



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105813998 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201480067314.1

(22)申请日 2014.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105813998 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据

61/888,680 2013.10.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/059623 2014.10.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/054346 EN 2015.04.16

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 J·C·毛罗 L·M·蒂里翁

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 郭辉 项丹

(51)Int.Cl.

C03C 3/089(2006.01)

C03C 3/093(2006.01)

C03C 4/06(2006.01)

C03C 23/00(2006.01)

C03C 17/02(2006.01)

C03C 21/00(2006.01)

(56)对比文件

US 4125405 A, 1978.11.14,

US 3208860 A, 1965.09.28,

US 4018965 A, 1977.04.19,

GB 1252649 A, 1971.11.10,

审查员 刘鹏

权利要求书2页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

反向光致变色硼硅酸盐玻璃

(57)摘要

本文所述的是硼硅酸盐玻璃,其具有(以重量%计)66-76%SiO₂,0-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-4%Li₂O,0-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl 和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中该玻璃组合物在暴露于紫外辐射之后能从稳定状态的颜色或明暗度变白到更浅的颜色或明暗度。这种反向光致变色硼硅酸盐玻璃组合物可为可热致变暗的。该硼硅酸盐玻璃可通过离子交换强化处理来强化。甚至在离子交换强化处理之后,硼硅酸盐玻璃可保留它们的反向光致变色和可热致变暗的性质。

1. 一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其包含(以重量%计)66-76%SiO₂,0-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-4%Li₂O,0-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述玻璃组合物在暴露于紫外辐射之后能从稳定状态的颜色或明暗度变白到更浅的颜色或明暗度。

2. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述玻璃组合物是可热致变暗的。

3. 如权利要求2所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,在高于或等于150℃的温度下,所述玻璃组合物是可热致变暗的。

4. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,其包含2-12%Na₂O。

5. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述玻璃组合物不含Li₂O。

6. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述玻璃组合物不含Br⁻。

7. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含2-8%Al₂O₃,4-12%Na₂O和0-6%K₂O,其中Na₂O的重量%大于K₂O的重量%。

8. 如权利要求7所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述玻璃组合物不含Li₂O。

9. 如权利要求7所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述玻璃组合物不含Br⁻。

10. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含68.6-71.6%SiO₂,3-6%Al₂O₃,13.4%B₂O₃,4.5-9%Na₂O,0-4.5%K₂O,1.2%Ag,1.8%Cl⁻和0.03%CuO,其中Na₂O的重量%大于K₂O的重量%,且所述组合物不含Li₂O和Br⁻。

11. 如权利要求1所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,将所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物在熔盐浴中浸没预定的时间和温度来导致离子交换。

12. 一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76%SiO₂,2-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-4%Li₂O,2-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物不含Br⁻。

13. 如权利要求12所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,其包含1.2%Ag和1.8%Cl⁻。

14. 如权利要求12所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,其包含13.4%B₂O₃。

15. 如权利要求12所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,所述玻璃组合物不含Li₂O。

16. 如权利要求12所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,其包含6%Al₂O₃,13.4%B₂O₃,4.5%Na₂O,1.2%Ag,1.8%Cl⁻和0.03%CuO。

17. 如权利要求12所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,其包含6% Al_2O_3 , 13.4% B_2O_3 , 9% Na_2O , 1.2% Ag , 1.8% Cl^- 和0.03% CuO ,其中所述玻璃组合物不含 K_2O 。

18. 如权利要求12所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其特征在于,其包含3% Al_2O_3 , 13.4% B_2O_3 , 3% K_2O , 6% Na_2O , 1.2% Ag , 1.8% Cl^- 和0.03% CuO 。

19. 一种多层玻璃层压件,其包含基材层和至少一个光致变色硼硅酸盐玻璃层,所述至少一个光致变色硼硅酸盐玻璃层包含如权利要求1-18中任一项所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物。

20. 一种多层玻璃层压件,其包含基材层和光致变色硼硅酸盐玻璃层,所述光致变色硼硅酸盐玻璃层设置在所述基材层的两个侧面上并包含如权利要求1-18中任一项所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物。

21. 将如权利要求1-18中任一项所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物作为多层玻璃层压件的一个或多个层的应用。

22. 一种强化玻璃组合物的方法,所述方法包含:

在熔盐浴中浸没光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物含有(以重量%计)66-76% SiO_2 , 2-8% Al_2O_3 , 10-18% B_2O_3 , 0-4% Li_2O , 2-12% Na_2O , 0-12% K_2O , 1-1.5% Ag , 1.5-2.5% Cl^- 和0.01-0.06%总量的 CuO 和 NiO ,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物不含 Br^- ,且其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物在熔盐浴中浸没足以导致离子交换的时间和温度。

23. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述浴的温度是350℃-450℃,所述时间是6-10小时。

24. 如权利要求22或23所述的方法,其特征在于,所述熔盐浴包含 KNO_3 。

反向光致变色硼硅酸盐玻璃

[0001] 本申请根据35U.S.C. §120要求于2013年10月09日提交的美国专利申请系列号61/888680的优先权权益,本文以该申请为基础并将其全部内容结合于此。

[0002] 背景

[0003] 本发明涉及硼硅酸盐玻璃,其显示反向光致变色和可热致变暗(thermally darkenable)性质。本发明还涉及由这种硼硅酸盐玻璃制成的制品,用于这种硼硅酸盐玻璃的前体玻璃,和用于获得硼硅酸盐玻璃和相关制品的方法。

[0004] 概述

[0005] 典型的光致变色玻璃对紫外(UV)辐射作出响应而变暗,且当UV辐射停止时,逆转到无色或接近无色的热学稳定状态。这种光致变色玻璃有许多应用,包括太阳镜,工业应用例如传感器和新颖产品例如玩具。这种典型光致变色玻璃通常由硼硅酸盐形成。

