

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01135842.4

[43] 公开日 2002 年 5 月 22 日

[11] 公开号 CN 1350048A

[22] 申请日 2001.10.23 [21] 申请号 01135842.4

[30] 优先权

[32] 2000.10.23 [33] US [31] 09/693,863

[71] 申请人 阿托费纳化学股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 M·T·伯奇尔

M·M·德斯波托波罗

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

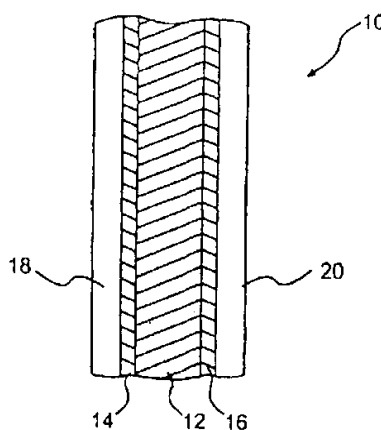
代理人 沙永生

权利要求书 7 页 说明书 24 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 窄组成分布的聚偏二氟乙烯可逆可电控透光薄膜、制造方法、制成品和组合物

[57] 摘要

本发明涉及可逆可电控透光 (RECLT) 膜、制成品组合物、制造方法和由该方法制出的产品, 它包括与电解质和 RECLT 材料结合的导电窄组成分布聚偏二氟乙烯共聚物。窄组成分布聚偏二氟乙烯共聚物具有低溶解度、高热稳定性和强度、以及非常高的光学透明度。聚偏二氟乙烯共聚物包括偏二氟乙烯优选与六氟丙烯、或三氟乙烯、或氯三氟乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物所形成的无孔或多孔共聚物。RECLT 材料包括本领域公知的有机化合物或无机化合物。常见的 RECLT 材料包括电致变色材料、可逆金属电沉积材料、液晶材料和分散颗粒材料。



ISSN 1008-4274

13. 如权利要求 1 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是液晶材料。

14. 如权利要求 1 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是分散颗粒材料。

5 15. 如权利要求 1 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于所述的共聚物是 α 、 γ 、或 β 偏二氟乙烯共聚物或它们的混合物。

16. 如权利要求 1 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于所述的共聚物是最高含 24 重量%六氟丙烯的偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 其六氟丙烯残余物在链之间的分布均匀。

10 17. 如权利要求 16 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于所述的共聚物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 其溶液具有改进的透明度和流动性。

18. 如权利要求 16 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于它含高达 8 重量%额定量的六氟丙烯, 并且可提取重量%在通过由选自下列的公式计算出的可提取重量%的 $\pm 1.5\%$ 范围内:

15 a) 可提取重量% = $1.7(\text{HFP 摩尔}) - 3.2$,

b) 当 HFP 含量由方法 A 确定时, 可提取重量% = $-1.2 + 1.5(\text{HFP 摩尔}) - 8 \times 10^{-6}(\text{Mn})$ 。

19. 如权利要求 16 所述的可逆可电控透光膜, 其特征在于所述的共聚物是六氟丙烯额定含量为 8 重量%或更高的偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物, 它的 DSC 熔点
20 等于或小于由下列公式确定的数值:

当 HFP 含量由方法 B 确定时, $\text{DSC 熔点 } ^\circ\text{C} = 166.7 - 2.9(\text{HFP 重量}\%)$ 。

20. 可逆可电控透光制成品, 其特征在于它包括与电解质结合并且操作上与可逆可电控透光材料有联系的导电窄组成分布聚偏二氟乙烯共聚物膜、基本透明的电极、和反电极。

25 21. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品, 其特征在于所述的膜是多孔或无孔的。

22. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品, 其特征在于所述的聚偏二氟乙烯共聚物膜是偏二氟乙烯和六氟丙烯、或四氟乙烯、或氯三氟乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物形成的共聚物。

30 23. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是有机化合物。

24. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是有机电致变色材料。

25. 如权利要求 24 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的有机电致变色材料是二茂铁、4, 4'-二吡啶盐化合物、四硫富瓦烯、芳基吡啶啉、茚、苯醌、萘醌、蒽醌、吡喃鎓、苯基偶氮二氨基吡啶、亚甲蓝、糠偶酰、邻菲咯啉亚铁、或二酞菁和稀土金属的络合物。

26. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是无机化合物。

27. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是无机电致变色材料。

28. 如权利要求 27 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的电致变色材料是是基于价态在+2 和+3 之间变化的过渡金属化合物或价态在+3 和+4 之间变化的过渡金属化合物的无机材料。

29. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是锌、镉、铅、银、铜、铁、镍、锡、铟、铂、钯、金、铋、锑、碲、锰、铊、硒、镓、砷、汞、铬、钨和钼的化合物。

30. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是电致变色材料，并包含氧化钨。

31. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是可逆金属电沉积材料。

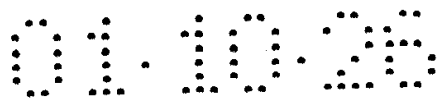
32. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是液晶材料。

33. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的可逆可电控透光材料是分散颗粒材料。

34. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的共聚物是 α 、 γ 、或 β 偏二氟乙烯共聚物或它们的混合物。

35. 如权利要求 20 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的共聚物是最高含有约 24 重量%六氟丙烯的偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，其六氟丙烯残余物在链之间的分布均匀。

36. 如权利要求 35 所述的可逆可电控透光制成品，其特征在于所述的共聚物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，其溶液具有改进的透光度和流动性。



37. 如权利要求 35 所述的可逆可电控透光制成品, 其特征在于它含有高达 8 重量%额定量的六氟丙烯, 并且可提取重量%在通过选自下列的公式计算出的可提取重量%的±1.5%范围内:

a) 可提取重量% = 1.7(HFP 摩尔%) - 3.2,

5 b) 当 HFP 含量由方法 A 确定时, 可提取重量% = -1.2 + 1.5(HFP 摩尔%) - 8 × 10⁻⁶(Mn)。

38. 如权利要求 35 所述的可逆可电控透光制成品, 其特征在于所述的共聚物是六氟丙烯含量为 8 重量%或更多的偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物, 它的 DSC 熔点等于或小于由下列公式确定的数值:

10 当 HFP 含量由方法 B 确定时, DSC 熔点 °C = 166.7 - 2.9(HFP 重量%)。

39. 物质组合物, 其特征在于它包括与可逆可电控透光材料和电解质结合的导电窄组成分布聚偏二氟乙烯共聚物。

40. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的偏二氟乙烯共聚物是多孔或无孔的。

15 41. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的聚偏二氟乙烯共聚物是偏二氟乙烯和六氟丙烯、或四氟乙烯、或氯三氟乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物形成的共聚物。

42. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是有机化合物。

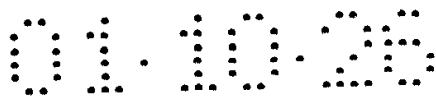
20 43. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是有机电致变色材料。

44. 如权利要求 43 所述的组合物, 其特征在于所述的有机电致变色材料是二茂铁、4, 4'-二吡啶盐化合物、四硫富瓦烯、芳基吡啶啉、芴、苯醌、萘醌、蒽醌、吡喃酮、苯基偶氮二氨基吡啶、亚甲篮、糠偶酰、邻菲咯啉亚铁、或二酞菁和稀土
25 金属的络合物。

45. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是无机化合物。

46. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是无机电致变色材料。

30 47. 如权利要求 46 所述的组合物, 其特征在于所述的电致变色材料是是基于价态在 +2 和 +3 之间变化的过渡金属化合物或价态在 +3 和 +4 之间变化的过渡金



属化合物的无机材料。

48. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是锌、镉、铅、银、铜、铁、镍、锡、铟、铂、钯、金、铋、锑、碲、锰、铊、硒、镓、砷、汞、铬、钨和钼的化合物。

5 49. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是电致变色材料, 并包含氧化钨。

50. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是可逆金属电沉积材料。

10 51. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是液晶材料。

52. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是分散颗粒材料。

53. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的共聚物是 α 、 γ 、或 β 偏二氟乙烯共聚物或它们的混合物。

15 54. 如权利要求 39 所述的组合物, 其特征在于所述的共聚物是最高含有 24 重量%六氟丙烯的偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 其六氟丙烯残余物在链之间的分布均匀。

55. 如权利要求 54 所述的组合物, 其特征在于所述的共聚物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 其溶液具有改进的透光度和流动性。

20 56. 如权利要求 54 所述的组合物, 其特征在于它含有高达 8 重量%额定量六氟丙烯, 并且可提取重量%在通过选自下列的公式计算出的可提取重量%的 $\pm 1.5\%$ 范围内:

a) 可提取重量% = $1.7(\text{HFP 摩尔}) - 3.2$,

25 b) 当 HFP 含量由方法 A 确定时, 可提取重量% = $-1.2 + 1.5(\text{HFP 摩尔}) - 8 \times 10^{-6}(\text{Mn})$ 。

57. 如权利要求 54 所述的组合物, 其特征在于所述的共聚物是六氟丙烯含量为 8 重量%或更多的偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物, 它的 DSC 熔点等于或小于由下列公式确定的数值:

当 HFP 含量由方法 B 确定时, DSC 熔点 $^{\circ}\text{C} = 166.7 - 2.9(\text{HFP 重量})$ 。

30 58. 可逆可电控透光物质组合物的制造方法, 其特征在于它包括将导电窄组成分布聚偏二氟乙烯共聚物与电解质和可逆可电控透光材料结合。



59. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的偏二氟乙烯共聚物是多孔或无孔的。

60. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的聚偏二氟乙烯共聚物是偏二氟乙烯和六氟丙烯、或四氟乙烯、或氯三氟乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物形成的共聚物。

61. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是有机化合物。

62. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是有机电致变色材料。

63. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的有机电致变色材料是二茂铁、4, 4'-二吡啶盐化合物、四硫富瓦烯、芳基吡唑啉、芴、苯醌、萘醌、蒽醌、吡喃酮、苯基偶氮二氨基吡啶、亚甲蓝、糠偶酰、邻菲咯啉亚铁、或二酞菁和稀土金属的络合物。

64. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是无机化合物。

65. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是无机电致变色材料。

66. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的电致变色材料是是基于价态在+2和+3之间变化的过渡金属化合物或价态在+3和+4之间变化的过渡金属化合物的无机材料。

67. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是锌、镉、铅、银、铜、铁、镍、锡、铟、铂、钯、金、铋、锑、碲、锰、铊、硒、镓、砷、汞、铬、钨和钼的化合物。

68. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是电致变色材料, 并包含氧化钨。

69. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是可逆金属电沉积材料。

70. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是液晶材料。

71. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的可逆可电控透光材料是分散颗粒材料。



72. 如权利要求 58 所述的制造方法, 其特征在于所述的共聚物是 α 、 γ 、或 β 偏二氟乙烯共聚物或它们的混合物。

73. 如权利要求 59 所述的制造方法, 其特征在于所述的共聚物是最高含有 24 重量%六氟丙烯的偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 其六氟丙烯残余物在链之间的
5 分布均匀。

74. 如权利要求 73 所述的制造方法, 其特征在于所述的共聚物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 其溶液具有改进的透光度和流动性。

75. 如权利要求 73 所述的制造方法, 其特征在于它含有高达 8 重量%额定量六氟丙烯, 并且可提取重量%在通过选自下列的公式计算出的可提取重量%的 $\pm 1.5\%$
10 范围内:

a) 可提取重量% = $1.7(\text{HFP 摩尔}) - 3.2$,

b) 当 HFP 含量由方法 A 确定时, 可提取重量% = $-1.2 + 1.5(\text{HFP 摩尔}) - 8 \times 10^{-6}(\text{Mn})$ 。

76. 如权利要求 73 所述的制造方法, 其特征在于所述的共聚物是六氟丙烯含
15 量为 8 重量%或更多的偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物, 它的 DSC 熔点等于或小于由下列公式确定的数值:

当 HFP 含量由方法 B 确定时, DSC 熔点 $^{\circ}\text{C} = 166.7 - 2.9(\text{HFP 重量})$ 。

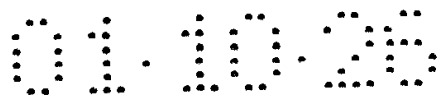
77. 产品, 其特征在于它由权利要求 58 所述的方法制造。

78. 产品, 其特征在于它由权利要求 59 所述的方法制造。

20 79. 产品, 其特征在于它由权利要求 61 所述的方法制造。

80. 产品, 其特征在于它由权利要求 64 所述的方法制造。

81. 产品, 其特征在于它由权利要求 73 所述的方法制造。



说明书

窄组成分布的聚偏二氟乙烯可逆可电控透光薄膜、 制造方法、制成品和组合物

5

发明领域

本发明涉及可逆可电控透光(RECLT)薄膜,制成品、组合物及其制造方法。电致变色、可逆金属电沉积、液晶和分散颗粒系统显示器包含一些 RECLT 现象。

10 电致变色(electrochromic)材料依靠在材料中施加电流来诱发电化学反应而改变颜色。和可逆金属电沉积(reversible metal electrodeposition)的组合物和调光方法不同的是,电致变色方法无需电沉积来产生调光效果。用于调光的可逆金属电沉积依靠在基材上沉积和脱金属来控制透光。相反地,液晶系统依靠施加电流,在透射和非透射光散射的状态之间转换,但需要相当大的电压来保持透光度。

15 电致变色装置包括操作上与基本透明的电极和反电极有联系的电致变色膜。电致变色膜通常夹在透明电极和反电极之间,并依靠施加电流来改变颜色。使电流极性反向会导致薄膜失去颜色。

20 在操作中,用于调光的可逆金属电沉积包括,对第一电极施加相对于第二电极的负电势。所施加的电势致使从第二电极沉积出的金属溶解在两电极之间的电解溶液中,然后从溶液中沉积到第一电极上。这样阻止了辐射透过装置传播。如果改变电流的极性,即对第一电极施加相对于第二电极的正电势,沉积的金属从第一电极溶出而沉积到第二电极上,从而增加装置的透光度。

分散颗粒系统的活性层有悬浮在有机流体或胶体中的针状颗粒。分散颗粒装置包括放置在导体之间的有机流体或胶体。施加电流使颗粒排列,从而增加透光。关闭该场,使颗粒自由排列,并变为吸光。

25 就如所指出的那样,液晶基系统在施加电流、并使电流的极性反向时会在透射和不透射光散射的状态之间转换。液晶装置包括本领域中广为人知的液晶材料,该液晶材料与夹在透明的正负电极之间的矩阵材料相结合。

背景技术

30 许多相关领域的电致变色元件使用氧化钨,因为它能在施加电流时从无色透明状态转变为彩色状态。过渡金属化合物如过渡金属氧化物当从一个价态变为另一

个价态时,如过渡金属在+2和+3价态间变化,或过渡金属在+3和+4价态间变化时,也显示出电致变色性能。相关技术还描述了许多显示出电致变色性能的有机化合物。

无论是无机还是有机电致变色材料,其色变、色变速率和性能特征都取决于所用的电致变色材料和包括电解质和电池构造在内的整个电致变色体系。P. N. Moskalev I. S. Kirin, Opt, Spectrosc., 29, 220(1970), 和 P. N. Moskalev 和 I. S. Kirin, Russ. j. Phys. Chem., 47, 1019(1972) 描述了稀土二酞菁(diphthalocyanines)的电致变色反应。相似地, M. M. Nicholson 和 F. A. Pizzarello, J. Electrochem Soc., 127, 2490(1979)描述了氧化锡上的镱二酞菁膜在氯化钾或硫酸钠电解质水溶液中的变色。M. M. Nicholson 和 F. A. Pizzarello, J. Electrochem Soc., 128, 1740(1981)充实了他们的先前工作。D. Lawton, B. Ely 和 G. Elliott, J. Electrochem. Soc., 128, 2479(1981)描述了其它稀土二酞菁的电致变色行为,并在众多水溶液和有机电解质液体中发现了类似于镱和镱二酞菁的变色。

紫精(Viologens), 即 4,4'-联吡啶盐化合物在水溶液和有机电解质液体系统中也显示出电致变色性。R. J. Jasinski. J. Electrochem. Soc., 124, 637(1977)描述了正庚基紫精在盐溶液中的电致变色性和它们对存在的特定阴离子、阳离子和金属的依赖性。H. T. van Dam 和 J. J. Poujee, J. Electrochem. Soc., 121, 1555(1974)开发了乙基紫精和苄基紫精在水溶剂和/或有机溶剂中的氧化还原电势差异的数据。J. Bruinink 和 C. G. A. Kregting, J. Electrochem. Soc., 125, 1397(1978)论述了氧化锡电极上的二庚基紫精膜在电解质水溶液中的电致变色变化。B. Reichman, F. F. Fan 和 A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 127, 333(1980)研究了光电化学电池中的庚基紫精溴化物的水溶液在对-砷化镓上的光还原作用。H. T. van Dam, J. Electrochem. Soc., 123, 1181(1976)指出了庚基紫精在水溶剂和有机溶剂中不同电导率。C. J. Schoot 等., Applied physics, 卷 23, 2 号(1973 年 7 月 15 日)第 64-65 页描述了与液体电解质混合的其它有机电致变色材料。L. G. van Uitert 等., Applied Physics Letters, 卷 36, 1 号(1980 年 1 月 1 日)第 109-11 页揭示了葱醌红色电致变色显示器。

Sammells 的美国专利 4, 750, 817 和 4, 807, 977 描述了基于带固体聚合物电极的固态电致变色器件的多色电致变色平板显示器。参考文献揭示了将聚偏二氟乙烯与各种电致变色化合物和电解质结合, 用作碱金属离子导电聚合物。



Hirai 的美国专利 4,550,982 说明了基于含有至少一种有机电致变色材料和至少一种阴离子材料来提供聚合物氧化还原层的聚合物层的电致变色显示装置。聚合物材料的例子包括氟树脂，如聚偏二氟乙烯。

5 Eid 等的美国专利 5,332,530 描述了用于调光的装置，它有两块玻璃基材组成，每块都涂敷了透明的导电层如氧化锡或者氧化铟和氧化锡的混合物(ITO)。两基材之间夹有含金属离子的电解质薄层。对电极施加电流，使金属通过电化学反应沉积在其中一块基材上。改变电流的极性，从而使电解质中金属离子再沉积。

10 根据 Eid 等的相关技术装置依靠含强无机酸的电解质水溶液来防止电解质中金属盐中水解。该电解质的 pH 值低，并因此有在金属层电沉积的同时产生氢气的缺点。另外，在一些情况下，这导致透明导电材料性能变劣。Eid 等通过使用溶解在有机溶剂中的聚合电解质来产生类似胶体的基质以解决该问题。Eid 等揭示了一种作为其中一个聚合电解质的商品级聚偏二氟乙烯。

15 Tench 等的美国专利 5,903,382 的调光装置也在可逆金属电沉积电解质组合物中使用聚合材料。Tench 等将此描述为“固态”胶体电解质，并且该聚合物由于其电化学惰性，被选出用来减少对大气污染敏感度。典型的聚合物包括丙烯酸类材料，如聚甲基丙烯酸或聚丙烯腈。

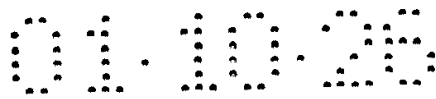
虽然各种参考文献揭示了在 RECLT 装置的制造中使用聚偏二氟乙烯，但是这些商品级树脂不具备低溶解度、高热稳定性和强度，或制造高质量 RECLT 装置、特别是电致变色装置所需的光学透明度。

20 因此，RECLT 薄膜、制成品或组合物避免了具有高溶解度、低热稳定性和强度、以及低透光度的聚偏二氟乙烯所遇到的困难，并能提供超越目前使用的会降低电池速度、并且不能在活化和未活化的构造之间产生巨大差异的聚偏二氟乙烯材料的优点。

25 发明内容

本发明通过基于聚偏二氟乙烯共聚物的 RECLT 薄膜、其制造方法、制成品和组合物，避免了先前技术中的这些和其它困难。该共聚物具有极低溶解度和极高热稳定性和强度，以及高透光度，进而消除了相关技术中由于技术上的局限性和缺点所引发的上述一个或多个其它问题。

