[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 5/08 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480036338.7

[43] 公开日 2007 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1890585A

[22] 申请日 2004.10.29
[21] 申请号 200480036338.7
[30] 优先权
[32] 2003.10.30 [33] US [31] 60/515,588
[86] 国际申请 PCT/US2004/036124 2004.10.29
[87] 国际公布 WO2005/042307 英 2005.5.12
[85] 进入国家阶段日期 2006.6.7
[71] 申请人 金泰克斯公司
地址 美国密执安
[72] 发明人 W·L·汤纳 J·S·安迪生
J·A·福格特 K·B·卡
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

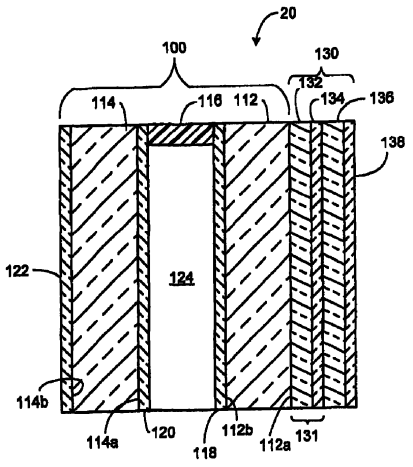
权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 3 页

[54] 发明名称

含具有耐酸底层的自清洁亲水涂层的电致变色器件

[57] 摘要

一种用于车辆的可变反射率的后视镜(20)，其包括：(a)可变反射率的镜子元件(100)，其反射率根据外加电势而变化，以便显示出至少高反射率状态和低反射率状态；(b)施涂到所述镜子元件的正面上的自清洁的亲水涂层(130)；和(c)施涂到自清洁的亲水涂层的表面上的耐酸层(131)。



1. 一种用于车辆的可变反射率的后视镜，其包括:

可变反射率的镜子元件，其反射率根据外加电势而变化，以便显示出至少高反射率状态和低反射率状态;

施涂到镜子元件的正面上的自清洁的亲水涂层; 和

施涂到自清洁的亲水涂层的表面上的耐酸层。

2. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括氧化锡铟。

3. 权利要求 2 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括大于约 10:90%重量的 Sn 与 In 之比。

4. 权利要求 2 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括大于约 20:80%重量的 Sn 与 In 之比。

5. 权利要求 2 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括大于约 35:65%重量的 Sn 与 In 之比。

6. 权利要求 2 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括大于约 90:10%重量的 Sn 与 In 之比。

7. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括氧化锡。

8. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括氧化硅锡。

9. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中耐酸层包括氧化硅锆。

10. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中在低反射率状态下，镜子显示出小于约 20 的 C^*值。

11. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中在高反射率状态和低反射率状态二者下，镜子显示出小于约 20 的 C^*值。

12. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中在低反射率状态下，镜子显示出小于约 25 的 C^*值。

13. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中在高反射率状态和低反射率状态二者下，镜子显示出小于约 25 的 C^*值。

14. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中只有在 b^*贡献至少约 50% 的 C^*值时，在高反射率状态和低反射率状态中的一种或多种下，镜

子才显示出大于约 20 的 C*值。

15. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中自清洁的亲水涂层的亲水性足以使得在自清洁的亲水涂层的正面上的水滴显示出小于约 30 度的接触角。

16. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中自清洁的亲水涂层的亲水性足以使得在自清洁的亲水涂层的正面上的水滴显示出小于约 20 度的接触角。

17. 权利要求 1 的可变反射率的后视镜，其中自清洁的亲水涂层的亲水性足以使得在自清洁的亲水涂层的正面上的水滴显示出小于约 10 度的接触角。

18. 一种电致变色器件，其包括:

-具有正面和背面的第一基本上透明元件，其中自清洁的亲水涂层施涂到正面的至少一部分上，和进一步地其中导电材料施涂到背面的至少一部分上;

-具有正面和背面的第二元件，其中导电材料施涂到正面的至少一部分上;

-包含在位于第一和第二元件之间的腔室内的电致变色介质; 和

-施涂到自清洁的亲水涂层的表面上的耐酸层，其中耐酸层包括氧化锡铟,和进一步地其中耐酸层包括大于约 10:90%重量的 Sn 与 In 之比。

19. 权利要求 18 的电致变色器件，其中电致变色介质包括至少一种溶剂，阳极材料和阴极材料。

20. 权利要求 18 的电致变色器件，其中耐酸层包括大于约 20:80%重量的 Sn 与 In 之比。

21. 权利要求 18 的电致变色器件，其中耐酸层包括大于约 35:65%重量的 Sn 与 In 之比。

22. 权利要求 18 的电致变色器件，其中耐酸层包括大于约 90:10%重量的 Sn 与 In 之比。

23. 权利要求 18 的电致变色器件，其中在低反射率状态下，镜子显示出小于约 20 的 C*值。

24. 权利要求 18 的电致变色器件，其中在高反射率状态和低反射率状态二者下，镜子显示出小于约 20 的 C^* 值。

25. 权利要求 18 的电致变色器件，其中在低反射率状态下，镜子显示出小于约 25 的 C^* 值。

26. 权利要求 18 的电致变色器件，其中在高反射率状态和低反射率状态二者下，镜子显示出小于约 25 的 C^* 值。

27. 权利要求 18 的电致变色器件，其中只有在 b^* 贡献至少约 50% 的 C^* 值时，在高反射率状态和低反射率状态中的一种或多种下，镜子才显示出大于约 20 的 C^* 值。

28. 权利要求 18 的电致变色器件，其中自清洁的亲水涂层的亲水性足以使得在自清洁的亲水涂层的正面上的水滴显示出小于约 30 度的接触角。

29. 权利要求 18 的电致变色器件，其中自清洁的亲水涂层的亲水性足以使得在自清洁的亲水涂层的正面上的水滴显示出小于约 20 度的接触角。

30. 权利要求 18 的电致变色器件，其中自清洁的亲水涂层的亲水性足以使得在自清洁的亲水涂层的正面上的水滴显示出小于约 10 度的接触角。

含具有耐酸底层的自清洁亲水涂层的电致变色器件

相关申请的交叉引证

[0001]本申请要求2003年10月30提交的标题为“ELECTROCHROMIC DEVICE HAVING A SELF-CLEANING HYDROPHILIC COATING WITH AN ACID RESISTANT UNDER LAYER”的美国临时申请序列号No.60/515588的优先权，在此通过参考将其全文引入，其中包括所引证的所有参考文献。本申请还涉及2000年6月23日提交的标题为“AN ELECTRO-OPTIC DEVICE HAVING A SELF-CLEANING HYDROPHILIC COATING”的美国申请序列号No.09/602919以及1999年11月5日提交的标题为“ELECTROCHROMIC DEVICE HAVING A SELF-CLEANING HYDROPHILIC COATING”的美国申请序列号No.6193378，在此通过参考将这两篇全文引入，其中包括所引证的所有参考文献。

发明背景

1. 发明领域

[0002]本发明一般地涉及电致变色器件，和更特别地涉及电致变色器件，例如车辆的后视镜，其包括具有耐酸底层的自清洁的亲水涂层。

2. 背景技术

[0003]为了能从车窗上容易除去水滴和雾气，典型地用疏水材料涂布窗户，所述疏水材料引起水滴在窗户的外表面上成珠。这些水珠或者通过风挡刮水器扫掉或者随着车辆移动吹离窗户。

[0004]同样希望清除外部后视镜的水。然而，若疏水涂层施涂到外部后视镜上时，则在其表面上形成的水珠不可能有效地吹离，这是因为这种镜子相对地受到来自于车辆移动的直接气流屏蔽。因此，使得可能在镜子表面上形成的水滴或水珠保持在镜子上，直到它们蒸发，或者尺寸变大，直到它们因其自重落下。这些水滴充当较小的透镜并

使反射给司机的图像变形。此外，当水滴蒸发时，水斑残留在镜子上，留下斑点的水滴几乎和水滴一样分散人的注意力。在雾气或高湿度的情况下，在外部镜子表面上形成湿气。这种湿气可如此致密，以致于它有效地使得镜子基本上不可用。

[0005]为了尝试克服以上所述的问题，镜子制造者提供在外部镜子的外表面上的亲水涂层。参见，美国专利No.5594585。一种这样的亲水涂层包括二氧化硅(SiO_2)的单层。SiO_2层相对多孔。在镜子上的水均匀地吸附在镜子表面上的SiO_2层的孔隙内，随后蒸发，从而没有留下水斑。采用这种单层SiO_2涂层的问题是油、油脂和其它污染物也可填充SiO_2层的孔隙。许多这样的污染物，尤其烃，例如油和油脂，不容易蒸发，因此堵塞SiO_2层的孔隙。当SiO_2层的孔隙被汽车蜡、油和油脂堵塞时，镜子表面变得疏水，因此在镜子上的水倾向于成珠，从而导致以上所述的问题。

[0006]涉及亲水层的上述问题的解决方法是形成相对厚(例如，约1000－3000埃或更大)的二氧化钛(TiO_2)层的涂层。参见欧洲专利申请No.EPO 816466A1。这一涂层当暴露于紫外(UV)辐射下时，显示出光催化性能。更具体地说，该涂层吸收光子，和在水存在下，生成高反应性羟基，所述羟基倾向于氧化在其孔隙内或者在其表面上收集的有机材料。因此，在镜子上收集的烃，例如油和油脂，被转化成二氧化碳(CO_2)，因此当UV辐射照射到镜子表面上时最终从镜子上除去。这种特殊的涂层因此是自清洁的亲水涂层。