[0006] 另一方面,有些应用需要“反向”光致变色玻璃,其中玻璃处于基态时是有颜色的或变暗的,且在暴露于UV辐射之后变浅,当玻璃逆转到基态时,颜色或变暗又复原。这种应用包括私密玻璃,例如一种窗户,其在白天更透明以允许自然光进入房间,但在夜晚变暗以用于私密性或容纳室内人造照明。其它应用包括其中需要反向光敏玻璃的传感器。

[0007] 然而,到目前为止“反向”光致变色玻璃包括不含氧化硅、不含碱的硼酸钪。这种硼酸盐玻璃是高度吸湿的,其不适用于其它存在水分或可能存在水分的应用。此外,硼酸盐玻璃的热稳定性和化学耐久性通常低于硼硅酸盐玻璃,且需要昂贵的重稀土元素。此外,这种玻璃不能通过离子交换过程来强化。

[0008] 因此,本领域需要用于获得反向光致变色玻璃的新的组合物和方法。

[0009] 令人惊讶地是,发明人发现本文所述的组合物提供呈现反向光致变色性质的硼硅酸盐玻璃。还令人惊讶地是,在一些实施方式中,甚至在进行离子交换强化处理之后,这种硼硅酸盐玻璃可保留它们的反向光致变色性质。此外,这种硼硅酸盐玻璃可为可热致变暗的。如本文所使用,术语“可热致变暗”指变暗状态的光学密度随着温度增加而增加。在一些实施方式中,在较高温度下,尽管存在较强的变白光,玻璃可仍然是暗色的。

[0010] 本文所述的是硼硅酸盐玻璃,其显示反向光致变色和可热致变暗性质。在一些实施方式中,玻璃可通过离子交换过程来化学强化。在另一种实施方式中,反向光致变色,可热致变暗玻璃可用作多层玻璃层压件的一个或多个层。

[0011] 根据一种实施方式,披露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其具有(以重量%计)66-76%SiO₂,0-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-4%Li₂O,0-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中该玻璃组合物在暴露于紫外辐射之后能从稳定状态的颜色或明暗度(shade)变白到更浅的颜色或明暗度。这种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物可为可热致变暗的。例如,在高于或等于150℃的温度下,组合物可为可热致变暗的。

[0012] 在一种实施方式中,上述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含2-12%Na₂O。

[0013] 在另一种实施方式中,披露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其含有(以重量%计)66-76%SiO₂,0-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%

Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中该玻璃组合物在暴露于紫外辐射之后能从稳定状态的颜色或明暗度变白(bleachable)到更浅的颜色或明暗度,且基本上不含Li₂O。

[0014] 在另一种实施方式中,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,其含有(以重量%计)66-76%SiO₂,0-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-4%Li₂O,0-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中该玻璃组合物在暴露于紫外辐射之后能从稳定状态的颜色或明暗度变白到更浅的颜色或明暗度,且基本上不含Br⁻。

[0015] 又在其它实施方式中,光致变色硼硅酸盐玻璃组合物可包含2-8%Al₂O₃,4-12%Na₂O和0-6%K₂O,其中Na₂O的重量%大于K₂O的重量%。在该实施方式中,玻璃组合物可基本上不含Li₂O和/或Br⁻。

[0016] 又在其它实施方式中,光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含68.6-71.6%SiO₂,3-6%Al₂O₃,13.4%B₂O₃,4.5-9%Na₂O,0-4.5%K₂O,1.2%Ag,1.8%Cl⁻和0.03%CuO,其中Na₂O的重量%大于K₂O的重量%,且所述组合物基本上不含Li₂O和Br⁻。

[0017] 根据一个或多个实施方式,将本文所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物在熔盐浴中浸没预定的时间和温度来导致离子交换。

[0018] 根据其它实施方式,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76%SiO₂,2-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,0-4%Li₂O,2-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含Br⁻。在另一种实施方式中,上述玻璃组合物包含1.2%Ag和1.8%Cl⁻。

[0019] 在另一种实施方式中,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76%SiO₂,2-8%Al₂O₃,13.4%B₂O₃,0-4%Li₂O,2-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含Br⁻。

[0020] 在另一种实施方式中,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76%SiO₂,2-8%Al₂O₃,10-18%B₂O₃,2-12%Na₂O,0-12%K₂O,1-1.5%Ag,1.5-2.5%Cl⁻和0.01-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含Br⁻和Li₂O。

[0021] 又根据其它实施方式,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76%SiO₂,6%Al₂O₃,13.4%B₂O₃,0-4%Li₂O,4.5%Na₂O,0-12%K₂O,1.2%Ag,1.8%Cl⁻,0.03%CuO和0.03-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含Br⁻。

[0022] 根据其它实施方式,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76%SiO₂,6%Al₂O₃,13.4%B₂O₃,0-4%Li₂O,9%Na₂O,1.2%Ag,1.85%Cl⁻,0.03%CuO和0.03-0.06%总量的CuO和NiO,其中所述光

致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含 Br^- 和 K_2O 。

[0023] 根据另一实施方式,批露一种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,当暴露于紫外辐射时,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物呈现颜色或明暗度变浅且是可热致变暗的,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物包含(以重量%计)66-76% SiO_2 ,3% Al_2O_3 ,13.4% B_2O_3 ,0-4% Li_2O ,6% Na_2O ,3% K_2O ,1.2% Ag ,1.8% Cl^- ,0.03% CuO 和0.03-0.06%总量的 CuO 和 NiO ,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含 Br^- 。

[0024] 批露用于强化本文所述的光致变色硼硅酸盐玻璃的方法。在一种实施方式中,强化玻璃组合物方法包含在熔盐浴中浸没光致变色硼硅酸盐玻璃组合物,所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物含有(以重量%计)66-76% SiO_2 ,2-8% Al_2O_3 ,10-18% B_2O_3 ,0-4% Li_2O ,2-12% Na_2O ,0-12% K_2O ,1-1.5% Ag ,1.5-2.5% Cl^- 和0.01-0.06%总量的 CuO 和 NiO ,其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物基本上不含 Br^- ,且其中所述光致变色硼硅酸盐玻璃组合物在熔盐浴中浸没足以导致离子交换的时间和温度。所述浴温度可为约350℃-450℃,预定的时间段可为约6-10小时。在一种实施方式中,所述熔盐浴包含 KNO_3 。

