

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 910 137**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 55610**

⑤1 Int Cl⁸ : **G 02 F 1/15 (2006.01), H 01 G 9/022**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.12.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.06.08 Bulletin 08/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PIROUX FABIENNE, ANDREAU WIE-
DENMAIER ANNABELLE et PETIT PASCAL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

⑤4 **MATERIAU ELECTROLYTE DE DISPOSITIF ELECTROCOMMANDABLE, SON PROCEDE DE FABRICATION, DISPOSITIF ELECTROCOMMANDABLE LE COMPRENANT ET PROCEDE DE FABRICATION DUDIT DISPOSITIF.**

⑤7 L'invention porte sur un matériau électrolyte de dispositif électrocommandable, à propriétés optiques/énergétiques variables, caractérisé par le fait qu'il comprend une matrice polymère auto-supportée, gonflée par un liquide comportant des charges ioniques; sur un dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques variables, comportant un tel matériau électrolyte; et sur un procédé de fabrication d'un tel dispositif électrocommandable caractérisé par le fait que l'on assemble les différentes couches qui le composent par calandrage ou feuillette, éventuellement sous chauffage.

FR 2 910 137 - A1



MATÉRIAU ÉLECTROLYTE DE DISPOSITIF ÉLECTROCOMMANDABLE, SON PROCÉDÉ DE FABRICATION, DISPOSITIF ÉLECTROCOMMANDABLE LE COMPRENANT ET PROCÉDÉ DE FABRICATION DUDIT DISPOSITIF.

5

La présente invention porte sur un matériau électrolyte de dispositif électrocommandable, sur son procédé de fabrication, sur le dispositif électrocommandable le comprenant et sur un procédé de fabrication dudit dispositif.

Un tel dispositif électrocommandable est dit à propriétés optiques et/ou énergétiques variables. Il peut être défini d'une manière générale comme comportant l'empilement suivant de couches :

- 15 - un premier substrat à fonction verrière ;
- une première couche électriquement conductrice avec une amenée de courant associée ;
- un système électroactif ;
- une deuxième couche électriquement conductrice avec
- 20 une amenée de courant associée ; et
- un second substrat à fonction verrière.

Les systèmes électroactifs à couches comportent deux couches de matériau électroactif séparées par un électrolyte, le matériau électroactif d'au moins l'une des

25 deux couches étant électrochrome. Dans le cas où les deux matériaux électroactifs sont des matériaux électrochromes, ceux-ci peuvent être identiques ou différents. Dans le cas où l'un des matériaux électroactifs est électrochrome et l'autre ne l'est pas, celui-ci aura le rôle de contre-

30 électrode ne participant pas aux processus de coloration et de décoloration du système. Sous l'action d'un courant électrique, les charges ioniques de l'électrolyte s'insèrent dans l'une des couches de matériau électrochrome et se désinsèrent de l'autre couche de matériau

35 électrochrome ou de contre-électrode pour obtenir un contraste de couleur.

La demande internationale PCT WO 2005/008326 décrit un système actif obtenu par le procédé consistant à :

- prendre une matrice en film de poly(oxyde d'éthylène) généralement appelé POE ;
- faire gonfler cette matrice dans le monomère 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) ;
- polymériser l'EDOT pour obtenir un film de POE sur les deux faces duquel se trouve du polymère électrochrome poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ;
- faire gonfler le film ainsi traité dans un solvant (tel que le carbonate de propylène) dans lequel est dissous un sel (tel que le perchlorate de lithium).

Ce système actif a l'avantage de présenter une certaine tenue mécanique, autrement dit, d'être auto-supporté.

Toutefois, comme on peut le constater, la fabrication du système actif est complexe, donc difficile à mettre en œuvre à une échelle industrielle. Par ailleurs, le contraste que l'on peut obtenir, à savoir le rapport transmission lumineuse à l'état décoloré / transmission lumineuse à l'état coloré dans le cas de deux matériaux électrochromes identiques n'est guère satisfaisant, souvent assez proche de 2, et le système est généralement assez foncé, même à l'état décoloré, avec des transmissions lumineuses souvent inférieures à 40%, voire à 25%.

Ainsi, la solution proposée par WO 2005/008326 ne permet pas de remplacer avantageusement la solution actuelle qui est d'utiliser un électrolyte gélifié (voir par exemple EP 0 880 189 B1 ; US 7 038 828 B2).

Lorsque l'on emploie un électrolyte gélifié dans le but de conférer une certaine tenue à l'électrolyte, on introduit dans une zone « réservoir » entre les deux couches de matériau électrochrome, par exemple de polymère PEDOT, polyaniline ou polypyrrole, ou entre une couche de matériau électrochrome ou une couche de contre-électrode,

chacune des deux couches en question étant en contact avec la couche de conducteur électronique (tel qu'un TCO, abréviation anglaise de « transparent conductive oxide »). L'électrolyte gélifié est composé d'un polymère, prépolymère (PMMA, POE par exemple) ou monomère en mélange avec un solvant et un sel solubilisé, et après mise en place dans la zone « réservoir » du dispositif électrocommandable, il peut être par exemple chauffé pour provoquer une réticulation du polymère, prépolymère ou une polymérisation du monomère.