[0007]特殊涂层的亲水性的一种测量方法是测量水滴侧与涂层表面形成的接触角。当接触角小于约30^0，和更优选小于约20^0，和最优选小于约10^0时，在镜子内存在可接受程度的亲水度。上述自清洁的亲水涂层显示出当暴露于UV辐射下时下降的接触角，这是自清洁作用和涂层的亲水效果导致的。然而，当镜子没有暴露于UV辐射下时，这一涂层的亲水效果倾向于随着时间流逝反向。

[0008]可通过在相对厚的TiO_2层之上提供小于约1000埃的SiO_2膜，来改进上述自清洁的亲水涂层。参见美国专利No.5854708。这似

乎通过降低所要求的UV辐射剂量和在镜子不再暴露于UV辐射下之后，通过维持在较长时间段内镜子的亲水效果来提高 TiO_2 层的自清洁性质。

[0009]尽管上述亲水涂层在玻璃基底的背面上具有铬或银层的常规后视镜上作用良好，但由于数种原因，它们没有在可变反射率的镜子，例如电致变色镜子上使用。第一种原因是许多以上提及的亲水涂层引入着色的双重图像并增加可变反射率的镜子的下限反射率。例如，存在下限反射率为约 10％和上限反射率为约 45－85％的可商购的外侧电致变色镜子。通过在镜子的玻璃表面上提供含诸如 TiO_2 之类材料(其具有高的折射指数)的亲水涂层，显著量的入射光在玻璃/TiO_2 层界面处被反射，而与镜子的可变反射率水平无关。因此，下限反射率于是增加。这种较高的下限反射率显然显著降低镜子所显示出的可变反射率范围，并因此在降低来自后方车辆头灯的干扰强光方面降低镜子的效果。

[0010]现有的亲水涂层没有在许多光电元件上，甚至在其中较高的下限反射率是可接受或者甚至所需的应用中使用的另一原因是，它们赋予显著的着色问题。涂层，例如具有用 150 埃 SiO_2 层覆盖的 1000 埃 TiO_2 层的那些涂层，显示出非常紫色的色调。当在铬或银施涂到玻璃元件的背面上的常规镜子中使用时，通过高度反射的铬或银层有效地降低这种变色，这是因为来自高度反射层的中和色的反射压倒较低反射率的亲水涂层的变色。然而，若在电致变色元件上使用，则这种亲水涂层会赋予非常令人讨厌的变色，这种变色通过也可引入颜色的电致变色元件内的其它组件而变得更加糟糕。

[0011]现有技术的涂层没有在许多光电元件中使用的另一原因是雾度。在粘合介质如 SiO_2 内含分散的 TiO_2 颗粒的亲水涂层内，这一雾度尤其明显。二氧化钛颗粒具有高的折射指数，且在散射光方面非常有效。通过第一表面亲水涂层散射的光量相对于在常规镜子内反射的全部光是较小的。然而，在低反射率状态下的电致变色镜子内，大多数光从第一表面上反射小，和散射的光与总的反射光之比高得多，从

而生成发雾或者不清楚的反射图像。

[0012]由于与在电致变色镜子上提供由TiO_2制造的亲水涂层有关的问题，这种镜子的制造者没有选择使用这种亲水涂层。结果电致变色镜子具有以上所述的因水滴和湿气引起的负面结果。

发明概述

[0013]因此，本发明的一个方面是通过提供适合于在电致变色器件，尤其电致变色镜子上使用的亲水涂层来解决上述问题。为了实现这些和其它方面以及优点，本发明的后视镜包括可变反射率的镜子元件和施涂到所述镜子元件的正面上的自清洁的亲水涂层，所述镜子元件具有随外加电压而变化的反射率，以便显示出至少高的反射率状态和低的反射率状态。后视镜优选在所述低反射率状态下显示出小于20％的反射率，且还优选在所述高和低反射率状态下显示出小于约 25的 C^*值，以便显示出显著的颜色中和且在高和低反射率状态下都基本上不发雾。此外，后视镜优选包括耐酸底层，所述耐酸底层可以或者可以不被色彩抑制。确实在许多环境中的任何一种，例如但不限于其中或者偶尔或者永久地存在酸雨和/或酸性大气条件的城市区域内，耐酸底层将是有利的。

[0014]通过参考下述说明书、权利要求和附图，本领域的技术人员将进一步理解和明白本发明的这些和其它特征、优点和目的。

附图简述

[0015]参考附图描述本发明，其中：

[0016]图 1 是根据本发明制造的外部后视镜组件的正面透视图；

[0017]图 2 是沿着线 2-2′，图 1 所示的外部后视镜组件的第一实施方案的截面；

[0018]图 3 是沿着线 3-3′，图 1 所示的外部后视镜组件的第二实施方案的截面；

[0019]图 4 是沿着线 4-4′，图 1 所示的外部后视镜组件的第三实施方案的截面；

[0020]图 5 是根据本发明制造的电致变色绝缘窗户的部分截面。

发明详述

[0021]详细地参考本发明的优选实施方案，其中在附图中说明了实施例。可能的话，在整个附图中使用相同的附图标记来指代相同或类似的部件。

[0022]图 1 示出了根据本发明制造的外部后视镜组件 10。正如所示的，后视镜组件 10 通常包括外壳 15 和可拆卸地安装在外壳 15 内的镜子 20。外壳 15 可具有合适地适于安装组件 10 到车辆外部的任何常规结构。

[0023]图 2 示出了镜子 20 的第一实施方案的例举结构。正如此处广义地所述的，镜子 20 包括反射元件 100 和施涂到反射元件 100 的正面 112a 上的光学涂层 130，所述反射元件具有可随外加电压而变化的反射率。反射元件 100 优选包括以空间隔开的关系可密封地粘结的第一(或者正面)元件 112 和第二(或背面)元件 114 以确定腔室。正面元件 112 具有正面 112a 和背面 112b，和背面元件 114 具有正面 114a 和背面 114b。为了进一步参考的目的，正面元件 112 的正面 112a 应当被称为第一表面，正面元件 112 的背面 112b 应当被称为第二表面，背面元件 114 的正面 114a 应当被称为第三表面，和背面元件 114 的背面 114b 应当被称为反射元件 100 的第四表面。优选地，这两个元件 112 和 114 是透明的且可通过密封组件 116 可密封地粘结。

[0024]反射元件 100 还包括在第二表面 112b 和第三表面 114a 之一上携带的透明的第一电极 118，和在第二表面 112b 与第三表面 114a 之一上携带的第二电极 120。第一电极 118 可具有一层或多层，且可充当色彩抑制涂层。第二电极 120 可以是反射或 transflective 的，或者可在镜子 100 的第四表面 114b 上提供独立的反射器 122，在此情况下，电极 120 是透明的。然而，优选地，第二电极 120 是反射或 transflective 的，且用数字 122 标记的层是不透明层或者完全省去。反射元件 100 还优选包括包含在腔室内与第一和第二电极 118 和 120 电接触的电致变色介质 124。

[0025]电致变色介质 124 包括可分组成下述类型的电致变色阳极

和阴极材料:

[0026](i)单层-电致变色介质是单层材料,所述单层材料可包括小的非均匀区域且包括溶液相器件,其中材料包含在离子传导电解质内的溶液中,并当电化学氧化或还原时,保持在电解质的溶液内。根据标题为"ELECTROCHROMIC LAYER AND DEVICES COMPRISING SAME"的美国专利No.5928572,或者标题为"ELECTROCHROMIC POLYMERIC SOLID FILMS,MANUFACTURING ELECTROCHROMIC DEVICES USING SUCH SOLID FILMS,AND PROCESSES FOR MAKING SUCH SOLID FILMS AND DEVICES"的国际专利申请No.PCT/US98/05570的教导,溶液相电活性材料可包含在交联聚合物基体的连续溶液相内。

[0027]正如标题为"ELECTROCHROMIC MEDIUM CAPABLE OF PRODUCING A PRE-SELECTED COLOR"的美国专利No.6020987中所述的,可结合至少三种电活性材料,其中至少两种是电致变色材料,得到预选的颜色。

[0028]正如标题为"ELECTROCHROMIC SYSTEM"的国际申请No.PCT/WO97/EP498中所述,可通过桥连单元结合或连接阳极和阴极材料。还可通过类似的方法连接阳极材料或阴极材料。可进一步结合在这些申请中所述的概念,得到各种被连接的电致变色材料。

[0029]另外,单层介质包括其中其中可将阳极和阴极材料掺入到聚合物基体内的介质,正如在标题为"ELECTROCHROMIC POLYMER SYSTEM"的国际申请No.PCT/WO98/EP3862或者标题为"ELECTROCHROMIC POLYMERIC SOLID FILMS,MANUFACTURING ELECTROCHROMIC DEVICES USING SUCH SOLID FILMS,AND PROCESSES FOR MAKING SUCH SOLID FILMS AND DEVICES"的国际专利申请No.PCT/US98/05570中所述。

[0030]还包括其中介质内的一种或多种材料在器件的操作过程中经历相变化的一种或多种材料,例如其中当电活性氧化或还原时包含在离子传导电解质的溶液内的材料在电子传导电极上形成一层或部分层的沉积体系。

[0031](ii)多层-介质由多层组成且包括直接固定到电子传导电极上或者与其紧密邻近地邻接的至少一种材料，当电活性氧化或还原时，所述材料保持固定或邻接。这类电致变色介质的实例是金属氧化物膜，例如氧化钨、氧化铱、氧化镍和氧化钒。固定到电极上的含有一层或多层有机电致变色层的介质，例如聚噻吩、聚苯胺或聚吡咯，也被视为多层介质。

