



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432387 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200680054447. 0  
 (22) 申请日 2006. 06. 23  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2008. 10. 31  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/US2006/024549 2006. 06. 23  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02007/149091 EN 2007. 12. 27  
 (73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司  
 地址 美国特拉华州  
 (72) 发明人 S·珀西克 S·H·蒂尔富德  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
 司 72001  
 代理人 段晓玲 范赤

[0008], [0018]-[0033] 段.  
 WO 99/32927 A1, 1999. 07. 01, 说明书第 2 页  
 第 1 行 - 第 4 页第 1 行.  
 CN 1710481 A, 2005. 12. 21, 说明书第 2 页第  
 1 页最后 1 行 - 第 2 页第 14 行.  
 EP 1010741 A2, 2000. 06. 21, 说明书第  
 [0001], [0004], [0060], [0079]-[0080] 段.  
 Norihisa Kobayashi .et al..  
 Electrochromic imaging with  
 polymer electrolyte having  
 high-temperature-dependent conductivity.  
 《Solar Energy Materials & Solar  
 Cells》. 2005, 第 90 卷 (第 4 期), 第 538-545  
 页.

审查员 乐文清

(51) Int. Cl.  
*C09K 9/02* (2006. 01)  
*G02F 1/15* (2006. 01)  
*G02F 1/17* (2006. 01)

(56) 对比文件  
 CN 1426543 A, 2003. 06. 25, 权利要求 6.  
 CN 1738885 A, 2006. 02. 22, 说明书第 1 页第  
 28 行 - 第 2 页第 9 行.  
 EP 0995786 A1, 2000. 04. 26, 说明书第

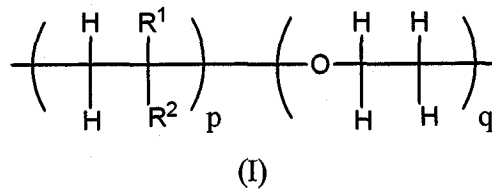
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称  
 电致变色电解质共混物

(57) 摘要  
 本发明涉及电致变色电解质混合物。这些混  
 合物包含非晶态聚合物和电致发色团组分。该电  
 致发色团组分包含与电致变色部分共聚的聚亚  
 烷基聚合物。该混合物可用于制造层压材料中可  
 用的弹性体薄膜和涂层, 该层压材料可用于形成  
 如建筑和汽车玻璃、眼镜、显示器和招牌之类的制  
 品。

1. 一种组合物,包含:

a. 含一个或多个重复单元 (I) 的非晶态 (共) 聚合物,



其中

p 和 q 独立地选自 0 至 10000 的整数,条件是 p 和 q 的至少之一大于 0;

R<sup>1</sup> 选自 H, 和取代的和未取代的烷基;

R<sup>2</sup> 选自 H、OH、R<sup>1</sup>、OR<sup>1</sup>、OC(O)R<sup>4</sup>、COOR<sup>1</sup> 和 COOR<sup>3</sup>;

R<sup>3</sup> 选自 H、Na 和 K;

R<sup>4</sup> 是取代或未取代的烷基,

其中所述 (共) 聚合物是指均聚物或共聚物;和

b. 电致发色团组分,其包含

聚环氧烷和电致变色部分;

c. 离子源;和

d. 电子媒介体,其中该电子媒介体选自金属茂和吩嗪。

2. 权利要求 1 的组合物,进一步包含增塑剂。

3. 权利要求 2 的组合物,其中增塑剂选自聚乙二醇及其衍生物;己二酸酯;磷酸酯;邻苯二甲酸酯;三芳基磷酸酯共混物;癸二酸酯;和磺酰胺。

4. 权利要求 2 的组合物,其中增塑剂选自二庚酸四乙二醇酯;己酸三乙二醇-二-2-乙酯;2-乙基-1-己醇;己二酸二己酯;己二酸二辛酯;磷酸 2-乙基己基二苯酯;磷酸异癸基二苯酯;磷酸叔丁基苯基二苯酯;磷酸三甲苯酯;磷酸三苯酯;邻苯二甲酸烷基苄酯;邻苯二甲酸二丁酯;邻苯二甲酸二辛酯;癸二酸二丁酯;甲苯磺酰胺和正乙基磺酰胺。

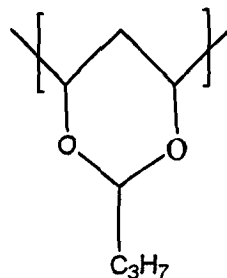
5. 权利要求 2 的组合物,其中增塑剂选自邻苯二甲酸丁基苄酯。

6. 权利要求 1 的组合物,进一步包含导电颗粒。

7. 权利要求 6 的组合物,其中导电颗粒包含选自金属、ITO、碳纳米管、TiO<sub>2</sub>、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚噻吩共聚物的材料。

8. 权利要求 7 的组合物,其中所述导电颗粒的粒度为 10 纳米-100 微米。

9. 权利要求 1 的组合物,其中非晶态 (共) 聚合物包含至少一个 -(CH<sub>2</sub>CHOH)- 的重复单元和至少一个具有下列结构的重复单元:



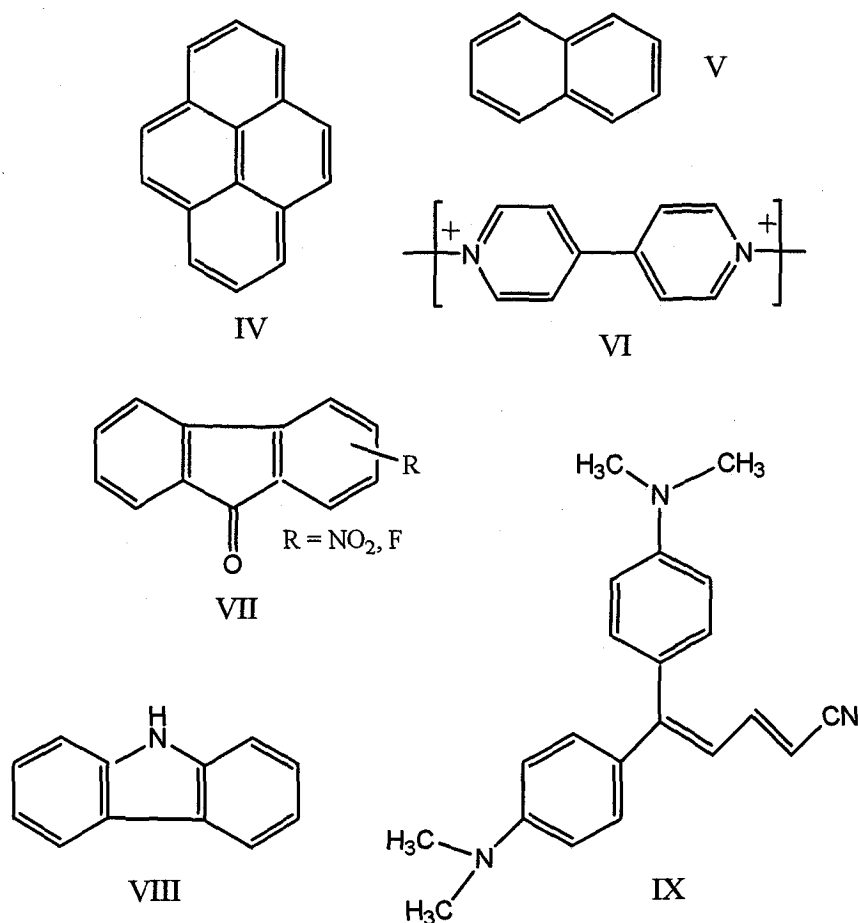
10. 权利要求 1 的组合物,其中非晶态(共)聚合物包含衍生自乙烯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸的盐形式的重复单元。

11. 权利要求 1 的组合物,其中聚环氧烷选自聚环氧乙烷,聚(环氧丙烷),聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)的共聚物,及其共混物。

12. 权利要求 1 的组合物,其中电致变色部分共价连接到聚环氧烷上。

13. 权利要求 1 的组合物,其中电致变色部分选自聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚噻吩共聚物、聚咪唑、咪唑、甲氧基联苯基化合物、醌类、二苯胺、苯二胺、吡啶啉、四氰基喹啉并二甲烷、和四硫富瓦烯。

14. 权利要求 1 的组合物,其中电致变色部分包含与选自结构 IV-IX 的结构对应的取代或未取代的芳基或杂芳基:



15. 权利要求 1 的组合物,其中电致变色部分是 4,4'-联吡啶的衍生物。

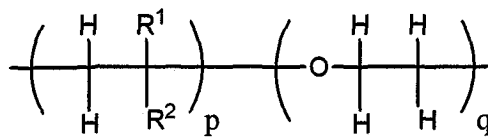
16. 权利要求 1 的组合物,其中电致变色部分包含选自  $-SO_3K$  和  $-ClO_3Li$  的官能团。

17. 一种层压材料,其包含:

a. 第一导电基底;和

b. 与该基底接触的电致变色层,其包含

i. 含一个或多个重复单元(I)的非晶态(共)聚合物,



(I)

其中

p 和 q 独立地选自 0 至 10000 的整数,条件是 p 和 q 的至少之一大于 0;

R<sup>1</sup> 选自 H,和取代的和未取代的烷基;

R<sup>2</sup> 选自 H、OH、R<sup>1</sup>、OR<sup>1</sup>、OC(O)R<sup>4</sup>、COOR<sup>1</sup> 和 COOR<sup>3</sup>;

R<sup>3</sup> 选自 H、Na 和 K;

R<sup>4</sup> 是取代或未取代的烷基,

其中所述(共)聚合物是指均聚物或共聚物;和

ii. 电致发色团组分,其包含

聚环氧烷和电致变色部分;

c. 离子源;和

d. 电子媒介体,其中该电子媒介体选自金属茂和吩嗪。

18. 权利要求 17 的层压材料,进一步包含与电致变色层接触的第二导电基底。

19. 权利要求 18 的层压材料,其中至少一个导电基底包含透明的非导电基底,和与电致变色层接触的导电层。

20. 权利要求 19 的层压材料,其中非导电基底包含选自聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜、纤维素塑料和聚苯乙烯 / 聚苯醚的聚合物。

