistance d'une pellicule de polymère plastifié.

"Consistance fluide" : celle d'un liquide par
20 opposition à la consistance solide telle qu'elle a été définie précédemment.

"Filmogène" : l'aptitude à former un feuil dans le système du mélange existant, qui comprend aussi les autres
25 constituants du mélange.

"Primitivement hydrosoluble" : Hydrosoluble au moins avant incorporation dans le matériau électrolytique ou dans une composition formatrice de matériau
30 électrolytique. Une fois le matériau électrolytique constitué, l'hydrosolubilité primitive de la résine peut être perdue partiellement ou totalement, réversiblement ou irréversiblement, par exemple, suite à une réticulation par un agent réticulant.

"Couche" : un feuillet pellicule ou film de matière homogène, hétérogène ou composite, présentant généralement une surface étendue par rapport à son épaisseur et préférentiellement mais non limitativement d'épaisseur au moins sensiblement constante. Une telle couche peut être simple ou composite lorsqu'elle comporte elle-même plusieurs couches. Une telle couche peut être d'étendue non fractionnée ou, au contraire, être fractionnée en portions de couche. Dans la suite du texte, on utilise le terme couche pour cette acception générale et l'une quelconque de celles de détail.

"Faible épaisseur" d'une couche du matériau électrolytique : Une épaisseur préférentiellement comprise entre quelques microns et plusieurs dizaines de microns.

"Faible épaisseur" d'une électrode : une épaisseur préférentiellement comprise entre quelques centaines d'Angstroems et plusieurs centaines de microns.

"Faible épaisseur" d'un dispositif de modulation : Une épaisseur petite devant sa surface, préférentiellement comprise entre quelques microns et plusieurs centaines de microns, l'épaisseur d'un substrat pouvant ne pas être comprise.

"Mélange homogène" : Mélange dont, à l'échelle macroscopique, les constituants sont indiscernables les uns des autres, la structure apparaissant comme continue.

"Alliage" : L'association ou combinaison de plusieurs espèces métalliques différentes, qu'il s'agisse d'une solution solide, d'un composé intermétallique, d'une

juxtaposition de cristallites de chaque métal ou de toute autre forme d'association ou de combinaison, obtenue par codéposition de plusieurs métaux.

5 Selon l'invention, on peut constituer une cellule
élémentaire améliorée de modulation (par réflexion ou par
transmission) de la lumière en disposant une première
électrode ou électrode de travail, électroniquement
conductrice, transparente, au contact d'une face d'au moins
10 une couche (ou portion de couche) d'au moins un matériau
amélioré, notamment comprise entre de l'ordre de quelques
microns et plusieurs dizaines de microns d'épaisseur
constitué au moins par un mélange homogène, d'au moins :

15 a) un sel ou un mélange de sels d'au moins un métal
qui peut être réversiblement déposé cathodiquement
et oxydé anodiquement à partir d'une solution
aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe ;

20 b) un sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou
cation non électrodéposable à partir d'une solution
aqueuse ;

25 c) au moins une résine polymère filmogène
primitivement hydrosoluble ; et

d) de l'eau ;

30 ledit matériau possédant une électroconductivité
ionique, et en outre comprenant un couple redox
auxiliaire réversible ;

ledit matériau étant capable, réversiblement

45

a) de développer par réduction cathodique d'au moins un ion métallique électrodéposable présent dans le matériau un dépôt de métal ou d'alliage métallique ;

5

b) de dissoudre par oxydation anodique le dépôt de métal ou d'alliage métallique et de réincorporer dans leur état originel l'ion ou les ions métalliques produits par cette oxydation ;

10

c) de développer par réduction anodique la forme réduite du couple redox auxiliaire ;

15

d) de développer par réduction anodique la forme réduite du couple redox auxiliaire ;

20

caractérisé en ce que les proportions des sels sont sélectionnés pour que la proportion pondérale du sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable soit au moins égale à celle du sel d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe; et ce que le

25

mélange des sels est hydrosoluble.

30

et une seconde électrode ou contre-électrode, au contact de l'autre face de la couche de matériau électrolytique. On peut décrire un point-image ou un segment d'image, c'est-à-dire faire apparaître un accroissement de coloration dans la région de l'interface entre l'électrode de travail et la couche de matériau amélioré, en appliquant à l'électrode de travail une tension électrique négative de l'ordre d'une fraction de

Volt à quelques Volts par rapport à la contre-électrode pendant une certaine durée (phase d'écriture) ; on peut maintenir ce point-image ou segment d'image ainsi écrit, c'est-à-dire l'accroissement de coloration pendant au moins un certain temps en supprimant la tension électrique appliquée (suppression de la différence de potentiel appliquée extérieurement) (phase de maintien) ; on peut également maintenir le point-image ou segment d'image écrit, généralement pendant une durée plus longue que précédemment, en appliquant une tension d'écriture proche de la force électromotrice que peut présenter la cellule élémentaire dans l'état écrit ; on peut également (phase d'effacement) effacer de partiellement à totalement le point-image ou segment d'image écrit, c'est-à-dire que l'accroissement de coloration obtenu pendant la phase d'écriture précédente est diminuée ou supprimée en faisant passer entre les électrodes un courant en sens opposé au courant de la phase d'écriture. On peut enfin maintenir le point-image ou segment d'image effacé. On peut recommencer répétitivement les phases d'écriture, d'effacement et de maintien.

Outre sa caractéristique de constitution déjà mentionnée, le matériau amélioré mis en oeuvre dans la cellule élémentaire améliorée a comme caractéristiques qu'il possède une conductivité ionique ; qu'il a selon un premier mode de mise en oeuvre une consistance solide et possède une déformabilité plastique ou viscoélastique ; qu'il a selon un second mode de mise en oeuvre une consistance fluide ; qu'il est conformable en couche continue de faible épaisseur ; et qu'il a au moins pour fonctions non seulement de participer à l'écriture ou à l'effacement d'un point-image ou segment d'image, mais aussi de permettre le passage du courant électrique entre

l'électrode de travail et la contre-électrode pendant l'écriture et pendant l'effacement et cela par réduction cathodique d'ions métalliques déposables qu'il contient, en combinaison avec l'électrode de travail, (phase d'écriture) ; par oxydation anodique et réincorporation dans l'état d'origine des ions métalliques produits par cette oxydation, en combinaison avec l'électrode de travail, (phase d'effacement) ; et enfin par transport dans chaque sens, respectivement, des charges électriques sous forme ionique, entre l'électrode de travail et la contre-électrode, en quantité égale aux charges électriques injectées sous forme électronique au matériau amélioré par l'électrode de travail pendant l'écriture ; et aux charges électriques retirées sous forme électronique du matériau amélioré par l'électrode de travail pendant l'effacement.

Un procédé électrochromique de modulation de la lumière, par réflexion ou transmission mis en oeuvre par la cellule améliorée et le matériau amélioré ainsi décrits comporte la combinaison de phases suivantes : on réalise au moins un tel matériau amélioré ; on réalise au moins une couche d'au moins un matériau amélioré d'une épaisseur comprise entre notamment quelques microns et plusieurs dizaines de microns ; on dispose les électrodes de la cellule au contact des faces de ladite couche de matériau amélioré ; pendant au moins une phase d'écriture, d'une certaine durée, on applique à l'électrode de travail une tension électrique négative par rapport à celle de la contre-électrode, de manière, que pendant cette phase d'écriture, soient écrits au moins un point-image ou un segment d'image ; pendant au moins une phase d'effacement, ultérieure à une phase d'écriture, on fait passer, entre les électrodes, un courant électrique dont le sens est opposé à celui du courant électrique de la phase

d'écriture, de manière que, pendant cette phase d'effacement, le point-image ou le segment d'image précédemment écrit soit effacé ; le procédé étant répétitif et pouvant comporter plusieurs couples d'une phase d'écriture et d'une phase d'effacement.

On trouve que le point-image ou segment d'image écrit est une surface délimitée par un contour remarquablement net, correspondant à l'intersection des projections orthogonales, sur la surface d'écran de la cellule, des aires des deux électrodes et de la couche de matériau amélioré.

On trouve d'autre part, de manière surprenante, qu'on peut, selon la composition du matériau amélioré, obtenir un aspect très varié du point-image, allant d'un noir d'encre d'imprimerie à un aspect spéculaire ou aspect de miroir de haute réflectivité. On trouve encore, de manière surprenante, qu'on peut, toujours selon la composition du matériau amélioré, faire varier la densité et la tonalité du noir, la réflectivité de l'aspect spéculaire, et les caractéristiques des aspects intermédiaires.

Par exemple, si la contre-électrode possède une aire dont la projection est incluse dans celle de l'électrode de travail et de la couche de matériau amélioré, le point-image ou segment d'image écrit reproduit exactement la forme de la contre-électrode, bien qu'il se forme à une certaine distance de cette dernière, sans qu'on observe de contour flou ou diffus, quels que soient les aspects précédemment décrits. En outre, le point-image ou segment-image, une fois écrit, ne diffuse pas au-delà de

son contour et n'est pas dilué par la périphérie non colorée ou densifiée.

L'obtention, dans de telles conditions, et pour
5 tous les aspects qu'on peut obtenir, d'un contour net du
point-image ou segment d'image écrit est d'une grande
importance. S'il est en effet connu dans les procédés
électrochromiques de l'art antérieur d'obtenir des points-
10 images ou des segments d'image à contour net en délimitant
selon un tel contour l'électrode transparente ou encore le
matériau électrochrome, dans les cas fréquents où ce
dernier est une couche mince solide déposée sur l'électrode
transparente, cette délimitation, par de tels moyens, rend
15 la fabrication complexe et coûteuse et réduit la résolution
et le contraste moyen, notamment dans le cas d'un
dispositif d'affichage dit matriciel qui comporte une
matrice de points-image placés aux intersections d'un
réseau de lignes conductrices horizontales et d'un réseau
de colonnes conductrices verticales.

20

Selon l'invention, la délimitation du contour de
chaque point-image ou segment d'image qu'on peut ramener à
l'intersection des aires d'une électrode transparente et
d'une contre-électrode toutes deux allongées et de
25 directions générales perpendiculaires entre elles, le
matériau amélioré ayant une aire englobant au moins cette
intersection, se prête pour tous les aspects qu'on peut
obtenir pour le point-image ou segment d'image à des
constructions d'une extrême simplicité et permet d'obtenir
30 des points-images ou segment-image de très petite dimension
ainsi que de réduire à une valeur minimum les intervalles
entre les points-images ou segment d'images adjacents.

De manière surprenante, la densité optique ou la réflectivité du point-image ou segment-d'image sont uniformes à l'intérieur de son contour jusqu'à des dimensions importantes de ce point-image ou segment
5 d'image, de l'ordre de un à plusieurs centimètres carrés, sans précautions spéciales. Au delà, en raison de la résistivité de l'électrode de travail, une géométrie convenable des zones ou points d'amenée ou de prélèvement
10 du courant, c'est-à-dire des zones d'amenées du courant électrique sur l'électrode de travail et, éventuellement, sur la contre-électrode 4, est nécessaire pour assurer une densité de courant suffisamment uniforme pour obtenir une densité optique ou une réflectivité uniformes.

15 On peut obtenir pour un même point-image ou segment d'image, par réflexion une densité optique très élevée, notamment un aspect noir d'encre d'imprimerie ou d'encre de Chine, et une opacité totale en vision par transparence, c'est-à-dire en transmission.

20 On peut aussi obtenir pour un même point-image ou segment d'image, par réflexion un aspect spéculaire avec une réflectivité très élevée, et par transmission une densité élevée. On peut en outre, en faisant circuler une
25 charge électrique plus faible que celle permettant d'obtenir la densité optique maximale ou la réflectivité spéculaire maximale, obtenir une densité optique plus faible ou une réflectivité plus faible : coloration grise ou semi-réflectivité par réflexion, écran ou filtre gris en
30 vision par transmission.

Plus précisément, on peut, dans les deux modes de vision (transmission, réflexion), produire, en modulant la charge électrique d'écriture, une échelle continue allant

de l'absence initiale de réflectivité ou densité optique en vision par réflexion, ou de la transparence initiale en vision par transmission, respectivement, à une réflectivité spéculaire élevée ou densité optique élevée notamment un noir dense ou à l'opacité. L'obtention d'une telle échelle continue est importante notamment respectivement pour la commande de la transmission de la lumière et de la chaleur et pour l'affichage d'images de très haute qualité graphique.

10

On peut obtenir, à partir de l'état effacé, une augmentation de densité optique ou de réflectivité avec une durée d'application de la tension électrique d'écriture de quelques millisecondes seulement à quelques dizaines de millisecondes (phase d'écriture) et une disparition de cette densité optique avec une durée d'effacement du même ordre de grandeur (phase d'effacement).

15

Le procédé d'écriture peut être mis en oeuvre de façon à présenter un seuil de tension électrique bien défini et de valeur élevée, c'est-à-dire qu'en appliquant une tension électrique d'écriture inférieure à ce seuil à une cellule élémentaire, le point-image ou segment d'image ne s'écrit pas. Un tel seuil de tension électrique d'écriture est indispensable pour l'adressage multiplexé d'un dispositif d'affichage matriciel.

20

25

L'effacement du point-image ou segment d'image écrit (phase d'effacement) est obtenu en faisant circuler dans la cellule élémentaire un courant de sens opposé à celui du courant d'écriture (phase d'écriture), ce qui est obtenu notamment généralement soit en appliquant aux électrodes une tension électrique de sens opposé à celui de la tension d'écriture ; soit, dans le cas où la cellule

30

présente une force électromotrice, par simple court-circuit.

5 Le procédé de modulation selon l'invention permet réversiblement et répétitivement d'écrire et d'effacer des points-images ou segments d'images.

10 Selon l'invention, on écrit un point-image par réduction cathodique dans la région de l'interface électrode de travail couche de matériau amélioré, d'ions métalliques présents dans la couche de matériau amélioré en métal ou alliage métallique qui électrocristallise selon des modes particuliers présentant des caractéristiques remarquables de réflectivité spéculaire ou de densité
15 optique, d'uniformité, de précision de contour, d'échelle de réflexion ou de gris et d'absence de diffusion ou dilution, etc... décrites plus haut. Et, on efface le point-image ou segment d'image par oxydation anodique du dépôt de métal ou d'alliage métallique ainsi formé. Le
20 matériau amélioré est donc déjà caractérisé au moins par cette double fonction d'assurer cette écriture et de permettre cet effacement. On observe que le dépôt métallique formé dans la région interfaciale est susceptible d'être redissous par oxydation anodique, sans qu'il subsiste de
25 dépôt résiduel et sans que la réinjection massive des ions métalliques produits par cette oxydation dans le matériau amélioré ne produise de phénomènes ou processus parasites ou nuisibles (tels que par exemple une floculation ou un "salting out" local du polymère filmogène).

30

Le dépôt cathodique de métal ou d'alliage selon les modes particuliers d'électrocristallisation observés et sa dissolution par oxydation anodique s'obtiennent avec des couches de matériau électrolytique contenant, selon les

cas, un métal seul ou plusieurs métaux pris parmi la plupart des métaux cathodiquement déposables seuls ou codéposables à plusieurs, ou encore non déposables seuls, mais codéposables avec d'autres, à partir d'une solution aqueuse de leurs ions simples ou complexes ou d'une combinaison d'entre eux, notamment : zinc, cadmium, plomb, argent, cuivre, fer, cobalt, nickel, étain, indium, platine, palladium, or, bismuth, antimoine, tellure, manganèse, thallium, sélénium, gallium, arsenic, mercure, chrome, tungstène, molybdène, associés à un grand nombre de résines polymères filmogènes hydrosolubles.

Il convient de remarquer que l'emploi, selon l'invention, dans le matériau amélioré, d'halogénures de métaux ou cations non électrodéposables préférentiellement alcalins comme sels hydrosolubles en concentration majoritaire et l'emploi des anions halogénure, en proportion substantiellement exclusive, donne à ces anions halogénure, spécialement lorsque le rapport des sels solubles à l'eau est élevé, un pouvoir complexant élevé permettant de solubiliser dans le matériau amélioré des degrés d'oxydation qui autrement seraient peu solubles ou insolubles, en particulier comme halogénures simples, ou instables notamment en solution concentrée. C'est par exemple le cas du cuivre (I), de l'indium (III), de l'or (I), de l'argent (I), du bismuth (III), du plomb (II), de l'antimoine (III), du mercure (II), dont on peut ainsi étendre considérablement l'utilisation dans le matériau amélioré.