En dehors du fait qu'il n'est industriellement pas aisé d'introduire dans le réservoir le gel ou une solution qui sera ensuite gélifiée, les matériaux électrolytes décrits précédemment ne sont pas auto-supportés. Cette solution n'est pas applicable avec succès à des dispositifs pouvant être de grande dimension (tels que vitrages) qui sont utilisés en position verticale et pour lesquels il se produit un déplacement du milieu au sein du réservoir sous l'effet de son poids, ce qui risque, si les deux substrats ne sont pas suffisamment renforcés mécaniquement par un joint périphérique, d'entraîner une ouverture du vitrage à cause de la pression hydrostatique qui donne un « ventre » au vitrage. De plus, ces électrolytes sous forme de gels contiennent de grandes quantités de solvant(s), qui sont susceptibles d'interagir avec le matériau d'encapsulation, ce qui risquerait de provoquer ou de favoriser une désolidarisation des deux substrats du vitrage.

Afin de solidifier le gel, il est possible d'utiliser un mélange contenant des billes de polymère, un solvant et un sel (cf. demande de brevet européen EP 1 560 064 A1 et demande internationale PCT WO 2004/085567 A2), que l'on soumet une fois en place dans la zone « réservoir » à un chauffage pour former le gel transparent. Cette solution permet d'obtenir des gels extrêmement visqueux, contenant moins de solvant.

Cependant, le remplissage du réservoir reste une étape difficile à mettre en œuvre et le système risque d'avoir une transmission optique médiocre si les billes de polymère ne sont pas parfaitement solubilisées et que leur indice de réfraction est différent de celui du reste du gel.

On connaît aussi, par la demande internationale PCT WO 02/040578, un film d'acétal polyvinylique, comme le butyral polyvinylique, qui peut jouer le rôle d'électrolyte et d'intercalaire de feuilletage. Cependant, ce produit nécessite d'être formulé en électrolyte avant d'être mis en forme sous forme d'intercalaire et il a été spécifiquement conçu pour être efficace avec certains matériaux électrochromes, comme le bleu de Prusse ou l'oxyde de tungstène. Du fait du manque de flexibilité sur la formulation, ce produit risque d'être beaucoup moins efficace, voire incompatible avec d'autres matériaux électroactifs, tels que le PEDOT par exemple.

Cherchant à résoudre l'ensemble des problèmes posés, la Société déposante propose maintenant une solution nouvelle et originale, basée sur un système électrolyte auto-supporté, apte à conduire à de bonnes propriétés de contraste et facile à fabriquer et à mettre en œuvre, convenant par là à tous dispositifs électrocommandables, quelle qu'en soit la dimension.

La présente invention a donc d'abord pour objet un matériau électrolyte de dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques variables, caractérisé par le fait qu'il comprend une matrice polymère auto-supportée, gonflée par un liquide comportant des charges ioniques.

Conformément à une caractéristique importante du matériau électrolyte de la présente invention, le polymère et le liquide sont choisis pour que le matériau résiste à une température correspondant à la température nécessaire à une étape de feuilletage ou de calandrage ultérieure, à savoir à une température d'au moins 80°C, en particulier d'au moins 100°C.

Conformément à un premier mode de réalisation du matériau électrolyte de la présente invention, la matrice polymère est un film capable de gonfler dans le liquide comportant des charges ioniques. Ledit film a notamment
5 une épaisseur inférieure à 800 μm , de préférence de 10 à 500 μm , de façon davantage préférée de 50 à 120 μm .

Conformément à un second mode de réalisation du matériau électrolyte de la présente invention, la matrice polymère est un film poreux, qui est éventuellement capable
10 de gonfler dans le liquide comportant des charges ioniques et dont la porosité est choisie pour permettre aux charges ioniques de migrer librement dans la totalité de l'épaisseur dans le film imprégné de liquide. Ledit film a alors notamment une épaisseur inférieure à 1 mm, de
15 préférence inférieure à 800 μm , de façon davantage préférée de 10 à 500 μm , et de façon encore plus préférée de 50 à 120 μm .

Par ailleurs, le polymère de la matrice polymère est avantageusement choisi pour pouvoir résister à des
20 conditions de feuilletage et de calandrage éventuellement sous chauffage.

Le polymère de la matrice polymère peut notamment être choisi parmi les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et éventuellement d'au moins un autre comonomère,
25 tels que les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA) ; le polyuréthane (PU) ; le polyvinyl butyral (PVB) ; les polyimides (PI) ; les polyamides (PA) ; le polystyrène (PS) ; le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ; les polyéther-éther-cétones (PEEK) ; le poly(oxyde d'éthylène)
30 (POE) ; les copolymères d'épichlorhydrine et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Comme polymères préférés dans le cas du film non poreux, on peut citer le polyuréthane (PU) ou les copolymères de l'éthylène-acétate de vinyle (EVA).

35 Comme polymères préférés dans le cas du film poreux, on peut citer le poly(fluorure de vinylidène). Des

films poreux de poly(fluorure de vinylidène) utiles dans la mise en pratique de la présente invention ont été fabriqués par la Société déposante à partir de poudres commercialisées sous la marque KYNAR® par la Société
5 ARKEMA.