21. 权利要求 19 的层压材料,其中导电层包含选自 ITO、氧化钛、铜、铝、金、铂、银、钴、钨、铋和铈的材料。

22. 包含权利要求 18 的层压材料的制品。

23. 权利要求 22 的制品,选自建筑玻璃、汽车玻璃、镜子、招牌和显示器。

## 电致变色电解质共混物

## 发明领域

[0001] 本发明涉及电致变色电解质聚合物共混物。该共混物包含非晶态聚合物和电致发色团 (electrochromophore) 组分。该电致发色团组分包含与电致变色部分共聚的聚亚烷基聚合物。这些共混物可用于制造层压结构中可用的弹性体薄膜和涂层, 该层压结构用在如建筑和汽车玻璃、眼镜、显示器和招牌之类的制品中。

## [0002] 背景

[0003] 有机导电聚合物和有机电活性聚合物已经用于制造电致变色器件。但是, 仍然需要易于制造、表现出所需电致变色特性、可共价键合到电极上、具有长使用寿命并可用在全固态电致变色系统中的弹性体电致变色聚合物。

[0004] 基于聚合电解质的电致变色系统是已知的 [B. Scrosati, J. Electrochem Soc., 1989, 136, 2774]。一个实例包括聚环氧乙烷和锂盐。但是, 所公开的系统要求相对高的操作温度 (即大约 100°C)。这是因为导电性是非晶态弹性体相的一个性质, 且对于 PEO/Li 络合物, 从晶态向非晶态的转变在高于大约 60°C 下发生。

[0005] 已经报道了与无机或有机发色团共混的弹性体电解质 [E. A. R. Duek 等人, Adv. Materials 5, 650, 1993]。

[0006] 世界专利公开 W02006/008776 公开了通过将聚合物与电致变色分子和增塑剂共混而得的电致变色组合物。

[0007] 为制造表现出导电聚合物的电致变色性质的材料, 导电聚合物与热塑性或弹性体的共混物也是已知的。例如, W. A. Gazotti 等人已经公开了使用沉积在透明电极 (ITO) 上的两种光学互补的电致变色共混物和聚合电解质的固态器件 [Advanced Materials, 1998, 10, no18, 第 1522-1525 页]。

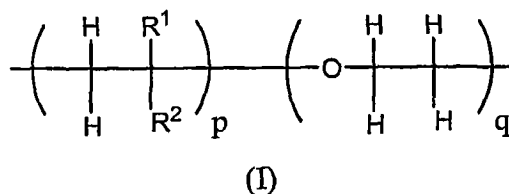
[0008] 但是, 均匀性、一致性、效率和耐久性方面的改进是合意的。

## [0009] 概述

[0010] 本发明的一个方面是一种组合物, 包含:

[0011] a. 含一个或多个重复单元 (I) 的非晶态 (共) 聚合物,

[0012]



[0013] 其中

[0014] p 和 q 独立地选自 0 至 10000 的整数, 条件是 p 和 q 的至少之一大于 0;

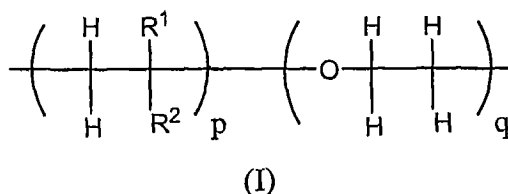
[0015] R<sup>1</sup> 选自 H, 和取代的和未取代的烷基;

[0016] R<sup>2</sup> 选自 H, OH, R<sup>1</sup>, OR<sup>1</sup>, OC(O)R<sup>4</sup>, COOR<sup>1</sup> 和 COOR<sup>3</sup>;

[0017] R<sup>3</sup> 选自 H, Na 和 K;

[0018] R<sup>4</sup> 是取代或未取代的烷基; 和

- [0019] b. 电致发色团组分,其包含  
 [0020] 聚环氧烷 (polyalkylene oxide) 和电致变色部分 ;和  
 [0021] c. 离子源。  
 [0022] 本发明的另一方面是一种层压材料,其包含 :  
 [0023] a. 第一导电基底 ;和  
 [0024] b. 与该基底接触的电致变色层,其包含  
 [0025] i. 含一个或多个重复单元 (I) 的非晶态 (共) 聚合物,  
 [0026]



- [0027] 其中  
 [0028] p 和 q 独立地选自 0 至 10000 的整数,条件是 p 和 q 的至少之一大于 0 ;  
 [0029] R<sup>1</sup> 选自 H, 和取代的和未取代的烷基 ;  
 [0030] R<sup>2</sup> 选自 H、OH、R<sup>1</sup>、OR<sup>1</sup>、OC(O)R<sup>4</sup>、COOR<sup>1</sup> 和 COOR<sup>3</sup> ;  
 [0031] R<sup>3</sup> 选自 H、Na 和 K ;  
 [0032] R<sup>4</sup> 是取代或未取代的烷基 ;和  
 [0033] ii. 电致发色团组分,其包含  
 [0034] 聚环氧烷和电致变色部分 ;和  
 [0035] iii. 离子源。  
 [0036] 附图简述

[0037] 图 1 是含有根据本发明的一个实施方案的电致变色电解质共混物的全固态电致变色器件的示意图。

[0038] 发明详述

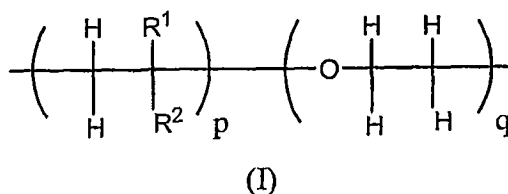
[0039] 本文公开的共混物组合物提供了显示出良好的颜色均匀性和良好对比度的电致变色材料,并可用于产生多种颜色。通过在电致变色部分中并入某些官能团以改进该共混物组合物与电致变色器件的电极的接触,实现了显色效率和长使用寿命。

