

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C09K 11/08	(11) 공개번호 특 1999-0088612
	(43) 공개일자 1999년 12월 27일
(21) 출원번호	10-1999-0019346
(22) 출원일자	1999년 05월 28일
(30) 우선권주장	19824186.0 1998년 05월 29일 독일(DE)
(71) 출원인	바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더 독일 데-51368 레버쿠센
(72) 발명자	호이어, 헬무트-베르너 독일데-47829크레펠트카스타닌스트라세7 베르만, 롴프 독일데-47800크레펠트샤이블레르스트라세 101
(74) 대리인	장수길, 김영

심사청구 : 없음

(54) 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)유도체및 UV-안정화된겔전해질기재의전기발색소자

요약

본 발명은 하나의 층이 전기 전도성의 전기 발색 폴리디옥시티오펜을 함유하고, 또 다른 층이 금속 산화물 기재의 무기 이온 저장 화합물 또는 이러한 이온 저장 화합물의 혼합물을 함유하며, 겔 전해질이 화학적으로 가교되어 있고 UV 보호제로서 이동할 수 없는 화학적으로 결합된 UV 흡광제를 함유하는 것을 특징으로 하는 UV 안정화된 전기 발색 소자에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

UV 안정화된 전기 발색 소자, UV 흡광제, 폴리디옥시티오펜, 이온 저장층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전기 발색 장치의 개략도.
도 2는 본 발명에 따른 전기 발색 장치에 ±2.5 V의 전압을 가한 후의 전기 발색 스위칭을 나타내는 그래프.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 1, 2 : 기판
- 3, 4 : 전기 전도성 코팅
- 5 : 전기 발색 중합체
- 6 : 이온 저장층
- 7 : 겔 전해질
- 8, 9 : 미세 금속 그리드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 UV-안정화된 가교 겔 전해질을 함유하고 조절 가능한 투광도를 갖는 전기 발색 소자, 그의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

전자기 광선에 관련하여서는 차량 윈도우의 투광도를 지금까지는 제어할 수 없었다. 광유리는 지금까지 안경 유리로만 사용되어 투광도에서의 비교적 적은 변화가 있었을 뿐이다. 건물의 창은 지금까지 커튼, 셔터, 롤러 블라인드 또는 다른 이동식의 기계적 장치를 사용하여 차광되었다. 따라서, 전기 발색 장치를 다양하게 응용할 수 있다. 그 예를 간략하게 요약하면, 다음과 같다:

1. 차량 유리 (자동차의 윈도우 또는 채광창)

전기 발색 장치는 자동차에서의 태양광 또는 눈부심을 막는데 적합하다. 전방, 측방 및 후방의 윈도우 또는 유리 지붕이 포함될 수 있다. 암색화 (darkening) 정도는 태양의 위치 및 현 운전 상황에 따라 구획별로 및 임의로 운전자의 필요에 맞출 수 있다. 컴퓨터화된 조절 제어 시스템으로의 통합이 가능하다. 적층 유리 단위와 활성 부재를 조합하는 것도 가능하며, 예를 들면 필름 시스템을 안전 유리에 덮는다.

윈도우의 투광도는 수동으로 또는 자동으로 조절할 수 있으며, 이것은 야간 주행 동안 눈부심을 효과적으로 막고, 터널 및 다층식 자동차 주차장 내부 및 외부에서 주행할 때 밝기 정도를 자동으로 조절하며, 자동차 주차시에 자동차 내부를 볼 수 없게함으로써 진입 및 절도를 방지하기 위하여 사용될 수 있다. 특히 주차된 차량의 경우, 여름에 차량 내부의 과도한 가열을 방지할 수 있다 (유럽 특허 출원 공개 제0 272 428호 참조).

2. 건물의 유리 (전계 발색 윈도우)

건물에서, 전기 발색 소자는 조절가능한 태양광 (가시 광선 스펙트럼 영역) 방어물 및 열 (IR 영역) 방어물로서 건물, 주거실, 작업실 또는 정원의 측면 윈도우 및 채광창을 차광시키는데 적합하고, 눈 (가시 광선 스펙트럼 영역)의 보호에 적합하다. 침입에 대한 보호를 위해, 은행 계산대의 유리 또는 가게의 윈도우는 버튼을 눌러 어둡게할 수 있다. 유리문은 사람이 접근하면 다치지 않게 자동적으로 볼 수 있게 만들 수 있다. 또한, 사실상 모든 색상을 제작할 수 있으므로 유리가 건물의 외관과 조화를 이루게 할 수 있다. 넓은 면적의 윈도우의 투광도를 조절하는데 있어서 에너지 소비량은 특히 시스템의 기억 효과를 이용할 수 있을 경우 낮으며, 에너지는 스위칭 (온/오프) 시에만 소비된다. 방열 유리 (K 유리)를 병용하는 것은 윈도우 ("스마트 윈도우")를 통해 태양 광선의 다양한 조절을 달성하는데 매우 적합하다. 따라서, 전기 발색 시스템을 통해 건물의 공기 정화에 필요한 에너지를 조절하고 제한할 수 있다.

또한, 태양 모듈에 의해 시스템에 전력을 공급할 수 있다. 감광성 센서를 통해 태양 광선의 강도를 결정하여 투광도를 조절할 수 있다.

3. 디스플레이 부재

넓은 면적 위에 매혹적인 색상과 글자, 숫자, 기호 및 부호와 같은 임의의 원하는 형상 (적합한 구조화 기술에 의해 제조될 수 있음)을 묘사할 수 있으므로, 흥미있는 광고 매체를 제공한다. 장식적인 효과 및 정보를 제공하는 효과가 가능하다.

유리판 사이에 시스템을 배열할 수 있는 것 이외에도, 지지체로서 두개 또는 단 하나의 투명한 플라스틱 필름을 사용하는 방법도 있다. 따라서, 정보를 변경할 수 있는 플래카드식 광고 매체를 제작할 수 있다.

전기 발색 장치는 시계나 손목 시계 또는 계측 장치의 문자반과 같은 소규모 디스플레이 부재, 광범위한 용도의 디스플레이, 및 교통 표지판, 광고대, 철도역이나 공항에서의 정보 표시 장치와 같은 대규모 디스플레이 부재, 또는 주차 방향 표시 시스템에 사용될 수 있다. 스포츠 회관에서의 각종 선긋기 시스템 (운동장 상에 표시 등)으로 사용할 수 있다.

이러한 시스템은 정보가 시각화될 수 있다면 어디에든지 사용할 수 있다.

4. 광학 분야

광학 분야에서, 전기 발색 시스템은 유리, 렌즈 및 다른 광학적 도구의 필터와 함께 사용될뿐만 아니라 유일한 유효 성분으로 사용될 수도 있다. 마찬가지로 광학 검출 시스템의 보호기 수단으로 사용할 수 있다. 상기 시스템은 사진 작업에서의 조절 가능한 필터 시스템으로도 적합하다.

5. 거울

또한, 전기 발색 장치는 예를 들면 자동차에서 전압을 인가하여 암색화될 수 있는 외부 거울 또는 배면 거울과 같은 주차 표시등 거울로서 사용될 수 있고, 따라서 다른 차량의 헤드라이트에 의한 눈부심을 방지한다 [예를 들면, 미국 특허 제3 280 702호, 미국 특허 제4 902 108호 (젠텍스), 유럽 특허 출원 공개 제0 435 689호, 미국 특허 제5 140 455호 참조]. 선행 기술에 따른 시스템 (용액 시스템)의 단점은 특히 큰 거울 (예를 들면, 거대 화물 차량용 거울)의 경우 장기간 작동 후 색상의 불균일성 (응리)이다. 고분자 증점제를 가하여 용액 시스템의 점도를 증가시키는 것이 개시된 바 있다 (예를 들면, 미국 특허 제4 902 108호).

