



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 37 52 282 T3 2005.04.21

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 0 725 305 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: P 37 52 282.5

(96) Europäisches Aktenzeichen: 96 105 850.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 24.03.1987

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.08.1996

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 09.06.1999

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 18.08.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.04.2005

(51) Int Cl.⁷: G02F 1/15
B60R 1/08

(30) Unionspriorität:
846354 31.03.1986 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Gentex Corp., Zeeland, Mich., US

(72) Erfinder:
Byker, Harlan Jay, Holland, Michigan 49423, US

(74) Vertreter:
Glawe, Delfs, Moll, Patentanwälte, 80538 München

(54) Bezeichnung: Spiegel mit variabler Spiegelung für Kraftfahrzeuge

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Einrichtungen mit reversibel variabler Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung sowie die Verwendung derartiger Einrichtungen in Spiegeln mit variabler Reflektivität. Insbesondere betrifft die Erfindung selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase.

[0002] Es sind unterschiedliche Arten von Einrichtungen bekannt, bei denen die Reflektivität für elektromagnetische Strahlung reversibel verändert werden kann. Zu diesen Einrichtungen gehören solche, bei denen die Durchlässigkeit mit Hilfe thermochromer, photochromer oder elektrooptischer (z.B. Flüssigkristalle, dipolare, elektrophoretische, elektrochrome Suspensionen) Mittel verändert wird und wobei die variable Durchlässigkeit auf elektromagnetische Strahlung wirkt, die zumindest teilweise im sichtbaren Bereich (Wellenlängen von 4200 Å bis 7000 Å) liegt.

[0003] Einrichtungen mit reversibel variabler Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung haben Anwendung gefunden als Elemente mit variabler Durchlässigkeit in Lichtfiltern mit variabler Durchlässigkeit, in Spiegeln mit variabler Reflektivität sowie in Anzeigevorrichtungen, welche solche Lichtfilter oder Spiegel zur Darstellung von Information nutzen. Solche Lichtfilter mit variabler Durchlässigkeit umfassen auch Fenster. Die Spiegel mit variabler Reflektivität umfassen auch blendfreie Rückspiegel für Kraftfahrzeuge.

[0004] Einrichtungen mit reversibel variabler Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung, wobei die Durchlässigkeit mit Hilfe elektrochromer Mittel, welche auch elektrochemichrome Einrichtungen umfassen, verändert wird, werden beispielsweise von Chang in "Electrochromic and Electrochemichromic Materials and Phenomena", in Non-emissive Electrooptic Displays, A. Kmetz und K. von Willisen, Hrsg. Pergamon Press, New York, New York, USA, 1976, S. 155–196 (1976) beschrieben. Die elektrochemichromen Einrichtungen umfassen solche, bei denen elektrochemische Reaktionen in einem festen Film ablaufen, die Elektroplating umfassen oder die vollständig in Lösung ablaufen, s.o., Chang.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche, elektrochemichrome Einrichtungen bekannt, siehe beispielsweise Manos, US-Patent Nr. 3,451,741; Bredfeldt et al., US-Patent Nr. 4,090,782; Shattuck und Sincerbox, US-Patent Nr. 4,093,358; Clecak et al., US-Patent Nr. 4,139,276; Kiss et al., US-Patent Nr. 3,453,083; Rogers, US-Patente Nr. 3,652,149, 3,774,988 und 3,873,185, sowie Jones et al.; US-Patente Nr. 3,282,157; 3,282,158; 3,282,160, und 3,283,656. Diese Einrichtungen umfassen auch selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase, siehe oben, z.B. Manos, der hiermit durch Bezugnahme mit umfasst ist; Bredfeldt et al., siehe oben; Shattuck und Sincerbox, siehe oben, sowie Clecak et al., siehe oben.

[0006] Bei einer selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase wird die Intensität der elektromagnetischen Strahlung moduliert, indem diese eine in der Einrichtung in einem Raum, der zwei Elektroden umfaßt, enthaltene Lösung durchläuft. Die zwei Elektroden stehen mit der Lösung in Kontakt. Zwischen den Elektroden ist keine Barriere vorgesehen, wie eine semipermeable Membran, welche den Raum für die Lösung aufteilen würde und einige Komponenten in der Lösung daran hindern würde, von einer Elektrode zur anderen zu diffundieren oder zu wandern. Die Lösung umfaßt ein Lösungsmittel und zumindest eine "anodische" Verbindung (die neutral oder geladen sein kann) und zumindest eine "kathodische" Verbindung (die ebenfalls neutral oder geladen sein kann). Die "anodischen" Verbindungen werden elektrochemisch oxidiert, und die "kathodischen" Verbindungen werden elektrochemisch reduziert, wenn zwischen den Elektroden eine elektrische Gleichspannungs-Potentialdifferenz über die Lösung angelegt wird. Ist keine der "anodischen" und "kathodischen" Verbindungen, die oxidiert oder reduziert werden sollen, vor der Oxidation bzw. Reduktion geladen, muß die Lösung, und andernfalls kann sie, einen inerten, stromleitenden Elektrolyten enthalten. Die elektrochemischen Eigenschaften des Lösungsmittels, des inerten, stromleitenden Elektrolyten, falls vorhanden, der anodischen Verbindungen, der kathodischen Verbindungen, sowie jeglicher anderer Verbindungen, die in der Lösung vorhanden sein können, sind vorzugsweise so, daß die anodischen und kathodischen Verbindungen jeweils bei einer zwischen den Elektroden anliegenden Potentialdifferenz oxidiert bzw. reduziert werden, die keine wesentliche elektrochemische oder sonstige Veränderung der übrigen Verbindungen in der Lösung bewirkt. Die Lösung ist während des Betriebs der Einrichtung flüssig; sie kann jedoch auch als Gel vorliegen oder mit Hilfe eines Verdickungsmittels hochviskos gemacht werden. Daß die Einrichtung in "Lösungsphase" betrieben wird bedeutet, daß alle Verbindungen in der Lösung, einschließlich der anodischen und kathodischen Verbindungen, während des Betriebs der Einrichtung während der gleichzeitig stattfindenden Oxidation der anodischen Verbindungen und Reduktion der kathodischen Verbindungen in Lösung verbleiben.

[0007] Die reversible Modulation der Intensität einer durch eine selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit flüssiger Lösungsphase hindurchtretenden, elektromagnetischen Strahlung kann mit Hilfe von

drei mit dem Betrieb der Einrichtung zusammenhängenden Faktoren erreicht werden. Erstens ändern sich die molaren Extinktionskoeffizienten der anodischen Verbindungen und der kathodischen Verbindungen in der Lösung der Einrichtung jeweils als Funktion der Wellenlänge mit ihrer elektrochemischen Oxidation bzw. Reduktion. Im allgemeinen zeigt zumindest eine dieser Verbindungen bei der Oxidation oder der Reduktion eine deutliche Veränderung des Extinktionskoeffizienten; bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich wird zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz über die Lösung angelegt, ändert die Lösung und die Einrichtung folglich die Farbe oder verändert sich von dunkel zu klar oder von klar zu dunkel. Zweitens zeigen die oxidierten, anodischen Verbindungen und die reduzierten, kathodischen Verbindungen in der Lösung unimolekular oder mit anderen Verbindungen keine Zersetzungreaktionen in wesentlichem Ausmaß. Drittens reagieren in der Lösung die oxidierten, anodischen Verbindungen im wesentlichen nur mit den reduzierten, kathodischen Verbindungen, um im wesentlichen nur anodische Verbindungen und kathodische Verbindungen in denselben Formen und mit denselben Eigenschaften zu ergeben, wie vor der Oxidation bzw. Reduktion. Diese Reaktionen der oxidierten, anodischen Verbindungen mit den reduzierten, kathodischen Verbindungen ergeben die "selbstlöschende" Eigenschaft der Einrichtung.

[0008] Bisher sind keine selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase bekannt geworden, die sich für kommerzielle Anwendung als Komponente mit reversibel variabler Durchlässigkeit in Spiegeln mit variabler Reflektivität geeignet erwiesen haben. Für solche Anwendungen muß die Lösung mit variabler Durchlässigkeit über zumindest mehrere tausend Wiederholungen hohe Stabilität in einem Zyklus zeigen, der von einer zwischen den Elektroden anliegenden Potentialdifferenz von Null zu einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden führt, die ausreichend ist, um eine wesentliche Änderung der Durchlässigkeit zu bewirken, um dann wieder auf Null zurückzukehren. Bei einer typischen Einrichtung wird die Lösung in einer Schicht zwischen planaren, parallelen, im Abstand angeordneten, transparenten Wänden gehalten, deren innere Seiten (die mit der Lösung in Kontakt stehen) mit dünnen Schichten eines transparenten, elektrisch leitenden Materials beschichtet sind, die als Elektroden dienen und durch welche die elektromagnetische Strahlung tritt, deren Intensität in der Einrichtung reversibel moduliert werden soll. Es ist vorteilhaft, wenn die Lösungsschicht so dünn wie möglich ist, um Verzerrungen des Lichts, welches durch die Einrichtung tritt bzw. in diese eintritt und reflektiert wird, so gering wie möglich zu halten und um die "Ansprechzeit", die benötigt wird, um bei einer Änderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden für die Durchlässigkeit einer Einrichtung einen neuen Gleichgewichtswert zu erreichen, auf eine für kommerzielle Anwendungen annehmbare Dauer zu reduzieren. Um eine kommerziell anwendbare Anwendung zu erhalten, müssen für Einrichtungen mit dünnen Flüssigkeitsschichten jedoch anodische und kathodische, elektrochrome Verbindungen gefunden werden, die bei Konzentrationen in der Lösung, bei denen sie in Lösung verbleiben, sowohl im Gleichgewicht bei einer Potentialdifferenz von Null als auch wenn sie durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden oxidiert (im Fall von anodischen Verbindungen) bzw. reduziert (im Fall von kathodischen Verbindungen) werden, eine ausreichend große Änderung der Absorption zwischen ihren Gleichgewichtszuständen bei einer Potentialdifferenz von Null und ihren "aktivierten" (d.h. oxidierten oder reduzierten) Zuständen zeigen und die gleichzeitig ausreichend stabil gegenüber der zyklischen Reaktionsführung sind. Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit dem Bedarf nach Lösungen für die Herstellung von kommerziell anwendbaren, selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase.

[0009] Eine nützliche Eigenschaft derartiger Einrichtungen, die bisher nicht zur Verfügung stand, ist die Fähigkeit, als Grauskala-Einrichtung zu wirken, d.h. die Durchlässigkeit für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich kontinuierlich und schnell als Funktion der zwischen den Elektroden der Einrichtung angelegten Spannung zu verändern. Eine solche "Grauskala"-Einrichtung könnte als blendfreier Rückspiegel für ein Automobil Anwendung finden, der unabhängig von der Intensität des die Blendung verursachenden Lichts, das von den Frontscheinwerfern eines sich von hinten dem Fahrzeug nähernden Automobils auf den Spiegel einfällt, das Licht mit einer annehmbaren Intensität zum Fahrer reflektiert. Die vorliegende Erfindung stellt die Eigenschaft einer Grauskalierung in einer selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase zur Verfügung.

[0010] Eine Schwierigkeit, die bisher bei elektrochromen Einrichtungen mit Lösungsphase nicht beachtet wurde, ist die Segregation, die sowohl durch Migration wie auch durch natürliche Konvektion der anodischen und kathodischen, elektrochromen Verbindungen bewirkt wird. Insbesondere bei Einrichtungen, die über längere Zeit (mehr als ungefähr 20 Minuten) kontinuierlich betrieben werden, wobei die planaren Flächen, durch die das Licht eintritt, vertikal zum Erdboden orientiert sind, kann eine solche Segregation eine störende und lästige Trennung von Farben und eine Verringerung der Geschwindigkeit der Selbstlöschung bewirken. Die vorliegende Erfindung widmet sich diesem Problem der Segregation.

[0011] Spiegel mit variabler Reflektivität umfassen eine Komponente mit variabler Durchlässigkeit, welche

eine Einrichtung ist, die eine Durchlässigkeit für sichtbares Licht aufweist, die durch thermochrome, photochrome oder elektrooptische Mittel verändert werden kann, sowie ein Reflexionsmittel, welches eine stark reflektierende Oberfläche (wie eine Silberschicht) ist, von der das Licht reflektiert wird, nachdem es ein Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit in der Komponente mit variabler Durchlässigkeit durchlaufen hat. Nachdem es durch die Reflexionsmittel reflektiert wurde, läuft das reflektierte Licht wieder durch das Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit zurück. In derartigen Spiegeln wird das Medium mit variabler Durchlässigkeit normalerweise in der Komponente mit variabler Durchlässigkeit zwischen zwei planaren, parallelen, im Abstand angeordneten Oberflächen gehalten. Zumindest eine dieser Oberflächen ist für Licht transparent, und das vom Spiegel reflektierte Licht tritt durch diese transparente Oberfläche ein und aus. Eine Schwierigkeit bei derartigen Spiegeln ist die hohe "Rest"-Reflektivität dieser transparenten Oberfläche der Komponente mit variabler Durchlässigkeit, die gewöhnlich größer als 5% ist. Beispielsweise kann bei einem blendfreien Rückspiegel für ein Automobil, bei dem zur Beseitigung einer starken Blendwirkung die Verringerung der vom Fahrer beobachteten Reflektivität aller Oberflächen auf einen niedrigen Wert von ungefähr 5% bis 7% erforderlich ist, die hohe Restreflektivität der vorderen Fläche eines typischen Spiegels erfordern, daß die Durchlässigkeit des Mediums mit reversibel variabler Durchlässigkeit im Spiegel auf einen niedrigen Wert von ungefähr 3% gesenkt werden kann. Da es schwierig ist, eine solch niedrige Durchlässigkeit mit ausreichender Geschwindigkeit in vorzugsweise dünnen Einrichtungen mit reversibel variabler Durchlässigkeit zu erreichen, wäre es vorteilhaft, Spiegel mit variabler Reflektivität zur Verfügung zu haben, bei denen diese durch die hohe Restreflektivität verursachten Schwierigkeiten vermieden werden. Die vorliegende Erfindung stellt solche Spiegel zur Verfügung.

[0012] Die vorliegende Erfindung ist in den unabhängigen Patentansprüchen 1 bis 3 definiert. Bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung sind in den abhängigen Patentansprüchen 4 bis 20 beschrieben.

[0013] Die vorliegende Beschreibung beschreibt auch Lösungen, die als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung, insbesondere Licht im sichtbaren Bereich, in einer selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase verwendet werden können, wie sie in der Erfindung verwendet wird.

[0014] Die in der Erfindung verwendeten Lösungen ermöglichen eine kommerzielle Anwendung von selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase in Spiegeln mit variabler Reflektivität. Die für die Erfindung verwendeten Lösungen sind gegenüber zyklischen Änderungen der in den erfindungsgemäßen Einrichtungen zwischen den Elektroden anliegenden Potentialdifferenzen unerwartet hoch stabil.

