



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 08 L 33/24
G 09 F 9/30

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) **FASCICULE DU BREVET** A5

(11)

637 977

(21) Numéro de la demande: 4133/79

(73) Titulaire(s):
Ebauches S.A., Neuchâtel

(22) Date de dépôt: 03.05.1979

(72) Inventeur(s):
Jean-Paul Randin, Cortaillod

(24) Brevet délivré le: 31.08.1983

(45) Fascicule du brevet
publié le: 31.08.1983

(74) Mandataire:
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

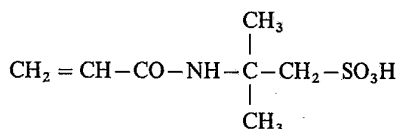
(54) **Procédé pour la préparation d'un électrolyte polymérique notamment pour dispositif électro-optique.**

(57) Pour préparer un électrolyte constitué par un mélange d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et d'eau, et dans lequel un pigment est réparti de façon sensiblement homogène, on dissout d'abord le monomère de formule $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$ dans de l'eau contenant un pigment en suspension. Puis, un initiateur de polymérisation, par exemple le 2,2'-azo-bisisobutyronitrile, est ajouté au mélange et la réaction de polymérisation est effectuée sous agitation à une température comprise entre la température ambiante et 60°C. Enfin, une partie de l'eau est évaporée de la masse visqueuse obtenue pour former le mélange désiré.

Cet électrolyte pigmenté est utilisable dans des dispositifs électro-optiques, par exemple des cellules électrochromiques d'affichage.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un électrolyte polymérique protonique, notamment pour dispositif électro-optique, consistant en un mélange d'acide poly-2-acrylamidométhylpropanesulfonique et d'eau et contenant un pigment réparti de façon sensiblement homogène, caractérisé par le fait qu'on met en suspension le pigment dans l'eau, dissout dans cette suspension le monomère de formule,



ou un sel de celui-ci, puis ajoute au mélange obtenu un initiateur de polymérisation, poursuit la réaction sous agitation, et évapore une partie de l'eau jusqu'à obtention du mélange désiré.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on dissout dans la suspension aqueuse de 5 à 50% dudit monomère.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température de réaction de polymérisation est comprise entre la température ambiante et 60°C.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la quantité de pigment mise en suspension varie de 2 à 25% en poids par rapport à l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique à l'état sec.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'initiateur de polymérisation est le 2,2'-azobisisobutyronitrile.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que, au moins lors de l'étape de dissolution du monomère dans la suspension, le mélange est purgé au moyen d'un gaz inerte.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'on évapore l'eau jusqu'à obtention d'une teneur en eau, en pour-cent de l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique à l'état sec, inférieure à environ 52%.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'un électrolyte polymérique pour dispositif électro-optique, notamment pour cellule électrochromique d'affichage, cet électrolyte étant destiné à assurer la liaison ionique entre une électrode et une contre-électrode.

On admet généralement qu'un tel électrolyte doit présenter certaines caractéristiques pour être utilisable de façon satisfaisante dans une cellule électrochromique d'affichage du type de celles décrites notamment dans le brevet US N° 4116546, comportant une couche électrochromique sur l'électrode et sur la contre-électrode, ou dans le brevet CH N° 594263 de la même titulaire, n'utilisant pas de couche électrochromique sur la contre-électrode. Ces cellules d'affichage utilisent comme couche électrochromique un oxyde d'un métal de transition, tel que le trioxyde de tungstène (WO₃). L'électrode dite électrode d'affichage se présente sous forme de segments conducteurs pouvant être commandés sélectivement afin d'afficher des symboles, chiffres ou lettres par exemple. L'électrolyte doit être bon conducteur ionique, mais avoir une faible conductivité électronique, être stable chimiquement et électrochimiquement, être compatible avec les matériaux constitutifs de l'électrode et de la contre-électrode, et plus particulièrement inerte vis-à-vis de la couche électrochromique, être pigmentable afin de former un fond diffusant, opaque, contrastant avec la couche électrochromique et cachant la contre-électrode, et présenter une consistance appropriée pour assurer un contact physique uniforme tant avec l'électrode qu'avec la contre-électrode.

