



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101313236 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200680043808.1

(22) 申请日 2006.11.24

(30) 优先权数据

340566/2005 2005.11.25 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/323461 2006.11.24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/061061 JA 2007.05.31

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

(72) 发明人 矢原和幸 土原健治

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

G02B 5/22 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 5-164916 A, 1993.06.29, 全文.

JP 特开 2002-082364 A, 2002.03.22, 全文.

JP 特开 2002-214653 A, 2002.07.31, 全文.

JP 平 3-246505 A, 1991.11.01, 全文.

JP 平 4-114109 A, 1992.04.15, 全文.

审查员 周庆成

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 8 页

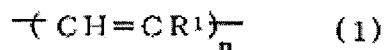
(54) 发明名称

调光材料及调光膜

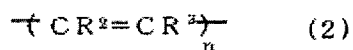
(57) 摘要

本发明为含有刺激敏感性树脂、可以控制特定波长区域的透光率的调光材料,其特征在于,所述刺激敏感性树脂为聚乙炔化合物。

1. 一种调光材料,它是含有电或热刺激敏感性树脂且可以控制特定波长区域的透光率的调光材料,其特征在于,所述电或热刺激敏感性树脂为具有下述通式(1)或下述通式(2)所示重复单元的聚乙炔化合物;



式(1)中, R^1 表示被选自碳原子数1~40的烷基、烷氧基、 SR^4 基、 NR^5R^6 基、氰基、羧基、磺酰氧基、酯基、酰胺基和 COR^7 的基团取代的萘基、菲基、芘基或蒽基,其中,烷氧基的烷基的碳原子数为1~40, SR^4 基的 R^4 表示氢原子或碳原子数为1~40的烷基, NR^5R^6 基的 R^5 和 R^6 表示选自氢原子或碳原子数1~40的烷基的基团, R^5 和 R^6 可以是相同的基团也可以是不同的基团, COR^7 的 R^7 表示碳原子数1~40的烷基;



式(2)中, R^2 表示萘基或蒽基, R^3 表示被取代基X取代了间位或对位的苯基,取代基X表示选自碳原子数1~20的烷基、烷氧基、 SR^4 基、 NR^5R^6 基、氰基、羧基、磺酰氧基、酯基、酰胺基和 COR^7 的基团,其中,烷氧基的烷基的碳原子数为1~20, SR^4 基的 R^4 表示氢原子或碳原子数为1~20的烷基, NR^5R^6 基的 R^5 和 R^6 表示选自氢原子或碳原子数1~20的烷基的基团, R^5 和 R^6 可以是相同的基团也可以是不同的基团, COR^7 的 R^7 表示碳原子数1~20的烷基,

式(1)和式(2)中, $5 \leq n \leq 10$ 万。

2. 如权利要求1所述的调光材料,其特征在于,含有氧化剂和/或还原剂。

3. 一种调光膜,其特征在于,含有权利要求1或2所述的调光材料。

4. 一种调光体,其特征在于,具有权利要求3所述的调光膜以及用于赋予外部电或热刺激的装置。

5. 如权利要求4所述的调光体,其特征在于,外部电或热刺激为电刺激,所述调光体中在一对电极基板之间挟持有权利要求3所述的调光膜和电解质层的层叠体。

调光材料及调光膜

技术领域

[0001] 本发明涉及可以任意地控制宽波长区域的任意波长区域的透光率的调光材料及使用该调光材料而成的调光膜。

背景技术

[0002] 可以控制特性波长区域的透光率的调光材料以通过阻断特定波长光而调整透射光、进行色感调整为目的而利用,例如被利用在室内材料、建筑材料、电子部件等各种领域中。另外,近年来可以控制红外线区域的透光率的材料也备受注目,进行了各种研究。

[0003] 作为这种调光材料,例如专利文献 1、2 提出了含有偏光粒子悬浊液和聚合性树脂的调光材料。使用这种调光材料而成的调光体中偏光粒子对应于电场而排列、形成透明状态。但是,这种调光材料中,具有不能任意且容易地控制可见光区域至远红外区域的充分宽波长区域下的任意波长区域的透光率的问题。

[0004] 专利文献 3、4 公开了作为使用对应温度体积发生改变的高分子凝胶的调光材料的,在凝胶中含有色料和红外线吸收材料的隔红外线调光材料。使用这种调光材料而成的调光体可以通过红外线吸收材料来对应温度调整红外线(近红外线)的透射率,且可以通过着色剂调整可见光区域的透射率。但是,这种调光材料中,具有不能任意且容易地控制可见光区域至近红外区域的充分宽波长区域下的任意波长区域的透光率的问题。

[0005] 专利文献 5 公开了含有氧化铌的电致变色薄膜,在宽波长区域下显示优异的调光特性。但是,使用这种无机氧化物作为调光材料时,为了制作调光元件必须经过复杂的工序,实用化具有课题。

[0006] 作为用于控制红外线区域的透光率的调光材料,例如专利文献 6 记载了含有具有红外线吸收性的二亚铵(diimonium)盐系化合物和聚酯的材料,专利文献 7 记载了含有具有红外吸收特性的二氧杂二萘并(并五苯)(dioxadinaphthopentacene)化合物和粘合剂树脂的涂覆液,专利文献 8 记载了使用红外线吸收性花系颜料的隔热涂料。但是,这些调光材料中,红外线吸收性化合物在粘合剂树脂中的分散性成为问题,分散变得不均,结果难以获得均匀的吸收特性,具有问题。

[0007] 专利文献 1:日本特开 2005-105131 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开 2002-214653 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开 2002-155215 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开 2002-082364 号公报

[0011] 专利文献 5:日本特开平 9-227860 号公报

[0012] 专利文献 6:日本特开 2001-174627 号公报

[0013] 专利文献 7:日本特开 2002-139619 号公报

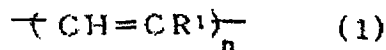
[0014] 专利文献 8:日本特开 2005-076019 号公报

发明内容

[0015] 本发明鉴于上述现状,其目的在于提供可以任意地控制在宽波长区域的任意波长区域的透光率的调光材料以及使用该调光材料而成的调光膜。

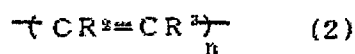
[0016] 本发明为含有刺激敏感性树脂可以控制特定波长区域的透光率的调光材料,所述刺激敏感性树脂为具有下述通式 (1) 或下述通式 (2) 所示重复单元的聚乙炔化合物。

[0017]



[0018] 式 (1) 中, R^1 表示被选自碳原子数 1 ~ 40 的烷基、烷氧基 (烷基的碳原子数为 1 ~ 40)、 SR^4 基 (R^4 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 40 的烷基)、 NR^5R^6 基 (R^5 和 R^6 表示选自氢原子或碳原子数 1 ~ 40 的烷基的基团、可以相同可以不同)、氰基、羧基、磺酰氧基、酯基、酰胺基和 COR^7 (R^7 表示碳原子数 1 ~ 40 的烷基) 的基团取代的萘基、菲基、芘基或蒽基;

[0019]



[0020] 式 (2) 中, R^2 表示萘基或蒽基, R^3 表示用取代基 X 取代间位或对位的苯基, 取代基 X 表示选自碳原子数 1 ~ 20 的烷基、烷氧基 (烷基的碳原子数为 1 ~ 20)、 SR^4 基 (R^4 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 20 的烷基)、 NR^5R^6 基 (R^5 和 R^6 表示选自氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烷基的基团、可以相同可以不同)、氰基、羧基、磺酰氧基、酯基、酰胺基和 COR^7 (R^7 表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基) 的基团。

[0021] 以下详细说明本发明。

[0022] 本发明人等进行了深入研究,结果发现具有特定结构的聚乙炔化合物通过化学或电刺激或者改变压力或温度等物理刺激可以控制极宽波长区域下的透光,进而完成了本发明。

[0023] 本发明的调光材料含有具有上述通式 (1) 或上述通式 (2) 所示重复单元的聚乙炔化合物的刺激敏感性树脂。含有这些聚乙炔系化合物的调光材料由于具有一个以上多环芳香族侧链,可以应答化学刺激或电刺激、压力或温度等物理刺激,在宽波长区域内改变透光率。

[0024] 在具有通式 (1) 所示重复单元的聚乙炔化合物中, R^1 优选取代的萘基。由于 R^1 为萘基,因此在赋予刺激时直到充分长波长区域均可以显示优异光吸收特性,还可以恰当地控制近红外线区域的透光率。