[0015] Bei den für die Erfindung verwendeten Einrichtungen, wobei die Lösungsschicht bevorzugt dünn ist, und bei Konzentrationen der anodischen und kathodischen Verbindungen in der Lösung, die niedrig genug sind, daß keine Präzipitation erfolgt und Schwierigkeiten mit der Segregation wesentlich verringert sind, sowie bei Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden, die niedrig genug sind, um eine merkliche Zersetzung der Lösung zu vermeiden, verdunkeln sich die in der Erfindung verwendeten Lösungen mit unerwartet hoher Geschwindigkeit bis zu einer unerwartet hohen Absorption für sichtbares Licht, sobald die Potentialdifferenz angelegt ist, und klären mit unerwartet hoher Geschwindigkeit wieder auf, sobald die Verbindung zwischen den Elektroden geöffnet oder kurzgeschlossen wird. Vorteilhafterweise ist eine Umkehrung der Polarität der Elektroden bei einer erfindungsgemäßen Einrichtung nicht erforderlich, um bei vielen praktischen Anwendungen ein Aufklären bei ausreichender Geschwindigkeit zu erreichen. Weiter können die für die Erfindung verwendeten Einrichtungen vorteilhaft als Grauskala-Einrichtung betrieben werden.

[0016] **Fig. 1** zeigt schematisch eine Explosionsdarstellung von zwei planaren, transparenten, eine Elektrode tragenden Seiten **100** und **130**, einer erfindungsgemäßen Einrichtung zusammen mit Abstandhaltern oder Abstandsmitteln **11**, welche in einer zusammengesetzten, erfindungsgemäßen Einrichtung die die Elektrode tragenden Seiten auf Abstand und im wesentlichen parallel zueinander halten, sowie die inneren Ränder **11A**, **11B**, **11C** und **11D**, die zusammen mit den Elektrodenschichten **10A** und **13A** der die Elektroden tragenden Seiten einen Raum **12** definieren, welcher bei der zusammengesetzten, erfindungsgemäßen Einrichtung von der erfindungsgemäßen Lösung ausgefüllt ist, die in Kontakt mit den Elektrodenschichten steht.

[0017] **Fig. 2** zeigt schematisch eine teilweise zusammengesetzte, erfindungsgemäße Einrichtung **200**. **Fig. 2** zeigt durch die schraffierte Fläche **14** den Abschnitt der planaren, transparenten Seite **100** der Einrichtung, welche die Lösung mit reversibel variabler Durchlässigkeit in der Einrichtung abdeckt und die folglich beim Betrieb der Einrichtung die Farbe ändert oder von klar zu dunkel und zurück wechselt.

[0018] **Fig. 3** zeigt schematisch eine Ansicht eines Querschnitts eines teilweise zusammengesetzten, verbesserten, erfindungsgemäßen Spiegels **300**, bei dem das Reflexionsmittel die hochreflektierende Schicht **18A** ei-

nes prismaförmigen Spiegels **180** ist, der auf die Oberfläche **131** einer transparenten, die Elektrode tragenden Seite **130** einer erfindungsgemäßen Einrichtung mit variabler Durchlässigkeit laminiert ist.

[0019] Fig. 4 zeigt schematisch eine Ansicht eines Querschnitts eines teilweise zusammengesetzten, verbeserten, erfindungsgemäßen Spiegels **400** mit variabler Reflektivität, wobei das Reflexionsmittel eine hochreflektierende Schicht **20** auf einer eine Elektrode tragenden Seite **130** einer erfindungsgemäßen Einrichtung mit variabler Durchlässigkeit ist, und ein transparentes, prismaförmiges Objekt **22** auf die Oberfläche **101** der anderen, eine Elektrode tragenden Seite **100** der erfindungsgemäßen Einrichtung mit variabler Durchlässigkeit laminiert ist.

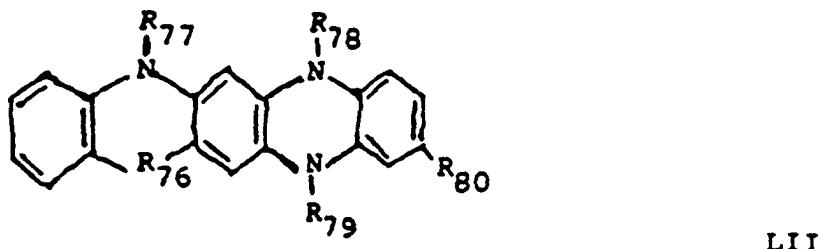
[0020] In einer ihrer Ausführungsformen verwendet die vorliegende Erfindung für die selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase eine Lösung als Medium mit variabler Durchlässigkeit, die umfaßt:

- A) ein Lösungsmittel;
- B) zumindest eine kathodische, elektrochrome Verbindung, die in einem in dem Lösungsmittel bei Raumtemperatur mit einer inerten Elektrode aufgenommenen Strom-Spannungsdiagramm mindestens zwei chemisch reversible Reduktionswellen zeigt, wobei die erste dieser Reduktionen von einer Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten bei mindestens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich begleitet ist;
- C) zumindest eine anodische, elektrochrome Verbindung, die in einem in dem Lösungsmittel bei Raumtemperatur mit einer inerten Elektrode aufgenommenen Strom-Spannungsdiagramm mindestens zwei chemisch reversible Oxidationswellen zeigt, wobei die erste dieser Oxidationen von einer Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten bei mindestens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich begleitet ist, und
- D) einen inerten, stromleitenden Elektrolyten, falls alle kathodischen und anodischen Verbindungen in ihren Nullpotential-Gleichgewichtszuständen in der Lösung nicht in ionischer Form vorliegen.

[0021] Die für die Erfindung verwendeten Lösungen können optional als Gel vorliegen oder verdickt sein, indem sie mit einem Agens, wie einem Acrylplattenmaterial, erhältlich beispielsweise aus LUCITE L®, kombiniert werden.

[0022] Die Erfindung stellt einen Spiegel mit variabler Reflektivität zur Verfügung, der als Element mit variabler Durchlässigkeit eine selbstlöschende Einkammer-Einrichtung mit Lösungsphase enthält.

[0023] Bei einer anderen Ausführungsform verwendet die Erfindung eine Lösung der Verbindung mit der Formel LII:



wobei R_{76} Sauerstoff oder Schwefel ist, R_{80} Wasserstoff oder eine Dialkylaminogruppe ist, bei der die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, und R_{77} , R_{78} und R_{79} gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, das optional in irgendeiner Position mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und Benzyl, das optional in irgendeiner Position mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, gebildet wird.

[0024] Aufbau und Betrieb selbstlöschender Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase, die im wesentlichen gleich mit denjenigen der vorliegenden Erfindung sind, die jedoch unterschiedliche Lösungen mit reversibel variabler Durchlässigkeit aufweisen, sind aus dem Stand der Technik bekannt. Siehe oben, Manos, Bredfeldt et al., Shattuck und Sincerbox sowie Clecak et al.

[0025] In Fig. 1 sind die grundlegenden, strukturellen Elemente einer typischen, erfindungsgemäßen Einrichtung in Explosionsdarstellung gezeigt. Diese Elemente umfassen zwei planare, Elektroden tragende Seiten oder Wände **100** und **130**, eine Abstands- oder Trennschicht **11**, welche in einer zusammengesetzten Einrichtung die Wände **100** und **130** auf Abstand und parallel zueinander hält und den Raum oder das Volumen **12** umgibt. In einer zusammengesetzten Einrichtung wird das Volumen **12** durch die Elektrodenschichten **10a** und

13A der die Elektroden tragenden Wände **100** bzw. **130** sowie die vier inneren Wände **11A**, **11B**, **11C** und **11D** der Schicht **11** (in **Fig. 1** sind die inneren Wände **11B** und **11C** nicht sichtbar) begrenzt. Bei einer zusammengesetzten Einrichtung wird das Volumen **12** mit einer erfindungsgemäßen Lösung gefüllt (oder nahezu ausgefüllt, falls ein Raum für die Ausdehnung bei Temperaturerhöhung vorgesehen ist), die bei Betrieb der Einrichtung eine reversible, variable Durchlässigkeit aufweist. Die Lösung im Volumen **12** steht während des Betriebs der Einrichtung in Kontakt mit den beiden Elektrodenschichten **10A** und **13A**.

[0026] Im allgemeinen, und bevorzugt, sind bei einer zusammengebauten Einrichtung die Wände **100** und **130**, einschließlich der Elektrodenschichten **10A** und **13A**, sowie die Schichten **10** und **13** des festen Materials, an dem die Elektroden haften, planar und parallel. "Planar" und "parallel" bedeutet in der vorliegenden Beschreibung planar und parallel innerhalb der normalen Toleranzgrenzen, wie sie im Stand der Technik verstanden werden, wobei mögliche, geringe Abweichungen berücksichtigt werden, die von geringen Abweichungen in der Gleichmäßigkeit der Dicke an unterschiedlichen Punkten (z.B. bei jeder der Lagen **11**, **10**, **10A**, **13** und **13A** in den Figuren), der Flexibilität der Materialien, und anderem herrühren.

[0027] Es versteht sich jedoch, daß, solange das Volumen **12**, nachdem es aufgefüllt wurde (oder nahezu aufgefüllt wurde), versiegelt werden kann, die Elektroden tragenden Schichten **100** und **130** auch anders als planar sein können und in der Weise voneinander beabstandet sein können, daß ihre inneren Elektrodenschichten anders als an jedem Ort äquidistant sind (vorausgesetzt, die Elektrodenschichten kommen nicht in Kontakt miteinander). Obwohl in den bevorzugten Einrichtungen die Schicht **100** und die Schicht **130** aus demselben Material hergestellt sind, diese Elektrodenschichten (**10A**, **13A**) derselben Stärke und aus demselben Material tragen, die Schichten aus festem Material (**10**, **13**) dieselbe Stärke aufweisen und aus demselben Material bestehen, und auch sonst im wesentlichen gleich sind, muß dies nicht notwendigerweise der Fall sein. Die Elektrodenschichten, wie die Schichten aus festem Material, können aus verschiedenem Material sein und unterschiedliche Stärke besitzen.

[0028] Bei einer typischen, erfindungsgemäßen Einrichtung sind die Schichten aus festem Material **10** und **13** der Wände **100** und **130** aus zwischen 0,05 cm und 1 cm starkem, klarem Glas oder klarem Plastik hergestellt, das zur Herstellung der Elektrodenschichten **10A** und **13A** mit Schichten eines elektrisch leitenden Materials beschichtet werden kann. Die Schichten **10** und **13** können jedoch aus jedem Material hergestellt werden, das transparent ist und auf dem zur Erzeugung von Elektrodenschichten ein elektrisch leitendes Material befestigt werden kann.

[0029] Die Elektrodenschichten **10A** und **13A** können aus jedem elektrisch leitenden Material hergestellt sein, das in einer Schicht auf dem Material der Schichten aus festem Material **10** bzw. **13** befestigt werden kann und das im wesentlichen chemisch inert gegenüber Lösungen von reversibel variabler Durchlässigkeit ist, wie sie in den erfindungsgemäßen Einrichtungen verwendet werden. Geeignete Materialien für die Elektrodenschichten sind dünne, transparente Schichten aus Gold, Zinnoxid, Rutheniumoxid, Cadmiumstannat und mit Indium dotiertem Zinnoxid ("ITO"), oder dünne, hochreflektierende Schichten aus Materialien, wie Rhodium oder Inconel. ITO ist bevorzugt. Verfahren, mit denen das elektrisch leitende Material auf das feste Material der Schichten **10** und **13** aufgebracht werden kann, um geeignete Elektrodenschichten zu erhalten, sind aus dem Stand der Technik bekannt. Wie in den **Fig. 1** und **2** dargestellt, bedeckt die Elektrodenschicht bevorzugt die gesamte Oberfläche einer Schicht aus festem Material, über das Volumen **12** und den Abstandhalter **11**, sowie auch auf einem Überstand der Schicht aus festem Material jenseits einer Außenwand des Abstandhalters **11** (d.h. mit Bezug auf **Fig. 1** eine den Wänden **11A**, **11B**, **11C** und **11D** gegenüberliegende Wand des Abstandhalters **11**). Die Elektrodenschichten weisen bevorzugt eine Stärke auf, die über die gesamte Fläche des festen Materials, auf dem sie befestigt ist, so gleichmäßig wie möglich ist; die Stärke der Elektrodenschicht ist bevorzugt so gewählt, daß sie einen Widerstand von weniger als 100 Ohm pro Quadrat aufweist und besonders bevorzugt weniger als 40 Ohm pro Quadrat. Es ist jedoch nicht erforderlich, daß die Elektrodenschicht das gesamte Volumen der Lösung einer erfindungsgemäßen Einrichtung bedeckt oder über die Abstandhalter, welche die die Elektroden tragenden Wände der Einrichtung auf Abstand halten, hinausreicht, solange der elektrische Kontakt mit den Schichten hergestellt werden kann und während des Betriebs der Einrichtung die Lösung innerhalb des Lösungsraums in Kontakt mit der Elektrodenschicht steht. Weiter ist es nicht erforderlich, daß die Elektrodenschicht eine gleichmäßige Stärke aufweist oder daß sie einen Widerstand von weniger als 100 Ohm pro Quadrat aufweist.

[0030] Es ist bei einer erfindungsgemäßen Einrichtung auch möglich, eine oder beide Elektroden in Abstand von den Schichten aus festem Material zu haben, wie **10** und **13** in den Figuren. Mit Bezug auf **Fig. 1** können an Stelle der Elektrodenschichten **10A** und **13A** beispielsweise Elektrodenstreifen entlang und parallel zu den Seiten **11B** und **11D** angeordnet sein. Als Alternative kann eine der Elektrodenschichten **10A** und **13A** durch

eine Elektrodenplatte oder einen -streifen ersetzt sein, der parallel zu der Schicht aus festem Material **10** bzw. **13** verläuft, jedoch nicht mit dieser verbunden ist. Sind die Elektroden von den Schichten aus festem Material getrennt, bestehen die Elektroden wie auch die Schichten aus festem Material aus einem Material, das im wesentlichen chemisch inert gegenüber den erfindungsgemäßen Lösungen ist. Bei derartigen Einrichtungen ist Glas ein geeignetes Material für die Schichten aus festem Material, und Rhodium oder Platin eignen sich als Elektroden.

[0031] Die erfindungsgemäßen Einrichtungen modulieren reversibel die Intensität des Lichts, das in die Einrichtung eintritt und aus dieser wieder austritt. Bei der erfindungsgemäßen Einrichtung ist daher mindestens ein Teil zumindest einer Wand des Lösungsraums für Licht im Bereich von Wellenlängen transparent, welcher mindestens einen Teil des Wellenlängenbereichs umfaßt, innerhalb dem die Durchlässigkeit der erfindungsgemäßen Lösung im Lösungsraum während des Betriebs der Einrichtung reversibel verändert wird. Bei einer typischen Einrichtung ist die gesamte Fläche beider Wände des Lösungsraums für Licht aller Wellenlängen zumindest des sichtbaren Bereichs transparent.

[0032] Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Spiegels mit variabler Reflektivität kann eine hochreflektierende Schicht, wie aus Silber, auf der Außenseite (d.h. auf der gegenüberliegenden Seite) einer der transparenten Wände des Lösungsraums einer erfindungsgemäßen Einrichtung aufgebracht werden, wobei, mit Ausnahme der reflektierenden Schicht, beide Wände des Lösungsraums transparent wären. Alternativ kann ein Spiegel mit variabler Reflektivität hergestellt werden, indem für eine der Elektrodenschichten, welche den Lösungsraum in einer Einrichtung begrenzen, ein hochreflektierendes, elektrisch leitendes Material, wie Rhodium oder Inconel, verwendet wird.