[0032]另外，电致变色介质也可含有其它材料，例如吸光剂、光稳定剂、热稳定剂、抗氧剂、增稠剂或粘度改性剂。

[0033]由于反射元件100可具有基本上任何结构，因此没有进一步描述这种结构的细节。预选的电致变色镜子的结构的实例公开于标题为“SINGLE COMPARTMENT, SELF-ERASING, SOLUTION-PHASE ELECTROCHROMIC DEVICES, SOLUTIONS FOR USE THEREIN, AND USES THEREOF”、1990年2月20授予H.J.Byker的美国专利No.4902108；标题为“AUTOMATIC REARVIEW MIRROR SYSTEM FOR AUTOMOTIVE VEHICLES”、1992年5月19日授予J.H.Bechtel等人的加拿大专利No.1300945；标题为“VARIABLE REFLECTANCE MOTOR VEHICLE MIRROR”、1992年7月7日授予H.J.Byker的美国专利No.5128799；标题为“ELECTRO-OPTIC DEVICE”、1993年4月13日授予H.J.Byker的美国专利No.5202787；标题为“CONTROL SYSTEM FOR AUTOMATIC REARVIEW MIRRORS”、1993年4月20日授予J.H.Bechtel的美国专利No.5204778；标题为“TINTED SOLUTION-PHASE ELECTROCHROMIC DEVICES”、1994年1月11日授予D.A.Theiste等人的美国专利No.5278693；标题为“UV-STABILIZED COMPOSITIONS AND METHODS”、1994年1月18日授予H.J.Byker的美国专利No.5280380；标题为“VARIABLE REFLECTANCE MIRROR”、1994年1月25日授予H.J.Byker的美国专利No.5282077；标题为“BIPYRIDINIUM SALT SOLUTIONS”、1994年3月15日授予H.J.Byker的美国专利No.5294376；标题为“ELECTROCHROMIC DEVICES WITH BIPYRIDINIUM SALT SOLUTIONS”、1994年8月9日授予H.J.Byker的美国专利No.5336448；标题为

“AUTOMATIC REARVIEW MIRROR INCORPORATION LIGHT PIPE”、1995年7月18日授予F.T.Bauer等人的美国专利No.5434407；标题为“OUTSIDE AUTOMATIC REARVIEW MIRROR FOR AUTOMOTIVE VEHICLES”、1995年9月5日授予W.L.Tonar的美国专利No.5448397；标题为“ELECTRONIC CONTROL SYSTEM”、1995年9月19日授予J.H.Bechtel等人的美国专利No.5451822；标题为“ELECTROCHROMIC REARVIEW MIRROR INCORPORATING A THIRD SURFACE METAL REFLECTOR”、1998年10月6日授予Jeffrey A.Forgette等人的美国专利No.5818625；和标题为“IMPROVED SEAL FOR ELECTROCHROMIC DEVICES”、1998年9月21日提交的美国专利申请No.09/158423中。这些专利和专利申请每一篇共同转让给本发明，和每一篇的公开内容，其中包括在其内的参考文献，在此通过参考全文引入。

[0034]若镜子组件在反射元件100的反射电极或者反射层后方包括信号灯或其它记号，则优选根据标题为“ELECTROCHROMIC REARVIEW MIRROR INCORPORATING A THIRD SURFACE METAL REFLECTOR AND A DISPLAY/SIGNAL LIGHT”、1999年5月14日由W.L.Tonar等人提交的共同转让的美国专利申请No.09/311955所述制造反射元件100，其公开内容在此通过参考引入。若反射元件100是凸面或非球形，这是在日本和欧洲汽车的旅客侧的外部后视镜以及司机侧的外部后视镜中常见的，则可以使用较薄的元件112和114，同时使用在腔室内在其间形成的聚合物基体来制造反射元件100，正如在标题为“ELECTROCHROMIC MIRROR WITH TWO THIN GLASS ELEMENTS AND A GELLED ELECTROCHROMIC MEDIUM”、1997年4月2日提交的共同转让的美国专利No.5940201中所述。这一专利全部公开内容，其中包括在其内包含的参考文献在此通过参考引入。添加结合的反射器/电极120到反射元件100的第三表面114a上进一步辅助除去任何残留的双重成像，所述双重成像来自于不平行的两个玻璃元件。

[0035]本发明的电致变色元件优选是色彩中性的。在色彩中性的电致变色元件中，元件变暗成灰色，当在电致变色镜子中使用时，灰

色比任何其它颜色在美学上更加令人愉悦。标题为“ELECTROCHROMIC MEDIUM CAPABLE OF PRODUCING A PRE-SELECTED COLOR”的美国专利No.6020987公开了一种电致变色介质，认为它在整个正常的操作范围内为灰色。这一专利的全部公开内容在此通过参考引入。标题为“ELECTROCHROMIC REARVIEW MIRROR INCORPORATING A THIRD SURFACE METAL REFLECTOR AND A DISPLAY/SIGNAL LIGHT”的美国专利申请No.09/311955公开了额外的电致变色镜子，其显示出显著的色彩中性，同时能使显示器置于电致变色镜子的反射表面后方。这一申请的全部公开内容在此通过参考引入。

[0036]除了反射元件100以外，镜子20进一步包括光学涂层130。光学涂层130是自清洁的亲水光学涂层。光学涂层130优选在反射元件100的第一表面112a处显示出小于约20%的反射率。若在第一表面112a处的反射率大于约20%，则导致明显的双重成像，且反射元件100的可变反射率范围显著减少。可变反射率镜子作为一个整体在其最低反射率整体下应当具有小于约20%的反射率，和更优选小于15%，和在大多数情况下最优选小于10%。

[0037]光学涂层130还优选显著亲水，使得在涂层130的正面上的水滴显示出小于约30^0的接触角，更优选小于约20^0，和最优选小于约10^0。接触角大于约30^0，则涂层130显示出不足的亲水性能以防止扰乱水珠形成。光学涂层130应当还显示出自清洁性能，于是可在暴露于UV辐射之后恢复亲水性能。正如以下详细地解释的，光学涂层130还应当具有一些颜色特征，以便成为色彩中性或者与镜子元件的任何变色互补，使得镜子的色彩中性。由于这些目的，涂层130可包括色彩抑制涂层131，其中包括一层或多层光学层132和134。

[0038]在一个实施方案中，光学涂层130包括至少四层交替的高和低折射指数层。具体地说，如图2所示，光学涂层130按序包括具有高折射指数的第一层132，具有低折射指数的第二层134，具有高折射指数的第三层136，和具有低折射指数的第四层138。优选地，第三层136由光催化材料制造，和第四层138由通过在其表面上生成羟基

提高光催化层 136 的亲水性能的材料制造。合适的亲水提高材料包括 SiO_2和 Al_2O_3，其中最优选 SiO_2。合适的光催化材料包括 TiO_2、ZnO、ZnO_2、SnO_2、ZnS、CdS、CdSe、Nb_2O_5、$KTaNbO_3$、$KTaO_3$、$SrTiO_3$、WO_3、Bi_2O_3、Fe_2O_3和 GaP，其中最优选 TiO_2。通过制造最外层 TiO_2和 SiO_2，涂层 130 显示出与通过施涂到常规镜子上的现有技术的亲水涂层获得的那些相类似的良好的自清洁的亲水性能，其中所述常规镜子具有在单一正面玻璃元件的背面上提供的反射器。优选地，SiO_2外层的厚度小于约 800 埃，更优选小于 300 埃，和最优选小于 150 埃。若 SiO_2外层太厚(例如，大于约 1000 埃)，则底层光催化层至少不在短时间内不能“清洁”SiO_2亲水外层。在第一个实施方案中，提供两层额外层(层 132 和 134)，以降低在反射元件 100 的正面处非所需的反射率程度并提供任何所需的彩色补偿/抑制，以便提供镜子所需的着色。优选地，层 132 由光催化材料制造，和第二层 134 由亲水提高材料制造，以便有助于涂层的亲水和光催化性能。因此，层 132 可由以上所述的任何一种光催化材料或其混合物制造，和层 134 可由以上所述的任何一种亲水提高材料或其混合物制造。优选地层 132 由 TiO_2制造，和层 134 由 SiO_2制造。

[0039]在玻璃和主要由光催化金属氧化物制造的层(即，层 136)之间使用高折射指数层和低折射指数层的替代技术是获得所有所需的性能，同时维持主要是氧化硅的顶层的最小厚度是使用一层或多层中间指数层。该层可以是单一材料，例如氧化锡或诸如氧化钛和氧化硅之类材料的混合物。在模塑材料当中，潜在地可用的是可通过溶胶－凝胶沉积，以及其它方式获得的氧化钛和氧化硅的共混物，和氧化锡、氧化锡铟和氧化钇。人们同样可在玻璃与主要由光催化材料制造的层之间使用分级的指数。

[0040]在本发明的涂层内用作层的优选混合氧化物是与氧化铝、氧化硅、氧化锡或氧化镨共混的氧化钛，且氧化钛包括大于或等于约 70％的氧化物，若共混的氧化物用于一些或所有光催化层的话。这在该层内提供一些光催化能的生成和该能量通过该层的输送。

[0041]另外，若通过共混材料，使光催化层的指数稍微下降的话，则人们可采用主要含有氧化硅的较薄顶层，或者在可能没有顶层的情况下，获得大致相同的颜色和反射率性能，这和例如通过溶胶－凝胶沉积的氧化钛和氧化硅混合物的情况一样。氧化钛和氧化硅共混物层的较低指数提供较低的反射率，要求较少的光学补偿，因此便于使用较薄的顶层。这一较薄的顶层应当便于更多的光催化效果到达背面污染物处。