6. EMI 쉴딩

또한, 전기 발색 장치는 특정 파장 영역에서 전자기 광선의 변조를 위한 다양한 필터 부재로 사용될 수 있다.

통상적으로 전기 발색 장치는 거울의 경우 하나가 경면처리된 한쌍의 거울 또는 플라스틱판으로 이루어진다. 이들 판의 한쪽면은 투광성이 있는 전기 전도층, 예를 들면 인듐-주석 산화물 (ITO)로 코팅된다. 이들 판은 전기 전도성 코팅면이 서로 마주보게 하여 고정시킴으로써 하나의 셀을 구성하도록 사용된다. 판 사이의 셀이 전기 발색계를 포함하며 단단하게 밀착된다. 두 개의 판에 각각 전원을 연결하고 전도성 층을 통해 제어할 수 있다.

상술한 선행 기술에 공지된 전기 발색 용액 시스템은 용매 중에 환원 또는 산화 후에 착색되고 양 또는 음으로 하전되는 화학 반응성 유리 라디칼을 형성하는 산화/환원 물질의 쌍을 함유한다. 예로는 오랜 시간 동안 공지되어 온 비올로겐 (Viologen) 시스템이 있다.

본 명세서에서 사용되는 산화/환원 물질쌍은 각각의 경우 환원 가능한 물질 및 산화 가능한 물질이다. 모두 무색이거나, 약간의 색깔만을 갖는다. 전압하에서, 한 물질은 환원되고 다른 하나는 산화되며, 적어도 하나는 색을 띠게된다. 전기를 차단한 후에는, 두 가지 원래의 산화/환원 물질이 재형성되어 탈색되거나 색이 없어진다.

적합한 쌍의 산화/환원 물질은 그의 환원 가능한 물질이 주기적인 전압 전류도에서 둘 이상의 화학적으로 가역적인 환원파를 갖고, 산화 가능한 물질은 그에 상응하게 둘 이상의 화학적으로 가역적인 산화파를 갖는 물질이라는 것이 미국 특허 제4,902,108호에 공지되어 있다. 이러한 유형의 시스템은 주로 자동차의 주차 표시등 배면 거울에 적합하다. 이들은 용액 시스템이므로, 보통 전기 발색 윈도우로 사용하기에는 적합치 않다.

또한, 실질적인 전기 발색 산화/환원쌍이 중합체 매트릭스에 분산되어 있는 시스템도 공지되어 있다 (예를 들면, 국제 특허 출원 공개 제W096/03475호 참조). 이 경우 바람직하지 않은 응리 효과가 억제된다.

WO₃, NiO 또는 IrO₂와 같은 무기 전기 발색 성분의 조합물도 공지되어 있고, 이들은 전기 발색 윈도우에서의 성분일 수 있다 [예를 들면, 미국 특허 제5 657 149호, Electronique International No. 276, 16 (1997) 참조].

이러한 무기 전기 발색 성분은 증착, 스퍼터링 또는 졸-겔 기술에 의해서만 전도성 기판에 도포될 수 있다. 그 결과, 이러한 유형의 시스템을 제조하는 것은 매우 고가이다. 무기 성분을 유기 중합체 성분으로 대체하려는 노력으로서, 예를 들면 보완적인 전기 발색 물질로서 전기 전도성 중합체 폴리아닐린 (PANI) 및 WO₃를 기재로 하는 전기 발색 시스템이 알려지게 되었다 [예를 들면, B.P. Jelle, G. Hagen, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12, 3560 (1993) 참조]. 또한, 무기 성분이 없는 시스템을 사용하는 시도가 행해져 왔으며, 여기서는 ITO 또는 SnO₂ 층 (카운터 전극)이 치환된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)에 대한 보완적인 전기 발색 성분으로서 작용하는 것으로 추측된다 (미국 특허 제5 187 608호 참조).

그러나, 이러한 전기 발색 소자는 장치 특성을 변화시키지 않고 충분한 수의 스위칭 주기를 보장하기에는 부적합할 수 있음이 밝혀졌다. 또한, 이러한 전기 발색 소자는 대개 광, 특히 UV 광에 민감하다. 이러한 이유로 미국 특허 제5 280 380호에서는 UV 안정화제를 함유하는 전기 발색 소자가 알려져있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 하나의 층이 전기 전도성의 전기 발색 폴리디옥시티오펜이고, 또다른 층이 하기 화학식 1 내지 21의 이온 저장 화합물 또는 이온 저장 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 층 구조를 갖고 1종 이상의 UV 흡광제를 함유하는 UV 안정화된 전기 발색 소자를 제공한다.

화학식 1



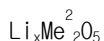
화학식 2



화학식 3



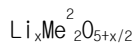
화학식 4



화학식 5



화학식 6



화학식 7



화학식 8



화학식 9



화학식 10



화학식 11



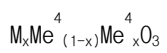
화학식 12



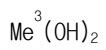
화학식 13



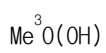
화학식 14



화학식 15



화학식 16



화학식 17



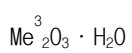
화학식 18



화학식 19



화학식 20



화학식 21



식 중,

Me^1 및 Me^2 는 각각 멘델레예프 주기율표 상의 전이족 III, IV 또는 V의 금속을 나타내고,

Me^3 및 Me^4 는 각각 주기율표 상의 전이족 VI 또는 VIII의 금속을 나타내고,

Me^5 는 멘델레예프 주기율표 상의 전이족 V의 금속을 나타내고,

x는 0.001 내지 5의 정수를 나타내고,

y는 0.001 내지 5의 정수를 나타내고,

M은 바람직하게는 주기율표 상의 주족 I의 금속 또는 양성자를 나타내고,

Me^1 은 바람직하게는 지르코늄, 세륨 또는 티타늄을 나타내고,

Me^2 는 바람직하게는 바나듐 또는 니오브를 나타내고,

Me^3 은 바람직하게는 니켈 또는 이리듐을 나타내고,

Me^4 는 바람직하게는 몰리브덴 또는 텅스텐을 나타내고,

Me^5 는 바람직하게는 바나듐, 니오브 또는 탄탈륨을 나타낸다.

하기의 이온 저장층을 사용하는 것이 특히 바람직하다:

V_2O_5 , $Li_xV_2O_5$, $Li_xV_2O_{5+x/2}$, CeO_2 , Li_xCeO_2 , $Li_xCeO_{2+x/2}$, Nb_2O_5 , $Li_xNb_2O_5$, $Li_xNb_2O_{5+x/2}$, $LiNbO_3$, NiO , NiO_2 , $Ni(OH)_2$, $NiO(OH)$, $LiNiO_2$, Ni_2O_3 , $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, Li_xNiO , WO_3 .

또한, 이온 저장층은 화학식 1 내지 21의 화합물 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

하기의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다:

$TiO_2 - CeO_2$

$CeO_2 - V_2O_5$

$TiO_2 - V_2O_5$

$Li_xCeO_2 - Li_xV_2O_5$

$Li_xTiO_2 - Li_xV_2O_5$

$Li_xTiO_2 - Li_xCeO_2$

$V_2O_5 - Nb_2O_5$

$Li_xV_2O_5 - Li_xNb_2O_5$

$NiO - CeO_2$

$NiO - TiO_2$

따라서, 본 발명의 소자에서의 이온 저장층은 금속 산화물 화합물 또는 금속 산화물의 혼합물을 포함한다. 이온 저장층은 생성시에 Li 염을 포함하거나 또는 생성 후 Li 이온을 전기 화학적으로 부가할 수도 있다.