[0033] Wie weiter unten beschrieben wird, können die transparenten Wände, die das Lösungsvolumen begrenzen, zur Herstellung erfindungsgemäßer Spiegel mit variabler Reflektivität mit Platten aus Glas oder Plastik, Spiegeln usw. zusammengefügt, verbunden oder mit diesen laminiert werden, wodurch die variable Durchlässigkeit für Licht einer erfindungsgemäßen Einrichtung erzeugt wird.

[0034] In der vorliegenden Beschreibung bedeutet "transparent" für Licht eines Wellenlängenbereichs, daß zumindest ein Teil des Lichts aller Wellenlängen dieses Bereichs durchtritt anstatt absorbiert oder reflektiert zu werden. Die Verwendung des Wortes "transparent" ohne nähere Erläuterung bedeutet die Durchlässigkeit für Licht in einem Wellenlängenbereich, der zumindest Wellenlängen im sichtbaren Bereich (Wellenlängen von 4200 Å bis 7000 Å) umfaßt. Typischerweise und als praktisches Erfordernis können durch eine Wand des Lösungsmittelvolumens einer Einrichtung zumindest ungefähr 90% des einfallenden Lichts bei allen Wellenlängen des sichtbaren Bereichs durchtreten, anstatt reflektiert oder absorbiert zu werden.

[0035] Im Gegensatz dazu wird unter einer "hochreflektierenden" Oberfläche im Sinne der vorliegenden Beschreibung eine Fläche verstanden, die zumindest ungefähr 50% und insbesondere mindestens 70% des Lichts aller Wellenlängen innerhalb eines bestimmten Bereichs reflektiert, anstatt es durchzulassen oder zu reflektieren. Sofern keine weitere Erläuterung gegeben wird, wird unter einer "hochreflektierenden" Oberfläche eine solche verstanden, welche diese Eigenschaft für Licht aller Wellenlängen, zumindest im sichtbaren Bereich, zeigt.

[0036] Der in den Figuren mit **11** bezeichnete Abstandhalter ist elektrisch isolierend und besteht aus einer Kombination eines Dichtungsmaterials, wie einem Epoxyharz, Silikonen, Gummizement, niedrig schmelzendem Glas, bestimmten Kunststoffen, Paraffinwachs usw., mit einem Abstandsmaterial, wie kleinen Glasperlen, Nylon-Monofilamenten, MYLAR®-Streifen, Polystyrolperlen usw. Wie oben angedeutet, ist der Abstandhalter bevorzugt von gleichmäßiger Stärke, so daß die beiden den Lösungsraum in einer Einrichtung begrenzenden Wände im wesentlichen parallel zueinander gehalten werden können. Obwohl die inneren Ränder **11A**, **11B**, **11C** und **11D** der Abstandhalter sowie die den inneren Rändern gegenüberliegenden Ränder in **Fig. 1** schematisch als planar dargestellt sind, sind diese in Wirklichkeit gekrümmt oder uneben. Diese Unebenheit der Krümmung erklärt sich durch die Art und Weise, in der eine typische Einrichtung zusammengebaut wird: es werden Streifen einer (hochviskosen Mischung eines Dichtungsmaterials und eines Abstandsmaterials um einen Bereich auf der Innenseite (d.h. die die Elektrode tragende Seite) einer Wand einer Einrichtung angeordnet und dann die andere Wand der Einrichtung (d.h. die die Elektrode tragende Seite) mit ihrer der Innenseite der ersten Wand zugewandten Innenseite gegen die Streifen gepreßt, bis beide Wände die Abstandhalter berühren. Dieses Pressen drückt überschüssiges Dichtungsmaterial in den Streifen aus den Streifen heraus und bewirkt, daß die inneren und äußeren Ränder der Streifen gekrümmt oder uneben werden. Bei einer erfindungsgemäßen Einrichtung hält das Abstandsmaterial in den Abstandhaltern die inneren (d.h. die Elektroden tragenden) Flächen der Wände auf einen Abstand zwischen ungefähr 0,0025 bis ungefähr 0,05 cm. Ein bevorzugter

Abstandhalter ist eine Kombination von Glasperlen und einem Dichtungsmittel aus Epoxyharz.

[0037] Die Elektroden einer erfindungsgemäßen Einrichtung sind mit einer Gleichstromquelle verbunden oder können mit einer solchen verbunden werden, wobei zwischen den Elektroden und durch die Lösung in einer Einrichtung ein elektrisches Potential angelegt werden kann. Bei der in **Fig. 2** schematisch dargestellten Einrichtung ist eine bevorzugte Anordnung für die Verbindung der Elektroden mit einer Energiequelle dargestellt. Bei dieser Anordnung sind die beiden die Elektroden tragenden Wände in entgegengesetzten Richtungen lateral und parallel zum Lösungsraum versetzt, um an jeder der Elektrodenflächen einen freiliegenden Streifen zu erzeugen. An jedem dieser freiliegenden Streifen ist ein elektrisch leitender Streifen oder ein Draht, wie ein Kupfer-, Aluminium- oder Silberstreifen oder -draht in der Weise befestigt, daß er nahezu entlang der gesamten, freiliegenden Länge mit dem Streifen in elektrischem Kontakt steht. Ein derartiger Streifen **16** ist in seiner Gesamtheit in **Fig. 2** und in seinem Querschnitt in den **Fig. 3** und **4** dargestellt. In **Fig. 2** ist nur der Anschluß oder der Überstand **15A** des anderen Streifens **15** der Einrichtung aus **Fig. 2** zu sehen. In den **Fig. 3** und **4** ist der Streifen **15** im Querschnitt zu sehen. Wie der an der Elektrodenschicht **13A** befestigte Streifen **16** ist der Streifen **15** an der Elektrodenschicht **10A** im wesentlichen entlang der gesamten Ausdehnung des Überstands der Elektrodenschicht befestigt. Obwohl jedes aus dem Stand der Technik bekannte Mittel verwendet werden kann, um den Draht oder den Streifen in elektrischem Kontakt mit der Elektrodenfläche festzulegen, wie Klammern, Verlöten oder Festlegen mit einem leitenden Klebstoff, besteht ein bevorzugtes Mittel in der Verwendung eines leitfähigen Epoxyharzes, wie einem Standard-Silberepoxyharz. Die an den Elektrodenflächen befestigten Streifen oder Drähte weisen in **Fig. 2** mit **15A** und **16A** dargestellte, über die Enden der Elektrodenflächen überstehende Anschlüsse oder Verlängerungen auf. Die Verbindung zu einer geeigneten Energiequelle wird mit gewöhnlichen, elektrischen Verbindungen von der Energiequelle zu diesen Anschlüssen oder Verlängerungen bewirkt.

[0038] Der Zusammenbau einer Einrichtung kann mit dem Wissen eines Fachmanns ausgeführt werden, siehe oben, Manos. Ein bevorzugtes Verfahren zum Zusammenbau ist wie folgt:

[0039] Ein Streifen eines Abstandhaltermaterials, das aus einer Mischung eines Abstandsmaterials, wie Glas-Kugeln, und einem Dichtungsmaterial, wie einem isolierenden Epoxyharz, besteht, wird auf einer Oberfläche der Einrichtung aufgetragen (auf deren Elektrodenfläche, wobei in einem bevorzugten Fall die Oberfläche der Einrichtung ein planares Stück eines festen Materials, wie Glas ist, auf der eine Schicht eines elektrisch leitenden Materials befestigt oder aufgeklebt ist, um als Elektrode zu dienen), um eine Querschnittsfläche gewünschter Größe und Gestalt für das Lösungsvolumen zu bestimmen. Das Lösungsvolumen wird dann erzeugt, indem die andere Fläche der Einrichtung in der Weise auf dem Streifen des Abstandhaltermaterials aufgelegt wird, daß sich die Elektrodenschichten der Oberflächen gegenüberliegen, und dann auf die beiden Flächen Druck ausgeübt wird, damit diese sich so lange annähern, bis sie im wesentlichen nur durch das Abstandsmaterial im Abstandhalter voneinander getrennt werden. Soll die in der Einrichtung verwendete Lösung durch Kombination mit einem Verdickungsmittel, wie einem Acrylplattenmaterial, das aus LUCITE L® erhältlich ist, verdickt werden, wird eine Lösung des Verdickungsmittels in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Dichlormethan, Aceton oder Methylethylketon, einfach auf die gesamte vom Abstandhalter auf der ersten Wand bestimmte Fläche aufgestrichen oder aufgesprührt und das Lösungsmittel vor dem Aufsetzen der zweiten Wand verdampfen gelassen. Nach dem Zusammenbau und vor dem Einfüllen der Lösung wird, falls erforderlich, das Dichtungsmaterial des Abstandhalters ausgehärtet, um gegenüber der Lösung inert zu werden; eine solche Aushärtung ist erforderlich, wenn das Lösungsmittel der Lösung Propylencarbonat und das Dichtungsmaterial ein isolierendes Epoxyharz ist.

[0040] Die Form des Lösungsvolumens, im Querschnitt durch die die Elektroden tragenden Wände gesehen, ist nicht auf eine quadratische oder rechteckige Form beschränkt. Sie kann auch kreisförmig, elliptisch, polygonal, in Form eines Buchstabens oder einer Zahl oder in jeder anderen gewünschten Form sein.

[0041] In einer der Wände der erfindungsgemäßen Einrichtung sind (vor dem Zusammenbau) zwei kleine Löcher gebohrt worden, die oberhalb oder nahe des Rands des Lösungsvolumen angeordnet sind (z.B. mit Bezug auf **Fig. 1** eines nahe der inneren Wand **11A** und das andere nahe der inneren Wand **11B**). Die Einrichtung wird durch diese Löcher mit der erfindungsgemäßen Lösung gefüllt, indem Lösung durch eines dieser Löcher eingeführt wird, während durch das andere die Luft entweichen kann. Nach dem Befüllen werden die beiden Löcher mit einem konventionellen, thermoplastischen Material verschlossen, das inert gegenüber der Lösung ist, und anschließend mit einem Dichtungsmittel, wie beispielsweise isolierendem Epoxyharz.

[0042] Anschließend werden an den freiliegenden Abschnitten der beiden Elektrodenflächen die leitenden Drähte oder Streifen, gewöhnlich Kupferstreifen, angebracht, gewöhnlich mit einem leitenden Epoxyharz, wie

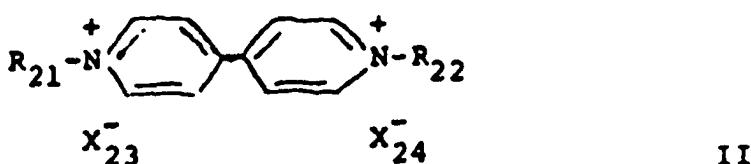
einem Standard-Silberepoxyharz. Schließlich werden unter Verwendung des in den Abstandhaltern verwendeten Dichtungsmaterials die Drähte oder Streifen mit Ausnahme ihrer Anschlüsse oder Vorsprünge, durch die die Verbindung mit der Energiequelle hergestellt wird, wie auch der gesamte Umfang der Einrichtung, d.h. die Außenseite der Ränder oder Seiten, die den Abstandhalter umfassen, versiegelt.

[0043] Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Lösung kann jede Verbindung oder jedes Gemisch von Verbindungen, verwendet werden, die über den gesamten Temperaturbereich, in dem die erfindungsgemäße Lösung als Medium mit reversibler, variabler Durchlässigkeit in einer erfindungsgemäßen Einrichtung verwendet wird, flüssig ist und von der bekannt ist, daß sie für elektrochemische Anwendungen verwendet werden kann. Aus praktischen Gründen, und um die Lösungen einfach herstellen zu können, und weil die Einrichtungen normalerweise in einem Temperaturbereich verwendet werden, der Raumtemperatur einschließt, muß das Lösungsmittel zumindest in dem Bereich zwischen 20°C und 27°C (d.h. Raumtemperatur) flüssig sein. Weiter ist aus Gründen der Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Einrichtungen bevorzugt, daß das Lösungsmittel der Lösung während der Lagerung oder des gewöhnlichen Betriebs keiner Elektrolyse unterfällt oder an anderen irreversiblen, chemischen Reaktionen beteiligt ist. Als Lösungsmittel geeignet sind Wasser, Methanol, Ethanol, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Aceton, Methylethylketon, Cyclopentan und zyklische Ester, einschließlich Propylenkarbonat, Ethylenkarbonat, (β -Propiolacton, β -Butyrolacton, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, δ -Valerolacton oder deren homogene (d.h. einphasige) Gemische. Bevorzugt ist das Lösungsmittel im wesentlichen frei von gelöstem Sauerstoff und, außer im Fall von Wasser, wasserfrei. Bevorzugte Lösungsmittel sind zyklische Ester oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist Propylenkarbonat.

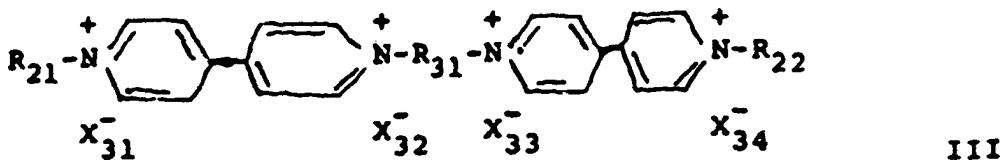
[0044] In der für die Erfindung verwendeten Lösung befindet sich zumindest eine kathodische, elektrochrome Verbindung in einer Konzentration bei 25°C von zumindest 10^{-4} bis zur Löslichkeitsgrenze, jedoch gewöhnlich zwischen ungefähr 0,01 M und 0,1 M, welche im Lösungsmittel der Lösung, bestimmt durch voltammographische Standardtechniken bei Raumtemperatur an einer inerten Elektrode, zumindest zwei chemisch reversible (d.h. nicht notwendigerweise kinetisch reversible, wie dies auf dem Gebiet der Elektrochemie verstanden wird) Reduktionswellen zeigt, wobei die erste dieser Reduktionen mit einem Anstieg des Extinktionskoeffizienten der kathodischen Verbindung bei zumindest einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich verbunden ist. Weiter ist in der in der Erfindung verwendeten Lösung zumindest eine anodische, elektrochemische Verbindung enthalten, in einer Konzentration bei 25°C von zumindest 10^{-4} M bis zur maximalen Löslichkeit, jedoch normalerweise zwischen ungefähr 0,01 M und 0,1 M, welche im Lösungsmittel der Lösung, bestimmt bei Raumtemperatur an einer inerten Elektrode mit voltammographischen Standardtechniken mindestens zwei chemisch reversible (d.h. nicht notwendigerweise kinetisch reversible, wie dies auf dem Gebiet der Elektrochemie verstanden wird) Oxidationswellen zeigt, wobei die erste dieser Oxidationen von einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten der anodischen Verbindung bei zumindest einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich begleitet wird.

[0045] Üblicherweise ist beabsichtigt, daß nach Anlegen einer Potentialdifferenz über die Lösung zwischen den Elektroden einer erfindungsgemäßen Einrichtung sich die Lösung von klar zu dunkel verändert oder die Farbe wechselt. Es ist daher erwünscht, daß die erste reversible, chemische Reduktion einer kathodischen, elektrochromen Verbindung oder die erste chemisch reversible Oxidation einer anodischen, elektrochromen Verbindung in einer erfindungsgemäßen Lösung von einem Anstieg des Extinktionskoeffizienten im Lösungsmittel der Lösung bei Raumtemperatur um einen Faktor von zumindest ungefähr 10^2 bis zumindest $10^3\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ bei zumindest einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich begleitet wird.