L'électrolyte utilisé dans les premiers dispositifs électrochromiques connus consistait généralement en de l'acide sulfurique concen-

tré, ou en d'autres acides, sous forme liquide ou de gel, par exemple en mélange avec de la glycérine, ce qui entraînait de graves inconvénients dus à la dissolution progressive de la couche électrochromique formée de WO₃ par cet électrolyte. De plus, l'utilisation d'un électrolyte liquide entraînait également souvent des problèmes d'étanchéité de la cellule électrochromique. Quant à l'utilisation de solvants aprotiques dans lesquels est dissous du perchlorate de lithium par exemple, elle conduit, lors de la préparation de l'électrolyte et de la réalisation de la cellule, à de grandes difficultés technologiques.

Une amélioration importante des caractéristiques de ces électrolytes a été apportée avec l'utilisation de polymères ioniques, comme décrit dans le brevet CH N° 594263 déjà cité de la même titulaire, ces polymères se présentant sous une forme solide ou pâteuse et étant de préférence du type de ceux utilisables comme échangeurs d'ions, comme par exemple les acides polystyrènesulfonique, polyacrylique, polyméthacrylique, phénolsulfonique, etc. D'autres auteurs ont préconisé par la suite comme polymère utilisable comme électrolyte une résine d'acide perfluorosulfonique, notamment dans les brevets FR N° 2274940 et US N° 4116546, ou bien un acide polyéthylènesulfonique comme divulgué dans le brevet US N° 4116545.

En poursuivant des investigations sur d'autres polymères protoniques susceptibles d'être utilisés comme électrolytes dans les dispositifs électro-optiques, il a également été trouvé que l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique présentait toutes les propriétés requises pour la préparation électrolyte polymérique protonique, notamment pour dispositif électro-optique, offrant les caractéristiques mentionnées précédemment de stabilité, de conductibilité, d'inertie vis-à-vis des matériaux électrochromiques et de consistance physique appropriées. Cet électrolyte, qui est donc formé d'un mélange d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et d'eau, est mentionné notamment dans la demande de brevet FR N° 80.07440.

Lorsque l'électrolyte ci-dessus est destiné à un dispositif électrochromique transparent ou réfléchissant, il est utilisé tel quel. Par contre, lorsqu'il est destiné à un dispositif électrochromique avec un fond diffusant, opaque, contrastant avec la couche électrochromique et cachant la contre-électrode, cet électrolyte contient en plus, réparti de façon sensiblement homogène, un pigment. Celui-ci peut être par exemple du TiO₂ ou un mélange de TiO₂ avec d'autres oxydes, et il est généralement présent en une quantité de 2 à 25% en poids par rapport au poids du polymère.

Quant à la teneur en eau de cet électrolyte, elle est de préférence inférieure à environ 52% par rapport au poids du polymère sec, comme décrit dans le brevet suisse précité de la même titulaire.

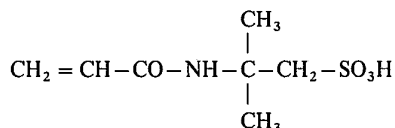
L'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, obtenu par polymérisation du monomère selon les techniques de polymérisation vinylique connues, se présente sous une forme très visqueuse, surtout si cette polymérisation a été réalisée dans l'eau comme solvant. Or, l'eau est le solvant préféré dans le cas de la préparation d'un électrolyte pour cellules électrochromiques, étant donné qu'une certaine quantité d'eau est nécessaire pour assurer la conduction ionique dans cet électrolyte. En outre, l'utilisation d'un solvant autre que l'eau rend nécessaire son élimination complète puis l'adjonction d'eau.