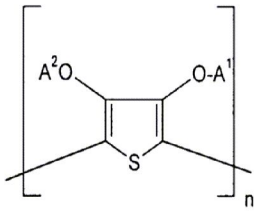
일반적으로, 화학식 1 내지 21의 화합물은 공지되어 있고, 시판되거나, 무기 화학 분야의 일반적으로 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (예를 들면, 문헌 [Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der organischen Chemie, 제71판 내지 제80판, Walter de Gruyter & Co., 베를린 1971, 779-781 페이지; Roempp Chemie Lexikon; Chemical Abstract 1313-96-8 또는 P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky; Electrochromism, VCH-Verlag, Weinheim 1995] 참조).

산화 니켈 및 수화된 산화 니켈은 문헌 [Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, 8 판, 1996 또는 N. Oezer, C. H. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells 39 (1995), 367]에 $LiNbO_3$ 의 예로 기재되어 있다.

따라서, 본 발명의 전기 발색 소자는 하나 이상의 무기 이온 저장층을 함유한다. 이것은 졸-겔 방법에 의해서나 증착/스퍼터링에 의해서나 전기화학적으로 전기 전도성을 증가시키기 위해 금속 그리드가 제공될 수 있는 전기 전도성 기판에 도포될 수 있다. 또한, 이 층은 캐스팅 기술에 의해 도포될 수 있는 나노 크기의 입자를 포함할 수 있다.

폴리디옥시티오펜은 폴리음이온 존재시에 양이온으로 하전되며 하기 화학식 22의 구조 단위를 포함한다.

화학식 22



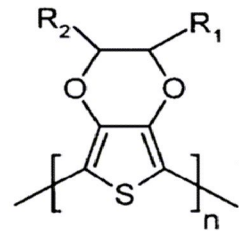
식 중,

A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C₁-C₄)-알킬이거나, 함께 치환 또는 비치환된 (C₁-C₄)-알킬렌을 형성하고,

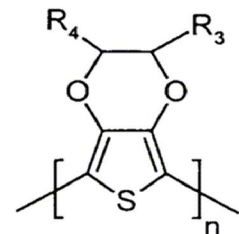
n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5000의 정수이다.

바람직한 양이온성 폴리디옥시티오펜은 화학식 22a 또는 22b의 구조 단위로 형성된다.

화학식 22a



화학식 22b



식 중,

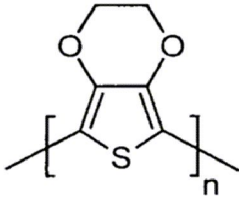
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₁₈)-알킬, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알킬, 특히 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, 바람직하게는 (C₂-C₈)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실, (C₇-C₁₅)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C₁-C₄)-알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알킬옥시, 예를 들면 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소-프로폭시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르를 나타내고,

R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소이거나 (단, 동시에 둘 다 수소는 아님), 또는 (C₁-C₁₈)-알킬, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알킬, 특히 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, 바람직하게는 (C₂-C₈)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실, (C₇-C₁₅)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C₁-C₄)-알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알킬옥시, 예를 들면 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소-프로폭시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, 이들 각각은 하나 이상의 술포네이트기로 치환되며,

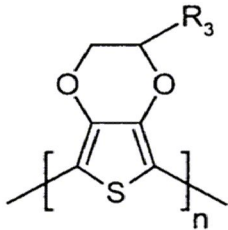
n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5000의 수이다.

특히 바람직하게는, 본 발명의 전기 발색 소자는 하나 이상의 하기 화학식 22aa 및(또는) 22ba의 전기 전도성 전기 발색 양이온 또는 비대전 폴리디옥시티오펜을 포함한다.

화학식 22aa



화학식 22ba



식 중,

R₃은 상기 정의된 바와 같고,

n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5000의 정수이다.

폴리음이온은 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산과 같은 중합체성 카르복실산 또는 폴리스티렌술포산 및 폴리비닐술포산과 같은 중합체성 술포산의 음이온이다. 또한, 이러한 폴리카르복실산 및 폴리술포산은 비닐카르복실산 및 비닐술포산과 다른 중합가능한 단량체, 예를 들면 아크릴 에스테르 및 스티렌과의 공중합체일 수 있다.

폴리스티렌술포산의 음이온이 카운터이온으로서 특히 바람직하다.

폴리음이온을 제공하는 폴리산의 분자량은 1000 내지 2,000,000이 바람직하고, 특히 바람직하게는 2000 내지 500,000이다. 폴리산 또는 그의 알칼리 금속염은, 예를 들면 폴리스티렌술포산 및 폴리아크릴산으로 시판되거나, 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (예를 들면, 문헌 [Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, Part 2 (1987), p. 1141 ff] 참조).

또한, 폴리디옥시티오펜 및 폴리음이온의 분산액을 형성하는데 필요한 유리 폴리산을 대신하여, 폴리산의 알칼리 금속염 및 상응량의 모노산의 혼합물을 사용할 수 있다.

화학식 22ba의 경우, 폴리디옥시티오펜은 구조 단위에 양전하 및 음전하를 갖는다. 폴리디옥시티오펜의 제법은, 예를 들면 유럽 특허 출원 공개 제0 440 957호 (= 미국 특허 제5 300 575호)에 기재되어 있다.

폴리디옥시티오펜은 산화 중합에 의해 수득된다. 그 결과, 폴리디옥시티오펜이 양전하를 띠게 되는데 양전하의 수 및 위치를 명확하게 결정할 수 없어서 화학식에서는 표시하지 않았다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 캐소드에 의해 발색하는 전기 발색 중합체로서 전기 전도성 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 유도체 및 Li 이온에 대한 적합한 이온 저장층을 함유하는 광 안정화된 전기 발색 소자를 제공한다. 가교된 중합체, Li 염 및 특정량의 용매를 함유하는 겔 전해질이 전기 발색 중합체층 및 이온 저장층 사이에 위치된다. 도식적 구조가 도 1, 원리 1에 나타나 있다.

도 1의 참고 번호:

- 1 및 2 : 기판
- 3 및 4 : 전기 전도성 코팅, 이들 중 하나는 거울로서 작용할 수 있음
- 5 : 전기 발색 중합체, 예를 들면 PEDT/PSS
- 6 : 이온 저장층
- 7 : 겔 전해질 (가교되거나 가교되지 않음)
- 8 및 9 : 미세 금속 그리드 (임의적임).

또한, 본 발명의 소자는 벤조페논, 벤조트리아졸, 유기 니켈 화합물, 살리실산 에스테르, 신남산 에스테

르, 벤질리덴 말로네이트, 벤조산 에스테르, 옥살아닐리드, 입체 장애된 아민, 입체 장애된 고분자 아민으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 UV 흡광제 또는 광 안정화제를 함유하며, 광 안정화제 또는 다수의 광 안정화제의 혼합물은 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 알릴기, 비닐기, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 화학적으로 가교된 중합체 겔 전해질의 네트워크에 화학적으로 혼입되어 있다 (예를 들어, 도 1의 층 7을 참조).