[0046] Unter den für die in der Erfindung verwendeten Lösungen geeigneten kathodischen, elektrochromen Verbindungen befinden sich die bekannten Verbindungen der Formel II (Viologene):



wobei R_{21} und R_{22} gleich oder verschieden sind und jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffen, Phenyl, das optional in jeder Position mit Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, gebildet wird, und wobei X_{23}^- und X_{24}^- gleich oder verschieden sind und jeweils aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Chlorid, Bromid, Iodid, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- und NO_3^- gebildet wird, sowie die bekannten Verbindungen der Formel III:



wobei R_{21} und R_{22} gleich oder verschieden sind und wie oben für die Formel II definiert sind, R_{31} Alkylen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und X_{31}^- , X_{32}^- , X_{33}^- und X_{34}^- gleich oder verschieden sind und jeweils aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Chlorid, Bromid, Iodid, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- und NO_3^- gebildet ist.

[0047] Die bevorzugten Verbindungen der Formeln II und III sind solche, bei denen alle Anionen gleich und ClO_4^- oder BF_4^- sind. Besonders bevorzugt ist BF_4^- . Die bevorzugten Kationen der Verbindungen mit der Formel II sind diejenigen, in denen R_{21} und R_{22} gleich und Benzyl, Phenyl oder n-Heptyl sind; besonders bevorzugt ist Benzyl. Das am meisten bevorzugte Kation der Verbindungen der Formel III ist dasjenige, bei dem $R_{31}-(CH_2)_4-$ ist und R_{21} und R_{22} gleich und Benzyl sind (d.h. Tetramethylen-bis[4(1-benzyl-pyridin-4'-yl)pyridin]).

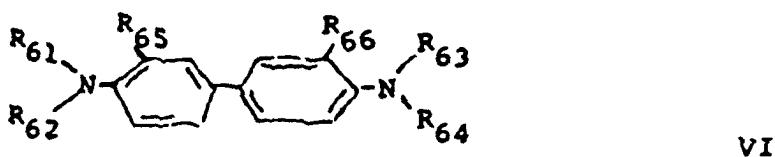
[0048] Unter den für die in der Erfindung für die Lösung geeigneten, anodischen, elektrochromen Verbindungen sind die bekannten Verbindungen der Formel IV:



wobei R_{41} , R_{42} , R_{43} und R_{44} gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl, das optional an irgendeiner Stelle mit Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, und Benzyl, wobei der Phenylteil optional an irgendeiner Position mit Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, gebildet wird; die bekannten Verbindungen der Formel V:



wobei R_{51} und R_{54} gleich oder verschieden sind und jeweils aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Wasserstoff und Dialkylamino, wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen können, gebildet wird; R_{52} ist Sauerstoff, Schwefel oder NR_{55} , wobei R_{55} gleich oder verschieden von R_{53} ist und sowohl R_{55} als auch R_{53} aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl, das optional in irgendeiner Position mit Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder Benzyl, das optional in irgendeiner Position der Phenylgruppe mit Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, gebildet wird; die bekannten Verbindungen der Formel VI:

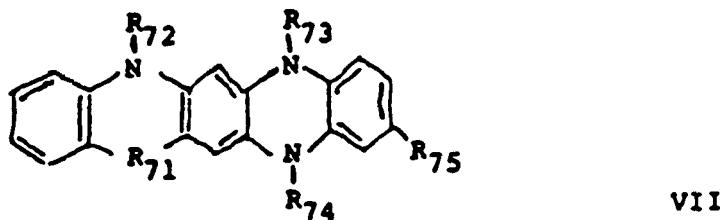


wobei R_{61} , R_{62} , R_{63} und R_{64} gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenyl gebildet wird, und R_{65} und R_{66} gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen gebildet wird, vorausgesetzt, dass sowohl R_{65} wie auch R_{66} beide Wasserstoff oder beide Alkyl sind, und falls R_{65} und R_{66} beide Wasserstoff sind nicht mehr als einer von R_{61} und R_{62} Wasserstoff ist und nicht mehr als einer von R_{63} und R_{64} Wasserstoff ist; die bekannte Verbindung der Formel VIII (Tetrathiafulvalen):



[0049] Als anodische in der in der Erfindung verwendete Lösung ist auch eine neue Verbindung der Formel

VII geeignet:

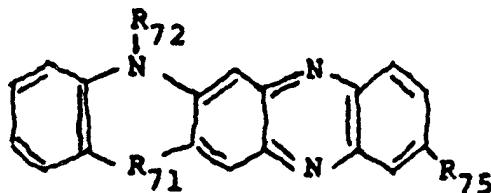


wobei R_{71} Sauerstoff oder Schwefel ist, R_{75} Wasserstoff oder Dialkylamino, bei der die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen gebildet wird, ist, und R_{72} , R_{73} und R_{74} gleich oder verschieden sind und jeweils aus der Gruppe ausgewählt sind, die von Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, das optional in irgendeiner Position mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Benzyl, das optional in irgendeiner Position der Phenylgruppe mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, gebildet wird.

[0050] Besonders bevorzugt unter den Verbindungen mit der Formel VII ist diejenige, bei der R_{71} Sauerstoff ist, R_{75} Wasserstoff ist und R_{72} , R_{73} und R_{74} alle Methyl sind.

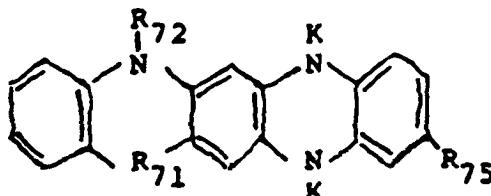
[0051] Bevorzugt unter den für die in der Erfindung verwendeten Lösungen eingesetzten, anodischen, elektrochromen Verbindungen sind diejenigen mit den Formeln IV und V. Besonders bevorzugt sind diejenigen mit der Formel IV, wobei R_{41} , R_{42} , R_{43} und R_{44} gleich und Methyl oder Phenyl sind, sowie diejenigen der Formel V, bei denen R_{51} und R_{54} Wasserstoff sind, R_{52} gleich ist wie $N-R_{53}$ und R_{53} Methyl oder Phenyl ist. Am meisten bevorzugt sind N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylenediamin und 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin.

[0052] Die Herstellung der neuen Verbindung der Formel VII folgt dem bekannten Verfahren von Gilman und Dietrick ("J. Amer. Chem. Soc.", 79, S. 6178 (1957)), das von der bekannten Verbindung der Formel XX ausgeht:



XX

wobei R_{71} , R_{72} und R_{73} wie oben für die Verbindungen der Formel VII definiert sind, um ein Kaliumaddukt der Formel XXI zu bilden:



XXI

und wobei anschließend das Addukt mit einer Mischung von Verbindungen der Formel $R_{73}I$ und $R_{74}I$ umgesetzt wird, bei denen R_{73} und R_{74} wie oben für die Verbindung der Formel VII sind und gleich sein können, um nach Kristallisation das gewünschte Produkt zu ergeben. Dieses Syntheseverfahren ist in Beispiel XI an Hand der Synthese des bevorzugten N,N',N"-Trimethylphenazinoxazins dargestellt.

[0053] Wenn keine der kathodischen, elektrochromen Verbindungen und der anodischen, elektrochromen Verbindungen in ihrem Gleichgewichtszustand in Lösung bei einem Potential von Null in ionischer Form vorliegt, enthält eine für die Erfindung verwendete Lösung einen inerten, stromleitenden Elektrolyten; in den anderen Fällen kann sie optional einen solchen inerten, stromleitenden Elektrolyten umfassen. Der inerte, stromleitende Elektrolyt kann während des normalen Betriebs der erfindungsgemäßen Einrichtung den Strom zwischen den Elektroden durch die Lösung befördern und unterliegt während der Lagerung oder des normalen Betriebs der Einrichtung nicht einer Elektrolyse oder einer anderen irreversiblen, chemischen Reaktion mit anderen Substanzen, durch die die Stabilität der Einrichtung beeinträchtigt würde.

[0054] Der inerte, stromleitende Elektrolyt in einer in der Erfindung verwendeten Lösung kann aus jeder Kombination von Substanzen bestehen, von denen aus dem Stand der Technik bekannt ist, daß sie als inerter, stromleitender Elektrolyt geeignet sind (diese werden im Stand der Technik manchmal als "unterstützende Elektrolyten" bezeichnet). Derartige Verbindungen umfassen Alkalimetallsalze, Tetraalkylammoniumsalze und Aluminiumchlorid und -bromid. Als Kationen des inerten, stromleitenden Elektrolyten in erfindungsgemäßen Lösungen sind Lithium, Natrium und Tetraalkylammonium, bei dem die Alkylgruppen gleich sind, bevorzugt; besonders bevorzugt ist Tetra-N-butylammonium. Als Anionen in den inerten, stromleitenden Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Lösungen sind Chlorid, BF_4^- und ClO_4^- ; besonders bevorzugt ist BF_4^- . Sofern in der erfindungsgemäßen Lösung vorhanden, beträgt die Konzentration des inerten, stromleitenden Elektrolyten zwischen 0,005 M und 2 M bei 25°C. Besonders bevorzugt beträgt sie zwischen 0,05 M und 0,5 M bei 25°C.

[0055] Die für die Erfindung verwendeten Lösungen werden als Medium mit variabler Durchlässigkeit in einer selbstlöschenden, Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase verwendet. Da diese Einrichtungen eine "Lösungsphase" aufweisen, müssen die Konzentrationen der Verbindungen in der Lösung für eine Einrichtung, die in einem gegebenen Temperaturbereich mit einem über die Lösung angelegten Potential, das ein bestimmtes Maximum nicht überschreitet, betrieben werden soll, so gewählt sein, daß eine Präzipitation der Substanzen aus der Lösung nicht auftritt, sowohl bei Gleichgewicht mit einem Potential von Null, als auch während des Betriebs der Einrichtung, wenn kathodische(s), elektrochrome(s) Material(ien) an der Kathode reduziert wird (werden) und anodische(s), elektrochromes Materialien) an der Anode oxidiert wird (werden). Unter der Voraussetzung, daß beim Gleichgewicht bei einem Potential von Null bei allen Temperaturen im Bereich des beabsichtigten Gebrauchs alle Verbindungen in der Lösung in Konzentrationen vorliegen, die unterhalb ihrer Löslichkeit liegen, tritt gewöhnlich während des Betriebs einer Einrichtung, die die Lösung als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit umfaßt, eine Präzipitation nicht auf.

[0056] Mit der "selbstlöschenden" Eigenschaft der erfindungsgemäßen Einrichtung ist gemeint, daß, nachdem eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden erniedrigt oder entfernt wurde, sich die Durchlässigkeit der Lösung in der Einrichtung spontan auf einen Wert erhöht, der für die neue Potentialdifferenz charakteristisch ist, ohne daß eine Umkehrung der Polarität der Elektroden erforderlich ist. Die "selbstlöschende" Eigenschaft der erfindungsgemäßen Einrichtung wird durch spontane, offensichtlich durch Diffusion beschränkte Reaktionen der oxidierten, anodischen Verbindungen mit reduzierten, kathodischen Verbindungen gewährleistet, die anodische Verbindungen und kathodische Verbindungen in ihrem Gleichgewichtszustand bei einer Potentialdifferenz von Null ergeben.

[0057] Bei der praktischen Anwendung der erfindungsgemäßen Einrichtung ist es wichtig, daß sowohl die Abnahme der Durchlässigkeit der Lösung einer Einrichtung, die auftritt, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gesteigert wird, wie auch der Anstieg der Durchlässigkeit einer Lösung einer Einrichtung, der bei der Selbstlöschung auftritt, ausreichend rasch erfolgt. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, wenn sowohl die Abnahme als auch der Anstieg der Durchlässigkeit so schnell wie möglich erfolgt. Bis zur vorliegenden Erfindung wurden kathodische und anodische Verbindungen, die den oben genannten, voltammographischen und kolorimetrischen Anforderungen genügen, nicht in Lösung kombiniert. Im Stand der Technik wurde nicht erkannt, daß durch die Anwesenheit sowohl kathodischer als auch anodischer Verbindungen in einer Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase, welche bei der Oxidation bzw. Reduktion einen Anstieg der Absorption innerhalb des interessierenden Wellenlängenbereichs zeigen, die Geschwindigkeit der Abnahme der Durchlässigkeit eine Geschwindigkeit sein kann, die für die kommerzielle Anwendung derartiger Einrichtungen geeignet ist, ohne daß eine kommerzielle Anwendung ausschließender Verlust in der Geschwindigkeit des Anstiegs der Durchlässigkeit durch Selbstlöschung bewirkt wird, wie es durch die die Einrichtung kennzeichnende Lösungsphase ermöglicht wird.

[0058] Weiter ist es für praktische Anwendungen der erfindungsgemäßen Einrichtung wichtig, daß die Lösungen in der Einrichtung stabil sind, sowohl während der Zeit, in der die Einrichtung nicht betrieben wird, als auch während des zyklischen Betriebs (d.h. wenn das Potential zwischen den Elektroden einer Einrichtung zwischen Null oder einem niedrigen Wert zu einem höheren Wert und zurück im Kreis geführt wird und als Folge die Durchlässigkeit der Lösung in der Einrichtung reversibel zwischen den höheren und niedrigeren Werten variiert). Ein Mangel an Stabilität zeigt sich in einem Anstieg der Absorption von weißem Licht oder von Licht bei Wellenlängen, bei denen die Absorption durch die Einrichtung verändert wird, das durch die Einrichtung, einschließlich der darin enthaltenen Lösung, durchtritt, wenn die Lösung sich im Gleichgewicht bei einem Potential von Null befindet, d.h. einem Gleichgewicht, bei dem keine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Einrichtung anliegt.

[0059] Eine Schwierigkeit, die eine kommerzielle Anwendung von selbstlöschenden Einkammer-Elektro-

chromeinrichtungen mit Lösungsphase verhindert hat, war die mangelnde Stabilität der in diesen verwendeten Lösungen mit variabler Durchlässigkeit. Die Gründe für diese Instabilität bei Einrichtungen gemäß dem Stand der Technik sind nicht vollkommen klar, sie können jedoch in Zusammenhang mit der chemischen Instabilität und der hohen Reaktivität einer der in den Lösungen im Stand der Technik verwendeten, anodischen und kathodischen Verbindungen, oder auch beider Verbindungsarten, in ihren oxidierten oder reduzierten Zuständen gegenüber dem Lösungsmittel und anderen Materialien stehen. Die vorliegende Erfindung hat diese Schwierigkeit durch die Erkenntnis gelöst, daß mit kathodischen und anodischen Verbindungen, die den oben genannten, voltammographischen Kriterien entsprechen, die für die Erfindung verwendeten Lösungen die Eigenschaft einer außerordentlichen und unerwartet hohen Stabilität zeigen, insbesondere eine Stabilität gegenüber zyklischer Reaktionsführung.