[0040] 本文所用的电致变色是由电化学氧化或还原引起的材料的透射比 (transmittance) 和 / 或反射比 (reflectance) 的可逆和可见改变。电致变色材料可以是显示出电致变色的有机或无机材料。

[0041] 非晶态聚合物是在固态下基本未显示结晶畴的聚合物。

[0042] 本发明的一个实施方案是一种组合物,包含 :

- [0043] a. 含一个或多个重复单元 (I) 的非晶态 (共) 聚合物,  
 [0044]



[0045] 其中

[0046] p 和 q 是 0 至 10000 的整数, 且 p 和 q 的至少之一大于 0 ;

[0047] R<sup>1</sup> 选自 H, 和取代的和未取代的烷基 ;

[0048] R<sup>2</sup> 选自 H、OH、R<sup>1</sup>、OR<sup>1</sup>、OC(O)R<sup>4</sup>、COOR<sup>1</sup> 和 COOR<sup>3</sup> ;

[0049] R<sup>3</sup> 选自 H、Na 和 K ;

[0050] R<sup>4</sup> 是取代或未取代的烷基 ; 和

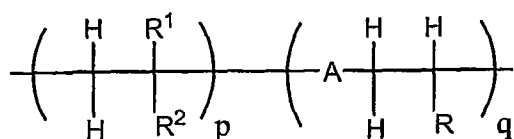
[0051] b. 电致发色团组分, 其包含

[0052] 聚环氧烷和电致变色部分 ; 和

[0053] c. 离子源。

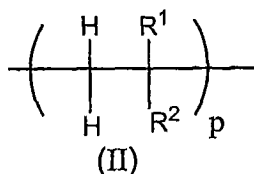
[0054] 本文所用的“(共)聚合物”是指均聚物或共聚物。特别地, 该(共)聚合物可以含有下列重复单元

[0055]



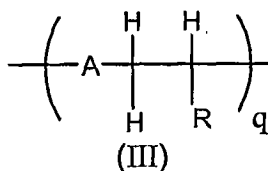
[0056] 或

[0057]



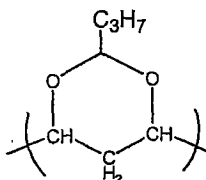
[0058] 或

[0059]



[0060] 或 (I)、(II) 和 / 或 (III) 的任意组合。也可以存在其它重复单元, 例如结构 (X) :

[0061]

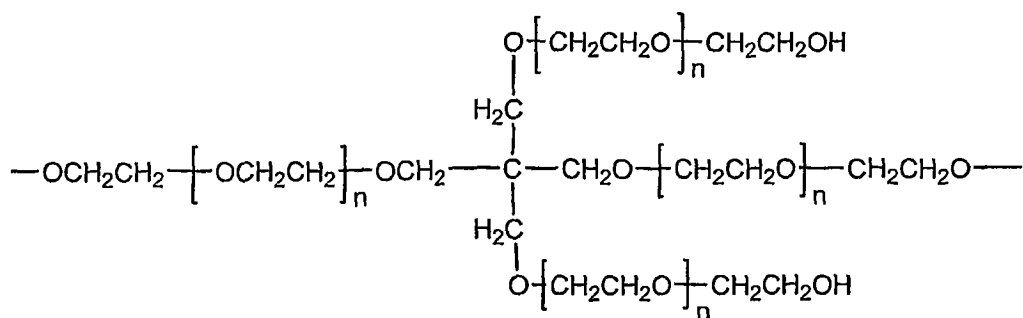


[0062] 结构 (X)

[0063] 非晶态(共)聚合物的合适的烷基包括 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基。该烷基上合适的取代基包括卤素基团、羟基、羧基、氨基和氰基。

[0064] 合适的聚环氧烷可以是线型或支化的。在一个实施方案中, 线型聚环氧烷对应于式 -(O(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>(CHR)<sub>s</sub>)-, 其中 r 和 s 为 0-10,000 的整数, 条件是 r 和 s 的至少之一不为 0。合适的支化聚环氧烷包括, 例如 :

[0065]



[0066] 其中各个  $n$  是 0 至 1000 的整数。

[0067] 合适的电致变色部分在电化学氧化或还原后导致该共混物组合物表现出透射比和 / 或反射比的可逆和可见改变。该电致变色部分可以共价连接到聚环氧烷上, 或可以与聚环氧烷共混。

[0068] 各电致变色部分包含氧化还原活性基团和插在该氧化还原活性基团与聚环氧烷单元之间的任选连接基。合适的连接基包括  $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n-$  和  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})-$ , 其中  $m$  和  $n$  是 1 至 1000 的整数。

