

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 917 848**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**07 55986**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 02 F 1/15 (2006.01)**

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 25.06.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.12.08 Bulletin 08/52.

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) : *SAINTE-GOBAIN GLASS FRANCE  
Société anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *PIROUX FABIENNE, PETIT PASCAL  
et ANDREAU WIEDENMAIER ANNABELLE.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *CABINET CHAILLOT.*

⑤4 **MATERIAU ELECTROACTIF RENFERMANT DES COMPOSES ORGANIQUES A ACTIVITES REDOX  
RESPECTIVEMENT POSITIVE ET NEGATIVE, PROCEDE ET KIT DE FABRICATION DE CE MATERIAU,  
DISPOSITIF ELECTROCOMMANDABLE ET VITRAGES UTILISANT UN TEL MATERIAU.**

⑤7 Ce matériau électroactif comprend une matrice poly-  
mère autosupportée renfermant en son sein un système  
électroactif comprenant ou constitué par:

- au moins un composé organique électroactif capable  
de se réduire et/ou d'accepter des électrons et des cations  
jouant le rôle de charges de compensation;

- au moins un composé organique électroactif capable  
de s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations  
jouant le rôle de charges de compensation;

au moins l'un desdits composés organiques électroac-  
tifs précités étant électrochrome pour obtenir un contraste  
de couleur,

- des charges ioniques;

ainsi qu'un liquide de solubilisation dudit système élec-  
troactif, ledit liquide ne solubilisant pas ladite matrice poly-  
mère autosupportée, cette dernière étant choisie pour  
assurer un chemin de percolation des charges ioniques,  
ceci permettant, sous l'action d'un courant diélectrique, des  
réactions d'oxydation et de réduction desdits composés or-  
ganiques électroactifs, lesquelles sont nécessaires pour ob-  
tenir un contraste de couleur.

**FR 2 917 848 - A1**



MATERIAU ELECTROACTIF RENFERMANT DES COMPOSES ORGANIQUES A  
ACTIVITES REDOX RESPECTIVEMENT POSITIVE ET NEGATIVE,  
PROCEDE ET KIT DE FABRICATION DE CE MATERIAU, DISPOSITIF  
ELECTROCOMMANDABLE ET VITRAGES UTILISANT UN TEL MATERIAU  
5 ELECTROACTIF

La présente invention porte sur un matériau  
électroactif pour dispositif électrocommandable dit à  
propriétés optiques et/ou énergétiques variables, ledit  
10 matériau électroactif renfermant des composés organiques à  
activité redox respectivement positive et négative, sur un  
procédé et un kit de fabrication de ce matériau, sur un  
dispositif électrocommandable et des vitrages utilisant un  
tel matériau électroactif.

15 Un dispositif électrocommandable peut être défini  
d'une manière générale comme comportant l'empilement  
suivant de couches :

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

25 Des systèmes électroactifs à couches connus  
comportent deux couches de matériau électroactif séparées  
par un électrolyte, le matériau électroactif d'au moins  
l'une des deux couches étant électrochrome. Dans le cas où  
les deux matériaux électroactifs sont des matériaux  
30 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-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  
5 l'autre couche de matériau 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 :

- 10 - 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  
15 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).

20 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  
25 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  
30 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  
35 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 »).

5 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

10 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 des 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

20 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.

35 De tels systèmes électroactifs ne sont pas toujours satisfaisants, en particulier nécessitent une tension relativement élevée pour l'obtention d'un contraste

de couleur acceptable pour l'exploitation commerciale du dispositif électrocommandable.

On connaît également par le brevet américain US 4 902 108 un milieu actif formé par deux composés organiques électrochromes respectivement à coloration cathodique et à coloration anodique dissous dans un solvant. La solution obtenue est introduite dans un espace fermé entre deux plaques de verre revêtues intérieurement d'une couche électriquement conductrice. Un tel montage en « aquarium » est difficile à mettre en œuvre, car il faut fabriquer l'aquarium et le remplir, les techniques de remplissage étant assez malcommodes car il faut réussir à chasser toutes les bulles d'air souvent sous vide avec des procédés très difficiles voire impossibles à mettre en œuvre pour des vitrages de grande taille. Des recherches ont ensuite été conduites pour tenter de solidifier ce milieu actif. Ainsi, conformément au brevet américain US 50278693, on introduit dans le milieu un polymère jouant le rôle d'épaississant.

De nombreux brevets de perfectionnement ont été déposés, portant sur des moyens pour augmenter la viscosité du gel actif. Certains d'entre eux, tels que la demande de brevet européen EP 1 560 064 A1 et demande internationale PCT WO 2004/085567 A2, proposent l'utilisation de billes de polymère dans le milieu actif pour remplir facilement l'aquarium, puis un chauffage à 80°C pour solubiliser les billes de polymère et rendre le milieu actif transparent et en principe solide. En fait, on peut qualifier de « quasi-solide » seulement la consistance du milieu résultant. Par ailleurs subsistent les difficultés d'avoir à fabriquer l'aquarium et à le remplir.

On cherche d'une manière générale à obtenir des dispositifs électrocommandables ayant :

- une bonne tenue mécanique de la couche électroactive ;
- une vitesse de coloration - décoloration la plus rapide possible ;
- une transition en coloration - décoloration la plus homogène possible, à savoir sans gradient de coloration des bords vers le centre (effet halo), et sans zones ne présentant pas de coloration (« pinholes ») ; et
- un contraste élevé entre l'état coloré et l'état décoloré.

10                   La Société déposante a découvert à cette occasion qu'en associant les deux matières électrochromes à colorations complémentaires, anodique et cathodique, plus généralement des composés à activités redox respectivement positive et négative, au sein d'une couche d'électrolyte  
15 auto-supportée, deux fois plus de charges seront utilisées pour les processus de coloration/décoloration pour obtenir les mêmes niveaux de coloration et de décoloration que dans le cas où l'électrolyte ne contiendrait qu'une seule matière électrochrome, et on obtient une nouvelle structure  
20 de système électroactif qui a une bonne résistance mécanique et qui permet une coloration à une plus basse tension. Les éléments du dispositif électrocommandable : couches d'oxyde conducteur transparent, liquide de solubilisation des charges ioniques, matrice polymère ...,  
25 fonctionnant alors à plus faible potentiel, sont moins sollicités, ce qui a pour effet une augmentation de la durabilité du dispositif électrocommandable.

                  US 6 620 342 A1 décrit un film RECLT (electrically controllable light transmission) comprenant  
30 un film de poly(fluorure de vinylidène) combiné à un électrolyte et associé fonctionnellement à une matière RECLT qui peut être une matière électrochrome telle que le ferrocène ou un composé de 4, 4'-dipyridinium. Toutefois,

ce document ne décrit pas de film RECLT contenant à la fois un composé organique électrochrome à coloration cathodique et un composé organique électrochrome à coloration anodique.

5 La présente invention a donc pour objet un matériau électroactif de dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques variables, caractérisé par le fait qu'il comprend une matrice polymère autosupportée renfermant en son sein un système électroactif comprenant  
10 ou constitué par:

- au moins un composé organique électroactif capable de se réduire et/ou d'accepter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation ;
- au moins un composé organique électroactif capable de  
15 s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation ;

au moins l'un desdits composés organiques électroactifs capables de se réduire et/ou d'accepter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation ou  
20 capables de s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation étant électrochrome pour obtenir un contraste de couleur,

- des charges ioniques ;
- ainsi qu'un liquide de solubilisation dudit système  
25 électroactif, ledit liquide ne solubilisant pas ladite matrice polymère autosupportée, cette dernière étant choisie pour assurer un chemin de percolation des charges ioniques, ceci permettant, sous l'action d'un courant diélectrique, des réactions d'oxydation et de réduction  
30 desdits composés organiques électroactifs, lesquelles sont nécessaires pour obtenir un contraste de couleur.

Par « cations jouant le rôle de charges de compensation », on entend des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ , etc., qui

peuvent s'insérer ou se désinsérer dans les composés électroactifs en même temps que les électrons.

Par composé organique électroactif capable de s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations  
5 jouant le rôle de charges de compensation, on entend un composé à activité redox positive, lequel peut être un électrochrome à coloration anodique ou un composé non électrochrome, jouant alors seulement le rôle de réservoir de charges ioniques ou de contre-électrode.