L'opération subséquente de dispersion du pigment dans la masse visqueuse du polymère est difficile, et une quantité importante de pigment est requise pour assurer le pouvoir diffusant et l'opacité recherchés de l'électrolyte. Cette dispersion est généralement effectuée en utilisant un moulin à billes ou d'autres moyens, ce qui présente des inconvénients pratiques et ne conduit pas à des résultats tout à fait satisfaisants quant à l'homogénéité de la dispersion du pigment dans le polymère.

En conséquence, le but de cette invention consiste à fournir un procédé pour la préparation d'un électrolyte polymérique protonique, notamment pour dispositif électro-optique consistant en un mélange d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et

d'eau et contenant un pigment réparti de façon sensiblement homogène, qui remédie aux inconvénients précités.

Le procédé, objet de cette invention et visant à atteindre le but ci-dessus, est caractérisé par le fait qu'on met en suspension le pigment dans de l'eau, dissout dans cette suspension le monomère de



ou un sel de celui-ci, puis ajoute au mélange obtenu un initiateur de polymérisation, poursuit la réaction sous agitation, et évapore une partie de l'eau jusqu'à obtention du mélange désiré. La température de polymérisation est généralement comprise entre la température ambiante et environ 60°C.

Le monomère de départ, à savoir l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, est un solide cristallin blanc ayant un point de fusion de 185°C (avec décomposition), soluble à plus de 100% en poids dans l'eau et dans le diméthylformamide et entre 5 et 20% dans les alcools. Il est disponible commercialement, notamment sous la marque enregistrée AMPS de la société The Lubrizol Corporation, Wickliffe (Ohio, USA). De préférence, la quantité de monomère dissous dans la suspension pigmentée est de 5 à 50% en poids.

Dans certains cas, et notamment selon les utilisations prévues du produit obtenu, le monomère peut également être utilisé pour la polymérisation sous la forme d'un de ses sels, par exemple un sel de sodium.

Pour la préparation du polymère pigmenté, le solvant préféré est l'eau, puisque l'électrolyte obtenu avec ce polymère doit de toute façon en contenir une certaine quantité pour assurer la conduction ionique, et qu'il est ainsi inutile d'éliminer complètement le solvant de polymérisation.

Le pigment destiné à être dispersé de façon homogène dans le polymère est mis en suspension dans le solvant choisi lors de l'étape initiale du procédé selon l'invention en une quantité correspondant à environ 2 à 25% en poids par rapport au poids du polymère désiré pris à l'état sec. Ce pigment est sélectionné parmi ceux utilisés habituellement dans les électrolytes pour dispositifs électrochromiques, qui doivent former un fond diffusant, opaque, contrastant l'électrode d'affichage et cachant la contre-électrode et, comme on l'a déjà noté, le dioxyde de titane (TiO₂) est celui qui est le plus souvent utilisé, seul ou en mélange avec d'autres oxydes.

Quant à l'initiateur de la réaction de polymérisation, il est choisi parmi ceux qui sont employés couramment dans les techniques de polymérisation vinylique, par exemple des initiateurs hydrosolubles tels que du persulfate d'ammonium, du peroxyde d'hydrogène, etc., ainsi que des systèmes redox hydrosolubles. On peut citer à titre d'exemple, comme initiateur ayant donné de bons résultats dans la polymérisation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, le 2,2'-azobisisobutyronitrile, notamment commercialisé par DuPont sous la marque VAZO.

De préférence, le mélange réactionnel est purgé au moyen d'un gaz inerte, par exemple de l'azote ou de l'argon, au moins durant l'étape de dissolution du monomère dans le solvant contenant le pigment en suspension. Le passage du gaz inerte peut être poursuivi après l'addition de l'initiateur, mais de toute façon la réaction de polymérisation doit toujours avoir lieu sous agitation, afin d'assurer une bonne dispersion du pigment. La durée de la réaction de polymérisation peut varier de quelques minutes à plusieurs heures, selon le choix de la concentration en monomère, la température de la réaction, et la nature et la concentration du ou des initiateurs.

