

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5486924号
(P5486924)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 29/14 (2006.01)	CO8L 29/14
GO2F 1/15 (2006.01)	GO2F 1/15 507
CO9K 9/02 (2006.01)	CO9K 9/02 A
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02
CO8K 5/10 (2006.01)	CO8K 5/10

請求項の数 20 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-516467 (P2009-516467)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年6月23日 (2006.6.23)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2009-541525 (P2009-541525A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成21年11月26日 (2009.11.26)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/024549		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02007/149091		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成19年12月27日 (2007.12.27)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成21年6月23日 (2009.6.23)		7
		(74) 代理人	100127926
			弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸
		(74) 代理人	100091731
			弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

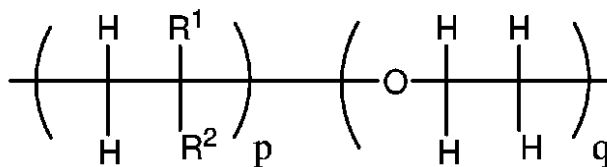
(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック電解質ブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a. 1つまたはそれ以上の反復単位、(I)

【化1】



(I)

(式中、

pは、1～10，000の整数から選択され、

qは、0であり、

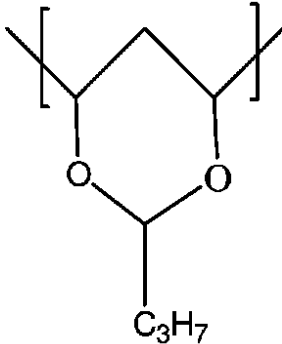
R¹は、Hであり、R²は、H、OH、およびOC(O)R⁴からなる群から選択され、R⁴は非置換アルキルである)

を含む非晶性(コ)ポリマー、

- b . ポリアルキレンオキシド部分とエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分、
- c . 無機塩、有機塩およびバイオロゲンから選択されるイオン源、および
- d . メタロセン、メタロセン誘導体、メタロセンおよびその誘導体の混合物、フェナジン、フェナジン誘導体、フェナジンおよびその誘導体の混合物、ならびにそれらの混合物から選択される電子メディエータ
- を含み、

非晶性 (コ) ポリマーが構造 :

【化 2】



10

20

を有する少なくとも 1 つの反復単位を含む組成物。

【請求項 2】

可塑剤を更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

可塑剤が、ポリエチレングリコールおよびその誘導体、アジベート、ホスフェート、フタレート、トリアリールホスフェートエステルブレンド、セバケートおよびスルホンアミドからなる群から選択される請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

可塑剤が、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチレングリコール - ジ - 2 - エチルヘキサノエート、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、ジヘキシルアジベート、ジオクチルアジベート、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、t - ブチルフェニルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、アルキルベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルセバケート、トルエンスルホンアミドおよび n - エチルスルホンアミドからなる群から選択される請求項 2 に記載の組成物。

30

【請求項 5】

導電性粒子を更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

導電性粒子が、金属、ITO、カーボンナノチューブ、TiO₂、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびポリチオフェンコポリマーからなる群から選択された材料を含む請求項 5 に記載の組成物。

40

【請求項 7】

導電性粒子の粒径が 10 nm ~ 100 μm である請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

ポリアルキレンオキシドが、ポリエチレンオキシド、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(エチレンオキシド)とポリ(プロピレンオキシド)のコポリマーおよびそれらのブレンドからなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

50

エレクトロクロミック部分がポリアルキレンオキシドと共有結合している請求項 1 に記載の組成物。

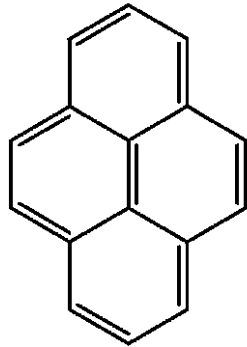
【請求項 1 0】

エレクトロクロミック部分が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリチオフェンコポリマー、ポリカルバゾール、カルバゾール、メトキシビフェニル化合物、キノン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、ピラゾリン、テトラシアノキノジメタンおよびテトラチアフルバレンからなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

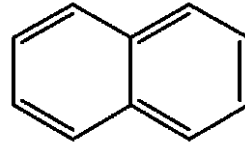
【請求項 1 1】

エレクトロクロミック部分が、構造 IV ~ IX :

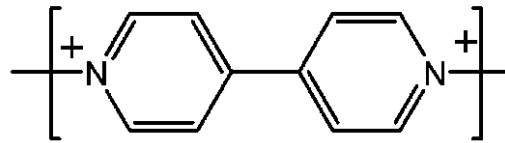
【化 3】



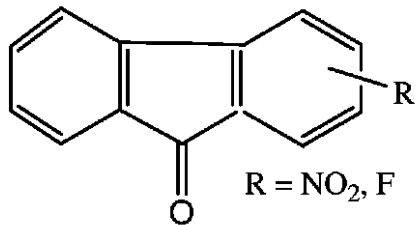
IV



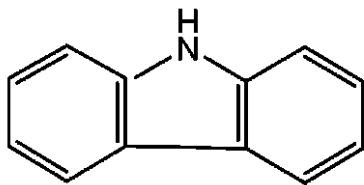
V



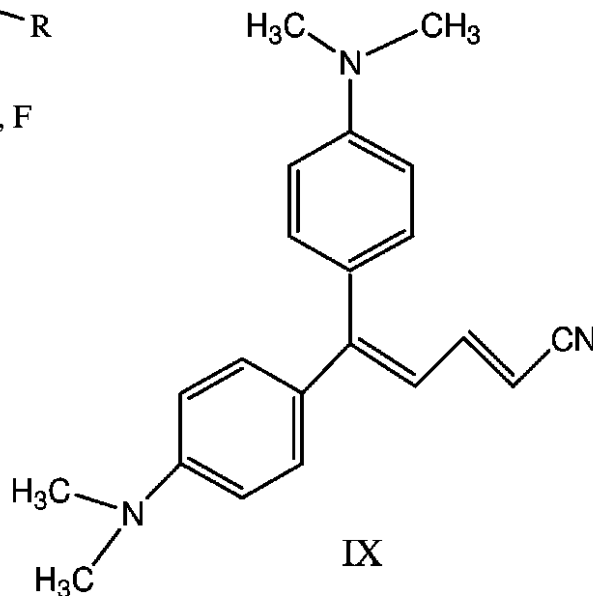
VI



VII



VIII



IX

からなる群から選択された構造に対応する置換または非置換の芳香族基またはヘテロ芳香族基を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

エレクトロクロミック部分が 4, 4' - ジピリジルの誘導体である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