10 Par composé organique électroactif capable de se réduire et/ou d'accepter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation, on entend un composé à activité redox négative, lequel peut être un électrochrome à coloration cathodique ou un composé non  
15 électrochrome, jouant alors seulement le rôle de réservoir de charges ioniques ou de contre-électrode.

Les charges ioniques peuvent être portées par au moins l'un desdits composés organiques électroactifs et/ou par au moins un sel ionique et/ou au moins un acide  
20 solubilisé dans ledit liquide et/ou par ladite matrice polymère autosupportée.

Le liquide de solubilisation peut être constitué par un solvant ou un mélange de solvants et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu à température ambiante,  
25 ledit liquide ionique ou sel fondu ou lesdits liquides ioniques ou sels fondus constituant alors un liquide de solubilisation portant des charges ioniques, lesquelles représentent tout ou partie des charges ioniques dudit système électroactif.

30 Le ou les composés organiques électroactifs capables de se réduire et/ou d'accepter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation peuvent être choisis parmi les bipyridiniums ou viologènes

tels que le diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium, les pyraziniums, les pyrimidiniums, les quinoxaliniums, les pyryliums, les pyridiniums, les tétrazoliums, les verdazyls, les quinones, les  
5 quinodiméthanés, les tricyanovinylbenzènes, le tétracyanoéthylène, les polysulfures et les disulfures, ainsi que tous les dérivés polymériques électroactifs des composés électroactifs qui viennent d'être mentionnés. A titre d'exemples des dérivés polymériques ci-dessus, on  
10 peut citer les polyviologènes.

Le ou les composés organiques électroactifs capables de s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation peuvent être choisis parmi les métallocènes, tels que les  
15 cobaltocènes, les ferrocènes, la N,N,N',N'-tétraméthylphénylènediamine (TMPD), les phénothiazines telles que la phénothiazine, les dihydrophénazines telles que la 5,10-dihydro-5,10-diméthylphénazine, la méthylphénothiazine réduite (MPT), le violet de méthylène  
20 bernthsen (MVB), les verdazyls, ainsi que tous les dérivés polymériques électroactifs des composés électroactifs qui viennent d'être mentionnés.

Le ou les sels ioniques peuvent être choisis parmi le perchlorate de lithium, les sels  
25 trifluorométhanesulfonates ou triflates, les sels de trifluorométhanesulfonylimide et les sels d'ammonium.

Le ou les acides peuvent être choisis parmi l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), l'acide triflique ( $CF_3SO_3H$ ), l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et l'acide polyphosphorique  
30 ( $H_{n+2} P_n O_{3n+1}$ ). La concentration du ou des sels ioniques et/ou de l'acide ou des acides 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  
35 ou égale à 1 mole/litre.

Le ou chaque solvant peut être choisi parmi ceux ayant un point d'ébullition au moins égal à 95°C, de préférence au moins égal à 150°C.

Le ou les solvants peuvent être choisis parmi le  
5 diméthylsulfoxyde, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, la N-méthyl-2-pyrrolidone (1-méthyl-2-pyrrolidinone), la gamma-butyrolactone, les éthylène glycols, les alcools, les cétones, les nitriles et l'eau.

10 Le ou les liquides ioniques peuvent être choisis parmi les sels d'imidazolium, tels que le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (emim-BF<sub>4</sub>), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhane sulfonate (emim-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (emim-N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou emim-TSFI) et le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (bmim-N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou bmim-TSFI).

La matrice polymère autosupportée peut être  
20 constituée par au moins une couche polymère dans laquelle ledit liquide a pénétré à cœur.

Le ou les polymères de matrice et le liquide peuvent être choisis pour que le milieu actif autosupporté résiste à une température correspondant à la température  
25 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.

Le polymère constituant au moins une couche peut être un homo- ou copolymère se présentant sous la forme  
30 d'un film non poreux mais capable de gonfler dans ledit liquide.

Le film a notamment une épaisseur inférieure à 1000 µm, de préférence de 10 à 500 µm, de façon davantage préférée de 50 à 120 µm.

35 Le polymère constituant au moins une couche peut aussi être un homo- ou copolymère se présentant sous la forme d'un film poreux, ledit film poreux étant

éventuellement capable de gonfler dans le liquide comportant des charges ioniques et dont la porosité après gonflement est choisie pour permettre la percolation des charges ioniques dans l'épaisseur du film imprégné de  
5 liquide.

Ledit film a alors notamment une épaisseur inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 1000  $\mu\text{m}$ , de façon davantage préférée de 10 à 500  $\mu\text{m}$ , et de façon encore plus préférée de 50 à 120  $\mu\text{m}$ .

10 Par ailleurs, le polymère ou les polymères de la matrice polymère sont avantageusement choisis pour pouvoir résister à des conditions de feuilletage et de calandrage éventuellement sous chauffage.

Le matériau polymère constituant au moins une  
15 couche peut être choisi parmi :

- les homo- ou copolymères ne comportant pas de charges ioniques, auquel cas celles-ci sont portées par au moins un composé organique électroactif précité et/ou par au moins un sel ionique ou acide solubilisé et/ou par au  
20 moins un liquide ionique ou sel fondu ;
- les homo- ou copolymères comportant des charges ioniques, auquel cas des charges supplémentaires permettant de renforcer la vitesse de percolation peuvent être portées par au moins un composé organique électroactif précité et/ou par au moins un sel ionique ou acide solubilisé et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu ; et
- les mélanges d'au moins un homo- ou copolymère ne portant pas de charges ioniques et d'au moins un homo-  
25 ou copolymère comportant des charges ioniques, auquel cas des charges supplémentaires permettant de renforcer la vitesse de percolation peuvent être portées par au  
30 moins un composé organique électroactif précité et/ou

par au moins un sel ionique ou acide solubilisé et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu.

La matrice polymère peut être constituée par un film à base d'un homo- ou copolymère comportant des charges  
5 ioniques, apte à donner par lui-même un film essentiellement capable d'assurer la vitesse de percolation recherchée pour le système électroactif ou une vitesse de percolation supérieure à celle-ci et d'un homo- ou copolymère comportant ou non des charges ioniques, apte à  
10 donner par lui-même un film ne permettant pas nécessairement d'assurer la vitesse de percolation recherchée mais essentiellement capable d'assurer la tenue mécanique, les teneurs de chacun de ces deux homo- ou copolymères étant réglées pour que soient assurées à la  
15 fois la vitesse de percolation recherchée et la tenue mécanique du milieu actif organique autosupporté résultant.

Le ou les polymères de la matrice polymère ne comportant pas de charges ioniques peuvent être choisis parmi les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et  
20 éventuellement d'au moins un autre comonomère, 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  
25 polyéther-éther-cétones (PEEK) ; le poly(oxyde d'éthylène) (POE) ; les copolymères d'épichlorhydrine et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Les polymères sont choisis dans la même famille qu'ils soient préparés sous la forme de films poreux ou non  
30 poreux, la porosité étant apportée par l'agent porogène utilisé lors de la fabrication du film.

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).

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

Le ou les polymères de la matrice polymère portant des charges ioniques ou polyélectrolytes peuvent être choisis parmi les polymères sulfonés qui ont subi un échange des ions  $H^+$  des groupements  $SO_3H$  par les ions des  
10 charges ioniques souhaitées, cet échange d'ions ayant eu lieu avant et/ou simultanément avec le gonflement du polyélectrolyte dans le liquide comportant des charges ioniques.

Le polymère sulfoné peut être choisi parmi les  
15 copolymères sulfonés de tétrafluoroéthylène, les polystyrènes sulfonés (PSS), les copolymères de polystyrène sulfoné, le poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique acide) (PAMPS), les polyétheréthercétones (PEEK) sulfonées et les polyimides sulfonés.

20 Le support peut comporter de une à trois couches.

Lorsque le support comporte au moins deux couches, un empilement d'au moins deux couches peut avoir été constitué à partir de couches polymères électrolytes et/ou non électrolytes avant pénétration à cœur du liquide,  
25 puis a été gonflé par ledit liquide.

Lorsque le support comporte trois couches, les deux couches externes de l'empilement peuvent être des couches à faible gonflement pour favoriser la tenue mécanique dudit matériau et la couche centrale est une  
30 couche à fort gonflement pour favoriser la vitesse de percolation des charges ioniques.