[0025] 可优选地通过将层施加到基材,将任意数目的功能性质赋予基材,例如玻璃基材。虽然将层添加到基材来获得的优选的功能性质很多,但一种所述功能性质是光致变色功能。

[0026] 通过适当地考虑一个(或多个)光致变色层的某些参数,可获得令人满意的反向光致变色的、可热致变暗层。例如,一个或多个方面可涉及在例如另一种玻璃的基材上提供反向光致变色硼硅酸盐玻璃层。

[0027] 例如,氧化物玻璃(例如可从康宁有限公司购买的Gorilla®玻璃)已广泛用于消费者电子产品。这种玻璃是用于其中常规玻璃的强度不足以获得所需性能水平的应用中。Gorilla®玻璃通过化学强化(离子交换)来制造,从而获得高水平的强度,同时保持所需的光学特征(例如高透射率、低反射率和合适的折射率)。通过离子交换(IX)技术强化的玻璃可在处理的玻璃中形成高水平的压缩应力,在表面处高达约400到1000MPa。可将硼硅酸盐反向光致变色玻璃的一个或多个层施加到基材例如Gorilla®玻璃,从而提供具有反向光致变色性质的装置。

[0028] 本领域技术人员在结合附图阅读本文所述之后,将清楚地了解本发明的其他方面、特征和优点。

附图说明

[0029] 本发明或申请文件包括至少一幅彩色的附图。本专利或专利申请公开包括彩色附图的副本将根据要求,在支付所需的费用之后由专利和商标局提供。

[0030] 为说明之目的,在附图中示出一种或多种实施方式,但应理解,本发明所批露和所述的实施方式不限于所示的精确配置和手段。

[0031] 图1是玻璃在高强度LED白光下暴露15分钟之前和之后的视图照片(*616GB只有暴露之后的视图照片);

[0032] 图2是另一批玻璃在高强度LED白光下暴露15分钟之前和之后的视图照片;

[0033] 图3是其它玻璃在高强度LED白光下暴露15分钟之前和之后的视图照片;

[0034] 图4图形化显示形成根据本发明制备的光致变色玻璃的颜色坐标相关时所使用的

L*a*b*色标;

[0035] 图5是在精制的 KNO_3 (370℃/8小时) 离子交换 (IX) 之前和之后的玻璃的视图照片; 所有图象都在LED白光下暴露之前获得;

[0036] 图6是经过离子交换 (IX) 过程的玻璃视图照片, 包含在LED光下暴露之前的玻璃样品的图象, 以及在LED灯下暴露15分钟之后的相同样品的图象;

[0037] 图7是具有一层材料的玻璃基材的示意图; 和

[0038] 图8是通过横截面线2-2获得的图7的玻璃基材的示意性侧视图。

[0039] 具体描述

[0040] 本文所述的各种实施方式涉及反向光致变色和可热致变暗玻璃。为了提供全面理解如何获得本文所述的发现, 以及设想的实施方式的广义的范围, 将提供某些实验和/或理论的讨论。但是, 应指出本文所述的实施方式不应受限于任何这种实验和/或理论。

[0041] 玻璃组合物和实施例

[0042] 本文所述的光致变色硼硅酸盐玻璃组合物含有 (以重量%计) 66-76% SiO_2 , 0-8% Al_2O_3 , 10-18% B_2O_3 , 0-4% Li_2O , 0-12% Na_2O , 0-12% K_2O , 1-1.5% Ag, 1.5-2.5% Cl^- 和 0.01-0.06% 总量的 CuO 和 NiO, 其中该玻璃组合物是在暴露于紫外辐射之后能从稳定状态的颜色或明暗度变白到更浅的颜色或明暗度。这种光致变色硼硅酸盐玻璃组合物可为可热致变暗的。例如, 在高于或等于 150℃ 的温度下, 组合物可为可热致变暗的。

[0043] 令人惊讶地发现, 只有具有如上所述范围的 Ag 和 Cl 浓度的玻璃可得到具有可热致变暗光致变色性质的玻璃。

[0044] 还令人惊讶地是, 在一些实施方式中, 甚至在离子交换强化处理之后, 这种硼硅酸盐玻璃保留它们的反向光致变色性质。此外, 这种离子交换强化的硼硅酸盐玻璃可为可热致变暗的。

[0045] 现在参考图 1-3 和相应的表 1-3, 制备了多种玻璃, 其具有落在如上所述范围之内的组成。

[0046] 表 1 用于图 1 中玻璃的摩尔%组成。

[0047]	组成	616GB	616GC	616GD
	SiO₂	74.6	74.6	68.6
	Al₂O₃	0	0	6
	B₂O₃	13.4	13.4	13.4
[0048]	K₂O	4.5	3	9
	Ag	1.2	1.2	1.2
	Cl⁻	1.8	1.8	1.8
	CuO	0.03	0.03	0.03
	Na₂O	4.5	3	0
	Li₂O	0	3	0
	注释	制备 4 薄饼 (pancake)/颜色 红色	相同, 褐色多一点	粘性更大

[0049] 表 2 用于图 2 中玻璃的摩尔%组成。

[0050]

组成	616GH	616GI	616GJ	616GK
SiO ₂	74.6	74.6	68.6	68.6
Al ₂ O ₃	0	0	6	6
B ₂ O ₃	13.4	13.4	13.4	13.4
Na ₂ O	6	9	4.5	9
K ₂ O	3	0	4.5	0
CuO	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0
NiO	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	0
Ag	1.2	1.2	1.2	1.2
Cl-	1.8	1.8	1.8	1.8
Br-	0	0	0	0
注释	制备 4 薄饼/红色	5 薄饼/更浅的红色	更粘	更偏橙黄色