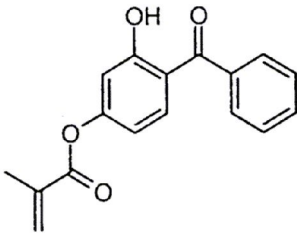
UV 흡광제 또는 광 안정화제는 대개 공지되어 있으며 (예를 들어, 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill Inc., New York 1982], 다양한 공급자 (예를 들어, 시바-가이키 (Ciba-Geigy), 바스프 (BASF), 클라리언트 (Clariant) 등)에서 다양한 등록 상표 (예를 들어, 치마소르브 (Chimassorb), 유비놀 (Uvinul), 이르가스타브 (Irgastab) 등)으로 시판되고 있다.

반응기를 갖는 UV 흡광제도 마찬가지로 공지되어 있으며, 폴리사이언스 유로파 게엠베하 (Polysciences Europa GmbH, 에펠하임 소재) 또는 알드리치 (Aldrich, 독일)사로부터 구입할 수 있다. 화학적으로 결합된 UV 흡광제의 잇점은 이들이 매트릭스 내에서 더이상 이동할 수 없다는 것이다.

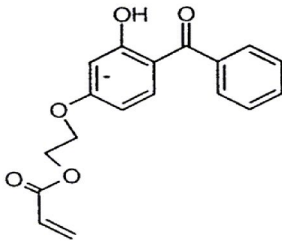
광 안정화제는 전기 발색 소자에서 겔 전해질로서 작용하는 매트릭스에 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 알릴기, 비닐기, 히드록시 또는 카르복시기에 의해 광화학적으로 또는 열에 의해 혼입되어 있는 것이 바람직하다.

언급할 수 있는 예로는 하기의 화합물들이 있다.

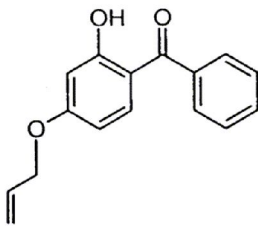
<벤조페논/아세토페논류>



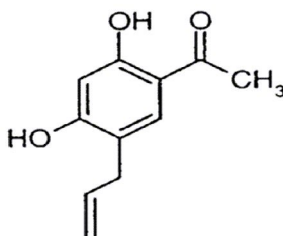
(4-메타크릴옥시-2-히드록시벤조페논)



(4-(2-아크릴옥시에톡시)-2-히드록시벤조페논)

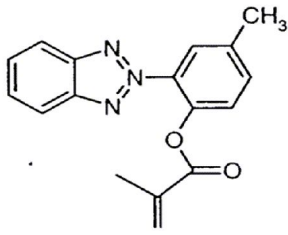


(4-(알릴옥시)-2-히드록시벤조페논)



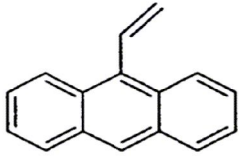
(3-알릴-4-히드록시아세토페논)

<벤조트리아졸류>

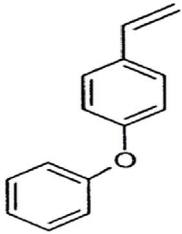


(2-(2'-메타크릴옥시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸)

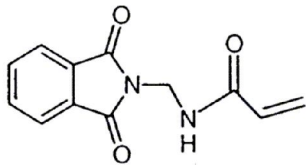
<기타 UV-흡광 단량체>



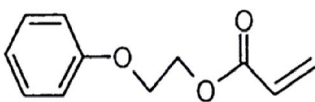
(9-비닐안트라센)



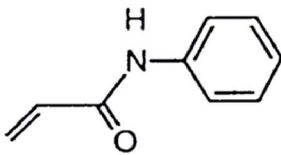
(4-페녹스티렌)



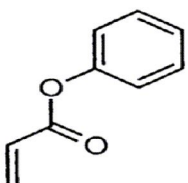
(N-(프탈이미도메틸)-아크릴아미드)



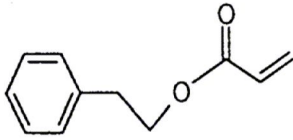
(2-페녹시에틸-아크릴레이트)



(N-페닐아크릴아미드)



(페닐 아크릴레이트)



(2-페닐에틸 아크릴레이트)

본 발명의 광 안정화된 전기 발색층 구조의 기본 구성분은 UV 흡광제이다. 이들은 겔 전해질 중에 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.04 내지 5 중량%의 양으로 사용된다. 본 발명의 층 구조에 존재하는 UV 흡광제는 기본적으로 공지되어 있거나, 공지된 UV 흡광제 제법과 유사한 방법에 의해 제조할 수 있다. 바람직한 UV 흡광제는 벤조페논 및 벤조트리아졸류이다. 이들은 시판되고 있다.

UV 흡광제의 효과는 하기에 추가로 설명되는 전기 발색 소자로 측정하였다. 사용되는 조명 장치는 헤라에우스 (Heraeus) 사의 제노테스트 (Xenotest) 150 S였다. 전력은 "육외 일광" 모형으로 1,570 W/m²였다.

전기 발색 중합체층은 도핑된 상태에서 투명하다. 이것은 캐소드에서 전자를 취하여 (환원) 착색된 형태로 전환될 수 있으며, 스펙트럼의 가시광선 영역에서의 흡광도가 증가한다. 반대측 (애노드) 상에서 나타나는 산화는 이온 저장층과 Li 이온간의 교환 반응에 관한 것이다. 그러나, 이러한 반응은 색의 발현에 거의 기여하지 못하므로 이를 방해하지 않는다.

따라서, 본 발명은 용액으로부터 가공될 수 있도록 폴리스티렌술포네이트와 혼합되거나 측쇄에 가용화술포네이트기를 함유할 수 있는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화환원-활성의 전기 전도성 중합체 및 1종 이상의 광 안정화제를 포함하는 전기 발색 고체상 시스템을 제공한다. 이러한 중합체층은 수용액으로 도포하는 것이 바람직한다, 이 경우 용매는 증발시켜 기판 상에 고체상의 건조 중합체 필름을 남긴다. 그러나, 스크린 프린트에 의해서도 도포될 수 있어야 한다. 기판으로서 인듐-주석 산화물 (ITO), 플루오르가 도핑된 주석 산화물 (FTO, K-유리), 도핑되지 않은 주석 산화물의 층, 또는 미분된 은의 층이 전극으로서 작용하는 전기 전도성의 투명한 유리 또는 필름 시스템을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전극의 한쪽은 (거울에 사용될 때) 더이상 투명하지 않은 금속층 (예를 들면, Al, Cu, Pd)으로 이루어질 수 있다. 겔 전해질은 1종 이상의 중합체 (예를 들면, 폴리메틸렌 산화물, PMMA), 1종 이상의 Li 염 (예를 들면, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트) 및 1종 이상의 용매 (예를 들면, 프로필렌 카보네이트) 및 1종 이상의 광 안정화제를 포함한다.

본 발명은 건물 유리 또는 건축 유리 또는 차량 채광창 뿐만 아니라, 디스플레이 부재로서, 전기 발색 거울로서 (예를 들면, 자동차의 자동 주차 표시등 배면 거울) 및 각종 광학 부재에서의 용도를 제공한다.

거울로서 사용하기 위해, 두 전극 중 하나는 증착되거나 전기 화학적으로 침착된 금속층, 예를 들면 알루미늄, 은, 구리, 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어질 수 있다.

또한, 본 발명은 색을 생성하는 전기 발색 중합체 화합물이 동시에 그 자신의 전극으로서 작용하여, 그 결과 ITO, 플루오르가 도핑된 주석 산화물 또는 금속의 전도성 코팅만이 필요한 광 안정화된 전기 발색 시스템을 제공한다 (도 1의 원리 II 참조).