[0060] Es wurde gefunden, daß die Stabilität der für die Erfindung verwendeten Lösungen weiter verbessert werden kann, wenn in den Lösungen die Konzentration an Sauerstoff und, wenn das Lösungsmittel nicht Wasser ist, an Wasser auf ein Minimum reduziert wird. Daher wird eine erfindungsgemäße Einrichtung optional und bevorzugt vor dem Befüllen mit Lösung mit trockenem Stickstoff oder einem anderen inerten Gas gespült. Um die Sauerstoffkonzentration und, wenn das Lösungsmittel nicht Wasser ist, die Konzentration an Wasser in den zur Herstellung der Lösungen verwendeten Lösungsmitteln und gelösten Mitteln zu verringern und um die Verunreinigung der Lösungen mit Sauerstoff und Wasser auf ein Minimum zu reduzieren, ehe die Einrichtungen mit den Lösungen befüllt und die befüllten Einrichtungen versiegelt werden, werden Standardtechniken verwendet. Beispielsweise kann vor dem Befüllen trockener Stickstoff durch die Lösungen geblasen werden, um die Sauerstoffkonzentration zu verringern. Das Lösungsmittel kann, ehe es zur Herstellung einer Lösung verwendet wird, behandelt werden, indem es über ein Trocknungsmittel, beispielsweise aktiviertes Aluminiumoxid, geführt wird, um die Verunreinigung mit Wasser zu verringern. Zusätzlich können die zu lösenden Stoffe (elektrochrome Verbindungen; inerte, stromleitende Elektrolyten) durch Erhitzen auf ungefähr 110°C getrocknet werden, ehe sie zur Herstellung der Lösungen verwendet werden. Als Alternative können die fertigen Lösungen über ein Trocknungsmittel, wie aktiviertes Aluminiumoxid, geführt werden, ehe eine Einrichtung mit ihnen befüllt wird.

[0061] Neben jeder der oben genannten Maßnahmen, die verwendet werden können, um die Konzentration an Sauerstoff und Wasser in den für die Erfindung verwendeten Lösungen zu verringern, werden die für die Erfindung verwendeten Lösungen mit Standardverfahren gewöhnlich bei Raumtemperatur hergestellt, indem einfach die erforderliche Menge der zu lösenden Verbindungen im Lösungsmittel gelöst wird, um die erwünschte Konzentration zu erhalten.

[0062] Bestimmte Vorteile werden durch die Verwendung verdicker oder gelartiger Lösungen als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit in den erfindungsgemäßen Einrichtungen erreicht. Wie oben und weiter unten beschrieben, wurde in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gefunden, daß in selbstlöschen den Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase, die über längere Zeit kontinuierlich betrieben werden, Segregation eine Schwierigkeit darstellt. Eine Verdickung der für die Erfindung verwendeten Lösungen oder eine Überführung in ein Gel verringert die Bedeutung des Segregationsproblems, indem der Anteil der Segregation, der durch natürliche Konvektion verursacht wird, verringert wird.

[0063] Ein weiterer Vorteil, der durch die Verwendung gelförmiger oder verdickter Lösungen erhalten wird, betrifft die Zweckmäßigkeit und die Sicherheit. Sollte eine Einrichtung, beispielsweise durch Bruch einer der transparenten Seiten oder auf eine andere Weise geöffnet werden, würde eine in Gelform vorliegende oder verdickte Lösung wesentlich langsamer fließen als eine nicht gelförmige oder verdickte, und als Folge würde die Säuberung von den Lösungen vereinfacht und das Risiko, daß eine Person in Kontakt mit einer reizenden oder gesundheitsschädlichen Substanz kommt, die in der Lösung enthalten sein könnte, würde verringert. In Einrichtungen, bei denen die transparenten Seiten oder andere Bestandteile bei einem Bruch bersten oder zer-splittern könnten, würde eine gelförmige oder verdickte Lösung dazu führen, daß die Bruchstücke überwiegend an Ort und Stelle bleiben, wodurch die bei einem Bruch der Einrichtung mögliche Verletzungsgefahr verringert wird.

[0064] In der vorliegenden Erfindung werden die Ausdrücke "verdicken" und "gelieren" als gegeneinander austauschbar verwendet und beziehen sich auf den Anstieg der Viskosität einer Lösung, wenn diese mit bestimmten Substanzen vermischt wird, unabhängig davon, ob bei diesem Vorgang ein echtes Gel gebildet wird. Jede Substanz, die eine Lösung verdicken kann ohne dabei mit dem Lösungsmittel, den inerten, stromleitenden Elektrolyten oder den in dieser enthaltenen, anodischen oder kathodischen Verbindungen zu reagieren, kann verwendet werden, um die erfindungsgemäße Lösung zu verdicken oder in ein Gel zu überführen. Die erforderliche Menge an Verdicker oder Geliermittel kann einfach unmittelbar vor dem Befüllen einer Einrichtung

mit der Lösung kombiniert werden, vorausgesetzt, es bleibt ausreichend Zeit für solch ein Befüllen zur Verfügung, ehe die Lösung zu viskos wird. Als Alternative kann die erforderliche Menge an Verdicker oder Geliermittel vor oder nach dem Einführen der Lösung in die Einrichtung gegeben werden und die Vermischung mit der Lösung in der Lösungsphase der Einrichtung *in situ* ausgeführt werden; ein Beispiel für diese Verfahren, bei dem der Verdicker vor der Lösung eingeführt wird, wird in Beispiel VI gezeigt.

[0065] Wie dem Fachmann verständlich, kann die Konzentration des Verdickers oder des Geliermittels, das zur Herstellung einer für die Erfindung verwendeten, verdickten oder gelförmigen Lösung eingesetzt wird, in Abhängigkeit von einer Reihe von Faktoren variieren. Diese Faktoren umfassen den verwendeten Verdicker oder das Geliermittel, das verwendete Lösungsmittel und die gewünschte Viskosität der verdickten oder gelförmigen Lösung. Beim bevorzugten Lösungsmittel, Propylencarbonat, und dem für dieses Lösungsmittel bevorzugten Verdicker weist die durch Lösen des unter der Marke LUCITE L® verkauften Acrylplattenmaterials in einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Methylethylketon oder Dichlorethan erhaltene Zusammensetzung eine Konzentration des Verdickers im organischen Lösungsmittel zwischen ungefähr 3% (w/w) und ungefähr 30% (w/w), vorzugsweise zwischen ungefähr 5% (w/w) und ungefähr 25% (w/w), und insbesondere bevorzugt zwischen ungefähr 7% (w/w) und ungefähr 15% (w/w) auf.

[0066] Manos, s.o., führt bestimmte, andere Verdicker auf, die für die Herstellung der für die Erfindung verwendeten, verdickten oder gelförmigen Lösungen herangezogen werden können. Es hat sich im Zusammenhang mit dieser Erfindung gezeigt, wobei Propylencarbonat als Lösungsmittel verwendet wird, daß die Zusammensetzung, die erhalten wird, indem das unter der Marke PLEXIGLAS verkaufte Acrylplattenmaterial in einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Methylethylketon oder Dichlorethan, gelöst wird, ebenfalls zum Verdicken verwendet werden kann.

[0067] Der bevorzugte Verdicker wird erhalten, indem ein Lösungsmittel, wie Dichlorethan (1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan oder Mischungen der 1,1- und 1,2-Isomeren) mit kommerziell erhältlichem Acrylplattenmaterial, LUCITE L®, vermischt wird, die erhaltene Lösung von Rückständen abgetrennt wird und schließlich das Lösungsmittel verdampft wird. Der Rückstand, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt, ist der "Verdicker aus Acrylplattenmaterial".

[0068] In Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wurde unerwartet gefunden, daß die Verwendung dieses bevorzugten Verdickers ungewöhnlich zweckmäßig und hervorragend geeignet für die Konstruktion erfindungsgemäßer Einrichtungen ist, die Propylencarbonatlösungen als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit verwenden. Diese Zweckmäßigkeit und Eignung ist auf die in Beispiel VI gezeigten Tatsachen zurückzuführen, daß eine bestimmte Menge an Verdicker in die Einrichtung eingebracht werden kann, indem einfach eine Lösung des Verdickers auf die die Elektrode tragende Seite der Wand einer Einrichtung aufgestrichen oder aufgesprührt wird und anschließend das Lösungsmittel vor dem Zusammenbau der Einrichtung verdampft wird, und der in der Einrichtung enthaltene Verdicker von einer für die Erfindung verwendeten Propylencarbonatlösung spontan aufgenommen wird und diese verdickt, nachdem die Einrichtung in der üblichen Weise mit der Lösung gefüllt wurde.

[0069] Eine im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung aufgefundene, unerwartete und stark erwünschte Eigenschaft der für die Erfindung verwendeten, mit dem bevorzugten Verdicker aus Acrylplattenmaterial verdickten Lösung besteht darin, daß die Zeit, die zur Färbung einer Einrichtung, in der eine derartige Lösung als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit verwendet wird, erforderlich ist, nicht wesentlich länger als die Zeit ist, die benötigt wird, um eine gleichartige Einrichtung zu färben, bei der kein Verdicker in der Lösung vorhanden ist. Mit einem derartigen Verdicker können daher die oben genannten, durch die Verwendung einer verdickten Lösung als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit in einer erfindungsgemäßen Einrichtung erzielbaren Vorteile genutzt werden, ohne daß sich dies merklich auf den Vorteil einer raschen Einfärbung auswirkt, der bei Einrichtungen besteht, in denen eine nicht verdickte, erfindungsgemäße Lösung als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit verwendet wird.

[0070] Zum Betrieb wird eine erfindungsgemäße Einrichtung mit einer Energiequelle verbunden, die zwischen den Elektroden der Einrichtung eine Potentialdifferenz mit konstanter Polarität zur Verfügung stellen kann. Unter Bezugnahme auf die **Fig. 1** und **2** wird diese Verbindung durch die Anschlüsse **15A** und **16A** der elektrisch leitenden Drähte oder Streifen bewirkt, die an den Elektrodenschichten der Wände der Einrichtung befestigt sind, um in elektrisch leitendem Kontakt mit den Elektrodenschichten zu stehen. Als Energiequelle kann jede Gleichstrom- oder Wechselstromenergiequelle aus dem Stand der Technik verwendet werden; im Fall einer Wechselstromquelle werden jedoch Kontrollelemente, wie Dioden, zwischen der Energiequelle und den Elektroden angeordnet, um sicherzustellen, daß die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden nicht mit

den Polaritätsänderungen des Potentials der Quelle ihre Polarität ändert. Geeignete Gleichstromquellen sind lagerfähige Batterien, wie Autobatterien oder Trockenzellenbatterien. Die von der Energiequelle den Elektroden der Einrichtung zugeführte Energie kann mit jedem aus dem Stand der Technik bekannten Mittel überwacht werden, so daß das zwischen den Elektroden der Vorrichtung über der Lösung anliegende Potential nicht eine Potentialdifferenz überschreitet, bei der irreversible Reaktionen, wie einer Elektrolyse des Lösungsmittels, eine Reduktion oder Oxidation des inerten, stromleitenden Elektrolyten, unimolekulare Zersetzungreaktionen der elektrochromen Verbindungen usw. auftreten. Um die Grauskalierungseigenschaft der erfindungsgemäßen Einrichtung nutzen zu können, wird die den Elektroden der Einrichtung zugeführte Energie in der Weise überwacht, daß das Potential in einem Bereich von ungefähr 0,1 V bis zu einem Potential, das etwas unterhalb des Werts liegt, bei dem in der Einrichtung irreversible Reaktionen in einem merklichen Ausmaß auftreten, verändert werden kann, jedoch bei jedem gewünschten Potential innerhalb dieses Bereichs konstant gehalten werden kann. Mit der Energiequelle kann auch ein Schaltungsmittel verbunden sein, so daß das Potential zwischen den Elektroden der Einrichtung durch Öffnen oder Kurzschließen des Kreises auf Null reduziert werden kann. Weil in bestimmten Fällen eine zusätzliche Geschwindigkeit bei der Selbstlöschung erreicht werden kann, indem für eine kurze Periode (z.B. ungefähr 0,5 bis 5 Sekunden) ein Potential an den Elektroden angelegt wird, dessen Polarität entgegengesetzt zu demjenigen während der Erniedrigung der Durchlässigkeit ist, können die Schaltungsmittel auch Mittel umfassen, um diese Umkehrung zu bewirken. Die Mittel zur Überwachung des den Elektroden zugeführten Potentials und die Schaltungsmittel können entweder manuell oder automatisch betrieben werden.

[0071] Um die in der für die Erfindung verwendeten Lösung enthaltenen, elektrochromen Substanzen zu oxidiern und zu reduzieren und damit eine Verringerung der Durchlässigkeit der Lösung zu bewirken, muß die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden hoch genug sein, um zu bewirken, daß zwischen den Elektroden ein Strom durch die Lösung fließt. Gewöhnlich ist eine Potentialdifferenz zwischen ungefähr 0,3 V und ungefähr 0,5 V ausreichend, um zu bewirken, daß ein Strom fließt und die für die Erfindung verwendete Lösung beginnt, sich zu verdunkeln oder die Farbe zu wechseln.

[0072] Das Ausmaß der Verdunkelung im stationären Zustand bei einer bestimmten, erfindungsgemäßen Einrichtung hängt von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ab; wegen dieser Eigenschaft sind die erfindungsgemäßen Einrichtungen als "Grauskala"-Einrichtungen geeignet.

[0073] Wie dem Fachmann unmittelbar zugänglich, hängt das maximale Potential, das zwischen den Elektroden einer Einrichtung angelegt werden kann, ohne daß die Stabilität der Lösung gestört wird, von einer Reihe von Faktoren ab, wie dem Potential, bei dem eine Elektrolyse des Lösungsmittels auftritt, und den Potentialen, bei denen Zersetzungreaktionen der elektrochromen Verbindungen auftreten. Erfindungsgemäße Einrichtungen, bei denen Wasser als Lösungsmittel für die Lösung verwendet wird, werden allgemein bei weniger als ungefähr 1,4 V betrieben, um eine Elektrolyse des Wassers zu vermeiden. Die erfindungsgemäßen Einrichtungen mit zyklischen Ethern als Lösungsmittel können in manchen Fällen bei Potentialdifferenzen über die Lösungsschicht von bis zu 4 Volt betrieben werden. Im allgemeinen wird jedoch in den erfindungsgemäßen Einrichtungen die Potentialdifferenz über die Lösung unterhalb von 2 Volt gehalten.

[0074] Dem Fachmann ist unmittelbar verständlich, daß im stationären Zustand bei einer bestimmten Potentialdifferenz über der Lösungsschicht einer erfindungsgemäßen Einrichtung an den Elektroden kontinuierlich kathodische, elektrochemische Verbindungen reduziert und anodische, elektrochemische Verbindungen oxidiert werden und gleichzeitig und mit derselben Rate, mit der die elektrochemische Oxidation und Reduktion stattfindet, durch die Reaktion reduzierter, kathodischer, mit oxidierten, anodischen Verbindungen reduzierte, kathodische Verbindungen in ihre Gleichgewichtsform bei einem Potential von Null zurückoxidiert werden und oxidierte, anodische Verbindungen in ihre Gleichgewichtsform bei einem Potential von Null zurückreduziert werden. Die Rate, die sich bei einem bestimmten Potential über der Lösung einer Einrichtung im stationären Zustand einstellt, hängt von dem Stromfluß durch die Lösung bei diesem Potential ab. Dieser Strom wird im allgemeinen nicht als unabhängige Variable im Betrieb der Einrichtungen betrachtet, da er von anderen Faktoren abhängt, die unabhängig variiert werden, wie der Leitfähigkeit der Lösung der Einrichtung (die wiederum von der Zusammensetzung der Lösung abhängt, einschließlich der Zusammensetzung des inerten, stromleitenden Elektrolyten), und dem über der Lösung anliegenden Potential. Der Strom, der während des normalen Betriebs der Einrichtung fließt, liegt typischerweise im Bereich von 0,1 bis 20 Milliampère pro Quadratzentimeter der mit der Lösung in Kontakt stehenden Kathoden- oder Anodenfläche.