[0042]根据本发明，要理解涂层 131(其包括 132 和/或 134)也可优选耐酸。特别地，耐酸层可包括例如氧化锡铟(ITO)，其中 Sn 与 In 之比优选大于约 10:90 重量。正如以下实验所示的，当相对于 In，Sn 的浓度增加时，该层预料不到地显示出较大的耐酸性(即，该层可暴露于酸性环境下，同时维持视觉上和/或功能上可接受的表面性能)。优选地，Sn 与 In 之比大于约 20:90 重量。甚至更优选 Sn 与 In 之比大于约 35:65 重量。然而，如下所述，要理解 100％的氧化锡尽管是功能性的，但并不总是所需的，这是由于折射指数和/或制造问题导致的。

[0042.1]特别地，已知氧化锡形成锡石晶体，锡石晶体非常接近于与锐钛矿二氧化钛匹配的晶格。因此，在晶体氧化锡的表面上形成的二氧化钛层倾向于形成锐钛矿结构，从光催化角度考虑，当与金红石二氧化钛相比时，这可能不那么所需。锐钛矿二氧化钛还具有比赋予较高反射率的金红石形式高的折射指数。

[0042.2]然而，若混合氧化锡与另一材料，例如氧化铟，则取决于所存在的氧化铟的含量，形成锡石结构的倾向在一定程度上被抑制。可混合其它材料与锡，并在氧气存在下反应性溅射，获得类似效果。也可使用不含锡的混合物。实例包括，但不限于，获自 Asahi ceramics 的可商购的混合金属，例如，锡硅和/或锆硅。此外，可在晶体氧化锡层和氧化钛层之间放置诸如二氧化硅或氧化铝之类的材料的薄层，以避免如上所述优先在氧化锡上形成锐钛矿。

耐酸实验 No.1

[0043]为了支持改性耐酸层的组成的益处，进行数个实验，其中

施涂 0.2ml 0.1 当量(N)H_2SO_4到每一样品的表面(138)上。在试验的持续时间内未覆盖地静置所有样品，于是因蒸发导致硫酸浓缩。对于每一个鉴定实验之一来说，在升高的温度下，在钠钙玻璃(112)上通过常规的磁控管溅射沉积耐酸层(131)。对于每一样品来说，大致的层厚如下所述：SiO_2层 138，100 埃；TiO_2层 136，2250 埃；和耐酸材料层 131，600 埃。

[0044]以下提供实验条件和与实验 No.1 有关的结果。

对于实验 No.1 来说，目测的耐酸结果

试验条件	底层	酸处理后目测
在 22℃下，48 小时硫酸	90% In/10%Sn	没有可视的变化
	80% In/20%Sn	没有可视的变化
	100%SnO_2	没有可视的变化
30℃下 48 小时硫酸 w/UV(黑光 1mW/cm^2)	90% In/10%Sn	可见的表面损坏
	80% In/20%Sn	没有可视的变化
	100%SnO_2	没有可视的变化
在 50℃下，15 小时硫酸	90% In/10%Sn	可见的表面损坏
	80% In/20%Sn	微小的雾度
	100%SnO_2	没有可视的变化

[0045]根据上述实验可看出，对于两个实验来说，90% In/10%Sn(ITO)显示出可见的表面损坏，而对于两个实验来说，80% In/20%Sn(ITO)没有显示出可视的变化，且当在 50℃下暴露于硫酸下 15 小时时显示出仅仅微小的变化(可接受)。

耐酸实验 No.2

[0045.1]为了支持改性耐酸层的组成的益处，进行数个实验，其中施涂可变浓度的 H_2SO_4到每一样品的表面(138)上，在这一系列的实验中，每一样品包括通过在试验玻璃的表面(138)上放置常规 o 形环形成的覆盖池。与耐酸实验 No.1 一致的是，在升高的温度下，通过常规的磁控管溅射在钠钙玻璃(112)上沉积耐酸层(131)。对于每一样品来说，大致的层厚如下所述：SiO_2层 138，100 埃；TiO_2层 136，2250 埃；和耐酸材料层 131，600 埃。然后，在 o 形环之上放置略大于 o 形环的

钠钙玻璃覆盖层。然后将粘合剂夹子固定到该池的每一侧上，以挤压 o 形环并形成密封池。在护罩玻璃内小的填充孔隙允许使用注射器用酸填充每一池。使用合适浓度的硫酸(0.5 当量(N)、1N、2N、4N、8N、16N、24N 和 35N)填充每一池。然后将全部装置放置在 50℃烘箱内，并使之熟化 15－17 小时。在 50℃下熟化的时间段之后，从烘箱中取出装置，取下池，并用水漂洗玻璃条。然后在正常光照下目测玻璃条，比较因在亲水涂层上酸进攻导致的损坏。

[0045.2]以下提供与实验 No.2 有关的试验结果

实验 No.2 的目测耐酸结果

试验条件	底层	酸处理后目测
50℃下 0.5N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	非常浅的粉色浑浊
50℃下 0.5N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	没有可视的变化
50℃下 1N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	粉色/绿色浑浊
50℃下 1N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	没有可视的变化
50℃下 2N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	亲水涂层牺牲(即除去)
50℃下 2N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	浅粉色/绿色浑浊
50℃下 4N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	亲水涂层牺牲(即除去)
50℃下 4N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	粉色/绿色浑浊
50℃下 8N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	亲水涂层牺牲(即除去)
50℃下 8N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	粉色/绿色浑浊
50℃下 16N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	亲水涂层牺牲(即除去)
50℃下 16N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	浅粉色/绿色浑浊
50℃下 24N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	粉色/绿色浑浊
50℃下 24N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	没有可视的变化
50℃下 35N H_2SO_4 15－17 小时	90％In/10%Sn	浅粉色/绿色浑浊
50℃下 35N H_2SO_4 15－17 小时	80％In/20%Sn	没有可视的变化

[0045.3]根据上述实验可看出，在每一浓度下，80％In/20%Sn(ITO)优于 90％In/10%Sn(ITO)，这证明通过在正常光条件下目测，增加亲水涂层中底层的锡含量导致耐酸性显著增加。

耐酸实验 No.3

[0045.4]进一步为了支持改性耐酸层的组成的益处，进行数个实验，其中施涂可变浓度的 H_2SO_4 到每一样品的耐酸层(131)上，在这一

系列的实验中，每一样品包括通过在试验玻璃的耐酸层(131)上放置 o 形环形成的覆盖池。具体地说，在升高的温度下通过常规磁控管溅射，在钠钙玻璃(112)上沉积耐酸层(131)。对于每一样品来说，大致的层厚如下所述：耐酸材料层 131，600 埃。然后，在 o 形环之上放置略大于 o 形环的钠钙玻璃覆盖层。将粘合剂夹子固定到该池的每一侧上，以挤压 o 形环并形成密封池。在护罩玻璃内小的填充孔隙允许使用注射器用酸填充每一池。使用合适浓度的硫酸(0.1N、1N、4N)填充每一池。所有样品的室温下静置 17 小时。在 17 小时之后，取出样品，并用水漂洗玻璃。然后在正常光照下目测玻璃条，比较因在亲水涂层上酸进攻导致的损坏。第一表包括目测结果。为了更好地量化酸损坏，使用常规的 Macbeth 7000A 分光光度计测量因酸损坏导致的透射率变化。然后标准透射率，比较因涂层损失导致的透射率变化。第二表含有透射率数据的比较。

[0045.3]以下提供与实验 No.3 有关的试验结果

实验 No.3 的目测耐酸结果

试验条件	底层	酸处理后目测
22℃下 0.1N H_2SO_4 17 小时	100%Sn	没有可视的变化
22℃下 0.1N H_2SO_4 17 小时	90%Sn/10%In	没有可视的变化
22℃下 0.1N H_2SO_4 17 小时	65%Sn/35%In	没有可视的变化
22℃下 0.1N H_2SO_4 17 小时	20%Sn/80%In	略微浑浊
22℃下 0.1N H_2SO_4 17 小时	10%Sn/90%In	适中/严重浑浊
22℃下 1N H_2SO_4 17 小时	100%Sn	没有可视的变化
22℃下 1N H_2SO_4 17 小时	90%Sn/10%In	略微浑浊
22℃下 1N H_2SO_4 17 小时	65%Sn/35%In	略微浑浊
22℃下 1N H_2SO_4 17 小时	20%Sn/80%In	亲水涂层牺牲(即除去)
22℃下 1N H_2SO_4 17 小时	10%Sn/90%In	亲水涂层牺牲(即除去)
22℃下 4N H_2SO_4 17 小时	100%Sn	没有可视的变化
22℃下 4N H_2SO_4 17 小时	90%Sn/10%In	略微浑浊
22℃下 4N H_2SO_4 17 小时	65%Sn/35%In	略微浑浊
22℃下 4N H_2SO_4 17 小时	20%Sn/80%In	亲水涂层牺牲(即除去)
22℃下 4N H_2SO_4 17 小时	10%Sn/90%In	亲水涂层牺牲(即除去)