エレクトロクロミック部分が -SO₃K および -ClO₃Li からなる群から選択された官能基を含む請求項 1 に記載の組成物。

10

20

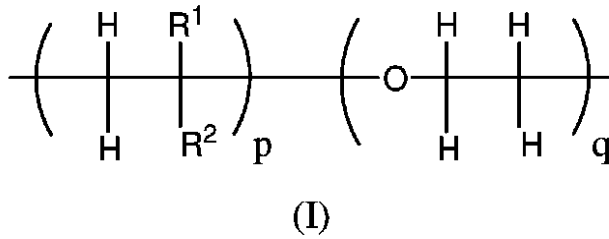
30

40

50

【請求項 14】

- a. 第1の導電性基材、および
 b. 上記基材に接触しているエレクトロクロミック層
 を含む積層物であって、上記エレクトロクロミック層が、
 i. 1つまたはそれ以上の反復単位、(I)
 【化4】



10

(式中、

pは、1 ~ 10, 000の整数から選択され、

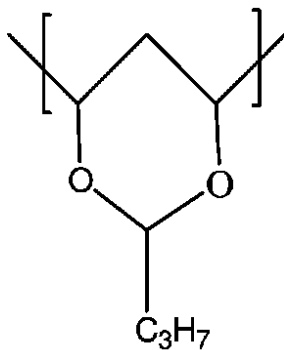
qは、0であり、

R¹は、Hであり、R²は、H、OH、およびOC(O)R⁴からなる群から選択され、R⁴は非置換アルキルである)

20

を含む非晶性(コ)ポリマーであって、
 構造：

【化5】



30

を有する少なくとも1つの反復単位を含む非晶性(コ)ポリマー、

- ii. ポリアルキレンオキシド部分とエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分、
 iii. 無機塩、有機塩およびバイオロゲンから選択されるイオン源、および
 iv. メタロセン、メタロセン誘導体、メタロセンおよびその誘導体の混合物、フェナジン、フェナジン誘導体、フェナジンおよびその誘導体の混合物、ならびにそれらの混合物から選択される電子メディエータ
 を含む積層物。

40

【請求項 15】

エレクトロクロミック層に接触している第2の導電性基材を更に含む請求項14に記載の積層物。

【請求項 16】

少なくとも1つの導電性基材が、透明非導電性基材とエレクトロクロミック層に接触している導電性層とを含む請求項15に記載の積層物。

50

【請求項 17】

非導電性基材が、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、セルロース誘導体およびポリスチレン/ポリフェニレンオキシドからなる群から選択されたポリマーを含む請求項 16 に記載の積層物。

【請求項 18】

導電性層がITO、酸化チタン、銅、アルミニウム、金、白金、銀、コバルト、パラジウム、イリジウムおよびロジウムからなる群から選択された材料を含む請求項 16 に記載の積層物。

【請求項 19】

請求項 14 に記載の積層物を含む製品。

10

【請求項 20】

建築グレージング、自動車グレージング、鏡、看板およびディスプレイからなる群から選択される請求項 19 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエレクトロクロミック電解質ポリマーブレンドに関する。これらのブレンドは、非晶質ポリマーと電子発色団成分とを含む。電子発色団成分は、エレクトロクロミック部分と共重合させたポリアルキレンポリマーを含む。これらのブレンドは、建築グレージングおよび自動車グレージング、アイウェア、ディスプレイおよび看板などの製造物品中で用いられる積層構造体中で用いることが可能であるエラストマーフィルムおよび塗料を製造するために用いることが可能である。

20

【背景技術】

【0002】

有機導電性ポリマーおよび有機電子活性ポリマーは、エレクトロクロミックデバイスを製造するために用いられてきた。しかし、容易に製造され、所望のエレクトロクロミック特性を示し、電極に共有結合され得るとともに長い寿命を有し、全固体状態のエレクトロクロミックシステムにおいて用いられ得るエラストマーエレクトロクロミックポリマーが必要とされ続けている。

【0003】

30

高分子電解質に基づくエレクトロクロミックシステムは知られている [B. Scrosati (B. Scrosati), J. Electrochem Soc., 1989, 136, 2774]。1つの例はポリエチレンオキシドトリチウム塩とを含む。しかし、開示されたシステムは比較的高い作動温度を必要とする(すなわち、約100)。これは、導電性が非晶質エラストマー相の特性であるとともに、POE/Li錯体に関する結晶質状態から非晶質状態への転移が約60より上で起きるからである。

【0004】

無機発色団または有機発色団とブレンドされたエラストマー電解質は報告されている [E. A. R. Dyeck (E. A. R. Dyeck)ら、Adv. Materials 5, 650, 1993]。

40

【0005】

国際公開第2006/008776号パンフレットには、ポリマーをエレクトロクロミック分子および可塑剤とブレンドすることにより得られたエレクトロクロミック組成物が開示されている。

【0006】

導電性ポリマーのエレクトロクロミック特性を示す材料を製造するための導電性ポリマーと熱可塑性樹脂またはエラストマーとのブレンドも知られている。例えば、ガゾチ(W. A. Gazotti)らは、透明電極(ITO)および高分子電解質上に沈着した2つの光学的に補足的なエレクトロクロミックブレンドを用いる固体状態のデバイスを開示した [Advanced Materials, 1998, 10, no 18, p 1522 ~

50

1 5 2 5]。

【 0 0 0 7 】

しかし、均一性、一貫性、効率および耐久性の改善が望ましい。

【 発明の開示 】

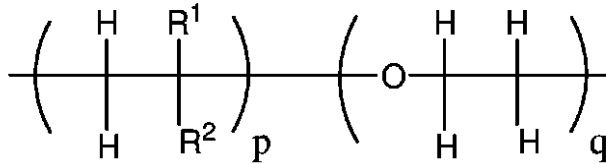
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の 1 つの態様は、

a . 1 つまたは複数の反復単位、 (I)

【 化 1 】



(I)

10

(式中、

p および q は、 p と q の少なくとも一方が 0 より大きいことを条件として 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の整数から独立して選択され、

R¹ は、 H、 および置換アルキルならびに非置換アルキルからなる群から選択され、

R² は、 H、 OH、 R¹、 OR¹、 OC(O)R⁴、 COOR¹ および COOR³ からなる群から選択され、

R³ は、 H、 Na および K からなる群から選択され、

R⁴ は置換アルキルまたは非置換アルキルである)

を含む非晶質 (コ) ポリマーと、

b . ポリアルキレンオキシド部分とエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分と、

c . イオン源と

を含む組成物である。

【 0 0 0 9 】

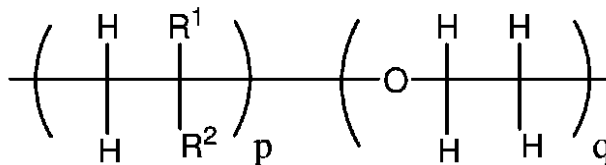
本発明の もう 1 つの態様は、

a . 第 1 の導電性基材と、

b . 前記基材に接触しているエレクトロクロミック層とを含む積層物であって、前記エレクトロクロミック層が、

i . 1 つまたは複数の反復単位、 (I)