La matrice polymère autosupportée peut être nanostructurée par l'incorporation de nanoparticules de charges ou nanoparticules inorganiques, en particulier de  
35 nanoparticules de  $SiO_2$ . à raison notamment de quelques pourcents par rapport à la masse de polymère dans le

support. Ceci permet d'améliorer certaines propriétés dudit support telle que la tenue mécanique.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un matériau électroactif tel que  
5 défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on mélange des granulés de polymère avec un solvant et, si l'on souhaite fabriquer une matrice polymère poreuse, un agent porogène, on coule la formulation résultante sur un support et après évaporation du solvant, on élimine l'agent  
10 porogène par lavage dans un solvant adéquat par exemple si celui-ci n'a pas été éliminé lors de l'évaporation du solvant précité, on retire le film auto-supporté résultant, puis on réalise l'imprégnation dudit film par le liquide de solubilisation du système électroactif, et l'on procède  
15 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 de 40 à 80°C.

20 On peut aussi réaliser l'immersion avec application d'ultrasons pour aider à la pénétration du liquide de solubilisation dans la matrice.

Egalement, la présente invention a également pour objet un kit de fabrication du matériau électroactif tel  
25 que défini ci-dessus, caractérisé par le fait qu'il consiste en :

- une matrice polymère autosupportée telle que définie ci-dessus ; et
- un liquide de solubilisation du système électroactif tel  
30 que défini ci-dessus, dans lequel ledit système électroactif a été solubilisé.

La présente invention a également pour objet un dispositif électrocommandable à propriétés

optiques/énergétiques variables, comportant l'empilement suivant de couches :

- 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 une amenée de courant associée ; et
  - un second substrat à fonction verrière,
- caractérisé par le fait que le système électroactif est tel que défini ci-dessus.

Les substrats à fonction verrière sont notamment 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 naphthoate (PEN) et les copolymères de cyclooléfinés (COC).

Les couches électriquement 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 ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$ ), 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  $\text{NiCr}$ /métal/ $\text{NiCr}$ , 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 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.

Le dispositif électrocommandable peut être configuré pour former :

- 10 - 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 ou d'un navire, un
- 15 toit d'automobile ;
- un hublot d'avion ;
- un vitrage pour grues, engins de chantiers, tracteurs ;
- un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou
- 20 alphanumériques ;
- 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 ;
- 25 - un écran anti-éblouissement d'ordinateur ;
- un mobilier verrier ;
- une paroi de séparation de deux pièces à l'intérieur d'un bâtiment.

Le dispositif électrocommandable selon

30 l'invention peut fonctionner en transmission ou en réflexion.

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

opacifiés, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe.

Au moins l'un des substrats peut incorporer une autre fonctionnalité telle qu'une fonctionnalité de  
5 contrôle solaire, anti-reflet ou auto-nettoyante.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication du dispositif électrocommandable tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on assemble les différentes couches qui le composent par  
10 calandrage ou feuilletage éventuellement sous chauffage.

La présente invention porte enfin sur un vitrage simple ou multiple, caractérisé par le fait qu'il comprend un dispositif électrocommandable tel que défini ci-dessus.

On peut assembler les différentes couches  
15 composant ledit système en vitrage simple ou multiple.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

- PVDF : poly(fluorure de vinylidène)
- 20 - ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$
- PU : polyuréthane
- EVA : copolymère éthylène-acétate de vinyle

Le verre « K-glass™ » utilisé dans ces exemples est un verre recouvert d'une couche électroconductrice de  
25  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (verre commercialisé sous cette dénomination par la Société « Pilkington »).

Pour préparer les films de PVDF, on a utilisé la poudre de poly(fluorure de vinylidène) fabriquée par la Société « Arkema » sous la dénomination de « Kynar®  
30 LBG1 ».

On a utilisé un film de PU de 100 microns d'épaisseur réalisé à partir d'une résine « Tecolflex™ » commercialisée par la Société « Noveon ».

EXEMPLE 1 : Préparation d'une cellule électrochrome :

- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F
- 5 - système électroactif : PVDF + ferrocène + diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium + perchlorate de lithium + carbonate de propylène
- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F

10 On a fabriqué un film autosupporté de PVDF en mélangeant 3,5 g de poudre de PVDF, 6,5 g de phtalate de dibutyle et 15 g d'acétone. On a agité la formulation pendant deux heures et on l'a coulée sur une plaque de verre. Après évaporation du solvant, on a retiré le film  
15 de PVDF de la plaque de verre sous un filet d'eau.

On a préparé une solution d'électrolyte en mélangeant 0,09 g de ferrocène, 0,21 g de diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,20 g de perchlorate de lithium dans 20 ml de carbonate de propylène. On a agité  
20 la solution pendant 1 heure.

On a plongé le film de PVDF d'environ 80 microns d'épaisseur pendant 5 minutes dans du diéthyl éther (pour solubiliser le phtalate de dibutyle), puis pendant 5 minutes dans la solution d'électrolyte avant de le déposer  
25 sur une plaque de verre « K-glass ». Une seconde plaque de « K-glass » a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont  
30 le spectre de transmission dans le domaine du visible présenté sur la Figure 1 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un

champ électrique, a une transmission lumineuse de 77% en court-circuit et de 33% sous une tension de 1,5V.

EXEMPLE 2 : Préparation d'une cellule électrochrome :

5

- verre à couche de  $\text{SnO}_2:\text{F}$
- système électroactif de l'Exemple 1, le PVDF ayant été nanostructuré par  $\text{SiO}_2$
- verre à couche de  $\text{SnO}_2:\text{F}$

10

On a fabriqué un film autosupporté de PVDF en mélangeant 3,25 g de poudre de PVDF, 6,5 g de phtalate de dibutyle, 0,25 g de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  de diamètre 15 nm et 15g d'acétone. On a agité la formulation pendant  
15 deux heures et on l'a coulée sur une plaque de verre. Après évaporation du solvant, on a retiré le film de PVDF de la plaque de verre sous un filet d'eau.

On a préparé une solution d'électrolyte en mélangeant 0,09 g de ferrocène, 0,21 g de diperchlorate de  
20 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,20g de perchlorate de lithium dans 20 ml de carbonate de propylène. On a agité la solution pendant 1 heure.

On a plongé le film de PVDF d'environ 80 microns d'épaisseur pendant 5 minutes dans du diéthyl éther, puis  
25 pendant 5 minutes dans la solution d'électrolyte avant de le déposer sur une plaque de verre « K-glass ». Une seconde plaque de « K-glass » a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

30

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont le spectre de transmission dans le domaine du visible présenté sur la Figure 2 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un

champ électrique, a une transmission lumineuse de 75% en court-circuit et de 37% sous une tension de 1,5V.

EXEMPLE 3 : Préparation d'une cellule électrochrome :

5

- verre à couche de SnO<sub>2</sub> :F
- système électroactif de l'Exemple 1, le PVDF ayant été nanostructuré par SiO<sub>2</sub>
- verre à couche de SnO<sub>2</sub> :F

10

On a fabriqué un film autosupporté de PVDF en mélangeant 3,25 g de poudre de PVDF, 6,5 g de phtalate de dibutyle, 0,25 g de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> de diamètre 15 nm et 15 g d'acétone. On a agité la formulation pendant  
15 deux heures et on l'a coulée sur une plaque de verre. Après évaporation du solvant, on a retiré le film de PVDF de la plaque de verre sous un filet d'eau.

On a préparé une solution d'électrolyte en mélangeant 0,09g de ferrocène, 0,21g de diperchlorate de  
20 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,20 g de perchlorate de lithium dans 80 ml de carbonate de propylène. On a agité la solution pendant 1 heure.

On a plongé le film de PVDF d'environ 80 microns d'épaisseur pendant 5 minutes dans du diéthyl éther, puis  
25 pendant 5 minutes dans la solution d'électrolyte avant de le déposer sur une plaque de verre recouverte de SnO<sub>2</sub> :F. Une seconde plaque de verre recouverte de SnO<sub>2</sub> :F a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte et des pinces ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le  
30 verre et le film.

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont le spectre de transmission dans le domaine du visible présenté sur la Figure 3 montre un changement des

propriétés optiques du dispositif sous application d'un champ électrique, a une transmission lumineuse de 76% en court-circuit et de 64% sous une tension de 1,5V.