Le liquide comportant des charges ioniques peut être un solvant ou un mélange de solvants dans lequel est dissous au moins un sel ionique et/ou au moins un acide. Le ou chaque solvant peut être choisi parmi ceux ayant un
10 point d'ébullition au moins égal à 95°C, de préférence au moins égal à 150°C. A titre d'exemples de solvants, on peut citer le diméthylsulfoxyde, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la gamma-
15 butyrolactone, les éthylène glycols, les alcools, les cétones, les nitriles et l'eau.

Le ou les sels ioniques sont choisis notamment parmi le perchlorate de lithium, les sels trifluorométhanesulfonates (triflates), les sels de
20 trifluorométhanesulfonylimide et les sels d'ammonium.

Le ou les acides sont notamment choisis parmi l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide triflique (CF₃SO₃H), l'acide phosphorique (H₃PO₄) et l'acide polyphosphorique (H_{n+2}P_nO_{3n+1}). La concentration du ou des sels ioniques et/ou
25 de l'acide dans le solvant ou le mélange de solvants est notamment inférieure ou égale à 5 moles/litre, de préférence inférieure ou égale à 2 moles/litre, de façon encore davantage préférée, inférieure ou égale à 1 mole/litre.

30 Le liquide comportant des charges ioniques peut également être un liquide ionique ou sel fondu à température ambiante ou un mélange de liquides ioniques. Le ou les liquides ioniques peuvent être choisis parmi les sels d'imidazolium, tels que le 1-éthyl-3-méthylimidazolium
35 tétrafluoroborate (emim-BF₄), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhane sulfonate (emim-CF₃SO₃), le 1-

éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (emim-N(CF₃SO₂)₂ ou emim-TSFI) et le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (bmim-N(CF₃SO₂)₂ ou bmim-TSFI).

5 Par ailleurs, le ou les liquides ioniques peuvent être dilués avec un solvant et/ou, notamment dans le but d'augmenter la conductivité ionique, mélangés avec au moins un sel et/ou au moins un acide, ces sels ou acides étant notamment tels que définis ci-dessus.

10 La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'un matériau électrolyte tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on immerge la matrice polymère dans le liquide comportant des charges ioniques jusqu'à pénétration à cœur du liquide comportant
15 les charges ioniques dans ladite matrice polymère, puis que l'on procède ensuite le cas échéant à un égouttage.

On peut réaliser l'immersion pendant un laps de temps de 2 minutes à 3 heures. On peut réaliser l'immersion sous chauffage, par exemple à une température
20 de 40 à 80°C.

On peut aussi réaliser l'immersion avec application d'ultrasons pour aider à la pénétration du liquide comportant des charges ioniques dans la matrice.

La présente invention porte également sur un
25 dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques variables comportant un matériau électrolyte tel que défini ci-dessus.

En particulier, ledit dispositif électrocommandable comporte la succession suivante de
30 couches :

- un premier substrat à fonction verrière ;
- une première couche électriquement conductrice avec une amenée de courant associée ;
- une première couche de matériau électroactif réservoir
35 de charges ioniques, répondant à un courant ;
- ledit matériau électrolyte ;

- une seconde couche de matériau électroactif réservoir de charges ioniques, répondant à un courant ;
- une deuxième couche électroniquement conductrice avec une amenée de courant associée ; et
- 5 - un second substrat à fonction verrière, au moins l'une des deux couches de matériau électroactif étant électrochrome, apte à changer de couleur sous l'effet d'un courant électrique, et les charges ioniques du matériau électrolyte s'insérant dans l'une des couches de
10 matériau électroactif et se désinsérant de l'autre couche de matériau électroactif lors de l'application d'un courant pour obtenir un contraste de couleur entre les deux couches de matériau électroactif.

Les substrats à fonction verrière sont notamment
15 choisis parmi le verre (verre float, ...) et les polymères transparents, tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphtoate (PEN) et les copolymères de cyclooléfinés (COC).

20 Les couches électroniquement conductrices sont notamment des couches de type métallique, telles que des couches d'argent, d'or, de platine et de cuivre ; ou des couches de type oxyde conducteur transparent (TCO), telles que des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO), d'oxyde d'indium dopé à l'antimoine ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$),
25 d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) ; ou des multicouches de type TCO/métal/TCO, le TCO et le métal étant notamment choisis parmi ceux énumérés ci-dessus ; ou des multicouches de type
30 NiCr/métal/NiCr, le métal étant notamment choisi parmi ceux énumérés ci-dessus.

Lorsque le système électrochrome est destiné à travailler en transmission, les matériaux électroconducteurs sont généralement des oxydes
35 transparents dont la conduction électronique a été

amplifiée par dopage tels que $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou $\text{SnO}_2:\text{F}$. L'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) est fréquemment retenu pour ses propriétés de conductivité électronique élevée et son absorption lumineuse faible.

5 Lorsque le système est destiné à travailler en réflexion, l'un des matériaux électroconducteurs peut être de nature métallique.

Les deux couches de matériau électroactif peuvent être des couches de matériau électrochrome identiques. Les
10 deux couches de matériau électroactif électrochrome peuvent être différentes, notamment à coloration complémentaire, l'une d'entre elles étant à coloration anodique, l'autre à coloration cathodique. Selon une autre possibilité, l'une des couches de matériau électroactif est une couche
15 électrochrome et l'autre couche de matériau électroactif n'est pas électrochrome, jouant seulement le rôle de réservoir de charges ioniques ou contre-électrode.