[0051] 表3用于图3中玻璃的摩尔%组成。

[0052]

组成	616GZ	616HA	616HC	616HD
SiO ₂	74.6	74.6	74.6	71.6
Al ₂ O ₃	0	0	0	3
B ₂ O ₃	13.4	13.4	13.4	13.4
K ₂ O	3	3	3	3
Na ₂ O	6	6	6	6
Ag	1.2	1.2	1.2	1.2
Cl-	1.8	1.8	1.8	1.8
CuO	0.03	0	0.03	0.03
NiO	0	0.03	0.03	0
ZnO	0	0	0	0
注释	流体, 流线	流体, 流线	流体, 流线	流体, 流线, 发烟 (fumey)

[0053] 实验表明用Br⁻取代Cl⁻不能得到具有反向光致变色性质的组合物。因此, 在一些实施方式中, 本文所述的组合物基本上不含Br⁻。

[0054] 在一些实施方式中, 本文所述的组合物基本上不含Li。

[0055] 根据下述方法, 测试表1-3和相应的图1-3中样品中的每一个的反向光致变色性质和热学变暗性质。

[0056] 方法

[0057] 样品筛选。当进行初步筛选测试时, 发现表1-3中样品中的每一个都呈现显著的颜色变化, 该初步筛选测试涉及将样品在高强度LED源下放置15分钟。如图1-3所示, 将样品切割成1" x 1" x 0.5mm正方形。

[0058] 颜色测量。再次对样品进行高强度LED 15分钟光暴露测试。然后, 使用如图4所示的实验室颜色坐标模型, 测量这些样品的颜色坐标。表4和5列出了暴露之前和暴露之后的

状态的颜色坐标数值,作为图1,2和3所示样品中每一个的变化的测定,但图1的样品616GB除外,其只描述了暴露之后的状态。探索并记录了1、2、5和15分钟的暴露时间。

[0059] 表4-在LED白光下暴露15分钟之前和之后的光致变色玻璃的颜色坐标。[包含镜面分量(SCI)反射]

照明光源					
名称	(ill-obs)	时间	L*	a*	b*
616GB-暴露之前	D65-10	9:45	51.31	21.79	20.18
616GC-暴露之前	D65-10	9:48	59.96	34.97	47.34
616GD-暴露之前	D65-10	9:50	86.35	3.87	2.54
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GB-暴露之后	D65-10	14:28	54.97	4.66	7.18
	F02-10				
	(CWF)		55.84	3.51	8.9
616GC-暴露之后	D65-10	14:31	71.18	-9.19	-2.49
	F02-10				
	(CWF)		70.95	-6.18	-2.63

[0061]

616GD-暴露之后	D65-10	14:32	89.58	-1.82	1.71
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GH-暴露之前	D65-10	12:23	54.12	9.54	0.03
	F02-10				
	(CWF)		54.97	7.3	1.15
616GI-暴露之前	D65-10	12:26	67.1	26.24	15.23
	F02-10				
	(CWF)		69.89	17.42	19.1
616GJ-暴露之前	D65-10	12:29	74.2	13.74	5.39
	F02-10				
	(CWF)		75.37	9.49	6.95
616GK-暴露之前	D65-10	12:31	77.07	14.24	3.73
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GH-暴露之后	D65-10	15:05	66.52	-6.34	-1.91
	F02-10				
	(CWF)		66.43	-4.19	-1.88
616GI-暴露之后	D65-10	15:07	78.95	-1.06	2.38
	F02-10				
	(CWF)		79.2	-0.61	3.01
616GJ-暴露之后	D65-10	15:08	79.26	0.94	0.62
	F02-10				
	(CWF)		79.5	0.79	1.03
616GK-暴露之后	D65-10	15:10	79.93	6.17	1.32
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GH-72 小时	D65-10	16:36	65.54	-7.07	-4.67
	F02-10				
	(CWF)		65.31	-4.7	-5.02
616GI-72 小时	D65-10	16:38	78.92	-2.59	1.36
	F02-10		79.05	-1.65	1.81

		(CWF)				
	616GJ-72 小时	D65-10	16:39	78.71	1.04	0.14
		F02-10				
		(CWF)		78.92	0.86	0.48
	616GK-72 小时	D65-10	16:40	80.07	6.92	2.5
	名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
	616HA-暴露之前	D65-10	14:00	68.2	9.63	-3.24
	616GZ-暴露之前	D65-10	14:02	59.4	20.23	7.98
	616HC-暴露之前	D65-10	14:04	55.94	14.53	3.36
	616HD-暴露之前	D65-10	14:06	63.6	33.7	27.59
[0062]	名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
	616HA-暴露之后	D65-10	14:16	77.55	2.64	2.82
		F02-10				
		(CWF)		78.01	1.75	3.19
	616GZ-暴露之后	D65-10	14:17	68.2	-5.81	-6.65
		F02-10				
		(CWF)		67.71	-3.85	-7.47
	616HC-暴露之后	D65-10	14:18	72.11	-9.44	-3.15
		F02-10				
		(CWF)		71.79	-6.4	-3.6
	616HD-暴露之后	D65-10	14:20	70.71	10.71	1.62

[0063] 表5-在LED白光下暴露15分钟之前和之后的光致变色玻璃的颜色坐标。[不含镜面分量(SCE)反射]

	名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
[0064]	616GB-暴露之前	D65-10	9:45	44.71	24.08	23.9
	616GC-暴露之前	D65-10	9:48	54.35	37.08	57.92
	616GD-暴露之前	D65-10	9:50	81.48	4	2.79