Selon l'invention, le matériau amélioré, sans inconvénient pour l'obtention de la densification optique du point-image ou segment d'image avec les caractéristiques mentionnées ci-dessus ainsi que sans inconvénient pour son

effacement, contient en plus des cations électrodéposables déjà mentionnés des ions de métaux ou cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse en proportion telle que les sels des seconds soient en concentration pondérale au moins égale à supérieure à celle des premiers.

Une couche de matériau amélioré selon l'invention est généralement une couche continue c'est à dire non granulaire, transparente ou substantiellement transparente. Suivant la nature des ions qu'elle contient, elle peut être incolore ou colorée. Dans le cas où la cellule élémentaire fonctionne en transmission, auquel cas la contre-électrode est aussi une électrode transparente, la couche de matériau amélioré est laissée sous cette forme transparente ou substantiellement transparente et aussi faiblement colorée que possible, sauf si elle constitue aussi un filtre coloré, par exemple pour la réalisation de lucarnes colorées à transmission variable ou de dispositifs d'affichage en couleurs. Dans le cas où la cellule élémentaire fonctionne uniquement par réflexion, il est généralement nécessaire d'ajouter à la couche de matériau amélioré un pigment masquant et/ou contrastant compatible avec les autres constituants du matériau amélioré : un tel pigment a pour effet de masquer la contre-électrode si celle-ci ne constitue pas un fond de couleur et/ou de contraste satisfaisant, d'atténuer une possible teinte colorée du matériau amélioré si une telle coloration existe du fait de la composition et n'est pas désirable et de constituer un fond offrant le contraste le plus souhaitable, par exemple avec l'aspect noir ou avec l'aspect spéculaire du point-image ou segment d'image écrit. Un pigment blanc tel que le dioxyde de titane, notamment sous les formes cristallines rutile et anatase,

dispersé sous forme particulière dans la couche de matériau amélioré ou dans une fraction seulement de l'épaisseur de cette couche permet d'obtenir un fond particulièrement blanc. De même, un pigment noir tel qu'un noir de carbone permet d'obtenir un fond particulièrement noir. En vue d'obtenir un fond coloré particulier, ce qui peut présenter un intérêt notamment pour la réalisation de dispositifs d'affichage en couleurs, on peut utiliser des pigments colorés, seuls ou en mélange, avec un pigment blanc.

10

De façon surprenante, la couleur d'un pigment coloré ou d'un colorant présent dans le matériau amélioré s'éteint progressivement jusqu'au noir pratiquement sans coloration résiduelle lorsqu'on augmente progressivement la densité optique d'un point-image ou segment d'image. Tout se passe comme si le rayonnement coloré réfléchi ou transmis (suivant le cas) était filtré par l'écran gris neutre produit par le point-image ou segment d'image écrit. Cette particularité remarquable permet la réalisation de dispositifs d'affichage multi-couleurs par synthèse additive trichrome avec trois matériaux électrolytiques colorés chacun selon l'une des trois couleurs primaires. De même, un fond noir disparaît progressivement lorsqu'on augmente progressivement la réflectivité d'un point-image ou segment d'image à aspect spéculaire.

25

Le matériau amélioré selon l'invention peut comporter selon les cas les ions d'un métal seul ou de plusieurs métaux pris parmi la plupart des métaux cathodiquement déposables seuls ou codéposables à plusieurs. On peut ainsi selon les cas, changer les conditions d'obtention du dépôt d'un seul de ces métaux et/ou modifier les particularités d'écriture ou d'effacement et/ou l'aspect d'un tel dépôt ou encore

30

obtenir par réduction cathodique un alliage pouvant présenter un aspect et/ou des caractéristiques d'écriture et/ou d'effacement et/ou des particularités combinant ceux des métaux déposés individuellement, mais aussi présenter un aspect et/ou des caractéristiques et/ou des particularités d'écriture et d'effacement complètement nouveaux, par exemple, en ce qui concerne la mémoire (c'est à dire la persistance de la coloration, réflexion spéculaire, densification ou opacification du point-image ou segment d'image en l'absence de tension électrique imposée à la cellule élémentaire).

Selon un mode de réalisation préféré du matériau amélioré, le mélange hydrosoluble de sels est hygroscopique et préférentiellement déliquescent en présence d'humidité atmosphérique. Selon ce mode préféré, une couche ou une pellicule de matériau amélioré de quelques microns à plusieurs dizaines de microns d'épaisseur non enfermée dans une enceinte scellée conserve, en permanence, jusqu'à une humidité atmosphérique très basse, une conductivité électrique ionique élevée qui permet de faire fonctionner la cellule de modulation élémentaire avec une tension au maximum de quelques Volts. Cette conductivité électrique ionique élevée est due au fait qu'avec des sels hygroscopiques, la couche de matériau amélioré conserve une certaine quantité d'eau en équilibre avec l'humidité atmosphérique. Cette eau interne, dans laquelle les sels se trouvent dissous en concentration très élevée, assure à la couche de matériau amélioré une conductivité ionique notable qui varie avec l'humidité atmosphérique mais reste élevée jusqu' à ses teneurs les plus basses, avec une valeur qui dépend du degré d'hygroscopicité ou déliquescence de la combinaison de sels choisie.

Selon ce mode préféré de composition du matériau amélioré, on peut éviter de sceller de façon rigoureusement étanche la cellule élémentaire améliorée de modulation de la lumière, à la différence de la plupart des dispositifs d'affichage électrochromiques de l'art antérieur, ce qui représente une simplification considérable de la fabrication de la cellule ou du dispositif et une réduction de son coût. En effet, on peut tolérer dans une très large mesure l'effet d'une pénétration d'humidité atmosphérique dans la cellule et celui d'une perte d'eau contenue dans la couche de matériau électrolytique. On peut également tolérer l'effet d'une pénétration d'oxygène atmosphérique dans la cellule. Avec les épaisseurs considérées pour la couche de matériau amélioré, les variations d'impédance dues à des variations de résistivité du matériau amélioré, elles-mêmes dues à des fluctuations de l'humidité atmosphérique dans le cas d'une cellule non scellée de façon rigoureusement étanche, apparaissent, dans un large intervalle de variation de cette dernière, secondaires par rapport à l'impédance d'ensemble de la cellule, qui comprend notamment, comme autres facteurs contribuant à l'impédance de la cellule, les multiples polarisations correspondant aux divers processus électrochimiques intervenant à chaque électrode (polarisations d'activation électrochimique, polarisations de concentration, notamment). En tout état de cause, il est possible de compenser une variation sensible de l'impédance d'ensemble de la cellule par une modification de la tension électrique d'écriture.

30

Un isolation protectrice de la cellule ou du dispositif est souhaitable ou même nécessaire, en cas de fonctionnement de la cellule de modulation de la lumière dans des ambiances atmosphériques extrêmes et/ou agressives

et/ou corrosives, en vue de limiter ou d'empêcher l'accès du milieu extérieur aux composants de la cellule ou du dispositif. Mais l'incidence sur la structure, les problèmes de fabrication et les coûts est très différente de celle de l'obligation d'avoir à assurer à chaque cellule ou groupe de cellules ou dispositif un scellement ou une protection rigoureusement étanche capable d'assurer et de conserver une isolation protectrice rigoureusement étanche malgré les contraintes thermiques ou mécaniques auxquelles la cellule ou dispositif peut être soumis.

On peut évidemment choisir de sceller de manière rigoureusement étanche une cellule de modulation de la lumière selon l'invention. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire que le mélange hydrosoluble de sels du matériau amélioré soit hygroscopique et préférentiellement déliquescent.

Une couche de matériau amélioré, selon l'invention par un choix approprié des constituants et de la composition, possède une consistance solide en l'absence de contraintes extérieures appliquées, et présente, sous l'effet de telles contraintes, un comportement plastique ou viscoélastique (dont les caractéristiques dépendent notamment de la nature de la résine polymère, du degré de réticulation). Ce comportement est d'une grande importance. Il permet d'une part à la couche de matériau amélioré d'être conformée aux défauts de planéité de l'une et/ou l'autre électrode, ainsi qu'à un défaut de parallélisme entre les deux électrodes assurant un excellent contact physique et électrique malgré ces défauts. D'autre part, à l'interface électrode de travail ou contre-électrode - couche de matériau amélioré, ces derniers restent liés et un bon contact physique et électrique reste assuré même si

une déformation globale ou locale affecte la cellule ou le dispositif de modulation de la lumière grâce à la complaisance du matériau amélioré. En outre, ce comportement plastique ou viscoélastique accroît la durée de vie, c'est à dire le nombre de cycles écriture-effacement accessible. Il est connu que les réactions d'écriture et d'effacement d'un dispositif électrochromique entraînent des déformations et contraintes locales dues aux changements morphologiques associés à ces réactions électrochimiques. A l'interface de deux solides susceptibles de ne présenter tous deux que des déformations élastiques dans les conditions considérées, notamment des solides fragiles, même de petites déformations peuvent entraîner de fortes contraintes dont la répétition cyclique est susceptible d'altérer la qualité du contact, spécialement du contact électrique, et de réduire la durée de vie du dispositif. Cet inconvénient, propre aux dispositifs électrochromiques de l'art antérieur où le matériau électrochrome et dans certains cas l'électrolyte sont des solides fragiles, n'affecte pas les dispositifs selon l'invention où la qualité du contact est maintenue à chaque interface électrode de travail ou contre-électrode - couche de matériau amélioré, en raison de la complaisance de l'un au moins de ces solides.

Les propriétés physiques mentionnées ci-dessus du matériau amélioré de consistance solide à déformabilité plastique ou viscoélastique permettent de simplifier considérablement la construction d'une cellule ou dispositif de modulation de la lumière, de réduire les exigences vis-à-vis des matériaux constitutifs et composants et de permettre la réalisation en particulier de très grands panneaux d'affichage. En effet, il n'est pas nécessaire de prévoir un espaceur spécifique destiné à

maintenir entre électrode de travail et contre-électrode un parallélisme rigoureux et un écartement précis. Une couche de matériau amélioré déposée par des techniques industrielles d'application ou d'enduction connues en général en elle-mêmes telles que lame d'air, bareau à fil, 5 raclette, extrusion, calandrage, sérigraphie, notamment suffit à constituer l'espaceur et à définir un écartement de précision suffisante. Le support des électrodes de travail transparentes peut être sans inconvénient, par 10 exemple, une plaque de verre étiré. Des panneaux d'affichage de très grande surface (comprenant une multiplicité de cellules élémentaires d'affichage) peuvent être constituées sans que les déformations (mécaniques, thermiques, vibratoires) auxquelles sont susceptibles 15 d'être sujettes des grandes surfaces puissent avoir un effet nocif sur l'intégrité physique et le fonctionnement de ces cellules élémentaires d'affichage.

Un matériau amélioré selon l'invention, par un 20 autre choix approprié des constituants et de la composition, possède une consistance fluide. Une telle consistance fluide est obtenue notamment par l'emploi de résines polymères à bas poids moléculaire et d'autres conditions. Une consistance fluide du matériau amélioré 25 permet de le mettre en oeuvre par exemple dans de petits dispositifs de modulation de la lumière où les deux électrodes de chaque cellule sont rigides, par remplissage des intervalles entre électrodes des cellules déjà préalablement constituées.

30

Par un choix approprié de la résine polymère hydrosoluble filmogène et en tenant compte d'autres facteurs de composition, le matériau amélioré de consistance solide selon l'invention présente des

propriétés adhésives et plus spécifiquement un toucher collant (connu sous l'expression "tack") ou collant de contact (connu sous l'expression "pressure sensitive adhesion"). De telles résines peuvent être
5 notamment et non limitativement l'hydroxyéthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, ou équivalent. En présence d'une concentration élevée d'un pigment contrastant, ou en cas d'utilisation d'une résine polymère hydrosoluble qui ne procure pas ce toucher
10 collant, ou encore lorsque la résine polymère se trouve fortement réticulée dans le matériau amélioré, le collant de surface peut se trouver fortement réduit ou inexistant ; dans ces cas, on constitue avantageusement la couche de matériau amélioré de façon composite avec trois couches
15 superposées dont les deux couches externes sont formulées à l'aide d'une résine adéquate et ne contiennent ni agent réticulant ni pigment contrastant, ou suffisamment peu pour ne pas affecter le toucher collant, la couche interne pouvant être dépourvue de ce toucher collant.

20

L'existence d'un tel toucher collant ou collant de surface permet également de simplifier la fabrication des cellules améliorées et dispositifs de modulation de lumière. En effet, la cohésion mécanique de chaque cellule
25 peut être maintenue par les seules propriétés de collant de contact de la couche de matériau amélioré adhérent à la fois à l'électrode de travail et à la contre-électrode, sans qu'il soit nécessaire de prévoir des moyens mécaniques additionnels extérieurs destinés à maintenir la cellule. En
30 outre, l'adhésion du matériau amélioré aux deux électrodes (de travail et contre-électrode) assure un excellent contact physique et électrique du conducteur électronique et du conducteur ionique à chaque interface sans qu'il soit nécessaire d'appliquer et de maintenir une pression sur la

cellule et par conséquent sans qu'il soit nécessaire de prévoir des moyens mécaniques à cet effet. La combinaison d'un tel collant de contact et de la déformabilité plastique ou viscoélastique déjà mentionnée permet de réaliser des panneaux d'affichage de grandes dimensions pouvant avoir une structure très simple et qui ne sont pas affectés par les déformations thermiques et mécaniques et les vibrations auxquelles peuvent être soumises de tels panneaux.

10

Dans le fonctionnement d'une cellule élémentaire électrochromique, il se produit à la contre-électrode une réaction électrochimique conjuguée de celle qui se produit à l'électrode de travail : une oxydation anodique si l'autre est une réduction cathodique, et vice versa. Il doit donc exister à la contre-électrode un couple redox auxiliaire susceptible de passer réversiblement d'un de ses termes à l'autre par oxydo-réduction électrochimique ; faute d'un tel couple redox auxiliaire réversible, l'oxydation et la réduction à la contre-électrode peuvent impliquer la dégradation de matériaux constitutifs de la cellule et/ou la génération d'espèces gazeuses perturbatrices du fonctionnement.

25

Le matériau amélioré selon l'invention contient déjà intrinsèquement au moins un premier couple redox auxiliaire qui est précisément le couple redox qui est mis en oeuvre à l'électrode de travail : le couple ion(s) métallique(s)-métal ou alliage. Cependant, avant fonctionnement de la cellule, le même terme du couple est présent à l'électrode de travail et à la contre-électrode, alors que le fonctionnement requiert la présence de termes conjugués. Toutefois, il suffit par exemple d'appliquer initialement une tension suffisante pendant quelques

30

secondes pour créer la dissymétrie nécessaire pour que la cellule fonctionne correctement : tout se passe comme si la cellule contenait toujours une quantité suffisante d'espèces électroactives oxydables pour permettre sans
5 dommages une telle dissymétrisation. Un couple redox auxiliaire de ce type permet un fonctionnement satisfaisant par réflexion si on incorpore au matériau amélioré un pigment masquant qui dissimule la contre-électrode. Dans le fonctionnement par transmission (avec un matériau amélioré
10 resté transparent et une contre électrode transparente), l'effacement du dépôt visible sur une des électrodes s'accompagne de la formation d'un dépôt visible sur l'autre électrode et la transmission maximale de la cellule est réduite.

15
Le matériau amélioré selon l'invention peut aussi contenir, intrinsèquement, un second couple redox auxiliaire dont la forme réduite est d'une part hydrosoluble en présence des autres constituants
20 hydrosolubles du matériau, et, d'autre part, incolore ou peu colorée aux concentrations utilisées. Un couple redox auxiliaire de ce type permet un fonctionnement satisfaisant aussi bien en transmission qu'en réflexion, évitant en transmission l'inconvénient mentionné plus haut. La
25 présence intrinsèque de ce second couple redox auxiliaire dans le matériau amélioré peut avoir deux origines : soit lorsqu'un ion métallique simple ou complexe cathodiquement réductible en métal, introduit comme tel dans le matériau électrolytique, peut passer réversiblement à un degré
30 d'oxydation plus élevé ; c'est le cas, par exemple de Fe(II), introduit pour créer le processus électrochromique $Fe(II) \leftrightarrow Fe(0)$, crée en même temps le couple redox auxiliaire $Fe(II) \leftrightarrow Fe(III)$; soit lorsqu'un des anions du mélange hydrosoluble de sels du matériau électrolytique

peut passer réversiblement à un degré d'oxydation plus élevé : c'est notamment le cas des anions halogène : par exemple, la présence de l'anion chlorure ou de l'anion bromure crée en même temps des couples redox auxiliaires
5 tels que $2\text{Cl}^- \text{Cl}_2$, $3\text{Br}^- \text{Br}_3$.