Le ou les matériaux électrochromes peuvent notamment être choisis parmi :

- 20 (1) ceux de nature inorganique, tels que les oxydes de tungstène, de nickel, d'iridium, de niobium, d'étain, de bismuth, de vanadium, de nickel, d'antimoine et de tantale individuellement ou le mélange de deux d'entre eux ou davantage ; le cas échéant en mélange avec au
25 moins un métal additionnel tel que le titane, le tantale ou le rhénium ;
- (2) parmi ceux de nature organique, tels que les polymères conducteurs électroniques, comme les dérivés de polythiophène, de polypyrrole ou de polyaniline ;
- 30 (3) des complexes, tels que le bleu de Prusse ;
- (4) des métallopolyères ;
- (5) des associations d'au moins deux matériaux électrochromes choisis dans au moins deux familles (1) à (4).

35 L'un des matériaux électrochromes le plus utilisé et le plus étudié est l'oxyde de tungstène, qui passe d'une

coloration bleue à une coloration transparente selon son état d'insertion des charges. C'est un matériau électrochrome à coloration cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond à l'état inséré (ou réduit) et son état décoloré correspond à l'état désinséré (ou oxydé).
5 Lors de la construction d'un système électrochrome à 5 couches il est d'usage de lui associer un matériau électrochrome à coloration anodique tel que l'oxyde de nickel ou l'oxyde d'iridium dont le mécanisme de coloration
10 est complémentaire. Il s'ensuit une exaltation du contraste lumineux du système. Tous les matériaux précédemment cités sont de nature inorganique mais il est possible aussi d'associer à des matériaux électrochromes inorganiques des complexes comme le bleu de Prusse ou les
15 métalpolymères ou encore des matériaux organiques comme des polymères conducteurs électroniques (dérivés de polythiophène, polypyrrole, ou polyaniline...), voire de n'utiliser qu'une seule catégorie de ces matériaux.

Le matériau électroactif non électrochrome peut
20 être un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, tel que l'oxyde de vanadium. La contre-électrode peut aussi être constituée d'une fine couche d'argent ou d'une fine couche de carbone, très conductrice. Pour augmenter leur transparence, ces
25 matériaux peuvent être nanostructurés.

Le dispositif électrocommandable de la présente invention est notamment configuré pour former :

- un toit pour véhicule automobile, activable de façon autonome, ou une vitre latérale ou une lunette arrière
30 pour véhicule automobile ou un rétroviseur ;
- un pare-brise ou une portion de pare-brise d'un véhicule automobile ou d'un avion ou d'un navire, un toit d'automobile ;
- un hublot d'avion ;

- un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques ;
- un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment ;
- une fenêtre de toit ;
- 5 - un présentoir, comptoir de magasin ;
- un vitrage de protection d'un objet du type tableau ;
- un écran anti-éblouissement d'ordinateur ;
- un mobilier verrier ;
- une paroi de séparation de deux pièces à l'intérieur
- 10 d'un bâtiment.

Le dispositif électrocommandable fonctionne en transmission ou en réflexion.

Les substrats peuvent être transparents, plans ou bombés, clairs ou teintés dans la masse, opaques ou

15 opacifiés, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe. Au moins l'un des substrats peut incorporer une autre fonctionnalité.

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication du dispositif électrocommandable tel

20 que défini ci-dessus caractérisé par le fait que l'on assemble les différentes couches qui le composent par calandrage ou feuilletage éventuellement sous chauffage.

Dans le cas où ledit dispositif électrocommandable est destiné à constituer un vitrage, le

25 procédé ci-dessus comprend également le montage des différentes couches en vitrage simple ou multiple.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces

30 exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées :

- PU : polyuréthane
- CP : carbonate de propylène
- EVA : copolymère éthylène-acétate de vinyle
- 35 -NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
- PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

- PSS : polystyrène sulfonate
- PVDF : polyfluorure de vinylidène

Le PEDOT/PSS utilisé dans les exemples est celui commercialisé par la Société BAYER sous la dénomination Baytron®.

On a utilisé une résine PU ou un film de PU commercialisés par les Sociétés Huntsman, Argotec, Noveon, Polymar, Deerfield Urethane ou encore Stevens Urethane.

On a utilisé un film d'EVA commercialisé par les Sociétés Bridgestone, Dupont, Takemeruto, Sekisui, Tosoh.

On a utilisé une poudre de PVDF commercialisée par la Société Arkema sous le nom de Kynar®, Kynarflex® ou Powerflex®.

Le verre utilisé dans ces exemples est un verre muni d'une couche électroconductrice avec SnO₂ : F ou d'ITO.

Le poly(oxyde d'éthylène) utilisé dans l'Exemple Comparatif est celui commercialisé par la Société Daiichi Kogyo Seiyaku sous la dénomination Elexcel®.

Exemple 1 : Préparation d'un film électrolyte auto-supporté de l'invention

Afin de vérifier que le CP était capable de gonfler le film de PU de 100 microns d'épaisseur, des tests de gonflement ont été réalisés. 5 échantillons de PU ont été préalablement pesés, puis ont été immergés 1 h, à 20°C dans du CP. Ensuite, les films ont été repesés après un simple égouttage, et après avoir été essuyés sur du papier. Les mesures faites sur les films simplement égouttés ont montré une prise de masse entre 62% et 68%. Les mesures faites sur les films essuyés ont montré une prise de masse entre 18% et 21%. Il apparaît donc bien que le CP non seulement est adsorbé à la surface du PU, mais encore pénètre au cœur du film.

