



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03809974.8

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1678948A

[22] 申请日 2003.3.27 [21] 申请号 03809974.8

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 27 [33] US [31] 60/368,205

[32] 2002. 7. 24 [33] US [31] 60/398,064

[86] 国际申请 PCT/US2003/009760 2003.3.27

[87] 国际公布 WO2003/083523 英 2003.10.9

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.2

[71] 申请人 艾利丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 P·玛利亚 Y-H·焦

D·N·爱德华兹 K·利

X-J·王 S·翁卡圣赞那姆

N·斯里瓦特桑 P·利耶尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

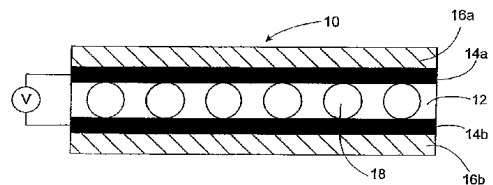
代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书 6 页 说明书 27 页 附图 3 页

[54] 发明名称 可转换的电-光层压制品

[57] 摘要

本发明涉及一种可进行电转换的层压构件，其适于以下应用，包括智能窗、和其它需要光控制的用途和应用。此电-光层压构件具有散射和透明工作模式，用于流体动力学地控制电磁辐射流。此电-光层压结构(10)一般包括插入于一对光学透明导电层(14a)和(14b)之间的CLC材料(12)，光学透明导电层(14a)和(14b)分别承载于一对以一定距离间隔的透明、柔性聚合物膜(16a)和(16b)之上。



1. 一个双稳态电-光元件，包括：

一个第一柔性基片，其具有一个内表面和一个外表面；

5 一个第二柔性基片，其具有一个内表面和一个外表面；

透明导电层，其位于所述第一和第二柔性基片的每一个的所述内表面之上；

胆甾型液晶材料，其包括向列型液晶材料、手性材料和离子添加剂，其中所述胆甾型液晶材料被放置在所述第一和第二透明柔性基片的所述导电层之间；

其中所述第一和第二透明柔性基片被以预定间距隔开；和

其中在所述胆甾型液晶材料上施加电场时，所述胆甾型液晶材料发生转换，从透明状态转换到光散射状态和从光散射状态转换到透明状态，其中不需要电场来维持所述透明状态或所述光散射状态。

15

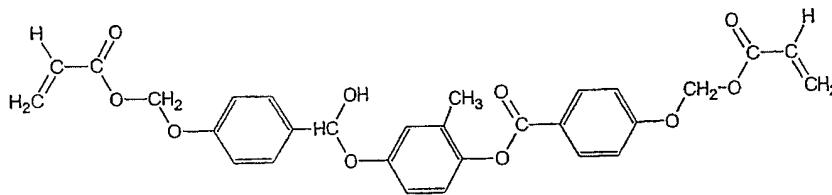
2. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述胆甾型液晶材料包括一个聚合物基体，胆甾型液晶材料稳定和承载于其中。

3. 权利要求 2 所述的电-光元件，其中所述聚合物基体由可聚合单体或聚合物形成。

20

4. 权利要求 3 所述的电-光元件，其中所述聚合物基体由 UV 可硬化树脂形成，所述树脂包括：

25



5. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中，按重量计算，所述胆甾型液晶材料包括约 90-99%的向列型液晶材料，约 0.5-3%的手性掺杂物和约 0.05-0.5%的离子添加剂。

30

6. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述离子添加剂包括离子化合物。

7. 权利要求 6 所述的电-光元件，其中所述离子化合物选自：溴化  
5 1-庚基-4(4-吡啶基)吡啶鎓、溴化 1-苯甲酰甲基-吡啶鎓、溴化 2-丙基异  
噻啉鎓、2-丙基异噻啉鎓四苯基硼酸酯、溴化十六烷基吡啶鎓、十二烷  
基吡啶鎓四苯基硼酸酯、溴化四丁基铵、四丁基铵对-甲苯磺酸酯、四丁  
基铵六氟磷酸酯、四丁基铵四苯基硼酸酯、溴化四(十六烷基)铵、四(十  
六烷基)铵六氟磷酸酯、溴化四癸基铵、四癸基铵六氟磷酸酯、四(十  
10 六烷基)铵四苯基硼酸酯、四癸基铵四苯基硼酸酯及其混合物。

8. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述离子添加剂包括极性化合物。

9. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述离子添加剂包括电荷转  
15 移剂。

10. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述第一和第二透明基片  
包括柔性聚合物膜。

20

11. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述第一和第二透明基片  
中的至少一个的所述内表面，在其上，具有多个对齐表面形貌。

12. 权利要求 8 所述的电-光元件，其中所述表面形貌包括多条沟  
25 槽。

13. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述第一和第二透明基片  
中的至少一个的所述导电层的内部，在其上，具有多个对齐表面形貌。

14. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述胆甾型液晶材料在施  
30 加低频电压时从所述透明状态转换到所述光散射状态，在施加高频电  
压时从所述不透明状态转换到所述透明状态。

15. 权利要求 1 所述的电-光元件，进一步包括位于所述第一和第二柔性基片中至少一个之上的保护层。

5        16. 权利要求 1 所述的电-光元件，进一步包括位于所述第一和第二柔性基片中至少一个之上的阻挡层。

17. 权利要求 16 所述的电-光元件，其中所述阻挡层包括防水阻挡层。

10

18. 权利要求 16 所述的电-光元件，其中所述阻挡层包括 UV 阻挡层。

15        19. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述胆甾型液晶材料具有负介电各向异性。

20. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述结构是处于卷材构型中。

20        21. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述胆甾型液晶材料进一步包括多个隔离物。

22. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述胆甾型液晶材料进一步包括染料。

25

23. 权利要求 2 所述的电-光元件，其中所述胆甾型液晶材料包括稳定于聚合物基体中的液晶的不连续区域，其被从所述第一透明基片的所述内表面延伸至所述第二透明基片的所述内表面的聚合物壁所分离。

30

24. 权利要求 23 所述的电-光元件，其中所述聚合物壁包括含有液晶的聚合物基体；且所述壁对电场的施加产生电响应。

25. 权利要求 1 所述的电-光元件，其中所述第一和第二透明基片之间的所述间距大于约 10 微米。

5        26. 权利要求 23 所述的电-光元件，其中所述聚合物壁支撑着稳定于所述聚合物基体中的液晶的所述不连续区域，并保持所述第一和第二透明基片之间的所述预定间距。

27. 一个电-光元件，包括：

10        一个第一透明基片，其具有一个内表面和一个外表面；  
          一个第二透明基片，其具有一个内表面和一个外表面；  
          透明导电层，其位于所述第一和第二透明基片中的每一个的所述内表面之上；

          胆甾型液晶材料，按重量计算，其包括约 90-98%的向列型液晶材料、约 1-3%的手性材料以及约 1-6%的具有两个或两个以上官能团的可聚合丙烯酸酯基树脂材料或甲基丙烯酸酯基树脂材料，其中所述胆甾型液晶材料被放置在所述第一和第二透明柔性基片的所述导电层之间；

          其中所述第一和第二透明柔性基片被以预定间距离隔开。

20

28. 一个制造电-光元件的方法，包括下列步骤：

(a) 提供两个透明基片，每一片都具有一个内侧和一个外侧，且所述内侧上涂覆有透明导电层，其中所述基片被隔离物分开，从而在所述基片之间产生一个区域；

25        (b) 在所述基片之间的所述区域内，沉积胆甾型液晶混合物，所述胆甾型液晶混合物包括向列型液晶材料、手性材料、离子添加剂以及可聚合单体或聚合物；

(c) 密封所述透明基片的周边，使所述胆甾型液晶混合物处于所述基片之间的所述区域内；和

30        (d) 聚合所述胆甾型液晶混合物中的所述单体或聚合物。

29. 权利要求 28 所述的方法，进一步包括在所述聚合步骤中向所述胆甾型液晶材料施加电场。

5 30. 权利要求 28 所述的方法，其中在所述聚合步骤中不向所述胆甾型液晶材料施加电场。

31. 权利要求 28 所述的方法，其中聚合所述液晶混合物包括使所述液晶混合物曝露于紫外线辐射中。

10 32. 权利要求 28 所述的方法，进一步包括在至少一个所述透明基片的所述内侧或所述外侧施用功能层。

33. 权利要求 28 所述的方法，其中所述第一和第二透明基片包括柔性聚合物膜。

15

34. 权利要求 33 所述的方法，进一步包括将所述结构卷成卷材构型，使得所述第一透明基片的所述外侧和所述第二透明基片的所述外侧相接触。

20 35. 权利要求 28 所述的方法，进一步包括在沉积所述胆甾型液晶混合物之前，在所述胆甾型液晶混合物中混合入隔离物的步骤。

36. 一个用于制造电-光层压结构的基本连续的方法，包括下列步骤：

25 (a) 提供两个基本连续的柔性透明基片，每一个都具有一个内侧和一个外侧，所述内侧上涂覆有透明导电层，其中所述柔性基片被隔离物分开，从而在所述柔性基片之间产生一个区域；

(b) 在所述基片之间的所述区域内，沉积胆甾型液晶混合物，所述胆甾型液晶混合物包括可聚合单体或聚合物；

30 (c) 密封所述柔性透明基片的周边，使所述可聚合胆甾型液晶混合物处于所述基片之间的所述区域内；和

(d) 聚合所述胆甾型液晶混合物中的所述单体或聚合物。

37. 权利要求 36 所述的方法，进一步包括将所述层压结构卷成卷材构型，使得所述第一透明基片的所述外侧和所述第二透明基片的所述外侧相接触。

5

38. 一个制造电-光元件的方法，包括下列步骤：

(a) 提供两个透明基片，每一个都具有一个内侧和一个外侧，所述内侧上涂覆有透明导电层，其中所述基片被隔离物分开，从而在所述基片之间产生一个区域；

10 (b) 在所述基片之间的所述区域内，沉积由至少一种可光聚合单体和液晶材料组成的混合物；

(c) 密封所述透明基片的周边，使所述胆甾型液晶混合物处于所述基片之间的所述区域内；和

15 (d) 用光照射混合物的指定区域，使所述可光聚合单体硬化，从而在所述液晶区域周围形成聚合物壁。

39. 权利要求 38 所述的方法，进一步包括照射所述聚合物壁和所述液晶区域；其中所述聚合物壁包含被聚合物相所分离的液晶晶畴，所述液晶区域包括由聚合物稳定的液晶；其中处于所述聚合物壁和所  
20 述液晶区域内的所述液晶都对电场的施加产生响应。