名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GB-暴露之后	D65-10	14:28	49.19	4.51	7.49
	F02-10 (CWF)		50.09	3.48	9.27
616GC-暴露之后	D65-10	14:31	66.32	-9.34	-3.7
	F02-10 (CWF)		66.03	-6.25	-4.01
616GD-暴露之后	D65-10	14:32	84.64	-1.77	1.89
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GH-暴露之前	D65-10	12:23	48.46	10.62	-1.62
	F02-10 (CWF)		49.3	8.14	-0.64
616GI-暴露之前	D65-10	12:26	61.78	27.66	15.71
	F02-10 (CWF)		64.69	18.32	19.66
616GJ-暴露之前	D65-10	12:29	69.08	14.29	5.76
	F02-10 (CWF)		70.29	9.88	7.38
616GK-暴露之前	D65-10	12:31	72.67	14.48	3.87
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GH-暴露之后	D65-10	15:05	62.07	-6.97	-4.25
	F02-10 (CWF)		61.83	-4.59	-4.58
616GI-暴露之后	D65-10	15:07	74.05	-0.66	1.5
	F02-10 (CWF)		74.29	-0.31	2.03
616GJ-暴露之后	D65-10	15:08	74.45	1.06	0.89
	F02-10 (CWF)		74.71	0.89	1.35
616GK-暴露之后	D65-10	15:10	74.79	6.59	1.24
名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
616GH-72 小时	D65-10	16:36	60.51	-7.04	-6.63
	F02-10 (CWF)		60.18	-4.62	-7.25
616GI-72 小时	D65-10	16:38	73.96	-2.11	0.61
	F02-10 (CWF)		74.09	-1.3	0.98
616GJ-72 小时	D65-10	16:39	73.71	0.99	0.21
	F02-10 (CWF)		73.93	0.84	0.56

[0065]

[0066]	616GK-72 小时	D65-10	16:40	75.31	7.08	2.53
	名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
	616HA-暴露之前	D65-10	14:00	64.82	9.95	-4.11
	616GZ-暴露之前	D65-10	14:02	53.45	21.74	9.02
	616HC-暴露之前	D65-10	14:04	49.87	15.88	3.34
	616HD-暴露之前	D65-10	14:06	57.85	35.9	31.42
	名称	照明光源	时间	L*	a*	b*
	616HA-暴露之后	D65-10	14:16	73.39	2.68	1.49
		F02-10 (CWF)		73.78	1.8	1.66
	616GZ-暴露之后	D65-10	14:17	62.76	-6.38	-7.05
		F02-10 (CWF)		62.23	-4.23	-7.96
	616HC-暴露之后	D65-10	14:18	67.39	-9.56	-3.46
		F02-10 (CWF)		67.05	-6.47	-3.98
	616HD-暴露之后	D65-10	14:20	65.52	10.83	1.91

[0067] 暴露时间表明颜色变化中的大多数在于高强度LED光源下暴露的第一分钟内出现。样品中的每一个都显示一定程度的反向光致变色性质。

[0068] 热处理。在图1-3的反向光致变色玻璃上观察到温度对颜色变化的影响,其中的每一个之前都在如上所述的高强度LED光源下暴露15分钟。进行实验,其中对样品施加热量。对于样品616HD,测试从500℃开始,并以50℃的幅度逐渐降低温度,每次都将在高强度LED光下重新暴露5分钟,以使玻璃逆转回到其初始的颜色,然后进行下一个变化幅度的热量施加。结果示于表6。

[0069] 表6在2分钟w/淬灭下的假想化温度(FictivationTemperature)

[0070]

玻璃 编号	500 ℃	450 ℃	400 ℃	350 ℃	300 ℃	250 ℃	200 ℃	150 ℃	100 ℃
616H D	逆转到原始的颜色/暴露之前	逆转到原始的颜色/暴露之前	稍微的颜色变化	稍微的颜色变化	稍微的颜色变化	稍微的颜色变化	与之前的微小变化	开始出现颜色变化	没有观察到变化暴露的颜色

[0071] 数据表明样品616HD可热致变暗,即暴露于热量时将暴露的玻璃改变回到其初始的颜色状态。

[0072] 对于剩余样品中的每一个,在100℃下开始热处理,并以50℃的增幅逐渐升温,直

到观察到颜色变化。结果在表7中制成表格。与表6中样品所用的测试方法相比,表7中样品测试方法的不同是因为使用在下文的方法中便于控制炉子。用于表7所列样品的方法也不需要每次热施加以后对玻璃样品进行重新暴露。

[0073] 表7在2分钟w/淬灭下的假想化温度

[0074]

玻 璃 编 号	300℃	250℃	200℃	150℃	100℃
616HA		开 始 出 现 颜 色 变 化	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色
616HC		开 始 出 现 颜 色 变 化	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色
616GZ		开 始 出 现 颜 色 变 化	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色	没 有 观 察 到 变 化/ 暴 露 的 颜 色

[0075]

616GH	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色
616GI	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色
616GJ	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色
616GK	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色
616GB	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色
616GC	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色
616GD	开始出色 出现颜色 变化	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色	没有观察到 变化/ 暴露的 颜色

[0076] 数据表明样品中的每一个都是可热致变暗的,即暴露于热量时将暴露的玻璃改变回到其初始的颜色状态。

[0077] 离子交换玻璃

[0078] 在其中玻璃应呈现高强度的应用中,常规玻璃的强度可通过化学强化(离子交换)来增强。离子交换(IX)技术可在处理的玻璃中形成高水平的压缩应力,在表面处高达约-

400到-1000MPa,且适于非常薄的玻璃。一种这种IX玻璃是康宁®大猩猩®玻璃(Corning Gorilla®Glass),可从康宁有限公司(Corning Incorporated)购买。

[0079] 通过下述来实施离子交换:将玻璃板在熔盐浴中浸没一段预定的时间,其中玻璃板之内或其表面上或者表面附近的离子与例如来自盐浴的较大金属离子发生交换。例如,熔盐浴可包括 KNO_3 ,熔盐浴的温度可为约400-500℃之内,和预定的时间段可为约2-24小时,和更具体地为约2-10小时。较大离子结合到玻璃中,在近表面区域产生压缩应力,从而强化玻璃板。在玻璃片中心区域内产生相应的拉伸应力,以平衡所述压缩应力。玻璃板中的钠离子可以被来自熔盐浴中的钾离子替换,但是具有较大原子半径的其他碱金属离子(例如铷或铯)也可以替换玻璃中的较小的碱金属离子。根据具体实施方式中,玻璃板中的碱金属离子可被 Ag^+ 置换。类似的,其它的碱金属盐,例如但不限于硫酸盐、卤化物等,可以用于所述离子交换过程。