Un film électrolyte auto-supporté a été obtenu par imprégnation d'un carré de 5 x 5 cm² d'un film de PU de 100 microns d'épaisseur dans une solution à 0,5 M de perchlorate de lithium dans du CP.

5 Le film électrolyte auto-supporté a été retiré de la solution de perchlorate de lithium dans le CP après 1 h d'imprégnation à 20°C et a été égoutté.

10 Exemple 2 : Préparation d'un film électrolyte auto-supporté de l'invention

Un film poreux de PVDF est obtenu par coulée sur une plaque de verre d'une solution dans l'acétone contenant 15% en poids de Kynarflex® 2751, 30% en poids de phtalate 15 de dibutyle et 12% en poids de silice.

Le film est décollé de la plaque de verre sous un filet d'eau. Une fois séché, le film a une épaisseur de 40 microns environ.

20 Le film de PVDF est ensuite lavé 30 minutes à l'éther puis imprégné 5 minutes dans une solution à 0,5 M de perchlorate de lithium dans du CP.

25 Exemple 3 : Préparation d'un film électrolyte auto-supporté de l'invention

Afin de vérifier que la NMP était capable de gonfler le film d'EVA de 200 microns d'épaisseur, des tests de gonflement ont été réalisés. 5 échantillons d'EVA ont 30 été préalablement pesés, puis ont été immergés 1 h, à 20°C dans de la NMP. Ensuite, les films ont été repesés après un simple égouttage, et après avoir été essuyés sur du papier. Les mesures faites sur les films simplement égouttés ont montré une prise de masse entre 70% et 78%. 35 Les mesures faites sur les films essuyés ont montré une prise de masse entre 41% et 42%. Il apparaît donc bien que

la NMP non seulement est adsorbée à la surface de l'EVA, mais encore pénètre au cœur du film.

Un film électrolyte auto-supporté a été obtenu par imprégnation d'un carré de 5 x 5 cm² d'un film d'EVA de
5 200 microns d'épaisseur dans une solution à 0,25 M de perchlorate de lithium dans de la NMP.

Le film électrolyte auto-supporté a été retiré de la solution de perchlorate de lithium dans la NMP après 1 h d'imprégnation à 20°C et a été égoutté.

10

Exemple 4 : Fabrication d'une cellule électrochrome avec le film électrolyte de l'Exemple 1 et du PEDOT/PSS

15

Une cellule électrochrome a ensuite été réalisée à l'aide du film électrolyte auto-supporté de l'Exemple 1. Deux dépôts de PEDOT/PSS ont été réalisés par coulée sur deux verres K-glass.

20

Une fois les dépôts de PEDOT/PSS secs, l'une des deux plaques a été réduite dans une solution à 1 M de perchlorate de lithium dans de l'acétonitrile. Après réduction, le verre K-glass recouvert d'une couche de PEDOT/PSS réduite a été lavé à l'éthanol puis séché à la soufflette.

25

Ensuite, le film électrolyte venant d'être égoutté a été déposé sur le verre K-glass recouvert de PEDOT/PSS (plaque non réduite). Un adhésif double face est disposé autour de l'électrolyte. Enfin, le verre K-glass recouvert de la couche PEDOT/PSS réduite est disposé au-
30 dessus du film électrolyte, de manière à terminer la cellule.

35

La cellule est ensuite autoclavée à 95°C, et la périphérie de la cellule électrochrome est entourée de colle époxy qui joue le rôle d'encapsulation et permet de renforcer la cohésion entre les deux substrats de verre et le film électrolyte.

La cellule électrochrome ainsi fabriquée a une transmission lumineuse de 37% à l'état décoloré, en court-circuit, et de 19%, après 2 minutes à 2V.

5 Exemple 5 : Fabrication d'une cellule électrochrome avec le film électrolyte de l'Exemple 2 et du PEDOT/PSS

10 Une cellule électrochrome a été réalisée à l'aide du film électrolyte auto-supporté de l'Exemple 2 en suivant exactement le même protocole que celui décrit dans l'Exemple 4.

15 La cellule électrochrome ainsi fabriquée a une transmission lumineuse de 38% à l'état décoloré, en court-circuit, et de 19%, après 2 minutes à 2V.

20 Exemple 6 (comparatif) : Fabrication d'une cellule électrochrome avec électrolyte à base de gel et du PEDOT/PSS

Dans un but comparatif, une cellule électrochrome a été fabriquée selon le procédé décrit précédemment, mais avec un électrolyte de type gel polymérique.

25 Dans cette cellule, l'électrolyte est un gel composé de 60% en poids d'une résine à base de poly(oxyde d'éthylène) et de 40% en poids de 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide. Ce gel a été déposé à l'aide d'un filmographe, sur une
30 épaisseur de 100 microns.

La cellule électrochrome ainsi fabriquée a une transmission lumineuse de 31% à l'état décoloré, en court-circuit, et de 20%, après 2 minutes à 2V.