## 可转换的电-光层压制品

### 5 技术领域

本发明涉及可电转换膜构件（electrically switchable film construction），其应用包括：智能窗（smart windows）、制图（graphics）、办公室隔板、温室以及需要光控制的其它应用。电-光层压构件具有透明、反射、散射和不透明工作模式中的两个或多个，用于根据要求控制电磁辐射。该层压构件（laminated construction）可被定制来适合于多种应用。

### 背景技术

可进行电转换的结构，也称为“智能”玻璃窗结构（“intelligent” glazing structures），或“智能窗”，已经被应用于控制建筑物和交通工具中的电磁辐射。此类结构具有在以天或年计的时间段内能被电控制的光透射（light transmission）特性，以便满足采光需要，使加热和/或冷却系统的热负荷最小化，并在建筑和交通工具的内部空间中提供私密空间。

显色可转换玻璃或智能窗有两种总类别，即：非电激活可转换玻璃窗（non-electrically activated switchable glazings）和电激活可转换玻璃窗（electrically activated switchable glazings）。显色可转换玻璃窗的非电激活型是基于光致变色学（photochromics）、热致变色学（thermochromics）和向热性学（thermotropics）。显色可转换玻璃窗的最普通的电激活型是基于聚合物分散液晶（polymer dispersed liquid crystals, PDLC），分散颗粒系统（dispersed particle systems, DPS）和电致变色学（electrochromics）。

已经开发出在电磁辐射流上具有增强控制的，具有全反射、半透明和全透明工作模式的电-光层压结构（electro-optical laminated structures）。此类结构包括一个或多个的胆甾型液晶（cholesteric liquid crystal, CLC）电磁辐射偏振面板。



CLC 偏振器 (polarizers) 被用于光阀和电-光玻璃窗, 或智能窗构件中以控制光。此类构件典型地包括两个刚性玻璃片, 位于 CLC 层的任何一侧上。CLC 层包括可交联或可聚合材料, 它与不可交联液晶以及手性掺杂物 (chiral dopants) 相混合。每一个玻璃片都覆盖有透明的、导电涂层, 其上附有电连接。典型地, 这一结构装配在一个框架内。

在“常规 (normal)”模式下, CLC 层呈现为不透明。液晶被定向在多个方向, 散射到达 CLC 层的光, 使元件呈现为不透明。当元件窗 (device window) 被通电时, 两个导电涂层之间的电场迫使液晶自身重新取向为彼此相互平行。然后, CLC 层呈现为透明, 光穿过该元件而不发生散射。美国专利 5,437,811 和 5,691,795, 以及国际公开文件 WO 93/23496 和 WO 0060407 描述了在“常规”模式下工作的电-光结构。

整合有 CLC 偏光片的电-光元件也可被设定为在“逆动 (reverse)”模式下工作, 其中该元件最初呈现为清澈透明的 (clear), 然后转换为不透明。当 CLC 层上未施加电场时, 光穿过该元件而不发生散射。一旦施加了电场, 则液晶使自身重新取向而对光进行散射。美国专利 5,437,811 和 5,691,795, 以及国际公开文件 WO 93/23496 描述了在“逆动”模式下工作的电-光结构。

电-光层压结构也可被设定在“反射 (reflective)”模式下工作, 其中, 元件在低反射率和高反射率之间进行电转换。美国专利 5,251,048; 5,384,067; 5,668,614; 5,940,150 和 6,072,549, 以及国际公开文件 WO 98/38547 和 WO 99/63400 描述了在“反射”模式下工作的电-光结构。

在“双稳态 (bistable)”模式下, 液晶在清澈透明状态和散射状态下都是稳定的。电-光结构只在转换过程中需要电能。维持清澈透明状态或散射状态都不需要电能。美国专利 5,691,795 和 5,748,277 描述了“双稳态”电-光结构。

对于可转换电-光元件, 需要提供改进的光学性质和提高的稳定性。此外, 还需要可以被容易定制来适合各种应用的电-光层压结构。

30

## 发明概述

第一方面，本发明涉及双稳态电-光元件（bistable electro-optical device），包括：一个第一透明柔性基片（first transparent flexible substrate），其具有一个内表面（interior surface）和一个外表面（exterior surface）；一个第二透明柔性基片，其具有一个内表面和一个外表面；  
5 位于第一柔性基片和第二柔性基片的每一个的内表面之上的透明导电层（transparent electrically conductive layer）；胆甾型液晶材料（cholesteric liquid crystal material），其包括：具有负介电各向异性（negative dielectric anisotropy）的向列型液晶材料（nematic liquid crystal material）、手性掺杂物（chiral dopant）和离子添加剂（ionic additive），其中胆甾型液  
10 晶材料放置在第一和第二透明柔性基片的导电层之间；其中第一和第二透明柔性基片以预定间距（predetermined distance）隔开放置。

在本发明的另一方面，电-光元件包含液晶材料，此液晶材料包括聚合物网状物（polymer network），胆甾型液晶在其中被稳定和承载。在一个实施方案中，聚合物网状物由拥有一个以上官能团的可聚合  
15 单体或聚合物形成。

本发明的电-光层压结构可包括与 CLC 材料相邻的、用于液晶对齐的格栅表面（grating surface）。

在一个实施方案中，电-光层压结构的 CLC 层包括具有单元壁（cell walls）的单独单元。单元内的 CLC 材料和单元壁都对施加的电场产生  
20 响应（respond）。

在本发明的一个实施方案中，电-光层压结构在透明基片的外表面的至少一个上具有保护层（protective layer）。

电-光层压结构可被装配在刚性框架（rigid frame）内，应用到现存的窗结构中，以控制光线入射（impinging）或控制光线穿过窗结构。  
25 电-光层压结构可用于住宅、学校、办公室、工厂，以及在汽车、飞机和火车中应用，以提供私密空间、亮度控制，以及减少其中所采用的加热和冷却系统上的热负荷（thermal loading）。

电-光层压结构可以以卷材构型（roll configuration）供应。此外，该玻璃窗结构可以以长的、连续的片被提供，能被切割为任何需要的  
30 尺寸。这一构型使得用于光控制应用的电-光层压结构的简易定制成为可能。

## 附图简述

图 1 是一个示意图，图解说明电-光元件在焦点圆锥结构和平面结构之间进行电转换。

图 2 是本发明的可转换层压制品的截面图，包括两个透明膜基片。

5 图 3 是一个示意图，图解说明双稳态电光元件在焦点圆锥结构和平面结构之间进行双频转换。

图 4 是在图 2 的可转换层压结构的截面图，其中，在柔性膜基片的一个上具有格栅表面。

图 5 是可转换层压结构的截面图，说明 CLC 分子的对齐。

10 图 6 是可转换层压结构的截面图，其中，在 CLC 层内形成了单独单元。

图 7A 和 7B 是可转换层压结构的顶视图，其中，在 CLC 层内形成了单独单元。

15 图 8 是本发明的可转换层压结构的截面图，包括一个覆盖在柔性膜上的功能层。

## 发明详述

本发明的层压结构 (laminated structures) 在不透明状态 (opaque state) 和透明状态 (transparent state) 之间是可以电转换的。在不透明  
20 状态下，因为呈螺旋状扭曲的分子具有任意取向的轴，CLC 分子散射光。这被称为焦点圆锥结构 (focal conical texture)。在透明状态下，CLC 分子平行于基片排列。不发生可见光谱范围内的光反射或光散射。这被称为平面结构 (planar texture)。如图 1 中所示，在双稳态元件 (bistable device) 中，通过向 CLC 材料施加电场，CLC 分子从焦点圆  
25 锥结构转换为平面结构。当电场被除去的时候，平面结构被维持 (稳定化的)。通过向处于平面结构的 CLC 分子施加电场，CLC 分子转换回到焦点圆锥结构。当电场被除去的时候，焦点圆锥结构被维持。

参见图 2，描述了本发明电-光层压结构的示例性实施方案。电-光层压结构 10 一般包括插入于一对光学透明导电层 14a 和 14b 之间的  
30 CLC 材料 12，光学透明导电层 14a 和 14b 分别承载于一对以一定距离间隔的透明、柔性聚合物膜 16a 和 16b 之上，此聚合物膜的周边

(perimeter edges) 是密封的, 且在微控制器 (未示出) 的控制下在此聚合物膜中施加电压。CLC 材料 12 中可包括隔离物 18 (spacer 18), 以保持光学透明导电层 14a 和 14b 之间的间隔。

柔性聚合物膜 16a 和 16b 是透明的。如这里所使用的, 术语“透明 (transparent)”是指膜不吸收显著量的可见光辐射, 也不反射显著量的可见光辐射, 相反, 对于可见光辐射是透射的。可用作柔性基片层的聚合物膜的例子包括由聚烯烃、聚酯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯 (polyvinylidene difluoride)、聚偏 1,1-二氯乙烯、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚氨酯等及其组合物制成的膜。在一个实施方案中, 柔性膜包括聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜。