5 EXEMPLE 4 : Préparation d'une cellule électrochrome :

- verre à couche d'ITO
- système électroactif de l'Exemple 1, le PVDF ayant été nanostructuré par SiO<sub>2</sub>
- 10 - verre à couche d'ITO

On a fabriqué un film autosupporté de PVDF en mélangeant 3,25g de poudre de PVDF, 6,5g de phtalate de dibutyle, 0,25g de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> de diamètre 15nm  
15 et 15g d'acétone. On a agité la formulation pendant deux heures, et on l'a coulée sur une plaque de verre. Après évaporation du solvant, on a retiré le film de PVDF de la plaque de verre sous un filet d'eau.

On a préparé une solution d'électrolyte en  
20 mélangeant 0,09g de ferrocène, 0,21g de diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,20g de perchlorate de lithium dans 20ml de carbonate de propylène. On a agité la solution pendant 1 heure.

On a plongé le film de PVDF d'environ 80 microns  
25 d'épaisseur pendant 5 minutes dans du diéthyl éther, puis pendant 5 minutes dans la solution d'électrolyte avant de le déposer sur une plaque de verre recouverte d'ITO. Une seconde plaque de verre recouverte d'ITO a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces ont été  
30 utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont le spectre de transmission dans le domaine du visible

présenté sur la Figure 4 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un champ électrique, a une transmission lumineuse de 74% en court-circuit et de 38% sous une tension de 1,5V.

5

EXEMPLE 5 : Préparation d'une cellule électrochrome :

- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F
- système électroactif : PVDF nanostructuré par SiO<sub>2</sub> +  
10 5,10-dihydro-5,10-diméthyl phénazine + diperchlorate de  
1,1'-diéthyl-4,4'-bypiridinium + perchlorate de lithium  
+ carbonate de propylène
- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F

15 On a fabriqué un film autosupporté de PVDF en mélangeant 3,25g de poudre de PVDF, 6,5g de phtalate de dibutyle, 0,25g de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> de diamètre 15 nm et 15g d'acétone. On a agité la formulation pendant deux heures, et on l'a coulée sur une plaque de verre. Après  
20 évaporation du solvant, on a retiré le film de PVDF de la plaque de verre sous un filet d'eau.

On a préparé une solution d'électrolyte en mélangeant 0,11g de 5,10-dihydro-5,10-diméthyl phénazine, 0,20g de diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et  
25 0,16g de perchlorate de lithium dans 20ml de carbonate de propylène. On a agité la solution pendant 1 heure.

On a plongé le film de PVDF d'environ 80 microns d'épaisseur pendant 5 minutes dans du diéthyl éther, puis pendant 5 minutes dans la solution d'électrolyte avant de  
30 le déposer sur une plaque de verre « K-glass ». Une seconde plaque de « K-glass » a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont le spectre de transmission dans le domaine du visible présenté sur la Figure 5 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un champ électrique, a une transmission lumineuse de 72% en court-circuit et de 40% sous une tension de 1,5V.

EXEMPLE 6 : Préparation d'une cellule électrochrome :

- 10 - verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F  
 - système électroactif : PVDF nanostructuré par SiO<sub>2</sub> + N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylène diamine + diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bypyridinium + perchlorate de lithium + carbonate de propylène  
 15 - verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F

On a fabriqué un film autosupporté de PVDF en mélangeant 3,25g de poudre de PVDF, 6,5g de phtalate de dibutyle, 0,25g de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> de diamètre 15 nm et 15g d'acétone. On a agité la formulation pendant deux heures, et on l'a coulée sur une plaque de verre. Après évaporation du solvant, on a retiré le film de PVDF de la plaque de verre sous un filet d'eau.

On a préparé une solution d'électrolyte en mélangeant 0,08 g de N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylène diamine, 0,20 g de diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,16 g de perchlorate de lithium dans 20ml de carbonate de propylène. On a agité la solution pendant 1 heure.

30 On a plongé le film de PVDF d'environ 80 microns d'épaisseur pendant 5 minutes dans du diéthyl éther, puis pendant 5 minutes dans la solution d'électrolyte avant de le déposer sur une plaque de verre « K-glass ». Une

seconde plaque de « K-glass » a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont  
5 le spectre de transmission dans le domaine du visible présenté sur la Figure 6 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un champ électrique, a une transmission lumineuse de 49% en court-circuit et de 17% sous une tension de 1,5V.

10

EXEMPLE 7 : Préparation d'une cellule électrochrome :

- verre à couche SnO<sub>2</sub>:F
- système électroactif : PU + ferrocène + diperchlorate de  
15 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium + perchlorate de lithium  
+ carbonate de propylène/1-méthyl-2-pyrrolidinone
- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F

On a préparé une solution d'électrolyte en  
20 mélangeant 0,12g de ferrocène, 0,26g de diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,13 g de perchlorate de lithium dans 25 ml d'un mélange 80/20 de carbonate de propylène et de 1-méthyl-2-pyrrolidinone. On a agité la solution pendant 1 heure.

25 On a imprégné un film de PU de 100 microns d'épaisseur pendant 2 heures par trempage dans la solution d'électrolyte avant de le déposer sur une plaque de verre « K-glass ». Une seconde plaque de « K-glass » a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces  
30 ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont le spectre de transmission dans le domaine du visible

présenté sur la Figure 7 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un champ électrique, a une transmission lumineuse de 76% en court-circuit et de 66% sous une tension de 1,5V.

5

EXEMPLE 8 : Préparation d'une cellule électrochrome :

- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F
- système électroactif : EVA + ferrocène + diperchlorate
- 10 de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium + perchlorate de lithium + 1-méthyl-2-pyrrolidinone
- verre à couche de SnO<sub>2</sub>:F

On a préparé une solution d'électrolyte en  
15 mélangeant 0,19 g de ferrocène, 0,41 g de diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et 0,21 g de perchlorate de lithium dans 40 ml de 1-méthyl-2-pyrrolidinone. On a agité la solution pendant 1 heure.

On a imprégné un film d'EVA de 200 microns  
20 d'épaisseur pendant 1 heure dans la solution d'électrolyte avant d'être déposé sur une plaque de verre « K-glass ». Une seconde plaque de « K-glass » a été déposée sur le film imprégné d'électrolyte, et des pinces ont été utilisées pour assurer un bon contact entre le verre et le film.

25 Le dispositif électrochrome ainsi fabriqué, dont le spectre de transmission dans le domaine du visible présenté sur la Figure 8 montre un changement des propriétés optiques du dispositif sous application d'un champ électrique, a une transmission lumineuse de 75 % en  
30 court-circuit et de 63 % sous une tension de 1,5 V.

## REVENDEICATIONS

- 1 - Matériau électroactif de dispositif  
5 électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques  
variables, caractérisé par le fait qu'il comprend une  
matrice polymère autosupportée renfermant en son sein un  
système électroactif comprenant ou constitué par:
- au moins un composé organique électroactif capable de se  
10 réduire et/ou d'accepter des électrons et des cations  
jouant le rôle de charges de compensation ;
  - au moins un composé organique électroactif capable de  
s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations  
jouant le rôle de charges de compensation ;
- 15 au moins l'un desdits composés organiques électroactifs  
capables de se réduire et/ou d'accepter des électrons et  
des cations jouant le rôle de charges de compensation ou  
capables de s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des  
cations jouant le rôle de charges de compensation étant  
20 électrochrome pour obtenir un contraste de couleur,  
- des charges ioniques ;  
ainsi qu'un liquide de solubilisation dudit système  
électroactif, ledit liquide ne solubilisant pas ladite  
matrice polymère autosupportée, cette dernière étant  
25 choisie pour assurer un chemin de percolation des charges  
ioniques, ceci permettant, sous l'action d'un courant  
diélectrique, des réactions d'oxydation et de réduction  
desdits composés organiques électroactifs, lesquelles sont  
nécessaires pour obtenir un contraste de couleur.
- 30 2 - Matériau électroactif selon la revendication  
1, caractérisé par le fait que les charges ioniques sont  
portées par au moins l'un desdits composés organiques  
électroactifs et/ou par au moins un sel ionique et/ou au

moins un acide solubilisé dans ledit liquide et/ou par ladite matrice polymère autosupportée.