[0080] 在玻璃网络可松弛的温度下用较大的离子置换较小的离子,在整个玻璃板的表面产生离子分布,其产生应力曲线。进入的离子的较大的体积在表面上产生压缩应力(CS),在玻璃中心区域内产生张力(中心张力,或者CT)。压缩应力与中心张力的关系如下式所示:

$$[0081] \quad CS = CT \left(\frac{t - 2DOL}{DOL} \right)$$

[0082] 其中 t 是玻璃板的总厚度,DOL是交换深度,也称为压缩层深度。在一些情况下,压缩层深度大于约15微米,和在一些情况下大于20微米,来提供抵抗表面损坏的最大保护。

[0083] 适用于本文所述的实施方式的可离子交换玻璃包括硼硅酸盐玻璃。本文所用的“可离子交换”是指玻璃能够通过尺寸更大或更小的同价态阳离子交换位于玻璃表面处或附近的阳离子。

[0084] 具有反向光致变色性质的离子交换强化玻璃的组成

[0085] 可在本文所述的钾盐浴中进行化学强化的具有反向光致变色性质的硼硅酸盐玻璃包含下述范围的组成(摩尔%):66-76 SiO_2 ,2-8 Al_2O_3 ,10-18 B_2O_3 ,0-4 Li_2O ,4-12 Na_2O ,0-6 K_2O ,1-1.5 Ag ,1.5-2.5 Cl^- ,其中 $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$,且 CuO 和 NiO 的总量是0.01-0.06。

[0086] 非零水平的 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 是所需的,因为就离子迁移率和获得所需水平的压缩应力而言,氧化铝是有效离子交换的关键促成因素。此外,组合物中 Na_2O 浓度相对于 K_2O 应充分地高,以实现强化。

[0087] 实验-离子交换

[0088] 在测定取消颜色变化所需的最低温度以后,在370℃下使用精制 KNO_3 ,将处于“未经处理直接使用(as received)”初始状态的表1-3中和图1-3中所示的全部玻璃样品进行离子交换8小时。图5显示了处于离子交换之前状态以及离子交换之后状态(标记为“IX”)的样品。应指出,由图5可知,在至少一些样品上,离子交换也对颜色变化有一定程度贡献。

[0089] 参考图6,将离子交换的(IX)样品放置在LED光源下来进行15分钟的暴露,以观察是否仍然出现颜色变化。所有的样品呈现可察觉程度的颜色变化,如图6所示,在光暴露之后从更暗的基态变化成更浅的状态,这表明甚至在离子强化以后,玻璃保留它们的反向光致变色性质。

[0090] 表8提供用于样品的FSM数据,该样品于370℃下在精制 KNO_3 中进行8小时的离子交换处理。在所有离子交换强化样品上,使用折原(Orihara)FSM-6000LE测量仪器来进行应力

测量。只有3种玻璃样品组合物(具有足够高 $[\text{Na}_2\text{O}]$ 的那些)具有用于可记录数据的足够的模式,6个玻璃样品具有一个模式,且2个样品不具有可见的模式。

[0091] 表8-于370℃下在精制 KNO_3 中进行8小时的离子交换处理的样品的FSM数据

玻璃 代码	侧面A 0° CS (MPa)	侧面A 90° CS (MPa)	侧面A 180° CS (MPa)	侧面A 270° CS (MPa)	侧面A 0° DOL 上部 (μm)	侧面A 90° DOL 上部 (μm)	侧面A 180° DOL 上部 (μm)	侧面A 270° DOL 上部 (μm)	侧面A 0° DOL 下部 (μm)	侧面A 90° DOL 下部 (μm)	侧面A 180° DOL 下部 (μm)	侧面A 270° DOL 下部 (μm)
616HD	323.754	309.975	319.75	314.327	12.425	9.198	11.965	13.921	14.18	9.94	14.255	16.058
616HC	只有一个模式											
616HA	只有一个模式											
616GZ	只有一个模式											
616GR	495.137	495.325	494.952	494.525	14.7	14.881	14.861	14.869	14.362	14.277	14.274	14.259
616GJ	256.893	254.473	269.584	253.947	24.659	21.413	24.725	24.752	27.383	24.987	23.871	23.866
616GI	GI和GH只有一个模式											
6163H												
616GD	0个模式											
616GC	只有一个模式											
616GB	0个模式											

[0093] 装置

[0094] 总体结构和考虑

[0095] 参考图7,结构100可包含与开发新方法和新结构相关的基材102,以改善基材102的光致变色性质。例如,基材102材料可为玻璃,特别是购自康宁有限公司的大猩猩®玻璃,其是离子交换玻璃,通常是碱性铝硅酸盐玻璃或碱性硼铝硅酸盐玻璃。本领域普通技术人员将理解具体的基材材料不限于玻璃或特别是大猩猩®玻璃,但是选择这种材料用于实验和示例。

[0096] 如上所述,在基材102上添加反向光致变色层可向结构100提供反向光致变色性质。

[0097] 参考图8,本文所述的一个或多个实施方式提供结构100,该结构100具有基材102和设置在该基材102上的反向光致变色硼硅酸盐玻璃层104。在广义方面中,结构100包含具有第一表面(未显示)和相反的第二表面106的基材102,以及基本上覆盖基材102的至少一个反向光致变色硼硅酸盐玻璃层104。应指出,短语“基本上覆盖”在本文中指上层(即,层104)直接地或通过一个或多个中间层间接地与下层(即,基材102)重叠。在一个或多个实施方式中,层104可设置在基材102的一个或两个侧面上。在图8所示的实施方式中,在例如层104和基材102之间没有显示中间层,但设想了这种中间层。