30 下面的说明书描述了本发明的额外特征和优点，使之显而易见，并且熟练的技术人员能通过实施本发明来了解。说明书描述和本文的权利要求以及附图特别描



述的本发明 RECLT 薄膜、制造方法、制成品和组合物说明了如何达到本发明的目的和其它优点。

为达到这些和其它优点，并符合本发明的目的，作为具体描述和概括描述，本发明包括基于窄组成分布(narrow composition distribution) (NCD) 聚偏二氟乙烯共聚物、电解质和已知有机或无机 RECLT 材料的 RECLT 薄膜、制造方法、制成品和组合物。

附图简述

结合本说明书、并为其组成部分的附图说明了本发明的实施方式，且与书面说明书一起，用来揭示本发明的目的、优点和原理。附图中，图 1 和图 2 表示本发明的 RECLT 装置的横截面图。

具体实施方式

本发明包括基于 RECLT 材料和与电解质混合的导电 NCD 聚偏二氟乙烯共聚物的 RECLT 膜、制成品、组合物和制造。为达到本发明，RECLT 现象包括电致变色、可逆金属电沉积、液晶和分散颗粒现象。NCD 共聚物和电解质或离子迁移组合物或化合物的混合物提供或增强了导电性。

RECLT 装置在基质中使用 RECLT 材料，如将与 RECLT 材料混合的聚合物注塑成膜，放在基本透明的电极和反电极之间。其它装置使用夹在两透明电极之间和电解质混合的聚合物，其中至少一个电极上有 RECLT 材料。

基质或聚合物必须符合严格的要求，包括：

为达到数以千计的充电/放电周期的电化学稳定性；对酸(H^+)具有稳定性以保证电中性；

对紫外光具有稳定性；

对热降解具有稳定性；

导电性(刚性或增塑的)；以及

高度的光学透明度(基本没有雾化)。

对一些偏二氟乙烯、四氟乙烯或六氟丙烯共聚物的评价显示，这三种聚合物具有上述性质，但更重要的是，NCD 共聚物不仅具有这些性质，而且还改进了该用途聚合物最重要的特性：低溶解度和高强度，以及光学透明度。实际上，证据显示聚偏二氟乙烯与六氟丙烯共聚物在和六氟丙烯等量时，NCD 聚合物具有非常低的溶



解度、非常高的强度，以及比宽组成分布(broad composition distribution) (BCD) 聚合物更好的透明度。

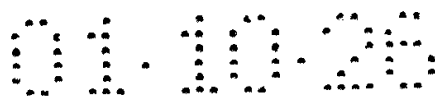
5 在一个实施方式中，RECLT 薄膜或其制成品所用的膜包括多孔或无孔 NCD 聚偏二氟乙烯共聚物膜，特别是和六氟丙烯或四氟乙烯形成的共聚物或和六氟丙烯或四氟乙烯形成的混合物。共聚单体，特别是六氟丙烯或四氟乙烯或者它们的混合物可以约 1-66 重量%、特别以 1-20 重量%、优选以约 1-15 重量%的含量存在于聚合物中。两种共聚单体、特别是六氟丙烯和四氟乙烯的比率以摩尔计可以在约 50:1-1:50 之间、特别是约 20:1-1:20 之间变化。

10 除了作为单独的共聚单体或共聚单体混合物(特别是二元或三元混合物)的六氟丙烯或四氟丙烯以外，能与偏二氟乙烯聚合形成本发明所用的 NCD 共聚物的其它共聚单体包括氯三氟乙烯(CTFE)和乙酸乙烯酯。

15 于 1997 年 2 月 28 日提交的题为“具有降低的提取量和改进的溶液透光度的偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物”的序号为 60/038, 346 的临时美国专利申请，于 1998 年 11 月 26 日公开的公开号为 020. 295A 的印度尼西亚申请 W-980105 和于 1999 年 11 月 26 日公开的公开号为 020. 294A 的印度尼西亚申请 W-980106，以及于 1998 年 12 月 15 日公开的泰国申请 043657 和 043656，都揭示了 NCD 聚合物的制造方法，并详细描述了这些聚合物中一种，本文全部引入作为参考。于 1998 年 2 月 26 日提交的序号为 09/031, 015 和于 1998 年 8 月 19 日提交的序号为 09/136, 570 的美国专利申请，及其于 2000 年 8 月 17 日提交的序号为 09/641, 015 的继续部分申请(代理人案卷号 IR3490 CIP1)也描述了本发明的 NCD 聚合物，本文也全部引入作为参考。20 用本领域公知和本文描述的其它共聚单体及其混合物代替这些申请中所述聚合技术使用的六氟丙烯，也能适用于发明 NCD 聚合物的制造。

25 Dittman 等的美国专利 2, 752, 331 描述了偏二氟乙烯和氯三氟乙烯的聚合反应，偏二氟乙烯和三氟氯乙烯在聚合物中的分布近似于本发明所用的偏二氟乙烯和六氟丙烯 NCD 共聚物，本文全部引入作为参考。

30 在偏二氟乙烯和共聚单体如六氟丙烯的共聚反应中，先前技术的共聚物聚合方法用两种即柱状图或正态分布曲线来表征共聚物。第一种情况下，分子量分布按照宽柱状图或正态分布曲线，和平均值相比有明显的低分子量和高分子量组分百分比，即正态分布曲线的波峰。相似地，由于共聚物如偏二氟乙烯和六氟丙烯的聚合速率大为不同，作为低组分的共聚物中六氟丙烯的数量和整个共聚物的高组分按照典型柱状图或正态分布曲线，其中正态分布曲线的波峰是六氟丙烯的平均量。



这些申请涉及根据先前技术方法制造的这些共聚物，即宽组成分布或 BCD 聚合物。相反地，NCD 聚合物虽然具有和 BCD 聚合物相同的平均分子量，但有比传统聚合物相对较少的低分子量和高分子量组分。相似地，即使 NCD 和 BCD 共聚物有相同的平均共聚单体含量，本发明所用的 NCD 聚合物仍具有相对较低的小百分比和大百分比共聚单体如共聚物中六氟丙烯一类的共聚单体。

平均起来，当 NCD 聚合物和 BCD 聚合物比较时，前者如六氟丙烯在相同平均分子量和相同平均共聚单体含量剂六氟丙烯时，有比 BCD 聚合物更高的熔点、更低的溶解度和更好的热稳定性。本发明的 NCD 聚合物还具有杰出的紫外线稳定性，并且与 BCD 聚合物相比在溶剂存在的情况下，升温时仍能基本保持其强度。这使它们在用于控制直射阳光或其它电磁辐射作用下对有机材料有放热效果或使其易于分解的 RECLT 窗、镜子和装置中具有优势。本发明 NCD 共聚物溶解度较低和热稳定性较好的优点易于消除或减少电解质从 RECLT 装置所用的膜中渗漏，并提供了和 BCD 材料差不多的在直射阳光和其它电磁辐射放热类型下不会软化的材料。另外，本发明使用的 NCD 材料的透明度使它们特别适于那些需要透明性的用途，如窗玻璃、镜面显示装置和类似装置。

用来制造瞬时共聚物的方法在初始装载反应器的偏二氟乙烯 (VDF) 和六氟丙烯 (HFP) 要有一个比率，在随后的单体持续进料期间，VDF 和 HFP 的比率方可变化。共聚物产品中任何专门要求的 HFP 平均含量都有相应的初始装载比和随后的进料比。这种方法所制备出的组合物的均匀性提供了与所有以前公知的 VDF/HFP 共聚物相比所特有和有利的性质。这种差异并不是因为外来杂质存在与否造成的。

本发明的第一 NCD 组合物方面提供了一种最大含有约 24 重量%六氟丙烯的偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，六氟丙烯残余物在分子链间有均匀的分布，共聚物溶液具有改进的透光度和流动性证明了这种均匀性，另外，均匀性还通过下列现象得到证明：

i) 对于 HFP 额定量高达约 8 重量%的共聚物，具有在用选自下列的公式计算出的可提取重量百分数 ± 1.5 重量%范围内的可提取重量百分数：

a) 可提取重量% = $1.7(\text{HFP 摩尔\%}) - 3.2$,

b) 当 HFP 含量由下述方法 A 确定时，可提取重量% = $-1.2 + 1.5(\text{HFP 摩尔\%}) - 8 \times 10^{-6}(\text{Mn})$,

ii) 对于含有 8 重量%和更多额定量 HFP 的共聚物，DSC(差示扫描量热法)熔点比用先前技术中所述方法制备的具有相同 HFP 额定量的共聚物 DSC 熔点至少低 2.5

°C, 并且 DSC 熔点处于或低于由下列公式确定的数值:

当 HFP 含量由下述方法 B 确定时, DSC 熔点 $^{\circ}\text{C} = 166.7 - 2.9(\text{HFP 重量}\%)$ 。

5 本发明的第一 NCD 组合物方面的具体实施方式是用由浅黄色到无色半晶状固体, 它的熔点由差示扫描量热法(DSC)确定, 低于由先前技术所述方法制备的具有相同 HFP 额定百分含量的 VDF/HFP 共聚物。

本发明第一 NCD 组合物方面的具体实施方式还具有比由先前技术详细描述的方法所制备的具有相同 HFP 额定量的 VDF/HFP 共聚物更长的溶液凝胶时间、更好的透明度和溶液流动性。

10 先前技术详细叙述的方法, 提供了足够的信息来正确重现它们的实验方法。美国专利 3, 178, 399 和美国专利 5, 093, 427 特别涉及了 VDF、HDF 共聚物。用这些参考文献的方法制得的 HFP 含量为 8 重量%或高达约 24 重量%的共聚物的 DSC 高于用上述 DSC 熔点公式所确定的数值。

前述物理特性连同它的合成方法无疑确定了所要申请专利的组合物结构和新颖性。

15 本发明的第一 NCD 组合物方面的具体实施方式具有适用于油漆和粉料涂敷车辆的固有涂敷应用特征, 并用作支承和非支承的抗化学的成形制品和薄膜。特别指出本发明第一 NCD 组合物方面的共聚物含有约 2-8 重量%的 HFP, 更特别是含有约 3-7 重量%的 HFP, 还要特别的是含 3-6 重量%的 HFP, 它具有适于作为聚合分离器和 RECLT 装置聚合电极基质、特别是锂电池的固有应用特征。