Exemple 7 : Fabrication d'une cellule électrochrome avec le film électrolyte de l'Exemple 1 et de couches électrochromes inorganiques

5 Une cellule électrochrome a ensuite été réalisée à l'aide du film électrolyte auto-supporté de l'Exemple 1. La couche électrochrome et la couche de contre-électrode sont des couches respectivement d'oxyde de tungstène et d'oxyde d'iridium obtenues par pulvérisation magnétron sur
10 du verre recouvert d'une couche conductrice d'ITO.

Ensuite, le film électrolyte venant d'être égoutté a été déposé sur l'un des deux substrats. La cellule est ensuite refermée à l'aide de l'autre substrat et scellée à l'aide d'un adhésif double face.

15 La cellule est ensuite autoclavée à 95°C, et la périphérie de la cellule électrochrome est entourée de colle époxy qui joue le rôle d'encapsulation et permet de renforcer la cohésion entre les deux substrats de verre et le film électrolyte.

20 La cellule électrochrome ainsi fabriquée a une transmission lumineuse de 55% à l'état décoloré, après 2 minutes à 1V, et de 24%, après 2 minutes à -1,5V.

Exemple 8 : Fabrication d'une cellule électrochrome avec le film électrolyte de l'Exemple 3 et du PEDOT/PSS

25 Une cellule électrochrome a ensuite été réalisée à l'aide du film électrolyte auto-supporté de l'Exemple 3. Deux dépôts de PEDOT/PSS ont été réalisés et utilisés comme décrit dans l'Exemple 4. Le film électrolyte venant d'être égoutté a été déposé sur le verre K-glass recouvert de PEDOT/PSS (plaque non réduite). Enfin, un adhésif double face est déposé autour de l'électrolyte et le verre K-glass
30 recouvert de la couche PEDOT/PSS réduite est disposé au-

dessus du film électrolyte, de manière à terminer la cellule.

La cellule est ensuite chauffée à 80°C, et la périphérie de la cellule électrochrome est entourée de
5 colle époxy qui joue le rôle d'encapsulation et permet de renforcer la cohésion entre les deux substrats de verre et le film électrolyte.

La cellule électrochrome ainsi fabriquée a une transmission lumineuse de 40% à l'état décoloré, en court-
10 circuit, et de 25%, après 2 minutes à 2V.

REVENDEICATIONS

1 - Matériau électrolyte de dispositif électrocommandable, à propriétés optiques/énergétiques variables, caractérisé par le fait qu'il comprend une matrice polymère auto-supportée, gonflée par un liquide comportant des charges ioniques.

2 - Matériau électrolyte selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère et le liquide sont choisis pour que le matériau résiste à une température correspondant à la température nécessaire à une étape de feuilletage ou de calandrage ultérieure, à savoir à une température d'au moins 80°C, en particulier d'au moins 100°C.

3 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la matrice polymère est un film capable de gonfler dans le liquide comportant des charges ioniques.

4 - Matériau selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le film a une épaisseur inférieure à 800 µm, de préférence de 10 à 500 µm, de façon davantage préférée de 50 à 120 µm.

5 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la matrice polymère est un film poreux qui est éventuellement capable de gonfler dans le liquide comportant des charges ioniques et dont la porosité est choisie pour permettre aux charges ioniques de migrer librement dans la totalité de l'épaisseur dans le film imprégné de liquide.

6 - Matériau électrolyte selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le film a une épaisseur inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 800 µm, de façon davantage préférée de 10 à 500 µm, et de façon encore plus préférée de 50 à 120 µm.

7 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le

polymère de la matrice polymère est choisi pour pouvoir résister à des conditions de feuilletage et de calandrage éventuellement sous chauffage.

8 - Matériau électrolyte selon l'une des
5 revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le polymère de la matrice polymère est choisi parmi les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et éventuellement d'au moins un autre comonomère, tels que les copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) ; le
10 polyuréthane (PU) ; le polyvinyl butyral (PVB) ; les polyimides (PI) ; les polyamides (PA) ; le polystyrène (PS) ; le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ; les polyéther-éther-cétones (PEEK) ; le poly(oxyde d'éthylène) (POE) ; les copolymères d'épichlorhydrine et le poly-
15 méthacrylate de méthyle (PMMA).

9 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le liquide comportant des charges ioniques est un solvant ou un mélange de solvants dans lequel est dissous au moins un
20 sel ionique et/ou au moins un acide.

10 - Matériau électrolyte selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le ou chaque solvant est choisi parmi ceux ayant un point d'ébullition au moins égal à 95°C, de préférence au moins égal à 150°C.

25 11 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé par le fait que le ou les solvants sont choisis parmi le diméthylsulfoxyde, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, la
30 N-méthyl-2-pyrrolidone, la gamma-butyrolactone, les éthylène glycols, les alcools, les cétones, les nitriles et l'eau.

12 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé par le fait que le ou
35 les sels ioniques sont choisis parmi le perchlorate de lithium, les sels trifluorométhanesulfonates (triflates),

les sels de trifluorométhanesulfonylimide, les sels d'ammonium.

13 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé par le fait que le ou
5 les acides sont choisis parmi l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide triflique (CF_3SO_3H), l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'acide polyphosphorique ($H_{n+2} P_n O_{3n+1}$).