[0098] 反向光致变色硼硅酸盐玻璃层104可通过单层材料来形成。反向光致变色硼硅酸盐玻璃层104可通过本文所述的离子交换过程来强化。根据本文所述,本领域普通技术人员

将理解提供的细节将使本领域普通技术人员易于使用用于通过采用熟知分层技术来施加层104的一种或多种方法。

[0099] 基材材料和表征

[0100] 在所实施实施例中,基材102是基本上平坦的,但其它实施方式可使用弯曲的或以其它方式成形的或雕刻的基材102。附加的或可选的,为了美观和/或功能原因,基材102的厚度可变化,例如与更中央区域相比,在基材102的边缘处使用更高的厚度。

[0101] 基材102可由任意合适的材料形成,例如选自下述的至少一种材料:石英,玻璃,玻璃-陶瓷,氧化物玻璃,离子交换的玻璃,聚合物,或其组合或其它材料。

[0102] 当基材102由玻璃或玻璃陶瓷材料形成时,则可使用任意合适的玻璃组合物例如钠钙玻璃(SiO_2 , Na_2O , CaO 等),金属合金玻璃,离子熔体玻璃,聚合物玻璃(丙烯酸类玻璃,聚碳酸酯,聚对苯二甲酸乙二酯)等。

[0103] 工艺考虑

[0104] 本领域普通技术人员将理解层(例如层104)的机械性质与材料组成、加工条件和材料结构紧密相关。因此,本领域普通技术人员可使用多种技术和方法来获得所需的弹性(和/或硬度)梯度特征。本领域普通技术人员可用的技术包括控制沉积加工条件例如温度,冷却分布等,以调节残留应力和材料结构以达到特定的模量(或硬度)梯度。

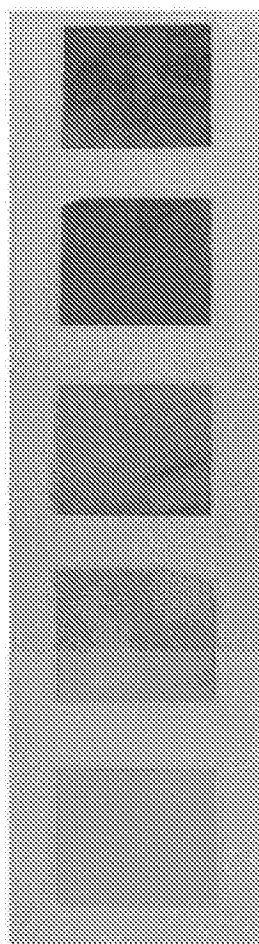
[0105] 另一种技术是利用沉积方法例如原子层沉积(ALD),以沉积具有不同弹性模量(和/或硬度)的单层材料,从而获得所需的梯度。原子层沉积(ALD)已兴起作为沉积用于各种应用的薄膜的有用技术。虽然半导体加工是ALD加工最新进展的主要应用之一,但ALD在高长径比上获得的贴合能力可适用于本发明。实际上,大多数ALD过程基于二元反应顺序,其中发生两个表面反应,并沉积二元化合物膜。因为只存在有限数目的表面位点,反应受限于沉积有限数目的表面物质。如果两个表面反应中的每一个都是自我限制的,那么这两个反应可以顺序的方式进行,以具有原子水平控制的方式沉积薄膜。因此,与本发明的情况相关,由此将层104(具有如上所述的梯度)施加到基材102上,ALD工艺的优势包括:(i)在埃或单层水平的精确厚度控制;和(ii)在高长径比结构上的优异的逐步覆盖和贴合沉积。

[0106] 然而,本领域普通技术人员将理解,施加层104的具体机理不严格地受限于上述技术,而是可由本领域普通技术人员进行选择,以解决特定产品应用或制造目标的迫切情况。

[0107] 层的厚度

[0108] 在大多数情况下,层104是较薄的,例如层104通常具有在一些范围的厚度。例如,设想的厚度范围包含下述中的至少一种:(i)约10-200nm;(ii)约20-100nm;和(iii)约30-90nm。这种范围可适用于特定的功能性质,例如,将层104应用于薄膜晶体管应用、传感器应用和显示器装置应用,例如显示屏和通讯装置应用。此外,设想的厚度范围包含下述中的至少一种:(i)约50-10,000nm;(ii)约500-10,000nm;和(iii)约1000-2000nm。

[0109] 尽管本文已结合具体实施方式对本发明进行了描述,但是应当理解,这些实施方式仅是用于说明本发明的实施方式的原理和应用。因此,应当理解,在不背离本发明的精神和范围的前提下,可以对列举的实施方式进行各种修改,并且可以设计其他实现形式。