在一个实施方案中, 透明基片 16a 和 16b 包括玻璃面板 (glass panels)。在另外一个实施方案中, 透明基片包括刚性聚合物膜。

透明导电层 14a 和 14b 可包括氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO)、银、氧化锌或其他光学透明导电聚合物或者类似膜涂层。化学真空沉积 (chemical vacuum deposition)、化学汽相沉积 (chemical vapor deposition)、蒸发、喷镀 (sputtering) 或其他合适的涂覆技术都可用于将导电层 14 施加到柔性膜 16 上。此外, 也可采用商业上可利用的无机导电聚合物膜, 包括来自 Sheldahl, Inc. 的、涂覆有 ITO 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜。

也可采用导电的有机膜或聚合物膜。这些导电材料可采用公知的工艺涂覆于柔性膜基片上, 公知的工艺包括传统的湿涂法、喷涂法、浸涂法、印刷法、丝网印刷法和层压法。可从商业渠道获得的透明导电聚合物膜包括来自 Agfa-Gevaert 的 Orgacon EL 聚乙烯二氧噻吩 (polyethylene dioxithiophene, PEDOT) 膜。透明导电膜基片也可具有位于其上的涂覆层或阻挡层, 以降低氧气和/或水分渗透到玻璃窗结构中。

在一个实施方案中, 对导电层进行处理, 使液晶分子的表面对齐, 平行于柔性透明膜平面, 例如, 通过向导电层提供摩擦过的聚酰亚胺层、喷镀的  $\text{SiO}_x$ 、PEDOT, 或用表面活性剂或化学制品对其进行处理。对处于场移除 (field-off) 情形下的一些玻璃窗结构 (glazing structures), 这具有改进透射和响应时间的作用。在一些应用中, 不需要对齐层

(alignment layer)。

电流引线 (electrical leads) 被连接到导电层 14a 和 14b 上。图示  
出电压电源 (voltage source)，其与导电层相连接，目的是通过施加电  
场脉冲而使 CLC 层在不同的光学状态 (optical states) 之间转换。电压  
5 电源可为交流电压电源或直流-交流逆变器和电池。此外，将太阳能转  
变为电能的光电装置 (photovoltaic device) 可以被用来提供转变动力。

在一个实施方案中，CLC 材料 12 包括向列型液晶、手性掺杂物和  
离子添加剂。此 CLC 材料也可包括，由可聚合单体或聚合物形成的聚  
合物基体 (polymer matrix)。此聚合物基体稳定或者承载向列型液晶。

10 合适的向列型液晶和手性添加剂是商业上可得到的，并且对于那  
些本领域中的技术人员来说，参考本公开是可以获知的。

合适的手性向列型 (即，胆甾型 (cholesteric)) 液晶材料被公开  
在，例如，美国专利 6,049,366，国际公开文件 WO 00/60407，WO 99/6340  
和 WO 98/38547 中，上述文件的全部公开内容被完整引用在此作为参  
15 考。具体的向列型液晶材料包括：对-氧化偶氮苯甲醚 (p-azoxyanisole)、  
对-氧化偶氮苯乙醚、对-丁氧基苯甲酸 (p-butoxybenzoic acid)、对-  
甲氧基-肉桂酸、丁基-对-甲氧亚苄基-对-氨基肉桂酸酯、甲氧亚苄基对  
-氨基苯基乙酸酯 (anisylidene p-amino-phenylacetate)、对-乙氧基-苯  
亚甲基-氨基- $\alpha$ -甲基-肉桂酸 (p-ethoxy-benzal-amino- $\alpha$ -methyl-cinnamic  
20 acid)、1,4-二(对-乙氧基亚苄基)环己酮 (1,4-bis(p-ethoxybenzylidene)  
cyclohexanone)、4,4'-二己氧基苯、4,4'-二庚氧基苯、甲氧苯亚甲基-  
对-氨基-偶氮苯、对甲氧苯亚甲基哒嗪 (anisaldazine)、 $\alpha$ -苯-偶氮-(对  
甲氧苯亚甲基- $\alpha'$ -萘胺)、n,n'-壬氧基苯甲苯胺  
(n,n'-nonoxybenzetoluidine)；苯胺类属物质 (对-正烷氧基苯亚甲基-  
25 对-正烷基苯胺)，如对-甲氧基苯亚甲基-对-正丁基苯胺  
(p-methoxybenzylidene p'-n-butylaniline)、对-正丁氧基苯亚甲基-对-  
氨基苯基乙酸酯、对-正辛氧基苯亚甲基-对-氨基苯基乙酸酯、对-正苯  
亚甲基丙酸酯-对-氨基苯基甲醇盐 (p-n-benzylideneproprionate-  
p'-aminophenylmethoxide)、对-正甲氧亚苄基-对-氨基苯基丁酸酯  
30 (p-n-anixylidene-p'-aminophenylbuterate)、对-正丁氧基苯二亚甲基-  
对-氨基苯基戊酸酯 (p-n-butoxybenzylididene-p'-aminophenylpeatoate) 和

其混合物。共轭的氰基-有机化合物包括 7,7',8,8'-四氰基喹啉二甲烷 (TCNQ)、(2,4,7-三硝基-9-亚苄基)-丙二腈(TFM)、对-[N-(对-甲氧基苯亚甲基)氨基]-正丁基苯(MBBA)、对-[N-(对-乙氧基苯亚甲基)氨基]-丁基苯(EBBA)、对-[N-(对-甲氧基苯亚甲基)氨基]-苯基-丁酸酯、正丁基-  
5 对-(对-乙氧基苯氧基羰基)苯基碳酸酯、对-甲氧基-对-正丁基氧化偶氮苯、对-乙氧基-对-正丁基氧化偶氮苯、对-[N-(对-甲氧基苯基亚甲基)氨基]苯基氰(BBCA)、对-[N-(对-甲氧基苯基亚甲基)氨基]苯基氰(BBCA)、对-[N-(对-己基苯基亚甲基)氨基]苯基氰(HBCA)、戊基苯甲氧基苯甲酸酯、戊基苯基戊氧基苯甲酸酯、氰基苯基戊基苯甲酸酯、  
10 氰基苯基庚氧基苯甲酸酯、氰基苯基辛氧基苯甲酸酯、氰基苯基甲氧基苯甲酸酯，和类似物质。

向列型液晶通常包括氰基联苯 (cyanobiphenyls)，并可与氰基三联苯以及与各种酯相混合。可从商业途径获得的向列型液晶混合物，例如液晶混合物“E7”(从 E. Merck, Darmstadt, Germany, 或其子公司  
15 如 EM Industries, Hawthorne, N. Y. 以及 Merck Industrial Chemical, Poole, England 获得的 Licrilite™ BL001)，(按照重量计算)，其是 51% 的 4'-正戊基-正氰基联苯(5CB)，21% 的 4'-正庚基-正氰基联苯(7CB)，16% 的 4'-正辛氧基-4'-氰基联苯，和 12% 的 4'-正戊基-4'-正戊基-4-氰基三联苯(4'-n-pentyl-4'-n-pentyl-4-cyanoterphenyl)的混合物，该混  
20 合物具有值为-10°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度，以及值为 60.5°C 的从液晶到各向同性相转变温度 (isotropic phase transition temperature)。

其他此类可从商业渠道获得的液晶混合物的具体例子如下：E-31 是从以上所述的 E. Merck 获得的，是由氰基联苯和非氰基联苯酯组成的  
25 的专利混合物，其具有值为-9°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度，以及值为 61.5°C 的从液晶到各向同性相转变温度。E-44 是从上述 E. Merck 获得的，是由氰基联苯、氰基三联苯和非氰基联苯酯组成的专利混合物，其具有值为-60°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度，以及值为 100°C 的从液晶到各向同性相转变温度。E63 是从上述 E. Merck 获得的，  
30 是一种类似于 E7 但添加了环己烷的液晶混合物。其包含：大量的公知液晶成分 5CB, 7CB，相对少量的 5CT，相对少量通常称为 PCH3 的苯

基氰-4-(4-丙基-1-环己烯-1-基) (benzonitrile-4-(4propyl-1-cyclohexen-1-yl)), 相对少量通常称为 BCH5 的 4-腈-4'-(4-戊基-1-环己烯-1-基)-1,1'-联苯, 以及更少量的[1,1'-联苯基]-4-羧酸, 4'-庚基-4'-氰基-[1,1'-联苯基]-4-基酯(4'-heptyl-4'-cyano[1,1'-biphenyl]-4-yl ester), 其通常被称为 DB71。K-12 是 4-氰基-4'-丁基联苯, 其具有值为 48°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度。K-18 是 4-氰基-4'-己基联苯, 其具有值为 14.5°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度, 以及值为 29°C 的从液晶到各向同性相转变温度。K-21 是 4-氰基-4'-庚基联苯, 其具有值为 30°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度。K-24 是 4-氰基-4'-辛基联苯, 其具有值为 21.5°C 的从晶体到近晶 A 型液晶(smectic A liquid crystal)相转变温度, 值为 33.5°C 的从近晶 C 型液晶到向列型液晶相转变温度, 以及值为 40.5°C 的从向列型液晶到各向同性相转变温度。M-15 是 4-氰基-4'-戊氧基联苯, 其具有值为 48°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度, 以及值为 68°C 的从液晶到各向同性相转变温度。M-18 是 4-氰基-4'-己氧基联苯, 其具有值为 57°C 的从晶体到向列型液晶相转变温度, 以及值为 75.5°C 的从液晶到各向同性相转变温度。M-24 是 4-氰基-4'-辛氧基联苯, 其具有值为 54.5°C 的从晶体到近晶 A 型液晶相转变温度, 值为 67.0°C 的从近晶 A 型到向列型液晶相转变温度, 以及值为 80.0°C 的从向列型液晶到各向同性相转变温度。其他 Licrilite™ 液晶混合物包括 BL003, BL004, BL009, BL011, BL012, BL032, BL036, BL037, BL045, BL046, ML-1001, ML-1002, 以及 TL202, TL203, TL204 和 TL205, 所有这些都是从上述 E. Merck 获得的。