Il convient de remarquer, que l'emploi selon l'invention, dans le matériau amélioré, d'halogène de métaux ou cations non électrodéposables préférentiellement
10 alcalins comme sels hydrosolubles en concentration majoritaire et l'emploi des anions halogène en proportion substantiellement exclusive donne à ces anions halogène un pouvoir complexant élevé permettant de solubiliser des degrés d'oxydation qui autrement seraient peu solubles,
15 insolubles ou instables, notamment en solution concentrée. C'est par exemple le cas du cuivre (I), de l'indium (III), de l'or (I), qui permettent de constituer dans le matériau amélioré les couples redox auxiliaires $\text{Cu (I)} \leftrightarrow \text{Cu (II)}$,
20 $\text{In (I)} \leftrightarrow \text{In (III)}$ et $\text{Au (I)} \leftrightarrow \text{Au (III)}$. On remarque aussi qu'avec un tel matériau amélioré, des couples redox auxiliaire tels que $2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2$ ou $3\text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_3$ sont naturellement présents intrinsèquement

On peut aussi introduire extrinsèquement dans le
25 matériau amélioré selon l'invention, s'il n'en contient pas intrinsèquement, un couple redox auxiliaire du type précédent, c'est à dire dont la forme réduite est hydrosoluble en présence des autres constituants hydrosolubles du matériau et incolore ou peu colorée aux
30 concentrations utilisées.

Une telle présence d'un couple redox auxiliaire dans le matériau électrolytique correspond à une composition préférée du matériau amélioré particulièrement

avantageuse : on trouve en effet qu'il suffit alors à la contre-électrode de présenter de simples propriétés de conduction électronique (et de transparence optique si la cellule est destinée à fonctionner par transmission) pour
5 convenir, par opposition avec les contre-électrodes de structure et composition complexes de beaucoup de dispositifs électrochromiques de l'art antérieur. De très nombreux matériaux, notamment des matériaux commercialement disponibles, peuvent ainsi directement convenir comme
10 matériaux de contre-électrode, notamment les matériaux utilisant des semi-conducteurs, le carbone ou le graphite, cités dans le brevet français FR-A-2618567.

Enfin, le matériau amélioré peut être associé à une
15 contre-électrode ayant elle-même des propriétés de couple redox par exemple une contre-électrode formée d'un métal anodiquement oxydable de façon réversible (tel que par exemple le plomb auquel correspond le couple redox $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbO}_2$, ou encore d'une contre-électrode recouverte
20 d'une couche d'un oxyde ou composé solide capable d'évoluer réversiblement entre deux degrés d'oxydation différents.

Un matériau amélioré selon l'invention est un matériau continu, c'est à dire non granulaire, transparent,
25 contrastable et opacifiable dans sa masse, de consistance solide et possédant une déformabilité plastique ou viscoélastique ou de consistance fluide possédant une conductivité ionique permanente qu'il est susceptible de surcroît de conserver même s'il est exposé à l'atmosphère,
30 et encore susceptible de présenter sous une consistance solide un collant de contact, lequel matériau, conformé en couche ou pellicule de faible épaisseur, préférentiellement de quelques microns à plusieurs dizaines de microns d'épaisseur, et placé au contact d'une première électrode

ou électrode de travail, transparente, par une face et d'une seconde électrode ou contre-électrode par la face opposée, constitue et comprend à la fois le matériau électrochrome, l'électrolyte et un couple redox auxiliaire de la cellule de modulation de lumière ainsi constituée, et éventuellement l'espaceur, des moyens de cohésion de la cellule et des moyens de maintien des contacts électriques internes. En tant que matériau électrochrome, il est susceptible de subir au contact de l'électrode transparente de travail un changement réversible de coloration et/ou de densité optique. Par réduction cathodique, il se forme à l'interface un métal ou alliage métallique apparaissant ainsi comme un miroir, un noircissement ou une opacification et constituant un point-image ou segment d'image présentant un ensemble remarquable de caractéristiques. Par oxydation anodique, le métal ou alliage est redissous en ions métalliques, reconstituant ainsi l'aspect initial du milieu. En tant qu'électrolyte, il possède une conductivité ionique élevée due à sa nature de solution aqueuse très concentrée, conductivité qu'il conserve en permanence même sans scellement rigoureusement étanche dans un mode préféré de réalisation. En tant que couple redox auxiliaire, il permet que s'effectue réversiblement à la contre-électrode une réaction électrochimique conjuguée de celle qui se produit au même moment à l'électrode de travail.

Un tel matériau amélioré selon l'invention est constitué au moins par un mélange homogène de consistance solide comprenant un mélange d'au moins :

a) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement

déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe ;

5 b) un sel ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable à partir d'une solution aqueuse ;

c) au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble, et

d) de l'eau ;

10 ledit matériau possédant une électroconductivité ionique, et en outre comprenant un couple rédox auxiliaire réversible ;

ledit matériau étant capable, réversiblement

15 a) de développer par réduction cathodique d'au moins un ion métallique électrodéposable présent dans le matériau un dépôt de métal ou d'alliage métallique ;

b) de dissoudre par oxydation anodique le dépôt de métal ou d'alliage métallique et de réincorporer dans leur état originel l'ion ou les ions métalliques produits par cette oxydation ;

20 c) de développer par oxydation anodique la forme oxydée du couple redox auxiliaire ;

d) de développer par réduction cathodique, la forme réduite du couple redox auxiliaire ;

25 caractérisé en ce que les proportions des sels hydrosolubles sont sélectionnés pour que la proportion pondérale du sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable soit au moins égale à celle du sel ou mélange de sels d'au moins un métal qui peut être
30 réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe, et pouvant comprendre, en outre en tant que de besoin et non limitativement : au moins un couple redox additionnel ; au moins un solide sous forme particulière

dispersée notamment un pigment contrastant et/ou masquant au moins un agent colorant ; au moins un acide ; au moins un agent de réticulation ; au moins un agent complexant ; au moins un additif dissous ou dispersé, susceptible d'améliorer les propriétés et l'utilisation du matériau amélioré ; au moins un agent de formation et/ou d'application en couche ou pellicule du matériau amélioré.

Selon une variante de réalisation de couches ou pellicules du matériau amélioré, celles-ci peuvent être divisées en au moins deux couches superposées ou imbriquées contenant chacune un pourcentage différent de chaque constituant de l'ensemble.

Selon une autre variante de réalisation, on peut constituer une couche ou pellicule de matériau composite selon l'invention par superposition ou imbrication d'au moins deux matériaux améliorés différents. Par exemple, il peut être avantageux de constituer une couche composite comportant une pellicule non adhésive mais mécaniquement très solide, constituée par exemple avec une résine telle que de la carboxyméthylcellulose de sodium réticulée dans la pellicule, et une ou deux couches externes moins solides mécaniquement mais adhésives par contact, constituées par exemple avec de la polyvinylpyrrolidone ou de l'hydroxyéthylcellulose.

Selon une autre variante, le matériau est constitué par au moins deux matériaux améliorés chacun tel que défini précédemment.

Les métaux utilisables ont été déjà mentionnés. On peut utiliser, selon le cas, un métal seul ou plusieurs métaux pris parmi les métaux cathodiquement déposables à

partir d'une solution aqueuse et les métaux qui ne se déposent pas ou mal individuellement, mais co-déposent avec certains des métaux précédents : Tungstène, Molybdène, notamment.

5

Les sels métalliques utilisables sont des composés ioniques où le métal est présent sous forme de cation ou incorporé à un complexe cationique, les anions de ces composés et d'autres conditions, notamment de pH, étant
10 choisis tels que les composés soient substantiellement complètement solubles dans un milieu aqueux. Des anions convenables peuvent être trouvés par exemple parmi les suivants : chlorure, nitrate, sulfate, borate, fluorure, iodure, bromure, fluoborate, fluosilicate, fluogallate,
15 dihydrogenophosphate, chlorate, perchlorate, bromate, sélénate, thiosulfate, thiocyanate, formiate, acétate, butyrate, hexanoate, adipate, citrate, lactate, oléate, oxalate, propionate, salicylate, glycinate, glycocollate, glycérophosphate, tartrate, acétyl-acétonate, isopropylate,
20 benzoate, malate, benzène sulfonate, 1 phénol-4 sulfonate, notamment.

On trouve particulièrement avantageuse la présence d'anions halogène (chlorure, bromure, iodure, fluorure)
25 dans le matériau amélioré, lorsqu'une telle présence est compatible avec les autres constituants du matériau et les propriétés attendues. On trouve, en effet, que la présence d'anions halogène est souvent avantageuse en ce qui concerne notamment la déliquescence, la fonction de couple
30 redox auxiliaire, la solubilité des ions métalliques, la facilité d'électrodéposition et de redissolution du métal ou alliage métallique et la réversibilité du processus écriture-effacement.

Selon l'invention, on trouve qu'on maximise les propriétés précédentes et qu'on obtient de manière surprenante des caractéristiques nouvelles inattendues avantageuses du matériau amélioré et de la cellule améliorée de modulation de la lumière qui l'emploie en donnant dans le matériau amélioré une proportion substantiellement exclusive à des anions halogène, spécialement lorsque le rapport du poids de l'ensemble des sels hydrosolubles à celui de l'eau contenue dans le matériau amélioré est élevé, préférentiellement supérieur à 0,5 et plus préférentiellement encore supérieur à 1.

En ce qui concerne la préparation de matériaux améliorés contenant un sel ou mélange de sels hygroscopiques et préférentiellement déliquescent, la plupart des métaux ont certains de leurs sels hygroscopiques ou déliquescents, le plus souvent des halogénures, des nitrates, des perchlorates, des chlorates, des thiocyanates, notamment.

Un mélange déliquescent de sels est généralement obtenu à partir de sels individuellement déliquescents, mais des mélanges peuvent être déliquescents sans que tous leurs constituants le soient, et ils peuvent être plus déliquescents, c'est à dire cristalliser à une certaine humidité relative plus basse que le plus déliquescent d'entre eux.

L'emploi dans le matériau d'une association de sels de plusieurs métaux déposables offre des possibilités plus étendues que l'emploi d'un métal unique. Tout d'abord, certains sels métalliques qui ne sont pas ou sont difficilement utilisables seuls en concentration relative élevée le deviennent dans un mélange en faible proportion

avec d'autres où leurs limitations spécifiques (par exemple solubilité, coloration, etc...) deviennent acceptables ou inapparentes. On peut aussi changer dans certains cas les conditions dans lesquelles se dépose un cation électrodéposable et/ou modifier les particularités d'écriture et d'effacement et/ou d'aspect par la présence d'autres cations. Enfin, par association de plusieurs ions métalliques différents, on peut obtenir, par réduction cathodique, le dépôt d'au moins deux métaux en un alliage dont les propriétés, l'aspect, la densité optique, le reflet peuvent être complètement différents de ceux des métaux individuels. On peut aussi obtenir des particularités de l'écriture et de l'effacement nouvelles et multiples, notamment en ce qui concerne la mémoire (c'est à dire la persistance du point-image ou segment d'image écrit après suppression de la tension d'écriture), l'existence et la valeur d'un seuil de tension, c'est à dire d'une tension minimale d'écriture, et plus généralement des caractéristiques non-linéaires diverses particulièrement intéressantes pour l'adressage matriciel sans perte de contraste ni diaphotie de dispositifs d'affichage comportant un grand nombre de points-image.

La présence, dans le matériau amélioré, en association avec d'autres ions métalliques, d'ions cuivres même en très faible concentration relative, est particulièrement avantageuse, notamment en ce qui concerne la facilité d'électrodéposition et de redissolution, la réversibilité du processus écriture-effacement, l'aspect du dépôt et la durée de vie, c'est à dire la réversibilité des processus. On a trouvé de manière surprenante que l'effet sur la durée de vie, notamment sur le nombre de cycles écriture-effacement, se trouve encore multiplié en donnant, selon l'invention aux anions halogénures une proportion

substantiellement exclusive par rapport à l'ensemble des anions et au rapport pondéral de l'ensemble des sels hydrosolubles à l'eau contenue une valeur élevée. Cette multiplication pourrait résulter de la solubilisation du cuivre (I). Toutefois, l'invention n'est pas liée à cette hypothèse. Un rapport élevé des sels hydrosolubles (anhydres) à l'eau contenue dans le matériau amélioré, préférentiellement supérieure à 0,5 et plus préférentiellement encore supérieur à 1 a un effet favorable sur l'ensemble des caractéristiques électro-optiques de la cellule.

Les résines polymères filmogènes primitivement hydrosolubles utilisables, comprennent des résines capables de former des solutions aqueuses vraies et également des résines capables de former une dispersion colloïdale dans l'eau. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs et purement indicatifs des polymères tels que le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les éthers cellulosiques tels que, par exemple, l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose, l'alginate de sodium, la gélatine, la gomme arabique, le polyacrylamide, la gomme adragante, le guaranate, le polyéthylène glycol, l'amidon et ses dérivés, les polymères à groupements fonctionnels basiques notamment ammonium quaternaires notamment les polyvinylpyridines, la polyvinylamine, les polymères à groupement fonctionnels basiques, notamment carboxyliques, notamment la carboxyméthylcellulose de sodium, les acides polyacrylique et polyméthacrylique et leurs dérivés, notamment sulfoniques notamment les acides polystyrènes sulfonique et polyéthylène sulfonique et leurs dérivés, notamment. Des effets intéressants peuvent être obtenus par l'interaction de ces groupements fonctionnels basiques et

acides avec les anions et cations des sels hydrosolubles. Plusieurs résines compatibles entre elles, c'est à dire ne coprécipitant pas, peuvent être utilisées en mélange. Des résines à poids moléculaire élevé, notamment compris entre
5 10.000 et 10.000.000, sont préférés pour la constitution de matériaux améliorés à consistance solide. Des résines à bas poids moléculaire sont en général préférés pour la constitution de matériaux améliorés à consistance fluide. La résine polymère, outre ses fonctions dans la couche de
10 matériau électrolytique, confère au matériau ou à une composition fluide formatrice une viscosité qui facilite l'application, en couches minces, viscosité qu'on peut ajuster de diverses manières. En particulier, on peut employer des résines polymères qui confèrent au matériau
15 amélioré de consistance solide, des propriétés d'adhésion de contact (toucher collant ou collant de contact), telles que, par exemple, de manière non limitative et purement indicative, l'hydroxyéthylcellulose, l'alcool polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, notamment, soit
20 pour constituer une couche ou pellicule unique, soit pour constituer au moins une couche externe d'une pellicule composite.

L'eau est en quantité telle que d'une part le
25 matériau électrolytique conserve sa consistance solide en l'absence de contraintes extérieures, d'autre part son rapport aux sels hydrosolubles soit ainsi qu'il a été indiqué précédemment.

30 Les cations de métaux non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse peuvent être pris de façon non limitative et purement indicative parmi les alcalins, les alcalino-terreux, l'aluminium, le béryllium, la plupart des terres rares et, d'une manière générale, les cations

des métaux très réducteurs non électrodéposables en solution aqueuse. Ils comprennent également les cations non réductibles en un métal, tels que par exemple l'ion ammonium, les ions ammonium quaternaires, notamment. Les sels hydrosolubles de ces cations doivent être entendus comme hydrosolubles en présence des autres sels hydrosolubles du matériau, c'est à dire choisis tels que le mélange de la totalité des sels présents dans le matériau soit hydrosoluble. Selon l'invention, on trouve particulièrement avantageux les alcalins et préférentiellement le lithium.

Un ou plusieurs solides peuvent être dispersés de manière homogène dans le matériau amélioré sous forme particulière pour notamment améliorer ou modifier les propriétés mécaniques, l'aspect du point-image ou segment d'image écrit, la diffusion et la réflexion de la lumière. En particulier un tel solide est un pigment masquant et/ou contrastant ayant pour fonctions de : masquer la contre-électrode si celle-ci ne constitue pas un fond de couleur et/ou de contraste satisfaisants et constituer un fond offrant le contraste le plus souhaitable avec l'aspect noir ou spéculaire du point-image ou segment d'image écrit (par exemple, masquer l'aspect noir d'une contre-électrode contenant du carbone et lui substituer un fond contrastant le plus souvent blanc pour un point-image noir) ; atténuer une possible teinte colorée parasite du matériau amélioré en la noyant ; et créer éventuellement un fond contrastant coloré particulier, en vue de la réalisation de dispositifs de modulation de lumière colorés ; plus spécialement, créer trois fonds colorés, chacun selon l'une des trois couleurs fondamentales de la synthèse trichrome additive en vue de la réalisation de dispositifs d'affichage multi-couleurs.