20 还要特别指出本发明第一 NCD 组合物方面的共聚物含有约 7-15 重量%的 HFP 含量, 更特别是含有 10 重量%HFP 含量的共聚物, 它具有适于作为用于电线和电缆的耐燃绝缘体的固有应用特征。

25 进一步指出本发明第一 NCD 组合物方面的共聚物含有大于 15 重量%的 HFP, 更特别是含有 16 重量%或更多 HFP 的共聚物, 它具有作为无色柔性抗化学薄膜的固有应用特征。

特别指出了本发明第二 NCD 组合物的实施方式, 其中 VDF/HFP 共聚物含有约 2-8 重量%的六氟丙烯, 特别是 3-7 重量%六氟丙烯, 更特别是 3-6 重量%六氟丙烯。

本文和所附的权利要求所用的本发明偏二氟乙烯聚合物(或 VDF 聚合物)是指本发明第一 NCD 组合物的 VDF/HFP 共聚物。

30 本发明的第三方面提供了具有改进的溶液透明度和流动性的本发明第一组合物方面的组合物溶液。

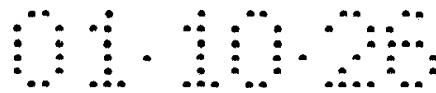
六氟丙烯达到约 24 重量%的偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物是有用的半结晶热塑性塑料。结晶度随 HFP 在该材料中含量的增加而增加，并且相应地，柔性和溶剂敏感度也随之增加。其它性质也会变化，如最终熔点随 HFP 含量的增加而降低。在需要低杂质含量的高纯度应用，如隔膜过滤或萃取、锂电池制造、由溶液涂布制得的高透光度薄膜以及流体的储存和运输中要求低污染量，要求材料有低的可提取量、在溶剂存在时几乎没有凝胶形成、以及优良的透光度。本文所提供的 NCD-VDF/HFP 共聚物与其它能从先前技术制造出的 HFP 含量相似的 BCD 不均匀 VDF/HFP 共聚物相比，显示出较低的可提取量、改进的溶液性质、改进的透光度和流动性、以及较低的熔点。

本发明的 NCD 共聚物是均匀的，这意味着和各链的 HFP 含量明显不同的先前技术的不均匀共聚物相比，该聚合物链与链之间的 HFP 残余物的变化量下降，因此可测量得到固有的物理和化学性质。

所以，本发明提供了含有六氟丙烯高达约 24 重量%的偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物，其聚合物链之间的 HFP 残余量均匀，并因此具有改进的溶液透明度和流动性，以及降低的可提取量。该共聚物由乳液聚合法方便地制得，但悬浮法和溶液法也可用。在乳液聚合法中反应器装有去离子水、能在聚合反应期间乳化反应物料的水溶性表面活性剂、石蜡防污剂、偏二氟乙烯、六氟丙烯、用来控制共聚物分子量的链转移剂和引发和维持聚合反应的引发剂。为得到本发明的 VDF/HFP 共聚物，VDF 和 HFP 单体的初始加料量使 HFP 占初始加料单体的混合重量的量高达 48%，然后在反应自始至终持续加入 VDF 和 HFP，这样 HFP 占持续进料单体的混合重量的量高达 24%。初始加料中和持续进料时的 VDF/HFP 比率不同，并且每个用于初始加料和持续进料的聚合物最终组成都有固定和相应的比率。该方法使用的 VDF 和 HFP 单体总量使所用的 HFP 占单体混合总重高达约 24%。

该反应器是装有搅拌器和加热控制装置的加压聚合反应器。聚合反应温度可根据所用引发剂的特性来改变，但一般在 65-105°C 之间，更适宜在 75-95°C 之间。但是温度并不限于该范围，并且在使用高温或低温引发剂时可以更高或更低。聚合反应所用的 VDF/HFP 比率取决于反应所选的温度。聚合反应的压力一般在 2750-6900 千帕之间，但是如果设备允许在较高压力下运作则可以更高。压力更适宜在 3790-5800 千帕之间。

聚合反应中所用的表面活性剂是水溶性的卤代表面活性剂，特别是氟代表面活性剂，如全氟代或部分氟代羧酸烷酯的铵、取代铵、季铵或碱金属盐、全氟代或



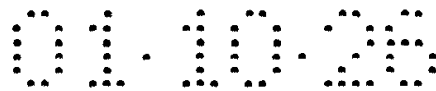
部分氟代的磷酸单烷酯、全氟代或部分氟代的烷基醚或聚醚羧酸酯、全氟代或部分氟代的磺酸烷酯、和全氟代或部分氟代的硫酸烷酯。一些特定但非限制的例子是美国专利 2, 559, 752 中所述的结构式为 $X(CF^2)_nCOOM$ 的酸盐, 其中 X 是氢或氟, M 是碱金属、铵、取代铵(如含 1-4 个碳原子的烷基胺)、或季铵离子, 并且 n 是 6-20 5 整数; 结构式为 $X(CF^2)_nCH_2OSO_3M$ 的聚氟链烷醇硫酸酯, 其中 X 和 M 和上面一样; 以及结构式为 $CF_3(CF_2)_n(CX_2)_mSO_3M$ 的酸盐, 其中 X 和 M 和上面一样, n 是 3-7 的整数, 且 m 是 0-2 的整数, 如全氟代的磺酸辛酯钾。在欧洲专利 0816397A1 中可找到偏二氟乙烯聚合反应中全氟代聚醚羧酸微乳液和中性全氟代聚醚的结合使用。表面活性剂的进料量占所用单体总重的 2 重量%, 最优选的表面活性剂进料量为 0. 1-0. 2 10 重量%。

石蜡防污剂是常规的, 并且任何长链饱和烃蜡或油都可采用。装入反应器的石蜡占所用单体总重的 0. 01-0. 3 重量%。

反应器装入去离子水、表面活性剂和石蜡防污剂以后, 反应器用氮气吹扫或抽空以除去氧气。加热反应器, 并任选地加入链转移剂。然后反应器用偏二氟乙烯 15 与六氟丙烯的混合物加压。

可用的链转移剂是在氟代单体的聚合反应中众所周知的。乙醇、碳酸盐、酮类、酯类和醚类都是可用作链转移剂的氧化化合物。特定但非限制的例子是美国专利 4, 360, 652 所述的异丙醇、美国专利 3, 857, 827 所述的酮类、和公开的未审查申请(Kokai)日本专利 58065711 所述的乙酸乙酯。其它在氟代单体的聚合反应中用作 20 链转移剂的化合物种类是卤代烃和氢卤代烃, 如氯代烃类、氢氯代烃类、氯氢氟代烃类和氢氯氟-烃类; 特定但非限制的例子是美国专利 4, 569, 978 所述的三氯氟甲烷和 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷。链转移剂可在反应刚开始是就全部加入、在反应自始至终部分或反应进行时持续加入。使用的链转移剂加入量和加入方式取决于该链转移剂的活性和产品特征所要求的分子量。链转移剂的使用量占所用单体总重约 25 0. 05-5 重量%, 优选为 0. 1-2 重量%。

加入使六氟丙烯占单体初始加料混合重量达到 48%的确定比率(第一有效比)的偏二氟乙烯和六氟丙烯单体, 来对反应器加压。所用的第一有效比取决于两种单体在所选的聚合反应温度下的相对反应活性。Bonardelli 等的 Polymer(聚合物), 卷 27, 905-909(1986 年 6 月)记载了偏二氟乙烯和六氟丙烯的反应活性。相对反应 30 或性是指为获得特别均匀的共聚物组合物, 初始加料时装入反应器的六氟丙烯必须比掺入共聚物的多。在本发明适宜的聚合反应温度范围中, 在初始加料时装入反应

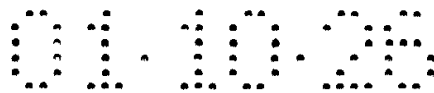


器的六氟丙烯必须约是在聚合物中含量的两倍。

5 引发和维持反应是使用任何氟代单体的聚合反应中公知的合适引发剂，包括无机过氧化物、氧化和还原试剂的“氧化还原”结合物、以及有机过氧化物。典型的无机过氧化物例子是在 65-105°C 温度范围内具有有效活性的过硫酸铵或过硫酸碱金属盐。“氧化还原”体系可甚至在较低温度下工作，其例子包括如过氧化氢、叔丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物或过硫酸盐和如还原的金属盐、特定例子是铁(II)盐的还原剂，并任选地和活化剂如甲醛次硫酸钠或抗坏血酸的混合物。聚合反应可用的有机过氧化物是二烷基过氧化物、过氧化酯和过氧化二碳酸酯。二烷基过氧化物的例子是二丁基过氧化物，过氧化酯的例子是过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化新戊酸叔戊酯，过氧化二碳酸酯的例子是过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异戊酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、以及过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)。美国专利 3, 475, 396 记叙了将过氧化二碳酸二异戊酯用于偏二氟乙烯聚合反应和其它氟代单体共聚物反应，并且美国专利 4, 360, 652 进一步记叙了将它用于制造偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物。公开的未审查申请(Kokai)日本 58065711 描述了在偏二氟乙烯聚合反应中使用过氧化二碳酸二正丙酯。聚合反应所需的引发剂量与它的活性和聚合反应所用的温度有关。引发剂的总用量通常占所用单体总量的 0.05-2.5 重量%。一般在开始时加入足够的引发剂来引发反应，然后任选的另外加入反应剂来维持速率适宜的聚合反应。引发剂可以纯品形式、溶液形式、悬浮液形式、或乳液形式加入，这取决于所选的引发剂。作为特定的例子，过氧化二碳酸酯适宜以水乳液的形式加入。

20 随着反应进行，以确定的比(第二有效比)加入偏二氟乙烯和六氟丙烯单体的混合物，以维持反应压力。所用的第二有效比相当于共聚物最终组成中所需的单体单位比，可高达占反应自始至终持续进料的单体混合重量的 24%。持续加入偏二氟乙烯、六氟丙烯和任选的引发剂和链转移剂，直到达到所需的反应器装填量。