从 Hoffman-LaRoche, Basel, Switzerland 和 Nutley, N.J. 获得的 TOTN404 是一种与 E7 相类似但添加了嘧啶的液晶混合物。其含有重量百分比约为 30% 的通常称为 5OCB 的 4-腈-4'-戊氧基-1,1'-联苯, 重量百分比约为 14% 的通常称为 8OCB 的 4-腈-4'-辛氧基-1,1'-联苯, 重量百分比约为 10% 的通常称为 5CT 的 4-腈-4''-戊基-1,1',4',1''-三联苯, 重量百分比约为 10% 的通常称为 RO-CP-7035 的 4-(4-戊基-2-嘧啶基)-苯基氰, 重量百分比约为 20% 的通常称为 RO-CP-7037 的 4-(4-庚基-2-嘧啶基)-苯基氰, 以及重量百分比约为 15% 的通常称为 RO-CM-7334 的 4-[5-(4-丁基苯基)-2-嘧啶基]苯基氰。

从 Hoffman-LaRoche 获得的 ROTN-570 是氰基联苯液晶混合物，其包括重量百分比为 51% 的 4-氰基-4'-戊基联苯、重量百分比为 25% 的 4-氰基-4'-庚基联苯、重量百分比为 16% 的 4-氰基-4'-辛氧基联苯，以及重量百分比为 8% 的 4-氰基-4'-戊基-对-三联苯。其它合适的液晶混合物包括 TNO623 和 TN10427，两者都来自于 Hoffman-LaRoche。

来自中国的 Slichem Liquid Crystal Company 所提供的商业上可利用的向列型液晶材料包括 6F10100 和 TEB50。

有用的手性添加剂包括胆甾卤化物，胆甾烷基酯、包括胆甾乙酸酯，氰基联苯衍生物如 4-氰基-4'-(2-甲基)丁基联苯以及来自 Merck 的 C15 和 CB15。有用的手性化合物也包括来自 Merck 的 ZLI-4571 和 ZLI-4572。

在一个实施方案中，CLC 材料 12 包括聚合物基体，向列型液晶稳定于其中或承载于其中。此聚合物基体通常由至少一个可聚合单体或可交联聚合物与非反应活性向列型液晶，以及手性添加剂一起进行聚合或者交联而形成。液晶混合物的聚合可以任何合适的方式引发，如根据所采用的聚合物通过紫外线 (UV) 辐射、加热的方法，等等。液晶混合物也可包含表面活性剂和/或染料。

在一个实施方案中，胆甾型液晶材料包括重量百分比约为 90-99% 的向列型液晶材料、重量百分比约为 0.5-3% 的手性掺杂剂和重量百分比约为 0.05-0.5% 的离子添加剂。

在一个实施方案中，聚合物基体由使可交联聚合物或单体、不可交联液晶和手性掺杂物的混合物进行交联而形成。当处于其液晶相的少量可 UV 交联的聚合物和光敏引发剂 (photoinitiator) 与间距 (pitch) 被调节到红外区域的胆甾型液晶 (CLC) 相混合时，形成液晶聚合物稳定化胆甾型结构 (PSCT)。典型地，以占总 CLC 混合物重量而言，可交联聚合物浓度在约 0.1 到约 5.0% 的范围内。美国专利 5,384,067; 5,437,811 以及 5,691,795 和国际公开文件 WO 00/60407 中公开了此类 CLC 混合物，上述全部公开内容被完全引用在此作为参考。单体可以为 UV 可聚合单体，如乙二醇二甲基丙烯酸酯。混合物中可包含表面活性剂，从而有助于在电光结构内 CLC 材料的均匀涂覆和达到 CLC 材料的所需取向。然后，将混合物曝露于 UV 光下进行硬化，同时施



加电压或磁场以便对齐液晶和聚合物分子至横过元件厚度的方向。由于在硬化的过程中施加场,CLC 分子在硬化后对齐成平面结构(透明)。其后施加的电场使 CLC 分子转换为稳定的焦点圆锥结构(不透明),这种焦点圆锥结构在电场被移除之后仍然被保持。配制 CLC 材料,使其具有在红外范围内的本征反射波长(intrinsic reflective wavelength),如 0.7 到 2.0 微米之间。

合适的可交联聚合物材料包括 UV 可硬化聚合物、热塑性聚合物和热固性(thermosetting)聚合物。可交联的聚合物的例子包括:丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、羟基功能化的聚甲基丙烯酸酯(hydroxyfunctionalized polymethacrylates)、聚氨酯和环氧物系。特别有用的可聚合材料包括丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体。

在一个实施方案中,胆甾型液晶材料包括按重量计算约 90-98%的向列型液晶材料、按重量计算约 1-3%的手性材料和按重量计算约 1-6%的具有两个或两个以上官能团的可聚合丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基的树脂材料。

有用的光敏引发剂包括苯偶姻甲醚,和光敏引发剂 Irgacure 家族包括 Irgacure 184, 369, 651, 819 和 907, 和 Darocure 1173 和 4205, 全部来自于 Ciba Geigy, 还有本领域中的技术人员所知道的其他光敏引发剂。

在一个实施方案中,CLC 材料由包括可聚合液晶材料、不可聚合液晶材料和手性掺杂物的混合物形成。可聚合液晶包括聚硅氧烷液晶材料和丙烯酸酯液晶化合物。聚硅氧烷液晶材料可通过商业渠道从 Wacker(德国)获得,丙烯酸酯基液晶材料可通过商业渠道从 BASF 或 EMI(德国)获得。合适的不可聚合液晶材料包括单一化合物液晶如来自 EMI(德国)的 K-和 M-系列,以及多化合物液晶,如来自 EMI 的 E-和 ZLI-系列。

#### 双频率转换(dual frequency switching)

在一个实施方案中,CLC 材料包括双频率可转换 CLC 材料。此 CLC 材料包括由具有负介电各向异性性质(negative dielectric anisotropy)的胆甾型液晶材料、可聚合材料,以及电荷转移剂(charge transfer agents)(供体和受体)或电荷转移复合物,或离子化合物或极

性化合物组成的混合物。如果可聚合材料是 UV 可硬化聚合物或单体，则 CLC 混合物也包括光敏引发剂。CLC 材料具有阈值频率 (threshold frequency)，阈值频率是指液晶材料从一种光学状态转变为另一种状态的那一点。当向 CLC 材料施加频率高于阈值频率的电场时，液晶将  
5 自己对齐成为平行于基片的平面结构。当向 CLC 材料施加频率低于阈值频率的电场时，液晶的电-流体动力学不稳定性 (electro-hydrodynamic instability) 使液晶分子重新取向为焦点圆锥结构状态，导致光被散射而使该构造物表现为不透明。图 3 阐释了这一实施方案中的双稳态玻璃窗结构 (bistable glazing structure) 的双频率转换。CLC 混合物的可  
10 聚合组分有助于控制 CLC 材料的双稳态性。在被施加到 CLC 材料上的高频电场存在下硬化可聚合组分倾向于形成透明的平面结构。为了促进形成不透明的焦点圆锥状态，在低频电场被施加到 CLC 材料的情况下硬化可聚合组分。在磁场存在或没有任何场存在的情况下使可聚合组分硬化，也有利于促成不透明状态。

15 有用的电荷转移剂的例子包括，但不限于，电子给体：二(亚乙基二硫代)四硫富瓦烯 (bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene)、二(亚甲基二硫代)四硫富瓦烯、二(三亚甲基二硫代)四硫富瓦烯、4,4'-二甲基四硫富瓦烯、四(十八烷基硫代)四硫富瓦烯、四(正戊基硫代)四硫富瓦烯、四(烷基硫代)四硫富瓦烯、四硫富瓦烯、二茂铁、丁基二茂铁，和三(四  
20 硫富瓦烯)-二(四氟硼酸酯)；电子受体：二(四正丁基铵)四氰基苯酚合喹啉并间胺酸酐 (bis(tetra-n-butylammonium) tetracyanophenoquinometanide)、2,5-二甲基-7,7,8,8-四氰基喹啉并二甲  
烷，11,11,12,12-四氰基萘-2,6-喹啉并二甲烷 (11,11,12,12-tetracyanonaph-2,6-quinodimethane)，7,7,8,8-四氰基喹  
25 啉并二甲烷，以及四氰基喹啉并二甲烷；以及由电子供体和电子受体一起反应而制得的电荷转移复合物。此类电荷转移复合物在美国专利 6,384,887 中有所描述，此公开被完整引用于此作为参考。

有用的离子化合物包括，但不限于，溴化 1-庚基-4(4-吡啶基)吡啶鎓 (1-heptyl-4(4-pyridyl)pyridinium bromide)、溴化 1-苯甲酰甲基吡啶鎓、  
30 溴化 2-丙基异喹啉鎓 (2-propylisoquinolinium bromide)、2-丙基异喹啉鎓四苯基硼酸酯、溴化十六烷基吡啶鎓、十二烷基吡啶鎓四苯基硼酸酯、

溴化四丁基铵、四丁基铵-对-甲苯磺酸酯、四丁基铵六氟磷酸酯、四丁基铵四苯基硼酸酯、溴化四(十六烷基)铵、四(十六烷基)铵六氟磷酸酯、溴化四癸基铵、四癸基铵六氟磷酸酯、四(十六烷基)铵四苯基硼酸酯，四癸基铵四苯基硼酸酯(tetrakisdecylammonium tetraphenyl borate)及其混合物。

5 有用的极性化合物是那些具有永久偶极(permanent dipoles)的分子，包括但不限于，单-或多-取代的直链脂肪族化合物，支链脂肪族化合物，环状脂肪族化合物，单环芳香族化合物或多环芳香族化合物，杂芳香族化合物、其中芳香环上包含 N, S, 或 O, 和多环杂芳香族化合物，茂金属，和它们的结合物。取代基的可以是，但是不限于，下面  
10 功能团中的任何一个：羧酸、醛、酮、腈、异腈、卤素、酯、醇、硫醇、烷基、苯基、联苯和它们的组合。具体的极性化合物的例子包括丙酮、氯仿、二氯甲烷、4-氰基联苯、癸酸、1-溴十六烷、己芬(hexanophone)、4-己基苯甲酸、2-吡啶基乙腈、二茂铁羧酸，二茂  
15 铁乙腈。