[0075] Wie oben erwähnt, besteht eine Schwierigkeit, die im Zuge der Erfindung bemerkt wurde, darin, daß in einer selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit Lösungsphase, die kontinuierlich über längere Zeit, länger als ungefähr 20 Minuten, betrieben wird (d.h. bei einem Potential anders als Null gehalten

wird), Segregation auftritt. Diese Segregation scheint ähnlich zu der Segregation zu sein, die beim Betrieb großer, elektrochemischer Zellen beobachtet wird. Die bei erfindungsgemäßen Einrichtungen beobachtete Segregation hat daher eine Komponente, die auf die Migration geladener, elektrochromer Verbindungen in elektrischen Potentialgradienten in der Lösungsschicht einer Einrichtung zurückzuführen ist, und eine Komponente, die auf natürlicher Konvektion beruht, die durch unterschiedliche, lokale Dichten, die eine höher und die andere niedriger als die Dichte der gesamten Lösung um oxidierten anodische und reduzierten kathodische Moleküle verursacht wird.

[0076] Bevorzugt wird in erfindungsgemäßen Einrichtungen Segregation vermieden, da sie Anlaß zu störenden Farbtrennungen in der Lösungsschicht einer erfindungsgemäßen Einrichtung gibt und die Rate verringert, mit der sich die Einrichtungen selbst löschen.

[0077] Wie oben angedeutet, besteht ein Verfahren zur Reduktion zumindest der Komponente der natürlichen Konvektion der Segregation in erfindungsgemäßen Einrichtungen darin, eine verdickte oder gelförmige, erfindungsgemäße Lösung als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit zu verwenden.

[0078] Im Zuge der Erfindung ist ebenfalls gefunden worden, daß Segregation in einer erfindungsgemäßen Einrichtung im wesentlichen eliminiert werden kann, indem:

- a) in der Einrichtung eine erfindungsgemäße Lösung verwendet wird, die (i) kathodische und anodische Verbindungen in Konzentrationen am unteren Ende des Konzentrationsbereiches enthält, der ausreichend ist, um eine ausreichende Reduktion der Durchlässigkeit in den für die Erfindung verwendeten Lösungen zu bewirken, und (ii) eine Konzentration an stromleitenden Elektrolyten aufweist, die zumindest zweimal und vorzugsweise zehnmal höher ist als die gesamte Konzentration der anodischen oder die gesamte Konzentration der kathodischen Verbindungen, und
- b) in Bezug auf **Fig. 2** die Einrichtung so ausgerichtet wird, daß einer der leitenden Streifen oder Drähte **16** und der Streifen oder der Draht (nicht gezeigt), dessen Verlängerung den Anschluß **15A** bildet) höher (d.h. weiter von der Erdoberfläche entfernt) liegt als der andere und beim Anlegen eines Potentials an der Einrichtung, um die Durchlässigkeit der Lösung in der Einrichtung unter den Gleichgewichtswert bei einem Potential von Null abzusenken oder zu halten, der höhere, leitfähige Streifen oder Draht auf das höhere Potential gelegt wird (so daß die Elektrode, mit der er verbunden ist, die Anode ist).

[0079] Beispielsweise zeigen erfindungsgemäße Einrichtungen, die als Medium mit reversibel variabler Durchlässigkeit die in Beispiel VII beschriebene Lösung aufweisen, wenn sie, wie eben beschrieben, angeordnet sind, bei einem kontinuierlichen Betrieb für 24 Stunden bei 1,0 Volt keine merkliche Segregation.

[0080] Bevorzugte Ausführungsformen der Spiegel mit variabler Reflektivität sind schematisch im Querschnitt als Spiegel **300** und **400** in den **Fig. 3** und **4** dargestellt. Die Verbesserung bei diesen Spiegeln beruht auf der Positionierung der in **Fig. 3** mit **18A** und in **Fig. 4** mit **20** bezeichneten, planaren, reflektierenden Mittel in einem geringen Winkel relativ zur planaren, vorderen Fläche des Spiegels, die als Fläche **101** der Schicht **10** aus festem Material der Wand **100** des Spiegels **300** in **Fig. 3** und als Fläche **221** des prismenförmigen Stücks **22** des Spiegels **400** in **Fig. 4** gezeigt ist. Die vordere Fläche des Spiegels ist diejenige Fläche des Spiegels, die das Licht durchläuft, wenn es in den Spiegel eintritt und diesen wieder verläßt.

[0081] Die erfindungsgemäßen Spiegel umfassen eine Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit, die das Licht durchläuft, bevor und nachdem es durch die Reflexionsmittel reflektiert wird bzw. wurde.

[0082] Die Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit ist gekennzeichnet durch zwei planare, parallele, im Abstand angeordnete Flächen, die für Licht zumindest der Wellenlängen, bei denen die Reflektivität des Spiegels variiert wird, und vorzugsweise für alle Wellenlängen zumindest im sichtbaren Bereich transparent sind und zwischen denen ein absorbierendes Medium angeordnet ist, das während des Betriebs der Einrichtung reversibel variiert werden kann. In Bezug auf den in **Fig. 3** dargestellten Spiegel **300** und den in **Fig. 4** dargestellten Spiegel **400** sind diese Flächen die Fläche **101** aus der Schicht **10** aus festem Material und die Fläche **131** der Schicht **13** aus festem Material.

[0083] Bei den Spiegeln **300** bzw. **400** der **Fig. 3** und **4** sind die Einrichtungen mit reversibel variabler Durchlässigkeit, einschließlich der Flächen **101** und **131**, elektrochrome Einrichtungen, die im wesentlichen mit der in **Fig. 2** dargestellten, erfindungsgemäßen Einrichtung gleichartig sind.

[0084] Bei einer Ausführungsform des verbesserten, erfindungsgemäßen Spiegels mit variabler Reflektivität, die als Spiegel **300** in **Fig. 3** dargestellt ist, ist ein prismenförmiger Spiegel **180** mit einem transparenten Lami-

nierungsmaterial, das durch die Schicht **19** dargestellt ist, auf die Fläche **131** der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit laminiert. Der prismaförmige Spiegel kann beispielsweise ein konventioneller, prismaförmiger Spiegel sein, wie er für Rückspiegel in Automobilen verwendet wird. Der prismaförmige Spiegel besteht im wesentlichen aus einem prismaförmigen Stück **18** aus transparentem, festem Material, wie Glas oder klarem Plastik, und einer Schicht **18A** eines hochreflektierenden Materials, wie Silber, das mit aus der Spiegelherstellung bekannten Standardtechniken auf einer Oberfläche des festen Materials aufgebracht wurde, so daß ein hoher Anteil, vorzugsweise zumindest 80%, des das feste Material durchlaufenden Lichts, das die reflektierende Schicht erreicht, durch das feste Material zurückreflektiert wird. Die stark reflektierende Fläche des prismaförmigen Spiegels bedeckt zumindest die gesamte Querschnittsfläche mit reversibel variabler Durchlässigkeit der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit des verbesserten Spiegels, die in **Fig. 2** mit **14** bezeichnet ist, jedoch im Querschnitt gemäß **Fig. 3** nicht gezeigt ist. Die hochreflektierende Schicht **18A** stellt das reflektierende Mittel des verbesserten, erfindungsgemäßen Spiegels dar.

[0085] Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung, die ähnlich zu der in **Fig. 3** dargestellten ist, ist die Schicht aus Laminierungsmaterial nicht vorhanden. Dafür ist die Fläche des prismaförmigen Spiegels, welche nicht mit einer stark reflektierenden Schicht bedeckt ist, mit einer elektrisch leitenden Schicht beschichtet, um als Elektrode der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit zu wirken, und der prismaförmige Spiegel mit der Elektrodenschicht ersetzt die Wand **130** als eine Wand der Einrichtung.

[0086] Bei noch einer weiteren Ausführungsform des verbesserten, erfindungsgemäßen Spiegels mit variabler Reflektivität, die in **Fig. 4** durch den Spiegel **400** dargestellt ist, ist das reflektierende Mittel eine Schicht **20** aus hochreflektierendem Material, wie Silber, das durch aus der Spiegelherstellung bekannte Standardtechniken auf die Fläche **131** der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit aufgebracht wurde, so daß ein hoher Anteil, vorzugsweise mindestens 70%, des die Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit durchlaufenden Lichts, das das reflektierende Material erreicht, durch die Fläche **131** zurückreflektiert wird. Weiter ist bei der durch den Spiegel **400** in **Fig. 4** dargestellten Ausführungsform des verbesserten Spiegels die mit **101** bezeichnete Fläche der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit, die parallel und im Abstand zur Fläche **131** angeordnet ist, mit einem transparenten Laminierungsmaterial, das durch die Schicht **21** dargestellt ist, auf ein prismaförmiges Stück **2** aus transparentem, festem Material, wie Glas oder klares Plastik, dessen eine Fläche **221** die vordere Fläche des verbesserten Spiegels bildet, durch die das von den reflektierenden Mitteln **20** reflektierte Licht eintritt und wieder austritt, laminiert. Die hochreflektierende Schicht **20** und das prismaförmige Stück **22** bedecken zumindest die gesamte in **Fig. 2** mit **14** bezeichnete, jedoch in **Fig. 4** im Querschnitt nicht dargestellte Querschnittsfläche mit reversibel variabler Durchlässigkeit der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit des verbesserten Spiegels.

[0087] Bei noch einer weiteren Ausführungsform des verbesserten, erfindungsgemäßen Spiegels mit variabler Reflektivität, die ähnlich zu der in **Fig. 4** dargestellten ist, ist die Schicht aus Laminierungsmaterial nicht vorhanden, und die die Elektrode tragende Wand **100** ist durch das prismaförmige Materialstück ersetzt, dessen eine Fläche mit einer Schicht aus elektrisch leitendem Material beschichtet ist, um als Elektrode der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit zu dienen.

[0088] Bei den verbesserten, erfindungsgemäßen Spiegeln beträgt der Winkel zwischen der Ebene der reflektierenden Mittel oder der reflektierenden Schicht (d.h. in **Fig. 3** die Schicht **18A** und in **Fig. 4** die Schicht **20**) und der vorderen Fläche (d.h. in **Fig. 3** die Fläche **101** und in **Fig. 4** die Fläche **221**) vorzugsweise zwischen ungefähr 1° bis ungefähr 5°.

[0089] Als Laminierungsmaterial der Schicht **19** des Spiegels **300** aus **Fig. 3** und der Schicht **21** des Spiegels **400** aus **Fig. 4** kann jedes aus dem Stand der Technik bekannte, transparente Laminierungsmaterial verwendet werden. Ferner kann jedes aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren verwendet werden, um beim Spiegel **300** den prismaförmigen Spiegel **180** auf die Fläche **131** oder das prismaförmige, feste Teil **22** auf die Fläche **101** zu laminieren. Bei einem bevorzugten, erfindungsgemäßen Spiegel, wie dem Spiegel **300**, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die reflektierenden Mittel die reflektierenden Mittel eines prismaförmigen Spiegels sind, wird die Fläche **131** von einem Stück aus Glas gebildet; das aus festem Material aufgebaute Element **18** des prismaförmigen Spiegels besteht aus Glas, und das transparente Laminierungsmaterial ist Polyvinylbutyral (PVB). In ähnlicher Weise ist bei einem bevorzugten, erfindungsgemäßen Spiegel, wie dem Spiegel **400**, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die reflektierenden Mittel direkt auf einer Fläche der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit befestigt sind und bei dem ein prismaförmiges Teil aus festem Material auf die Fläche der Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit laminiert ist, die parallel und im Abstand zu der Fläche angeordnet ist, auf der das reflektierende Mittel befestigt ist, das Oberflächenelement **101** ein Teil aus Glas, das prismaförmige Materialteil aus Glas hergestellt und das transparente Laminierungs-

material PVB.

[0090] In den **Fig. 3** und **4** entspricht die Wand **100** mit ihren Elementen **10** und **10A**, die Wand **130** mit ihren Elementen **13** und **13A**, der Abstandhalter **11**, der Lösungsraum **12** und der Draht oder der Streifen **16** den entsprechend bezifferten Elementen der in **Fig. 2** dargestellten Einrichtung **200**. Der Draht oder Streifen **15** aus den **Fig. 3** und **4** läuft in einen Anschluß oder eine Verlängerung aus, die dem in **Fig. 2** dargestellten Anschluß **15A** entspricht.

[0091] Der erfindungsgemäße Spiegel ist gewöhnlich in einem Rahmen montiert, der mit Ausnahme eines großen Teils der Querschnittsfläche (bei der Einrichtung **200** in **Fig. 2** mit **14** bezeichnet) mit reversibel variabler Durchlässigkeit, die das durch die reflektierenden Mittel des Spiegels reflektierte und vom Betrachter des Spiegels wahrgenommene Licht vor und nach der Reflexion durch die reflektierenden Mittel passiert, die Sicht auf die gesamte Einrichtung mit reversibel variabler Durchlässigkeit abschirmt. Die Orientierung des Spiegels kann manuell oder automatisch eingestellt werden. Die (in **Fig. 2** dargestellten) Anschlüsse **15A** und **16A** der Einrichtung werden mit Steuereinrichtungen der Energiequelle (z.B. Schaltermittel, Mittel zur Überwachung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden) verbunden, die optional in der Struktur des Rahmens hinter der Einrichtung und den reflektierenden Mitteln oder vollkommen getrennt vom Rahmen und dem Gehäuse angeordnet sein können und die wiederum mit einer Energiequelle, wie einer Batterie verbunden sind. Die Energiequelle, insbesondere im Fall von kleinen Batterien, kann ebenfalls in der Rahmenstruktur angeordnet sein; im allgemeinen ist die Energiequelle (z.B. eine Autobatterie) jedoch außerhalb des Rahmens angeordnet. Die bevorzugte Anwendung der Spiegel mit variabler Reflektivität ist die Verwendung als blendfreier Rückspiegel für Automobile.

[0092] Die Erfindung wird genauer in den folgenden Beispielen beschrieben.

[0093] Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle in den Beispielen angegebenen Konzentrationen auf Raumtemperatur (20°C – 27°C), und alle Temperaturen sind in $^{\circ}\text{C}$ angegeben.

Beispiel I

[0094] Aus zwei Glasplatten mit einer Fläche von $7,6\text{ cm} \times 12,7\text{ cm}$, die durch $0,020\text{ cm}$ starke Streifen aus Nylon-Monofilamenten auf Abstand gehalten werden, wurde eine Zelle hergestellt. Die Glasplatten waren auf einer Seite mit transparenten, leitenden Elektroden aus mit Indium dotiertem Zinnoxid (ITO) beschichtet, und diese Seiten wurden so angeordnet, daß sie sich im Inneren der Zelle gegenüberlagen. Wie in **Fig. 2** dargestellt, waren die Glasplatten leicht gegeneinander versetzt, so das zwei parallele, schmale, überstehende Streifen aus ITO-Beschichtung entlang der $12,7\text{ cm}$ langen Seite jeder der Platten auf gegenüberliegenden Seiten des Lösungsvolumens ausgebildet wurden. Der Kontakt wurde hergestellt, indem mit leitendem Silberepoxyharz Kupferstreifen entlang der schmalen, überstehenden Streifen aus ITO-Beschichtung befestigt wurden, und anschließend wurden die Zellen mit isolierendem Epoxyharz versiegelt. Vor der endgültigen Versiegelung wurde der Raum zwischen den Elektroden mit einer Lösung von $0,05\text{ M}$ N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylen-diamin, $0,05\text{ M}$ 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat und $0,5\text{ M}$ Tetra-n-butylammoniumfluoroborat in Propylencarbonat gefüllt.