3 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le  
5 liquide de solubilisation est constitué par un solvant ou un mélange de solvants et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu à température ambiante, ledit liquide ionique ou sel fondu ou lesdits liquides ioniques ou sels fondus constituant alors un liquide de solubilisation  
10 portant des charges ioniques, lesquelles représentent tout ou partie des charges ioniques dudit système électroactif.

4 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les composés organiques électroactifs capables de se réduire  
15 et/ou d'accepter des électrons et des cations jouant le rôle de charges de compensation est ou sont choisis parmi les bipyridiniums ou viologènes tels que le diperchlorate de 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium, les pyraziniums, les pyrimidiniums, les quinoxaliniums, les pyryliums, les  
20 pyridiniums, les tétrazoliums, les verdazyls, les quinones, les quinodiméthanes, les tricyanovinylbenzènes, le tétracyanoéthylène, les polysulfures et les disulfures, ainsi que tous les dérivés polymériques électroactifs des composés électroactifs qui viennent d'être mentionnés.

25 5 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le ou les composés organiques électroactifs capables de s'oxyder et/ou d'éjecter des électrons et des cations jouant le rôle de charge de compensation est est ou sont choisis parmi les  
30 métallocènes, tels que les cobaltocènes, les ferrocènes, la N,N,N',N'-tétraméthylphénylènediamine (TMPD), les phénothiazines telles que la phénothiazine, les dihydrophénazines telles que la 5,10-dihydro-5,10-diméthylphénazine, la méthylphénothiazone réduite (MPT), le

violet de méthylène bernthsen (MVB), les verdazyls, ainsi que tous les dérivés polymériques électroactifs des composés électroactifs qui viennent d'être mentionnés.

6 - Matériau électroactif selon l'une des  
5 revendications 2 à 5, caractérisé par le fait que le ou les sels ioniques sont choisis parmi le perchlorate de lithium, les sels trifluorométhanesulfonates ou triflates, les sels de trifluorométhanesulfonylimide et les sels d'ammonium.

7 - Matériau électroactif selon l'une des  
10 revendications 2 à 6, caractérisé par le fait que le ou 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 ( $H_{n+2} P_n O_{3n+1}$ ).

8 - Matériau électroactif selon l'une des  
15 revendications 3 à 5, 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 N-méthyl-2-pyrrolidone (1-méthyl-2-pyrrolidinone), la gamma-  
20 butyrolactone, les éthylène glycols, les alcools, les cétones, les nitriles et l'eau.

9 - Matériau électroactif selon l'une des  
revendications 3 à 8, caractérisé par le fait que le ou les  
liquides ioniques sont choisis parmi les sels  
25 d'imidazolium, tels que le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ( $emim-BF_4$ ), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhane sulfonate ( $emim-CF_3SO_3$ ), le  
1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $emim-N(CF_3SO_2)_2$  ou  $emim-$   
30 TSFI) et le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $bmim-N(CF_3SO_2)_2$  ou  $bmim-$   
TSFI).

10 - Matériau électroactif selon l'une des  
revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que la  
35 matrice polymère autosupportée est constituée par au moins une couche polymère dans laquelle ledit liquide a pénétré à cœur.

11 - Matériau électroactif selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le polymère constituant au moins une couche est un homo- ou copolymère se présentant sous la forme d'un film non poreux mais capable de gonfler dans ledit liquide.

12 - Matériau électroactif selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le polymère constituant au moins une couche est un homo- ou copolymère se présentant sous la forme d'un film poreux, ledit film poreux étant éventuellement capable de gonfler dans le liquide comportant des charges ioniques et dont la porosité après gonflement est choisie pour permettre la percolation des charges ioniques dans l'épaisseur du film imprégné de liquide.

13 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait que le matériau polymère constituant au moins une couche est choisi parmi :

- les homo- ou copolymères ne comportant pas de charges ioniques, auquel cas celles-ci sont portées par au moins un composé organique électroactif précité et/ou par au moins un sel ionique ou acide solubilisé et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu ;
- les homo- ou copolymères comportant des charges ioniques, auquel cas des charges supplémentaires permettant de renforcer la vitesse de percolation peuvent être portées par au moins un composé organique électroactif précité et/ou par au moins un sel ionique ou acide solubilisé et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu ; et
- les mélanges d'au moins un homo- ou copolymère ne portant pas de charges ioniques et d'au moins un homo- ou copolymère comportant des charges ioniques, auquel cas des charges supplémentaires permettant de renforcer la vitesse de percolation peuvent être portées par au

moins un composé organique électroactif précité et/ou par au moins un sel ionique ou acide solubilisé et/ou par au moins un liquide ionique ou sel fondu.

14 - Matériau électroactif selon l'une des  
5 revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la matrice polymère est constituée par un film à base d'un homo- ou copolymère comportant des charges ioniques, apte à donner par lui-même un film essentiellement capable d'assurer la vitesse de percolation recherchée pour le  
10 système électroactif ou une vitesse de percolation supérieure à celle-ci et d'un homo ou copolymère comportant ou non des charges ioniques, apte à donner par lui-même un film ne permettant pas nécessairement d'assurer la vitesse de percolation recherchée mais essentiellement capable  
15 d'assurer la tenue mécanique, les teneurs de chacun de ces deux homo- ou copolymères étant réglées pour que soient assurées à la fois la vitesse de percolation recherchée et la tenue mécanique du milieu actif organique autosupporté résultant.

20 15 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le ou les polymères de la matrice polymère ne comportant pas de charges ioniques sont choisis parmi les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et éventuellement d'au  
25 moins un autre comonomère, 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) ;  
30 le poly(oxyde d'éthylène) (POE) ; les copolymères d'épichlorhydrine et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

16 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le ou les polymères de la matrice polymère portant des charges ioniques ou polyélectrolytes sont choisis parmi les polymères sulfonés qui ont subi un échange des ions  $H^+$  des groupements  $SO_3H$  par les ions des charges ioniques souhaitées, cet échange d'ions ayant eu lieu avant et/ou simultanément avec le gonflement du polyélectrolyte dans le liquide comportant des charges ioniques.

10 17 - Matériau électroactif selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le polymère sulfoné est choisi parmi les copolymères sulfonés de tétrafluoroéthylène, les polystyrènes sulfonés (PSS), les copolymères de polystyrène sulfoné, le poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique acide) (PAMPS), les polyétheréthercétone (PEEK) sulfonées et les polyimides sulfonés.

18 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que le support comporte de une à trois couches.

19 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 18, dans lequel le support comporte au moins deux couches, caractérisé par le fait qu'un empilement d'au moins deux couches a été constitué à partir de couches polymères électrolytes et/ou non électrolytes avant pénétration à cœur du liquide, puis a été gonflé par ledit liquide.

20 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 19, dans lequel le support comporte trois couches, caractérisé par le fait que les deux couches externes de l'empilement sont des couches à faible gonflement pour favoriser la tenue mécanique dudit matériau et la couche centrale est une couche à fort gonflement pour favoriser la vitesse de percolation des charges ioniques.

21 - Matériau électroactif selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé par le fait que la matrice polymère auto-soutenue est nanostructurée par

l'incorporation de nanoparticules de charges ou nanoparticules inorganiques, en particulier de nanoparticules de SiO<sub>2</sub>.

22 - Procédé de fabrication d'un matériau  
5 électroactif tel que défini à l'une des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait que l'on mélange des granulés de polymère avec un solvant et, si l'on souhaite fabriquer une matrice polymère poreuse, un agent porogène, on coule la formulation résultante sur un support et après  
10 évaporation du solvant, on élimine l'agent porogène par lavage dans un solvant adéquat par exemple si celui-ci n'a pas été éliminé lors de l'évaporation du solvant précité, on retire le film auto-supporté résultant, puis on réalise l'imprégnation dudit film par le liquide de solubilisation  
15 du système électroactif, et l'on procède ensuite le cas échéant à un égouttage.

23 - Kit de fabrication du matériau électroactif tel que défini à l'une des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait qu'il consiste en :

- 20 - une matrice polymère autosupportée telle que définie à l'une des revendications 10 à 21 ; et  
- un liquide de solubilisation du système électroactif tel que défini à la revendication 3, dans lequel ledit système électroactif a été solubilisé.

25 24 - Dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques variables, comportant l'empilement suivant de couches :

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

- un second substrat à fonction verrière, caractérisé par le fait que le système électroactif est tel que défini à l'une des revendications 1 à 21.