在一个实施方案中，电-光层压构造物包括双稳态元件，在其中，CLC 材料包括向列型液晶、手性化合物和离子添加剂。在另一个实施方案中，该双稳态元件包含 CLC 材料，该 CLC 材料含有：向列型液晶、手性化合物、离子添加剂和可聚合单体或聚合物。

## 20 二色性染料(dichroic dyes)

在一个实施方案中，CLC 材料包含一个或多个二色性染料，从而使玻璃窗构造物在其不透明状态时显得更暗。在各向同性的明亮状态(homeotropic bright state)下，此二色性染料分子基本上跟随周围液晶进行定向，即，垂直于基片对齐，并因此垂直于光偏振方向。由于这种  
25 对齐方式，在 CLC 中加入二色性染料基本不影响玻璃窗的透明度。然而，在焦点圆锥的不透明状态下，二色性染料分子的取向跟随胆甾型液晶的螺旋结构。很多二色性染料分子被对齐，成为平行于基片，也因此平行于光偏振方向。在这种状态下，二色性染料显著地吸收光，玻璃窗的不透明状态变得更暗。

30 导电层 14a 和 14b 被物理性隔开。在一个实施方案中，导电层之间的间隔大于约 10 微米。在另一个实施方案中，间隔大于约 15 微米，

仍在又一个实施方案中，间隔大约 20 微米。在一个进一步的实施方案中，间隔为约 25 微米。应该理解的是，这一尺寸可在本发明的各个实施方案之间有所不同。

5 在一个实施方案中，CLC 层包含隔离物 18。此隔离物可包括如玻璃珠、粘性玻璃珠、聚合的微球和/或微纤维。在一个实施方案中，隔离物 18 包括平均直径在 5 到 50 微米范围内的玻璃珠。在另一种实施方案中，隔离物包括平均直径在 10 到 30 微米范围内的玻璃珠。

10 在一个实施方案中，隔离物 18 被印刷或喷洒到至少一个导电层上。在另一个实施方案中，通过微复制工艺（micro-replication process）或通过光刻工艺，隔离物在至少一个导电层上形成微图案（micro-patterned）。

在本发明的另一个实施方案中，CLC 层包括封装的 CLC 材料。此封装的 CLC 材料能起到隔离物的作用，从而不需要单独的玻璃隔离物或聚合隔离物。

15 在一个实施方案中，CLC 材料包括处于电活性载体流体（electrically active carrier fluid）中的 CLC 颜料，如低分子量的向列型液晶流体。此类 CLC 材料在例如国际公开文件 WO 98/38547 中有所描述，此公开内容被完整引用在此作为参考。

20 CLC 材料的其它实施例在美国专利 5,251,048; 5,384,067; 5,437,811; 5,668,614; 5,695,682 以及 5,748,277 中有所描述，上述文件的全部公开内容被完整引用在此作为参考。

#### 格栅表面（grating surface）

25 在一个实施方案中，本发明的玻璃窗结构包括位于一个或两个透明基片的内表面上的格栅表面，也称为 ZBD 元件。格栅表面包括多个小表面形态结构（small surface features），通常其尺寸小于 15 微米。此类小表面形态结构包括沟槽、突起、盲孔（blind holes）和其他的表面形貌。根据所需要的变形效果，此格栅区域在尺寸、形状、和对齐方向上可以是一致的或是不一致的。格栅表面用于对齐和表面倾斜（surface tilt）。格栅结构的例子包括国际公开文件 WO 01/40853 所描述的结构，此公开内容被完整引用在此作为参考。参见图 4，玻璃窗构造物 40 包括插入于一对光学透明导电层 14a 和 14b 之间的 CLC 材料

30

12, 此光学透明导电层 14a 和 14b 分别承载于一对以一定距离间隔的、透明基片 16a 和 16b 之上。格栅表面 20 可应用于导电层 14a 的内表面上, 同时选择性地应用于 14b 的内表面上。替代性地, 导电层 14a 可施加到格栅表面 20 的内表面上。在一个实施方案中, 格栅表面就是导电层本身。例如, 采用光刻法或对导电层进行压纹 (embossing), 可在 PEDOT 层上形成格栅表面。其他制造技术包括刻痕 (scoring)、印刷、平版印刷、激光烧蚀 (laser ablation) 以及干涉绘图技术 (interferographic techniques)。采用隔离物 (未示出) 使基片 16a 和 16b 均匀地间隔开。隔离物可以为格栅表面结构的一个整合部分。例如, 可以在形成格栅表面的同时, 通过压纹来形成隔离物。

由于具有格栅表面, CLC 分子的表面对齐可在相对于基片为高度倾斜取向和低度倾斜取向之间进行转换。通过改变电脉冲极性, 使得 CLC 分子的表面取向发生反转。在格栅表面附近处的 CLC 分子会对电脉冲极性发生响应, 将其自身对齐成垂直于基片 (高度倾斜取向) 或平行 (低度倾斜取向) 于基片。因此, 大多数 CLC 分子所采用的结构状态要么是在格栅表面上的 CLC 分子对齐为高度倾斜的焦点圆锥状态, 或是在格栅表面上的 CLC 分子对齐为低度倾斜的平面状态。如图 5 所示, 焦点圆锥状态散射光, 使得面板呈现为不透明 (5A)。当选择 CLC 分子的螺旋间距 (helical pitch) 以便反射可见光谱带之外的光时, 平面状态允许入射光通过而不发生损失 (5B)。通过转换所施加的电场极性, 可以发生在透明状态和不透明状态之间的改变。

#### 具有单独单元的电-光结构

在一个实施方案中, CLC 材料根据预定的图案被划分成不同的区域或单独单元。如图 6 所示, 玻璃窗构造物 60 包括插入于一对光学透明导电层 14a 和 14b 之间的 CLC 层 12, 此光学透明导电层 14a 和 14b 分别被承载于一对以一定距离间隔的透明、柔性聚合物膜 16a 和 16b 之上, 其周边是密封的, 且电压被施加通过该 CLC 层。单独单元 4 由壁 6 支撑, 壁 6 延伸于膜 16a 和 16b 之间的整个距离上 (包括导电层 14a 和 14b)。在一个实施方案中, 单元壁之间的距离可在约 0.1 毫米到约 10 毫米之间的范围内。壁的宽度可在约  $10\ \mu\text{m}$  到约  $1000\ \mu\text{m}$  的范围内。壁 6 便于将玻璃窗构造物 60 分割为任何所需的形状和尺寸,

同时使液晶泄漏降低到最小,并防止了电路短路和层离(delamination)。

在一个实施方案中,形成 CLC 层的混合物包含:液晶材料、至少一种可聚合单体或可交联聚合物,以及光敏引发剂。可采用两阶段聚合方法形成 CLC 层。将预定图案的光掩膜(photomask)置于 CLC 混合物之上,并将其曝露于如 UV 辐射的辐射中。合适图案的例子包括图 7A 和 7B 中所图解说明的那些图案。

光致聚合(photopolymerization)仅发生在被辐射到的区域内,随之而来在被照射区域内单体含量的减少导致在单体浓度上的梯度。结果,更多的可光聚合单体扩散到被照射的区域内,替代 CLC。单元壁在被照射的区域内形成。通过调节可聚合单体的扩散系数、UV 曝光强度(exposure intensity)和时间、照明尺度(illumination dimensions),可控制壁和单元区域内的聚合物浓度。第二次曝光,即不采用掩膜的全面曝光(blanket exposure),在单独单元内产生聚合物稳定液晶。由于单元内可聚合单体的低浓度,所得的聚合物形成了网状结构,CLC 分子在此网状结构内是均匀的和可移动的。在单元壁内部,聚合物浓度更高,使得聚合物和 CLC 分子被相位分离(phase separated)成各个晶畴。CLC 分子被限定在由聚合物包围的小滴中。单元的壁以及单元内的 CLC 材料对外部施加的电场产生响应。

合适的可光聚合单体的例子包括:丙烯酸和甲基丙烯酸、其酯和其卤化物,其中的每一个酯包含含有三个或更多个碳原子的烷基、芳基或环烷基。此类可光致硬化的单体有,例如,丙烯酸异丁基酯、丙烯酸十八烷基酯(stearyl acrylate)、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异戊基酯、丙烯酸-2-乙基己基酯、甲基丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸十三基酯、甲基丙烯酸正十八烷基酯、甲基丙烯酸正环己基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸-2-苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁基酯、甲基丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氯丁基酯、甲基丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙基酯、甲基丙烯酸-2,2,3,3-四氯丙基酯、甲基丙烯酸全氟辛基乙基酯、丙烯酸全氟辛基乙基酯,以及甲基丙烯酸全氯辛基乙基酯。也可采用多官能团化合物。多官能团化合物的例子有:乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚-A 二丙烯酸酯、双酚-A 二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己

二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，以及四羟甲基甲烷四丙烯酸酯。此类单体和多官能团化合物可独立使用或以两种或更多种联合的方式使用。

5 在一个实施方案中，玻璃窗结构包括，位于透明柔性膜内部或外部上的阻挡层，以减少水或氧气透过柔性膜。可采用的传统阻挡层包括：聚偏 1,1-二氯乙烯、聚乙烯醇、 $\text{SiO}_x$  和/或 ITO。