25 一旦达到所需的反应器装填量，停止加单体。为获得具有最佳溶液透明度和最小可提取量的共聚物，在停止加单体的同时停止所有其它进料，并尽可能排空反应器。或者，为获得不牺牲溶液透明度和可提取量的最高产率，用任选的持续初始进料方式进行完全反应过程来消耗残余单体。为进行完全反应过程，保持反应温度和搅拌 20-30 分钟，但如有需要也可用更长的时间来消耗单体，只要反应器压力不再明显下降即可。完全反应过程之后可使用一般为 10-40 分钟的沉降过程。在沉降过程中，保持温度不变，但不加引发剂。然后冷却反应器并排气。



产品以胶乳回收。要得到干树脂的话，使胶乳凝结，分离凝结物，并可洗涤分离后的凝结物。要得到粉末的话，干燥凝结物。

对于凝结步骤，可使用一些众所周知的方法，包括冻结、加入酸或盐、或一边任选地加热一边进行机械搅拌。如有需要，粉末可进一步加工成小球或其它适宜的树脂形式。

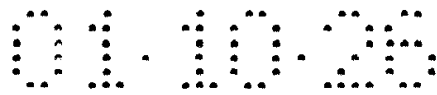
本发明的偏二氟乙烯聚合物无需具便于操作的开口或闭合多孔结构。无论是初始的多孔状态还是无孔状态，它都提供了改进的电解质流动性以及聚合物固有的离子导电效果。以前认为偏二氟乙烯电极或在多孔聚合物孔隙表面上与电极或电解质材料结合的分离器-吸收器能使无论是电极材料还是电解质材料的活性材料更有效，并提供了容易地制造有效电极和分离器-吸收器结构的方法。但是，使用多孔聚合物结构对本发明聚偏二氟乙烯聚合物还有其它优点。

还认为活性材料在活性孔隙表面的隔离能允许改变分离器-吸收器电极中粘合剂量，以对 RECLT 装置性能的最小影响进而增加强度。因此用这种方式构成的 RECLT 装置可改进它的机械性能，并能制成自承重型，即不必使用第二增强材料如金属或其它常规电池外壳材料。

这还使粘到多孔电极和/或吸收器-分离器结构上的封装在或包在偏二氟乙烯均聚物中的 RECLT 装置的制造简易。通过简单加热粘合或射频(rf)焊接或其它本领域中众所周知的方法可达到粘合。不需要粘合剂，但重要的是，电化学电池的外部(即封皮)材料和电极与吸收器-分离器的材料类型相同或基本相似，并与之更为匹配和贴合，由于与传统干电池或第二电池结构相比该电池的结构部件只使用一种材料，因此简化了制造方法，并降低了制造成本。

通常聚偏二氟乙烯吸收射频，并也可用电介质加热技术。还在压力下可用热气枪来密封聚偏二氟乙烯表面。还可用焊条来容易地熔焊两片表面，这已在较大的聚偏二氟乙烯结构制造中实施了。得到的接头和所用的基础树脂一样坚固。因为聚偏二氟乙烯聚合物是耐磨、坚韧并抗化学性的，它们可在蓄电池的内部和外部元件中使用，并如前所述，能通过无粘合剂的方法用热粘合方式来装配。

通过选择本发明的偏二氟乙烯聚合物作为电极材料，且这一类聚合物或常规的或 VDF 聚合物作薄层材料或者非常柔软，或者有点刚性，由此制造出产品的结构或有柔性或有些刚性。在这一点上更进一步，增加刚性通常是用化学方法使偏二氟乙烯均聚物或共聚物进行交联，但优选使用高能辐射如高能(约 10-20 毫拉德)电子束辐射，交联过程带有一些伴生的脱氟代氢反应。一个潜在优点是偏二氟乙烯聚合



物中非晶区进一步稳定，即结晶反应时间被延迟一段时间，这一点对于电极的离子导电性被认为主要发生在非晶区或敞开区尤为重要。

如前所述，偏二氟乙烯聚合物通常在某种程度上影响离子导电性，以使它们适于 RECLT 装置的制造。

5 因为 RECLT 装置中要求装入的物料有流动性，因此认为所装物料在聚偏二氟乙烯聚合物中会穿过非晶相移动。本发明的偏二氟乙烯聚合物已被本发明承认具有更稳定并特别适用于 HFP 和 CTFE (氯三氟乙烯) 共聚物的增强非晶相，因此只要溶解度和温度优势近似于均聚物，就能以较低的共聚单体量来为导电性提供好处。

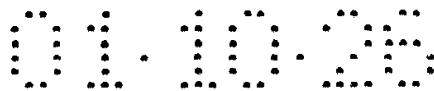
10 在摩擦电系列中，大多数聚合物使电子稳定。但偏二氟乙烯聚合物在稳定空穴方面是唯一的，并且是这一方面最有效的介质之一，这大概归因于高度的负偕二氟烃基团。

因为导电性与聚偏二氟乙烯聚合物的结晶性质相关，已确定传统含有约 7-25% 六氟丙烯的偏二氟乙烯共聚物足以降低聚合物的结晶结构，而不会牺牲机械性能，所以聚合物可得到令人接受的离子导电效果。本发明的 NCD 偏二氟乙烯聚合物以低
15 于 8 重量%的共聚单体量、优选低于 7 重量%、更优选低于 6 重量%，提供了等于或超过上述传统或 BCD-VDF/HFP 共聚物的优点。

取决于其抗张强度的各种多孔或无孔结构可以通过拉伸或施加拉力来进行机械取向，以增加聚合物结构中的 β 结构量，并因此根据电解质和偏二氟乙烯的组成增加离子导电性。

20 本发明的偏二氟乙烯聚合物可使用溶剂和非溶剂的混合物来注塑薄膜。该方法述于 Benzinger 等的美国专利 4, 384, 047，本文全部引入作为参考。本文所述的电极材料或电解质材料可掺入注塑成膜或片之前的聚偏二氟乙烯溶液中，然后如有需要可将溶液转变为与电解质材料电极结合的多孔聚偏二氟乙烯膜。这些膜或片无论有没有电极或电解质材料，都可以是约为 0.25-100 密耳间的任何厚度，特别是
25 约 0.5-10，更特别是 1-8 密耳，并特别适于用拉伸或施加拉力来进一步处理，以促进聚偏二氟乙烯中达到铁电特性所需的 β 结构。

有三类有机液体可用来制成偏二氟乙烯聚合物的溶液或分散液。活性溶剂是那些在室温下可溶解或溶胀偏二氟乙烯聚合物的有机液体，并且一般由低级烷基酮类、烷基酯和烷基酰胺组成。惰性溶剂是那些在室温下不溶解偏二氟乙烯均聚物或
30 共聚物、但是在高温时可溶解聚偏二氟乙烯的有机液体；并主要是中等链长的烷基酮、烷基酯、烷基醇酯和有机碳酸烷酯。非溶剂是达到液体沸点和偏二氟乙烯聚合



物结晶熔点(无论哪一个的条件都是首先熔化)时不溶解或溶胀偏二氟乙烯聚合物的有机液体。这些液体一般为芳香烃、脂肪烃和氯代烃或其它氯代的有机液体。溶剂和惰性溶剂在本发明聚偏二氟乙烯膜或片的制造中使用。

NCD 共聚物的熔融粘度用 ASTM D3835 以 232°C 和 100 秒⁻¹ 测量。

5 热学性质用差示扫描量热法(DSC)根据 ASTM D3418 测量。

HFP 含量用下列两种方法之一确定:

方法 A:

10 HFP 含量根据 Pianca 等的 Polymer(聚合物), 卷 28, 224-230(1987 年 2 月)中所述的信号分配和方法, 用 ¹⁹F NMR(核磁共振)来确定。以 376.5 兆赫使用 Unity(联合)400 光谱仪。在以 8.0 微秒激发脉冲宽度和 10 秒再循环延时的 50°C 氘化二甲基亚砜, 或在以 6.0 微秒激发脉冲宽度和 5 秒再循环延时的 80°C 氘化二甲基亚砜, 或在以 8.0 微秒激发脉冲宽度和 20 秒再循环延时的 50°C 氘化丙酮中获得光谱。

方法 B

15 或者, HFP 含量可使用下述方法用 ¹⁹F NMR 来确定。

20 在用于 NMR 分析的制备中, 将 VDF/HFP 共聚物样品溶解在 5 毫米直径 NMR 试管中。HFP 小于 10 重量%的样品溶解在 80°C DMSO-d₆ 中, 而 HFP 大于 10 重量%的样品溶解在 50°C 丙酮-d₆ 中。将数量为 2-4 毫克的聚合物放置在试管中, 并加入足够的溶剂将试管填充到 5.5 厘米(约 0.75 毫升溶剂)。使用加热元件来使样品升温。样品持续加热至少 1 小时, 直到固体溶解, 并且不存在胶体, 但在 DMSO-d₆ 的情况下, 时间不超过 8 小时以避免降解。然后倒转试管来检查胶体。

在 DMSO-d₆ 的情况下以 80°C 或在丙酮-d₆ 溶剂的情况下以 50°C, 在 Bruker DMX 或 Varian Mercury 300 光谱仪获得光谱。仪器的确定参数如下:

| | Bruker DMX | Varian Mercury 300 |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|
| ¹⁹ F 信号频率 | 281.9 兆赫 | 282.3 兆赫 |
| 脉冲宽度 | 在 2.5 微秒时 45° | 在 2.5 微秒时 -30° |
| 再循环延时 | 5 秒 | 5 秒 |
| 线性预测 | 不需要* | 用 1024 点和 64 系数**来倒推预测最初 12 点 |
| 探头 | 5 毫米高 温度 H/F | 5 毫米 Nalorac Zspec |
| ¹ H 去耦*** | 是 | 否 |
| 扫探宽度 | 125 千赫 | 100 千赫 |
| 采集时间 | 1.05 秒 | 0.3 秒 |

* 该仪器上未观察到氟基底(background)

** 这有仪器依赖性，取决于基底的干扰程度(severity)。

*** 这是在 Bruker 上的反向选通去偶合(inverse gated decoupling)以提高

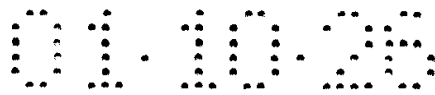
5 仪器分辨率。

根据 Pianca 等, Polymer(聚合物), 卷 28, 224-230(1987 年 2 月)所述的信号分配对光谱进行分析。作为对 NMR 采集精确性的检查, 将 CF₃'s 和 CF's 的整数作比较, 以检查是否是 3: 1 的比例。