【 化 2 】



(I)

40

(式中、

p および q は、 p と q の少なくとも一方が 0 より大きいことを条件として 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の整数から独立して選択され、

50

R^1 は、H、および置換アルキルならびに非置換アルキルからなる群から選択され、
 R^2 は、H、OH、 R^1 、 OR^1 、 $OC(O)R^4$ 、 $COOR^1$ および $COOR^3$ からなる群から選択され、

R^3 は、H、Na および K からなる群から選択され、

R^4 は置換アルキルまたは非置換アルキルである)

を含む非晶質(コ)ポリマーと、

i i . ポリアルキレンオキシド部分とエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分と、

i i i . イオン源と

を含む積層物である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本明細書で開示されたブレンド組成物は、良好な色均一性および良好なコントラストを示すとともに広い色範囲を生じさせるために用いられ得るエレクトロクロミック材料を提供する。

【0011】

エレクトロクロミズムは、本明細書中で使用される際、電気化学的酸化または還元の結果としての材料の透過率および/または反射率の可逆で可視の変化である。エレクトロクロミック材料は、エレクトロクロミズムを示す有機材料または無機材料のいずれかであることが可能である。

20

【0012】

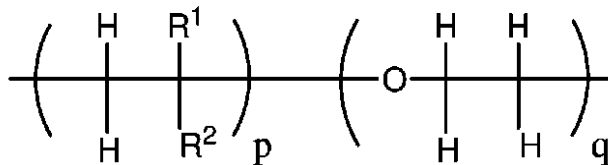
非晶質ポリマーは、固体状態において結晶質ドメインを実質的に示さないポリマーである。

【0013】

本発明の1つの実施形態は、

a . 1つまたは複数の反復単位、(I)

【化3】



30

(I)

(式中、

p および q は 0 ~ 10 , 000 の整数であり、p と q の少なくとも一方は 0 より大きく、

R^1 は、H、および置換アルキルならびに非置換アルキルからなる群から選択され、

R^2 は、H、OH、 R^1 、 OR^1 、 $OC(O)R^4$ 、 $COOR^1$ および $COOR^3$ からなる群から選択され、

40

R^3 は、H、Na および K からなる群から選択され、

R^4 は置換アルキルまたは非置換アルキルである)

を含む非晶質(コ)ポリマーと、

b . ポリアルキレンオキシド部分とエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分と、

c . イオン源と

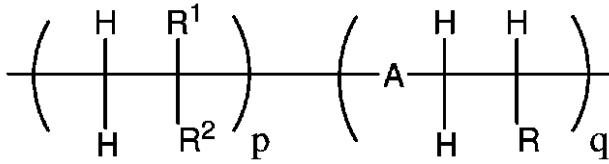
を含む組成物である。

【0014】

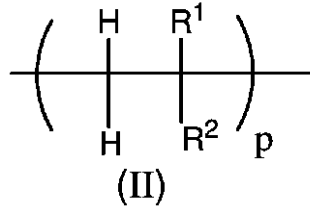
本明細書で用いられる「(コ)ポリマー」はホモポリマーまたはコポリマーを表す。特

50

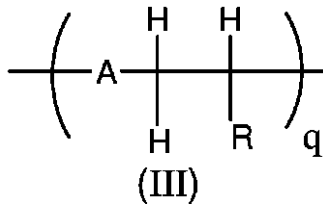
に、非晶質（コ）ポリマーは、
【化4】



10



20



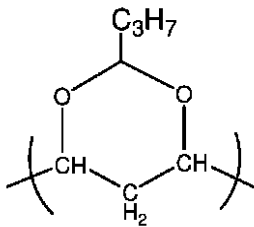
【0015】

または（I）、（II）および（III）のいずれかの組み合わせの反復単位を含むことが可能である。構造（X）などの他の反復単位も存在することが可能である。

【0016】

30

【化5】



構造（X）

40

【0017】

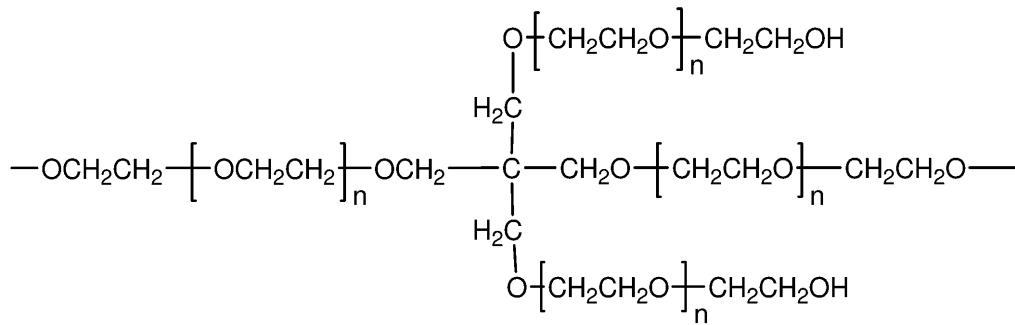
非晶質（コ）ポリマーの適するアルキル基には、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基が挙げられる。アルキル基上の適する置換基には、ハロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基およびシアノ基が挙げられる。

【0018】

適するポリアルキレンオキシドは線状または分岐であることが可能である。1つの実施形態において、線状ポリアルキレンオキシドは式 $-(O(CH_2)_r(CHR)_s)-$ に対応する。式中、 r および s は $0 \sim 10$ 、 000 の整数である。但し、 r と s の少なくとも一方が零ではないことを条件とする。適する分岐ポリアルキレンオキシドは、例えば、

50

【化6】



10

(式中、各nは0～1000の整数である)
を含む。

【0019】

適するエレクトロクロミック部分は、電気化学的に酸化または還元させると、ブレンド組成物に透過率および/または反射率の可逆で可視の変化を示させる。エレクトロクロミック部分は、ポリアルキレンオキシドに共有結合され得るか、またはポリアルキレンオキシドとブレンドされ得る。

【0020】

各エレクトロクロミック部分は、レドックス活性基と、レドックス活性基とポリアルキレンオキシド単位との間に挿入された任意のリンカー基とを含む。適するリンカーには、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n-$ および $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})-$ が挙げられ、ここで、mおよびnは1～1000の整数である。