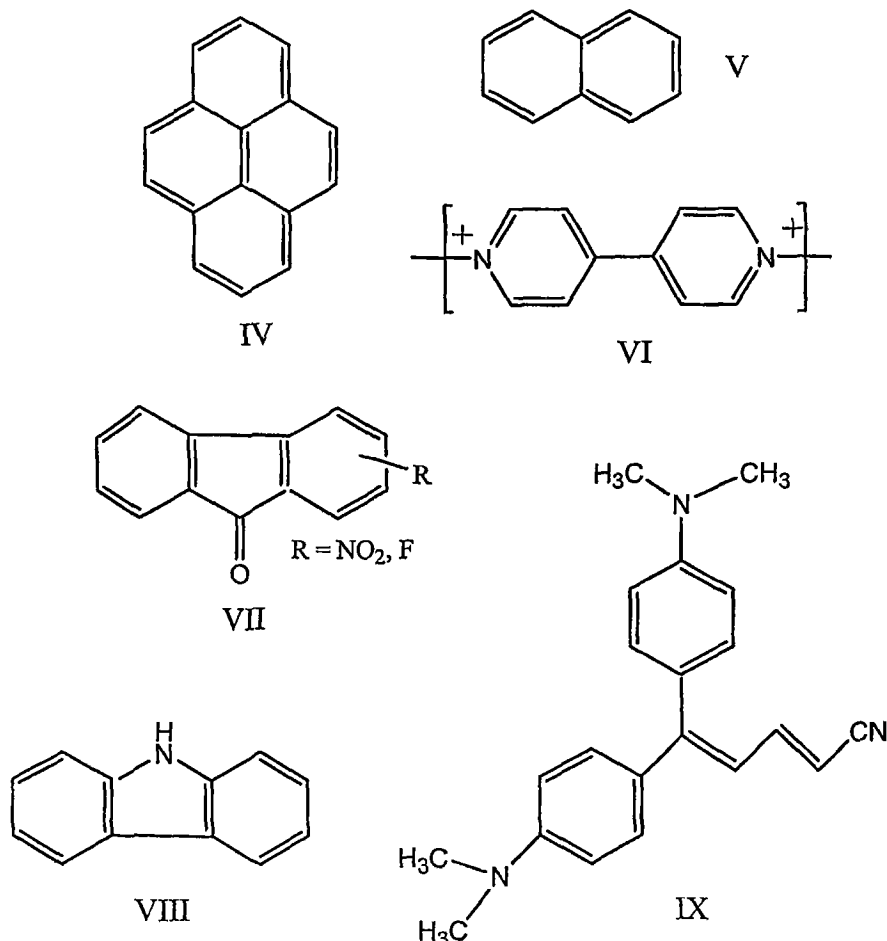
[0069] 连接基也可以包含插在聚环氧烷骨架与连接基之间或连接基与氧化还原活性基团之间的接合基 (connecting groups), 如酯 ( $-\text{CO}_2-$ )、酰胺 ( $-\text{N}(\text{CO})-$ )、醚 ( $-\text{O}-$ ) 或硫醚 ( $-\text{S}-$ ) 基团。

[0070] 合适的电致变色部分包括联吡啶鎓 (bipyridilium) 体系; 电活性导电聚合物, 例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚噻吩共聚物, 和聚咪唑; 咪唑; 甲氧基联苯基化合物; 醌; 二苯胺; 苯二胺; 吡啶啉; 四氰基喹啉并二甲烷 (TCNQ); 和四硫富瓦烯 (TTF)。

[0071] 电致变色部分中合适的氧化还原活性基团包括对应于结构 IV-IX 的取代和未取代的芳族和杂芳族基团:

[0072]





[0073] 除结构 VI 外,没有显示与聚环氧烷、连接基或接合基的连接点。任何连接点都是合适的,只要保持该体系的芳族特性。结构 VI 具有两个潜在连接点。通常,联吡啶基体系的两个氮都连接到聚合物骨架、连接基或接合基上。这些季氮上的正电荷通过如卤素离子的阴离子平衡。对于末端联吡啶鎓基团,氮之一通常直接或用居间连接基和 / 或接合基共价或离子连接到烷基、芳基、卤素、对甲苯磺酰基、六氟磷酸根、三氟甲烷磺酸根 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、三氟甲烷磺酰亚胺 ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) 或 H 上。

[0074] 氧化还原活性基团的芳环或杂芳环上的合适的取代基包括: $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基和异戊基;芳基,如苯基和取代苯基;  $-\text{CN}$ ; 和胺,如  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  和  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  基团。连接到芳基或杂芳基上的取代基可以影响该组合物的导电性质及其对电压波动的响应。可以使用不同取代基以提供不同颜色的组合物。通过改变电致变色部分的氧化还原活性基团和 / 或芳基上的取代基,可以以多种颜色制造本发明的组合物。

[0075] 电致变色基团还可以包含官能团以改进与电致变色器件的电极的键合。合适的官能团包括  $-\text{SH}$ 、吡啶、 $-\text{CN}$  和  $-\text{SCN}$ ,并可用于促进该电致发色团在电极表面(例如, Au、Cu、Pd、Pt、Ni 和 Al) 上的吸收和 / 或自组装。如  $-\text{COOH}$  和  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  的其它官能团可用于改进该组合物在 ITO(氧化铟锡) 或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上的结合或自组装。醇和胺官能团可用于结合到 Pt 表面上。固态系统中发色团和电极之间的直接接触和良好结合可以提高显色效率。

[0076] 该电致变色部分还可以含有如  $-\text{SO}_3\text{K}$  或  $-\text{ClO}_3\text{Li}$  的官能团。当这类组合物用于组装电致变色器件时,几乎或完全不需要附加的电解质。