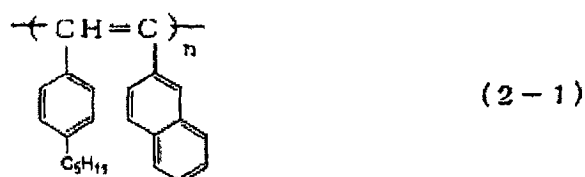
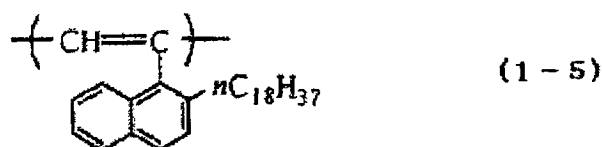
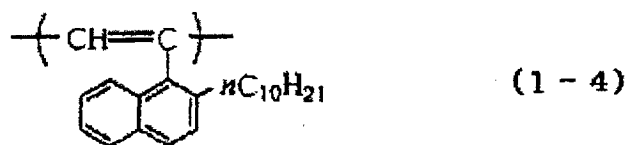
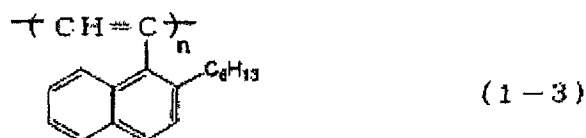
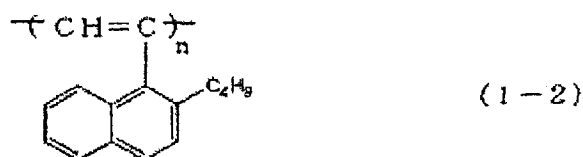
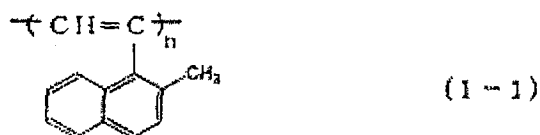
[0025] 另外,取代 R^1 的取代基特别优选具有碳原子数 6 ~ 20 的直链烷基。通过用这种取代基取代,在赋予后述刺激时,在近红外线部也具有较大吸收,适于近红外线切割用途。另外,通过选择取代基,可以任意地控制近红外线的吸收大小和波长。而且,本发明的调光材料的重复持久性变得特别优异,因此,作为通过负荷如电刺激这样的带有重复频率数的外部刺激而进行调光的调光材料非常有效。

[0026] 另外,还可以增大有无刺激所导致的色感的对比。

[0027] 使用支链状烷基作为取代 R^1 的取代基或取代 R^3 的取代基时,可以提高具有上述通式 (1) 或 (2) 所示重复单元的聚乙炔化合物相对于溶剂的溶解性。因此,作为本发明的调光材料,考虑到所需光吸收特性和相对于溶剂的溶解性,优选以适当配合比具有取代 R^1 的取代基或取代 R^3 的取代基不同的上述通式 (1) 或 (2) 所示的重复单元的共聚物。

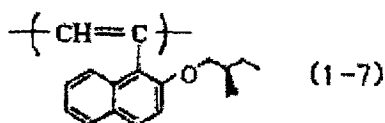
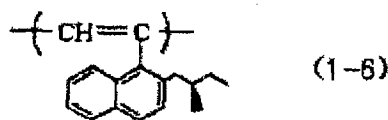
[0028] 在具有上述通式(1)或(2)所示重复单元的聚乙炔共聚物中,优选化合物并无特别限定,例如可以举出具有下述式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、式(2-1)所示重复单元的聚乙炔化合物。其原因在于,这些聚乙炔化合物可溶于溶剂,近红外区域的吸收增大。另外,下述化合物中,下述(1-3)、(1-4)和(1-5)具有被碳原子数6~18的直链烷基取代的萘基,例如作为通过负荷如电刺激这样的带有重复频率数的外部刺激而进行调光的调光材料非常有效。

[0029]



[0030] 作为取代 R¹ 的取代基或取代 R³ 的取代基, 使用具有成为手性中心的碳原子者时, 可以通过化学刺激、电刺激、压力或温度等物理刺激可逆地达成圆二色性的开 - 关, 还可作为偏光滤光片使用。作为有具有成为手性中心的碳原子的取代基的, 例如可以举出下式 (1-6)、(1-7) 所示的重复单元等。

[0031]



[0032] 在具有上述通式 (1) 或通式 (2) 所示重复单元的聚乙炔化合物中, 上述重复单元的重复数并无特别限定, 优选下限为 5、优选上限为 10 万。小于 5 时, 不能发挥充分的调色性能, 超过 10 万时, 溶解性会降低。更优选的下限为 10、更优选的上限为 1000。

[0033] 上述刺激敏感性树脂还可以具有上述式 (1) 或上述式 (2) 所示重复单元以外的重复单元。

[0034] 这种上述式 (1) 或上述式 (2) 所示重复单元以外的重复单元并无特别限定, 例如可以举出苯乙炔、二苯乙炔、苯乙烯等。

[0035] 如此, 上述刺激敏感性树脂具有上述式 (1) 或上述式 (2) 所示重复单元以外的重复单元时, 上述式 (1) 或上述式 (2) 所示重复单元含量的优选下限为 90 摩尔%。小于 90 摩尔%时, 不能发挥充分的调光性。更优选的下限为 98 摩尔%。

[0036] 作为制造具有上述通式 (1) 或通式 (2) 所示重复单元的聚乙炔化合物的方法并无特别限定, 例如可以举出在干燥氮气气氛下混合原料单体、催化剂和溶剂, 在室温或规定温度下聚合规定时间后, 加入大量的甲醇, 停止聚合反应, 使聚合物析出的方法等。

[0037] 另外, 当上述刺激敏感性树脂具有上述式 (1) 或上述式 (2) 所示重复单元以外的重复单元时, 作为原料单体可以与例如苯乙炔、二苯乙炔、苯乙烯等单体并用。

[0038] 上述催化剂并无特别限定, 例如优选 WCl_6 、 WBr_6 、 WI_6 、 WF_6 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 MoCl_5 、 CrCl_3 、 TaCl_5 、 NbCl_5 、 MnCl_3 、 RuCl_3 、 RhCl_3 等。

[0039] 上述溶剂并无特别限定, 例如可以举出甲苯、氯仿、四氯化碳等。这些溶剂可以按照不阻碍聚合反应来使用通过以往公知方法经脱水后的产物。

[0040] 上述聚合方法并无特别限定, 例如可以举出在设置有搅拌棒的反应器等中导入规定量的各种化合物, 在一定温度下混合的方法等。

[0041] 上述聚合温度可以为室温, 也可加热至 80°C 左右。

[0042] 本发明的调光材料还可以含有上述聚乙炔化合物以外的刺激敏感性树脂作为刺激敏感性树脂。这种刺激敏感性树脂并特别限定, 例如可以举出聚苯胺化合物、聚噻吩化合物、聚吡咯化合物等。

[0043] 本发明的调光材料为了提高成形性或所得成形物的机械强度, 还可以含有其它树脂。

[0044] 上述其它树脂只要是透明性高且与上述刺激敏感性树脂的混合性优异则无特别限定, 例如可以举出聚烯烃类、聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚酯类、聚酰胺类、聚碳酸酯类等。

[0045] 本发明的调光材料除了含有上述刺激敏感性树脂之外, 还可以含有氧化剂和 / 或还原剂。通过含有氧化剂和 / 或还原剂, 这些氧化剂和 / 或还原剂相对于上述刺激敏感性树脂作为化学刺激发挥作用, 可以控制任意波长下的透光率。

[0046] 上述氧化剂并无特别限定,可以举出硝酸、盐酸、硫酸、碘、氯、氯化铁(III)、溴化铁(III)、氯化铜(II)、氯化锡(IV)、氯化金(III)、过氯酸锂、过氯酸铜等。

[0047] 上述还原剂并无特别限定,可以举出硫代硫酸钠、亚硝酸钠、亚硫酸、硫化氢、连二亚硫酸、连二亚硫酸钠、肼、苯肼、盐酸肼等。

[0048] 含有上述式(1-1)~(1-5)式的聚乙炔化合物作为刺激敏感性树脂时,上述氧化剂中优选使用氯化铁(III)、溴化铁(III)、氯化铜(II)、氯化金(III)等过渡金属的卤化物。通过使用这些氧化剂,可以获得透射率变化大的调光材料。更优选的氧化剂为氯化金(III)、氯化铁(III)。