도 1의 원리 II의 참고 번호:

- 1 및 2 : 기판
- 4 : 거울로서 작용할 수도 있는 전기 전도성 코팅
- 5 : 전기 발색 중합체
- 6 : 이온 저장층
- 7 : 겔 전해질 (가교되거나 가교되지 않음)
- 8 및 9 : 미세 금속 그리드 (임의적임).

본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 소자의 우수한 특성으로서 명백하게 방열 유리 (건축 유리용으로 시판됨)와 병용하면 밝게 햇볕이 드는 실내에서는 에너지를 절약할 수 있고, 강한 직사 광선에도 노출될 수 있다는 사실에 특히 주목할 만하다. 따라서, 방열층이 IR 광선의 투과성을 제한하고 동시에 그의 전기 전도성으로 인하여 전기 발색 소자에서 전극의 기능을 대신하기 때문에, 다른 물질의 명백한 추가 전극이 불필요하다.

또한, 본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 전기 발색층이 특정 영역에서 IR 광선을 흡수할 수 있고, 따라서 창유리를 통한 열의 투과를 제한할 수 있다는 점에서 주목할 만하다.

본 발명의 광 안정화된 전기 발색층 구조는 전기 발색 장치의 구성 부재로서 적합하다. 전기 발색 장치에서, 본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 다양한 투광도를 갖는 매질로서 작용하는데, 즉 시스템의 투광도가 전압의 작용 하에 변하여 그 결과 무색 상태에서 유색 상태로 변한다. 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 전기 발색 소자가 존재하는 전기 발색 장치를 제공한다. 이러한 전기 발색 장치는 건축 유리 및 차량에서, 예를 들면 윈도우, 자동차 채광창, 자동차 배면 거울, 디스플레이로서, 또는 광학 부재로서, 또는 임의 유형의 차량에서의 계기판과 같은 정보 디스플레이 단위의 구성 부재로 이용된다.

전기 발색 장치가 전기 발색 디스플레이 장치인 경우, 두 개의 전도성 층 중 하나 또는 모두는 개별적으로 전원에 연결된 전기적으로 분리된 세그먼트로 분리된다.

그러나, 두 개의 판 중 하나에만 전도성 코팅을 포함시켜 세그먼트로 분할할 수도 있다. 세그먼트는 예를 들면, 전도성 층을 기계적으로, 예를 들면 스코어링, 스크래칭, 스크래핑 또는 밀링에 의하여 제거하거나, 화학적 수단에 의해, 예를 들면 FeCl_2 및 SnCl_2 의 염산 용액을 사용하는 에칭에 의해 분리시킬 수 있다. 이러한 전도성 층의 제거 위치는 포토레지스트 마스크와 같은 마스크에 의해 조절할 수 있다. 그러나, 전기적으로 분리된 세그먼트들은 예를 들면 마스크 수단, 예를 들어 전도성 층의 스퍼터링 또는 프린팅에 의한 도포에 의해 표적화시킴으로써 제조할 수 있다. 세그먼트는 예를 들면 전도성 물질의 미세한 스트립에 의해 전원에 연결되어 세그먼트가 전기 발색 장치의 연부의 접점에 전기적으로 연결된다. 이러한 미세 접촉 스트립은 전도성 층 자체와 동일한 물질로 구성될 수 있으며, 예를 들면 세그먼트로 분할될 때 상술한 바와 같이 그와 함께 형성될 수 있다. 그러나, 이들은 예를 들면 전도성을 향상시키기 위하여 예를 들면 구리 또는 은과 같은 미세한 금속성 전도체와 같은 다른 물질로 이루어질 수 있다. 또한, 금속성 물질과 전도성 코팅 물질의 조합도 가능하다. 이러한 금속성 전도체는 미세한 와이어 형태로, 예를 들면 그 위에 접촉 결합되거나 그 위에 인쇄된 형태로 사용될 수 있다. 상술한 이러한 기술은 모두 일반적으로 액정 디스플레이 (LCD)의 제조로부터 공지되어 있다.

디스플레이의 경우, 본 발명에 따라 제조된 디스플레이는 투과광으로 또는 반사에 의한 반사광으로 가시화될 수 있다.

전기 발색 장치가 전기 발색 윈도우인 경우, 미세 금속 그리드는 넓은 면적인 경우 일측 또는 양측의 전극에 증착될 수 있다. 이것은 기판의 표면 전도성을 향상시키고, 균일한 착색을 달성하는데 유리하다.

본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 기판 (유리 또는 플라스틱) 상에 인듐-주석 산화물 (In_2O_3 : SnO_2 (ITO)), 주석 산화물 (SnO_2), 플루오르 도핑된 주석 산화물 (SnO_2 : F; FTO 또는 "K 유리", "방열 유리"), 안티몬 도핑된 주석 산화물, 안티몬 도핑된 아연 산화물, 알루미늄 도핑된 아연 산화물 또는 충분히 얇은 투명 금속 필름, 예를 들면 은 코팅 [방열 유리, 예를 들면 세인트-고베인 (Saint-Gobain)으로 부러의 플라니텀 (PLANITHERM; 등록상표)]를 포함하는, 1종 이상의 투명한, 전기 전도성 코팅을 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 치환 또는 비치환된 폴리티에닐, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 또는 폴리티오펜과 같은 기타의 전도성 중합체를 사용할 수 있다.

본 발명의 광 안정화된 소자에서, 실질적인 전기 발색 중합체는 상술한 전도성 코팅 중 하나를 대체하여 그 자체의 전도성 전극 물질로서 이롭게 사용할 수도 있다.

인듐-주석 산화물 (In_2O_3 : SnO_2 (ITO)), 주석 산화물 (SnO_2), 플루오르 도핑된 주석 산화물 (SnO_2 : F; FTO 또는 "K 유리", "방열 유리") 또는 충분히 얇은 투명한 은 코팅 (방열 유리 또는 방열 필름)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

판 중 하나가 반사되는 경우, 이러한 전도층을 사용할 수도 있다. 은, 알루미늄, 구리, 백금, 팔라듐 및 로듐을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 중합체 (가교됨), Li 염, 용매 또는 용매 혼합물, 매트릭스에 화학적으로 결합하는 광 안정화제나 다수의 광 안정화제의 혼합물로 이루어지는 투명한 겔 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.

중합체 매트릭스로서 광가교성 폴리에테르 및 폴리에틸렌 옥시드를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

또한, 아크릴레이트, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 400 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA), 핵산디올 디아크릴레이트, 디아놀 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 바이엘 아게의 아크릴레이트 로스키달 (Roskydal; 등록상표) UAVPLS 2258 및 로스키달 UALPV 94/800을 기재로 하는 광가교성 중합체 시스템이 특히 바람직하다. 또한, 광가교성 중합체 시스템은 사용되는 용매 또는 Li 염의 존재 하에 투명한 전기적 코팅이 제공되는 두꺼운 유리판들 사이에도 다로큐어 (Darocure; 등록상표) 1173, 1116 또는 이르가큐어 (Irgacure; 등록상표) 184 (E. Merck KGaA, Darmstadt)와 같은 통상의 광개시제에 의한 빛의 활성화의 도움으로 경화될 수 있어야 한다. 셀을 충전시킨 후 적합한 램프 (예를 들면, Hg 또는 Xe 램프와 같은 UV 램프)로 조사함으로써 조명을 수행한다. 상기 시스템에서 전자 빔 경화에 의한 중합체 시스템의 경화도 마찬가지로 가능하다.