实验 No.3 的定量耐酸结果

涂层的透射率作为硫酸浓度的函数

	所测量的透射率			
	起始	0.1N	1N	4N
100%Sn	77.7	77.8	77.9	77.8
90%Sn/10%In	76.7	77.3	78.8	78.5
35%Sn/65%In	74.3	74.9	77.2	77.0
20%Sn/80%In	79.3	82.2	89.7	89.9
10%Sn/90%In	79.5	87.2	90.7	90.6
		标准透射率		
H_2SO_4浓度→		0.1N	1N	4N
100%Sn		0.1%	0.1%	0.1%
90%Sn/10%In		0.8%	2.7%	2.3%
35%Sn/65%In		0.8%	3.9%	3.7%
20%Sn/80%In		3.7%	13.2%	13.4%
10%Sn/90%In		9.6%	14.0%	14.0%

[0045.6]根据上述实验可看出，相对于 Sn 含量和耐酸性，存在正的相关性。最显著的是，100%Sn 未受到 0.1N、1.0N 和 4N 硫酸影响，而 10%Sn 和 20%Sn 涂层被 1N 和 4N 硫酸二者完全除去。

[0046]正如以下相对于第二和第三实施方案所述，颜色抑制涂层 131 也可包括导电透明材料如 ITO 的层 150。

[0047]由给定的涂层体系获得的氧化钛的折射指数可随涂布条件的选择而显著变化，且可选择它，以得到最低可能的折射指数，同时在膜内维持足量的金红石或锐钛矿形式并证明充足的耐磨性和物理耐久性。通过混合氧化钛与较低指数的材料，以这一方式获得的较低指数得到降低指数的类似优点。Ron Willey 在其教科书“Practical Design and Production of Optical Thin Films”,Marcel Dekker,1996 中援引了一个实验，其中基底的温度、氧气的分压和沉积速度改变所沉积的氧化钛的折射指数从约 n=2.1 到 n=2.4。

[0048]透明的第二表面导体所使用的材料典型地是其折射指数为大于或等于约 1.9 且通过使用数倍(multiples)半波厚度或者通过使用用于该应用的可能最薄层或者通过使用数种“非闪光玻璃结构”中

的一种，来最小化其颜色。这些非闪光结构典型地在高指数传导涂层下方使用或者高和低指数层(参见，例如 Roy Gordon 的美国专利 No.4377613 和美国专利 No.4419386)或者中间指数层(参见，Roy Gordon 的美国专利 No.4308316)或分级指数层(参见，Roy Gordon 的美国专利 No.4440822)。

[0049]使用非闪光结构的氟掺杂的氧化锡导体可商购于 Libbey-Owens-Ford 且在目前生产的最内部的汽车电致变色镜子中用作第二表面的透明导体。使用这一第二表面涂层组件的器件的暗的颜色状态优于使用光学半宽厚度的氧化锡铟(ITO)(当其用作第二表面传导涂层时)的元件。在这一文献的别处中提及了这一非闪光的涂层的缺点。根据前一段落，具有小于约 800 埃的氧化硅顶层，例如 1000 埃氧化钛 500 埃氧化硅的亲水和光催化涂层组件当结合这一非闪光的第二表面导体和其它非闪光的第二表面结构(它们没有被设计为在相对表面上补偿亲水涂层组件的颜色)用作第一表面涂层组件时仍赋予不可接受的颜色和/或反射率。根据本发明的实施方案，若在第二表面上使用这些涂层的话，则仍需要采用技术在第一表面处降低该体系暗态下的 C^*。

[0050]典型地用作第二表面导体的 ITO 层或者非常薄(约 200-250 埃)，通过使之尽可能薄来最小化该材料的光学效果，同时维持对于许多显示器件来说充足的薄膜电阻，或者是半波厚度的数倍(约 1400 埃)，以最小化涂层总的反射率。在任何一种情况下，根据前一段落，在相对表面上添加光催化的亲水涂层组件结合用作第二表面导体使用这些层厚的 ITO，将产生不可接受的颜色和/或反射率。再者，根据本发明的实施方案，需要采用技术在第一表面处降低该体系暗态下的 C^*。

[0051]按照稍微类似的方式，为了改性第一表面涂层组件以优化含有第一和第二表面涂层二者的体系的颜色和反射率，人们可改性第二表面涂层组件以优化该体系的颜色。人们通过在第二表面上基本上生成互补颜色来进行，以使该体系的反射率在可见光谱内更加均匀，

同时仍维持相对低的总反射率。例如，在这一文献中数处讨论的1000埃氧化钛500埃氧化硅组件具有红紫色，这是由于与在绿色区域内相比，在光谱的紫外和红色部分内具有稍微较高的反射率导致的。与具有半波光学厚度的ITO的更加标准厚度的体系相比，对于暗态体系来说，具有绿色的第二表面涂层，例如3/4波长的光学厚度ITO，将导致较低的C*值。另外，人们可改性各层的厚度或者在所提及的非闪光结构内选择具有稍微不同指数的材料，同样为的是生成第二表面的补偿色。

[0052]这些第二表面补偿色层在第一表面涂层组件内，在相对反射率最小值处增加反射率。视需要，这些第二表面涂层组件可在不存在第一表面涂层的情况下增加反射率。例如，以上提及的3/4波光学厚度的ITO层处于相对最大的反射率值，和当在第二表面上使用时，导致比在第二表面上具有半波光学厚度的ITO的类似制造的元件高的暗态反射率的元件，不管是否存在额外的第一表面涂层。

[0053]根据标题为“ELECTROCHROMIC MEDIUM CAPABLE OF PRODUCING A PRE-SELECTED COLOR”的共同转让的美国专利No.6020987的教导，第一表面的彩色补偿的另一方法是通过预选暗态下的电致变色介质的颜色。再者，作为实例，通过使用1000埃氧化钛的第一表面涂层，接着500埃的氧化硅，下述改性将辅助降低电致变色镜子当活化时的C*值。若在此情况下，选择电致变色介质的颜色，以便当活化时它在绿色区域内较少地吸收，则来自该元件的第三或第四表面反射器的光的绿色波长的较高反射将有助于提高暗态下该单元的反射平衡。

[0054]第一、第二表面和电致变色介质的前述概念的结合对于该设计来说也是潜在地有利的。

[0055]有时，特别是在凸面或非球形镜子上，可能希望限制光电镜子的下限反射率到大于或等于约12%，以补偿凸面或非球形表面反射掉的图像降低的亮度。通过单独控制光电介质的全暗吸收，难以实现在这一增加的下限反射率值上维持精确的容限(tolerance)，其中通

过或者降低外加电压或者改变在光电介质内光电材料的浓度来实现所述光电介质的全暗吸收。更加优选得多的是采用具有比单独的玻璃折射指数高和因此第一表面反射率高的第一表面膜，维持并控制在这一增加的下限反射率上的容限。与采用光电介质的情况下相比，在采用第一表面膜的情况下，在制造中维持不同批次增加的下限反射率的均匀度容易得多。如上所述，光催化层，例如二氧化钛具有这种较高的折射指数。可使用第一表面涂层(它在性质上同样是非光催化的)增加暗态的反射率。例如，通过使用 1/4 波厚度的氧化铝作为在第一表面上的唯一层，可提高元件的暗态反射率约 3－4％。

[0056]已知沉积膜的光学性能随沉积条件而变化，所述沉积条件包括氧气分压、基底温度、沉积速度和类似物。特别地，对于在特定体系上的一组特定参数来说，折射指数将影响最佳层厚用以获得所讨论的光学性能。

[0057]关于氧化钛和类似光催化材料和氧化硅以及类似亲水材料的光催化和亲水性能的讨论通常可用于混合材料层，只要该混合物保留光催化活性和/或亲水性的基本性能即可。耐磨性也是最外层的一个主要的考虑因素。EP0816466A1 记载了一种氧化硅共混氧化钛的耐磨、光催化、亲水层，以及具有类似性能的氧化锡共混氧化钛的层。美国专利 No.5755867 记载了通过使用这些混合物获得的氧化硅和氧化钛的光催化共混物。这些涂层可能要求改性，以改变其光学性能适合于在电致变色器件上使用。以下将进一步讨论本发明的这些光学性能改性的潜在优点。

[0058]在本发明的一些变通方案中，可优选在基底之间包括材料层，特别是当它是钠钙玻璃，和尤其光催化层充当载体防止钠浸提时。若这一层接近于基底的折射指数，例如在钠钙玻璃上的氧化硅，则它不会大大地影响体系的光学性能，且在对比各层之间的光学性能方面，不应当解释为妨碍本发明的精神。

[0059]为了加速在镜子上水的蒸发并防止水的薄膜在镜子上凝结，可任选地在反射元件 100 的第四表面 114b 上提供加热元件 122。

或者，如下所述，可由导电材料形成透明的正面膜之一并因此充当加热器。

[0060]图 3 示出了本发明的第二个实施方案。正如所示的，电致变色镜子 100 具有与图 2 所示的类似结构，然而，光学涂层 130 的区别在于它包括在亲水层 136 下方的透明的导电涂层 150。合适的透明导体包括 ITO、ZnO 和 SnO_2(氟掺杂)。由于这些透明导体中的每一种具有介于元件 112 中玻璃(1.45)和层 136 中 TiO_2(~2.3)之间的折射指数，因此，它们通过降低色彩和反射率(这是施涂亲水层 136 的结果)，从而制造有利的光学亚层。

[0061]来自于在镜子元件 100 的正面上使用透明导体 150 的额外优势是电流可流过层 150，结果层 150 充当加热器。由于亲水涂层倾向于在镜子的表面上的薄膜内铺开水，因此水倾向于更快速地凝结并损害视觉。因此，透明的传导层 150 可兼当加热器和色彩/反射抑制层。