[0049] 含有上述式(2-1)的聚乙炔化合物作为刺激敏感性树脂时,上述氧化剂中优选使用氯化铁(III)、溴化铁(III)、氯化铜(II)、氯化金(III)等过渡金属的卤化物或硝酸。通过使用这些氧化剂,可以获得透射率变化大的调光材料。更优选的氧化剂为氯化金(III)。

[0050] 作为在本发明调光材料中添加上述氧化剂和/或还原剂的方法并无特别限定,例如可以优选地使用在甲苯、氯仿、四氯化碳等适当溶剂中溶解有上述聚乙炔化合物的溶液中直接添加上述氧化剂和/或还原剂的方法;或者添加氧化剂和/或还原剂的溶液,在液相中使刺激敏感性树脂与氧化剂和/或还原剂相接触的方法。

[0051] 通过上述方法添加氧化剂和/或还原剂时,通过改变刺激敏感性树脂的种类、氧化剂和/或还原剂的种类及该溶液中的浓度,可以任意地控制透光率变化的波长区域和透光率。另外,通过后述方法制作调光膜时,通过使用如上任意调整透光率的调光材料,可以制作具有所需调光特性的调光膜。

[0052] 在添加上述氧化剂和/或还原剂调整任意波长区域的透光率的方法中,作为氧化剂和/或还原剂的添加量与透光率的关系,具体例如在刺激敏感性树脂为上述式(1-1)~(1-5)或(2-1)所示的聚乙炔化合物时,如在刺激敏感性树脂的氯仿溶液中添加氯化铁(III)达到上述氧化剂的配合量相对于调光材料中的聚乙炔为5~300重量%时,则可以改变可见光区域的透光率、表现调光所导致的颜色变化,当添加氯化铁(III)达到最终浓度为20~100重量%时,可以改变(减小)近红外线区域的透光率。

[0053] 本发明的调光材料可以在不阻碍本发明目的的范围内根据需要含有例如抗氧化剂、紫外线吸收剂等以往公知的添加剂。

[0054] 制造本发明调光材料的用途并无特别限定,可以举出在溶剂中以规定的配合量均一地混合上述刺激敏感性树脂和根据需要添加的氧化剂、还原剂、各种添加剂的方法等。

[0055] 作为本发明调光材料的用途并无特别限定,例如可以通过增大可见光区域的光吸收,作为有色的各种滤光片等光学部件用涂覆剂或各种显示元件用的涂覆剂等使用。另外,还可以用于显示材料中。另外,通过增大近红外线或红外线区域的吸收,还可以作为隔热涂料、各种显示面板的近红外线遮挡用涂覆剂等使用。而且,还可以将本发明的调光材料成膜作为调光膜使用。含有本发明调光材料的调光膜也为本发明之一。

[0056] 本发明的调光膜的样式并无特别限定,例如可以是上述调光材料成膜的成膜体、还可以是使用上述调光材料在基材上形成成膜体的样式。另外,还可以在2张基板间存在使用了上述调光材料的成膜体。而且,还可以是在不成膜上述调光材料的状态下密封到2张基板间的样式。

[0057] 上述基材并无特别限定,优选调光膜的性质上为透明。这种透明基材例如可以举

出石灰钠玻璃、铅玻璃、硼硅酸玻璃、石英玻璃等玻璃板；聚丙烯酸类、乙烯系树脂、聚烯烃类、聚酯类、聚酰胺类、聚碳酸酯类、环氧系树脂、缩醛系树脂等均聚物、共聚物、聚合物混合物等树脂板等。另外，还可以优选使用聚酯类、聚酰亚胺类、聚醚醚酮、聚硫砜、聚对苯二甲酸乙二酯等挠性基板。

[0058] 本发明的调光膜可以仅由含有上述调光材料的薄膜和 / 或基材构成、还可以是含有上述调光材料的膜与其它膜的层叠体。

[0059] 上述其它的膜并无特别限定，例如可以举出通过层叠含有上述调光材料的膜作为层叠体赋予新功能的膜；提高了含有上述调光材料的膜的功能的膜。

[0060] 这种其它膜例如可以举出由聚烯烃类、聚酯类、聚丁醇类等构成的树脂膜；由电解质层构成的膜等。

[0061] 上述本发明的调光膜的厚度并无特别限定，优选的下限为 $100\text{\AA}$ 、优选的上限为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。小于 $100\text{\AA}$ 时，不能发挥充分的调光性能；超过 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时，可见光的透射率降低、透明性受损。

[0062] 制造本发明调光膜的方法并无特别限定，例如可以举出将本发明的调光材料涂覆在脱模膜或上述基材上后进行干燥的方法等。

[0063] 上述涂覆方法并无特别限定，可以使用旋涂法、铸造法等以往公知的方法。

[0064] 本发明的调光膜由于由含有刺激敏感性树脂的调光材料构成，因此可以应答于化学刺激或电刺激、压力或温度等物理刺激，在宽波长区域内改变透光率。

[0065] 具有本发明的调光膜和用于赋予外部刺激的机构的调光体也是本发明之一。

[0066] 作为赋予本发明调光膜化学刺激的方法并无特别限定，可以举出使本发明的调光膜接触氧化剂和 / 或还原剂的方法。

[0067] 上述接触的方法并无特别限定，例如可以举出在氧化剂和 / 或还原剂的溶液中浸渍本发明的调光膜且浸渍时间为可以产生所需透射率变化的方法；使本发明的调光膜接触于含有氧化剂和 / 或还原剂的蒸汽的方法等。通过调整上述氧化剂和 / 或还原剂的种类或这些溶液的浓度、所接触的时间等，可以获得具有所需调光特性的调光膜。

[0068] 予以说明，此处所用的氧化剂和还原剂并无特别限定，例如可以使用与上述相同的物质，作为刺激敏感性树脂和氧化剂和 / 或还原剂的组合可以优选地使用与上述优选组合相同的组合。

[0069] 向本发明的调光膜赋予电刺激的方法并无特别限定，例如可以举出在一对电极基板间挟持本发明的调光膜和电解质层的层叠体，在基板间施加电压的方法等。

[0070] 上述电极基板并无特别限定，可以使用在以往公知的透明基板上形成透明电极膜的基板等。上述透明基板并无特别限定，例如可以使用玻璃或树脂等。

[0071] 上述玻璃并无特别限定，可以举出石灰钠玻璃、铅玻璃、硼硅酸玻璃、石英玻璃等。上述树脂并无特别限定，可以举出聚丙烯酸类、乙烯类树脂、聚烯烃类、聚酯类、聚酰胺类、聚碳酸酯类、环氧系树脂、缩醛系树脂等均聚物、共聚物、聚合物混合物等树脂板等。另外，还可以优选使用聚酯类、聚酰亚胺类、聚醚醚酮、聚硫砜、聚对苯二甲酸乙二酯等挠性基板。

[0072] 上述透明电极膜并无特别限定，可以举出由以往公知的透明导电膜构成的电极膜。上述透明导电膜并无特别限定，例如可以举出金、银、铬、铜、钨等金属薄膜；由ITO、氧化锡、氧化锌等金属氧化物构成的导电膜；由聚吡咯、聚乙炔、聚噻吩、聚对苯撑

乙烯 (polyparaphenylene vinylene)、聚苯胺、多并苯 (polyacene)、聚乙撑二氧噻吩 (polyethylenedioxythiophene) 等导电性高分子化合物构成的导电膜等。

[0073] 形成上述电解质层的电解质并无特别限定,例如可以举出氧化钽、氧化铌、氧化钛等无机电介质薄膜;由含有过氯酸锂、硼氟化四乙基铵、碘化锂等碱金属盐、碱土类金属盐等无机离子盐或季铵盐、环状季铵盐的电解质与具有聚乙烯醇、聚乙烯丁醛、聚氧乙烯、聚氧乙烯甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯磺酸、聚二醇骨架的高分子等固体导电性化合物构成的高分子电解质;将上述高分子电解质溶解在乙腈、硝基甲烷、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯等有机溶剂的液层电解质等。

[0074] 如此,在一对电极基板间挟持本发明调光膜和电解质层的层叠体而成的调光体也为本发明之一。

[0075] 在本发明的调光膜上赋予温度所导致的刺激的方法并无特别限定,例如可以举出将本发明调光膜加热到 80 ~ 300℃、更优选 150 ~ 250℃的方法等。在这种温度条件下进行加热构成调光膜的分子结构变化,一级结构、高级结构的规则性提高,因此可以使调光膜的可见光区域的吸收波长向长波长侧位移,可以容易地改变透光率。由于温度刺激所导致的调光膜的透光率的调整依赖于分子结构的变化,因此通过选择温度条件等,也可以不可逆地调整本发明的调光膜的透光率。