또한, 예를 들면 감마-글리시딜프로필트리에톡시실란으로부터 유도된 변성 실록산이 특히 바람직하다.

또한, 예를 들면 폴리프로필렌 옥시드에 의해 변성된 변형체도 가능하다.

UV 흡광제와는 별도로, 겔 전해질도 유기 및(또는) 무기 충전제 또는 첨가제를 함유할 수 있다. 본 명세서에서는, 열안정화제, 광학적 광택제, 방염제, 유동성 증진제, 염료, 안료, 충전제 또는 보강재, 미분된 광물, 섬유, 백악, 석영 분말, 유리, 알루미늄 산화물, 알루미늄 염화물 및 탄소 섬유와 같은 통상적인 첨가제를 통상적인 양으로 첨가할 수 있다. 스페이서의 기능은 필요하다면 소정의 크기를 갖는 유리구, 중합체 입자, 실리카겔 또는 모래 과립에 의해 나타낼 수 있다.

바람직한 Li 염은 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiCl , LiPF_6 이 있다.

LiClO₄, LiCF₃SO₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂가 특히 바람직하다.

특히 바람직한 용매로는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 아세토니트릴 및 γ-부티로락톤 및 그의 혼합물이 있다.

프로필렌 카르보네이트 및 에틸렌 카르보네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자에 사용되는 기판은 유리 또는 각종 플라스틱류이다.

일반적으로 임의 유형의 투명 기판이 바람직하다.

전기 발색 윈도우로서 사용되는 유리, 특히 방열 유리 ("가요성 유리, 얇은 유리"의 경우 10 μm 내지 3 cm의 두께)외에도, 특히 바람직한 재료는 폴리에스테르 [예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)], 각종 폴리카르보네이트 [예를 들면, 마크롤론 (Makrolon; 등록 상표), APEC-HT (등록 상표)], 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리시클로올레핀이 있다. 중합체성 기판을 가요성 필름 또는 두꺼운 판으로서 사용할 수 있다. 또한, 기판은 굽어질 수 있어서, 소자가 물질 기부의 형태와 일치한다. 가요성 플라스틱 기판은 총 전기 발색 시스템을 형성한 후에 굽은 유리 와 같은 다양한 물질 위에 적층되거나 그 위에 접착 결합될 수 있다.

또한, 플라스틱 기판이 물 및 산소에 대한 차단층으로서 제공될 수 있다.

폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 [Du Pont 제조, (예를 들면 포장 필름)] 또는 플루오르화된 중합체 및 그의 가능한 조합물 상의 TiO_x, SiO_x 및 무기-유기 혼성 시스템을 기재로한 차단층이 바람직하다.

본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 가요성 필름 시스템으로서 형성되는 경우, 자동차의 안전 유리 상에 완전한 전기 발색 복합체 시스템으로서 적층되거나 접착 결합될 수 있다. 또한, 이것은 건축물에서 이중 창유리 시스템의 오목한 공간에 통합될 수 있다.

전기 발색 소자의 조절 메카니즘은 예를 들면 무색에서 청색으로의 상당한 색변화를 발생시키는 전기 발색 중합체의 가역적인 전기화학적 도핑을 기초로 한다. 소자는 한정된 전압에 의해 구동된다.

일반적으로, 본 발명의 전기 발색 소자에서 산화 및 환원 과정은 캐소드 및 애노드 각각에서 전자의 수용 및 방출에 의해 발생하며, 전극들 간의 전위차는 0.1 내지 5 V인 것이 바람직하며, 0.1 내지 3 V인 것이 특히 바람직하다. 전압을 스위칭하여 차단한 후에는, 이미 형성된 색이 얼마동안 유지될 수 있어서 (기억 효과) 최소량의 에너지를 소비하여 영구적인 착색을 달성할 수 있다. 잠깐 동안 극성을 바꿈으로써 하전 중화 및 탈색을 달성할 수 있다.

비교적 넓은 면적의 경우에서조차, 본 발명의 광 안정화된 전기 발색 소자는 태양 모듈러스에 의한 전원으로 공급될 수 있다는 것을 특징으로 한다.

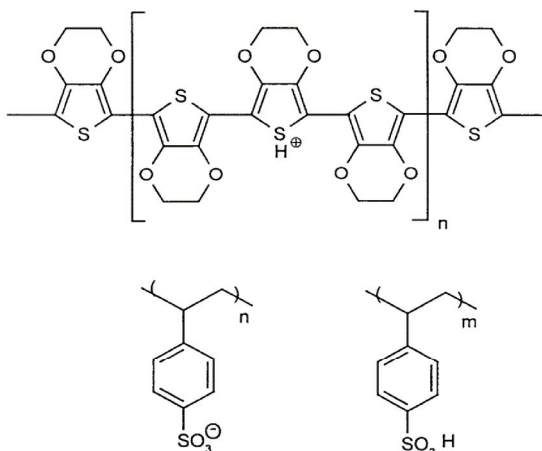
기판의 습윤성을 향상시키기 위해, 습윤제 [예를 들면, 플루오르텐시드 (Fluortensid)]를 가할 수 있다.

[실시예]

실시예 1

도전성 기판에 전기 발색 중합체의 도포

중합체 베이트론 P [Baytron (등록 상표) P (바이엘 아게로부터의 전도성 중합체 PEDT/PSS, 폴리에틸렌 디옥시티오펜-폴리스티렌 술포네이트의 수성 분산액)]을 스프인 도포기로 1500 rpm의 회전 속도에서 각각 15 초 동안 4회 도포하여 K 유리 기판 (방열 유리; 플라치글라스, 표면 저항 ~ 20 Ω/sq)의 전기 전도성 측면에 이소프로판올을 함유하는 수용액으로부터 추가로 도포하였다. 도포하는 동안, 용매를 모발 건조기에 의해 증발시켰다.



이것은 투명하고 매우 약간의 푸른색을 띠는 중합체 필름을 제공하였다. 측면계를 사용하여 총 두께를 측정한 결과 0.6 μm 이었다.

실시예 2

이온 저장층 TiO_2-CeO_2 의 제조

세륨 암모늄 니트레이트 ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) 0.548 g을 건조 에탄올 100 ml과 함께 반응 용기에 넣고, 티타늄 이소프로폭시드 0.142 g과 혼합하였다. 이 용액을 수시간 동안 실온에서 교반하였다. 이어서, 이 과정에서 얻어진 졸을 K-유리판의 전도성 면에 1500 rpm의 스피ن 코팅으로 도포하였다.

이 층을 200 °C에서 1시간 동안 가열하여 TiO_2-CeO_2 (1:2)의 이온 저장층을 수득하였다.

실시에 3

UV 안정화된 겔 전해질의 제조

광 가교성 아크릴레이트 V531-2,6 (바이엘 아게; Bayer AG) 7.6 g을 머크사 (Merck, 다름스타트 소재)의 광개시제 다로큐어 (Darocure 1173; 등록상표) 0.19 g (2.5 중량%), 알드리치사의 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 0.3 g (3 중량%) 및 알드리치사의 건조 1,2-프로필렌 카르보네이트 2 g 중의 4-메타크릴-2-히드록시벤조페논 (폴리-사이언스사) 0.1 g (1 중량%)와 혼합하였다. 이 혼합물을 부어, 더이상 흐르지 않는 겔 전해질을 제조할 수 있는 것에 의해 광화학적으로 가교시킬 수 있다. 이 과정에서, UV 흡광제 4-메타크릴-2-히드록시벤조페논이 V531-2,6 매트릭스에 고정되었다.