14 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé par le fait que la
10 concentration du ou des sels ioniques et/ou de l'acide ou des acides dans le solvant ou le mélange de solvants est inférieure ou égale à 5 moles/litre, de préférence inférieure ou égale à 2 moles/litre, de façon encore davantage préférée, inférieure ou égale à 1 mole/litre.

15 15 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le liquide comportant des charges ioniques est un liquide ionique ou sel fondu à température ambiante ou un mélange de liquides ioniques.

20 16 - Matériau électrolyte selon la revendication 15, caractérisé par le fait que le ou les liquides ioniques sont choisis parmi les sels d'imidazolium, tels que le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ($emim-BF_4$), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhane sulfonate
25 ($emim-CF_3SO_3$), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($emim-N(CF_3SO_2)_2$ ou $emim-TSFI$) et le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($bmim-N(CF_3SO_2)_2$ ou $bmim-TSFI$).

30 17 - Matériau électrolyte selon l'une des revendications 15 et 16, caractérisé par le fait que le ou les liquides ioniques sont dilués avec un solvant tel que défini à l'une des revendications 10 et 11, et/ou, notamment dans le but d'augmenter la conductivité ionique,
35 mélangés avec au moins un sel et/ou au moins un acide tels que définis à l'une des revendications 12 et 13.

18 - Procédé de fabrication d'un matériau électrolyte tel que défini à l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que l'on immerge la matrice polymère dans le liquide comportant des charges ioniques jusqu'à pénétration à cœur du liquide comportant les charges ioniques dans ladite matrice polymère, puis que l'on procède ensuite le cas échéant à un égouttage.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que l'on réalise l'immersion pendant un laps de temps de 2 minutes à 3 heures.

20 - Procédé selon l'une des revendications 18 et 19, caractérisé par le fait que l'on réalise l'immersion sous chauffage, par exemple à une température de 40 à 80°C.

21 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisé par le fait que l'on réalise l'immersion avec application d'ultrasons.

22 - Dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques variables, comportant un matériau électrolyte tel que défini à l'une des revendications 1 à 17.

23 - Dispositif électrocommandable selon la revendication 22, caractérisé par le fait qu'il comporte la succession suivante de couches :

- un premier substrat à fonction verrière ;
- 25 - une première couche électriquement conductrice avec une amenée de courant associée ;
- une première couche de matériau électroactif réservoir de charges ioniques, répondant à un courant ;
- ledit matériau électrolyte ;
- 30 - une seconde couche de matériau électro-actif réservoir de charges ioniques, répondant à un courant ;
- une deuxième couche électriquement conductrice avec une amenée de courant associée ; et
- un second substrat à fonction verrière,
- 35 au moins l'une des deux couches de matériau électroactif étant électrochrome, apte à changer de couleur sous

l'effet d'un courant électrique, et les charges ioniques du matériau électrolyte s'insérant dans l'une des couches de matériau électroactif et se désinsérant de l'autre couche de matériau électroactif lors de l'application d'un courant
5 pour obtenir un contraste de couleur entre les deux couches de matériau électro-actif.

24 - Dispositif électrocommandable selon la revendication 22, caractérisé par le fait que les substrats à fonction verrière sont choisis parmi le verre et les
10 polymères transparents, tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphthoate (PEN) et les copolymères de cyclooléfinés (COC).

25 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 et 24, caractérisé par le fait que les couches électriquement conductrices sont des couches de type métallique, telles que des couches d'argent, d'or, de platine et de cuivre ; ou des couches de type oxyde conducteur transparent (TCO), telles que des couches
20 d'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO), d'oxyde d'indium dopé à l'antimoine ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$), d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) ; ou des multicouches de type TCO/métal/TCO, le TCO et le métal étant notamment choisis parmi ceux énumérés
25 ci-dessus ; ou des multicouches de type NiCr /métal/ NiCr , le métal étant notamment choisi parmi ceux énumérés ci-dessus.

26 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 25, caractérisé par le fait que les deux couches de matériau électroactif sont des couches de
30 matériau électrochrome identiques.

27 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 25, caractérisé par le fait que les deux couches de matériau électroactif électrochrome sont différentes, notamment à coloration complémentaire, l'une
35 d'entre elles étant à coloration anodique, l'autre à coloration cathodique.

28 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 25, caractérisé par le fait que l'une des couches de matériau électroactif est une couche électrochrome et l'autre couche de matériau électroactif n'est pas électrochrome, jouant seulement le rôle de réservoir de charges ioniques ou contre-électrode.

29 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 28, caractérisé par le fait que le ou les matériaux électrochromes sont choisis parmi :

- 10 (1) ceux de nature inorganique, tels que les oxydes de tungstène, de nickel, d'iridium, de niobium, d'étain, de bismuth, de vanadium, de nickel, d'antimoine et de tantale individuellement ou en mélange de deux d'entre eux ou davantage ; le cas échéant en mélange avec au moins un métal additionnel, tel que le titane, le tantale ou le rhénium ;
- 15 (2) parmi ceux de nature organique, tels que les polymères conducteurs électroniques, comme les dérivés de polythiophène, de polypyrrole ou de polyaniline ;
- 20 (3) des complexes, tels que le bleu de Prusse ;
- (4) des métallopolymères ;
- (5) des associations d'au moins deux matériaux électrochromes choisis dans au moins deux familles (1) à (4).