25 - Dispositif électrocommandable selon la revendication 24, 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 ;
- 10 - un pare-brise ou une portion de pare-brise d'un véhicule automobile, d'un avion ou d'un navire, un toit d'automobile ;
- un hublot d'avion ;
- un vitrage pour grues, engins de chantiers, tracteurs ;
- 15 - un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques ;
- un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment ;
- une fenêtre de toit ;
- 20 - 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
- 25 d'un bâtiment.

26 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisé par le fait qu'il fonctionne en transmission ou en réflexion.

27 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisé par le fait que les substrats sont transparents, plans ou bombés, clairs ou teintés dans la masse, opaques ou opacifiés, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe.

28 - Dispositif électrocommandable selon l'une des revendications 24 à 27, caractérisé par le fait qu'au moins l'un des substrats incorpore une autre fonctionnalité telle qu'une fonctionnalité de contrôle solaire, anti-  
5 reflet ou auto-nettoyante.

29 - Procédé de fabrication du dispositif électrocommandable tel que défini à l'une des revendications 24 à 28, caractérisé par le fait que l'on assemble les différentes couches qui le composent par  
10 calandrage ou feuilletage éventuellement sous chauffage.

30 - Procédé selon la revendication 29, dans lequel le dispositif électrocommandable est destiné à constituer un vitrage, caractérisé par le fait que l'on assemble les différentes couches composant ledit système en  
15 vitrage simple ou multiple.

31 - Vitrage simple ou multiple caractérisé par le fait qu'il comprend un dispositif électrocommandable tel que défini à l'une des revendications 24 à 28.