[0077] 连接到聚环氧烷聚合物上的电致变色部分不从聚合物骨架上侧接,而是聚合物骨架的一部分。各环氧乙烷链可以含有多于一个电致变色部分。含有多于一个电致变色部分的链可以含有多于一种类型的电致变色部分,例如,电子给体和电子受体。通过控制聚环氧烷链段的长度,可以改变电致变色部分的密度(即每单位链长的电致变色部分的数目)。也可以通过使用不同尺寸的连接基来控制相邻电致变色部分之间的距离。电致变色部分也可以在链端。

[0078] 在本发明的一个实施方案中,该非晶态(共)聚合物主要包含结构 III 的重复单元,如当骨架包含聚(环氧乙烷)或聚(表氯醇)时那样。

[0079] 在本发明的另一实施方案中,该非晶态(共)聚合物主要包含结构 II 的重复单元,如聚乙烯醇缩丁醛中那样。

[0080] 在本发明的另一实施方案中,该非晶态聚合物骨架是包含至少一个结构 II 的重复单元和至少一个结构 III 的重复单元的共聚物,例如在聚(环氧乙烷-共-表氯醇)中,和衍生自乙烯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸的盐形式的共聚物(例如 Surllyn<sup>®</sup>树脂,可获自 E. I. DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, DE)。

[0081] 离子源可以是无机盐,如 LiCl,或有机盐,如溴化四丁铵,将其添加到共聚物和电致发色团组分中。聚环氧烷组分趋于促进盐的溶解,且所得离子提高聚合物的电导率。该盐也抑制了聚环氧烷的结晶。一些电致发色团(例如紫精(viologen))是离子型的,并且可以充当本发明的组合物的离子源。

[0082] 该非晶态(共)聚合物可以通过本领域技术人员已知的几种不同方法的任一种制备。许多合适的(共)聚合物可购得。

[0083] 在一些实施方案中,氧化还原活性基团本身可以直接连接到聚环氧烷骨架上。在另一些实施方案中,可能必须或优选将连接基连接到氧化还原活性基团上以提供所需分子结构或提供更反应性的基团以促进电致变色基团合并到骨架上。例如,实施例 1 和 2(下示)描述了在聚合物骨架中带有联吡啶鎓部分的聚环氧乙烷的制备。用于形成酯、酰胺或醚键的缩合反应是可用于将连接基、接合基和/或氧化还原活性基团彼此连接和/或连接到聚合物骨架上的反应。

[0084] 该非晶态聚合物和聚环氧烷基聚合物可以与添加剂,如增塑剂、电子媒介体(electron mediator)和/或导电颗粒共混。电子媒介体是充当电子转移“催化剂”的辅助氧化还原活性化合物。在氧化还原反应(其是复杂过程并在几个步骤中进行)过程中,电子媒介体从电极接受电子(被还原)或向电极给电子(被氧化)。在这种活化形式下,媒介体能够从电致变色化合物的电活性中心转移或提取电子。电子媒介体包括二茂铁、其它金属茂、它们的衍生物和混合物;和吩嗪及其衍生物和混合物。盐的添加可以显著改进该共混物的离子传导率并因此提高该共混物的电致变色性质。

[0085] 对于多数用途,为了提高离子的迁移率,非晶态聚合物的 T<sub>g</sub> 合意地低于由该聚合物制成的器件使用时的环境温度。在本发明的一些实施方案中,低于 100°C 的 T<sub>g</sub> 是足够的;在一些情况下,非晶态聚合物的 T<sub>g</sub> 合意地低于 50°C,或低于 25°C 或低于 0°C。可以使用增塑剂和/或其它添加剂实现所需 T<sub>g</sub>。

[0086] 合适的增塑剂包括二庚酸四乙二醇酯;己酸三乙二醇-二-2-乙酯;2-乙基-1-己醇;聚乙二醇及其衍生物;己二酸酯,如己二酸二己酯和己二酸二辛酯;磷酸酯,如磷酸

2-乙基己基二苯酯、磷酸异癸基二苯酯、磷酸叔丁基苯基二苯酯、三芳基磷酸酯共混物、磷酸三甲苯酯、和磷酸三苯酯；邻苯二甲酸酯，如邻苯二甲酸烷基苄酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二丁酯、和邻苯二甲酸二辛酯；癸二酸酯，如癸二酸二丁酯；和磺酰胺，如甲苯磺酰胺和正乙基磺酰胺。

[0087] 合适的导电颗粒包括由金属、ITO、碳纳米管和 TiO<sub>2</sub> 形成的无机颗粒。合适的有机导电颗粒可以由导电聚合物，如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚噻吩共聚物形成。合适的粒度包括 10 纳米 -100 微米，优选 10 纳米至 1 微米。

[0088] 本文公开的电致变色电解质共混物可用于通过标准成膜技术制造弹性体电致变色薄膜，且该薄膜又可用在建筑或汽车用途中可用的层压结构中。例如，弹性体电致变色薄膜可以层压在用透明电极（例如 ITO）涂布的玻璃层之间。当对电极施加小电压时 - 通常大约 0.5 伏至大约 6.0 伏，可以改变玻璃和薄膜层压结构的透明度和 / 或颜色。改变的类型（例如颜色或不透明度）和改变的程度（例如透射光的光密度和 / 或颜色）取决于薄膜的厚度以及电致变色部分的性质。移除电压源或颠倒极性通常造成颜色和 / 或不透明度恢复成其原始状态。通过施加小电压可逆改变共混物组合物光学性质的这种能力使其高度适用于如太阳眼镜、头盔、遮光板、护目镜、建筑玻璃、汽车玻璃、显示器、招牌和镜子之类的制品中。