[0076] 本发明的调光膜和调光体对于宽波长区域的透光率而言,可以任意地控制任意波长区域的透光率,用途并无特别限定,通过调整可见光区域的光的吸收,可以作为有色的各种滤光片等光学部件等、车辆用窗材料、建筑用窗材料、眼镜用材料使用。另外,通过减少近红外线或红外线区域的透射率,可以用于各种显示面板的近红外线吸收滤光片或各种丝网、车辆用窗材料、建筑用窗材料等。

[0077] 本发明可以提供对于宽波长区域的透光率可以任意调控任意波长区域透光率的调光材料、使用该调光材料而成的调光膜。另外,通过选定赋予刺激的条件,可以作为可视性优异且隔热性也优异的调光膜使用。

附图说明

[0078] 图 1 为表示实施例 1 制造的调光膜的透光特性的透射率光谱。

[0079] 图 2 为表示实施例 1 制造的调光膜的透光特性的透射率光谱。

[0080] 图 3 为表示实施例 2 制造的调光膜的透光特性的透射率光谱。

[0081] 图 4 为表示实施例 3 制造的调光膜的透光特性的透射率光谱。

[0082] 图 5 为表示实施例 4 制造的调光膜的透光特性的透射率光谱。

[0083] 图 6 为表示向实施例 5 制造的调光体施加直流电压时的透光特性的透射率光谱。

[0084] 图 7 为表示向实施例 6 制造的调光体施加直流电压时的透光特性的透射率光谱。

[0085] 图 8 为表示向实施例 8 制造的调光体施加直流电压时的透光特性的透射率光谱。

[0086] 图 9 为表示向实施例 9 制造的调光体施加直流电压时的透光特性的透射率光谱。

[0087] 图 10 为表示对实施例 10 制造的调光体实施加热处理时的透光特性的透射率光谱。

[0088] 图 11 为表示向实施例 10 制造的调光体施加直流电压时的透光特性的透射率光谱。

具体实施方式

[0089] 以下,举出实施例更加具体地说明本发明方式,但本发明并非局限于这些实施例。

[0090] (实施例 1)

[0091] (1) 聚(1-乙炔基-2-甲基萘)的制备

[0092] 在 20mL 的三乙胺中添加 10g 的 1-溴-2-甲基萘、0.63g 二氯双(三苯基膦)钯、0.24g 三苯基膦、0.24g 溴化铜、0.95g 溴化锂、7.6g 3-甲基-1-丁烯-3-醇,在 90℃ 下反应 8 小时。

[0093] 利用蒸发仪脱溶剂后,添加乙醚,提取所产生的化合物。用蒸馏水 300mL 洗涤该乙醚层 3 次后,用无水硫酸镁干燥 24 小时,之后进行过滤,蒸馏除去滤液的溶剂,以乙酸乙酯/己烷(1/4)作为洗脱溶剂进行柱精制。

[0094] 在所得化合物中添加 3mL 的二乙二醇、4.4g 氢氧化钾,在 90℃ 下搅拌 15 小时。加入乙醚,提取所产生的化合物。用蒸馏水 300mL 洗涤该乙醚层 2 次后,用无水硫酸镁干燥 24 小时,之后进行过滤,蒸馏除去溶剂。以己烷作为洗脱溶剂进行柱精制,获得 3.5g 的 1-乙炔基-2-甲基萘。用 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3) 分析所得 1-乙炔基-2-甲基萘时,确认 δ 8.3(1H)、7.8(2H)、7.5(3H)、3.7(1H)、2.6(3H) 的峰。

[0095] 用 WCl_6 催化剂使所得 1-乙炔基-2-甲基萘 0.39g 聚合,获得 0.21g 聚(1-乙炔基-2-甲基萘)。

[0096] (2) 调光材料及调光膜的制造

[0097] 将所得聚(1-乙炔基-2-甲基萘)溶解于氯仿中达到 0.8 重量%,制备氯仿溶液。然后,添加氯化铁(III)直至其相对于聚(1-乙炔基-2-甲基萘)的配合量达到 16 重量%、30 重量%、50 重量%,进行搅拌,获得 3 种的调光材料。另外,在上述氯仿溶液中添加氯化金(III),直至相对于聚(1-乙炔基-2-甲基萘)的配合量达到 30 重量%,进行搅拌,获得调光材料。使用旋涂法(800rpm $\times$ 10 分钟)将所得调光材料涂覆在厚度 0.1mm 玻璃基板上,在 30℃ 下干燥 1 小时,形成涂膜,获得调光膜。

[0098] 将所得调光膜的透光特性示于图 1、2 中。

[0099] 由图 1、2 可知,所得各调光膜在广波长区域内具有吸收,其透光率可以通过氧化剂的种类或量任意地控制。且在红外线区域具有高吸收域,另外,吸收波长随着氧化剂的种类和添加量而不同。

[0100] (实施例 2)

[0101] (1) 聚(1-乙炔基-2-正己基萘)乙炔的制备

[0102] 在氮气氛、-50℃ 下向乙炔萘 3g 的四氢呋喃溶液 30mL 中添加正丁基锂的 1.6mol/L 己烷溶液。冷却至 -90℃ 后,添加叔丁氧基钾 2.5g 的四氢呋喃溶液 15mL,在 -80℃ 下搅拌 1 小时后升温至 5℃。在 -70℃ 下滴加溴己烷 3.3g,在 30℃ 下搅拌 1 晚。在 0℃ 下滴加水 100mL,加入己烷,将产生的化合物提取。用蒸馏水 300mL 洗涤该己烷层 3 次后,用无水硫酸镁干燥 24 小时,过滤后,蒸馏除去溶剂。柱精制后蒸馏除去溶剂,以己烷作为洗脱溶剂进行柱精制,获得 2.2g 的 1-乙炔基-2-正己基萘。用 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3) 分析所得 1-乙炔基-2-正己基萘,确认 δ 8.3(1H)、7.8(2H)、7.5(3H)、3.6(1H)、3.0(2H)、1.7(2H)、1.3(6H)、0.9(3H) 的峰。用 WCl_6 催化剂使所得 1-乙炔基-2-正己基萘 0.35g 聚合,获得 0.25g 聚

(1-乙炔基-2-正己基萘)乙炔。

[0103] (2) 调光材料及调光膜的制造

[0104] 将所得聚(1-乙炔基-2-正己基萘)5mg 溶解于氯仿 0.37mL 中,制备 0.9 重量%的氯仿溶液。然后,添加氯化铁(III)1.5mg 直至其相对于聚(1-乙炔基-2-正己基萘)达到 30 重量%,在室温下搅拌 30 分钟,获得调光材料。另外,添加氯化铁(III)2.5mg(相对于聚(1-乙炔基-2-正己基萘)达到 50 重量%)者和添加氯化金(III)1.5mg(相对于聚(1-乙炔基-2-正己基萘)达到 30 重量%)者均同样地获得调光材料。除了使用所得调光材料之外,通过与实施例 1 同样的方法获得调光膜。

[0105] 将所得调光膜的透光特性示于图 3 中。

[0106] 由图 3 可知,所得各调光膜在红外线区域具有高吸收,另外,吸收波长随着氯化铁(III)的掺入量而不同。

[0107] (实施例 3)

[0108] (1) 聚(1-乙炔基-2-正丁基萘)的制备

[0109] 除了使用溴丁烷代替溴己烷之外,通过与实施例 2 同样的方法制备 1-乙炔基-2-正丁基萘,将其聚合,获得聚(1-乙炔基-2-正丁基萘)。

[0110] (2) 调光材料及调光膜的制造

[0111] 将所得(1-乙炔基-2-正丁基萘)溶解于氯仿中,达到 0.8 重量%,制备氯仿溶液。然后,添加氯化铁(III)直至其相对于聚(1-乙炔基-2-正丁基萘)的配合量达到 30 重量%,进行搅拌,获得 3 种调光材料。另外,在上述氯仿溶液中添加氯化金(III)直至其相对于聚(1-乙炔基-2-正丁基萘)的配合量达到 20 重量%,进行搅拌,获得调光材料。用旋涂法(800rpm×10 分钟)将所得调光材料涂覆在厚度 0.1mm 的玻璃基板上,在 30℃下干燥 1 小时,形成涂膜,获得调光膜。

[0112] 将所得调光膜的透光特性示于图 4 中。

[0113] (实施例 4)