20

【0021】

リンカー基は、ポリアルキレンオキシド主鎖とリンカーとの間、またはリンカーとレドックス活性基との間のいずれかに挿入されたエステル $(-\text{CO}_2-)$ 基、アミド $(-\text{N}(\text{CO})-)$ 基、エーテル $(-\text{O}-)$ 基またはチオエーテル $(-\text{S}-)$ 基などの接続基も含むことが可能である。

【0022】

適するエレクトロクロミック部分には、ピピリジリウム系；、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリチオフェンコポリマー、ポリカルバゾールなどの電子活性導電性ポリマー、カルバゾール、メトキシビフェニル化合物、キノン、ジフェニルアミン、フェレンジアミン、ピラゾリン、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)およびテトラチアフルバレン(TTF)が挙げられる。

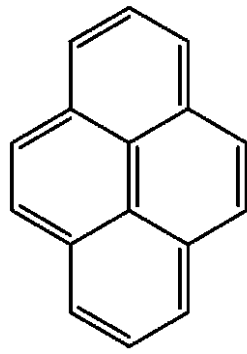
30

【0023】

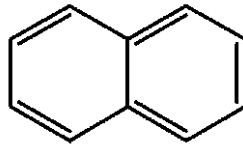
エレクトロクロミック部分中の適するレドックス活性基には、構造IV～IXに対応する置換および非置換の芳香族基およびヘテロ芳香族基が挙げられる。

【0024】

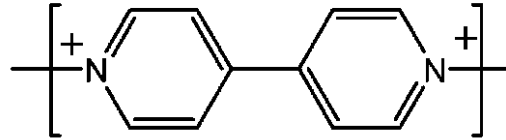
【化7】



IV

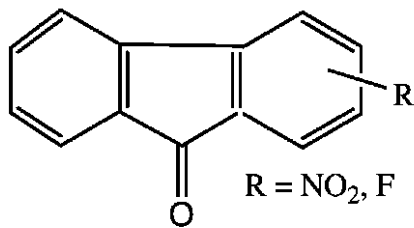


V



VI

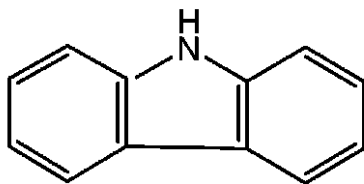
10



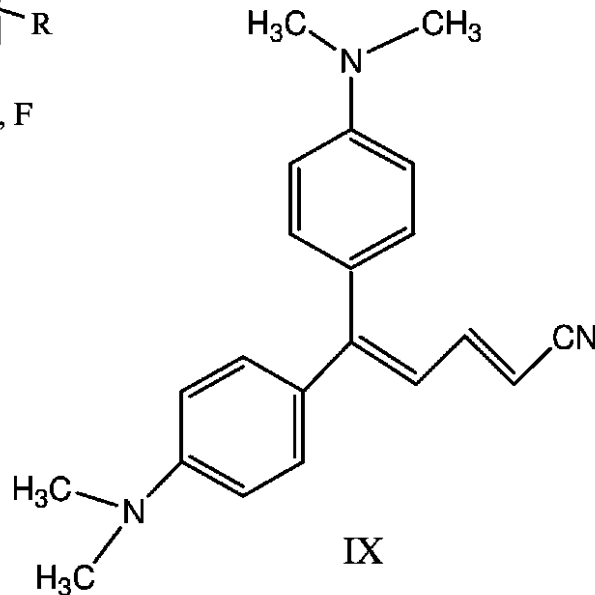
VII

R = NO₂, F

20



VIII



IX

30

【0025】

構造VIを除き、ポリアルキレンオキシド、リンカーまたは接続基への結合点は示されていない。系の芳香族特性が維持される限り、あらゆる結合点は適する。構造VIは潜在的な2つの結合点を有する。典型的には、ピピリジリウム系の両方の窒素は、ポリマー主鎖、リンカーまたは接続基に結合される。これらの第四窒素上の正電荷はハロゲン化物などのアニオンによって均衡が取られる。末端ピピリジリウム基に関して、窒素の1つは、典型的には、直接的に、または介在リンカーおよび/または接続基により、アルキル基、アリール基、ハロゲン、p-トルエンシルホニル、ヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメタンスルホネート(CF₃SO₃⁻)、トリフルオロメタンスルホンイミド((CF₃SO₂)₂N⁻)、またはHに共有的に、またはイオンのに接続される。

40

【0026】

レドックス活性基の芳香族またはヘテロ芳香族環上の適する置換基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルおよびイソペンチルなどのC₁~C₁₀アルキル基、フェニルおよび置換フェニルなどの芳香族基、-CN基および-N(C₂H₅)₂および-N(CH₃)₂基などのアミンが挙げられる。芳香族基またはヘテロ芳香族基に結合された置換基は、組成物の導電特性および電圧フリッカへのその応答に影響を及ぼし得る。異なる色の組成物を提供するために異なる置換基を用いる

50

ことが可能である。エレクトロクロミック部分の芳香族基上のレドックス活性基および/または置換基を変えることにより、本発明の組成物を広い色範囲で製造することが可能である。

【0027】

エレクトロクロミック部分は、エレクトロクロミックデバイスの電極への結合を改善するために官能基を含むことも可能である。適する官能基には、 $-SH$ 、ピリジン、 $-CN$ および $-SN$ が挙げられ、そして適する官能基は、電極表面（例えば、 Au 、 Cu 、 Pd 、 Pt 、 Ni および Al ）上への電子発色団の吸収および/または自己集合を促進するために用いることが可能である。ITO（インジウム酸化錫）表面または Al_2O_3 表面上への組成物の結合または自己集合を改善するために、 $-COOH$ および $-P(O)(OH)_2$ などの他の官能基を用いることが可能である。アルコール官能基およびアミン官能基は Pt 表面に結合する際に有用である。固体状態のシステムにおいて電子発色団と電極との間の直接接触および良好な結合を有すると、着色効率を強化することが可能である。

10

【0028】

エレクトロクロミック基は、 $-SO_3K$ または $-ClO_3Li$ などの官能基も含むことも可能である。エレクトロクロミックデバイスを組み立てるためにこうした組成物を用いるとき、殆どまたは全く追加の電解質を必要としない。

【0029】

ポリアルキレンオキシドポリマーに結合されているエレクトロクロミック部分はポリマー主鎖から垂れ下がっておらず、それどころかポリマーの主鎖の一部である。各ポリエチレンオキシド鎖は、2個以上のエレクトロクロミック部分を含むことが可能である。2個以上のエレクトロクロミック部分を含む鎖は、2個以上のタイプのエレクトロクロミック部分、例えば、エレクトロドナーおよびエレクトロアクセプターを含むことが可能である。エレクトロクロミック部分の密度（すなわち、鎖長の単位当たりのエレクトロクロミック部分の数）は、ポリアルキレンオキシドセグメントの長さを制御することにより変えることが可能である。隣接エレクトロクロミック部分間の距離は、異なるサイズのリンカー基の使用によって制御することも可能である。エレクトロクロミック部分を鎖の終わりにも含むことも可能である。