分子量用尺寸排阻色谱法(SEC)测量。采用 Waters 150 C, 10 微米珠子作担
10 体, 一组 PL 胶体 2 混合 B 色谱柱, 工作温度为 105°C。HPLC 级二甲基亚砜(DMSO)以 1.0 毫升/分钟的流动速率用作洗提液。样品在 100°C DMSO 中溶解长达 5 小时, 然后再经过滤来制备。

本发明 NCD 共聚物可含有超过 8 重量%的 HFP 或含有约 2-8 重量%的 HFP 或约 3-6 重量%的 HFP。

15 本发明的 NCD 共聚物还包括这些聚合物和本领域中已知的其它聚合物的掺混物, 其它聚合物如丙烯酸酯以及其它含酯基团的聚合物, 含酯基的聚合物例如醇酸树脂、乙烯基酯聚合物如聚乙酸乙烯酯和乙基二氧戊烷聚合物, 含醚基、羧酸基、酮基或酰胺基的聚合物, 这些聚合物例子述于 Fang 的美国专利 3, 340, 222、Koblitz 等的美国专利 3, 324, 069 和 Humphrey Jr. 等的美国专利 5, 922, 493, 包括前文参考
20 文献所述的各项美国专利, 本文全部引入作为参考。发现本领域已知的导电聚合物



如水解的丙烯酸类树脂也能用在该掺混物中，并能用于电解质和/或离子迁移材料的场所中，以增加 NCD 共聚物的导电性。这些和本发明 NCD 共聚物掺混的聚合物含量可以占与所用聚合物掺混的 NCD 共聚物 1-75 重量%，特别是约 5-60 重量%，优选是约 10-25 重量%。

5 另外，本发明中 NCD 共聚物还可含有颜料、染料和填料，而作为那一部分的 RECLT 装置，例如在显示器或信号仪中，无需最佳光学透明度。填料或颜料包括 Fang(上述)所述的各种材料，还包括二氧化硅、各种有机染料或无机颜料如金红石型二氧化钛或安它酶(antase)二氧化钛、氧化铁、铅化合物、镁、硅酸盐、锌氧化物和相似物，其颜料体积浓度量约为 5-40%，优选约 15-30% (颜料占不挥发成分
10 总体积的体积)。

NCD 共聚物的选择要考虑共聚单体如六氟丙烯占共聚物的百分数来提供足以使装置能够工作的导电性的对电解质盐-溶剂组合物的吸收性，但该导电性不能过高，因为会导致 NCD 在装置的操作温度下溶解或失去结构完整性。因此为了在溶剂的吸收性和共聚单体(如六氟丙烯)的百分比、导电性和溶剂/电解质盐的吸收性、
15 以及 NCD 共聚物和含有共聚单体(六氟丙烯)的 NCD 共聚物相比的溶解度中保持平衡，应改变选择。总的来说，使 NCD 共聚物最优化主要是要获得高溶剂/电解质盐吸收性和高导电性，但不能高到损害 NCD 共聚物用在 RECLT 装置中时的结构完整性。

本说明书将本发明定义为通过将 NCD 共聚物和 RECLT 材料混合的方法得到的组合物、方法和产品，该方法是指将 NCD 共聚物形成溶液，并结合在 RECLT 材料中
20 或注塑成可以是无孔膜也可以是多孔膜的 NCD 共聚物膜，并用 RECLT 溶液或分散液对其进行浸渍。在一些情况下形成 RECLT 材料和 NCD 共聚物形式的结合物，而在其它情况下，形成基本简单的 NCD 共聚物和 RECLT 材料的结合物。因此根据定义，NCD 共聚物和 RECLT 材料的结合物，被认为是由 NCD 共聚物在跟 RECLT 材料接触而制得的任何一种产品。

25 本发明制成品包括操作上与 RECLT 材料有联系的 NCD 共聚物，其中包括以夹在两基本平行的电极间的膜形式结合入 RECLT 材料的 NCD 共聚物。

含有操作上与 RECLT 材料有联系的 NCD 共聚物的制成品还包括一种与电极或离子迁移体系如随后描述的氧化还原体系结合(如混合)的 NCD 共聚物膜，并形成膜。膜夹在两透明电极之间，至少其中一个上面有 RECLT 涂料，还包括基于操作
30 上与 RECLT 材料有关的 NCD 共聚物的制成品。在这种情况下，NCD 共聚物和导电离子化合物或离子迁移体系被放置在至少一个透明电极上的 RECLT 材料的相邻处或

下一个相邻处。

图 1 说明了有 NCD 膜 12 的 RECLT 装置 10, NCD 膜 12 包含和电致变色 RECLT 材料(如与高氯酸锂相混合的二茂铁)相混合的 NCD 共聚物。膜 12 夹在两个覆盖在无色玻璃基材 18 和 20 上的 ITO 电极 14 和 16 之间, 并与之邻接。膜 12 中的 RECLT 材料还包括如本文所述的可逆金属电沉积材料、液晶材料或分散颗粒材料。施加到电极 14 和 16 的电流会改变膜 12 的不透明度。根据膜 12 中的 RECLT 材料, 将电极 14 用作正电极, 而电极 16 用作负电极, 会使电极 12 构成相对无色或相对非透明膜, 如果使电极 14 和 16 的极性反向, 会使膜 12 的这种构造相反。

图 2 说明了有导电 NCD 膜 102 的 RECLT 装置 100, 该导电 NCD 膜可能包含电极或离子迁移组合物或化合物, 以提供或增加 NCD 共聚物的导电性。RECLT 膜 104 或 108 如三氧化钨膜以本领域已知的方式邻近于膜 102 放置, 膜 104 和 108 被分别覆盖在导电膜 106 和 110 上, 如 ITO 膜。这些导电膜 106 和 110 被覆盖在透明基材 112 和 114 上。在另一个实施方式中, 膜 104 包含氧化钒涂层, 并且膜 108 包含三氧化钨涂层来制成电致变色装置。

使用中, 对电极 106 施加正电流, 对电极 110 施加负电流将改变层 104 和 108 的不透光度, 使两电极反向以使装置 100 能在开和关的状态之间切换, 也就是说通过使流经电极 106 和 110 的电荷反向, 使装置的构型相反, 以从基本无色的状态转化为基本不透明的状态。因此, 在一个实施方式中, 装置 100 包括电致变色 RECLT 装置; 但 RECLT 层 104 和 108 还包括可逆金属电沉积材料、液晶材料或分散颗粒材料。

在另一个实施方式中, 装置 10 的膜 12 可包括任何电致变色的、可逆金属电沉积物、液晶和分散颗粒材料的混合物, 特别是二元或三元混合物。相似地, RECLT 装置 100 可将电致变色材料用作 RECLT 层 104, 并将可逆金属电沉积材料用作 RECLT 层 108。因此, RECLT 涂层 104 和 108 不必包含相同的 RECLT 材料, 并且每层都可以是本文所述或本领域已知的电致变色的可逆金属电沉积、液晶或分散颗粒材料中的任何一种。

随后的说明描述了离子迁移体系, 例如, 氧化还原体系如高氯酸锂/二茂铁体系或其它有机电致变色体系。这些体系即使具有电致变色特性也发现能用作离子迁移体系, 它们之中大多数都包括氧化还原体系。除了离子迁移体系或 RECLT 材料以外, NCD 共聚物在溶剂(如随后描述的那些溶剂)中溶解时, 包括 NCD 共聚物中电解质或导电离子化合物, 并包括 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、

5 LISbF₆、LiB₁₀Cl₁₀、较低级脂肪族羧酸锂、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiI、氯硼烷锂 (chloroboran lithium)、和四苯基硼酸锂。这些锂盐可单独使用，或将其中的两种或三种或更多结合使用。特别地，LiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄或LiBF₆和/或LiPF₆溶液在碳酸异丙酯或碳酸亚乙酯和1,2-二甲氧基乙烷和/或碳酸二乙酯的混合溶剂中组成了优选的电解溶液。

电解溶液在装置中的用量没有特别的限制，可根据正电极和负电极的活性材料或装置大小来选择。

10 支持电解质的浓度优选为每升电解溶液有0.2-3摩尔。除电解溶液以外，还可使用无机或有机固体电解质。合适的无机固体电解质例子包括氮化三锂、卤化锂和含氧酸锂盐。优选的固体电解质包括Li₃N、LiI、Li₅Nl₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄LiSiO₄-LiI-LiOH、xLi₃PO₄-(1-x)Li₄SiO₄、Li₂SiS₃和硫化磷化合物。

15 聚偏二氟乙烯膜还可包括根据Humphrey, Jr等(前述)或Benzinger等的美国专利4,383,047的方法制得的多孔聚偏二氟乙烯共聚物，本文引入这两者作为参考。NCD共聚物还包括如Humphrey Jr等(前述)所述的α、γ或β聚合物，或它们的混合物。

20 本发明涉及对透射光的控制。本发明所描述的术语“光”根据定义，包括可见光谱、激光辐射、和任何不可见电磁射线，无论是α射线、β射线、γ射线或X射线、微波辐射、脉塞辐射、A.M.无线电波辐射、F.M.无线电波辐射、全红外光谱和全紫外光谱、和在前述任何两种之间延伸的所有波长和频率。用来描述“透光”的术语“光”和本文所用的“电磁辐射”在最广泛的意思中，包括如Hackh's Chemical Dictionary (Hackh 化学词典)，第三版，716页所定义电磁射线(本文引入作为参考)，特别是指波长约为0.01埃-0.03毫米即波长从最短的α射线波长到最长的红外波长之间和波长在任何这些范围内延伸的电磁射线。

25 电致变色通常是指通过无机或有机类物质的氧化/还原对诱发的可逆和可见的变化。小电流以约1-2伏的直流电势阴极诱发或阳极诱发这种光学变化。

30 电致变色装置通常包括操作上与基本透明的电极和一个是阴极而另一个是阳极的反电极有关的电致变色材料。按照惯例，电致变色装置包括夹在基本透明的电极和反电极之间的电致变色材料。最通用的电致变色材料包括三氧化钨作为离子嵌入/提取基团的母体。其它无机和有机材料也起电致变色的效果。如前所述，在基于金属类电致变色材料的电致变色过程中没有产生金属电沉积物。