De nombreux pigments minéraux et organiques blancs et colorés sont utilisables sous réserve de leur absence d'interaction chimique avec les autres constituants du matériau amélioré. Un pigment blanc remarquablement stable dans la plupart des milieux électrolytiques selon l'invention et possédant un très grand pouvoir couvrant ainsi qu'un indice de blancheur élevé est le dioxyde de titane, principalement sous les formes cristallines rutile et anatase. Le pigment peut être utilisé en coopération avec un pigment coloré, soit en mélange, soit en superposition dans une couche composite de matériau amélioré, ce qui permet de modifier la saturation de la couleur et/ou de bénéficier pour un fond coloré du pouvoir couvrant élevé du dioxyde de titane. De tels pigments colorés sont, par exemple, le chromate de zinc, le minium, le bleu de cobalt, l'oxyde de chrome, notamment. On peut, de même, associer le dioxyde de titane et un colorant soluble. Un pigment noir stable est le carbone, notamment sous forme de noir de carbone.

Suivant la nature du pigment, sa granulométrie, sa couleur, son pouvoir couvrant et l'effet désiré, le taux de pigment dispersé dans le matériau amélioré peut varier dans de larges limites, de préférence entre 0,1 et 50 parties en poids de pigment pour une partie de résine polymère filmogène.

Si nécessaire ou désiré, dans le cas d'une cellule améliorée de modulation de la lumière fonctionnant par transmission, le matériau amélioré peut comporter un ou plusieurs colorants dissous ou dispersés, en vue de réaliser des filtres colorés à transmission ou transparence variable pour des dispositifs de modulation tels que des lucarnes colorées à transmission ou transparence variable

et des dispositifs d'affichage colorés ; plus spécialement en vue de réaliser trois filtres colorés chacun selon l'une des trois couleurs fondamentales de la synthèse trichrome additive pour la constitution de dispositifs d'affichage multicouleurs. De nombreux colorants, notamment du type de ceux utilisés pour les gouaches et les aquarelles, sont utilisables sous réserve de leur absence d'interaction chimique avec les autres constituants du matériau amélioré.

Comme déjà indiqué, le matériau amélioré peut comporter, si nécessaire, un ou des couples redox auxiliaires additionnels dont la forme réduite est d'une part hydrosoluble en présence des autres constituants hydrosolubles du matériau, et d'autre part, incolore ou peu coloré aux concentrations utilisées, ayant notamment pour fonctions de modifier le seuil de tension d'écriture, d'améliorer la réversibilité du processus d'écriture-effacement et d'augmenter le nombre de cycles possibles. On peut utiliser par exemple des espèces métalliques présentant deux degrés d'oxydation dont la forme réduite est soluble ou solubilisable, selon l'invention, par exemple par complexation par des anions halogèneure.

Le matériau amélioré peut comporter en outre un acide en quantité suffisante pour maintenir le pH à une valeur convenable et empêcher l'hydrolyse et/ou la précipitation des espèces métalliques présentes et/ou la gélification ou la synérèse ou la floculation de la résine dans le matériau amélioré. On peut utiliser par exemple de manière non limitative et purement indicative l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide acétique, l'acide perchlorique, l'acide chlorique, l'acide formique, l'acide nitrique, ou équivalent.

Le matériau amélioré de consistance solide peut comporter, en outre, un agent de réticulation de la résine polymère, en vue de renforcer ses qualités mécaniques, notamment la dureté et la cohésion, de la couche de matériau amélioré. On peut utiliser à cet effet les agents de réticulation habituels des résines polymères, tels que des composés et résines polyfonctionnels, par exemple le glyoxal, la diméthylolurée, un composé époxy, un carbodiimide, un isoxazole, l'amidon dialdéhyde, notamment.

On peut aussi, dans le cas de résines possédant par exemple des groupes carboxyliques, comme la carboxyméthylcellulose de sodium, utiliser des cations polyvalents comme Zr (IV), Sn (IV), Al (III), notamment. Dans le cas par exemple de Al (III), le poids de cation peut varier préférentiellement entre 0,01 et 0,5 parties pour une partie de résine. Avec de nombreux ions métalliques polyvalents électro-déposables utilisables selon l'invention, la réticulation peut être obtenue spontanément sans qu'il soit nécessaire de rajouter un agent réticulant supplémentaire. Les conditions de mise en oeuvre de l'agent de réticulation sont choisies de manière telle que la réticulation soit effectuée après constitution et application de la couche de matériau amélioré. Par exemple, avec un cation polyvalent, une concentration suffisamment faible associée à la présence d'un acide volatil empêche la réticulation notable tant que l'acide n'a pas été éliminé par évaporation. La réticulation de la résine réduit la capacité d'adhésion par contact de la couche de matériau électrolytique selon une structure préférée de la couche de matériau amélioré, on associe une couche réticulée, mécaniquement solide et cohérente, mais non adhésive, à une ou deux couches externes moins solides mais adhésives constituées avec une résine adéquate non réticulée.

Le matériau amélioré peut comporter, en outre, un agent complexant (tel que, par exemple, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'anion oxalate, notamment) qui peut aider à solubiliser certains sels métalliques et/ou faciliter le co-dépôt de plusieurs ions en un alliage métallique.

Le matériau amélioré peut comporter, en outre, un ou plusieurs composés, substances, constituants dissous ou dispersés susceptibles d'améliorer la stabilité du matériau amélioré et/ou ses propriétés optiques, mécaniques, électriques et/ou l'aspect et/ou d'autres caractéristiques du point-image ou segment d'image, la réversibilité du processus écriture-effacement, la durée de vie notamment, le nombre de cycles accessibles sans dégradation, les vitesses d'écriture et d'effacement, la mémoire, le seuil de tension électrique d'écriture et les caractéristiques électro-optiques, et notamment l'aspect du point-image.

Le matériau amélioré peut comporter, en outre, un ou plusieurs agents d'application en couche de faible épaisseur du matériau amélioré tels que, par exemple, des agents tensio-actifs, des substances plastifiantes, notamment.

Le matériau amélioré peut éventuellement contenir des résidus d'agents de préparation, d'application ou de conservation propres à un mode particulier de fabrication ou d'application en couche ou pellicule du matériau amélioré ou d'une composition formatrice du matériau amélioré.

Un procédé particulier préféré, de fabrication du matériau amélioré de consistance solide et de sa mise en

oeuvre en couches ou pellicules de faible épaisseur dans des cellules élémentaires de modulation de la lumière, mais non limitatif, comporte la constitution d'une composition formatrice fluide comprenant au moins les constituants du matériau amélioré et un supplément d'eau, cette dernière en 5 quantité telle que la composition formatrice fluide présente une fluidité convenable pour l'application ou formation en couche sur au moins une des électrodes d'une cellule élémentaire de modulation de la lumière et le 10 traitement - notamment séchage, traitement thermique - éventuel jusqu'à obtention de la consistance solide.

Par composition formatrice fluide, on entend une composition présentant, spontanément ou sous l'effet de 15 contraintes extérieures appliquées, telles que celles nécessaires à son application en couche, les propriétés d'un matériau fluide, susceptible de constituer le matériau amélioré dans sa consistance solide spontanément par interruption des contraintes extérieures, par évaporation 20 d'un excès d'eau et/ou de substances volatiles ou encore par induction d'une consistance solide par des moyens et traitements divers. La composition formatrice fluide comprend aussi le matériau amélioré dans sa composition finale tant qu'il reste déformable sans rupture de manière 25 continue en présence de contraintes extérieures appliquées.

Une composition formatrice fluide du matériau amélioré est obtenue par dissolution des constituants hydrosolubles et dispersion des constituants non solubles 30 dans de l'eau, suivies éventuellement de l'évaporation d'une partie de cette eau ou, au contraire, de la dilution par un ajout d'eau jusqu'à obtention de la viscosité convenable. La composition formatrice peut contenir aussi des substances destinées à faciliter son application ou

formation en couche, telles que par exemple des agents tensio-actifs, des substances plastifiantes. Elle peut contenir aussi des substances destinées à maintenir la stabilité de la composition formatrice et/ou permettre sa déformabilité continue, c'est à dire sans rupture : par exemple, en présence d'un agent de réticulation destiné à réticuler la résine dans la couche de matériau amélioré, la composition formatrice fluide peut contenir des agents retardateurs de la réticulation, tels que par exemple de manière non limitative des complexants, notamment ; elle peut contenir, pour empêcher l'hydrolyse de sels solubles en cas de dilution poussée, par exemple des acides, en particulier des acides volatiles. De telles substances peuvent être éliminées partiellement ou totalement de la couche de matériau amélioré, par exemple par évaporation si elles sont volatiles, ou au contraire subsister dans la couche dudit matériau.

Une caractéristique remarquable de ce mode possible de fabrication du matériau amélioré est de permettre d'ajuster de façon commode la viscosité de la composition formatrice entre des limites extrêmes, allant de celle d'un liquide proche de l'eau à celle d'une pâte solide en l'absence de contraintes extérieures. On peut ainsi ajuster la viscosité à une valeur convenable pour le mode choisi d'application ou formation en couche de faible épaisseur, qu'on peut prendre parmi les techniques connues en elles-mêmes d'application ou formation en couches, telles que par exemple : sérigraphie, lame d'air, barreau à fil (connue sous le nom de "coating bar"), raclette, extrusion, trempé, notamment, plus généralement l'ensemble des techniques dites de "films épais".

La composition formatrice est appliquée en couche d'épaisseur préférentiellement comprise entre quelques microns et plusieurs centaines de microns en fonction notamment de sa teneur en eau, de façon à obtenir une
5 couche de matériau amélioré d'épaisseur préférentiellement comprise entre quelques microns et plusieurs dizaines de microns, jusqu'à environ une centaine, sur l'une au moins des électrodes de la cellule élémentaire de modulation de la lumière. Elle est éventuellement séchée (par air chaud,
10 infra-rouges, exposition à l'atmosphère ambiante, notamment) jusqu'à obtention du matériau de consistance solide dans sa composition finale. Elle peut aussi faire l'objet, éventuellement d'un traitement additionnel, par exemple un traitement thermique, par exemple pour obtenir
15 ou accélérer la réticulation de la résine.

La couche de matériau amélioré peut être mise en oeuvre dans la cellule améliorée élémentaire de modulation de la lumière par application ou formation de cette couche
20 au contact d'une des électrodes, suivie de l'application de l'autre électrode au contact de la face libre de la couche. Avec le mode préféré de réalisation du matériau amélioré qui lui procure un toucher collant ou collant de contact ou superficiel, la cohésion de la cellule est assurée par la
25 simple adhérence de la couche de matériau améliorée à chacune des deux électrodes.

En plus de l'adhésion procurée par le collant de surface ou de contact du matériau amélioré et même en son
30 absence, la formation directe du matériau en couche sur un substrat tel qu'une des électrodes à partir d'une composition formatrice fluide enduite puis séchée peut procurer une adhérence naturelle à ce substrat qui peut être beaucoup plus forte que celle d'une couche de matériau

qu'on forme d'abord indépendamment et qu'on fait adhérer ensuite.

La composition formatrice fluide peut être enduite
5 ou appliquée sur une électrode en une seule couche ou en
plusieurs couches consécutives avec séchages intermédiaires
ou simultanés. Les différentes couches peuvent être
identiques entre elles, mais on peut aussi constituer
chaque couche avec un pourcentage différent des
10 constituants totaux, l'ensemble les contenant tous. On peut
aussi appliquer des couches de matériau amélioré
consécutives de compositions différentes. On obtient ainsi
une couche de matériau amélioré de structure composite. Par
exemple, on peut constituer une couche inférieure, c'est à
15 dire appliquée directement sur le substrat avec une résine
hydrosoluble facilement réticulable telle que, par exemple,
la carboxyméthylcellulose de sodium (et un agent de
réticulation) et la couche supérieure avec une résine
procurant un toucher collant ou collant de contact telle
20 que, par exemple, l'hydroxyéthylcellulose, la
polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, etc... La
couche composite de matériau amélioré ainsi formée adhère à
l'électrode sur laquelle on l'a formée, présente une
solidité élevée et présente un collant de contact qui
25 permet, dans mode possible de construction de la cellule
élémentaire de modulation de constituer cette dernière en
appliquant la seconde électrode sur la surface libre
collante de la couche composite à laquelle elle adhère.

30 On peut aussi appliquer une première couche (simple
ou composite) de matériau amélioré sur une des électrodes
et une seconde couche (simple ou composite) sur la seconde
électrode, et constituer la cellule élémentaire par la
réunion des deux couches en une couche composite unique en

mettant en contact les deux couches par leur face libre. Avec au moins une des deux couches composées selon le mode qui lui procure un toucher collant ou collant de contact, la cohésion de la cellule est assurée par la seule
5 adhérence des couches de matériaux aux électrodes et entre elles.

On peut aussi, au lieu de constituer des couches continues avec le matériau amélioré, diviser celui-ci en
10 grains ou particules et constituer les couches par juxtaposition de tels grains seuls ou maintenus, par exemple par le moyen d'un liant.

Dans un dispositif autonome principalement
15 d'affichage, comportant une multiplicité de points-image et/ou segments d'image, la couche de matériau amélioré peut, dans certaines constructions être commune à toutes les cellules élémentaires et occuper la totalité de la surface d'écran. Dans d'autres constructions du dispositif,
20 elle peut être distribuée selon une configuration superficielle de portions de couche, c'est à dire fractionnée en portions de couche ou couches d'aire réduite indépendantes et réparties sur l'écran, propres chacune à une cellule élémentaire ou encore propres chacune à un
25 groupe restreint particulier de cellules élémentaires (par exemple commune aux cellules d'une même ligne ou d'une même colonne dans un dispositif d'affichage matriciel). L'obtention de telles configurations avec de hautes résolutions est particulièrement aisée avec le présent mode
30 de fabrication de couches de matériau amélioré, en particulier grâce aux techniques de masques, stencils, écrans de soie, notamment, utilisés dans des procédés de dépôt dits de "films épais".

Il est également possible, dans une variante du procédé, de constituer la couche de matériau amélioré sur un substrat provisoire, constitué d'un matériau anti-adhérent tel que le polytétrafluoréthylène, puis de la transférer sur l'une ou l'autre des deux électrodes.

Une cellule de modulation de la lumière comporte, au moins, en combinaison :

1°) Une première électrode (électrode de travail) transparente ou substantiellement transparente, et électriquement conductrice ;

2°) Une seconde électrode (contre-électrode) écartée transversalement de l'électrode de travail et électriquement conductrice ;

3°) Au moins une couche (ou portion de couche) du matériau amélioré décrit précédemment interposée entre les deux électrodes et en contact avec elles dans la région d'un point-image ou d'un segment d'image ;

4°) Des zones d'amenée du courant électrique sur l'électrode de travail et la contre-électrode, aptes notamment à permettre d'une part d'appliquer à l'électrode de travail une tension électrique négative par rapport à celle de la contre-électrode, et, d'autre part, de faire passer entre les électrodes un courant dont le sens est opposé à celui du courant électrique résultant de l'application de la tension précédente.

Un dispositif élémentaire de modulation de la lumière comprend au moins :

- 5 . Une première électrode (électrode de travail) transparente ou substantiellement transparente, et électroniquement conductrice, éventuellement portée par un premier substrat, ou substrat frontal, transparent ;
- 10 . Une seconde électrode (contre-électrode) ou électrode auxiliaire écartée transversalement de l'électrode de travail et électroniquement conductrice, transparente ou substantiellement transparente si le dispositif élémentaire est destiné à fonctionner par transmission, sans exigence de transparence si le dispositif élémentaire n'est destiné à fonctionner que par
- 15 réflexion, éventuellement portée par un second substrat, transparent si le dispositif élémentaire est destiné à fonctionner par transmission ;
- 20 . Au moins une couche (ou portion de couche) de matériau amélioré tel que décrit précédemment interposée entre les deux électrodes et en contact avec elles dans la région d'un point-image ou d'un segment d'image ;
- 25 . Des zones d'amenée du courant électrique sur les électrodes (c'est à dire une cellule de modulation) et
- 30 . Des amenées de courant électrique au contact des zones d'amenées du courant électrique ;
- . Des connexions électriques prolongeant les amenées de courant ;

. Au moins un substrat mécanique, porteur de ce dispositif.