20

【0030】

本発明の1つの実施形態において、非晶質（コ）ポリマーは、例えば、主鎖がポリ（エチレンオキシド）またはポリ（エピクロロヒドリン）を含むときのように、構造 I I I の反復単位を主として含む。

30

【0031】

本発明のもう1つの実施形態において、非晶質（コ）ポリマーはポリビニルブチラールのように構造 I I の反復単位を主として含む。

【0032】

本発明のもう1つの実施形態において、非晶質ポリマー主鎖は、ポリ（エチレンオキシド-コ-エピクロロヒドリン）、ならびにエチレン、メタクリル酸およびメタクリル酸の塩形態から誘導されたコポリマー（例えば、「サーリン（*Surlyn*）」（登録商標）樹脂、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ドゥ・ヌムール社（*E. I. Du Pont de Nemours, Inc. (Wilmington, DE)*）から入手できる）におけるような構造 I I の少なくとも1つの反復単位および構造 I I I の少なくとも1つの反復単位を含むコポリマーである。

40

【0033】

イオン源は、 $LiCl$ などの無機塩またはコポリマーおよび電子発色団成分に添加されるテトラブチルアンモニウムプロミドなどの有機塩であることが可能である。ポリアルキレンオキシド成分は塩の溶解を促進する傾向があり、得られたイオンはポリマーの導電率を高める。塩はポリアルキレンオキシドの結晶化も抑制する。幾つかの電子発色団基（例えば、バイオロゲン）はイオン性であり、本発明の組成物のためのイオン源として作用することが可能である。

50

【 0 0 3 4 】

非晶質（コ）ポリマーは当業者に知られている幾つかの異なる方法のいずれかによって調製することが可能である。適する多くの（コ）ポリマーは市販されている。

【 0 0 3 5 】

幾つかの実施形態において、レドックス活性基自体をポリアルキレンオキシド主鎖に直接結合させることが可能である。他の実施形態において、所望の分子構造を提供するか、またはより反応性の基を提供して、主鎖へのエレクトロクロミック基の導入を促進するために、リンカー基をレドックス活性基に結合させることが必要であるか、または好ましい場合がある。例示として、実施例 1 および 2（以下）は、ポリマー主鎖中のピピリジリウム部分によるポリエチレンオキシドの調製を記載している。エステル結合、アミド結合またはエーテル結合を形成させる縮合反応は、連結基、接続基および/またはレドックス活性基を互いにおよび/またはポリマー主鎖に導入するための有用な反応である。

10

【 0 0 3 6 】

非晶質ポリマーおよびポリアルキレンオキシド系ポリマーを可塑剤、電子メディエータおよび/または導電性粒子などの添加剤にブレンドすることが可能である。電子メディエータは、電子移動「触媒」として作用する補助レドックス活性化化合物である。レドックス反応（複雑なプロセスであり、幾つかの工程で行われる）中に、電子メディエータは、（還元される）電極から電子を受け取るか、または（酸化される）電極に電子を与える。この活性化形態を取って、メディエータは、電子発色団化合物の電子活性中心から電子を移動できるか、または受け取ることができる。電子メディエータには、フェロセン、他のメ
タロセン、それらの誘導体および混合物、ならびにフェナジンおよびその誘導体および混合物が挙げられる。塩の添加は、ブレンドのイオン伝導性を大幅に改善することが可能であり、結果として、ブレンドのエレクトロクロミック特性を強化することが可能である。

20

【 0 0 3 7 】

大部分の用途に関して、イオンの移動度を増すために、非晶質ポリマーの T_g は、ポリマーから製造されたデバイスが用いられている周囲温度より望ましくは低い。本発明の幾つかの実施形態において、100 未満の T_g は十分であり、幾つかの状況下で、非晶質ポリマーの T_g は、望ましくは 50 未満、または 25 未満、あるいは 0 未満である。所望の T_g を可塑剤および/または他の添加剤の使用によって達成することが可能である。

30

【 0 0 3 8 】

適する可塑剤には、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチレングリコール - ジ - 2 - エチルヘキサノエート、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、ポリエチレングリコールおよびその誘導体、ジヘキシルアジペートおよびジオクチルアジペートなどのアジペート、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、t - ブチルフェニルジフェニルホスフェート、トリアリールホスフェートエステルブレンド、トリクレジルホスフェートおよびトリフェニルホスフェートなどのホスフェート、アルキルベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレートおよびジオクチルフタレートなどのフタレート、ジブチルセバケートなどのセバケート、なら
びにトルエンスルホンアミドおよび n - エチルスルホンアミドなどのスルホンアミドが挙げられる。

40

【 0 0 3 9 】

適する導電性粒子には、金属、ITO、カーボンナノチューブおよび TiO₂ から形成された無機粒子が挙げられる。適する有機導電性粒子は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびポリチオフェンコポリマーなどの導電性ポリマーから形成させることが可能である。適する粒径は、10 nm ~ 100 μm、好ましくは 10 nm ~ 1 μm の粒径を含む。

【 0 0 4 0 】

本明細書で開示されたエレクトロクロミック電解質ブレンドを標準フィルム形成技術によってエラストマーエレクトロクロミックフィルムを製造するために用いることが可能で

50

あり、こうしたフィルムは次に建築用途または自動車用途において有用である積層構造体中で用いることが可能である。例えば、エラストマーエレクトロクロミックフィルムを透明電極（例えば、ITO）で被覆されたガラスの層間で積層することが可能である。小さい電圧（典型的には約0.5V～約6.0V）を電極に印加するとき、ガラスとフィルムの積層構造体の透明性および/または色を変えることが可能である。変化のタイプ（例えば、色または不透明度）および変化の度合（例えば、透過光の光学的密度および/または色）は、フィルムの厚さおよびエレクトロクロミック部分の性質に応じて異なる。電圧源の除去、または極性の逆転は、典型的には、元の状態への色および/または不透明度の戻りをもたらす。小さい電圧を印加することによりブレンド組成物の光学的特性を可逆的に変えるこの能力は、サングラス、ヘルメット、バイザ、ゴーグル、建築グレージング、自動車グレージング、ディスプレイ、看板および鏡などの物品においてブレンド組成物を非常に有用にする。

10

【0041】

図1は、本発明の組成物を導入している典型的なエレクトロクロミックデバイス100の概略図である。この実施形態において、基材層110は導電性層120で被覆されている。層130は両方の導電性層に接触しており、非晶質ポリマーとポリエチレンオキシドポリマーのブレンドと添加剤とを含む。電源が導電性層に接続され、電圧が印加されているときに色の変化が起きる。