电致变色材料可包括本领域众所周知的有机或无机化合物。有机电致变色材

料可以特别包括二茂铁、4, 4-二吡啶盐化合物(即紫精)、四硫富瓦烯、芳基吡啶啉、
 芴、苯醌、萘醌、蒽醌、吡喃鎓、苯基偶氮二氨基吡啶、亚甲篮、糠偶酰、邻菲咯
 啉亚铁(ferroine)、或二酞菁和稀土金属的络合物。特别优选的稀土金属包括镧、
 铈、钐、铕、钆、铽、镱、铒。特别优选的有机电致变色化合物包括二酞菁镧
 5 和七紫精。

所用的有机电致变色化合物还需要第二成分来提供氧化还原体系，并能在聚
 合母体中起离子导体的作用。这些化合物包括碱金属卤化物、碱土金属卤化物、稀
 土金属卤化物、卤代醇铵、以及它们的固溶体、碱金属卤化物和冠醚的络合物、卤
 代吡啶如碘代 1-正丁基吡啶盐和类似的卤素离子导电材料、它的水合物、以及碱
 10 性离子导电材料如用作进行碱性离子导电材料的过渡金属的氧化物、碱金属高氯酸
 盐和特别是高氯酸锂盐、碱金属氟硼酸盐、碱金属六氟磷酸盐、碱金属氮化物、碱
 金属四氟化铝(alkali metal aluminum tetrachlorides)、碱金属四氯化铝(alkali
 metal thiocyanates)、碱金属硫氰酸盐、碱金属三氟醋酸盐、 $M_{14}Zn(GeO_4)$ 、和 M-
 β -氧化铝，其中 M 代表碱金属、卤化银、卤化铜和表面活性剂。一些优选的化合
 15 物包括硫酸钠、氯化钾、高氯酸锂、高氯酸钾、四氟磷酸钠、甲基三氟磺酸锂和甲
 基三氟磺酸钠。任何这些材料都能以约 0.0001-3.0 摩尔、特别是 0.0001-1 摩尔用
 在电解质中。

无机电致变色材料和 NCD 共聚物结合、可用作电致变色材料，或作为 RECLT
 制成品的电极层，并包括金属化合物，如一个价态到其它价态的过渡金属氧化物，
 20 例如在+2和+3价态间变化的过渡金属化合物或在+3和+4价态间变化的过渡金
 属化合物。氧化钨组成了典型的无机电致变色材料。

通过双注射(阴极法)或排出(阳极法)离子和电子在无机化合物中产生电致变
 色效果。典型的阴极着色材料反应使用无色氧化钨和锂作为可逆系统中的染色离
 子，使用 EMF 致使锂离子结合或嵌入无色氧化钨，以形成蓝色锂-氧化钨材料。值
 25 得称赞的典型可逆阳极反应包括将氧化钒结合或嵌入锂离子，以形成淡黄色的化合
 物，并撤出锂离子和电子来可逆地形成蓝色氧化钒。通过使用这两种材料，一种在
 插层上染色，一种在脱插层上染色，装置的两侧同时染色来形成更好的光密度。其
 它光致变色染色离子包括 H^+ 、 Na^+ 和 Ag^+ 。除了氧化钨和氧化钒以外的其它特别合适
 的过渡金属化合物包括 NiO 、 MoO_3 、和 IrO_x 。

就如所指出的那样，这些无机材料基的光致变色装置还需要紧密贴近电致变
 30 色层和透明层的离子型材料或电解质，来形成分布的电场，并且本发明将本文所述

的 NCD 共聚物和离子型材料一起使用。这些类似于 Humphrey Jr 等(上述)所述摇椅蓄电池的装置通过施加电势,将离子一前一后输送到电致变色层中。典型的电致变色窗包括两个透明导体、一个电解质或离子导体、一个反电极和电致变色层。过渡金属材料的某些晶形可能具有基本的近红外的调制功能。例如,某些晶形的氧化钨具有控制太阳能部分红外段的潜力,而更普通的非晶态化合物只有微弱的效果。本发明包括这些化合物的所有晶形。

在无机电致变色材料中使用的优选的离子型材料或电解质包括与 NCD 共聚物结合的锂盐或与 NCD 共聚物络合的锂。这些盐类例子不仅包括高氯酸锂,还包括 LiNbO_3 和锂和各种聚合物或聚环氧乙烷的络合物。这些锂盐和锂体系如 Li_xWO_3 一起使用。另外,这些体系还需要“离子储存”材料,如普鲁士蓝、镍氧化物、铈氧化物、锂钒氧化物、镍氧化物、锂钴氧化物、和锂镍氧化物。在质子体系如 H_xWO_3 中,离子型材料可以是氧化钽或本领域中已知的各种聚合材料。这些无机质子体系还含有一种离子储存材料如氧化镍、 $\text{Ir}_x\text{Sn}_y\text{O}_2:\text{F}$ 、氧化钨、一种聚苯胺化合物、一种铜网、氧化铈或一种氧化还原聚合物。本文全部引入作为参考的 C. M. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells (太阳能材料和太阳能电池), 52(1998)207-221 在 211 页,包括 207-221 页和官方特别引证的 220-21 页详细描述这些体系。其它离子储存材料包括二茂铁和本文所述的其它有机电致变色材料,特别是氧化还原电致变色材料。

透明电极一般包括用本领域已知的 ITO 或 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 覆盖的玻璃电极。另外,发现聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜也能用作透明电极。

对使用了 NCD 聚偏二氟乙烯共聚物电解质和由近似氧化钨电极构成的对称电致变色装置进行的测试显示,这些装置能可逆地转换。

在测试六氟丙烯到从 0%到 15%的聚偏二氟乙烯均聚物和共聚物膜的透光度过程中,显然包括铸造方法、溶剂、基材、干燥条件和相似条件在内的工艺条件影响膜的透光度。

注塑方法通常包括刮刀涂敷或将溶液置于基材上并将其旋转以使共聚物溶液在基材表面上的溶剂中均匀铺开。由于溶剂干燥太快以至于会使膜起雾,所以溶剂的选择对于控制膜的透光度十分重要。在注塑薄膜上方放置通风罩能控制这类溶剂的蒸发。高度抛光的基材易于产生透光度较好的膜,如玻璃基材要优于抛光或无光洁度的金属基材。

适于制造膜的溶剂包括有机溶剂如疏质子溶剂,包括碳酸异丙酯、碳酸亚

乙酯、碳酸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砷、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、3-甲基-2-噁唑烷、碳酸异丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物(如日本-A-6332872所述)、乙醚和1,2-丙烷砜。发现Koblitz等(前述)所述的溶剂也能用于本发明。这些溶剂可单独使用,或结合使用其中两种或三种或更多。

按照前述工艺条件制得的膜的评价中,光学透明度根据工艺条件,用BYK haze-gard plus 仪器测得在12-99%变化。在电解质中溶胀的共聚物膜的透光度也在97-99%之间变化。

下面的实施例解释了本发明。

制备 Clar 膜、用电解质溶胀膜以及电导率测量的实施例

15 实施例 1

将10重量%KYNAR FLEX2801溶液(平均约含10重量%HFP的宽分布VF₂-HFP(偏二氟乙烯-六氟丙烯)共聚物),在正甲基吡咯烷酮中以60°C溶解1小时。然后将溶液浇在玻璃上,并在常规烘箱中以165°C干燥30分钟。得到的干膜约15微米厚。从基材上剥下,用BYK-Gardner haze-gard plus 仪器测量其透光度。发现透光度为94.9%。

实施例 2

将平均约含7重量%HFP的窄组成分布VF₂-HFP共聚物(共聚物1)的10重量%溶液在正甲基吡咯烷酮中以60°C溶解1小时。然后将溶液浇在玻璃上,并在常规烘箱中以165°C干燥30分钟。得到的干膜约15微米厚。从基材上剥下,用BYK-Gardner haze-gard plus 仪器测量其透光度。发现透光度为97.8%。

实施例 3

将平均约含15重量%HFP的窄组成分布VF₂-HFP共聚物(共聚物2)的10重量%溶液在正甲基吡咯烷酮中以60°C溶解1小时。然后将溶液浇在玻璃上,并在常规烘箱中以165°C干燥30分钟。得到的干膜约15微米厚。从基材上剥下,用BYK-

Gardner haze-gard plus 仪器测量其透光度。发现透光度为 98.8%。

实施例 4

5 将平均约含 15 重量%HFP 的窄组成分布 VF_2 -HFP 共聚物(共聚物 2)的 10 重量% 溶液在室温下于 50/50 丙酮/乙酸乙酯中溶解 1 小时。然后将溶液浇在玻璃上, 并在常规烘箱中以 30°C 干燥 30 分钟。得到的干膜约 15 微米厚。从基材上剥下, 用 BYK-Gardner haze-gard plus 仪器测量其透光度。发现透光度为 99.8%。

实施例 5

10 将由共聚物 1 制得的 15 微米膜浸在碳酸异丙酯中的 1 摩尔 LiClO_4 中。吸收溶液后的膜, 并且在平衡时重量增加 81%。

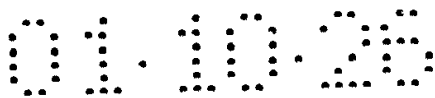
实施例 6

15 制备 100 微米厚的多孔 KYNAR FLEX 2801/二氧化硅膜。将它浸在干燥吸收器 大气中的 1 摩尔 LiPF_6 溶液中, 在平衡时重量增加 130%。浸渍膜的离子电导率用阻抗光谱法测量, 发现在室温时约为 1 毫秒/厘米。

20 实施例 1 和 2 显示了在相同条件下 BVD 和 NCD 材料得到的光学透明度。虽然平均 HFP%不同, 但是 NCD 材料尽管 HFP 含量较低仍具有更好的透明度。通常, BCD 共聚物中 HFP 含量较低会导致透明度较低。实施例 2 和 3 都涉及 NCD 材料。它们显示含 HFP 百分含量越低高材料的光学透明度越好。实施例 3 和 4 显示膜的注塑条件 (在本例中是溶剂和干燥温度) 对相同共聚物光学透明度的影响。实施例 5 显示膜对电解质的吸收。实施例 6 显示可由胶体电解质(膜和锂离子溶液)得到的离子电导率实例。