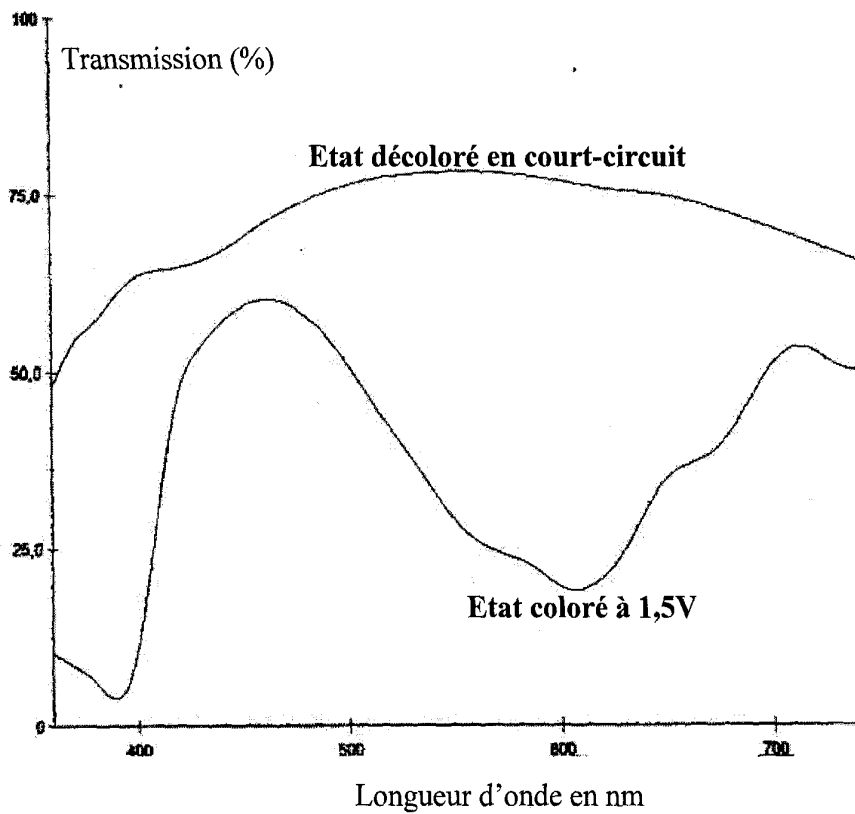


Figure 1 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 1

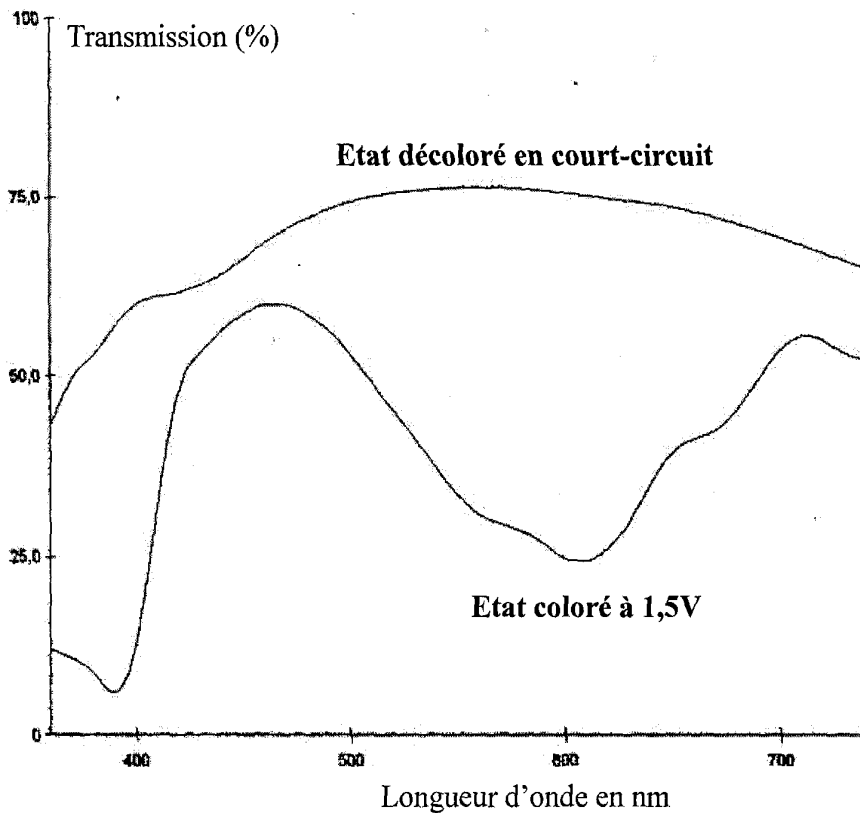


Figure 2 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 2

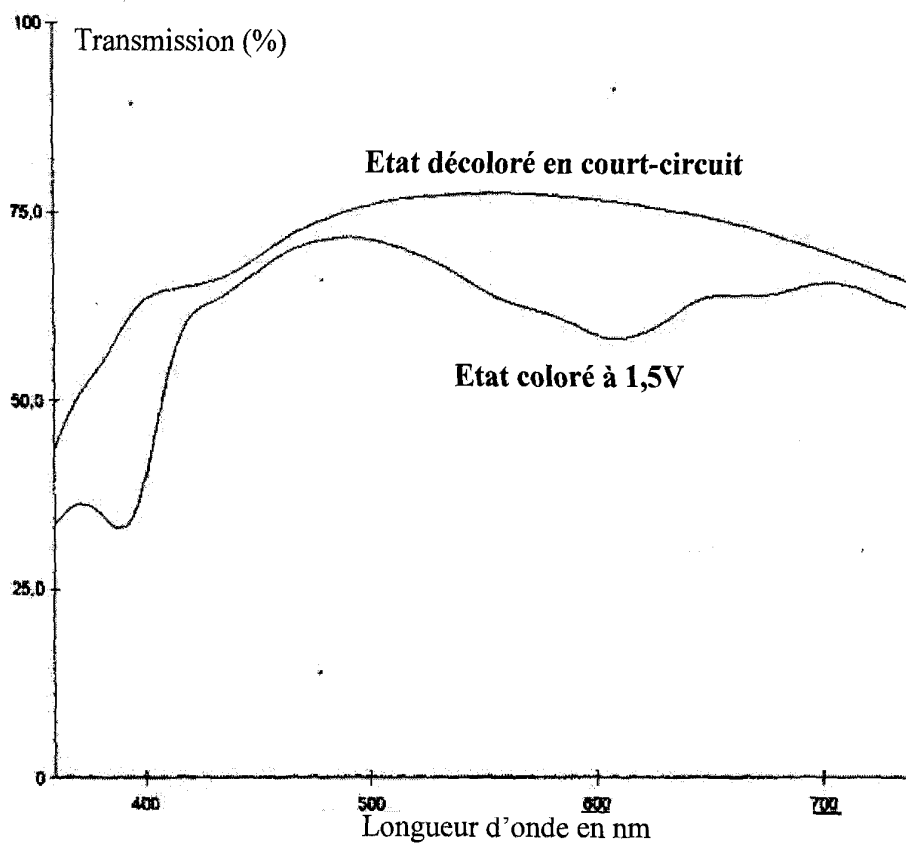


Figure 3 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 3

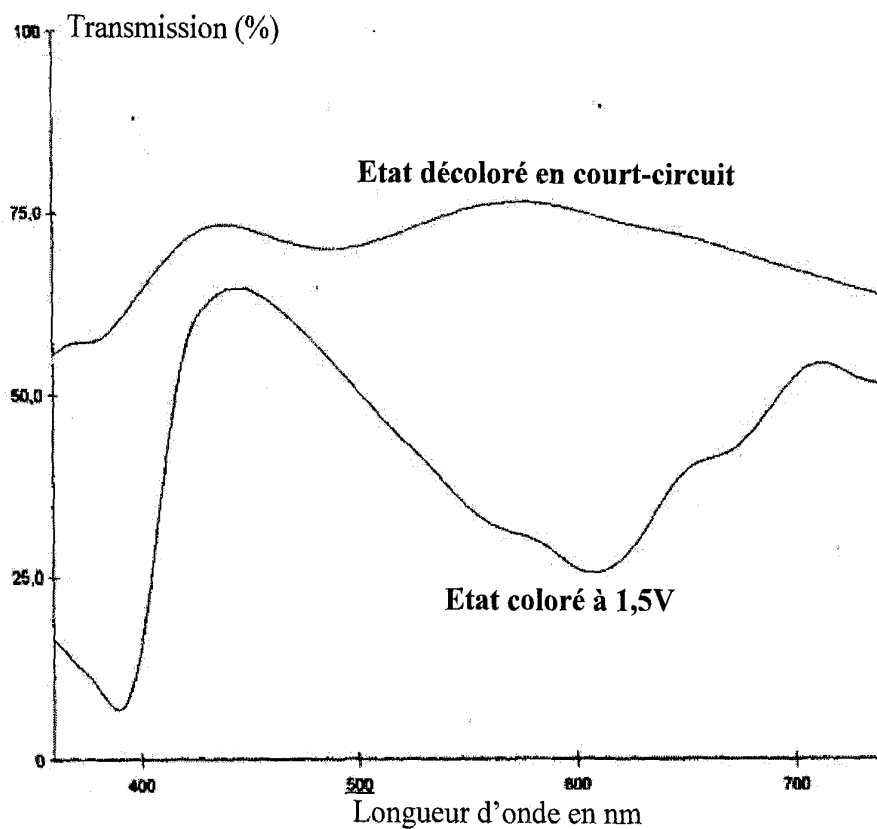


Figure 4 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 4

3/4

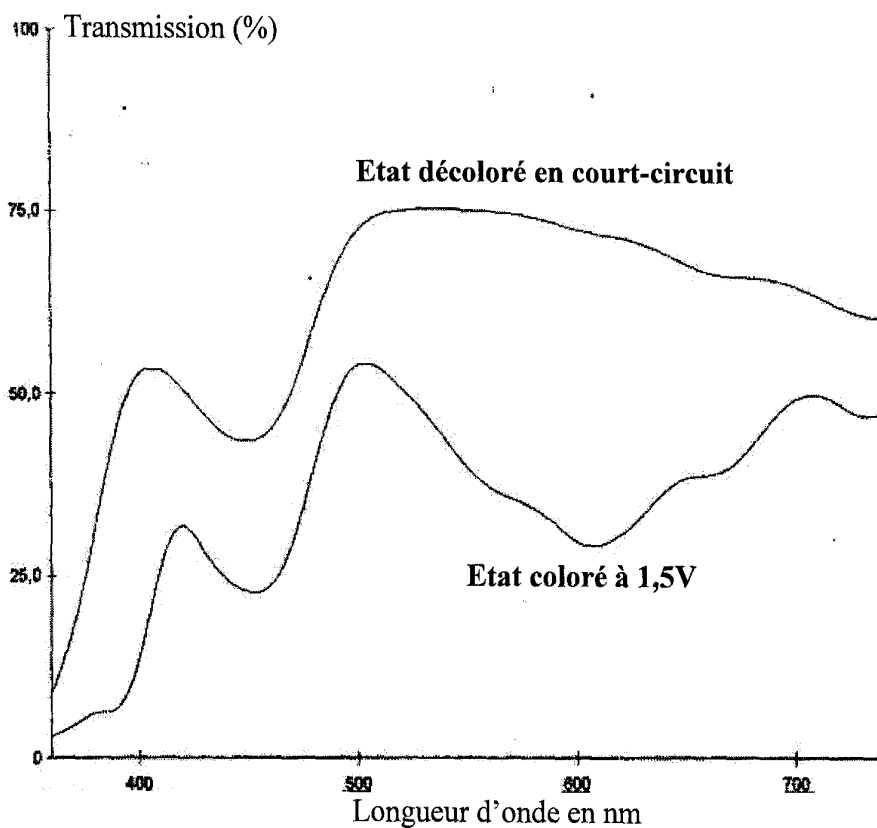


Figure 5 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 5

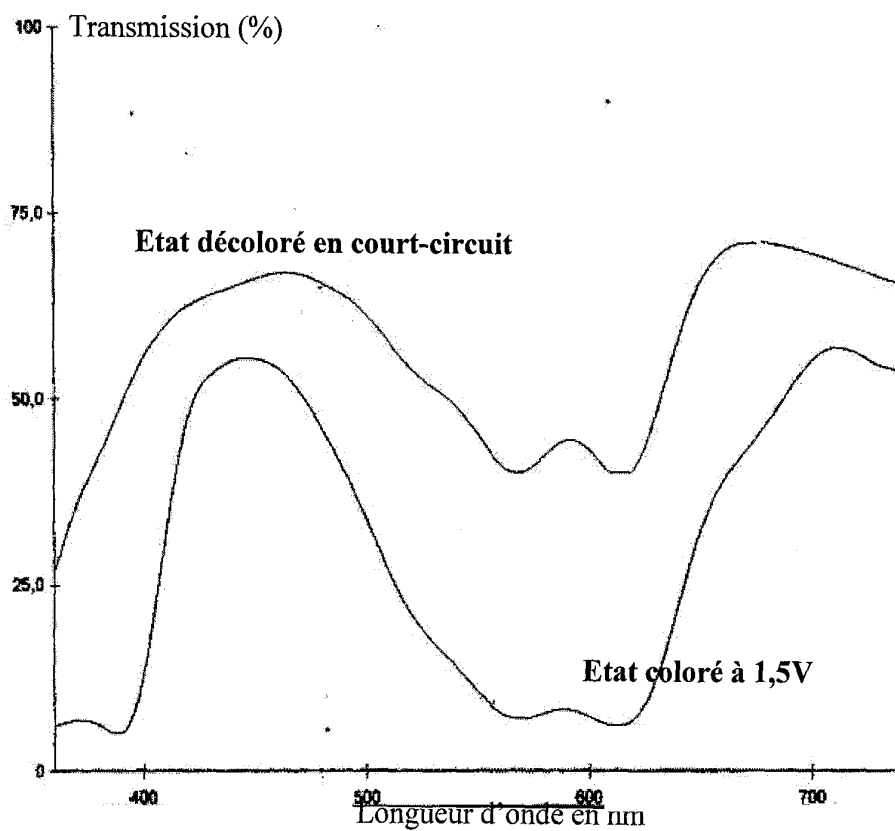


Figure 6 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 6

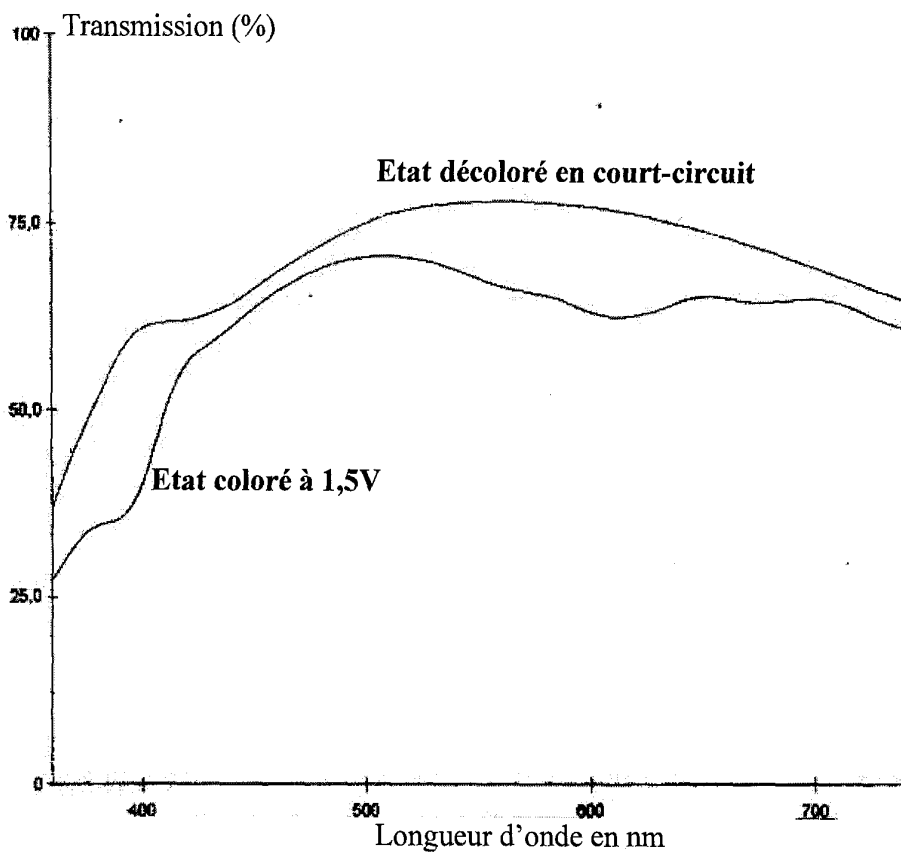


Figure 7 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 7

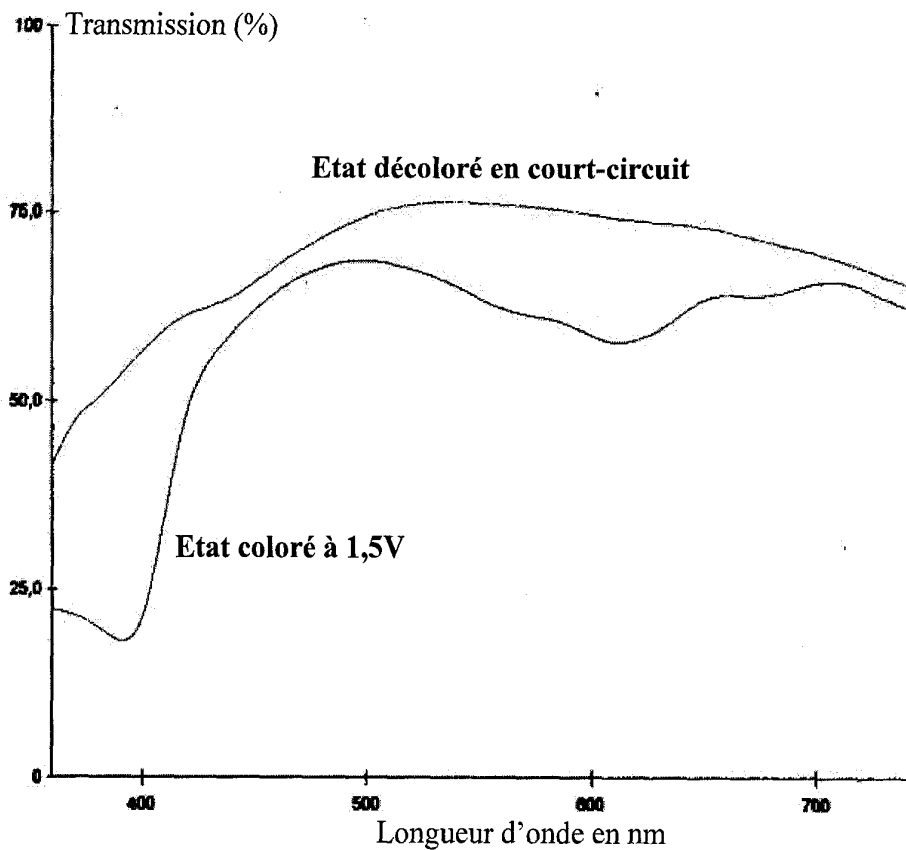


Figure 8 : Spectre de transmission du dispositif électrochrome réalisée dans l'exemple 8



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 695708  
FR 0755986

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		
D,X	EP 1 202 609 A (ATOFINA CHEM INC [US]) 2 mai 2002 (2002-05-02) * alinéas [0024], [0059] - [0063] * * alinéa [0069] * * alinéas [0081], [0083] * * alinéas [0084] - [0086] * * alinéa [0087]; figure 1 * * alinéas [0091], [0098], [0099] * * alinéa [0118] * * alinéa [0126] *	1-15,18, 22-27,31	G02F1/15
Y	-----	21	
D,X	FR 2 857 759 A (SAINT GOBAIN [FR]) 21 janvier 2005 (2005-01-21) * page 2, ligne 21-33 * * page 3, ligne 4-12,20-34 * * page 4, ligne 3-8 * * page 4, ligne 24 - page 5, ligne 10 * * page 6, ligne 7 - page 7, ligne 14; figure 1 * * page 8, ligne 18 - page 9, ligne 5 * * page 10, ligne 3-11 * * page 11, ligne 14-16 * * page 11, ligne 23 - page 12, ligne 3 * * page 13, ligne 13-20 * * page 15, ligne 2-6 *	1-15, 18-31	
Y	----- -/--	21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  G02F C09K G02B H01B B60R
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 janvier 2008		Cossu, Alessandro	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 3