5 Un dispositif élémentaire peut comporter, en outre, des moyens de contraste et/ou de masquage de la périphérie de la zone optiquement colorable (point-image ou segment d'image), si ces moyens ne sont pas déjà intrinsèquement créés par les composants du dispositif élémentaire. Il peut
10 comporter, également, des moyens d'isolation et de protection des composants vis à vis de l'atmosphère ambiante et/ou des moyens de maintien de la cohésion du dispositif et/ou de la permanence des contacts électriques internes.

15

Un dispositif autonome de modulation de lumière comporte au moins un tel dispositif élémentaire et généralement une pluralité, (notamment dans le cas d'un dispositif d'affichage) et en outre la prolongation jusqu'à
20 un ou plusieurs connecteurs ou une ou plusieurs zones de connexion électriques des dispositifs élémentaires et des moyens mécaniques porteurs conférant au dispositif une rigidité structurelle, le tout permettant d'utiliser ce dispositif comme une unité autonome. Les composants
25 complémentaires du dispositif autonome sont notamment : support ou substrats mécaniques, boîtier, encapsulation, connexions internes, connecteur(s) ou zone(s) de connexion, circuit imprimé, ainsi qu'on l'a déjà décrit. Dans le cas particulier d'un dispositif autonome comportant une
30 pluralité ou multiplicité de dispositifs élémentaires, les composants ou constituants extrinsèques des différents dispositifs élémentaires peuvent être confondus et/ou combinés.

Un tel dispositif autonome de modulation de la lumière, en particulier d'affichage, utilisant un matériau amélioré de consistance solide, ne comprend que des matériaux solides.

5

Il présente une simplicité remarquable de structure et de construction avec des exigences réduites vis-à-vis des matériaux constitutifs et composants et une très grande tolérance vis-à-vis des contraintes extérieures, ce qui permet la construction simple et bon marché de dispositifs de modulation de la lumière, et, notamment de dispositifs d'affichage les plus divers, à adressage direct ou matriciel, et en particulier la réalisation de très grands panneaux d'affichage (tels que, par exemple, pour des stades, des aéroports, etc...).

15

En effet, il n'est pas nécessaire de maintenir entre l'électrode et la contre-électrode d'une cellule élémentaire d'affichage un parallélisme rigoureux et un écartement précis, ni par conséquent nécessaire de prévoir un espaceur spécifique ; une couche de matériau amélioré telle que déposée par des techniques industrielles connues d'enduction ou d'application suffit à constituer l'espaceur et à définir un écartement de précision et de parallélisme suffisants.

25

Il n'est pas non plus nécessaire d'utiliser une électrode de travail et une contre-électrode d'une planéité sans défauts : la déformabilité ou complaisance plastique ou viscoélastique du matériau électrolytique de consistance solide lui permet d'épouser une courbure générale, si elle existe, ainsi que des défauts locaux, et d'assurer l'excellent contact physique et électrique nécessaire au fonctionnement. C'est ainsi, par exemple, que des

30

électrodes transparentes déposées sur une plaque de verre étiré ordinaire, conviennent à la réalisation de dispositifs d'affichage.

5 Il n'est pas non plus nécessaire, avec le mode de réalisation du matériau amélioré selon l'invention qui lui procure un toucher collant ou collant de contact, de prévoir des moyens mécaniques spécifiques pour maintenir la cohésion de la cellule élémentaire d'affichage, ni des
10 moyens mécaniques pour appliquer et maintenir une pression sur la cellule en vue d'assurer et de conserver l'excellent contact physique et électrique nécessaire à chaque interface conducteur électronique - conducteur ionique pour un bon fonctionnement : l'adhérence de la couche de
15 matériau amélioré à chaque électrode suffit à maintenir la cohésion de la cellule élémentaire et la qualité et la permanence du contact électrique.

 Enfin, avec le mode de réalisation du matériau
20 amélioré qui lui maintient une conductivité permanente même en contact avec l'atmosphère ambiante, il n'est pas nécessaire de prévoir des moyens de scellement rigoureusement étanches de la cellule élémentaire ou dispositif destinés à interdire complètement l'entrée d'air
25 et/ou d'humidité atmosphériques et la sortie d'humidité contenue dans la couche de matériau amélioré ; une isolation protectrice du dispositif est souhaitable en général ou même nécessaire en cas de fonctionnement dans des ambiances atmosphériques extrêmes, corrosives ou
30 agressives, pour limiter ou empêcher les contaminants et agents de corrosion éventuels présents dans le milieu extérieur d'accéder aux composants du dispositif y compris à ceux extérieurs aux cellules tels que par exemple, les conducteurs de connexion et de raccordement, mais

généralement sans avoir à aller aux contraintes d'un scellement rigoureusement étanche de chaque cellule.

En ce qui concerne les dispositifs tels que les
5 panneaux d'affichage de très grande surface, on sait que ceux-ci peuvent se trouver naturellement soumis à un ensemble de contraintes capables d'affecter leur intégrité physique et leur bon fonctionnement : en raison de cette grande taille, des dilatations thermiques différentielles
10 (telles que résultant par exemple de l'exposition unilatérale ou partielle au soleil ou de la proximité asymétrique d'une source de chaleur), des flexions (telles que résultant par exemple de l'effet du vent ou de contraintes mécaniques imposées par l'architecture de soutien ou d'encadrement), des vibrations (induites par
15 exemple par la circulation de véhicules ou par des chocs), etc..., entraînent des contraintes et déformations locales qui peuvent être considérables, et qui sont susceptibles d'altérer l'intégrité physique des cellules de modulation, de dégrader la qualité du contact électrique aux interfaces
20 et d'altérer l'étanchéité des scellements indispensables dans les dispositifs d'affichage de l'art antérieur, en particulier dans les dispositifs électrochromiques de l'art antérieur. En revanche, dans les dispositifs selon
25 l'invention, la combinaison des propriétés de déformabilité plastique ou viscoélastique, de collant de contact du matériau amélioré de consistance solide et d'absence de nécessité de scellement rigoureusement étanche, permet aux grands panneaux de ne pas être affectés dans leur intégrité
30 ni dans leur fonctionnement par les contraintes thermiques et mécaniques mentionnées.

On décrit maintenant plus en détail un tel dispositif ainsi généralement décrit.

L'électrode de travail est constituée d'un matériau présentant à la fois des propriétés de conduction électronique et de substantielle transparence optique, tel que par exemple, une couche mince, généralement de quelques dizaines à quelques milliers d'Angströms d'épaisseur, d'or, d'oxyde d'étain ("TO"), d'oxyde d'indium, d'oxyde mixte d'étain et d'indium ("ITO"), ou équivalent, cette liste n'étant pas limitative et seulement indicative. Une telle couche est généralement déposée sur un substrat transparent tel qu'une plaque de verre ou une feuille de matière plastique qui peut constituer alors un substrat frontal du dispositif élémentaire, et peut même constituer un substrat frontal unique de l'ensemble des électrodes de travail individuelles d'un dispositif autonome lorsque celui-ci comprend une multiplicité de points-image et/ou segments d'image. Dans ce cas, les électrodes de travail individuelles sont constituées par une configuration de portions de couche mince conductrice transparente déposées sur un tel substrat frontal unique ou sont configurées par attaque sélective d'une couche unique. Le verre "NESA" de PPG INDUSTRIES, constitué d'une couche mince d'oxyde d'étain déposée sur une plaque de verre, est un exemple d'électrode transparente et de substrat utilisables dans l'invention.

La contre-électrode est constituée comme l'électrode de travail d'un matériau conducteur et transparent si le dispositif de modulation de la lumière est destiné à fonctionner par transmission ou transparence. S'il s'agit d'une couche mince déposée sur un substrat transparent de verre ou de matière plastique, ce dernier peut constituer un substrat dorsal unique de l'ensemble des contre-électrodes d'un dispositif de modulation lorsque

celui-ci comprend une multiplicité de points-image et/ou segments d'image. Dans ce cas, de la même manière que les électrodes de travail individuelles, les contre-électrodes individuelles sont constituées par une configuration de portions de couche mince conductrice transparente déposées sur un tel substrat dorsal unique ou sont configurées par attaque sélective d'une couche unique. Cependant, si le dispositif de modulation comprend déjà un substrat frontal unique susceptible de former un support mécanique pour le dispositif, il peut être avantageux, notamment pour ne pas introduire une éventuelle rigidité additionnelle, d'avoir des contre-électrodes mécaniquement indépendantes les unes des autres et par conséquent, de ne pas constituer de substrat dorsal unique.

La contre-électrode n'a pas besoin d'être transparente si le dispositif de modulation de la lumière est destiné à fonctionner par réflexion. Il lui suffit alors de présenter des propriétés de conduction électronique. Un très grand nombre de matériaux homogènes ou composites présentant une conduction électronique sont susceptibles de convenir. On utilise avantageusement des matériaux de contre-électrode se présentant sous forme de feuilles et de couches de faible épaisseur, et préférentiellement présentant sous cette forme une certaine souplesse ou déformabilité.

On entend par matériau de contre-électrode, un matériau, homogène ou composite, à partir duquel il est possible de constituer une configuration superficielle de contre-électrodes. Un tel matériau peut être par exemple une feuille souple de graphite pyrolitique, une matière plastique chargée de particules de carbone ou de métal, une pâte conductrice pour sérigraphie, une feuille de matière

plastique ou de verre dont une face est recouverte d'une couche mince d'un oxyde semi-conducteur transparent.

5 On peut utiliser par exemple comme matériau de contre-électrode des feuilles métalliques minces, des feuilles souples de graphite pur (feuilles flexibles de graphite "Grafoil" de Union Carbide ou "Papyex" du Carbone-Lorraine, etc...) des tissus ou toiles de graphite ou de carbone (feutres de carbone "RVC" et de graphite "RVG", 10 tissus de carbone "TCM" et de graphite "TGM" du Carbone-Lorraine, etc...), cette liste n'étant pas limitative et seulement indicative.

15 On peut aussi utiliser des matériaux conducteurs composites tels que des feuilles de matières plastiques ou d'élastomères (chlorure de polyvinyle, polyoléfines, silicones, etc...) chargées avec des particules, fibres ou paillettes de substances ayant une conductivité électronique, par exemple, des métaux : cuivre, argent, 20 nickel, notamment (telles que les feuilles "Conmax" de Tecknit chargé avec du nickel, notamment), des semi-conducteurs : oxyde d'étain, oxyde d'indium, notamment, du graphite ou du carbone (telles que les feuilles "Condulon" de Pervel Industries, "Cabelec" de Cabot, "Abbey 100" de 25 Abbey Plastics Corporation, Polyisobutylène chargé de graphite de Niklaus Branz, notamment). Cette liste étant également non limitative et purement indicative.

30 On peut encore utiliser comme matériau de contre-électrode une composition conductrice originellement fluide, composée généralement d'une résine et d'une charge conductrice électronique particulière et éventuellement d'un solvant, déposée sur un substrat puis séchée ou polymérisée, par exemple une encre ou pâte conductrice

sérigraphiable (telle que "Electrodag 423 SS" à base de graphite d'Acheson, "ACP-020J" à base de cuivre et "TU-40S" à base de graphite de Asahi Chemical, etc...), ou encore par exemple, un vernis conducteur ou peinture conductrice (tel que "Copalex 100" à base de cuivre de Showa Denko, "Electrodag 440AS" à base de nickel et "Electrodag 5513" à base de graphite de Acheson, "Acrylic-1" à base d'argent et "Latex 1000" à base de carbone de Tecknit, "Electrodag 5406" d'Acheson, etc...) déposé en couche de faible épaisseur par les techniques connues de sérigraphie, de projection au pistolet, d'enduction par lame d'air ou barreau à fil hélicoïdal, de trempé, etc... (On entend par techniques dites de "films épais" l'ensemble de ces techniques et des techniques diverses de formation d'un film ou couche solide dans des épaisseurs de l'ordre de celles définies précédemment comme étant de "faible épaisseur" à partir d'un matériau fluide). On peut dans ce cas utiliser comme substrat un des matériaux conducteurs en forme de feuille cités précédemment, et constituer ainsi des contre-électrodes de structure composite fournies par l'association, par exemple, en couches superposées, de plusieurs matériaux de contre-électrodes différents, association susceptible de combiner éventuellement de manière avantageuse leurs caractéristiques. On peut aussi dans ce cas utiliser un substrat isolant électriquement, imperméable ou encore poreux ou encore perforé par exemple, une feuille mince de matière plastique isolante électriquement imperméable ou perforée ou une feuille d'un non tissé en fibres synthétiques. Cette disposition peut avantageusement être mise en oeuvre dans un dispositif d'affichage comportant une multiplicité de points-image et/ou segments d'image. Elle permet sur un substrat dorsal isolant unique, de préférence en forme de feuille mince souple, de réaliser de façon simple et économique

l'ensemble de la configuration des contre-électrodes à l'aide des techniques de films épais mentionnées plus haut. Ce substrat dorsal isolant unique peut être permanent, c'est à dire constituer un composant définitif du
5 dispositif d'affichage. Il peut aussi, par un choix approprié comme substrat d'une feuille de matière plastique non adhésive et/ou d'une feuille recouverte d'une couche de substance anti-adhérente, n'être présent qu'à titre temporaire, pour être retiré une fois le dispositif
10 terminé. Dans ce cas, il ne constitue qu'un moyen intermédiaire commode de fabrication permettant une réalisation avantageuse de la configuration de contre-électrodes.

On peut également, dans un autre mode de
15 réalisation d'une contre-électrode d'un dispositif, déposer une composition conductrice originellement fluide à l'aide des techniques de films épais directement sur la couche de matériau amélioré, elle-même éventuellement déjà
20 préalablement appliquée sur l'électrode de travail. Dans un dispositif d'affichage comportant une multiplicité de points-image et/ou segments d'image, on peut ainsi directement appliquer, à l'aide des techniques de films épais et en utilisant des écrans, stencils et/ou masques appropriés, une configuration voulue de portions de couche
25 formant des contre-électrodes sur une configuration conjuguée de portions de couche de matériau amélioré, elle-même déjà appliquée sur une autre configuration conjuguée d'électrodes de travail déposées sur un substrat transparent pouvant constituer un support mécanique de
30 l'ensemble du dispositif d'affichage et susceptible même de constituer l'unique support mécanique du dispositif. Les portions de couche précédentes ou couches d'aires réduites formant contre-électrode, sont des portions de couche indépendantes entre elles qui peuvent être, selon le cas,

propres chacune à une cellule élémentaire ou commune
chacune à un groupe restreint particulier de cellules
élémentaires, par exemple commune aux cellules d'une même
ligne ou d'une même colonne.

5

E X E M P L E SExemple I :

On prépare la composition formatrice fluide
suivante :

10

Bromure de lithium	4,7	parties en poids		
Chlorure de bismuth(III)	1,7	"	"	"
Chlorure de cuivre(II)	0,04	"	"	"
Chlorure de fer(III)	0,04	"	"	"
15 Acide chlorhydrique	0,8	"	"	"
Triton X 100	0,2	"	"	"
Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	1,6	"	"	"
Eau	91,0	"	"	"

20

qui correspond au matériau amélioré dont la
composition en équilibre avec une humidité relative
atmosphérique de 50 % est :

25

Bromure de lithium	31,8	parties en poids		
Chlorure de bismuth(III)	11,5	"	"	
Chlorure de cuivre(II)	0,27	"	"	
Chlorure de fer(III)	0,27	"	"	
Acide chlorhydrique	<0,1	"	"	
30 Triton X 100	1,4	"	"	
Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	10,8	"	"	
Eau	44,0	"	"	

35

Le rapport dans ce matériau amélioré entre le poids des sels hydrosolubles et celui de l'eau est 1,0, le rapport entre le poids du sel de cation non électrodéposable et celui des métaux électrodéposables à partir d'une solution aqueuse est 2,64, et les anions halogénure représentent 100 % des anions présents. Le pH du matériau amélioré est d'environ 3,5.

On prépare la composition formatrice fluide précédente en dissolvant les six premiers constituants dans la moitié de l'eau totale. On y ajoute sous agitation l'hydroxyéthylcellulose préalablement dissoute dans le reste de l'eau. Cette composition formatrice fluide, dont le pH est 0,5, présente une viscosité convenable pour être enduite au rouleau à fil hélicoïdal. Sur une électrode transparente d'oxyde mixte d'indium et d'étain ("ITO") adhérant à une plaque de verre ou à une plaque ou film de matière plastique transparente, on applique successivement plusieurs couches, avec séchages intermédiaires à l'air chaud jusqu'à consistance solide, jusqu'à obtention d'une couche de matériau amélioré d'une dizaine de microns environ d'épaisseur totale ; on limite l'étendue de cette couche, qui est transparente et pratiquement incolore, à un disque d'environ 1cm² de diamètre. Sur la face libre de cette couche de matériau amélioré qui présente un collant de surface ("tack"), on applique une deuxième électrode transparente d'oxyde mixte d'indium et d'étain adhérant elle aussi à une plaque de verre, de dimensions supérieures à celles du disque de matériau amélioré.