[0114] (1) 聚 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔的制备

[0115] 在 250mL 的三乙胺中添加 3.4g 的 4-戊基苯基乙炔、0.61g 的二氯双(三苯基膦)钼、0.63g 三苯基膦、0.62g 碘化铜、4.55g 2-溴萘,在 90℃下反应 8 小时。利用蒸发仪脱溶剂后,添加乙醚,提取所产生的化合物。用蒸馏水 300mL 洗涤该乙醚层 3 次后,用无水硫酸镁干燥 24 小时,之后进行过滤,蒸馏除去滤液的溶剂,以己烷作为洗脱溶剂进行柱精制获得 3.2g 的 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔。用 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3) 分析所得聚 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔,确认 δ 8.0(1H)、7.8(3H)、7.6(1H)、7.5(4H)、2.6(2H)、1.6(2H)、1.3(4H)、0.9(3H) 的峰。

[0116] 用 $\text{TaCl}_5\text{-nBu}_4\text{Sn}$ 催化剂使所得 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔 0.46g 聚合,获得 0.25g 聚(1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔)。

[0117] (2) 调光材料及调光膜的制造

[0118] 将所得聚 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔溶解于甲苯中,制备 0.8 重量%的溶液,将其作为调光材料。用旋涂法(800rpm×10 分钟)将所得调光材料涂覆在厚度 0.1mm 的玻璃基板上,在 30℃下干燥 1 小时,形成涂膜。在常温常压下将形成有涂膜的玻璃基板暴露于硝酸蒸汽下 10 分钟后,进行干燥,获得调光膜。

[0119] 另外,将聚 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔溶解在甲苯中,制备 0.8 重量%的溶液,添加氯化金(III)直至其相对于聚 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔的配合量达到 20 重量%,进行搅拌,获得调光材料。用旋涂法(800rpm×10 分钟)将所得调光材料涂覆在厚度 0.1mm 的玻璃基板上,在 30℃下干燥 1 小时,形成涂膜,获得调光膜。

[0120] 将所得调光膜的透光特性示于图 5 中。

[0121] (实施例 5)

[0122] 将实施例 1 获得的聚(1-乙炔基-2-甲基萘)溶解于甲苯中,制备 1.0 重量%的溶液,将其作为调光材料。

[0123] 用旋涂法(800rpm×10 秒钟)将所得调光材料涂覆在涂覆有厚度 0.7mmITO 的玻璃电极基板(表面电阻为 100Ω)上,在 30℃下干燥 5 分钟,形成涂膜,获得调光膜。

[0124] 另外,将过氯酸锂 1.0g 溶解在碳酸丙烯酯 66mL 中,加入聚乙二醇(分子量 30 万)3.3g 制备电解质。

[0125] 在形成有涂膜的玻璃基材上层叠厚度 100μm 的电解质层,进而层叠涂覆有 ITO 的玻璃电极基材,从而制作调光体。

[0126] 向所得调光体上施加电压 0、1.2、1.5、2.0 的直流电压,使用分光光度计(UV-3101PC、岛津制作所制)观察透射率。施加各电压时的调光体的透光性示于图 6 中。

[0127] 由图 6 可知,所得各调光体通过施加电压,在宽波长区域内显示调光作用。另外,通过调整所施加的电压,可以控制透射光的波长区域或透射率。

[0128] (实施例 6)

[0129] 将实施例 4 所得的 1-(2-萘基)-2-(4-戊基苯基)乙炔溶解在甲苯中,制备 0.75 重量%的溶液,将其作为调光材料。

[0130] 用旋涂法(800rpm×10 秒钟)将所得调光材料涂覆在涂覆有厚度 0.7mmITO 的玻璃电极基板(表面电阻为 100Ω)上,在 30℃下干燥 5 分钟,形成涂膜,获得调光膜。

[0131] 另外,将过氯酸锂 1.0g 溶解在碳酸丙烯酯 66mL 中,加入聚乙二醇(分子量 30 万)3.3g 制备电解质。

[0132] 在形成有涂膜的玻璃基材上层叠厚度 100μm 的电解质层,进而层叠涂覆有 ITO 的玻璃电极基材,从而制作调光体。

[0133] 在所得调光体上施加电压 0、1.7、2.2、2.5 的直流电压,使用分光光度计(UV-3101PC、岛津制作所制)观察透射率。施加各电压时的调光体的透光性示于图 7 中。

[0134] 由图 7 可知,所得各调光体通过施加电压,在宽波长区域内显示调光作用。另外,通过调整所施加的电压,可以控制透射光的波长区域或透射率。

[0135] (实施例 7)

[0136] 除了使用实施例 2 所得聚(1-乙炔基-2-正己基萘)乙炔之外,与实施例 5 同样地制作调光体。

[0137] (实施例 8)

[0138] 在氮气氛、-50℃下向乙炔萘 3.05g 的四氢呋喃溶液 25mL 中添加正丁基锂的 1.6mol/L 己烷溶液 27.5mL。冷却至 -80℃后,添加叔丁氧基钾 2.25g 的四氢呋喃溶液 15mL,在 -80℃下搅拌 1 小时后升温至 5℃。在 -70℃下滴加溴癸烷 4.42g,在 20℃下搅拌 2 小时。在 0℃下添加二乙醚 150mL 后添加水 50mL,将产生的化合物提取。用蒸馏水 50mL 洗涤

该二乙醚层 3 次后,用无水硫酸镁干燥 1 小时,过滤后,蒸馏除去溶剂。以己烷作为洗脱溶剂进行柱精制,获得 2.1g 的 1-乙炔基-2-正癸基萘。用 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3) 分析所得 1-乙炔基-2-正癸基萘,确认 δ 8.3(1H)、7.8(2H)、7.5(3H)、3.6(1H)、3.0(2H)、1.7(2H)、1.3(16H)、0.9(3H)。

[0139] 用 WCl_6 催化剂使所得 1-乙炔基-2-正癸基萘 1.0g 聚合,获得 0.6g 聚(1-乙炔基-2-正癸基萘)。将所得聚(1-乙炔基-2-正癸基萘)0.5g 溶解在甲苯中,制备 1.0 重量%的溶液,将其作为调光材料。除了使用所得调光材料之外,与实施例 5 同样地制作调光体。

[0140] 向所得调光体上施加电压 0、1.2、1.5、2.0 的直流电压,使用分光光度计(UV-3101PC、岛津制作所制)观察透射率。施加各电压时的调光体的透光性示于图 8 中。

[0141] 由图 8 可知,所得各调光体通过施加电压,在宽波长区域内显示调光作用。另外,通过调整所施加的电压,可以控制透射光的波长区域或透射率。

[0142] (实施例 9)

[0143] 在氮气氛、 -50°C 下向乙炔萘 2.88g 的四氢呋喃溶液 20mL 中添加正丁基锂的 1.6mol/L 己烷溶液 25mL。冷却至 -90°C 后,添加叔丁基钾 2.3g 的四氢呋喃溶液 12mL,在 -80°C 下搅拌 1 小时后升温至 5°C 。在 -70°C 下滴加溴十八烷 6.9g,在 30°C 下搅拌 1 晚。在 0°C 下添加水 100mL 后添加己烷,将产生的化合物提取。用蒸馏水 30mL 洗涤该己烷层 3 次后,用无水硫酸镁干燥 24 小时,过滤后,蒸馏除去溶剂。进行柱精制后蒸馏除去溶剂,以己烷作为洗脱溶剂进行柱精制,获得 1.5g 的 1-乙炔基-2-正十八烷基萘。用 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3) 分析所得 1-乙炔基-2-正十八烷基萘,确认 δ 8.3(1H)、7.8(2H)、7.5(3H)、3.6(1H)、3.0(2H)、1.7(2H)、1.3(32H)、0.9(3H)。

[0144] 用 WCl_6 催化剂使所得 1-乙炔基-2-正十八烷基萘 1.0g 聚合,获得 0.5g 聚(1-乙炔基-2-正十八烷基萘)。将所得聚(1-乙炔基-2-正十八烷基萘)0.5g 溶解在甲苯中,制备 1.0 重量%的溶液,将其作为调光材料。除了使用所得调光材料之外,与实施例 5 同样地制作调光体。

[0145] 向所得调光体上施加电压 0、1.2、1.5、2.0 的直流电压,使用分光光度计(UV-3101PC、岛津制作所制)观察透射率。施加各电压时的调光体的透光性示于图 9 中。

[0146] 由图 9 可知,所得各调光体通过施加电压,在宽波长区域内显示调光作用。另外,通过调整所施加的电压,可以控制透射光的波长区域或透射率。

[0147] (评价)