【0042】

適するフィルム形成技術には、キャストイング、押出、吹付けおよび浸漬被覆が挙げられる。自立フィルムは幾つかの用途において好ましい。自己ドープされた組成物の1層または多層への自己集合は、マイクロコンタクト印刷および/または金属表面またはITO表面の溢水を含む標準方法によって達成することが可能である。

20

【0043】

積層プロセスも当業者に周知されており、エラストマーエレクトロクロミックフィルムを2つの基材間に挟み込んでいる積層構造体を製造するために用いることが可能である。適する基材には、ガラスおよびポリマーのシートまたはフィルムなどの非導電性基材が挙げられる。エレクトロクロミックデバイス中で用いるために、金属シートまたはフォイル、あるいはITOなどの導電性材料で被覆または積層された非導電性基材などの導電性基材が用いられる。ポリマー基材は可撓性積層構造体を製造するために特に有用であり、適する基材ポリマーには、ポリエステル（例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）およびポリ（エチレン-イソソルビドテレフタレート）（エチレングリコール部分、イソソルビド部分およびテレフタレート部分から誘導された反復単位を含む高ガラス転移温度（T_g）ポリマー）、ポリイミド（例えば、「カプトン（Kapton）」（登録商標）ポリイミド）、ポリアミド（例えば、「ノームックス（Nomex）」（登録商標）ポリアミド、「ケブラー（Kevlar）」（登録商標）ポリアミド）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、セルロース系材料、およびポリスチレン/ポリフェニレンオキシドなどのポリマーブレンドが挙げられる。

30

【0044】

積層構造体または被覆基材からの物品の製作は、ガラス基材またはポリマー基材の切削および/または造形に関する標準技術を用いて行うことが可能である。

40

【実施例】

【0045】

本発明の幾つかの実施形態を以下の実施例により例示する。これらの実施例は、本発明の幾つかの実施形態を代表している一方で、例示のみとして与えられていることが理解されるべきである。上の議論およびこれらの実施例から、当業者は本発明の必須の特徴を確認することが可能である。そして、本発明の精神および範囲を逸脱せずに、種々の用途および条件に本発明を適合させるために本発明の種々の変更および修正を行うことが可能である。

【0046】

50

すべての試薬は、ミズーリ州セントルイスのシグマ - アルドリッチ社 (Sigma - Aldrich Co. (St. Louis, MO)) から購入し、特に指示がない限り受理したまま用いた。

【0047】

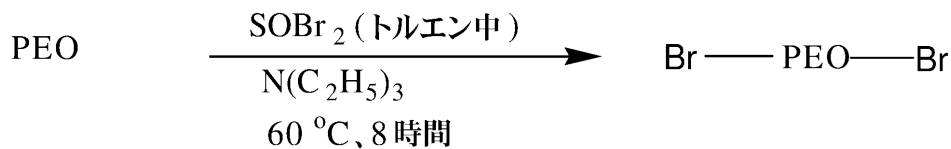
用いた略号の意味は次の通りである。「min」は分を意味する。「hr」は時間を意味する。「mL」はミリリットルを意味する。「L」はリットルを意味する。「 μ L」はマイクロリットルを意味する。「mM」はミリモルを意味する。「M」はモルを意味する。「mmol」はミリモルを意味する。「g」はグラムを意味する。「mg」はミリグラムを意味する。「V」はボルトを意味する。「 $^{\circ}$ 」は摂氏温度を意味する。

【0048】

実施例 1

二臭素化ポリエチレンオキシドの調製

【化 8】



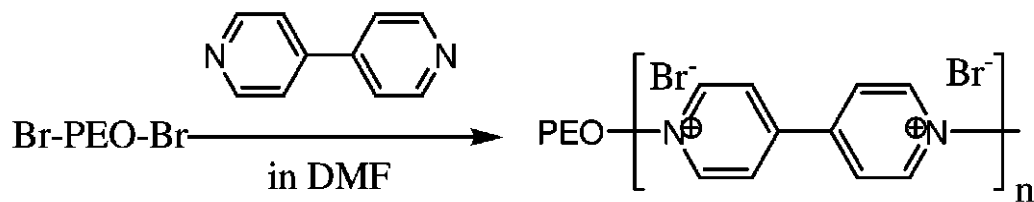
臭化チオニルとポリエチレンオキシド (PEO) の反応によってジブromo - PEO を得た。トルエン (132 mL) 中の SOBr_2 (5.197 g) の溶液をトリエチルアミン (2.53 g) の存在下でポリエチレンオキシド (10 g、分子量 = 200 g / モル) に添加した。その後、反応混合物を 8 時間にわたり 60° に加熱した。反応が完了した後、トリエチルアンモニウム臭化水素を濾過除去した。その後、トルエンを回転蒸発させて、所望の臭素化化合物を得た。

【0049】

実施例 2

二臭化ポリエチレンオキシドと 4, 4' - ジピリジルの共重合

【化 9】



4, 4' - ジピリジル (1 g) を 20 mL の乾燥 DMF に溶解させた。この溶液を N_2 バブラーに接続された 100 mL の 3 つ口丸底フラスコに入れた。二臭素化 PEO (7.427 g、実施例 1 のように調製されたもの) を攪拌しつつ 4, 4' - ジピリジル溶液に適切に添加した。追加の 3 mL の DMF を用いて、二臭化 PEO の残りをフラスコにリンスした。80 $^{\circ}$ で 7 時間にわたり、そして 90 $^{\circ}$ で 5.4 時間にわたり加熱しつつ、フラスコを窒素バージ下で保った。その後、回転蒸発を経由して溶媒を除去した。

【0050】

実施例 3

エレクトロクロミックポリビニルブチラール組成物の調製

ドライボックス内で、マグネチックスター付きの 20 mL パイアル中で、6 mL の n - プロパノール中の溶液をポリビニルブチラール (330 mg)、トリエチレングリコール - ジ - 2 - エチル - ヘキサノエート (132.5 mg)、バイオロゲン - ポリエチレンオキシドコポリマー (29.7 mg、実施例 2 のように調製されたもの)、フェロセン

10

20

30

40

50

(3 . 9 m g)、塩化リチウム (3 . 9 m g) から製造した。これは溶液番号 1 であった。

【 0 0 5 1 】

別個に、カーボンナノチューブ (3 1 m g、Hi P C O プロセスを用いてテキサス州ヒューストンの C N I (H o u s t o n , T X) によって製造されたもの) を 2 0 0 m g のポリビニルブチラール、トリエチレングリコール - ジ - 2 - エチル - ヘキサノエート (7 2 m g) および 1 5 m L の 1 - プロパノールと一緒に 1 5 m L の遠心分離バイアルに入れた。バイアルを氷浴に入れ、超音波装置プローブを挿入した。溶液を合計で 4 0 分間にわたり超音波処理した。これは溶液番号 2 であった。