실시에 4

UV 흡광제를 함유하는 가교된 겔 전해질로 완전한 전기 발색 셀의 제조

실시에 3의 가교되지 않은 겔 전해질을 실시에 2의 이온 저장층에 200 μm 의 습윤 필름 두께로 도포하고, 실시에 1의 전기 발색층과 접촉시켰다. 이 복합체를 UV 램프 (IST 램프) 하에 7.5 m/분의 벨트 속도로 이동시켰다. 이로써 겔 전해질이 가교되어, 더이상 흐르지 않는 겔 전해질을 함유하는 투명한 시스템을 수득하였다.

실시에 5

UV 안정화된 셀의 기능 시험

실시에 4의 UV 안정화된 전기 발색 셀의 기능을 DC 전원으로부터 2.5 V의 전압을 인가함으로써 시험하였다.

극성을 반전시켜 두 가지 상 (착색/탈색)을 나타낼 수 있었다.

착색상은 진푸른 색상을 가졌다. 극성을 반복하여 반전시켜 전기 발색 소자가 안정함을 나타낼 수 있었다 (도 2 참조).

실시에 6

UV 흡광제가 없는 전기 발색 셀의 제조

UV 보호제가 없는 셀과 비교에 있어서, UV 흡광제가 없는 것을 제외하고는 실시에 3의 겔 전해질과 동일한 겔 전해질을 제조하였다.

완전한 전기 발색 셀은 실시에 4에 기재된 바와 같이 제조하였다.

실시에 7

UV 흡광제가 없는 셀의 기능 시험

실시에 5와 유사한 방법으로 수행하였다. UV 안정화된 셀의 스위칭 거동과 의 차이를 가시적으로 관찰할 수 없었다.

실시에 8

제노테스트에서 셀의 조명

UV 흡광제의 효과를 결정하기 위해, 전기 발색 셀 (각각 UV 흡광제가 있는 것과 없는것)을 헤라에우스로부터의 조명 장치 제노테스트 150 S로 1주일 동안 조사하였다. 사용된 "옥외 일광" 모형의 조사 전력은 1570 W/m²였다.

실시에 9

전기 발색 셀의 비교

전기 발색 셀 (각각 UV 흡광제가 있는 것과 없는것)을 실시에 5와 유사한 방법으로 비교하면 조사후에 UV 안정화되지 않은 전기 발색 셀이 스위칭 거동 및 최고로 달성할 수 있는 착색 면에서 상당히 불량한 특성을 나타내는 것을 보였다.

발명의 효과

본 발명의 UV 안정화된 전기 발색 소자는 하나의 층이 전기 전도성의 전기 발색 폴리디옥시티오펜을 함유하고, 또 다른 층이 금속 산화물 기재의 무기 이온 저장 화합물 또는 이러한 이온 저장 화합물의 혼합물로 이루어진 층구조를 가지고 있으며, 겔 전해질이 화학적으로 가교되어 있고 화학적으로 결합된 UV 흡광제를 함유한다. 본 UV 안정화된 전기 발색 소자는 통상적으로 전기 발색 윈도우에 사용하여 투광도를 조절가능하며, 기존의 전기 발색 소자에 비해 제조 비용이 저렴하고, 장치 특성을 변화시키지 않으면서 충분한 수의 스위칭 주기를 가능케 하며 UV에 대해 안정한 소자이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나의 층이 전기 전도성의 전기 발색 폴리디옥시테오펜이고, 또 다른 층이 하기 화학식 1 내지 21의 이온 저장 화합물 또는 이온 저장 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 층 구조 중에 고정화된 UV 흡광제를 함유하는 UV 안정화된 겔 전해질을 갖는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

< 화학식 1 >



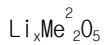
< 화학식 2 >



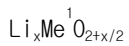
< 화학식 3 >



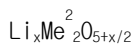
< 화학식 4 >



< 화학식 5 >



< 화학식 6 >



< 화학식 7 >



< 화학식 8 >



< 화학식 9 >



< 화학식 10 >



< 화학식 11 >



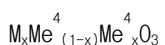
< 화학식 12 >



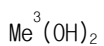
< 화학식 13 >



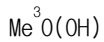
< 화학식 14 >



< 화학식 15 >



< 화학식 16 >



< 화학식 17 >



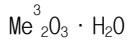
< 화학식 18 >



< 화학식 19 >



< 화학식 20 >



< 화학식 21 >



식 중,

Me^1 및 Me^2 는 각각 멘델레예프 주기율표 상의 전이족 III, IV 또는 V의 금속을 나타내고,

Me^3 및 Me^4 는 각각 주기율표 상의 전이족 VI 또는 VIII의 금속을 나타내고,

Me^5 는 멘델레예프 주기율표 상의 전이족 V의 금속을 나타내고,

x는 0.001 내지 5의 정수를 나타내고,

y는 0.001 내지 5의 정수를 나타내고,

M은 바람직하게는 주기율표 상의 주족 I의 금속 또는 양성자를 나타내고,

Me^1 은 바람직하게는 지르코늄, 세륨 또는 티타늄을 나타내고,

Me^2 는 바람직하게는 바나듐 또는 니오브를 나타내고,

Me^3 은 바람직하게는 니켈 또는 이리듐을 나타내고,

Me^4 는 바람직하게는 몰리브덴 또는 텅스텐을 나타내고,

Me^5 는 바람직하게는 바나듐, 니오브 또는 탄탈륨을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기의 화합물 또는 두가지 이상의 화합물의 혼합물이 이온 저장층으로 작용하는 것인 UV 안정화된 전기 발색 소자.

V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_x\text{V}_{2+2x/2}$, CeO_2 , Li_xCeO_2 , $\text{Li}_x\text{CeO}_{2+2x/2}$, Nb_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_x\text{Nb}_{2+2x/2}$, LiNbO_3 , NiO , NiO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiO}(\text{OH})$, LiNiO_2 , Ni_2O_3 , $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_xNiO , WO_3 .

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기의 혼합물을 사용하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

$\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$

$\text{CeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$

$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$

$\text{Li}_x\text{CeO}_2 - \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{Li}_x\text{TiO}_2 - \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{Li}_x\text{TiO}_2 - \text{Li}_x\text{CeO}_2$

$\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$

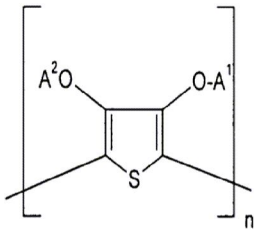
$\text{NiO} - \text{CeO}_2$

NiO-TiO₂

청구항 4

제1항에 있어서, 양이온성 또는 비하전 폴리디옥시티오펜이 하기 화학식 22의 구조 단위를 포함하고, 카운터이온이 폴리음이온인 UV 안정화된 전기 발색 소자.

<화학식 22>



식 중,

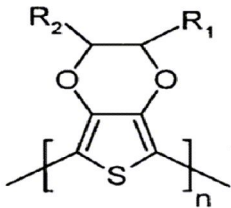
A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C₁-C₄)-알킬이거나, 함께 치환 또는 비치환된 (C₁-C₄)-알킬렌을 형성하고,

n은 2 내지 10,000의 정수이다.

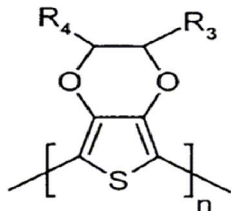
청구항 5

제4항에 있어서, 양이온성 또는 비하전 폴리디옥시티오펜이 하기 화학식 22a 또는 화학식 22b의 구조 단위를 포함하는 것인 UV 안정화된 전기 발색 소자.