[0095] Wurden zwischen den Elektroden $1,0$ Volt angelegt, änderte sich die Lösung, die anfangs farblos erschien, zu einer tief violetten Farbe. Die Lösung kehrte in ihren ausgebleichten, farblosen Zustand zurück, wenn der Stromkreislauf der Zelle geöffnet oder die Zelle kurzgeschlossen wurde. Die Zelle kehrte schneller in ihren ausgebleichten Zustand zurück, wenn die Polarität des Potentials von $1,0$ Volt zwischen den Elektroden für mehrere Sekunden umgekehrt wurde und die Zelle anschließend kurzgeschlossen wurde.

[0096] Wurde die Fläche (die der mit ITO beschichteten Fläche gegenüberlag) einer der Glasplatten versilbert, wurde die Einrichtung, wenn sie durch die nicht versilberte Glasseite betrachtet wurde, zu einem Spiegel mit variabler Reflektivität.

Beispiel II

[0097] Eine als Spiegel mit variabler Reflektivität wirkende Zelle wurde aus zwei Glasplatten mit einer Fläche von $10,2\text{ cm} \times 10,2\text{ cm}$, die durch $0,013\text{ cm}$ starke Glasperlen im Abstand gehalten wurden, gebildet. Eine Seite einer der Glasplatten wurde mit ITO beschichtet, und eine Seite der anderen Glasplatte wurde mit einer im Vakuum aufgebrachten Schicht aus Inconel-Metall beschichtet. Die Zelle wurde zusammengebaut, wobei sich im Inneren der Zelle die Elektrodenschichten aus ITO und Inconel gegenüberlagen. Der Kontakt der Kupferstreifen

fen mit den Elektrodenflächen, die Versiegelung und der Aufbau der Einrichtung entsprachen der Zelle aus Beispiel I. Der Raum zwischen den Elektroden wurde mit einer Lösung von 0,02 M 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin, 0,02 M Tetramethylen-bis-[4(1-benzylpyridin-4'-yl)-pyridinium]tetrafluoroborat und 0,1 M Tetra-n-butylammoniumfluoroborat in Propylencarbonat gefüllt.

[0098] Die Reflektivität der Inconel-Elektrode nahm rasch ab, wenn zwischen der ITO- und der Inconel-Elektrode ein Potential von 1,0 Volt angelegt wurde. Das angelegte Potential bewirkte, daß sich die Lösungsschicht zu einem dunklen blau-grün veränderte. Eine Entfernung des angelegten Potentials bewirkte, daß die Lösung in ihren klaren Gleichgewichtszustand bei einem Potential von Null zurückkehrte, und die Reflektivität der Inconel-Elektrode kehrte zu ihrem ursprünglichen, hohen Wert wie vor dem Anlegen der Potentialdifferenz zurück.

Beispiel III

[0099] Eine Einrichtung, die als Lichtfilter oder Fenster mit variabler Durchlässigkeit wirkte, die jedoch auch, wie in Beispiel VIII beschrieben, als Spiegel verwendet werden kann, wurde hergestellt, indem zwei auf einer Seite mit ITO beschichtete Glasplatten unter Verwendung von Glasperlen als Abstandhalter in einem Abstand von 0,013 cm angeordnet wurden. Die Abmessungen der Glasplatten betrugen 6,4 cm × 25,4 cm. Die mit ITO beschichteten Flächen waren einander zugewandt. Der Kontakt mit den Kupferstreifen, die Versiegelung und der Aufbau der Einrichtung entsprachen der Einrichtung aus Beispiel I, wobei die Streifen entlang der 25,4 cm langen Seiten der Platten angeordnet waren. Der Raum zwischen den Elektroden wurde mit einer Lösung von 0,05 M 1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat und 0,05 M 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin in Propylencarbonat gefüllt.

[0100] Die Anwendung eines Potentials von 1,1 Volt zwischen den Elektroden über die Lösungsschicht bewirkte, daß die Durchlässigkeit der Einrichtung für weißes Licht innerhalb von 11 Sekunden von 81,5% auf 10,0% abnahm. Die Durchlässigkeit der Einrichtung im stationären Zustand, wobei 1,1 Volt anlagen, betrug 6,0%. Nachdem die Elektroden kurzgeschlossen worden waren, nahm die Durchlässigkeit der Einrichtung in 7 Sekunden von 10% wieder auf 70% zu, und die Durchlässigkeit stieg innerhalb von 16 Sekunden, nachdem die Elektroden kurzgeschlossen waren, wieder auf 81,5% an. Die Einrichtung wurde bei Raumtemperatur 40.000 Mal zwischen ihrer Durchlässigkeit bei einem Potential von Null und der Durchlässigkeit im stationären Zustand, in dem 1,1 Volt zwischen den Elektroden anlagen, im Kreislauf geführt. Nach 40.000 Zyklen betrug die Durchlässigkeit der Einrichtung bei einem Potential von Null 78,5%, und die Durchlässigkeit im stationären Zustand bei einem anliegenden Potential von 1,1 Volt blieb bei 6,0%. Die Geschwindigkeit der Wechsel in der Durchlässigkeit wurde durch die Zyklen nicht beeinflußt. Nachdem die Einrichtung bei 55°C 20.000 zusätzliche Zyklen zwischen einer Durchlässigkeit bei einem anliegenden Potential von Null und einer Durchlässigkeit im stationären Zustand bei 1,1 Volt ausgeführt hatte, sank die Durchlässigkeit bei einem anliegenden Potential von Null auf 71,5%, während sie bei 1,1 Volt bei 6,0% verblieb:

Tabelle VII

	anodische elektrochrome Verbindung	kathodische elektrochrome Verbindung
1.	5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin	1,1'-Di(n-heptyl)-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat
2.	5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin	1,1'-Di(n-heptyl)-4,4'-bipyridiniumdiperchlorat
3.	5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin	1,1'-Diphenyl-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat
4.	10-Methylphenothiazin	1,1'-Di(n-heptyl)-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat
5.	10-Ethylphenoxazin	1,1'-Di(n-heptyl)-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat
6.	Tetrathiafluvalen	1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat

Beispiel IV

[0101] Es wurden zahlreiche Verbindungen auf ihre Eignung als anodische oder kathodische Verbindung in den erfindungsgemäßen, selbstlöschenden Einkammer-Elektrochromeinrichtungen mit Lösungsphase mit Propylenkarbonat als Lösungsmittel getestet.

[0102] Es wurde gefunden, daß einige Verbindungen wegen ihrer Instabilität gegenüber Reduktion (kathodische Verbindungen) oder Oxidation (anodische Verbindungen) ungeeignet waren. Eine solche Instabilität wird durch die Abwesenheit jeglicher oder die Anwesenheit nur einer chemisch reversiblen Reduktionswelle (im Fall einer kathodischen Verbindung) oder chemisch reversiblen Oxidationswelle (im Fall einer anodischen Verbindung) in einem bei Raumtemperatur mit Standardtechniken im Lösungsmittel aufgenommenen Strom-Spannungsdiagramm der Verbindung angezeigt.

[0103] Bei keiner Verbindung, die in einem Lösungsmittel mindestens zwei chemisch reversible Strom-Spannungs-Reduktionswelle (im Fall einer kathodischen Verbindung) oder mindestens zwei chemisch reversible Strom-Spannungswellen (im Fall einer anodischen Verbindung) aufwies, wurde gefunden, daß sie zu einer nicht annehmbaren Instabilität, insbesondere bei zyklischer Betriebsführung, führte, wenn sie in Lösung im Lösungsmittel mit irgendeiner anderen Verbindung oder Verbindungen mit den gleichen Eigenschaften kombiniert wurde. Diese Beobachtung trifft insbesondere für solche Kombinationen zu, die zumindest eine kathodische Verbindung und zumindest eine anodische Verbindung umfassen.

[0104] Natürlich muß eine Verbindung, um geeignet zu sein, bei der Reduktion oder Oxidation im Lösungsmittel eine Änderung des Extinktionskoeffizienten bei zumindest einer Wellenlänge des sichtbaren Bereichs (4200 Å bis 700 Å) zeigen. Um eine Stabilität sicherzustellen, muß im Fall, daß die Verbindung eine kathodische Verbindung ist, ein derartiger Wechsel mit der Reduktion auftreten, die der ersten der zumindest zwei chemisch reversiblen Reduktionswellen entspricht oder im Fall, daß die Verbindung eine anodische Verbindung ist, mit der Oxidation auftreten, die der ersten der mindestens zwei chemisch reversiblen, voltammographischen Oxidationswellen entspricht.

[0105] Neben den Mindestanforderungen einer kathodischen oder anodischen, elektrochromen Verbindung zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen Lösung sollte eine Verbindung in ihrem Gleichgewichtszustand bei einem Potential von Null bevorzugt eine Löslichkeit im Lösungsmittel einer solchen Lösung von mindestens 10^{-4} M bei 25°C haben und bei zumindest einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich im Fall einer kathodischen Verbindung bei der der ersten, chemisch reversiblen, voltammographischen Reduktionswelle entsprechenden Reduktion oder im Fall einer anodischen Verbindung bei der der ersten, chemisch reversiblen, voltammographischen Oxidationswelle entsprechenden Oxidation einen Anstieg des Extinktionskoeffizienten, um einen Faktor von mindestens ungefähr 10^2 bis mindestens ungefähr $10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ zeigen.

[0106] Verbindungen, die in Propylencarbonat als Lösungsmittel den Kriterien für die notwendigen und die wünschenswerten Eigenschaften entsprechen, sind alle diejenigen, die in einem der Experimente I bis III oder in Tabelle VII genannt sind, sowie zusätzlich die neue anodische Verbindung N,N,N"-Trimethyltriphenazinoxazin, die bekannten, anodischen Verbindungen o-Toluidin, N,N,N',N"-Tetramethylbenzidin, N,N,N',N"-Tetraphenyl-1,4-phenylen-diamin sowie 5,10-Dihydro-5,10-diphenylphenazin und die bekannten, kathodischen Verbindungen 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid, 1,1'-Di(p-cyanophenyl)-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat und 1,1'-Diphenyl-4,4'-bipyridiniumiodid.

Beispiel V

[0107] Diese Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Einrichtungen als Grauskalaeinrichtungen geeignet sind, d.h. als Einrichtungen, bei denen durch die Einstellung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden die Durchlässigkeit auf Zwischenwerte zwischen dem Wert "klar" (d.h. dem Gleichgewicht bei einem Potential von Null) und dem dunkelsten Wert, der erreichbar ist, ohne die chemische Stabilität zu beeinflussen, eingestellt werden kann.

[0108] Es wurde eine Zelle, die der aus Beispiel III entsprach, hergestellt und mit einer Lösung gefüllt, die 0,04 M 1,1'-Di(n-heptyl)-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat und 0,04 M 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin in Propylencarbonat enthielt. Es wurde die Durchlässigkeit der Zelle im stationären Zustand für weißes Licht als Funktion der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Einrichtung gemessen und die in Tabelle IX angegebenen Werte erhalten:

Tabelle IX

Potential zwischen den Elektroden (Volt)	Durchlässigkeit im stationären Zustand (%)
0,0	83
0,1	83
0,2	83
0,3	83
0,4	81,5
0,5	71,5
0,6	56,0
0,7	42,0
0,8	31,0
0,9	24,0
1,0	17,0
1,1	13,0
1,2	11,5

Beispiel VI

[0109] Die als Spiegel mit variabler Reflektivität wirkende Einrichtung, welche eine verdickte Lösung enthielt, wurde hergestellt, indem die ITO-Fläche eines mit ITO beschichteten Glasstücks mit einer Lösung des Acrylplattenmaterials LUCITE L® in Dichlorethan beschichtet wurde. Nachdem das Dichlormethan verdampft war, blieb ein dünner Film des Acrylplattenmaterials, der 0,29 Gramm wog, auf der ITO-Fläche zurück. Dasselbe Glasstück, das auf der der ITO und acrylisches Material tragenden Seite gegenüberliegenden Seite eine übliche, bei Spiegeln verwendete Silberbeschichtung aufwies, wurde zur Herstellung einer Zelle verwendet, indem die Seite mit ITO und dem Acrylplattenmaterial in einem Abstand von 0,013 cm von der ITO-Seite eines zweiten Glasstücks, das nur eine ITO-Beschichtung auf einer Seite aufwies, angeordnet wurde. Der Abstand wurde mit Glaskugeln eingestellt. Die Abmessungen der Glasplatten betrugen 6,4 cm × 25,4 cm. Die Kontakte mit den Kupferstreifen, die Versiegelung und der Aufbau der Einrichtung entsprachen Beispiel III. Der Raum zwi-

schen der ITO- und Acrylplattenmaterial tragenden Seite des einen Glasstücks und der ITO-Seite des anderen Glasstücks wurde mit einer Lösung von 0,04 M 1,1'-Di-n-heptyl-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat, 0,04 M 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin und 0,1 Tetrabutylammoniumfluoroborat in Propylenkarbonat gefüllt.

[0110] Die Acrylschicht löste sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in der Propylenkarbonatlösung auf und führte zu einer Verdickung, und die Einrichtung konnte als Spiegel mit variabler Reflektivität betrieben werden, indem das Potential über die Lösung zwischen den ITO-Elektrodenschichten variiert wurde. Bei einer anliegenden Spannung von 1,2 Volt änderte sich die Reflektivität von 73,5% auf 20% innerhalb einer Periode von 2,5 Sekunden und erreichte im stationären Zustand eine Reflektivität von 9,0%. Nachdem die Elektroden kurzgeschlossen worden waren, stieg die Reflektivität innerhalb einer Zeit von 17 Sekunden von 9,0% auf 60,0% an und kehrte schließlich zum klaren Wert von 73,5% bei einem Potential von Null zurück.

Beispiel VII

[0111] Eine Einrichtung mit dem in Figur II dargestellten Aufbau wurde hergestellt, indem unter Verwendung von Standardverfahren eine elektrochrome Einrichtung, die der aus Beispiel III entsprach, mit dem klaren Laminiertsmaterial Polyvinylbutyral (PVB) auf einen konventionellen, prismaförmigen Rückspiegel für ein Automobil laminiert wurde. Die Einrichtung wurde mit einer Lösung von 0,02 M 1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridiniumdifluoroborat, 0,02 M 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin und 0,1 M Tetra-n-butylammoniumfluoroborat in Propylenkarbonat gefüllt. Diese Einrichtung wurde als Rückspiegel in einem Automobil verwendet. Während des Betriebs wirkte die Einrichtung als verzerrungsfreier Spiegel mit kontinuierlicher, variabler Reflektivität (d.h. als Grauskala), der eine hohe Wirksamkeit bei der Vermeidung von Blendung zeigte, die durch Fahrzeuge verursacht wurde, die sich bei Nachtfahrten von rückwärts näherten.

[0112] Die Einrichtung wurde bei einer Potentialdifferenz von Null betrieben, wenn nur eine geringe oder keine Blendwirkung von den Frontscheinwerfern der Fahrzeuge, die sich von rückwärts näherten, verursacht wurde, bei einer Potentialdifferenz von 0,6 Volt bei moderater Blendwirkung und bei 1,0 Volt bei starken Blendung.