【 0 0 5 2 】

溶液番号 1 のミリリットルごとに、1 0 μ L の溶液番号 2 を添加した。この溶液を 5 0 で 3 0 分間にわたり攪拌した。

【 0 0 5 3 】

実施例 4

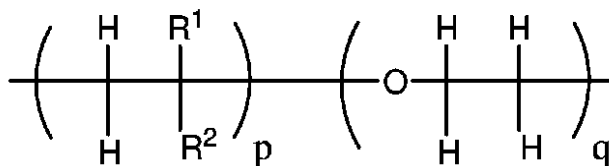
エレクトロクロミックデバイスの調製

実施例 3 のように調製された溶液から、ITO で被覆された 2 枚のガラススライド (4 0 / 4 5 m m、カリフォルニア州アナハイムのシン・フィルム・デバイスズ (T h i n F i l m D e v i c e s (A n a h e i m , C A))) 上に引張棒を用いて厚さ 0 . 1 5 4 m m のフィルムをキャストした。フィルムを I T O 被覆側にキャストした。2 枚のスライドを図 1 に示したように接触している 2 枚のフィルムと平行して置いた。各スライドの一端で、ITO の小領域を露出させ、電源に接続した。このスライドアセンブリーを圧力 (2 . 6 k g) 下で 7 5 ° で 4 5 分間にわたり加熱した。その後、ポルタンメトリー分析計、バイオアナリティカル・システムズ (B i o a n a l y t i c a l S y s t e m s) 製の C V - 5 0 W および D H - 2 0 0 0 光源 (フロリダ州ダニーディンのオーシャン・オプティクス社 (O c e a n O p t i c s , I n c . (D u n e d i n , F L))) ならびに H R 2 0 0 0 シリーズ高解像度光学繊維分光計 (フロリダ州ダニーディンのオーシャン・オプティクス社 (O c e a n O p t i c s , I n c . (D u n e d i n , F L))) を用いてデバイスのエレクトロクロミック特性を試験した。「オフ」状態でのデバイスの % 透過率は 7 4 . 9 であった。- 1 . 2 V の電圧を印加することにより、3 7 . 4 % への光透過率の減少を 5 2 秒後に「オン」状態で達成した。変化は可逆であった。電圧を除去したとき、光透過率は 1 3 5 秒後に 7 5 % に、2 0 0 秒後に 7 9 . 4 % に増加した。8 日間にわたりデバイスを数回試験し、その機能の変化を全く観察しなかった。

以下本発明を要約すると、下記のとおりである。

1) a . 1 つまたは複数の反復単位、(I)

【化 1 0 】



(I)

(式中、

p および q は、p と q の少なくとも一方が 0 より大きいことを条件として 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の整数から独立して選択され、

R¹ は、H、および置換アルキルならびに非置換アルキルからなる群から選択され、

R² は、H、OH、R¹、OR¹、OC(O)R⁴、COOR¹ および COOR³ からなる群

10

20

30

40

50

から選択され、

R^3 は、H、NaおよびKからなる群から選択され、

R^4 は置換アルキルまたは非置換アルキルである)

を含む非晶質(コ)ポリマーと、

b. ポリアルキレンオキシドとエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分と、

c. イオン源と、

d. 電子メディエータと

を含む組成物。

2) 前記電子メディエータがメタロセンおよびフェナジンからなる群から選択される前記1に記載の組成物。

10

3) 可塑剤を更に含む前記1に記載の組成物。

4) 前記可塑剤が、ポリエチレングリコールおよびその誘導体、アジペート、ホスフェート、フタレート、トリアリールホスフェートエステルブレンド、セバケートおよびスルホンアミドからなる群から選択される前記3に記載の組成物。

5) 前記可塑剤が、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート、2-エチル-1-ヘキサノール、ジヘキシルアジペート、ジオクチルアジペート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、アルキルベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルセバケート、トルエン

20

スルホンアミドおよびn-エチルスルホンアミドからなる群から選択される前記3に記載の組成物。

6) 導電性粒子を更に含む前記1に記載の組成物。

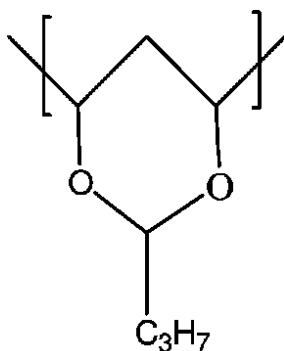
7) 前記導電性粒子が、金属、ITO、カーボンナノチューブ、 TiO_2 、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびポリチオフェンコポリマーからなる群から選択された材料を含む前記6に記載の組成物。

8) 粒径が10nm~100 μ mである前記7に記載の組成物。

9) 前記非晶質(コ)ポリマーが-(CH_2CHOH)-の少なくとも1つの反復単位と構造：

【化11】

30



40

を有する少なくとも1つの反復単位とを含む前記1に記載の組成物。

10) 前記非晶質(コ)ポリマーがエチレン、メタクリル酸およびメタクリル酸の塩形態から誘導された反復単位を含む前記1に記載の組成物。

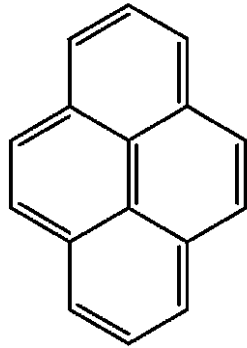
11) 前記ポリアルキレンオキシドが、ポリエチレンオキシド、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(エチレンオキシド)のコポリマー、ポリ(プロピレンオキシド)およびそれらのブレンドからなる群から選択される前記1に記載の組成物。

12) 前記エレクトロクロミック部分が前記ポリアルキレンオキシドに共有結合されている前記1に記載の組成物。

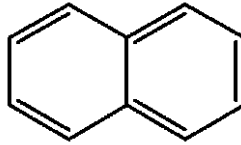
50

13) 前記エレクトロクロミック部分が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリチオフェンコポリマー、ポリカルバゾール、カルバゾール、メトキシピフェニル化合物、キノリン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、ピラゾリン、テトラシアノキノジメタンおよびテトラチアフルバレンからなる群から選択される前記1に記載の組成物。