现在参见图 8，图中说明本发明中包括功能层 8 (functional layer 8) 的电-光玻璃窗结构 80 的一个实施方案。根据电光玻璃窗结构的应用场合，玻璃窗结构的外表面的一个或两个面可能需要保护涂层或保护膜。  
10 例如，如果在大气中使用此玻璃窗结构，在玻璃窗结构上会形成露珠或雾。玻璃窗结构的外部可能会积累灰尘或指纹，或可能遭受磨损。因此功能层 8 可以包括，例如，抗雾或防水阻挡层、抗细菌涂层、抗静电涂层、抗磨损涂层，和/或具有自我清洁性能的涂层。作为玻璃窗结构的内部或外部上的功能层也可包括：气体阻挡层、UV 阻断/过滤  
15 层、抗反射层、红外反射层或液晶对齐层。

用于制造本发明电-光玻璃窗结构的方法包括以下步骤：(a) 提供涂覆有透明导电层的两个透明基片，其中此透明基片被隔离物分开，从而在基片之间产生一个区域；(b) 在基片之间的区域内沉积含有可聚合单体的胆甾型液晶 (CLC) 混合物；(c) 密封透明基片的周边，使带有该单体的 CLC 混合物处于基片之间的区域内；以及(d) 聚合该单体。  
20

在本发明的一个实施方案中，此方法以基本连续操作的方式进行。制造电-光玻璃窗结构的连续方法包括以下步骤：(a) 提供涂覆有透明导电层的两片基本连续的柔性透明基片，其中此柔性基片被隔离物分开，从而在柔性基片之间产生一个区域；(b) 在基片之间的区域内连续  
25 沉积含有可聚合单体的胆甾型液晶 (CLC) 混合物；(c) 密封柔性透明基片的周边，使带有该单体的 CLC 混合物处于基片之间的区域内；以及(d) 聚合该单体。

如本文中使用的，术语“基本连续 (substantially continuous)”是指，对于该方法的一个组成部分而言，例如玻璃窗结构的透明柔性基片，  
30 此类成分以长的、连续状态提供，例如在供给辊 (supply roll) 上提供，由此可以获得多个部件。在考虑到给定的供给辊必定具有有限长度的

这一事实下，术语“基本”被包括于其中。对于一个方法，所采用的术语“基本连续”的意思是它的传统含义，即是指操作以步骤之间没有明显的中断和停止的方式执行。

5 在一个实施方案中，柔性透明基片涂覆有 ITO，并进行烘烤以除去水分。然后把玻璃珠隔离物喷洒在基片之一的经 ITO 涂覆的表面上。然后，液晶-单体混合物被沉积在基片之一上。将第二柔性透明基片层压到第一基片上，使液晶-单体混合物与每一透明基片上的导电层相接触。

10 在另一个实施方案中，在 CLC 混合物中包含有隔离物，当 CLC 材料被涂覆沉积或涂覆到柔性基片上时，此隔离物被施涂到透明柔性基片上。

可采用适于涂覆液体材料的任何公知方法将 CLC 材料涂覆到导电膜上。例如，CLC 材料可通过凹版式涂布 (gravure coating)、幕式淋涂、金属型涂布 (die-coating)、印刷和丝网印刷法施涂到导电膜上。

15 通过在零电场 (zero electric field) 中或者在对对齐液晶指向器有效的电场中聚合液晶-单体混合物，来制备层压制件。产生于材料中的聚合物网状结构，可起到稳定由施用低电场脉冲引起的光散射状态的作用，以及稳定由施用高电场脉冲引起的光透射状态的作用。

20 在本发明的一个实施方案中，电-光玻璃窗层压制件以连续过程制造，此连续过程产生长的、连续卷材形式的层压构造物。这一配置使得用于光控制应用的电-光玻璃窗层压制件的简易定制成为可能。

25 可从该卷材冲切得到所需尺寸的卷材片断，以产生单独的“智能窗”玻璃构造物。然后，冲切片断的周边被密封，以防止 CLC 材料的损失，同时防止氧气和/或水分侵入到该构造物中。密封可以以如下方式实施，例如：通过将胶水或密封剂施涂到片断的周边，通过加热方法或通过活化层压构造物中的化学活性材料。

30 在一个实施方案中，CLC 材料包括分散于其中的封装型环氧树脂。此封装型环氧树脂可起到导电层间的隔离物的作用。替换地，封装型环氧树脂与更多的传统隔离物一起被包含在 CLC 材料中。通过将大的层压材料或卷材冲切为单独片断，邻近于该切割处的环氧树脂硬化，从而密封层压片断的周边。



本文所描述电-光玻璃构造物，实际上，可以以任何数目或顺序堆叠和层压在一起，从而形成具有两种以上光学状态的复合电-光玻璃构造物。此类电-光玻璃构造物可被用于构建高级的窗系统，此窗系统能提供多种水平的太阳光和/或可见光辐射控制。

### 5 实施例——常规模式 (normal mode)

比较实施例 1A 和 1B:

采用以下的每一个组合物（以重量百分比列出）制备常规模式单元，其在电场移除的条件下为光散射状态，在接通电场的条件下为光学上透明状态（optically clear）。

实施例	配方组成 (按重量百分比 %)	光学性质			
		散射状态-雾度 (%)		透明状态-透明度 (%)	
		低强度 硬化	高强度 硬化	低强度 硬化	高强度 硬化
1A	92.9% TEB 50 <sup>1</sup> 5.0% RM82 <sup>2</sup> 2.0% ZLI-4571 <sup>3</sup> 0.1% Irgacure 819 <sup>4</sup>	78.9	77.0	86.0	87.6
1B	95.9% TEB 50 2.0% RM82 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	18.7	65.9	99.4	99.4

10 <sup>1</sup>TEB50: 向列型液晶, Slichem Liquid Crystal Company, Ltd, 中国

<sup>2</sup>RM82: 内消旋(mesogenic) 单体, Merck KGaA, 德国

<sup>3</sup>ZLI-4571: 手性化合物, Merck KGaA, 德国

<sup>4</sup>Irgacure 819: 二(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦, 光敏引发剂, Ciba Specialty Chemicals

15 将可聚合组合物在真空下填充到一个具有两个玻璃基片的单元中，此玻璃基片在其内表面上涂覆有氧化铟锡。此玻璃基片被 20 微米的隔离物分开。用 UV 光在不同的条件下照射此填充后的单元，其中所述的不同的条件为：低强度硬化，将此单元曝露于在 365nm 下强度为 10mW/cm<sup>2</sup> 的 UV 光中达 1000 秒；以及高强度硬化，将此单元曝露

于强度为  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  365nm 的 UV 光下达 500 秒。在照射此单元的同时，向此单元施加 111V 60 Hz 的电场。

采用 BYK-Gardner Haze-Gard Plus Instrument 按照 ASTM D 1003 测定单元的光学性质：散射状态下的雾度 (haze) % 和透明状态下的透明度 %。在测定光学透明度时，向单元施加的电场为  $5.55 \times 10^6\text{V}/\text{m}$ 。

#### 实施例 2A-2F:

除采用包含单官能团单体的下列组合物之外，基本上按照以上实施例 1A 和 1B 制备以下一系列的常规模式单元：

实施例	配方组成 (按重量百分比 %)	光学性质			
		散射状态 - 雾度 (%)		透明状态 - 透明度 (%)	
		低强度 硬化	高强度 硬化	低强度 硬化	高强度 硬化
2A	92.9% TEB 50 5.0% IBOA <sup>5</sup> 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	23.9	23.9	95.0	95.4
2B	95.9% TEB 50 2.0% IBOA 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	49.1	50.8	97.6	98.2
2C	92.9% TEB 50 5.0% IBOMA <sup>6</sup> 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	93.3	93.8	99.1	99.1
2D	95.9% TEB 50 2.0% IBOMA 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	95.1	96.1	99.3	99.2
2E	95.9% TEB 50 2.0% IDA <sup>7</sup> 2.0% ZLI-4571	-	75.2	-	98.9

	0.1% Irgacure 819				
2F	95.9% TEB 50 2.0% IDMA <sup>8</sup> 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	-	78.0	-	98.3

<sup>5</sup> 丙烯酸异冰片基酯, Ciba Specialty Chemicals

<sup>6</sup> 甲基丙烯酸冰片基酯, Ciba Specialty Chemicals

<sup>7</sup> 丙烯酸异癸基酯

<sup>8</sup> 甲基丙烯酸异癸基酯

### 5 实施例 3A-3D:

除采用包含双官能团单体的下列组合物之外,基本上按照以上实施例 1A 和 1B 的方法制备以下一系列的常规模式单元:

实施例	配方组成 (按重量百分比计算%)	光学性质			
		散射状态-雾度 (%)		透明状态-透明度 (%)	
		低强度 硬化	高强度 硬化	低强度 硬化	高强度 硬化
3A	92.9% TEB 50 5.0% EGDMA <sup>9</sup> 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	102.0	103.0	99.6	99.1
3B	92.9% TEB 50 2.5% EGDMA 2.5% IBOMA 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	101.0	100.0	99.3	99.2
3C	92.9% TEB 50 5.0% EGDA <sup>10</sup> 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	-	98.1	-	98.8
3D	95.9% TEB 50 2.0% EGDA 2.0% ZLI-4571	-	103.0	-	99.0

	0.1% Irgacure 819				
--	-------------------	--	--	--	--

<sup>9</sup> 乙二醇二甲基丙烯酸酯, Aldrich

<sup>10</sup> 乙二醇二丙烯酸酯, Aldrich

#### 实施例 4:

除采用柔性透明基片之外,基本上按照以上实施例 3A 制备常规模  
5 式单元。将可聚合配方夹在它们的内表面涂覆有导电的氧化铟锡的两  
片 7 密耳 PET 膜之间。通过在配方中预先混入单分散性(monodisperse)  
玻璃微球,来保持 20 微米的均匀单元间隙。以强度为 100mW/cm<sup>2</sup>  
365nm 的 UV 光照射单元达 500 秒。在照射此单元的同时,向此单元  
施加 111V 60 Hz 的电场。