[0062]在镜子的正面上提供加热层 150 提供数个优点。首先，它不需要在镜子背面提供昂贵的加热器。另外，加热器 150 提供在镜子正面处加热，其中在所述镜子的正面处，最需要热量来清除霜。施涂到镜子背面的目前的加热器必须通过整个镜子物料来加热以到达正面上的霜膜。

[0063]为了在层 150 上施涂电压，可在镜子 100 的顶部或者底部或者在相对侧上固定一对总线夹(buss clips)152 和 154，以便不干扰在电致变色介质 124 上通过导体 118 和 120 施涂电压而使用的总线夹。

[0064]或者，如图 4 所示，可提供常见的总线夹 160，电耦合电极 118 且加热器层 150 的一个边缘接地，同时提供总线连接 162 和 164 的分离，分别耦合加热器层 150 和电极 120 的另一侧到正电势上。

[0065]为了阐述本发明的性能和优点，以下提供实施例。下述例举的实施例不打算限制本发明的范围，而是阐述其应用和用途。在这些实施例中，优选根据实施例中规定的参数制造的电致变色镜子的光谱性能。在颜色的讨论中，有用的是提及 Commission Internationale de I'Eclairage's(CIE)1976 CIELAB Chromaticity Diagram(常常称

为$L^*a^*b^*$表)以及三色值x、y或z。颜色技术相对复杂,但F.W.Billmeyer和M.Saltzman在Principles of Color Technology,第2版,J.Wiley and Sons Inc.(1981)中和本发明的公开内容中给出了相当全面的讨论,因为本发明涉及通常在下文讨论的颜色技术和术语。在$L^*a^*b^*$表中,L^*定义为亮度,a^*表示红色/绿色值,和b^*表示黄色/蓝色值。每一电致变色介质具有在每一特定电压下的吸收光谱,所述吸收光谱可被转化成三个数值的符号,它们的$L^*a^*b^*$值。为了根据光谱透光率或反射率计算一组色坐标,例如$L^*a^*b^*$值,,则要求两个额外的项目。一个是光源或发光体的光谱功率分布。本发明的公开内容使用CIE标准发光体D_{65}。所需要的第二个项目是观察器的光谱应答。本发明的公开内容使用2度CIE标准观察器。所使用的发光体/观察器的结合表示为D_{65}/2度。以下的许多实施例是指来自1931 CIE标准的Y值,因为与L^*相比,它更接近地对应于反射率。同样在以下将描述的值C^*等于$(a^*)^2+(b^*)^2$的均方根,因此提供定量颜色中性的量度。为了获得具有相对颜色中性的电致变色镜子,镜子的C^*值应当小于25。优选地,C^*值小于20,更优选小于15,和甚至更优选小于约10。

实施例1

[0066]制造两个相同的电致变色镜子,其具有用2.2mm厚的玻璃制造的背面元件和施涂到该背面元件的正面上的铬层以及使用真空沉积在铬层之上施涂的铑层。这两个镜子包括由1.1mm厚的玻璃制造的正面透明元件,所述正面透明元件在其背面用1/2波光学厚度的透明传导ITO涂层涂布。通过包括200埃厚的TiO_2的第一层,250埃厚的SiO_2的第二层,1000埃的TiO_2的第三层,和500埃厚的SiO_2的第四层的涂层,覆盖正面透明元件的正面。对于每一镜子来说,在两个涂布的玻璃基底的周边除了小的端口以外铺开环氧密封剂,所述小的端口用于用电致变色溶液真空填充该池。密封剂具有通过玻璃隔离珠维持的约137微米的厚度。用含碳酸亚丙酯的电致变色溶液填充该元件,所述电致变色溶液含有3wt%的聚甲基丙烯酸甲酯、30Mm Tinuvin P(UV吸收剂)、38Mm N,N′-二辛基-4,4′-联吡啶鎓双(四氟硼酸盐)、27Mm

5,10-二氢二甲基吩嗪，然后用可 UV 固化的粘合剂塞住该端口。电接触总线夹电耦合到透明导体上。

[0067]在高反射率状态(不具有施涂到接触总线夹上的电势)下，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=78.26，a^*=-2.96，b^*=4.25，C^*=5.18 和 Y=53.7。在最低反射率状态(具有 1.2V 的外加电势)下，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=36.86，a^*=6.59，b^*=-3.51，C^*=7.5 和 Y=9.46。在清洗之后，在电致变色镜子表面上形成的水滴的平均接触角为 7^0。

[0068]为了比较目的，制造两个类似的电致变色镜子。但不具有任何第一表面涂层。这两个镜子具有相同的结构。在高反射率状态下，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=78.93，a^*=-2.37，b^*=2.55，C^*=3.48 和 Y=54.81。在最低反射率状态下，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=29.46，a^*=0.55，b^*=-16.28，C^*=16.29 和 Y=6.02。这一比较表明，与不具有本发明亲水涂层的类似制造的电致变色镜子比较，具有本发明亲水涂层的电致变色镜子预料不到且令人惊奇地具有更好的颜色中性。另外，比较表明添加亲水涂层没有显著增加镜子的下限反射率。

实施例 2

[0069]根据实施例 1 的说明制造电致变色镜子，所不同的是沉积不同的第一表面涂层组件。第一表面组件由厚度为约 700 埃的 ITO 的第一层，厚度为 2400 埃的 TiO_2 的第二层，和厚度为约 100 埃的 SiO_2 的第三层组成。ITO 层的物理厚度对应于在 500nm 下的约 1/4 波光学厚度，和 TiO_2 层的物理厚度对应于在 550nm 下的约 1 个波长的光学厚度。根据在类似涂层参数下在相同的时间框架下试验的玻璃中取出的类似样片的 X－射线衍射分析，测定在 TiO_2 层内金红石氧化钛与锐钛矿氧化钛的比例为约 89％的金红石形式和 11％的锐钛矿形式。

[0070]在高反射率状态下，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=80.37，a^*=-2.49，b^*=3.22，C^*=4.07 和 Y=57.35。在最低反射率状态(具有 1.2V 的外加电势)下，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=48.46，a^*=-6.23，b^*=-4.64，C^*=7.77 和 Y=17.16。在清洗之后，在电致变色镜子表面上形成的水滴的平均接触角为 4^0。这一实施例说

明在亲水层 136 和 138 下方的 ITO 颜色抑制层 150 的合适性。

实施例 3

[0071]使用可商购的薄膜模塑软件，模塑电致变色镜子。在这一实施例中，模塑软件是获自 FTG Software Associates, Princeton, New Jersey 的 FILMSTAR。模塑的电致变色镜子具有与以上的实施例 1 和 2 相同的结构，所不同的是制造施涂到镜子的正面上的光学涂层。另外，在假设完全吸收的电致变色流体的指数为 1.43 的情况下，仅仅在暗态下模塑镜子。光学涂层组件由厚度为 720 埃且在 550nm 下的折射指数为 1.90 的的 SnO_2 的第一层，厚度为 1552 埃且在 550nm 下的折射指数为约 2.43 的致密 TiO_2 的第二层，在 550nm 下的指数为约 2.31 且依赖于波长的折射指数类似于在 538 埃的厚度下施涂的 TiO_2 的材料的第三层，和在 550nm 下折射指数为 1.46 且厚度为 100 埃的 SiO_2 的第四层组成。电致变色镜子具有下述平均值：L^*=43.34，a^*=8.84，b^*=-12.86，C^*=15.2 和 Y=13.38。

[0072]可以以数种方式实现构成第三层的指数为 2.31 的材料，其中包括下述方式，这些方式可单独或结合使用：(1)降低该层内氧化钛的密度，(2)改变该层内金红石与锐钛矿氧化钛之比，和/或(3)生成氧化钛和较低折射指数的至少一种其它金属氧化物，尤其例如 Al_2O_3、SiO_2 或 SnO_2 的混合氧化物。应当注意在以上的实施例 1 和 2 中所使用的电致变色材料当施涂电压时没有变为完美的吸收层，因此基于完全吸收的电致变色层的模型在预测的发光反射率 Y 方面将倾向于略低于实际器件。

实施例 4

[0073]模塑电致变色镜子，其具有与实施例 3 完全相同的参数，但用在 550nm 下的折射指数为 2.31 的 2100 埃厚的材料的单层替代在 550nm 下指数为 2.43 的 1552 埃厚的 TiO_2 的第二层和在 550nm 下指数为 2.31 的的 538 埃厚的第三层。如此模塑的电致变色镜子具有下述预测的平均值：L^*=43.34，a^*=0.53，b^*=-6.21，C^*=6.23 和 Y=15.41。

[0074]在比较实施例 3 和 4 中，要注意与相同组件内折射指数为

2.31 的材料的相同厚度相比，在实施例 3 中指数为 2.43 和 2.31 的层得到较低 Y 的单元。尽管如此，色中性值 C^* 低于第四个实施例。

实施例 5

[0075]使用与实施例 3 相同的参数模塑电致变色镜子，但采用下述第一表面涂层组件：厚度为 161 埃且在 550nm 下的折射指数为约 2.13 的 Ta_2O_5 第一层；厚度为 442 埃且在 550nm 下的折射指数为约 1.67 的 Al_2O_3 的第二层；厚度为 541 埃且在 550nm 下的折射指数为约 2.43 的 TiO_2 的第三层；厚度为 554 埃且在 550nm 下折射指数为约 2.31 的 TiO_2 或与另一氧化物混合的 TiO_2 的第四层；和厚度为 100 埃且在 550nm 下的折射指数为约 1.46 的 SiO_2 的第五层。这一电致变色镜子具有通过模塑软件预测的下述平均值：L^*=39.01，a^*=9.39，b^*=-10.14，C^*=13.82 和 Y=10.66。