[0148] 对于实施例 5~9 所得的调光体,通过以下方法进行应答性和重复持久性的评价。

[0149] (1) 应答性

[0150] 肉眼观察使施加电压变化时的色感变化的应答性,根据以下基准进行评价。

[0151] ○:应答性良好、色感的变化快

[0152] △:应答性稍差、至表现色感变化需要时间

[0153] ×:应答性差、表现色感变化需要很长时间

[0154] (2) 重复持久性

[0155] 根据以下标准评价重复施加 2.5V 电压和不施加电压时的持久性。

[0156] ◎:重复 10000 次以上时,调光性能也不差

[0157] ○:重复 5000 次左右时调光性能不差,但重复 9000 次左右时可见明显的调光性能的恶化。

[0158] △:重复 500 次左右时调光性能不差,但重复 1000 次左右时可见明显的调光性能的恶化。

[0159] ×:重复 500 次左右,可见明显的调光性能的恶化。

[0160] 表 1

[0161]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
应答性	○	○	○	○	○
重复持久性	○	○	◎	◎	◎

[0162] (实施例 10)

[0163] 将实施例 9 制备的聚(1-乙炔基-2-正十八烷基萘)溶解于氯仿中至达到 0.8 重量%,制备氯仿溶液,获得调光材料。用旋涂法(800rpm×10 秒钟)将所得调光材料涂覆在厚度 0.7mm 的玻璃基板上,在 30℃下干燥 5 分钟,形成涂膜,获得调光膜。在加热板上在 150℃、200℃的各温度下加热所得调光膜 5 分钟。使用实施了上述加热处理的调光膜,与实施例 9 同样地制作调光体,使用分光光度计(UV-3101PC、岛津制作所制)观察加热前和加热后调光体的透光特性,观察透射率。将透光率特性示于图 10 中

[0164] 由图 10 可知,所得调光膜可以通过加热控制可见部的吸收波长。

[0165] 向实施过上述加热处理的调光体施加电压 2.0V 的直流电压,使用分光光度计(UV-3101PC、岛津制作所制)观察透射率。将施加电压时的调光体的透光特性示于图 11 中。

[0166] 由图 10 和图 11 可知,通过加热调光体,可以在不损害近红外线区域吸收特性的情况下控制可见区域的吸收波长区域。

[0167] 产业实用性

[0168] 本发明可以提供在宽波长区域内可以控制任意波长区域的透光率的调光材料和使用该调光材料而成的调光膜。

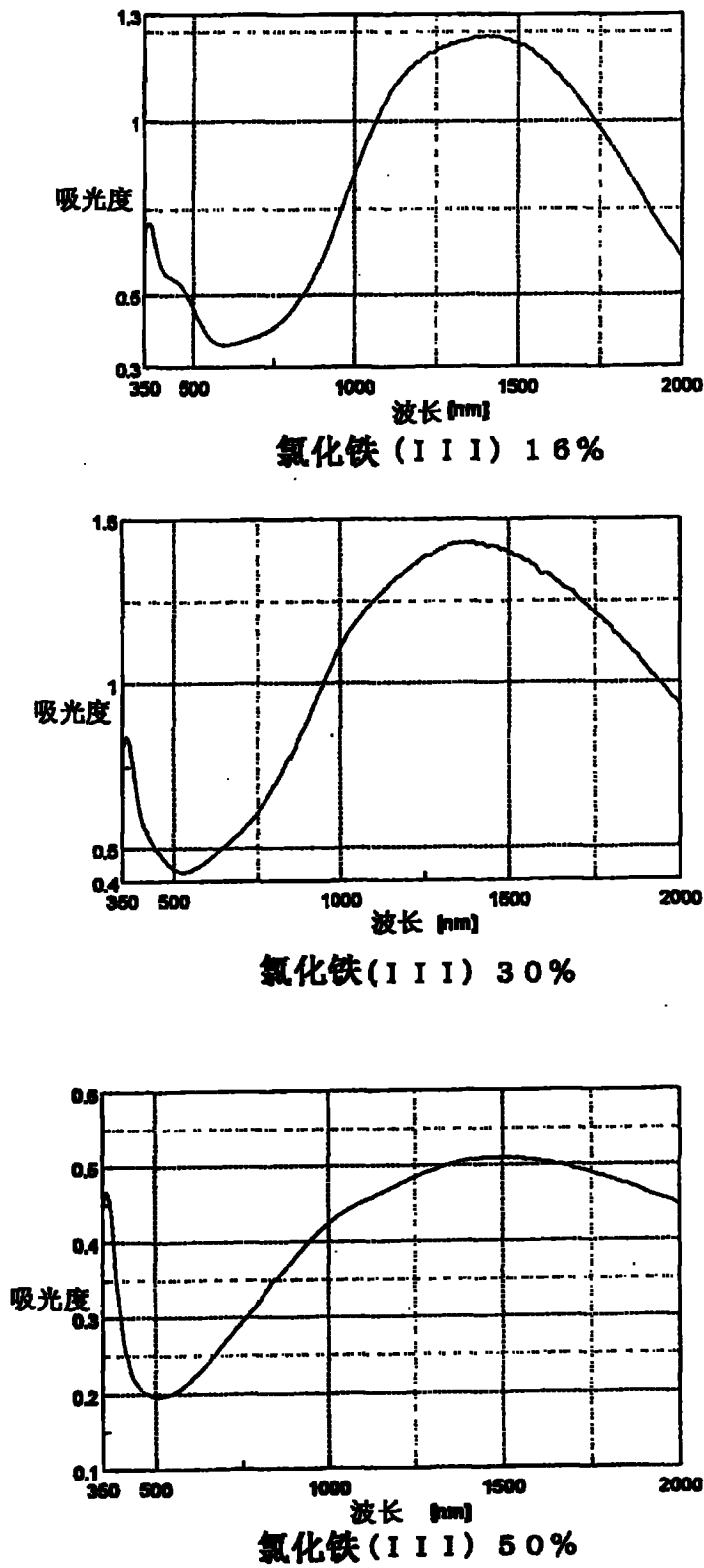


图 1

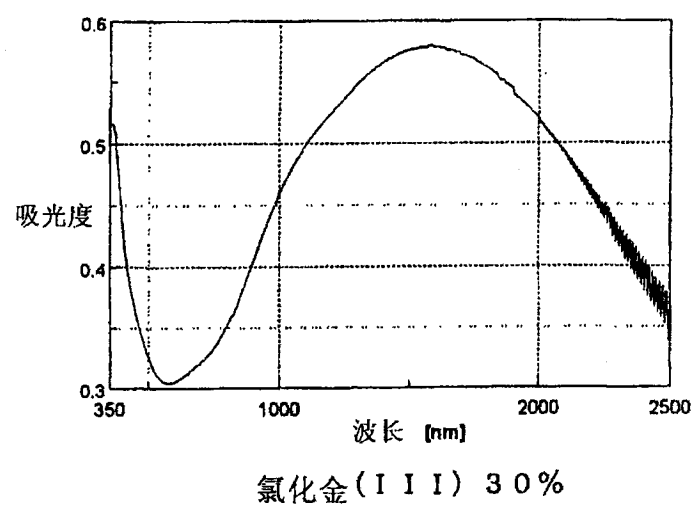
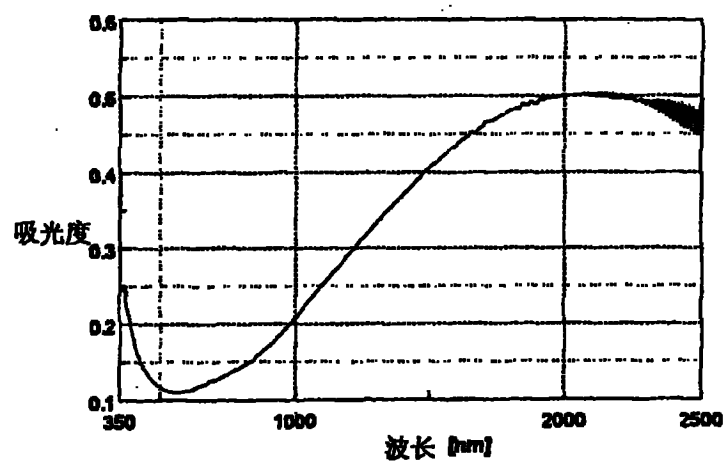
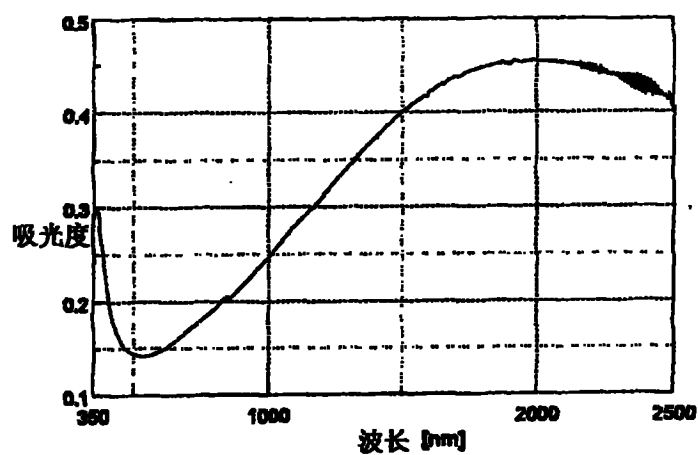