<화학식 22a>



<화학식 22b>



식 중,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₁₈)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, (C₇-C₁₅)-아르알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르를 나타내고,

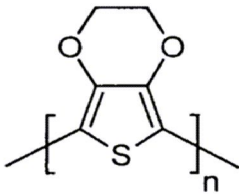
R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소가거나 (단, 동시에 둘다 수소는 아님), 또는 (C₁-C₁₈)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, (C₇-C₁₅)-아르알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, 이들 각각은 하나 이상의 술포네이트기로 치환되며,

n은 2 내지 10,000의 정수를 나타낸다.

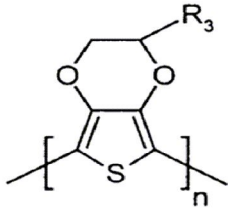
청구항 6

제5항에 있어서, 하기 화학식 22aa 또는 화학식 22ba의 양이온성 또는 비하전 폴리디옥시티오펜을 함유하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

< 화학식 22aa >



< 화학식 22ba >



식 중,

R₃ 및 n은 청구항 4에 정의된 바와 같다.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 폴리음이온이 중합체성 카르복실산 및(또는) 중합체성 술폰산의 음이온인 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전기 발색 소자가 기판 상에 하나 이상의 투명한 전기 전도성 코팅을 함유하는 것을 특징으로 하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 전도성 전극 물질이 전기 전도성 폴리디옥시티오펜인 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 금속으로 경면화된 판 (기판)이 전원에 연결시키기 위한 전도층으로서 사용되는 것인 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, UV 안정화된 전기 발색 구조물이 중합체 (가교됨), Li 염, 용매 또는 용매 혼합물, 네트워크에 화학적으로 혼입된 광 안정화제 (UV 안정화제) 또는 다수의 광 안정화제의 혼합물 성분을 함유하는 투명한 가교 겔 전해질을 함유하는 것을 특징으로 하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 광가교성 중합체를 사용하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 13

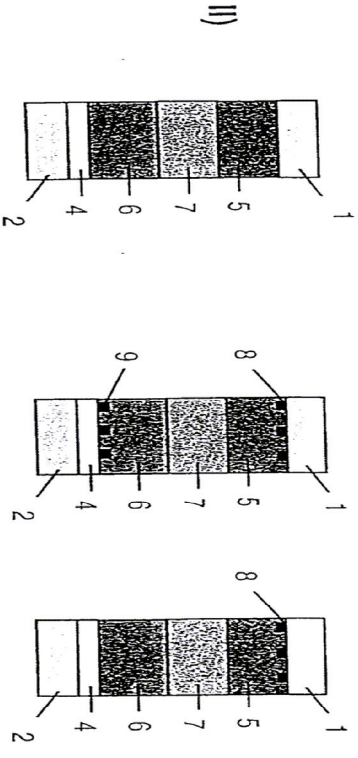
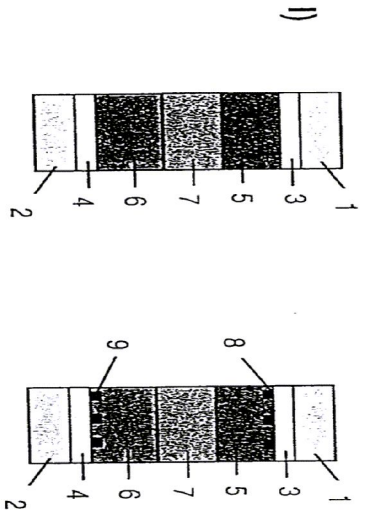
제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 벤조페논, 벤조트리아졸, 유기 니켈 화합물, 살리실산 에스테르, 신남산 에스테르, 벤질리덴 말로네이트, 벤조산 에스테르, 옥살아닐리드, 입체 장애된 아민, 입체 장애된 고분자 아민으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 UV 흡광제 또는 광 안정화제를 겔 전해질층에 함유하여 UV 흡광제 분자가 매트릭스에 화학적으로 결합하여 더이상 유동적이지 않게 되는 (고정화됨) 것을 특징으로 하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

청구항 14

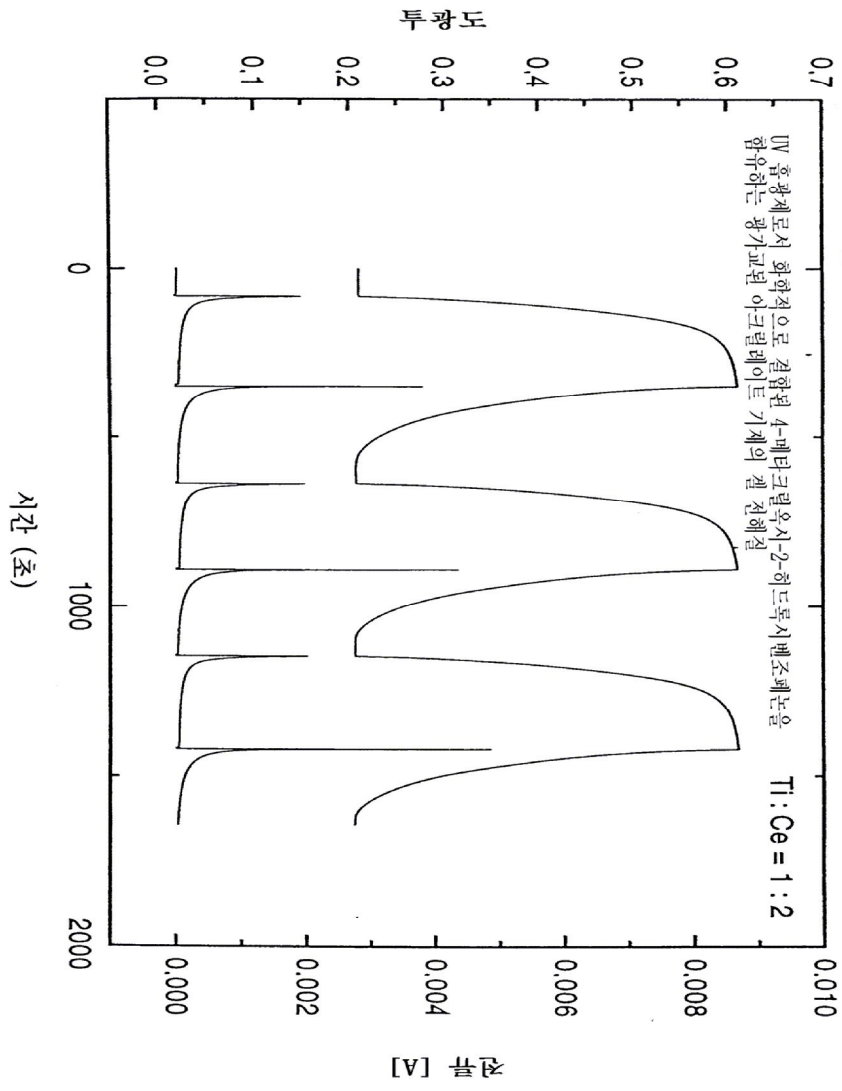
제11항 또는 제12항에 있어서, 겔 전해질이 광 안정화제, 유기 및(또는) 무기 충전제 및(또는) 첨가제를 함유하는 것을 특징으로 하는 UV 안정화된 전기 발색 소자.

도면

도면1



± 2.5 V 전압 인가후의 전기 발색 스위칭
K-유리상의 PEDT/PSS 및 TiO₂/CeO₂ 이온 저장층(줄-셀)을 함유하는
EC 셀



도면2