[0113] Die Reflektivität der Silberfläche des Prismenspiegels betrug im klaren Zustand bei einem anliegenden Potential von Null mehr als 70% des auf die Einrichtung einfallenden Lichts. Im stationären Zustand, bei einem anliegenden Potential von 0,6 Volt, betrug sie ungefähr 30%, und bei einem anliegenden Potential von 1,0 Volt betrug die Reflektivität ungefähr 10%.

Patentansprüche

1. Elektrochromer Spiegel mit variabler Reflektivität, wobei die variable Reflektivität bewirkt wird durch eine selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit flüssiger Lösungsphase, in welcher ein selbstlöschendes Medium in flüssiger Lösungsphase in einem Raum (**12**) gehalten ist, der begrenzt ist von zwei im Abstand angeordneten Elektrodenschichten (**10a, 13a**), wobei der elektrochrome Spiegel eine hochreflektierende Schicht aufweist, welche Licht, das die hochreflektierende Schicht nach Durchgang durch die Lösung erreicht, durch die Lösung der Elektrochromeinrichtung hindurch reflektiert, wobei die Lösung eine anodische Verbindung und eine kathodische Verbindung enthält, die beide in ihrem oxidierten und reduzierten Zustand chemisch stabil sind zur Bildung der selbstlöschenden Elektrochromeinrichtung mit einer über einen Reflektivitätsbereich kontinuierlich variablen Reflektivität als Funktion der angelegten Potentialdifferenz, durch Anlegen von Potentialdifferenzen zwischen den Elektrodenschichten (**10a, 13a**) der Einrichtung, die in einem Bereich zwischen 0,1 V und derjenigen Potentialdifferenz liegen, bei der irreversible Reaktionen in einem signifikanten Ausmaß in der Einrichtung auftreten.

2. Elektrochromer Spiegel mit variabler Reflektivität, wobei die variable Reflektivität bewirkt wird durch eine selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit flüssiger Lösungsphase, in welcher selbstlöschenches Medium in flüssiger Lösungsphase in einem Raum (**12**) gehalten ist, der begrenzt ist von zwei im Abstand angeordneten Elektrodenschichten (**10a, 13a**), wobei der Elektrochromspiegel eine hochreflektierende Schicht aufweist, welche Licht, das die hochreflektierende Schicht nach Durchgang durch die Lösung erreicht, durch die Lösung der Elektrochromeinrichtung hindurch reflektiert, wobei die Lösung eine anodische, elektrochrome Verbindung und eine kathodische, elektrochrome Verbindung enthält, wodurch die elektrochrome Einrichtung einen Reflektivitätsbereich von mehr als 70% bis 10% oder weniger liefert.

3. Elektrochromer Spiegel mit variabler Reflektivität, wobei die variable Reflektivität bewirkt wird durch eine selbstlöschende Einkammer-Elektrochromeinrichtung mit flüssiger Lösungsphase, in welcher selbstlöschenches Medium in flüssiger Lösungsphase in einem Raum (**12**) gehalten ist, der begrenzt ist von zwei im Abstand

angeordneten Elektrodenschichten (**10a, 13a**), wobei der Elektrochromspiegel eine hochreflektierende Schicht aufweist, welche Licht, das die hochreflektierende Schicht nach Durchgang durch die Lösung erreicht, durch die Lösung der Elektrochromeinrichtung hindurch reflektiert, wobei der Flächenwiderstand der transparenten Elektrodenschicht (**10a, 13a**) der elektrochromen Einrichtung weniger als 40 Ohm pro Quadrat beträgt, und wobei die Lösung eine anodische, elektrochrome Verbindung und eine kathodische, elektrochrome Verbindung enthält.

4. Spiegel nach einem der Ansprüche 2 und 3, bei dem die elektrochrome Einrichtung eine kontinuierliche, variable Reflektivität über einen Reflektivitätsbereich als Funktion der angelegten Potentialdifferenz erzeugt, durch Anlegen von Potentialdifferenzen zwischen den Elektrodenschichten (**10a, 13a**) der Einrichtung, die in einem Bereich zwischen 0,1 V und derjenigen Potentialdifferenz liegen, bei der irreversible Reaktionen in einem signifikanten Ausmaß in der Einrichtung auftreten.

5. Spiegel nach Anspruch 1 oder Anspruch 4, bei dem die Elektrodeneinrichtung eine kontinuierlich variable Reflektivität über einem Reflektivitätsbereich als Funktion der angelegten Potentialdifferenz liefert durch Anlegen von Potentialdifferenzen zwischen den Elektrodenschichten der Einrichtung in einem Bereich zwischen 0,3 V und 1,0 V.

6. Spiegel nach einem der Ansprüche 1, 3, 4 und 5, der einen Reflektivitätsbereich von mehr als 70% bis 10% oder weniger liefert.

7. Spiegel nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4 bis 6, bei dem der Flächenwiderstand der Elektrodenschicht (**10a, 13a**) weniger als 50 Ohm pro Quadrat beträgt.

8. Verwendung eines Spiegels nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 4 bis 7 in einem Automobil, bei dem Gleichstrom an die Elektrodenschichten (**10a, 13a**) über Zuleitungen angelegt wird, die mit einer Gleichstromquelle verbunden sind, wobei die Einrichtung so orientiert ist, daß die Zuleitung, welche die die Anode bildende Elektrodenschicht mit der Stromquelle verbindet, höher liegt als die Zuleitung, welche die die Kathode bildende Elektrodenschicht mit der Stromquelle verbindet.

9. Spiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 4 bis 7, bei dem ein Abstandsglied (**11**) für die den Lösungsraum begrenzenden Wände der Einrichtung aus einer Kombination von Glasperlen mit einem Epoxyharz-Dichtmittel besteht.

10. Spiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 4 bis 7 und 9, bei dem der Abstand zwischen den Elektrodenschichten (**10a, 13a**) zwischen 0,0025 cm und 0,020 cm beträgt.

11. Spiegel nach einem der Ansprüche 2, 3, 6, 7, 9 und 10, der eine kontinuierlich variable Reflektivität als Funktion der an die Einrichtung angelegten Potentialdifferenz liefert.

12. Spiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 4 bis 7 und 9 bis 11, bei dem das Medium ein Verdickungsmittel enthält.

13. Spiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 4 bis 7 und 9 bis 12, bei dem die Lösung mit variabler Durchlässigkeit in der elektrochromen Einrichtung umfaßt:

- A) ein Lösungsmittel;
- B) eine kathodische, elektrochrome Verbindung, die in einem in dem Lösungsmittel bei Raumtemperatur aufgenommenen Strom-Spannungsdiagramm mindestens zwei chemisch reversible Reduktionswellen zeigt, wobei die erste dieser Reduktionen von einer Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten bei mindestens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich begleitet ist;
- C) eine anodische, elektrochrome Verbindung, die in einem in dem Lösungsmittel bei Raumtemperatur aufgenommenen Strom-Spannungsdiagramm mindestens zwei chemisch reversible Oxidationswellen zeigt, wobei die erste dieser Oxidationswellen von einer Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten bei mindestens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich begleitet ist, und
- D) einen inerten, stromleitenden Elektrolyten, falls alle kathodischen und anodischen Verbindungen in ihren Nullpotential-Gleichgewichtszuständen nichtionisch sind.

14. Spiegel nach Anspruch 13, bei dem die Lösung mit reversibel variabler Durchlässigkeit in der elektrochromen Einrichtung umfaßt:

- A) ein nichtwässriges Lösungsmittel;

B) eine kathodische, elektrochrome Verbindung;

C) 5,10-Dihydro-5,10-Dimethylphenazin, und

D) einen inerten, stromleitenden Elektrolyten, falls alle kathodischen Verbindungen in ihren Nullpotential-Gleichgewichtszuständen nicht-ionisch sind.

15. Spiegel nach Anspruch 13 oder 14, bei dem die Lösung mit reversibel variabler Durchlässigkeit in der elektrochromen Einrichtung ein Viologensalz enthält.

16. Spiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 4 bis 7 und 9 bis 15, bei dem eine der den Lösungsraum (12) begrenzenden Elektrodenschichten (12a, 13a) ein hochreflektierendes, elektrisch leitfähiges Material ist.

17. Spiegel nach Anspruch 16, bei dem das hochreflektierende Material Rhodium oder Inconel ist.

18. Spiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 4 bis 7 und 9 bis 15, bei dem eine hochreflektierende Schicht auf die Außenseite einer der die Elektrodenschichten (10a, 13a) tragenden, transparenten Wände (10, 13) des Lösungsvolumens der Einrichtung aufgebracht ist.

19. Spiegel nach Anspruch 18, bei dem die hochreflektierende Schicht aus Silber besteht.

20. Verwendung eines elektrochromen Spiegels mit variabler Reflektivität gemäß Anspruch 8, wobei der Spiegel ferner die in einem der Ansprüche 9 bis 19 angegebenen Merkmale aufweist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

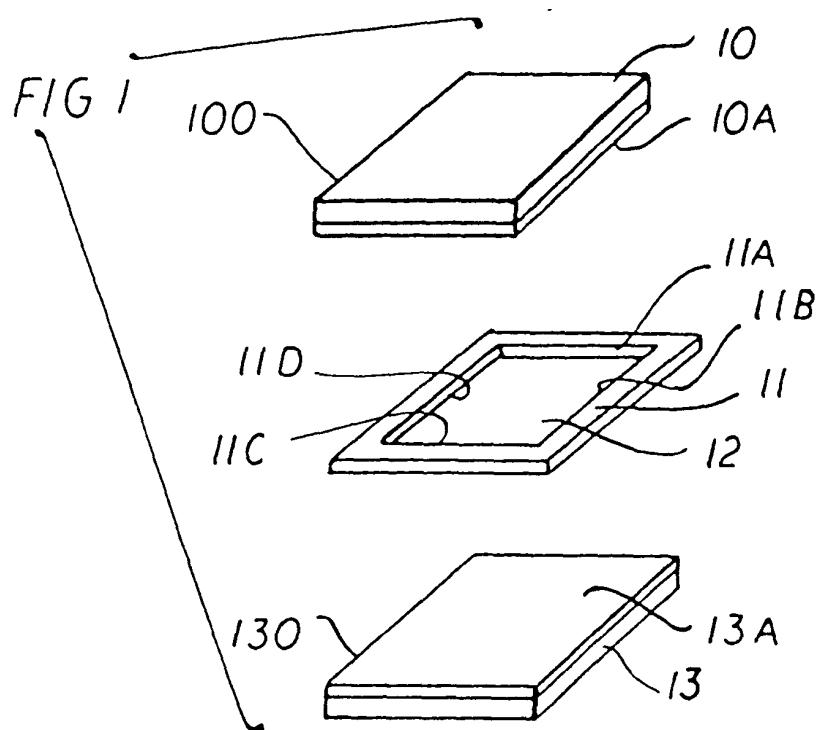


FIG 2

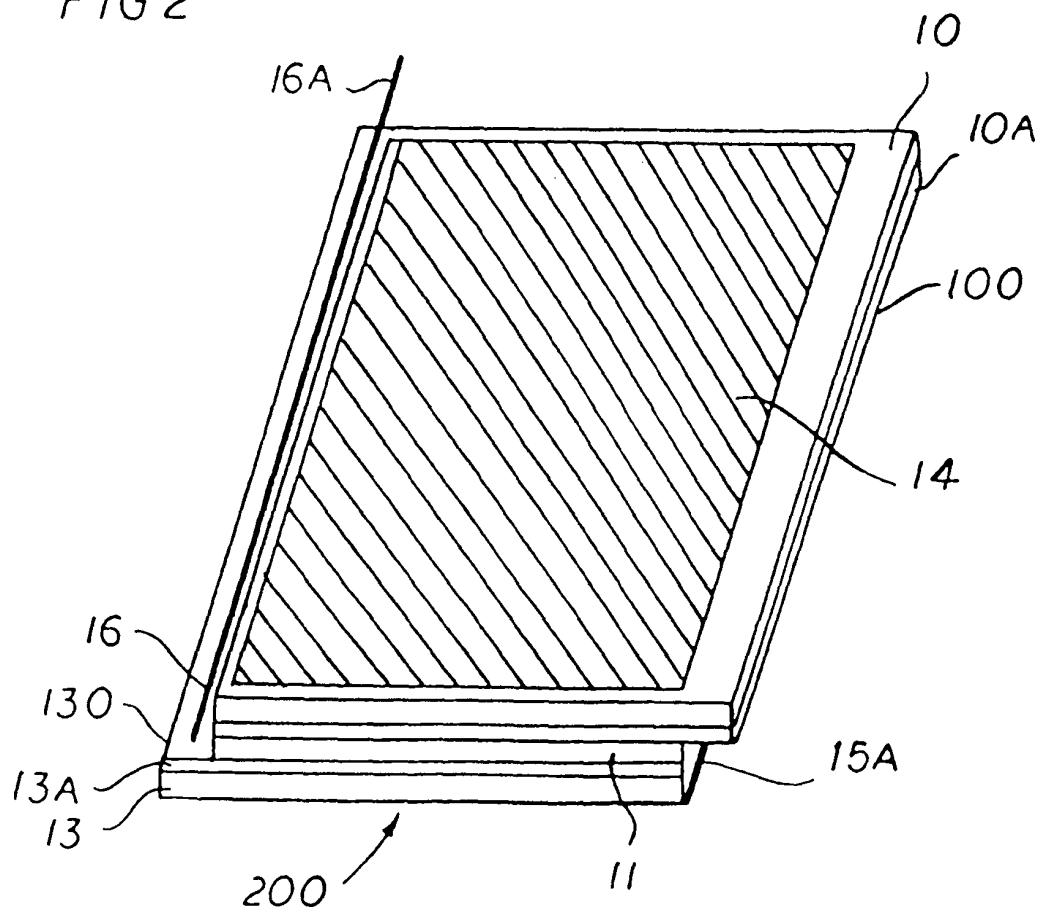


FIG.3

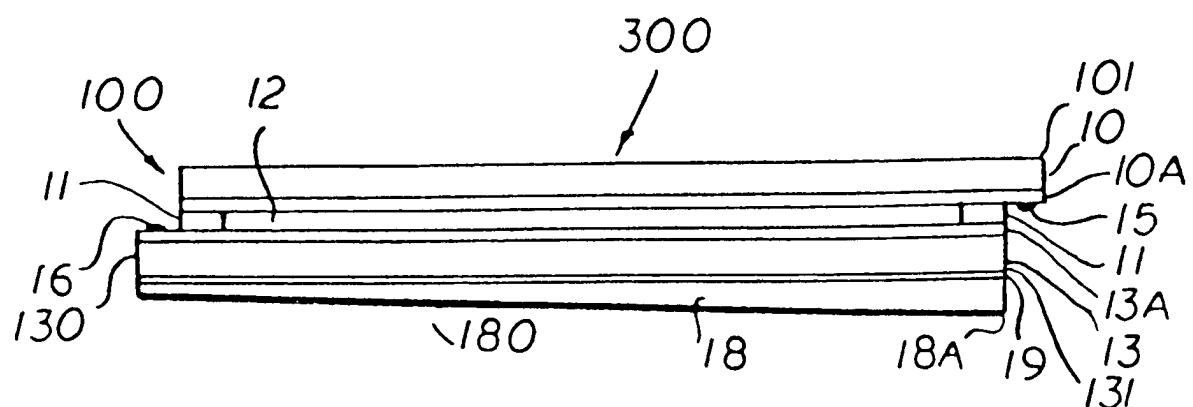


FIG.4