实施例	配方组成 (按重量百分比 计算, %)	光学性质	
		散射状态 - 雾度 (%)	透明状态-透明度(%)
4	92.9% TEB 50 5.0% EGDMA 2.0% ZLI-4571 0.1% Irgacure 819	102.0	97.8

10

### 实施例——双稳态模式

#### 实施例 5A-5I

采用下列的组合物(按重量百分比%列出)中的每一组,制备双  
稳态模式单元:

实施例	配方组成	域值 频率 (kHz)	光学性质		双稳 定性
			雾度	透明度	
5A	97.8% ZLI-4788-000 <sup>11</sup> 2.0% ZLI-4572 <sup>12</sup> 0.2% 四丁基铵四苯硼 酸酯	2.5	优良	优良	好
5B	97.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.2% 006g 溴化 2-丙基	2.5	优良	优良	好

	异噻啉脒				
5C	97.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.2% 溴化四丁基铵	20	优良	优良	优良
5D	97.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.2% 四丁基铵六氟磷酸酯	25	优良	优良	优良
5E	97.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.2% 四丁基铵对甲苯磺酸酯	25	优良	优良	优良
5F	97.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.2% 溴化四(癸基)铵	20	优良	优良	优良
5G	97.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.2% 溴化四(十六烷基)铵	2	优良	优良	优良
5H	97.0% ZLI-4788-100 <sup>13</sup> 2.0% ZLI-4572 1.0% 1-溴化十六烷	1	优良	优良	不好
5I	除用聚酰亚胺 SE-1211 加工基片之外, 其余与 5H 相同	1	优良	优良	不好

<sup>11</sup> 负型液晶(negative type liquid crystal), Merck, 德国

<sup>12</sup> 手性化合物, Merck, 德国

<sup>13</sup> 负型液晶, Merck, 德国

将组合物填充到拥有两片玻璃基片的单元中, 在玻璃基片的内表面上涂覆有氧化铟锡。(在实施例 5I 中, 采用聚酰亚胺处理导电的 ITO 层)。玻璃基片被 20 微米的隔离物分开。施加 50-80 伏特的电场(方波波形或正弦波波形)约 1 秒以驱动面板。采用 60 Hz 的频率使单元转换到散射状态。需要高于阈值频率的频率使单元转换到光学透明状

态。频率越低，驱动元件所需要的动力越小。

双稳定性的评价是基于在转换后模糊状态所保持的时间长度。指标“优良”是指单元保持模糊状态至少一天或更长；指标“好”是指单元保持模糊状态从半小时到几个小时之间；指标“不好”是指单元保持模糊状态的时间小于 10 分钟。

#### 实施例 6:

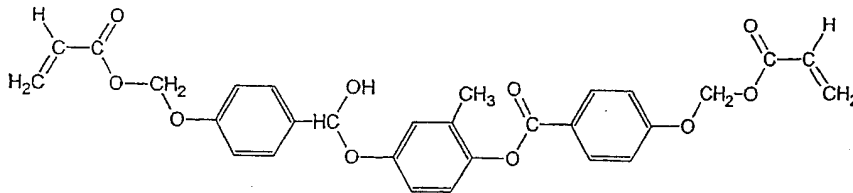
除采用柔性透明基片之外，基本上按照以上实施例 5A-5J 制备双稳态模式单元。将液晶配方夹在内表面上涂覆有导电的氧化铟锡的两个 7 密耳 PET 膜之间。通过在配方中预先混入单分散性玻璃微球，来保持 25 微米的均匀单元间隙。

实施例	配方组成	域值频率(kHz)	光学性质		双稳定性
			雾度	透明度	
6	97.7% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.3% 溴化 2-丙基异喹啉	2.0	优良	优良	好

#### 实施例 7A-7M:

采用含有内消旋单体的每一个下列组合物（按重量百分比%列出）制备双稳态模式单元。此内消旋单体（来自 Merck 的 RM82）具有下列结构：

15



实施例	配方组成	域值频率(kHz)	光学性质		双稳定性
			雾度	透明度	
7A	95.7% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571	3	优良	好	优良

	0.1% 四丁基铵四苯硼酸酯 2.0% 活性内消旋RM82 0.2% 光引发剂苯偶姻甲醚				
7B	95.6% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 0.2% 四丁基铵四苯硼酸酯 2.0% RM82 0.2% 苯偶姻甲醚	2.5	优良	好	优良
7C	97.2% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 0.2% 四丁基铵四苯硼酸酯 0.5% RM82 0.1% 苯偶姻甲醚	2.5	优良	优良	好
7D	96.7% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 0.2% 四丁基铵四苯硼酸酯 1.0% RM82 0.1% 苯偶姻甲醚	2	优良	优良	好
7E	94.5% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 0.2% 四丁基铵四苯硼酸酯 3.0% RM82 0.3% 苯偶姻甲醚	4	优良	优良	不好
7F	95.5% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571	25	优良	优良	优良

	0.3% 溴化 2-丙基异喹啉 2.0% RM82 0.2% 苯偶姻甲醚				
7G	95.5% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 0.3% 溴化 1-庚基-4(4-吡啶基)-吡啶 2.0% RM82 0.2% 苯偶姻甲醚	0.8	好	优良	优良
7H	94.8% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 1.0% 2-丙基异喹啉-四苯硼酸酯 2.0% RM82 0.2% 苯偶姻甲醚	4	好	优良	优良
7I	95.5% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 0.3% 十二烷基吡啶 四苯硼酸酯 2.0% RM82 0.2% 苯偶姻甲醚	5	优良	优良	优良
7J	95.2% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4571 1.0% 1-溴十六烷 1.5% RM82 0.3% 苯偶姻甲醚	0.5	优良	优良	优良
7K	87.6% ZLI-4788-000 9.0% CB15 1.0% 四丁基铵四苯硼酸酯 2.0% RM82	5	好	优良	优良



	0.4% 苯偶姻甲醚				
7L	除填充入含有聚酰亚胺 SE-3510 涂覆的玻璃基片的面板中之外，其余与 7K 相同	5	优良	优良	优良
7M	除填充入含有聚酰亚胺 SE-1211 涂覆的玻璃基片的面板中之外，其余与 7K 相同	5	好	好	好

将组合物填充入具有两片玻璃基片的单元中，其中此两片玻璃基片在其内表面涂覆有氧化铟锡。（在实施例 7L 和 7M 中，用聚酰亚胺处理导电的 ITO 层）。用 20 微米的隔离物使玻璃基片分开。将单元曝露于强度为  $5\text{mW}/\text{cm}^2$  的 365nm UV 光中照射 200 秒，使可聚合组合物硬化。在硬化前，通过施加高频电场，如频率为 3kHz 的 50Vrms 电场，或通过其他方式、包括平面表面对齐（planar surface alignment），使单元转换到光学透明状态。施加 50-80 伏特的电场（方波波形或正弦波波形）约 1 秒，以驱动单元。

10 一些单元实际上是由 25 伏特的电场驱动。典型地，60Hz 电场使单元转换到模糊状态。频率高于阈值频率的电场使单元转换为光学透明状态。

#### 实施例 8:

15 除采用柔性透明基片之外，基本上按照以上实施例 7A-7M 制备双稳态模式单元。将液晶配方夹在内表面上具有导电的氧化铟锡涂层的两片 7 密耳 PET 膜之间。通过在配方中预先混入单分散性的玻璃微球，保持 25 微米的均匀单元间隙。将单元曝露于强度为  $5\text{mW}/\text{cm}^2$  的 365nm UV 光中达 200 秒，以使液晶组合物硬化。在硬化前，通过施加高频电场，使单元转变到光学透明状态。施加 50-80 伏特的电场（方波波形或正弦波波形）约 1 秒，以发动单元。采用 60Hz 的频率使单元转换到散射状态。要求采用高于阈值频率的频率使单元转换为光学透明状态。

20

实施例	配方组成	阈值 频率 (kHz)	光学性质		双稳 定性
			雾度	透明度	
8	95.5% ZLI-4788-000 2.0% ZLI-4572 0.3% 溴化 2-丙基异 喹啉鎓 2.0% RM82 0.2% 苯偶姻甲醚	3.0	优良	好	优良

当不希望受限于理论的时候，普遍认为离子化合物的加入提高双稳态电-光元件的稳定性。一般认为离子化合物的掺杂降低导电性并因此将阈值频率提高到所需的范围内。离子导电性的特性不同于电子导电性，其对所施加的电场频率有不同的响应。

在低频率下，如 60Hz，导电性呈现了主导性作用。由于液晶混合物的正离子导电各向异性（positive ionic conductivity anisotropy），液晶分子趋向于沿着外部电场排列。此类分子排列有利于促成焦点圆锥结构，即，光学散射状态。作为胆甾型结构的稳定状态之一，无需施加电场即能保持模糊状态（hazy state）。

在较高的频率下，即高于阈值频率时，认为介电行为占更主导地位。由于液晶的负介电各向异性（negative dielectric anisotropy），液晶分子趋于垂直于外部电场排列，即建立了平面结构。平面结构对可见光是透明的。它是一种光学透明状态。透明状态是另一种稳定的胆甾型结构，无需长时间施加电场即能保持。

本发明已经结合优选实施方案进行了阐述，应该理解对于本领域的技术人员来说，通过阅读本说明书而在其中作出各种变更是显而易见的。因此，应该理解的是，这里所公开的发明是为了涵盖在所附的权利要求书范围内的此类变更。