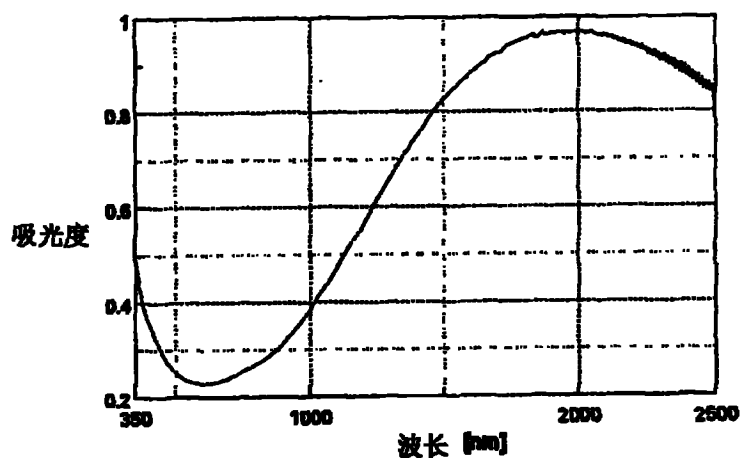
图 2



氯化铁 (I I I) 30%



氯化铁 (I I I) 50%



氯化金 (I I I) 30%

图 3

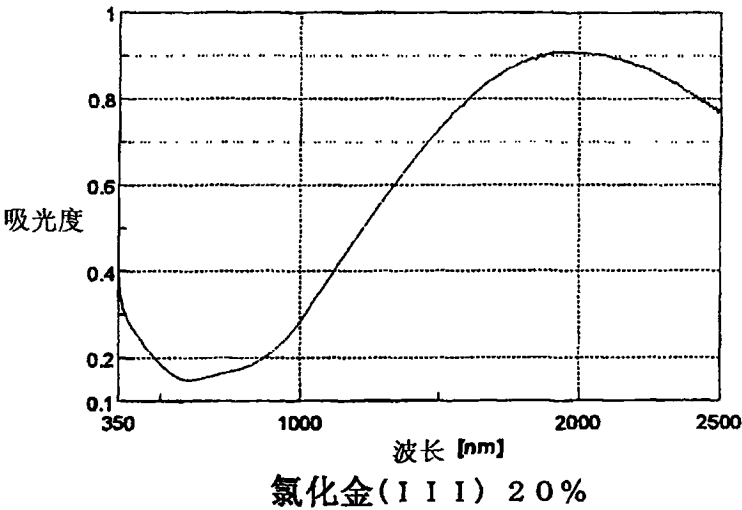
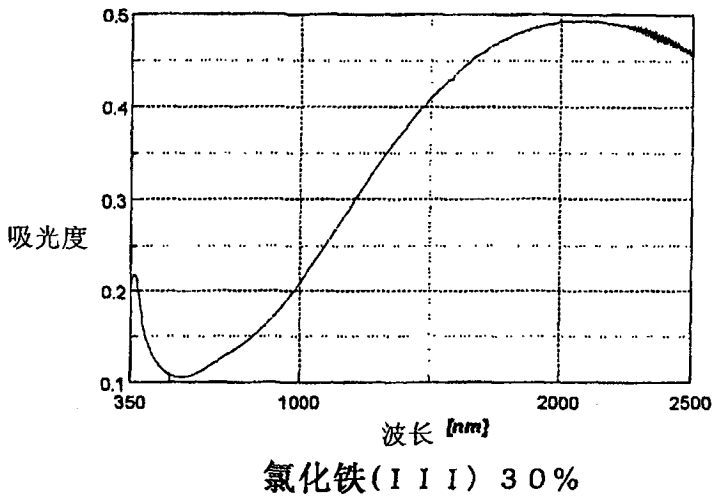
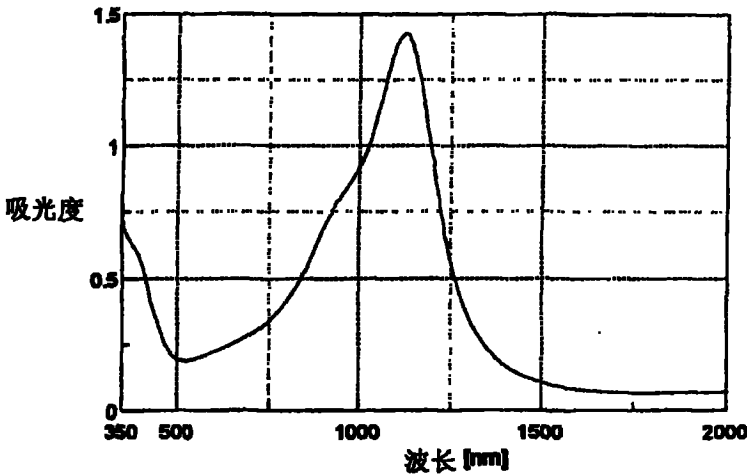
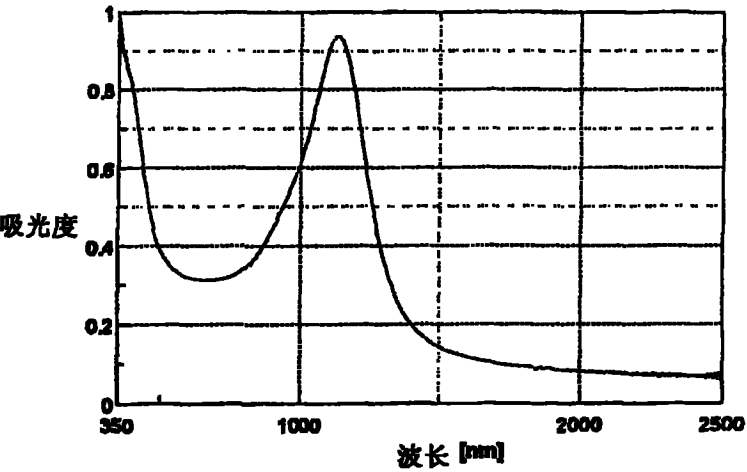