25 30 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 29, caractérisé par le fait que le matériau électroactif non électrochrome est un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, tel que l'oxyde de vanadium, la contre-électrode pouvant aussi être constituée d'une fine couche d'argent ou d'une fine couche de carbone, très conductrice, ces matériaux pouvant être nanostructurés pour en augmenter la transparence.

31 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 30, caractérisé par le fait qu'il est configuré pour former :

- un toit pour véhicule automobile, activable de façon autonome, ou une vitre latérale ou une lunette arrière pour véhicule automobile ou un rétroviseur ;
- un pare-brise ou une portion de pare-brise d'un véhicule automobile, d'un avion, d'un navire, un toit d'automobile ;
- un hublot d'avion ;
- un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques ;
- 10 - un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment ;
- une fenêtre de toit ;
- un présentoir, comptoir de magasin ;
- un vitrage de protection d'un objet du type tableau ;
- un écran anti-éblouissement d'ordinateur ;
- 15 - un mobilier verrier ;
- une paroi de séparation de deux pièces à l'intérieur d'un bâtiment.

32 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 31, caractérisé par le fait qu'il
20 fonctionne en transmission ou en réflexion.

33 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 32, caractérisé par le fait que les substrats sont transparents, plans ou bombés, clairs ou teintés dans la masse, opaques ou opacifiés, de forme
25 polygonale ou au moins partiellement courbe.

34 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 23 à 33, caractérisé par le fait qu'au moins l'un des substrats incorpore une autre fonctionnalité.

30 35 - Procédé de fabrication du dispositif électrocommandable tel que défini à l'une des revendications 23 à 34, caractérisé par le fait que l'on assemble les différentes couches qui le composent par calandrage ou feuilletage, éventuellement sous chauffage.

35 36 - Procédé selon la revendication 35, dans lequel le dispositif électrocommandable est destiné à

constituer un vitrage, caractérisé par le fait que l'on monte les différentes couches composant ledit système en vitrage simple ou multiple.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 687986
FR 0655610

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 912 093 A (WEN TEN-CHIN [TW] ET AL) 15 juin 1999 (1999-06-15) * colonne 1, ligne 47 - colonne 4, ligne 33 *	1-12,14, 15,17,18	H01G9/00 G02F1/15
X	US 6 361 709 B1 (BAUER STEPHAN [DE] ET AL) 26 mars 2002 (2002-03-26) * colonne 2, ligne 59 - colonne 3, ligne 13 * * colonne 6, ligne 39 - ligne 57 *	1-12,14, 15,17, 18,22	
X,D	WO 02/40578 A1 (GESIMAT GMBH [DE]; KRAFT ALEXANDER [DE]; HECKNER KARL HEINZ [DE] GESIM) 23 mai 2002 (2002-05-23) * page 7, ligne 219 - page 8, ligne 236 *	1-12,14, 15,17, 18,22	
X,D	WO 2005/008326 A (SAINT GOBAIN [FR]; MATHEY GREGOIRE [FR]; BETEILLE FABIEN [FR]; CHEVROT) 27 janvier 2005 (2005-01-27) * page 7, ligne 6 - page 11, ligne 16 *	1,18,22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 6 284 412 B1 (MINAKATA TAKASHI [JP] ET AL) 4 septembre 2001 (2001-09-04) * colonne 44, ligne 38 - ligne 60 *	1-12,14, 15, 17-20,22	G02F
X	US 2004/012869 A1 (HOURQUEBIE PATRICK [FR] ET AL) 22 janvier 2004 (2004-01-22) * alinéa [0055] - alinéa [0060] * * alinéa [0040] *	1,16	
X	US 2002/126365 A1 (ARMGARTH MARTEN [SE] ET AL ARMGARTH MAARTEN [SE] ET AL) 12 septembre 2002 (2002-09-12) page 4, colonne de droite, lignes 11-18	1,18,22	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juillet 2007		Diot, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655610 FA 687986**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-07-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5912093	A	15-06-1999	AUCUN
US 6361709	B1	26-03-2002	CA 2309526 A1 26-11-2000 DE 19923906 A1 30-11-2000 EP 1056097 A2 29-11-2000 JP 2001021927 A 26-01-2001
WO 0240578	A1	23-05-2002	AU 1691502 A 27-05-2002 EP 1334144 A1 13-08-2003
WO 2005008326	A	27-01-2005	AR 047555 A1 25-01-2006 BR PI0412642 A 26-09-2006 CN 1823297 A 23-08-2006 EP 1649320 A1 26-04-2006 FR 2857759 A1 21-01-2005 KR 20060065630 A 14-06-2006 MX PA06000602 A 11-04-2006 US 2007041074 A1 22-02-2007
US 6284412	B1	04-09-2001	AU 703077 B2 11-03-1999 AU 1432297 A 05-06-1997 CA 2231384 A1 22-05-1997 CN 1198844 A 11-11-1998 EP 0862232 A1 02-09-1998 WO 9718596 A1 22-05-1997
US 2004012869	A1	22-01-2004	AT 317561 T 15-02-2006 CA 2416281 A1 05-12-2002 DE 60209127 T2 31-08-2006 EP 1390803 A2 25-02-2004 FR 2825481 A1 06-12-2002 WO 02097519 A2 05-12-2002 JP 2004520632 T 08-07-2004
US 2002126365	A1	12-09-2002	AUCUN