30

La cellule de modulation de lumière par transmission ainsi obtenue, dont la cohésion est assurée par les seules propriétés adhésives de la couche de matériau amélioré, présente dans la zone définie par le

disque de matériau amélioré une transmission optique plus élevée que dans la zone périphérique qui ne comporte que les deux plaques de verre recouvertes d'"ITO" ; cette transmission plus élevée est très certainement due à de
5 moindres pertes par réflexion aux interfaces électrode - matériau amélioré qu'aux interfaces électrode - air en raison de l'indice de réfraction plus élevé du matériau amélioré.

10 On applique entre les électrodes transparentes une différence de potentiel de 2,5 Volts : on observe par transmission et par réflexion une augmentation progressive uniforme de la densité optique de la cellule sur une
15 surface exactement délimitée par le disque de matériau amélioré. En prolongeant l'application de la tension, on arrive à obtenir en transmission l'opacification totale de la cellule. En inversant le sens de la différence de potentiel, on observe un éclaircissement de la zone
20 densifiée jusqu'à restauration de la transmission ou transparence initiale ; arrivé à ce stade, il faut supprimer la tension d'effacement qui deviendrait une tension d'écriture et amorcerait une nouvelle densification de la cellule. On peut également effacer, mais plus
25 lentement, simplement en mettant la cellule en court-circuit ; on peut encore combiner un effacement partiel par application limitée dans le temps d'une tension inverse avec l'effacement de la densité optique résiduelle par mise en court-circuit.

30 La cellule à transmission variable de la lumière ainsi obtenue fonctionne comme un filtre gris dont on peut faire varier la densité optique de manière continue depuis la transmission ou transparence initiale en contrôlant le temps pendant lequel on fait passer le courant.

On observe qu'il existe un seuil de tension d'environ 1,7 Volt en dessous duquel on ne densifie pas la cellule. Un tel seuil permet, en appliquant à la cellule une tension d'effacement inférieure à ce seuil, d'éclaircir la cellule sans crainte de réamorcer une augmentation de la densité optique : on peut maintenir sans conséquences la tension d'effacement au-delà de l'éclaircissement complet.

10

On observe qu'on peut faire fonctionner cette cellule à transmission variable de la lumière dans un intervalle de températures allant de + 70 °C à - 45 °C, les extrêmes ne paraissant toutefois constituer des limites.

15

Dans une variante de réalisation et de constitution de la cellule, on applique une couche de matériau amélioré sur une des électrodes transparentes supportée par son substrat de verre et une seconde couche de matériau amélioré sur la seconde électrode transparente supportée par son substrat de verre, et on forme la cellule en réunissant les deux demi-cellules par application des deux faces libres l'une contre l'autre ; l'adhérence des deux couches entre elles suffit à assurer la cohésion structurelle de la cellule.

20

25

30

Exemple 2 :

On prépare la composition formatrice fluide suivante :

99

	Bromure de lithium	4,7	parties en poids
	Chlorure de bismuth(III)	1,7	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,04	" "
	Chlorure de fer(III)	0,04	" "
5	Acide chlorhydrique	0,8	" "
	Triton X 100	0,2	" "
	Carboxyméthylcellulose de sodium "7 HOF" d'"Aqualon"	1,6	" "
	Eau	91,0	" "

10

qui correspond au matériau amélioré dont la composition en équilibre avec une humidité relative atmosphérique de 50 % est :

15	Bromure de lithium	31,8	parties en poids
	Chlorure de bismuth(III)	11,5	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,27	" "
	Chlorure de fer(III)	0,27	" "
	Acide chlorhydrique	<0,1	" "
20	Triton X 100	1,4	" "
	Carboxyméthylcellulose de sodium "7 HOF" d'"Aqualon"	10,8	" "
	Eau	44,0	" "

25

Lors du séchage de la composition formatrice fluide, la carboxyméthylcellulose de sodium est progressivement réticulée par les cations trivalents Bi(III) et divalents Cu(II) et se trouve donc réticulée dans la couche de matériau amélioré constitué. Cette couche adhère à la surface sur laquelle on la forme mais sa surface libre ne présente pas de collant de contact.

35

Sur deux plaques de verre recouvertes chacune d'une électrode transparente, on applique comme dans l'exemple 1 une couche du matériau amélioré ci-dessus : chaque couche adhère à l'électrode transparente correspondante, mais ne présente pas de toucher collant sur sa face libre. On applique alors sur la face libre d'une de ces 2 couches une très mince couche de la composition formatrice fluide de l'exemple 1, qu'on sèche, et on réunit les deux moitiés de la cellule dont la cohésion se maintient alors grâce au collant de contact de la dernière couche appliquée. Les propriétés de la cellule de transmission ainsi formée sont sensiblement les mêmes que celles de l'exemple 1, à l'exception de sa mémoire en circuit ouvert, c'est à dire de la durée de la persistance de la densification après retrait de la source de tension, qui est beaucoup plus grande.

Exemple 3 :

20

On prépare la composition formatrice fluide suivante :

25	Bromure de lithium	1,7	parties en poids	
	Chlorure de lithium	4,9	"	"
	Chlorure de bismuth(III)	1,7	"	"
	Chlorure de cuivre(II)	0,013	"	"
	Chlorure de fer(III)	0,013	"	"
	Acide chlorhydrique	0,3	"	"
30	Triton X 100	0,2	"	"
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	1,6	"	"
	Eau	89,6	"	"

101

qui correspond au matériau amélioré dont la composition en équilibre avec une humidité relative atmosphérique de 50 % est :

5	Bromure de lithium	6,8	parties en poids
	Chlorure de lithium	19,6	" "
	Chlorure de bismuth(III)	6,8	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,05	" "
	Chlorure de fer(III)	0,05	" "
10	Acide chlorhydrique	<0,1	" "
	Triton X 100	0,8	" "
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	6,4	" "
	Eau	59,5	" "

15

Le rapport dans ce matériau amélioré entre le poids des sels hydrosolubles et celui de l'eau est 0,56, le rapport entre le poids des sels de cations non électrodéposables et celui des métaux électrodéposables à partir d'une solution aqueuse est 3,8, et les anions halogèneure représentent 100 % des anions présents. Le pH du matériau amélioré est d'environ 3,5.

20

On fabrique avec ce matériau amélioré une cellule de modulation de la lumière par transmission de la même manière que dans l'exemple 1. Les caractéristiques de cette cellule sont sensiblement les mêmes que celles de la précédente ; toutefois la mémoire en circuit ouvert, c'est à dire la durée de la persistance de la densification après retrait de la source de tension, est beaucoup plus grande.

30

35

Exemple 4 :

On prépare la composition fluide suivante :

	Bromure de lithium	7,8	parties	en poids
5	Nitrate d'argent	0,23	"	"
	Chlorure de cuivre(II)	0,04	"	"
	Acide chlorhydrique	0,1	"	"
	Triton X 100	0,2	"	"
10	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	1,6	"	"
	Eau	90,03	"	"

dans laquelle, ainsi que dans le matériau amélioré de consistance solide obtenu par séchage, le rapport entre le poids du sel de cations non électrodéposables et celui des métaux électrodéposables est de 28, et les anions halogèneure représentent plus de 95 % des anions présents.

On fabrique avec ce matériau amélioré une cellule de modulation de la lumière par transmission de la même manière que dans l'exemple 1. Les caractéristiques de cette cellule, qu'on fait fonctionner de la même manière, sont cependant différentes de celles de l'exemple 1 sur plusieurs points. Tout d'abord la cellule présente par réflexion un aspect spéculaire, c'est à dire un aspect de miroir dont la réflectivité croît avec le temps pendant lequel on fait passer le courant électrique ; cette réflectivité spéculaire s'observe de chaque côté de la cellule, c'est à dire que la cellule présente un aspect de miroir sur chacune de ses faces. Par transmission, la densité optique croît avec le temps de passage du courant comme avec la cellule de l'exemple 1, mais elle est nettement plus faible pour une même charge électrique. La mémoire est très courte. Cette cellule de modulation de la

lumière se comporte donc comme un miroir semi-réfléchissant à semi-réflexion variable.

5

Exemple 5 :

On étend le nombre et la nature des compositions formatrices fluides et des matériaux améliorés, en partant de celui décrit dans l'exemple 1 :

10

On remplace l'hydroxyéthylcellulose par les résines polymères filmogènes hydrosolubles suivantes :

15

- Alcool polyvinylique ("Poval 224" de Kuraray)
- Polyvinylpyrrolidone ("K 90" de GAF Corporation)
- Polystyrène sulfonate de sodium ("Versa T1" de National Starch).

20

et on fait varier le rapport (poids de mélange de sels hydrosolubles) / (poids de résine polymère) utilisé. On obtient après séchage des matériaux améliorés dont la consistance varie de solide relativement rigide à pâteux et à fluide selon la résine et le rapport sels/résine utilisé.

25

On réalise avec les matériaux améliorés précédents des cellules à transmission variable de la lumière de la même manière que dans l'exemple 1.

30

Exemple 6 :

On prépare directement la composition suivante :

	Bromure de lithium	19,0	parties en poids
5	Chlorure de bismuth(III)	5,5	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,05	" "
	Chlorure de fer(III)	0,05	" "
	Acide chlorhydrique	0,9	" "
	Triton X 100	0,2	" "
10	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 J" de "Aqualon"	24,2	" "
	Eau	50,1	" "

15 Ce matériau, qui présente la consistance d'un sirop épais, est directement utilisable comme matériau amélioré. Pour constituer une cellule de modulation de la lumière, on dépose une goutte de ce matériau sur une plaque de verre recouverte d'"ITO" munie de cales de 12 microns

20 d'épaisseur, et on écrase cette goutte avec une deuxième plaque de verre recouverte d'"ITO" jusqu'à venir en butée sur les cales. La cellule de modulation de la lumière par transmission ainsi obtenue présente des caractéristiques proches de celles de la cellule de l'exemple 1 avec une

25 mémoire plus grande.

On prépare directement une nouvelle composition identique à la précédente sauf qu'on remplace, dans les mêmes proportions, l'hydroxyéthylcellulose à bas poids

30 moléculaire "Natrosol 250 J" par l'hydroxyéthylcellulose à haut poids moléculaire "Natrosol 250 HHXR". On obtient un matériau amélioré directement utilisable dont la consistance est celle d'une pâte épaisse fluable. On l'utilise de la même manière que le précédent, mais en

devant mettre en oeuvre pour sa déformation des efforts beaucoup plus grands.

5 Exemple 7 :

On prépare la composition liquide suivante :

	Bromure de lithium	7,0	parties en poids
10	Chlorure de bismuth(III)	2,0	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,1	" "
	Chlorure de cuivre(I)	0,3	" "
	Chlorure de fer(III)	0,03	" "
	Acide chlorhydrique	1,0	" "
15	Triton X 100	0,2	" "
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 J" de "Aqualon"	29,0	" "
	Eau	60,4	" "

20

Cette composition liquide est directement utilisable comme matériau amélioré.

25

On constitue un dispositif matriciel d'affichage comportant une multiplicité de cellules élémentaires de modulation de la lumière par transmission à l'aide de deux plaques de verre recouvertes chacune d'une couche transparente conductrice d'oxyde d'étain ("TO"), cette couche étant configurée en bandes parallèles de 250 microns

30

de large au pas de 375 microns. Les deux plaques sont disposées de façon à ce que les deux réseaux de bandes soient orthogonaux ; elles sont séparées par un joint de 12 microns d'épaisseur et constituent une cellule étanche. On

35

remplit la cellule avec le matériau amélioré liquide par aspiration à l'aide de deux ouvertures qu'on obture ensuite

de façon à constituer une cellule scellée de façon rigoureusement étanche. Ce scellement étanche permet d'éviter l'évaporation de l'eau et l'oxydation par l'oxygène de l'air du cuivre (I), et donc de mettre en oeuvre le couple redox cuivre (I) \rightleftharpoons cuivre (II) ce qui permet de diminuer la tension d'écriture, le cuivre (I) ayant sur l'oxyde d'étain une surtension d'oxydation beaucoup plus faible que celle de l'ion Br_3^- .

En connectant à une source de tension une bande de "T0" de chaque plaque de verre, on densifie sélectivement le point-image carré constitué par l'intersection des projections orthogonales des deux bandes, sans densifier les points-image adjacents et sans que le point-image densifié diffuse ou se dilue dans les points-image adjacents. On a ainsi constitué selon l'invention un panneau matriciel d'affichage par transmission à haute résolution.

Exemple 8 :

On prépare la composition formatrice fluide suivante :

	Bromure de lithium	5,0	parties en poids
25	Chlorure de bismuth(III)	1,4	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,04	" "
	Chlorure de fer(III)	0,04	" "
	Acide chlorhydrique	0,7	" "
	Triton X 100	0,2	" "
30	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	1,0	" "
	Dioxyde de titane "Rex" de "Titafrance"	16,0	" "
	Eau	91,0	" "

35

107

qui correspond au matériau amélioré dont la composition en équilibre avec une humidité relative atmosphérique de 50 % est :

5	Bromure de lithium	16,3	parties en poids
	Chlorure de bismuth(III)	4,6	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,13	" "
	Chlorure de fer(III)	0,13	" "
	Acide chlorhydrique	<0,1	" "
10	Triton X 100	0,7	" "
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	3,3	" "
	Dioxyde de titane "Rex" de "Titafrance"	52,1	" "
15	Eau	22,7	" "

Le rapport dans ce matériau amélioré entre le poids des sels hydrosolubles et celui de l'eau est 0,93, le rapport entre le poids du sel de cation non électrodéposable et celui des métaux électrodéposables à partir d'une solution aqueuse est 3,35, et les anions halogèneure représentent 100 % des anions présents.

On applique à l'aide d'un barreau à fil hélicoïdal des couches successives, suivies de séchages, de la composition formatrice fluide sur l'électrode transparente d'une plaque de verre recouverte d'une électrode d'"ITO" jusqu'à obtention d'une couche du matériau amélioré correspondant d'une épaisseur totale d'une quarantaine de microns recouvrant la totalité de l'électrode transparente à l'exception d'une bande périphérique ; cette couche est blanche et opaque.

On découpe un disque de 6 mm de diamètre dans les contre-électrodes en forme de feuille mince et flexible suivantes :

- 5 8.1. Contre-électrodes en matériau homogène :
- 8.1.1. Feuille souple de graphite pur
 "Graphoil" de Union Carbide
- 10 8.1.2. Feuille souple de graphite pur
 "Papyex" du Carbone-Lorraine
- 8.2. Contre-électrodes en matériau composite :
- 8.2.1. Feuille de matière plastique chargée
15 de carbone particulaire "Condulon" de
 Pervel Industries
- 8.2.2. Feuille de polyisobutylène chargée de
 graphite particulaire de Niklaus Branz
- 20 8.3. Contre-électrodes composites avec substrat
 conducteur
- 8.3.1. Feuille de graphite "Papyex"
25 recouverte d'une couche d'encre à base
 de graphite pour sérigraphie
 "Electrodag 423 SS" de Acheson
- 8.3.2. Feuille de polyisobutylène chargé de
30 graphite recouverte d'une couche
 d'encre à base de graphite pour
 sérigraphie "Electrodag 423 SS" de
 Acheson,
- 8.3.3. Feuille de polyisobutylène chargé de
35 graphite recouverte d'une couche
 d'encre à base de graphite "Electrodag
 5406" de Acheson,
- 8.3.4. Feuille de graphite "Papyex"
40 recouverte d'une couche de pâte à base
 de graphite pour sérigraphie "TU20S"
 de Asahi Chemical,
- 8.3.5. Feuille de graphite "Papyex"
45 recouverte d'une couche de pâte à base
 de cuivre pour sérigraphie "ACP-020J"
 de Asahi Chemical,

5 8.3.6. Feuille de graphite "Papyex" recouverte d'une couche de vernis conducteur à base de nickel "Condulon 245" de "Pervel Industries".

10 8.4. Contre-électrodes composites avec substrat isolant

8.4.1.

8.4.2.

15 8.4.3.

8.4.4.

8.4.5.

20 8.4.6.

25 respectivement identiques à 8.3.1, 8.3.2., 8.3.3., 8.3.4., 8.3.5 et 8.3.6 sauf que la feuille flexible de graphite "Papyex" est remplacée par une feuille de non-tissé de polypropylène de 30 microns d'épaisseur.