Enfin, la fin du procédé consiste à évaporer une partie de l'eau, par exemple à l'air ou sous atmosphère d'azote, afin d'obtenir l'élec-

trolyte contenant la teneur en eau désirée, de préférence inférieure à 52% en poids, comme mentionné précédemment.

Le procédé selon l'invention ainsi que l'utilisation de l'électrolyte ainsi obtenu pour la fabrication d'une cellule d'affichage électrochromique seront maintenant illustrés plus en détail en référence à l'exemple suivant.

Exemple:

On ajoute 1,6 g de pigment, par exemple du TiO₂, à 66,7 g d'eau, et on soumet le mélange pendant environ une nuit au moulin à billes afin d'obtenir une suspension homogène. Puis, 10 g du monomère acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique sont dissous dans la suspension aqueuse, le mélange étant chauffé à environ 50°C et purgé par barbotage d'azote gazeux. Lorsque la température est stabilisée, 0,04 g de 2,2'-azobisisobutyronitrile (VAZO) sont ajoutés comme initiateur de polymérisation, l'agitation et le barbotage d'azote étant maintenus pour garder le mélange en atmosphère inerte. Après environ 16 h, la réaction de polymérisation est achevée.

Pour la réalisation d'une cellule d'affichage électrochromique, on peut ensuite procéder comme suit: sur un support non conducteur transparent, par exemple une plaque de verre, on applique une couche conductrice transparente (par exemple SnO₂), sur laquelle on dépose une couche électrochromique (par exemple WO₃) à laquelle on peut donner la forme d'un chiffre, d'une lettre ou de tout autre signe, afin de constituer une première électrode dite électrode d'affichage. Une seconde électrode ou contre-électrode est réalisée par exemple au moyen d'une couche électrochromique de WO₃ préalablement polarisée cathodiquement dans une solution d'H₂SO₄ 10%. Cette contre-électrode, fortement colorée, est lavée et séchée avant son emploi dans la cellule. En variante, la contre-électrode peut être constituée par une feuille de papier graphité préparée à partir de fibres polymériques et de carbone, selon des techniques connues dans le domaine des piles à combustible.

La masse aqueuse visqueuse de polymère telle qu'obtenue comme décrit précédemment (contenant environ 15% de polymère) est appliquée directement sur la contre-électrode ou sur l'électrode d'affichage, puis on évapore l'eau jusqu'à obtention d'une consistance pâteuse. Ensuite, l'électrode avec l'électrolyte est placée dans une atmosphère à environ 70-80% d'humidité relative pendant au moins 24 h, afin d'équilibrer l'électrolyte et de telle sorte que celui-ci contienne environ 50% en poids d'eau par rapport au poids du polymère sec. Enfin, l'autre électrode est appliquée contre l'électrolyte pâteux ainsi formé et la cellule est scellée de façon appropriée.

La cellule ainsi réalisée avec l'électrolyte obtenu par le procédé selon l'invention a ensuite été testée à température ambiante, et a démontré qu'elle répondait bien aux différentes exigences en vue d'une utilisation pratique comme dispositif d'affichage électrochromique. L'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique présente donc bien les propriétés appropriées pour être utilisé comme électrolyte dans des dispositifs électro-optiques, à savoir les propriétés de conduction, de consistance physique, de stabilité, de pigmentabilité, etc., mentionnées précédemment.

En outre, le procédé pour la préparation de cet électrolyte contenant un pigment réparti de façon sensiblement homogène présente notamment les avantages suivants par rapport à la méthode connue utilisée pour disperser un pigment dans la masse visqueuse d'un polymère, à savoir, après la réaction de polymérisation, ce qui nécessite l'emploi d'une quantité importante de pigment:

- il est plus rapide et, grâce à l'utilisation de l'eau comme solvant, il évite la nécessité d'éliminer le solvant de polymérisation, et

- il conduit à une dispersion beaucoup plus homogène, uniforme, du pigment, ce qui est très important lorsque le polymère est destiné à être utilisé comme électrolyte dans des dispositifs électrochromiques, ainsi qu'à une économie dudit pigment qui est utilisé plus efficacement.