25 实施例 7-11

将丙酮中的 10%偏二氟乙烯聚合物溶液浇到佩氏培养皿中, 使其在室温下干燥, 以形成 75 微米后的薄膜, 然后浸渍在 0.5 摩尔二茂铁和 0.5 摩尔 LiClO_4 的碳酸二甲酯溶液中, 制成电解质膜。将该电解质夹在两块电致变色玻璃之间, 制成电致变色装置。上述的电致变色玻璃包括上面涂敷氧化铟、氧化锡导电层的玻璃基材以及涂敷在该导电层上的氧化物涂层。将电极接到该玻璃基材上, 并用直流电源低电压电流将装置切换到“开启”。测量染色(蓝色-无色-蓝色)时间和达到染色的电



压。表 1 是测量结果。

表 1

| 实施例 | HFP (重量%) | ΔH 焦耳/克 | MW | | 颜色 (溶胀膜) | 切换 电压 | 切换 时间 |
|--------|--------------|--------------------|------|-----|-------------|----------|----------|
| 7 BCD | 9 | 35 | 450K | 多孔膜 | 白色 | 0.73 | 快 |
| 8 NCD | 6.9 | 34 | 433K | 膜 | 无色 | 2.0 | 慢 |
| 9 NCD | 8.9 | 33.5 | 375K | 膜 | 无色 | 2.0 | 慢 |
| 10 NCD | 18 | | | 膜 | 无色 | 2.0 | |
| 11 NCD | 5.6 | 38 | 675K | 膜 | 无色 | 1.9 | 快 |

5 本发明在最广义的方面中不仅涉及电致变色材料，还涉及通过施加直流电压在透射和不透射/散射状态间切换用于调光的可逆金属电沉积体系、液晶基窗体系，和分散颗粒体系。所有四种都归于 RECLT 现象的类型内。

10 本领域已知的用于调光的可逆金属电沉积体系包括对第一电极施加相对于第二电极的负电势，所施加的电势趋于使从第二电极沉积的金属溶解在置于电极间的电解质溶液中，并从溶液中电沉积到第一电极上，以阻止电磁辐射穿过装置传播。相反地，通过使极性反向并对第一电极施加相对于第二电极的正电势，所施加的电势趋于使沉积出的金属从第一电极溶解，并电沉积到电解质溶液中，然后沉积在第二电极，因此增加装置的透射度。适于这种应用的电解质包括基于电化学惰性聚合物的光学无色胶体电解质。

15 电解质包括低凝结点、高沸点和高介电常数的溶剂如碳酸异丙酯或者和电解质盐的结合提供电解质的导电性，电解质盐例如带有强酸性阴离子的锂盐，如高氯酸盐、六氟磷酸盐、三氟甲烷磺酸盐或二-三氟甲烷磺酰胺。发现其它可用于组合物的电解质盐如碱土金属离子或四烷基铵离子。

20 另外，电解质包括活性金属盐，如基于银(I)、铜(I)、铋(III)，或其它金属体系，如高氯酸银和三氟甲烷磺酸银。有时电解质需要加入添加剂来络合金属，以稳定金属，防止热解或光解为元素金属，并增加电沉积所需的电压，以增加电镀质量。腈类、胺类、膦类、硫给体如[Cu(腈)₄]CF₃SO₃起稳定 Ag(I)和 Cu(I)的有效作用。一些添加剂阻止了会导致短路的枝晶生长。可逆金属电沉积制品、膜和本发明的组合物在本文所述的 NCD 聚偏二氟乙烯聚合物无色胶体电解质中用作聚合

母体。Tench 等的美国专利 5, 903, 382 更进一步详细描述了用于调光的可逆金属电沉积组合物和装置, 本文引入作为参考。

适于本发明可逆金属电沉积膜、制成品和组合物的其它材料包括锌、镉、铅、银、铜、铁、镍、锡、铟、铂、钯、金、铋、锑、碲、锰、铊、硒、镓、砷、汞、铬、钨和钼的化合物。

本发明还包括将本文所述的 NCD 聚合物用作液晶基 RECLT 体系的部分。两类液晶体系包括表面稳定的扭转向列客体-主体铁电体系和分散的液晶体系。对体系施加电场来改变分散在两导电电极间的液晶分子的取向, 从而得到光学转换开关。场强改变了液晶的取向, 因而改变了体系的光学性能。工业上釉只使用两类分散液晶体系, 聚合物分散的液晶 (PDCL) 和由向列液晶分散在微穴中组成的封装的液晶 (NCAP-向列曲线排列相)。这些体系描述在 Drzaic, *Appl. Phys.*, 60(1986)2142 和 Ferguson, *SID Digest*, 85(1985)68 中, 本文引入作为参考。NCAP 膜由乳液形成, 而 PDCL 膜由各向同性溶液形成。上述的 Lampert 说明了这些分散的液晶装置的构造, 它们通常包括玻璃电极介电材料、聚合物分散的液晶 (PDCL) 介电层和导电玻璃层。Lampert 对此指出, 这些装置具有无动力状态扩散不佳、活化(透明)状态残留光雾和紫外稳定性不佳的缺点。将具有改进的透光性和优越的防紫外性的本发明 NCD 共聚物用作这些液晶体系的聚合物, 能基本减少部分这些缺点。

本发明的分散颗粒 RECLT 体系包括具有针状外形的氢化辛可尼丁亚硫酸氢盐多碘化合物颗粒或者约 1 微米长或封装在本文所述 NCD 共聚物中的碘硫酸奎宁活性层。本发明的分散颗粒 RECLT 装置包括 NCD 聚合物有分散颗粒, 因此形成置于两导电体之间的层。由于施加电场, 颗粒按电场方向排列, 增加了透过装置的透光。通过关闭电场, 颗粒随意排列, 并变为吸光。典型的装置具有和液晶装置相同的结构, 但是活性材料包括本发明中 NCD 聚合物分散颗粒膜代替前述分散液晶装置中聚合物分散液晶 (PDCL)。

发现本发明的 RECLT 膜和制成品可用于窗玻璃来调节光的透射和控制热损失, 或者发现可用于汽车活动顶棚、镜子、显示装置如计算机屏幕, 钟表或作为照相机的光闸、并用于切换装置来调节电磁能从辐射源到传感器的透射。另外, RECLT 的制成品可用来转换电磁能, 例如用来传输信息或产生电磁信号的从稳定输出到脉冲输出的光, 如在不稳定态或稳定态频率的光信号。调节电磁能如光波时, 可通过将辐射源和传感器之间的电磁能从关(0)调到开(1), 用本发明的制成品来产生用于操作计算机的信号。

说明书通篇列出的用于描述本发明的不同数量范围还包括本文所列出的任何范围最低点和最高点的组合,这些范围有化合物的浓度范围、这些化合物间的比率、光波频率、分子量、共聚单体间的比率和相似范围、以及所有总体数值和/或部分数值、和这些范围内包含的范围。

5 根据前面的描述所用的各种混合物特别包括二元混合物、三元混合物或四元混合物的体系包含三元或四元或更多元成分,例如用于本发明共聚物的共聚单体混合物就如此。

10 显然本领域的那些技术人员可在不背离本发明精神或范围的情况下,对本发明 RECLT 膜、膜的制造工艺、制成品和组合物进行改变和改良。但是所提供的本发明、包括这些改变和改良、以及它们的相似物应该包括在所附的权利要求范围内。

说明书附图

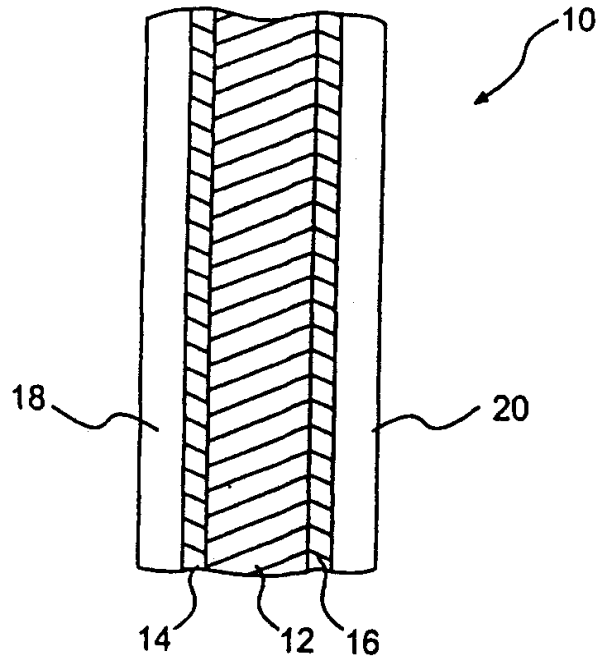


图 1

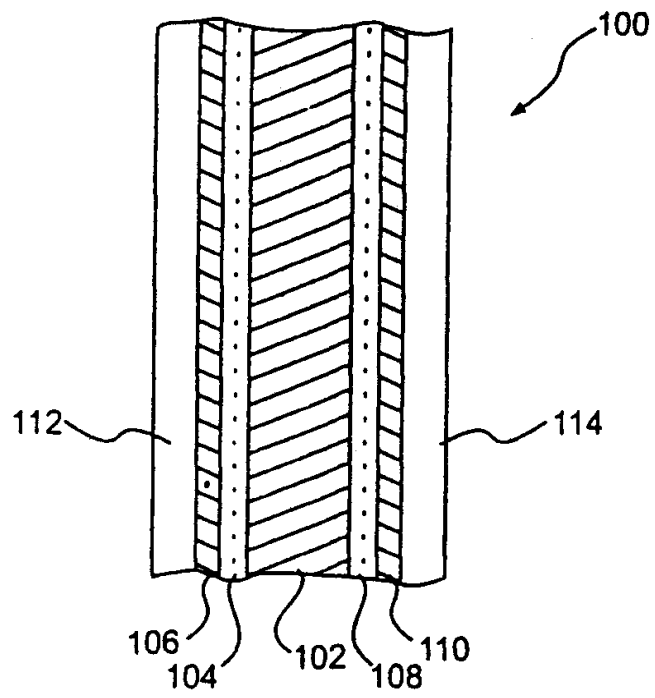


图 2