[0089] 图 1 是包含本发明的组合物的典型电致变色器件 100 的示意图。在这种实施方案中，基底层 110 被导电层 120 涂布。层 130 与导电层接触并包含本发明的非晶态聚合物与聚环氧乙烷聚合物的共混物和添加剂。当电源连接到导电层上并施加电压时，发生变色。

[0090] 合适的成膜技术包括流延、挤出、喷涂和浸涂。在一些用途中，自立式薄膜是优选的。可以通过标准方法，包括微接触印刷和 / 或淹没金属或 ITO 表面，将自掺杂的组合物在基底表面上自组装成单层或多层。

[0091] 层压法也是本领域中公知的，并可用于制造层压结构，其中弹性体电致变色薄膜夹在两个基底之间。合适的基底包括非导电基底，如玻璃和聚合物片或薄膜。为了用在电致变色器件中，使用导电基底，如金属片或箔，或用导电材料，如 ITO 涂布或层压的非导电基底。聚合物基底尤其可用于制造挠性层压结构，且合适的基底聚合物包括聚酯（例如聚（对苯二甲酸乙二酯）、聚（萘二甲酸乙二酯）和聚（对苯二甲酸乙二醇 - 异山梨醇酯）- 包含衍生自乙二醇、异山梨醇和对苯二甲酸酯部分的重复单元的高玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 聚合物）；聚酰亚胺（例如 Kapton® 聚酰亚胺）；聚酰胺（例如 Nomex® 聚酰胺、Kevlar®）聚酰胺；聚碳酸酯；聚苯醚；聚砜；纤维素塑料；和聚合物共混物，例如聚苯乙烯 / 聚苯醚。

[0092] 由层压结构或涂布基底制造制品可以使用用于将玻璃或聚合物基底切割和 / 或成型的标准技术进行。

[0093] 实施例

[0094] 通过下列实施例例示本发明的一些实施方案。应该理解的是，这些实施例尽管代表本发明的一些实施方案，但仅作为示例给出。从上文的论述和这些实施例中，本领域技术人员可以确定本发明的基本特征，并且在不背离本发明的精神和范围的情况下，可以作出本发明的各种变动和修改以使其适应各种用途和条件。

[0095] 除非另行指明，所有试剂都购自 Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO 并原样使用。

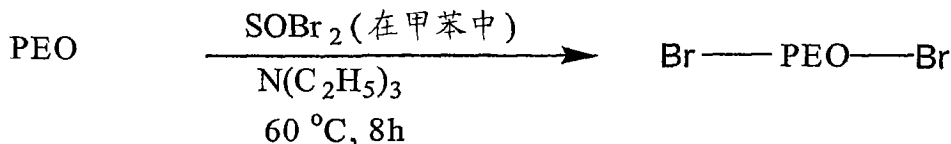
[0096] 所用缩写的含义如下：“min”是指分钟，“hr”是指小时，“mL”是指毫升，“L”是指

升,“ $\mu\text{L}$ ”是指毫升,“ $\text{mM}$ ”是指毫摩尔浓度,“ $\text{M}$ ”是指摩尔浓度,“ $\text{mmol}$ ”是指毫摩尔,“ $\text{g}$ ”是指克,“ $\text{mg}$ ”是指毫克,“ $\text{V}$ ”是指伏特,“ $^{\circ}\text{C}$ ”是指摄氏度。

[0097] 实施例 1

[0098] 二溴化聚环氧乙烷的制备

[0099]

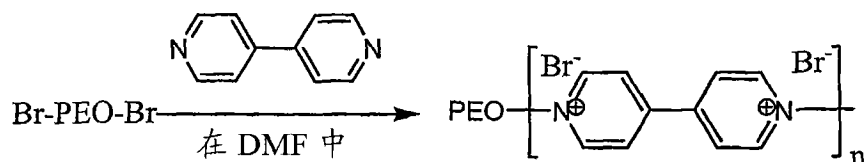


[0100] 通过使亚硫酸溴与聚环氧乙烷 (PEO) 反应,获得二溴-PEO。在三乙胺 (2.53 克) 存在下,将  $\text{SOBr}_2$  (5.197 克) 在甲苯 (132 毫升) 中的溶液添加到聚环氧乙烷 (10 克,分子量 = 200 克 / 摩尔) 中。然后将反应共混物加热至  $60^{\circ}\text{C}$  8 小时。在反应完成后,滤出三乙胺溴化氢。然后将甲苯旋转蒸发以获得所需溴化化合物。

[0101] 实施例 2

[0102] 二溴化聚环氧乙烷与 4,4'-二吡啶的共聚

[0103]