实施例 6

[0076]以与以上实施例 1 中所述相同的方式制造电致变色镜子，所不同的是沉积不同的第一表面涂层组件。所述第一表面组件由厚度为约 1000 埃的 TiO_2 的第一层和厚度为 200 埃的 SiO_2 的第二层组成。

[0077]在高反射率状态下，测量到下述平均值：L^*=79.47，a^*=-0.34，b^*=2.10，C^*=2.13 和 Y=55.74。在最低反射率状态下(具有外加的 1.2V 的电势)，电致变色镜子具有下述平均值：L^*=36.21，a^*=-28.02，b^*=-17.94，C^*=33.27 和 Y=9.12。

[0078]本发明因此提供一种亲水涂层，所述亲水涂层不仅适合于电致变色器件，而且实际上还改进器件的色中性。

[0079]为了证明本发明的亲水涂层的自清洁的光催化性能，制造四种不同的样品，并测量在涂层表面上水滴的起始接触角。随后，在这些涂层的表面上施涂 75W90 齿轮油的薄层并通过用无溶剂布料除去过量的油。然后测量在表面上水滴的接触角。然后在该试验的其余时间段内在 UV 光($1mW/m^2$)下放置样品。第一样品具有厚度为 1200 埃的 TiO_2 的单层。第二样品具有厚度为 2400 埃的 TiO_2 的单层。第三样品包括厚度为 700 埃的 ITO 的底层，厚度为 2400 埃的 TiO_2 的中间层和厚

度为 100 埃的 SiO_2 的顶层。第四个样品具有厚度为 2400 埃的 TiO_2 的底层和厚度为 300 埃的 SiO_2 的顶层。全部在同一天内，通过溅射器沉积生产这些样品。然而，在样品 3 中，预沉积 ITO。X－射线分析表明 TiO_2 层的晶体结构包括 74％的金红石 TiO_2 和 26％的锐钛矿 TiO_2。在钠钙玻璃基底上形成所有样品。下表 1 中示出了试验结果。

表 1

		天											
	起始	1	2	3	4	7	8	9	10	11	14	15	17
样品(底部/中间/顶部)		接触角											
1200 埃 TiO_2	3	59	60	50	49	55	26	16	18	18	7	6	6
2400 埃 TiO_2	3	52	45	38	39	11	10	11	10	10	4	6	6
700 埃 ITO/2400 埃 TiO_2/100 埃 SiO_2	2	63	59	39	38	34	23	24	25	21	7	8	9
2400 埃 TiO_2/300 埃 SiO_2	5	62	59	43	38	39	36	41	40	40	30	24	13

[0080]根据表 1 显而易见的是，任何顶层 SiO_2 应当保持相对薄，使得底层 TiO_2 层的光催化效果有效。同样显而易见的是增加 TiO_2 的厚度会增加光催化速度。

[0081]尽管以上列举的实施例使用真空沉积技术施涂涂层，但也可通过常规的溶胶－凝胶技术施涂这些涂层。在这一方法中，用由诸如钛酸四异丙酯、原硅酸四乙酯或类似物之类的前体制造的金属烷氧化物涂布玻璃。这些金属烷氧化物可以以各种比例共混或者混合，并通常在部分水解和缩合，以便通过形成金属氧金属键，增加分子量之后，由醇溶液涂布在玻璃上。金属氧化物的这些涂料溶液可通过许多方式，例如浸涂、旋涂或喷涂施涂到玻璃基底上。然后煅烧这些涂层，典型地在 450℃以上的温度下将金属烷氧化物转化成金属氧化物。可使用这一方法形成非常均匀且耐用的薄膜。由于不牵涉真空方法，因此这些膜的生产相对便宜。可通过涂布并在每次施涂之间干燥，在煅烧之前制造具有不同组成的多种膜。这一方法可非常有用地在镜子，特别是由弯曲玻璃制造的凸面或非球形镜子用玻璃上生产便宜的亲水涂层。为了弯曲玻璃，必须加热玻璃到 550℃以上的温度。若在弯曲之前将溶胶－凝胶涂层施涂到平坦玻璃基底上(典型地在所述涂层上

是成品镜子的凸面表面)，则涂层在弯曲工艺过程中煅烧成耐用的金属氧化物。因此，在较小的额外成本下，可施涂亲水涂层到弯曲玻璃基底上。由于全世界当今所使用的外部镜子大多数由弯曲玻璃制造，因此这一方法具有显著的成本优势。应当注意，可通过这一溶胶－凝胶方法施涂一些或所有涂层，并通过真空方法，例如溅射或 E－束沉积来施涂其余涂层。例如，可通过溶胶－凝胶技术施涂例如 TiO_2 和 SiO_2 的第一高指数层和低指数层，然后通过溅射施涂顶部 TiO_2 和 SiO_2 层。这将简化涂布设备的要求并产生成本节约。希望防止离子，例如钠从钠钙玻璃基底迁移到光催化层内。钠离子的迁移速度依赖于温度且在高的玻璃弯曲温度下更快速地发生。溶胶－凝胶形成氧化硅或掺杂的氧化硅层，例如磷掺杂的氧化硅，在降低钠的迁移方面是有效的。可使用溶胶－凝胶方法施涂这一阻挡底层。可首先施涂这一氧化硅层到基础玻璃上或者在光催化层和玻璃之间将这一氧化硅层掺入到亲水组件内。

[0082]一般来说，本发明可用于任何电致变色元件上，其中包括建筑窗户和天窗、车窗、后视镜和日光屋顶上。关于后视镜，本发明主要拟用于外部镜子上，这是因为它们变得发雾或者覆盖有湿气的几率增加。内部和外部后视镜在结构上可略有不同。例如，内部镜子的正面玻璃元件的形状通常比外部镜子长且窄。与外部镜子相比，在内部镜子上还存在一些不同的性能标准。例如，内部镜子当完全清洁时，通常应当具有约 70％－约 85％或更高的反射率，而外部镜子常常具有约 50％－约 65％的反射率。此外，在美国(如同通过机动车制造者供应的一样)，旅客侧的镜子典型地具有非平面的球形完全或凸面形状，而司机侧的镜子 111a 和内部镜子 110 目前必须是平坦的。在欧洲，司机侧的镜子 111a 常常是平坦或非球形的，而旅客侧的镜子 111b 具有凸面形状。在日本，两块外部镜子具有非平面的凸面形状。

[0083]外部后视镜常常是非平面的事实对其设计产生额外的限制。例如，施涂到非平面的正面元件的背面上的透明的导电层典型地由氟掺杂的氧化锡制造，所述氟掺杂的氧化锡常常用于平面镜子，这

是因为氧化锡涂层可使弯曲工艺复杂化，且小于 2.3mm 的玻璃是商购得不到的。因此，这种弯曲镜子典型地使用 ITO 层作为正面的透明导体。然而，ITO 略微地被着色且负面引入蓝色到司机看到的反射图像内。通过施涂到元件的第二背面上的 ITO 层引入的颜色可通过在电致变色元件的第一表面上使用光学涂层来中和。为了阐述这一效果，制造用半波厚的 ITO 层涂布的玻璃元件，因为它是在一侧上用半波厚的 ITO 层涂布和在另一侧上具有上述实施例 1 中所述的亲水涂层的玻璃元件。不具有亲水涂层的 ITO 涂布的玻璃具有下述性能：L^*=37.09，a^*=8.52，b^*=-21.12，C^*=22.82，和第一/第二表面光谱反射率为 Y=9.58。相比之下，包括以上所述的实施例中的本发明的亲水涂层的 ITO 涂布的玻璃显示出下述性能：L^*=42.02，a^*=2.34，b^*=-8.12，C^*=8.51，和第一/第二表面光谱反射率为 Y=12.51。通过显著下降的 C^*值表明，亲水涂层通过显著改进用 ITO 涂布的玻璃元件的变色，从而充当彩色抑制涂层。由于外部后视镜常常弯曲且包括 ITO 作为透明导体，因此，通过添加颜色抑制涂层到弯曲玻璃的相对侧上来改进正面涂布的元件的颜色的能力提供许多制造优势。

[0084]通过掺入合适厚度的首先高然后低折射指数的较厚层或者具有合适厚度的中间折射指数的底层，第一透明电极 118 的涂层也可使得颜色更加中性。例如，通过中间折射指数的氧化铝(Al_2O_3)的 1/4 波的底层，可使得半波和全波 ITO 膜颜色更加中性。下表 2 列出了所测量的在玻璃上具有和不具有 1/4 厚度的 Al_2O_3 底层的半波和全波 ITO 膜的反射色值。通过反应性磁控管溅射，将这两块膜施涂到玻璃上。

表 2

	全波 ITO	具有 1/4 波的 Al_2O_3(894 埃)的全波 ITO	1/2 波 ITO	具有 1/4 波的 Al_2O_3(856 埃)的 1/2 波 ITO
L^*	40.67	41.52	37.25	40.26
a^*	16.01	6.68	10.18	1.66
b^*	-11.53	-8.36	-6.16	-4.66
Y^*	11.66	12.2	9.67	11.41