图 4



暴露于硝酸蒸汽下10分钟



氯化金(III) 20%

图 5

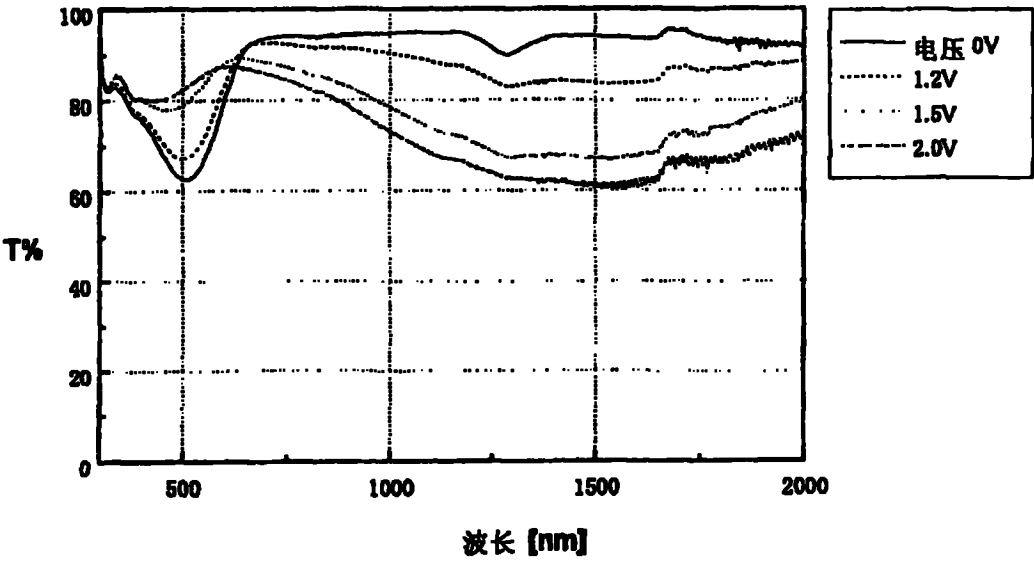


图 6

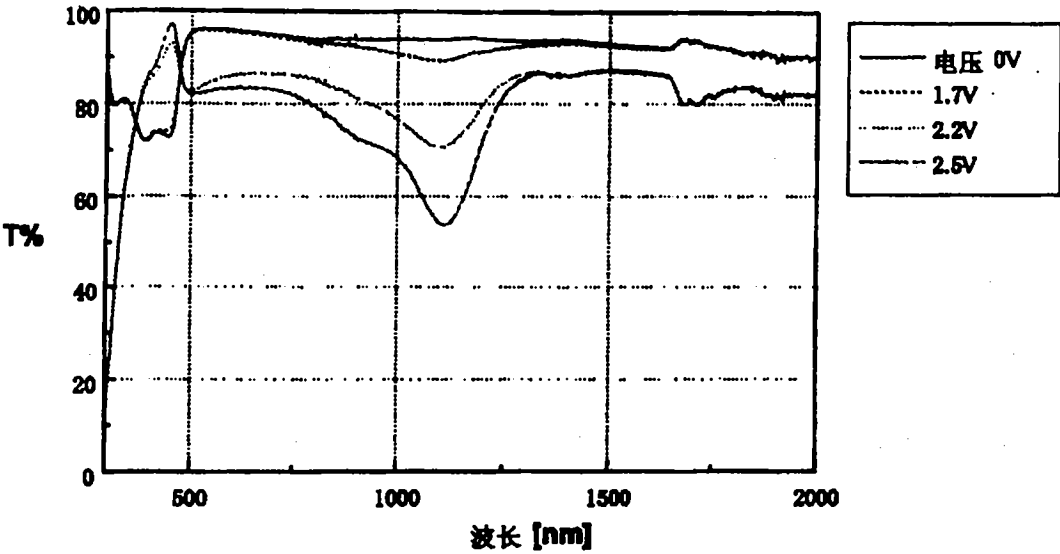


图 7

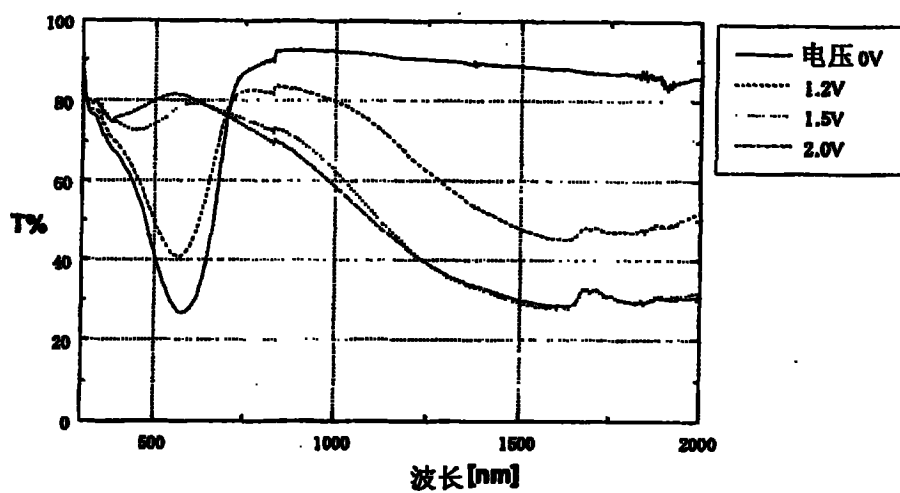


图 8

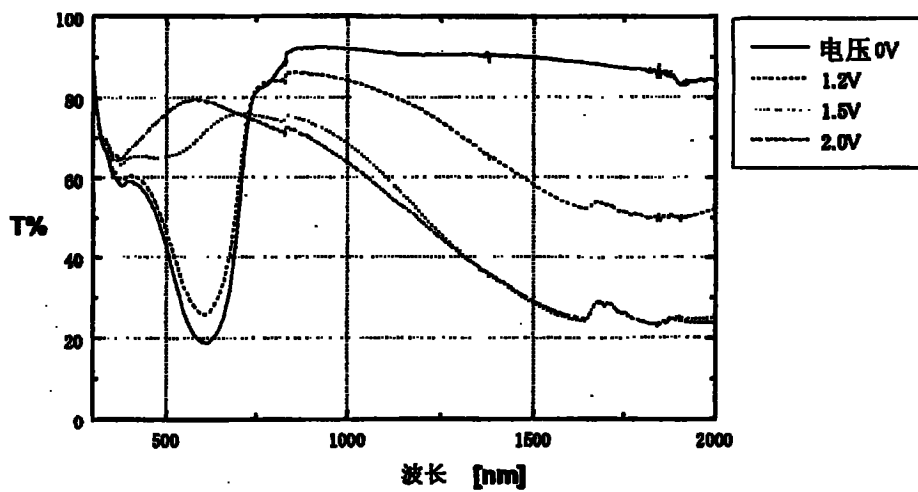


图 9

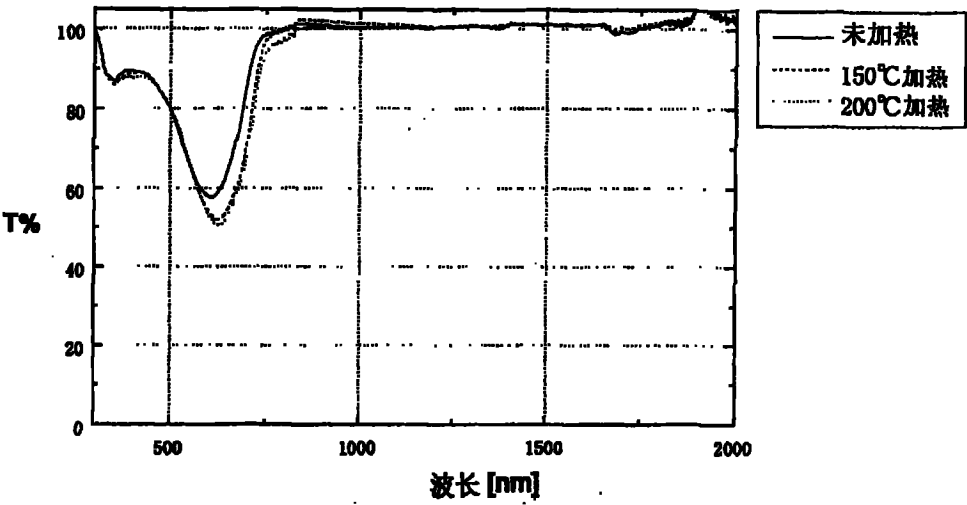


图 10

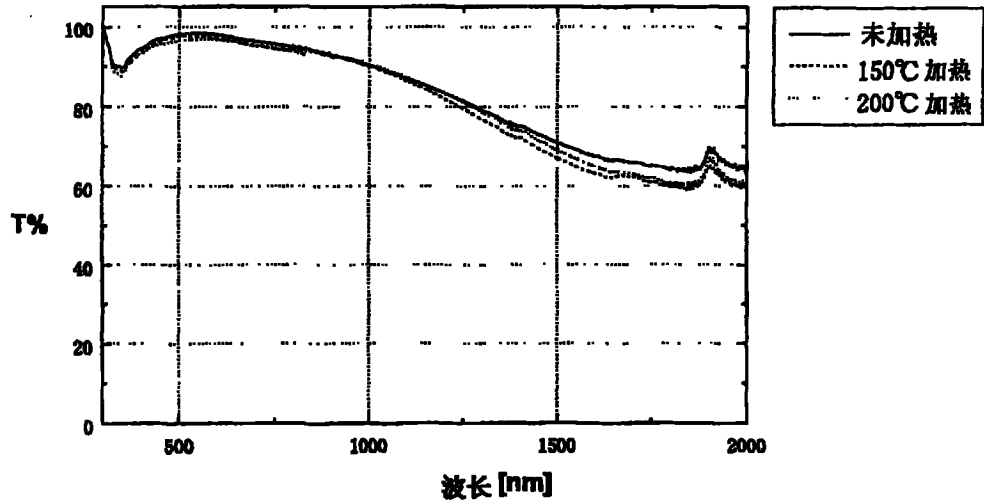


图 11