[0104] 将 4,4'-二吡啶 (1 克) 溶解在 20 毫升无水 DMF 中。将该溶液装在连接到  $\text{N}_2$  鼓泡器的 100 毫升 3 颈圆底烧瓶中。将二溴化 PEO (7.427 克,如实施例 1 中制成) 在搅拌下纯净添加到 4,4'-二吡啶溶液中。使用另外 3 毫升 DMF 将剩余二溴化 PEO 漂洗到烧瓶中。将该烧瓶保持在氮气吹扫下,同时在  $80^{\circ}\text{C}$  下加热 7 小时并在  $90^{\circ}\text{C}$  下加热 54 小时。然后经由旋转蒸发去除溶剂。

[0105] 实施例 3

[0106] 电致变色性聚乙烯醇缩丁醛组合物的制备

[0107] 在干燥箱中,在 20 毫升带有磁搅拌棒的小瓶中,由聚乙烯醇缩丁醛 (330 毫克)、三乙二醇-二-2-乙基己酸酯 (132.5 毫克)、紫精-聚环氧乙烷共聚物 (29.7 毫克,如实施例 2 中制成)、二茂铁 (3.9 毫克)、氯化锂 (3.9 毫克) 制造在 6 毫升正丙醇中的溶液。这是 1 号溶液。

[0108] 单独地,将碳纳米管 (31 毫克,CNI,Houston,TX 制造,使用 HiPCO 法) 与 200 毫克聚乙烯醇缩丁醛、三乙二醇-二-2-乙基己酸酯 (72 毫克) 和 15 毫升 1-丙醇一起装入 15 毫升离心瓶。将该小瓶放入冰浴,并插入超声探针。将该溶液声处理总共 40 分钟。这是 2 号溶液。

[0109] 对于每毫升 1 号溶液,加入 10 微升 2 号溶液。将该溶液在  $50^{\circ}\text{C}$  下搅拌 30 分钟。

[0110] 实施例 4

[0111] 电致变色器件的制备

[0112] 由如实施例 3 中制成的溶液,使用牵引杆在涂有 ITO 的两个载玻片 (40/45 毫米, Thin Film Devices, Anaheim, CA) 上流延 0.154 毫米厚的薄膜。在 ITO 涂布侧上流延薄膜。将两个载玻片如图 1 中所示在两个薄膜接触的情况下并靠放置。在各载玻片的一边上,

暴露出 ITO 的小区域并连接到电源上。将该载玻片组装件在 75°C 下在压力 (2.6 千克) 下加热 45 分钟。然后使用伏安分析仪, 来自 Bioanalytical Systems 的 CV-50W, DH-2000 光源 (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL) 和 HR2000Series High Resolution Fiber Optic Spectrometer (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL) 测试该器件的电致变色性质。器件在“关闭”状态下的 %透射率为 79.4。通过施加 -1.2V 的电压, 在“开启”状态下在 52 秒将透光率降至 37.4%。这种变化是可逆的。当移除电压时, 透光率在 135 秒升至 75%, 并在 200 秒升至 79.4%。经过 8 天的时间段测试该器件数次, 没有观察到其功能的任何变化。

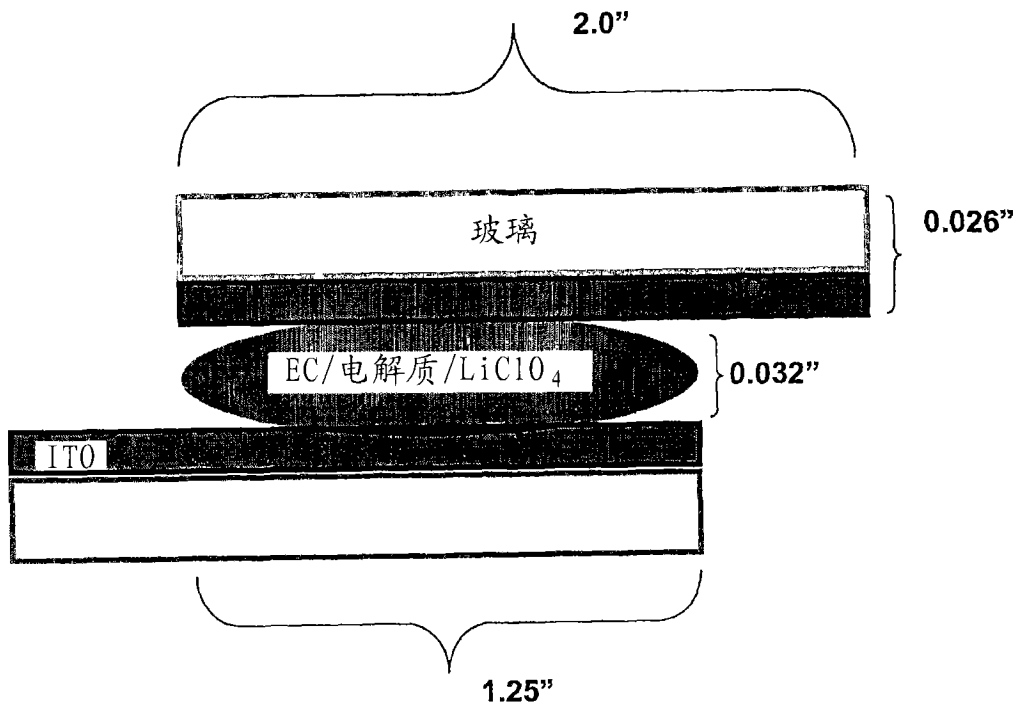


图 1

使用电致变色基团改性的弹性体共混物的全固态电致变色器件