30 On dépose au verso de chacun des disques une couche de laque d'argent "200" de Demetron. Ces disques sont alors appliqués (avec un intervalle entre eux) sur la couche de matériau amélioré. Enfin, on relie le verso de chaque disque à un bord de la plaque de verre à l'aide d'un ruban de cuivre autocollant "EZ" de Bishop reposant sur un ruban de polyester autocollant qui l'isole de la couche de matériau amélioré et de l'électrode transparente ; ce ruban
35 de cuivre, qu'on peut connecter facilement à partir du bord de la plaque à une source extérieure de tension, est solidarisé électriquement avec la contre-électrode à l'aide d'une goutte de laque d'argent "200". Enfin, on applique
40 sur la périphérie de l'électrode transparente un cordon périphérique de laque d'argent qui permet de connecter l'électrode transparente à la source extérieure de tension.

Ni les contre-électrodes ni les connexions ne sont visibles ou perceptibles à travers la couche blanche opaque de matériau amélioré.

5 Les disques ainsi appliqués présentent une certaine adhérence à la couche de matériau amélioré, mais cette adhérence est variable d'un disque à l'autre et irrégulière d'un point à un autre d'un même disque (ce qui se traduit en fonctionnement par des hétérogénéités de densité
10 optique). On exerce alors une pression sur chaque disque pour obtenir et maintenir un contact électrique satisfaisant.

On applique alors aux cellules de modulation de la
15 lumière par réflexion ainsi constitués une différence de potentiel de 1,5 Volt entre chaque contre-électrode en forme de disque et l'électrode transparente, cette dernière étant polarisée négativement par rapport à la contre-
20 électrode : on observe par réflexion un noircissement de chaque cellule selon une aire exactement délimitée par la projection du disque constituant la contre-électrode. La densité optique est uniforme à l'intérieur de chaque aire et on peut la faire varier selon une échelle continue de gris en modulant le temps selon lequel on fait passer le
25 courant. On remarque qu'à saturation, on obtient un noir d'encre d'imprimerie de tonalité particulièrement profonde. En appliquant une différence de potentiel de sens opposé également de 1,5 Volt, on efface la densité optique créée et on restitue l'aspect blanc initial. On observe qu'on
30 peut prolonger l'application de la tension d'effacement au-delà de l'effacement total sans inconvénient visible.

La densité obtenue pour une même durée d'application de la tension d'écriture varie selon la

contre-électrode, ce qui indique des différences probables d'impédance.

On constate qu'à l'exception de cellules formées avec les contre-électrodes 8.3.5, 8.3.6, 8.4.5 et 8.4.6 qui n'ont aucun seuil, toutes les autres cellules présentent un seuil d'écriture d'environ 0,9 Volt, c'est à dire qu'on n'observe aucun noircissement avec une tension inférieure. On remarque que ce seuil est inférieur au seuil indiqué de 1,25 Volt dans l'exemple 4 du brevet français 87 10561, ce qui traduit une plus faible surtension et un meilleur facteur de discrimination entre points-image sélectionnés et points-image non sélectionnés dans le fonctionnement d'une matrice de points-image commandés uniquement par les deux réseaux orthogonaux de conducteurs de ligne et de colonne à l'intersection desquels ils se trouvent placés ; ceci assure une meilleure qualité d'adressabilité matricielle sans diaphotie.

Exemple 9 :

On répète les essais de l'exemple 8, mais en appliquant sur le recto (c'est à dire sur la face destinée à être en contact avec le matériau amélioré) de chaque contre-électrode, avant découpe des disques, une couche d'une dizaine de microns du matériau amélioré de l'exemple 1, selon la procédure de cet exemple 1.

On applique alors les disques ainsi enduits sur la couche de matériau amélioré de l'exemple 8 recouvrant l'électrode transparente sur son substrat de verre : cette fois-ci, les disques restent collés et la cohésion des cellules se maintient sans qu'il soit nécessaire d'appliquer une pression ; de même, sans pression

extérieure appliquée, le fonctionnement de chaque cellule est uniforme.

Exemple 10 :

5

On répète les essais de l'exemple 8, mais en appliquant sur le recto de chaque contre-électrode, avant découpe des disques, une couche de la composition formatrice fluide de l'exemple 8 jusqu'à obtenir une couche
10 d'une quarantaine de microns après séchage.

On applique alors les disques ainsi enduits sur la plaque de verre recouverte de l'électrode transparente : cette fois-ci également, les disques restent collés et la
15 cohésion des cellules se maintient sans qu'il soit nécessaire d'appliquer une pression ; de même, sans pression extérieure appliquée, le fonctionnement de chaque cellule est uniforme. Ceci traduit, comme dans l'exemple 9, la meilleure et plus uniforme continuité électrique entre
20 les différents conducteurs de la cellule obtenue en procédant de cette manière.

On remarque le comportement exceptionnel, avec des matériaux améliorés tels que celui de l'exemple 8, des
25 cellules selon les exemples 9 et 10, notamment celles utilisant les contre-électrodes composites 8.3.2 et 8.3.3 mettant en oeuvre une couche de carbone ou graphite particulaire dispersé dans un liant, cette couche étant elle-même appliquée sur un support conducteur imperméable
30 telle qu'une feuille souple de plastique chargée de carbone divisé :

On a déjà indiqué qu'on obtient lors du noircissement à saturation, un noir d'encre de tonalité

profonde et un contraste particulièrement élevé. On a également indiqué qu'on mesure un seuil de tension d'écriture de 0,9 Volt, lequel, avec une tension effective d'écriture de l'ordre de 1,5 Volt constitue un facteur de discrimination élevé entre points-image sélectionnés et non sélectionnés lors de l'adressage matriciel multiplexé d'une matrice de points-image, permettant d'envisager l'écriture sans diaphotie d'une telle matrice. On observe aussi des vitesses élevées d'écriture et d'effacement, de l'ordre de 5 50 à 100 millisecondes à 1,5 Volt pour obtenir un noir dense, ces temps descendant à environ 20 à 30 millisecondes avec une tension d'écriture de l'ordre de 2 Volt. On observe aussi avec surprise qu'on peut maintenir sans dommage une tension d'effacement de 1,5 Volt pendant une 15 durée prolongée après l'effacement total de la cellule. On observe aussi des durées de vie très élevées : on a pu aller jusqu'à 10 millions de cycles écriture-effacement sans dégradation apparente de la cellule. Par ailleurs, on a pu faire fonctionner de telles cellules dans un 20 intervalle de températures allant de - 45 °C à + 70°C.

Exemple 11 :

On étend le nombre et la nature des compositions formatrices fluides et des matériaux améliorés, en partant de celui décrit dans l'exemple 8 :

On remplace l'hydroxyéthylcellulose par les résines polymères filmogènes hydrosolubles suivantes :

- Alcool polyvinylique ("Poval 224" de Kuraray)
- Polyvinylpyrrolidone ("K 90" de GAF Corporation)

- Polystyrène sulfonate de sodium ("Versa T1" de National Starch)

5 et on fait varier le rapport (poids de mélange de sels hydrosolubles) / (poids de résine polymère) utilisé. On obtient après séchage des matériaux améliorés dont la consistance varie de solide relativement rigide à pâteux et à fluide selon la résine et le rapport sels/résine utilisé.

10

On étend de même la nature des sels de métaux non électro déposables au chlorure de lithium et au bromure de calcium et à des mélanges entre eux de ces sels et du bromure de lithium. On obtient des matériaux améliorés dont
15 les comportements dans les cellules de modulation de la lumière sont voisins, les différences portant en apparence surtout sur la mémoire.

20

On étend de même la nature du principal métal électrodéposable du matériau amélioré au nickel (II), au cadmium (II), au zinc (II) et au cuivre (I) et (II). On observe également des comportements voisins, la densité et la tonalité du noir, bien qu'excellentes, étant toutefois
25 inférieures à ce qu'on obtient avec le bismuth (III).

30

Exemple 12 :

115

On prépare la composition formatrice fluide suivante :

	Bromure de lithium	6,0	parties en poids
5	Chlorure de bismuth(III)	1,7	" "
	Chlorure de cuivre(II)	0,004	" "
	Chlorure de fer(III)	0,004	" "
	Acide chlorhydrique	0,9	" "
	Triton X 100	0,2	" "
10	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 J" de "Aqualon"	1,2	" "
	Dioxyde de titane "Rex" de "Titafrance"	9,5	" "
	Eau	80,5	" "
15			

On évapore l'eau jusqu'à être en équilibre avec une humidité relative d'environ 50 %. Le matériau amélioré ainsi obtenu présente une consistance de pâte dentifrice. On peut constituer avec ce matériau des cellules et dispositifs de modulation de la lumière par réflexion en le laminant en couche de quelques microns à quelques dizaines de microns sur une plaque de verre recouverte d'une couche conductrice transparente convenablement configurée, puis en appliquant sur la face libre du matériau une contre-électrode ou une configuration de contre-électrodes, ou encore en l'écrasant entre deux de ces plaques.

Exemple 13 :

30

On prépare la composition liquide suivante :

	Bromure de lithium	18,0	parties en poids
	Chlorure de bismuth(III)	5,2	" "
35	Chlorure de cuivre(II)	0,01	" "

116

	Chlorure de fer(III)	0,01	"	"
	Acide chlorhydrique	2,5	"	"
	Triton X 100	0,2	"	"
5	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 J" de "Aqualon"	5,7	"	"
	Dioxyde de titane "Rex" de "Titafrance"	5,0	"	"
	Eau	63,4	"	"

10 Cette composition liquide est directement utilisable comme matériau amélioré.

15 On constitue un dispositif matriciel d'affichage comportant une multiplicité de cellules élémentaires de modulation de la lumière par réflexion à l'aide de deux plaques de verre recouvertes chacune d'une couche transparente conductrice d'oxyde d'étain ("TO"), cette couche étant configurée en bandes parallèles de 250 microns de large au pas de 375 microns. L'une des plaques a ses

20 bandes conductrices recouvertes, par exemple par sérigraphie, d'une couche de quelques microns de carbone ou de graphite particulaire dispersé dans un liant, tel que par exemple l'encre à base de graphite pour sérigraphie "Electrodag 423 SS" de Acheson. Les deux plaques sont

25 disposées de façon à ce que les deux réseaux de bandes soient orthogonaux ; elles sont séparées par un joint de 12 microns d'épaisseur et constituent une cellule étanche. On remplit la cellule avec le matériau amélioré liquide par aspiration à l'aide de deux ouvertures qu'on obture ensuite

30 de façon à constituer une cellule scellée de façon rigoureusement étanche. Ce scellement étanche permet d'éviter l'évaporation de l'eau.

35 En connectant à une source de tension une bande de "TO" de chaque plaque de verre, la polarité positive étant

appliquée sur la bande sur laquelle a été déposée l'encre graphitée, on densifie sélectivement le point-image carré constitué par l'intersection des projections orthogonales des deux bandes, sans densifier les points-image adjacents et sans que le point-image densifié diffuse ou se dilue dans les points-image adjacents. On a ainsi constitué selon l'invention un écran matriciel d'affichage par réflexion à haute résolution.

10 Exemple 14 :

On prépare les 4 compositions formatrices fluides suivantes, les proportions indiquées étant en parties en poids :

15	A	B	C	D
	Iodure de sodium	24,5		
	Bromure de lithium		9,7	8,0
	Chlorure de lithium	0,4	0,3	
	Nitrate d'argent	1,9	0,3	0,2
20	Chlorure de cuivre	0,02	0,02	
	Chlorure d'antimoine (III)		0,06	
	Perchlorate de plomb (II)			0,2
	Chlorure de plomb (II)		0,2	
	Chlorure de bismuth (III)	0,1		
25	Acide citrique	3,5		
	Acide chlorhydrique		0,6	0,5
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR"	1,0	1,4	1,1
	Eau q.s.p 100			

30

Le rapport pondéral entre les sels de cations non électrodéposables et les sels de cations électrodéposables étant respectivement 13, 28, 40, et 17.

On constitue des cellules de modulation de la lumière avec ces compositions formatrices fluides selon les méthodes décrites dans l'exemple 10, en utilisant les contre-électrodes composites 8.3.2. et 8.3.3. mettant en oeuvre une couche de carbone ou graphite particulaire dispersé dans un liant, cette couche étant elle-même appliquée sur un support conducteur imperméable telle qu'une feuille souple de plastique chargée de carbone divisé. Les cellules ainsi constituées apparaissent toutes noires, les matériaux améliorés tous transparents ne masquant pas les contre-électrodes carbonées.

En appliquant une tension de 1,5 Volt entre les électrodes de chaque cellule, chacune développe une réflectivité spéculaire, c'est à dire que chaque cellule passe d'un aspect noir à un aspect de miroir. La réflectivité s'accroît avec le temps de passage du courant. En inversant les polarités, la réflectivité spéculaire s'atténue et disparaît et on repasse de l'aspect de miroir à l'aspect noir dense. La réflectivité spéculaire développée dépend du matériau amélioré utilisé : avec B et surtout D, on développe des miroirs clairs à haute réflectivité ayant l'apparence d'un miroir d'argent classique ; avec C, on développe un miroir sombre ; avec B, on passe selon les conditions électriques d'un aspect spéculaire à un aspect brillant non spéculaire.

Dans une variante de D, on a substitué au chlorure de plomb le chlorure de mercure (II) avec des caractéristiques semblables.

REVENDEICATIONS

1. Matériau destiné plus spécialement à des
procédés, cellules et dispositifs, électrochromiques de
5 modulation de la lumière, par réflexion ou transmission,
constitué au moins par un mélange homogène, d'au moins :

a) un sel ou un mélange de sels d'au moins un métal
qui peut être réversiblement déposé
10 cathodiquement et oxydé anodiquement à partir
d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple
ou complexe ;

b) un sel ou un mélange de sels d'au moins un métal
ou cation non électrodéposable à partir d'une
15 solution aqueuse ;

c) au moins une résine polymère filmogène
primitivement hydrosoluble ; et

20 d) de l'eau ;

ledit matériau possédant une électroconductivité
ionique, et en outre comprenant un couple rédox auxiliaire
25 réversible ;

ledit matériau étant capable, réversiblement :

a) de développer par réduction cathodique d'au
30 moins un ion métallique électrodéposable présent
dans le matériau un dépôt de métal ou d'alliage
métallique ;

5 b) de dissoudre par oxydation anodique le dépôt de métal ou d'alliage métallique et de réincorporer dans leur état originel l'ion ou les ions métalliques produits par cette oxydation ;

c) de développer par oxydation anodique la forme oxydée du couple redox auxiliaire ;

10 d) de développer par réduction cathodique la forme réduite du couple redox auxiliaire ;

15 caractérisé en ce que : les proportions de sels sont sélectionnés pour que la proportion pondérale du sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable soit au moins égale à celle du sel ou
20 mélange de sels d'au moins un métal qui peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe ; et le mélange de sels est hydrosoluble.

25 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les constituants et les compositions sont choisis dans le groupe permettant d'obtenir une consistance solide et une déformabilité plastique ou viscoélastique.

30 3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que les constituants et la composition sont sélectionnés dans le sous-groupe permettant d'obtenir des propriétés adhésives, notamment un toucher collant ou collant de contact.

4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les constituants et les compositions permettent d'obtenir une consistance fluide.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble est choisie
5 préférentiellement dans la proportion d'une partie en poids pour 0,05 à 150 parties de sels anhydres.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel ou
10 mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable est choisi préférentiellement dans la proportion pondérale d'au moins trois parties pour une partie de sel ou mélange de sels d'au moins un métal qui
15 peut être réversiblement déposé cathodiquement et oxydé anodiquement à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les ions de
20 métal ou cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse sont choisis dans une proportion substantielle, préférentiellement supérieure à 90 %, dans le groupe comprenant les alcalins, les alcalino-terreux, l'aluminium, le béryllium, les terres rares non
25 électrodéposables à partir d'une solution aqueuse, les cations non réductibles en un métal notamment l'ion ammonium, les ions ammonium quaternaire.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les anions
30 conjugués des cations présents sont dans une proportion substantielle, préférentiellement supérieure à 90 % des anions halogénure.