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 695708  
FR 0755986

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	US 2003/020053 A1 (TONAR WILLIAM L [US] ET AL) 30 janvier 2003 (2003-01-30)  * alinéa [0003] * * alinéa [0019] * * alinéa [0024] * * alinéas [0029], [0030], [0050], [0051] * * alinéas [0056] - [0063] * * alinéas [0070], [0075] * * alinéa [0081] * * alinéa [0094] * * alinéas [0109] - [0114]; exemple 7 * * alinéas [0138] - [0140]; exemple 13; tableau I * * alinéas [0152] - [0155]; exemple 14 *	1-10,13, 15,18, 24-31	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	-----	14,16, 17,21	
Y	US 5 327 281 A (COGAN STUART F [US] ET AL) 5 juillet 1994 (1994-07-05) * colonne 2, ligne 3-57 * * colonne 3, ligne 7 - colonne 4, ligne 21 * * colonne 5, ligne 64 - colonne 6, ligne 68 * * colonne 8, ligne 3-21; exemple 1 *	14,16,17	
Y	US 2003/156313 A1 (SERRA ENRIC BERTRAN [ES] ET AL BERTRAN SERRA ENRIC [ES] ET AL) 21 août 2003 (2003-08-21) * alinéa [0008] *  -----	21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 janvier 2008		Cossu, Alessandro	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 3

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0755986 FA 695708**

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 28-01-2008

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
EP 1202609	A	02-05-2002	CN 1350048 A	22-05-2002
			JP 2002154185 A	28-05-2002
			MX PA01010745 A	24-05-2002
			US 6620342 B1	16-09-2003
-----				
FR 2857759	A	21-01-2005	AR 047555 A1	25-01-2006
			BR PI0412642 A	26-09-2006
			CN 1823297 A	23-08-2006
			EP 1649320 A1	26-04-2006
			WO 2005008326 A1	27-01-2005
			JP 2007529025 T	18-10-2007
			KR 20060065630 A	14-06-2006
			MX PA06000602 A	11-04-2006
			US 2007041074 A1	22-02-2007
-----				
US 2003020053	A1	30-01-2003	AUCUN	
-----				
US 5327281	A	05-07-1994	AUCUN	
-----				
US 2003156313	A1	21-08-2003	AU 6914001 A	05-02-2002
			EP 1369740 A1	10-12-2003
			WO 0208827 A1	31-01-2002
			ES 2164029 A1	01-02-2002
-----				