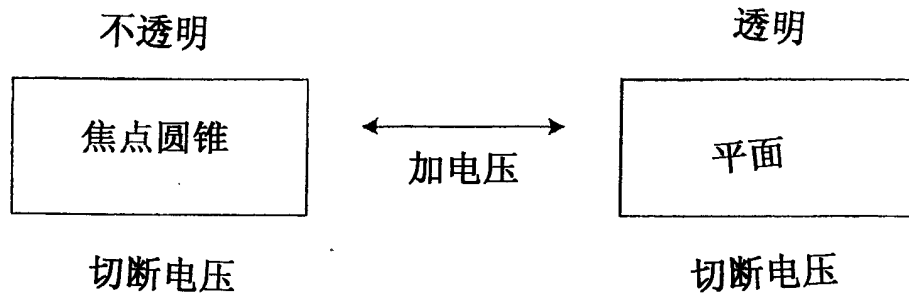


图 1

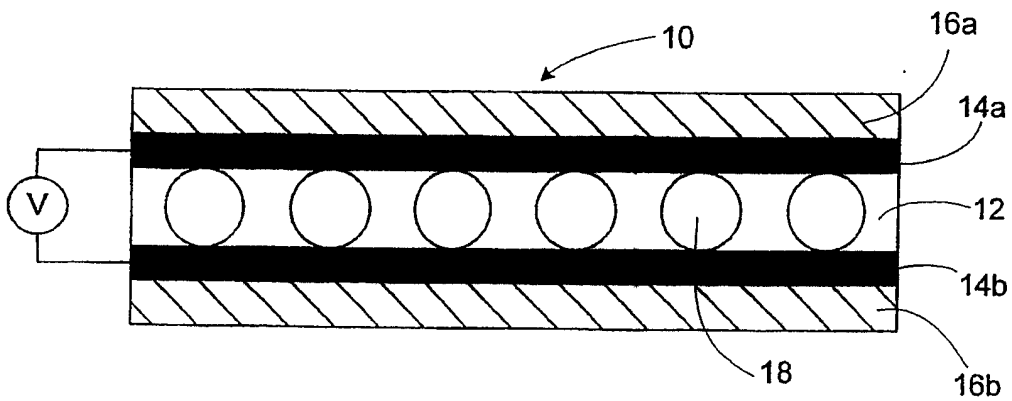


图 2

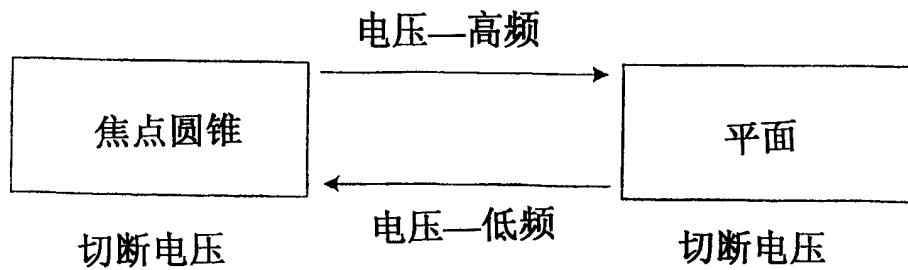


图 3

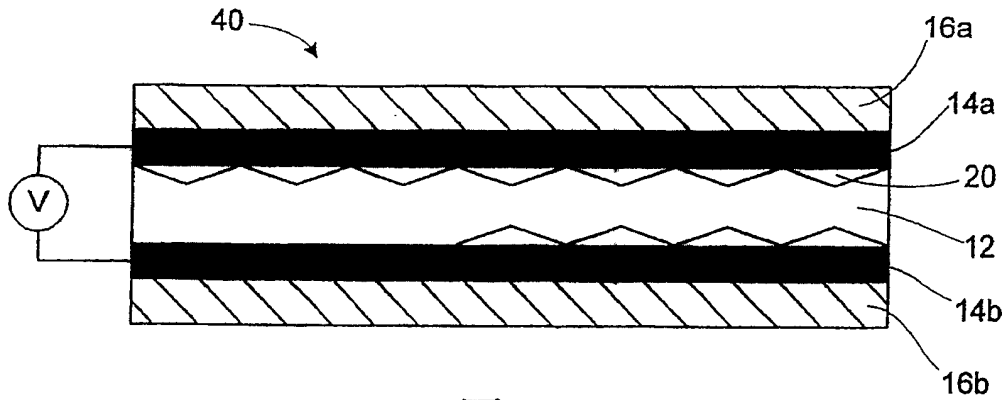


图 4

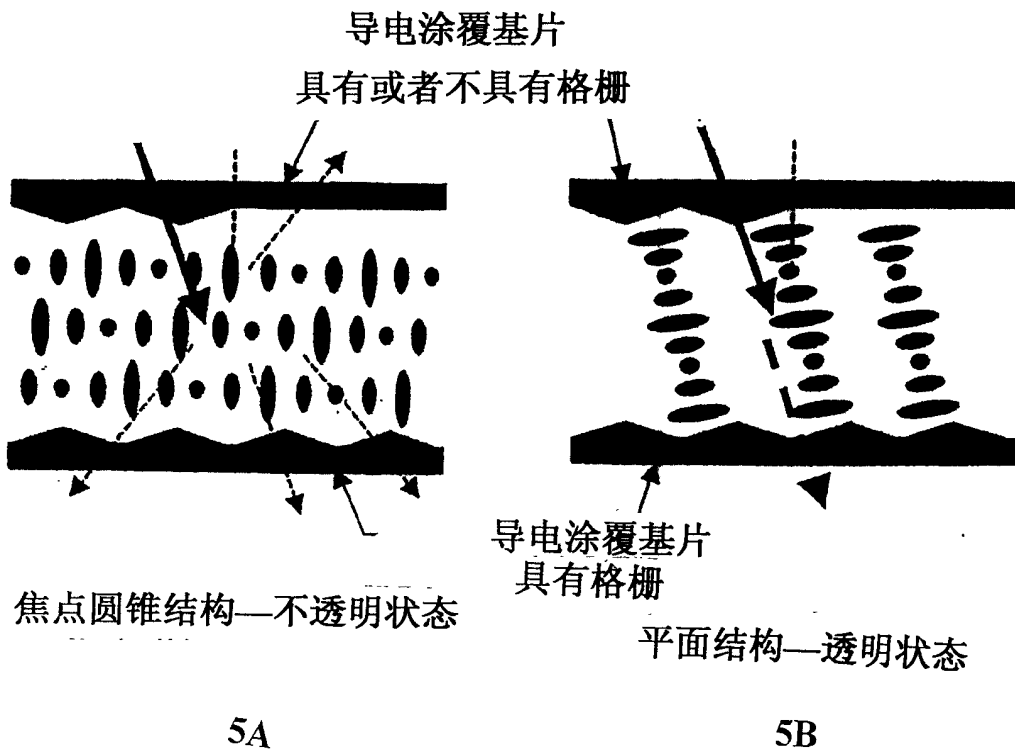


图 5

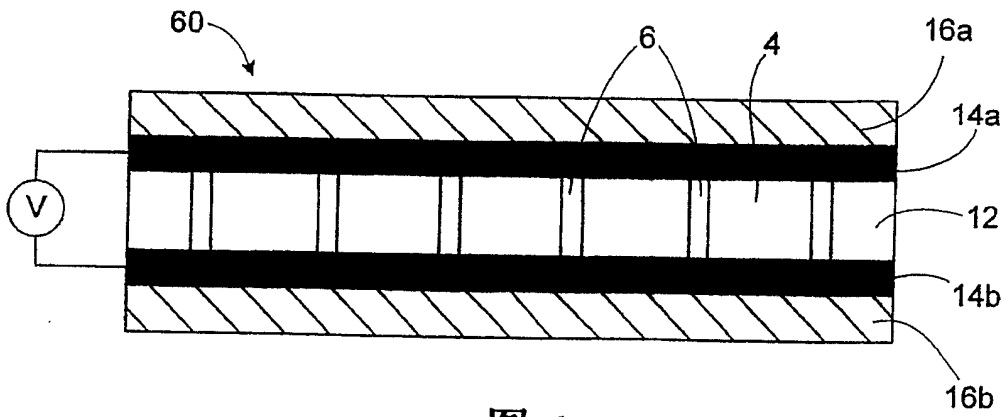
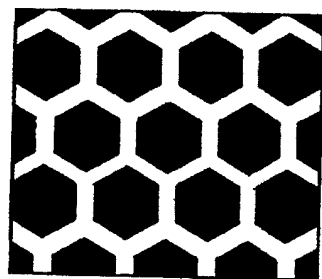
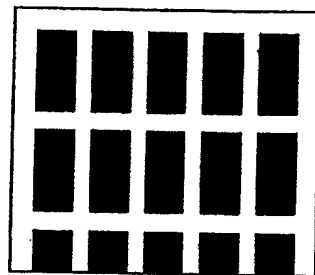


图 6



7A



7B

图 7

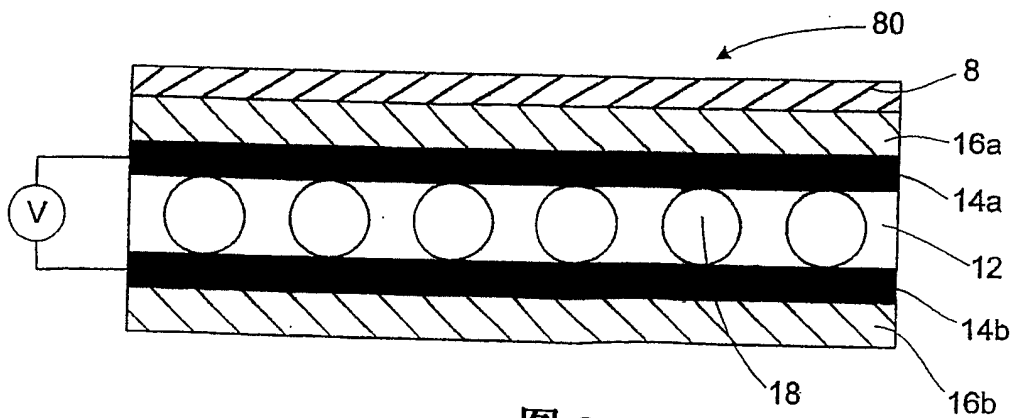


图 8