9. Matériau selon la revendication 8 caractérisé en ce que le sel ou mélange de sels d'au moins un métal ou cation non électrodéposable à partir d'une solution aqueuse est dans une proportion substantielle un halogénure alcalin ou un mélange d'halogénures alcalins, préférentiellement un halogénure ou mélange d'halogénures de lithium.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte les ions d'un métal seul ou de plusieurs métaux cathodiquement déposables ou cathodiquement déposables avec d'autres ou à plusieurs à partir d'une solution aqueuse.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions est choisi dans le groupe comprenant le zinc, le cadmium, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer, le cobalt, 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, le molybdène.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le cuivre, sélectionné parmi les métaux, est associé à au moins un autre métal.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse sous forme de complexe halogénure.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend un terme d'un couple redox auxiliaire sous forme de complexe halogénure.

5

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange hydrosoluble de sels est hygroscopique et, préférentiellement, déliquescent en présence d'humidité atmosphérique.

10

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le rapport des sels - considérés à l'état anhydres - à l'eau est préférentiellement supérieur à 0,5 et plus préférentiellement supérieur à 1.

15

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble est choisie dans le groupe comprenant le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les éthers cellulosiques, l'alginate de sodium, la gélatine, la gomme arabique, le polyacrylamide, les polymères à groupements fonctionnels basiques notamment ammonium quaternaires notamment les polyvinylpyridines, les polymères à groupements fonctionnels acides notamment la carboxyméthylcellulose de sodium, l'acide polyacrylique et ses dérivés, notamment sulfoniques notamment l'acide polystyrène sulfonique et ses dérivés.

20

25

30

18. Matériau selon la revendication 1 caractérisé par la composition particulière suivante :

(a) un mélange de sel de bismuth (III) et d'un sel de cuivre ;

5 (b) un sel ou un mélange de sels d'un ou plusieurs cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse; les anions conjugués des cations présents, étant dans une proportion substantielle - préférentiellement supérieure à 90 % - des anions halogénures ;

10 (c) au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosolubles ;

et

15 (d) de l'eau.

19. Matériau selon la revendication 18 caractérisé par la composition particulière suivante :

20 (a) Un mélange de :

25 - Au moins un sel de bismuth (III) dans la proportion de 0,1 à 1 partie en poids,

- Au moins un sel de cuivre dans la proportion de 0 à 0,1 partie en poids,

30 - Au moins un sel de fer dans les proportions de 0 à 0,1 partie en poids ;

(b) Au moins un sel de lithium dans la proportion de 1 à 10 parties en poids; les anions conjugués des cations présents étant dans une proportion

substantielle - préférentiellement supérieure à 90 % - des anions bromure ou des anions chlorure ou un mélange des deux ;

5 (c) Au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ;

et

10 (d) de l'eau.

20. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par la composition particulière suivante :

15 (a) Un mélange comprenant d'une part un sel d'argent et, d'autre part, un sel de plomb, antimoine, mercure, cuivre ou un mélange de ceux-ci ;

20 (b) Un sel ou un mélange de sels d'un ou plusieurs cations non électrodéposables à partir d'une solution aqueuse; les anions conjugués des cations présents étant dans une proportion substantielle, préférentiellement supérieure à
25 90 %, des anions halogénures ;

(c) Au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ;

30 et

(d) de l'eau.

21. Matériau selon la revendication 20, caractérisé par la composition particulière suivante :

(a) Un mélange de :

5

- Au moins un sel d'argent dans la proportion de 0,1 à 1 partie en poids,

10

- Au moins un sel en cuivre dans la proportion de 0 à 0,1 partie en poids,

15

- Au moins un sel d'antimoine, plomb, mercure ou un mélange de ceux-ci dans la proportion de 0 à 0,1 partie en poids

20

(b) de l'iodure de sodium ou du bromure de lithium dans la proportion de 1 à 20 parties en poids, les anions conjugués des cations présents étant dans une proportion substantielle - préférentiellement supérieure à 90 % - des anions halogénures ;

25

(c) au moins une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ;

et

(d) de l'eau.

30

22. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait qu'il comporte, en outre, au moins un solide dispersé.

23. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'une couche de celui-ci est transparente ou substantiellement transparente en vue d'être associée à une contre électrode transparente dans une cellule élémentaire fonctionnant par transmission.

24. Matériau selon la revendication 22, caractérisé en ce que le solide particulaire dispersé est un pigment masquant et/ou contrastant en vue d'être associé, sous forme d'une couche, aux électrodes d'une cellule élémentaire fonctionnant par réflexion.

25. Matériau selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un pigment blanc tel que le dioxyde de titane, notamment sous les formes cristallines rutile ou anatase, dispersé sous forme particulaire dans au moins une partie de l'épaisseur d'une couche du matériau.

26. Matériau selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un pigment coloré.

27. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, au moins un agent colorant en mélange homogène.

28. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que le couple redox auxiliaire est, dans sa forme réduite, hydrosoluble en présence des autres constituants hydrosolubles du matériau et incolore ou peu coloré aux concentrations et faibles épaisseurs utilisées.

29. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisé en ce qu'il comporte, en

5 outre, au moins un acide ayant notamment pour fonctions de maintenir le pH du matériau à une valeur appropriée, d'empêcher l'hydrolyse de sels métalliques et/ou la gélification ou la synérèse ou la floculation de la résine dans le matériau.

10 30. Matériau selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'un acide est choisi dans le groupe comprenant l'acide chlorydrique, l'acide bromhydrique, l'acide acétique, l'acide perchlorique, l'acide chlorique, l'acide formique, l'acide nitrique ou équivalent.

15 31. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 4 à 30, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, au moins un agent de réticulation ou vulcanisation de la résine, ayant pour fonction, notamment, de permettre de renforcer les qualités mécaniques du matériau, notamment sa dureté et sa cohésion.

20 32. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, au moins un agent complexant ayant pour fonction, notamment, de favoriser la solubilisation de sels métalliques et/ou la codéposition de plusieurs ions en un
25 alliage métallique.

30 33. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisé en ce qu'il comporte, également, au moins un agent ayant pour fonction de favoriser la formation d'une couche et/ou l'application d'une couche dudit matériau.

34. Matériau selon la revendication 33, caractérisé par le fait que ledit agent est un agent tension-actif ou agent mouillant.

5 35. Procédé de fabrication d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 4 à 34, caractérisé en ce qu'il comporte au moins les étapes consistant à :

10 1°) Constituer d'abord au moins une composition formatrice fluide comportant au moins les constituants du matériau et de l'eau en quantité telle que cette composition formatrice fluide ait une viscosité appropriée, notamment pour son
15 application en couche ;

 2°) Agir sur cette composition formatrice fluide en vue de donner au matériau sa consistance solide par évaporation, traitement thermique,
20 réticulation, vulcanisation.

36. Procédé de fabrication d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1, 3 à 34, caractérisé en ce qu'il comporte au moins l'étape consistant à
25 constituer au moins une composition formatrice fluide comportant au moins les constituants du matériau et de l'eau en quantité telle que cette composition formatrice fluide ait une viscosité appropriée à son utilisation sous forme fluide.

30 37. Cellule de modulation de la lumière caractérisée par le fait qu'elle comporte, au moins, en combinaison :

- 1°) Une première électrode (électrode de travail),
transparente ou substantiellement transparente
et électriquement conductrice ;
- 5 2°) Une seconde électrode (contre-électrode),
écartée transversalement de l'électrode de
travail et électriquement conductrice ;
- 10 3°) Au moins une couche (ou portion de couche) de
matériau selon l'une quelconque des
revendications 1 à 34 interposée entre les deux
électrodes et en contact avec elles dans la
région d'un point-image ou d'un segment
d'image ;
- 15 4°) Des zones d'amenée du courant électrique sur
l'électrode de travail et sur la contre-
électrode, aptes notamment à permettre d'une
part d'appliquer à l'électrode de travail une
20 tension électrique négative par rapport à celle
de la contre-électrode et, d'autre part, de
faire passer entre les électrodes un courant
dont le sens est opposé à celui du courant
électrique résultant de l'application de la
25 tension précédente,

Cette cellule permettant l'écriture d'au moins un
point-image ou segment d'image, le maintien dans l'état
écrit d'un tel point-image ou segment d'image,
30 réversiblement, l'effacement d'un tel point-image ou
segment d'image, et le maintien dans l'état effacé de ce
point-image ou segment d'image, l'écriture d'un point-image
ou segment d'image étant défini comme l'accroissement de
coloration ou de densité optique dans la région de

l'interface entre l'électrode de travail et la couche ou portion de couche de matériau et l'effacement d'un point-image ou segment d'image étant défini comme la diminution ou la disparition de l'accroissement de coloration ou de densité optique obtenu lors de l'écriture.

38. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 37, caractérisée en ce que la contre-électrode est transparente ou substantiellement transparente de manière que la cellule puisse fonctionner notamment par transmission.

39. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 37, caractérisée en ce que la contre-électrode est opaque, la cellule fonctionnant par réflexion.

40. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 39, caractérisée en ce qu'elle comporte, en outre, un élément réfléchissant et/ou masquant et/ou diffusant placé entre l'électrode et la contre-électrode.

41. Cellule de modulation de la lumière selon l'une quelconque des revendications 37 à 40, caractérisée en ce que la couche de matériau est d'épaisseur comprise entre notamment quelques microns et plusieurs dizaines de microns.

42. Cellule de modulation de la lumière selon l'une quelconque des revendications 37 à 41, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux ou plus couches de matériau distinctes, combinées, notamment superposées et/ou juxtaposées.

43. Cellule de modulation de la lumière selon la revendication 42, caractérisée en ce que deux matériaux constituant deux couches sont différents.

5 44. Cellule de modulation de la lumière selon la revendication 42, caractérisée en ce que chaque couche contient un pourcentage différent des constituants totaux d'un même matériau l'ensemble des couches les contenant tous.

10 45. Cellule de modulation de la lumière selon l'une quelconque des revendications 37 à 44, caractérisée en ce que les électrodes présentent une courbure d'ensemble ou des reliefs localisés, ceux-ci étant conférés à la cellule elle-même.

15 46. Cellule de modulation de la lumière selon l'une quelconque des revendications 37 à 45, caractérisée en ce qu'une couche de matériau est continue.

20 47. Cellule de modulation de la lumière selon l'une quelconque des revendications 37 à 46, caractérisée en ce qu'une couche d'au moins un matériau à consistance solide est en grains ou particules juxtaposés maintenus par eux-mêmes ou au moyen d'un liant.

25 48. Cellule de modulation de la lumière, selon l'une quelconque des revendications 37 à 47, caractérisée en ce qu'elle comporte, en outre, des moyens supplémentaires spécifiques de maintien de sa cohésion, de la permanence des contacts électriques ; et/ou des moyens supplémentaires spécifiques d'isolation et de protection de ses éléments constitutifs par rapport à l'atmosphère ambiants ; et/ou un espaceur spécifique.

30

49. Cellule de modulation de la lumière, selon l'une quelconque des revendications 37 à 48, caractérisée en ce que, en combinaison, la couche de matériau à consistence solide est substantiellement rigide et que la cellule est dépourvue d'espaceur spécifique entre les deux électrodes.

50. Cellule de modulation de la lumière, selon l'une quelconque des revendications 37 à 47 et 49, caractérisée en ce que, en combinaison, d'une part, la couche de matériau présente un toucher collant ou collant de contact et, d'autre part, la cellule est dépourvue de moyens supplémentaires spécifiques de maintien de la cohésion.

51. Cellule de modulation de la lumière, selon l'une quelconque des revendications 37 à 50, caractérisée en ce que, en combinaison, d'une part, une couche de matériau a une conductivité électronique permanente, y compris en contact avec l'atmosphère ambiante extérieure et, d'autre part, la cellule est dépourvue de moyens spécifiques assurant son étanchéité à l'humidité.

52. Cellule de modulation de la lumière, selon l'une quelconque des revendications 37 à 51, caractérisée en ce qu'un point-image ou segment d'image est déterminé en forme, taille et position exclusivement par l'intersection des projections orthogonales, sur une surface d'écran, d'aires données à l'électrode de travail, à la contre-électrode et à la couche de matériau.

53. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 52, caractérisée en ce que l'aire d'un des

composants (électrode de travail, contre électrode, couche de matériau) est déterminée en forme taille et position par l'intersection des projections orthogonales, sur une surface d'écran des aires des deux autres composants.

5

54. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 52, caractérisée en ce que les aires de deux composants (électrode de travail, contre-électrode, couche de matériau) sont identiques et superposés et leur projection orthogonale commune sur le troisième composant est incluse dans l'aire de ce dernier.

10

55. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 1, caractérisée en ce que la seconde électrode (ou contre-électrode) comporte au moins une couche de carbone ou graphite particulaire dispersé dans un liant, y compris les encres ou pâtes conductrices à base de graphite, en contact avec le matériau.

15

56. Cellule de modulation de la lumière, selon la revendication 55, caractérisée en ce que la couche de carbone ou graphite particulaire est appliquée sur un support conducteur imperméable.

20

57. Cellule de modulation de la lumière selon la revendication 56, caractérisée en ce que le support conducteur imperméable est une feuille souple de plastique chargée de carbone divisé, telle qu'une feuille de polyisobutylène ou de polyvinyle chargé de graphite.

25

30

58. Cellule de modulation de la lumière selon l'une quelconque des revendications 55 à 57, caractérisée par le fait que le matériau a la composition particulière selon l'une quelconque des revendications 18, 19, 20, 21.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR91/00879

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁵ : G02F 1/15		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁵	G02F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0392694 (FORD) 17 October 1990 see column 2, line 28 - column 12, line 47 ---	1,6-9,17
A	EP, A, 0300915 (ALPINE POLYVISION) 25 January 1989 & FR-A-2618571 (CITED IN THE APPLICATION) see page 11, line 19 - page 23, line 53 ---	1-5,9-58
A	US, A, 4116535 (PONJEE) 26 September 1978 (cited in the application) see column 10, line 26 - line 33; claim 6 see column 3, line 47 - column 6, line 34 -----	1,6,7
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
28 February 1992 (28.02.92)		5 March 1992 (05.03.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100879
SA 53702**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 28/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0392694	17-10-90	US-A- 4993810	19-02-91
		CA-A- 2012215	14-10-90
EP-A-0300915	25-01-89	FR-A- 2618571	27-01-89
		AU-A- 2128688	01-03-89
		WO-A- 8901176	09-02-89
		JP-A- 1042637	14-02-89
		US-A- 5056899	15-10-91
		US-A- 5074648	24-12-91
US-A-4116535	26-09-78	NL-A- 7604954	14-11-77
		NL-A- 7611240	14-04-78
		AU-B- 512745	23-10-80
		AU-A- 2496277	09-11-78
		CA-A- 1099091	14-04-81
		DE-A, C 2718910	17-11-77
		FR-A, B 2351463	09-12-77
		GB-A- 1564266	02-04-80
		JP-C- 1342048	14-10-86
		JP-A- 52135884	14-11-77
JP-B- 61002710	27-01-86		

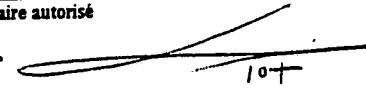
EPO FORM P0475

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/00879

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 G02F1/15		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	G02F	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	EP,A,0 392 694 (FORD) 17 Octobre 1990 voir colonne 2, ligne 28 - colonne 12, ligne 47 ---	1,6-9,17
A	EP,A,0 300 915 (ALPINE POLYVISION) 25 Janvier 1989 &FR-A-2618571 CITE DANS LA DEMANDE voir page 11, ligne 19 - page 23, ligne 53 ---	1-5,9-58
A	US,A,4 116 535 (PONJEE) 26 Septembre 1978 cité dans la demande voir colonne 10, ligne 26 - ligne 33; revendication 6 voir colonne 3, ligne 47 - colonne 6, ligne 34 ---	1,6,7
<p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
28 FEVRIER 1992	05 MAR 1992	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé DIOT P.M. 	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9100879
SA 53702

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/02/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 28/02/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0392694	17-10-90	US-A- 4993810	19-02-91
		CA-A- 2012215	14-10-90
EP-A-0300915	25-01-89	FR-A- 2618571	27-01-89
		AU-A- 2128688	01-03-89
		WO-A- 8901176	09-02-89
		JP-A- 1042637	14-02-89
		US-A- 5056899	15-10-91
		US-A- 5074648	24-12-91
US-A-4116535	26-09-78	NL-A- 7604954	14-11-77
		NL-A- 7611240	14-04-78
		AU-B- 512745	23-10-80
		AU-A- 2496277	09-11-78
		CA-A- 1099091	14-04-81
		DE-A, C 2718910	17-11-77
		FR-A, B 2351463	09-12-77
		GB-A- 1564266	02-04-80
		JP-C- 1342048	14-10-86
		JP-A- 52135884	14-11-77
JP-B- 61002710	27-01-86		

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82