[0085]其它光衰减器件，例如散射的颗粒显示器(例如，在美国专

利 Nos.5650872、5325220、4131334 和 4078856 中所述的那些)或者液晶显示器(例如，在美国专利 Nos.5673150、4878743、4813768、4693558、4671615 和 4660937 中所述的那些)也可受益于这些原理的应用。在其中光衰减层介于两片玻璃或塑料之间的器件中，可采用相同的基本限制和这些限制的解决方法。第一表面亲水层或层组件的颜色和反射率可赋予在暗态下的器件显著的颜色和反射率，甚至当第一表面层组件没有显著影响亮态特征时。类似于电致变色器件所述的那些调节第一表面层组件因此有利地影响发暗的器件的颜色和/或反射率。这同样可用于调节器件的第二表面或者暗层本身的颜色。

[0086]这些原理也可应用到诸如可变透射率的绝缘窗之类的器件上。图 5 示出了可变透射率窗 200 的一个实例。正如所示的，窗户包括内部玻璃板或其它透明元件 204，外部玻璃板或其它透明元件 202，和以平行隔开的关系保持玻璃板 202 与 204 的窗户框架 206。可变透射率的元件置于玻璃板 202 与 204 之间，且可具有电致变色镜子的形式，所不同的是除去镜子的反射层。因此，该元件可包括通过密封件 116 连接在一起的一对隔开的透明基底 112 和 114,以确定电致变色介质分配在其内的腔室。本领域的普通技术人员要理解，仅仅为了实施例的目的示出窗户 200 的结构，各部件的框架和关系彼此可以变化。

[0087]正如图 5 所示，外部玻璃板 202 可具有布置在其外表面上的光学涂层。具体地说，这一涂层可包括由光催化材料，例如二氧化钛制造的折射指数在玻璃板 202 和第二层 136 之间的第一层 150。第三层 137 可任选地置于层 136 之上，且可包括光催化材料，例如二氧化钛。优选地，如上所述，改性这一层，具有低于层 136 的折射指数。该涂层可进一步包括由诸如 SiO_2 之类的材料制造的任选的亲水层 138，一般来说，可使用以上所述的任何亲水涂层。应当注意，颜色抑制和获得窗户的中性色作为整体可以是或者可以不是设计限制。具体地说，一些窗户特异着成特定的颜色用于建筑目的。在这种情况下，可选择任何颜色抑制或颜色调节，以便提高特定的颜色。

[0088]在为了光学和光催化效果优化层材料和层厚之中，应当注

意增加高指数功能涂层的厚度会增加光催化效果的强度。这通过上表1中样品1和2的比较来佐证。使用掺杂剂也可增加光催化活性且可能使得层厚下降同时维持特定水平的光催化性。这种掺杂剂可包括铂族金属、铜、镍、镧、钴和SnO_2。一般来说，最外层较低的折射指数对于降低涂层的反射率是所需的。这可通过降低最外层的密度来实现。然而，这可能会降低抗划性。此外，可共混TiO_2层与氧化硅、氧化铝、氧化锡、氧化锌、氧化锆和氧化镨以降低该层的指数。在诸如实施例3中所述的设计中，可保持大多数材料具有中间折射指数(即SnO_2层)或者与具有一些光催化活性的另一材料共混，并进而增加整个组件的光催化活性。例如，SnO_2可单独或与另一氧化物混合使用。

[0089]如上所述，SiO_2顶层越厚，越容易获得相对低的C*和Y，但当SiO_2顶层太厚时，相对于组件的光催化性，可能存在显著和非所需的绝缘效果。

[0090]尽管根据本发明的一些优选实施方案详细地描述了本发明，但本领域的普通技术人员可进行许多光学和变化。因此，我们的意图是仅仅通过所附权利要求的范围限制，和决不通过描述此处所示的实施方案的细节和手段来限制。

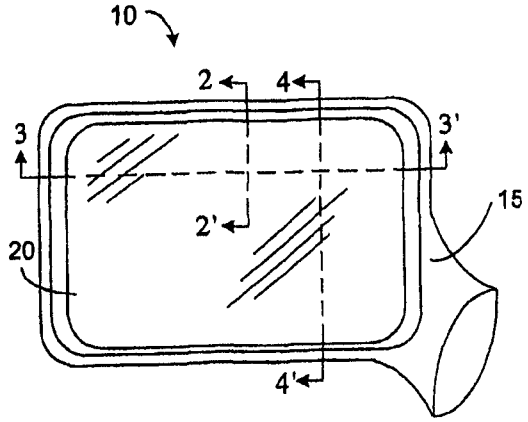

10
2
4
3
3'
2'
15
20
4'

图1

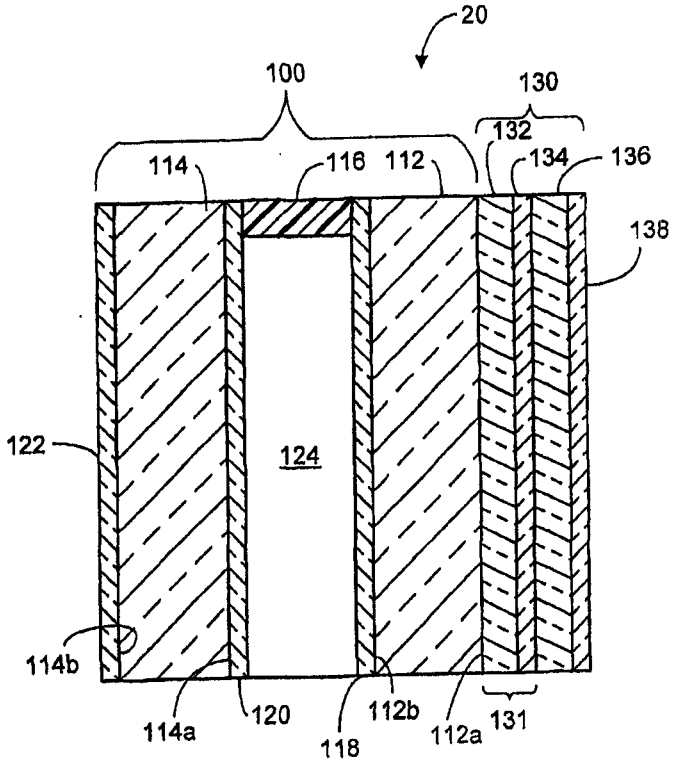
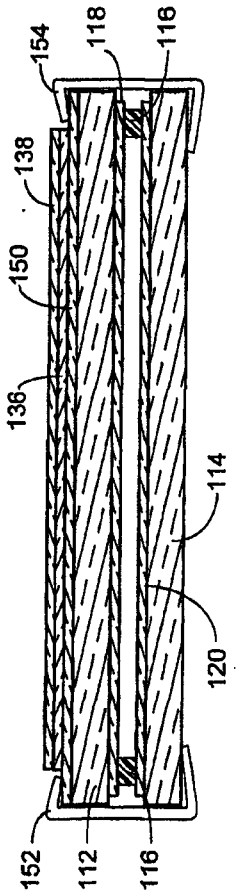

20
100
130
132
114
116
112
134
136
138
122
124
114b
114a
120
118
112b
112a
131

图2

图 3


154
118
116
138
150
136
114
120
152
112
116

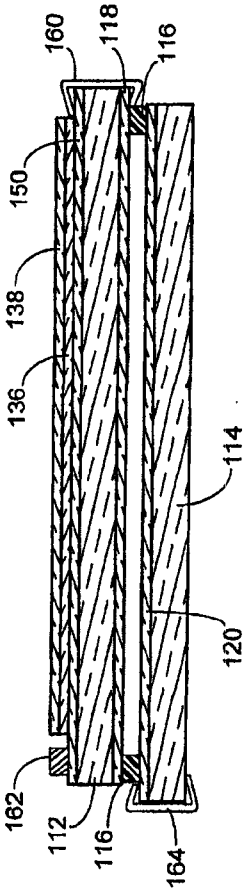

160
118
116
150
138
136
114
120
162
112
116
164

图 4

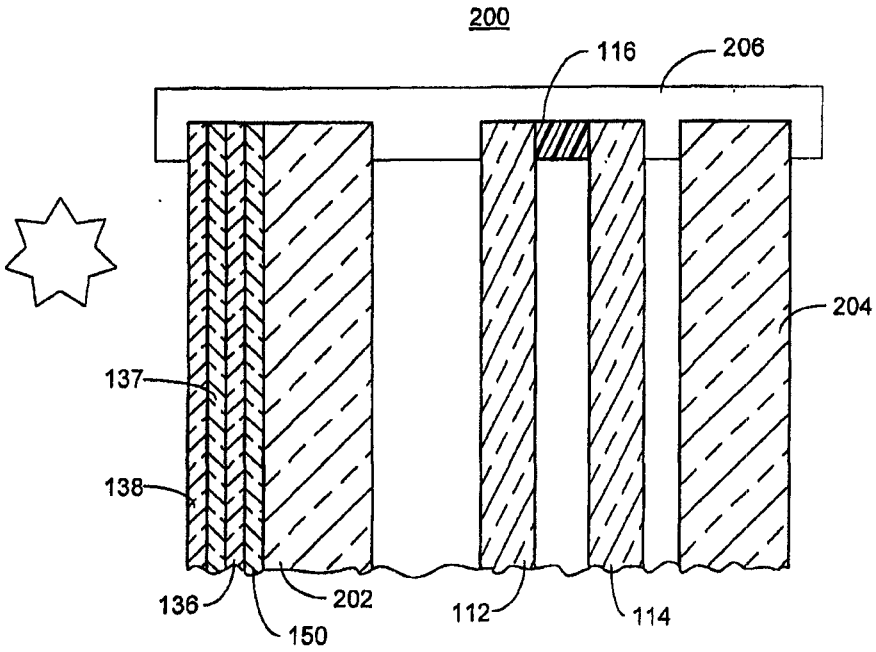


图5