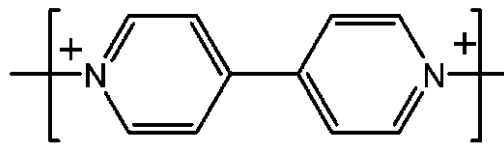
14) 前記エレクトロクロミック部分が、構造IV~IX:
【化12】



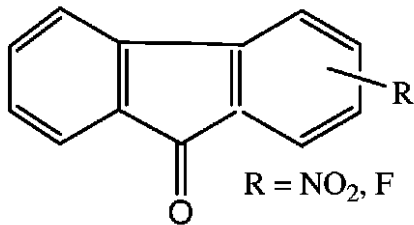
IV



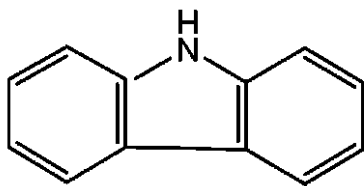
V



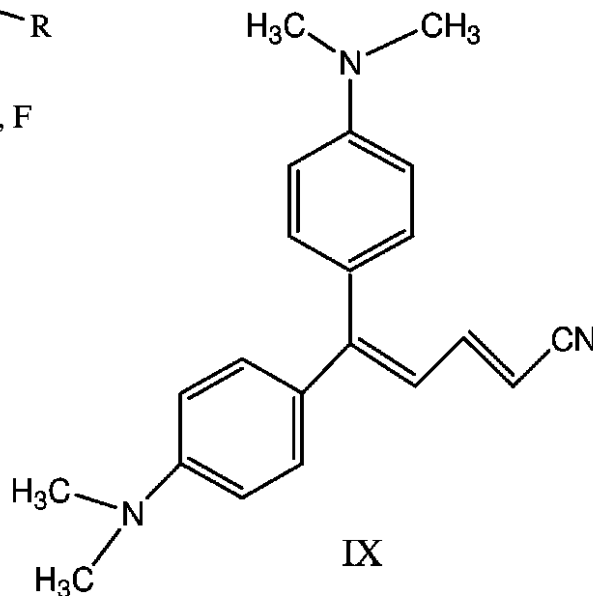
VI



VII



VIII



IX

からなる群から選択された構造に対応する置換または非置換の芳香族基またはヘテロ芳香族基を含む前記1に記載の組成物。

15) 前記エレクトロクロミック部分が4,4'-ジピリジルの誘導体である前記1に記載の組成物。

16) 前記エレクトロクロミック部分が-SO₃Kおよび-ClO₃Liからなる群から選択された官能基を含む前記1に記載の組成物。

17) a. 第1の導電性基材と、

b. 前記基材に接触しているエレクトロクロミック層とを含む積層物であって、前記エレクトロクロミック層が、

i. 1つまたは複数の反復単位、(I)

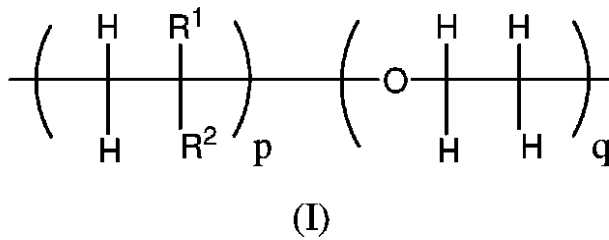
10

20

30

40

【化 1 3】



10

(式中、

p および q は、p と q の少なくとも一方が 0 より大きいことを条件として 0 ~ 10, 000 の整数から独立して選択され、

R¹ は、H、および置換アルキルならびに非置換アルキルからなる群から選択され、

R² は、H、OH、R¹、OR¹、OC(O)R⁴、COOR¹ および COOR³ からなる群から選択され、

R³ は、H、Na および K からなる群から選択され、

R⁴ は置換アルキルまたは非置換アルキルである)

を含む非晶質 (コ) ポリマーと、

ii. ポリアルキレンオキシドとエレクトロクロミック部分とを含む電子発色団成分と

20

iii. イオン源と、

iv. 電子メディエータと

を含む積層物。

18) 前記エレクトロクロミック層に接触している第 2 の導電性基材を更に含む前記 17 に記載の積層物。

19) 少なくとも 1 つの導電性基材が、透明非導電性基材と前記エレクトロクロミック層に接触している導電性層とを含む前記 18 に記載の積層物。

20) 前記非導電性基材が、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、セルロース系材料およびポリスチレン/ポリ

30

フェニレンオキシドからなる群から選択されたポリマーを含む前記 19 に記載の積層物。

21) 前記導電性層が ITO、酸化チタン、銅、アルミニウム、金、白金、銀、コバルト、パラジウム、イリジウムおよびロジウムからなる群から選択された材料を含む前記 19 に記載の積層物。

22) 前記 18 に記載の積層物を含む製造物品。

23) 建築グレージング、自動車グレージング、鏡、看板およびディスプレイからなる群から選択される前記 22 に記載の物品。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】本発明の実施形態によるエレクトロクロミック電解質ブレンドを含む全固体状態エレクトロクロミック装置の概略図である。

40

【 図 1 】

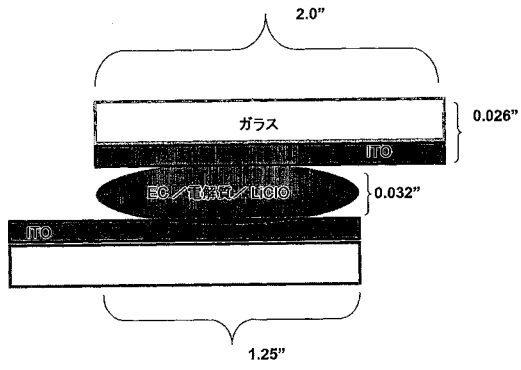


図 1
エレクトロクロミック基 - 変性エラストマーブレンドを用いる全固体状態
エレクトロクロミックデバイス

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/521 (2006.01)	C 0 8 K	5/521
C 0 8 K	5/435 (2006.01)	C 0 8 K	5/435
C 0 8 K	3/08 (2006.01)	C 0 8 K	3/08
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	C 0 8 K	3/22
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04
C 0 8 L	65/00 (2006.01)	C 0 8 L	65/00
C 0 8 L	79/00 (2006.01)	C 0 8 L	79/00 A
B 3 2 B	7/02 (2006.01)	B 3 2 B	7/02 1 0 3
		B 3 2 B	7/02 1 0 4

- (72)発明者 シモーナ・パーセク
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州19103・フィラデルフィア・デランシープレイス2026
- (72)発明者 スーザン・エイチ・ティルフォード
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08638・ユーイング・ワイルドチェリーレーン4

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平11-183942(JP,A)
 特開2002-357852(JP,A)
 特開2004-029433(JP,A)
 特開2000-214492(JP,A)
 特開昭63-106731(JP,A)
 特開平04-180923(JP,A)
 特開2000-235198(JP,A)
 特開2000-131722(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 0 0
 G 0 2 F 1 / 1 5