*616GB - 15分钟. LED暴露

616GC

616GC - 15分钟. LED暴露

616GD

616GD - 15分钟. LED暴露

图1

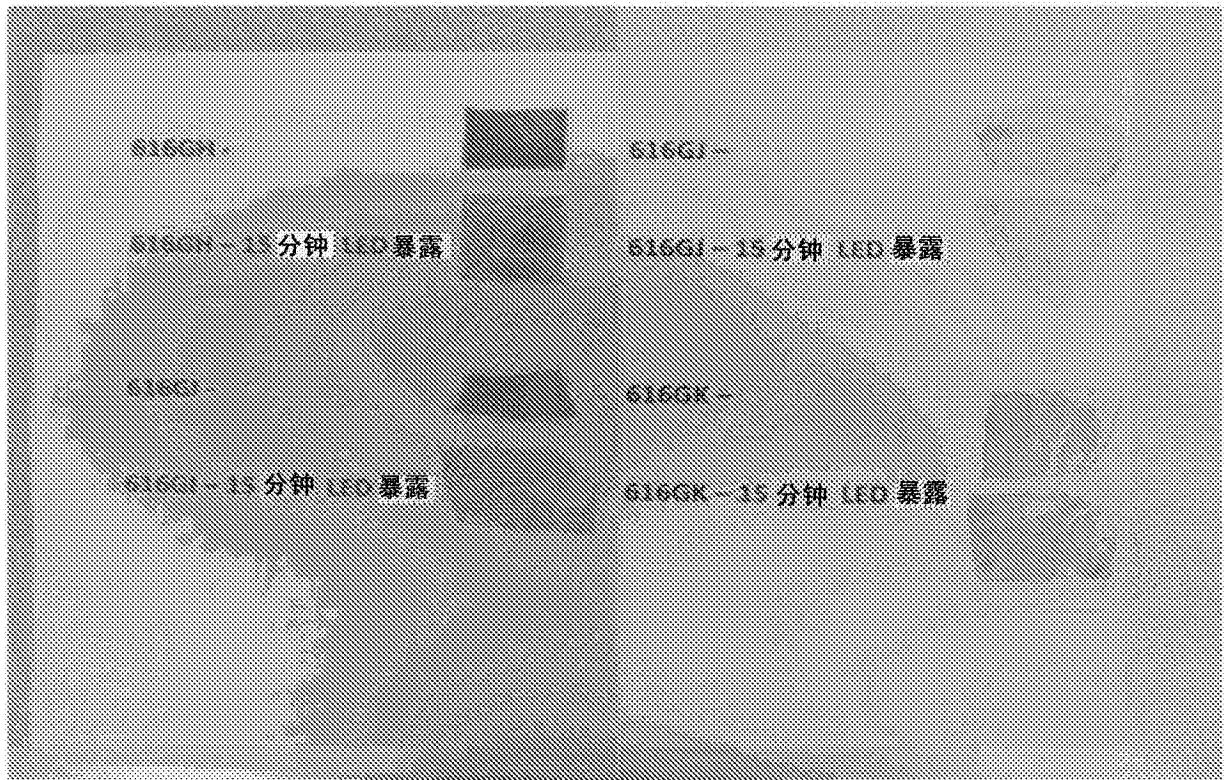


图2

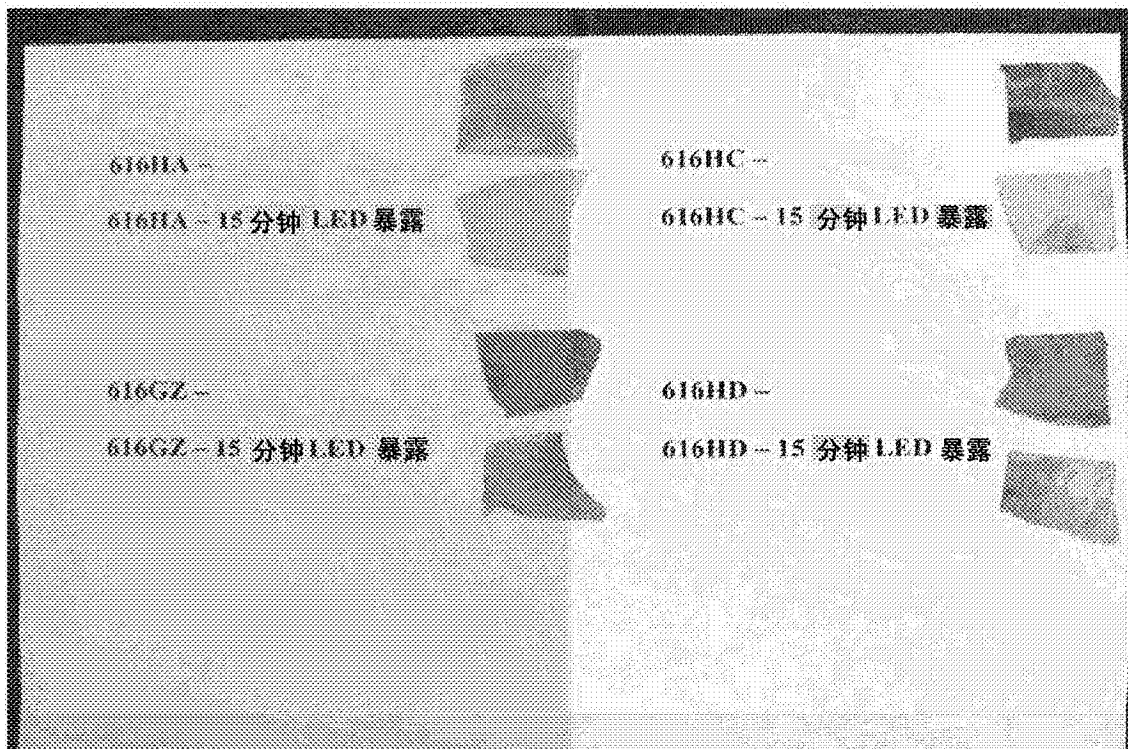
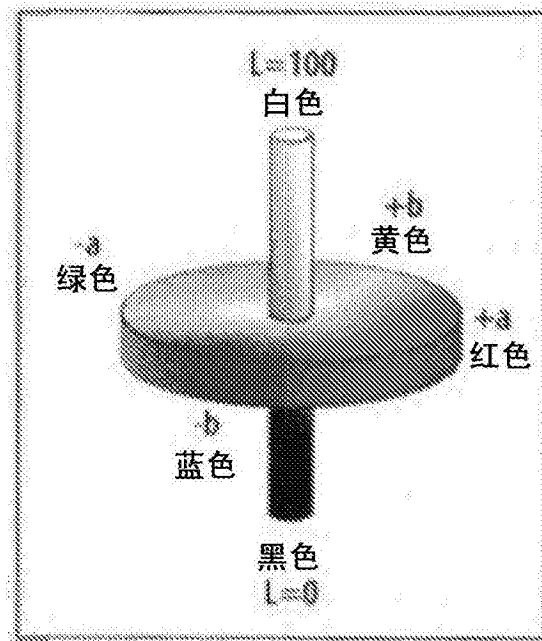


图3



实验室模型

图4

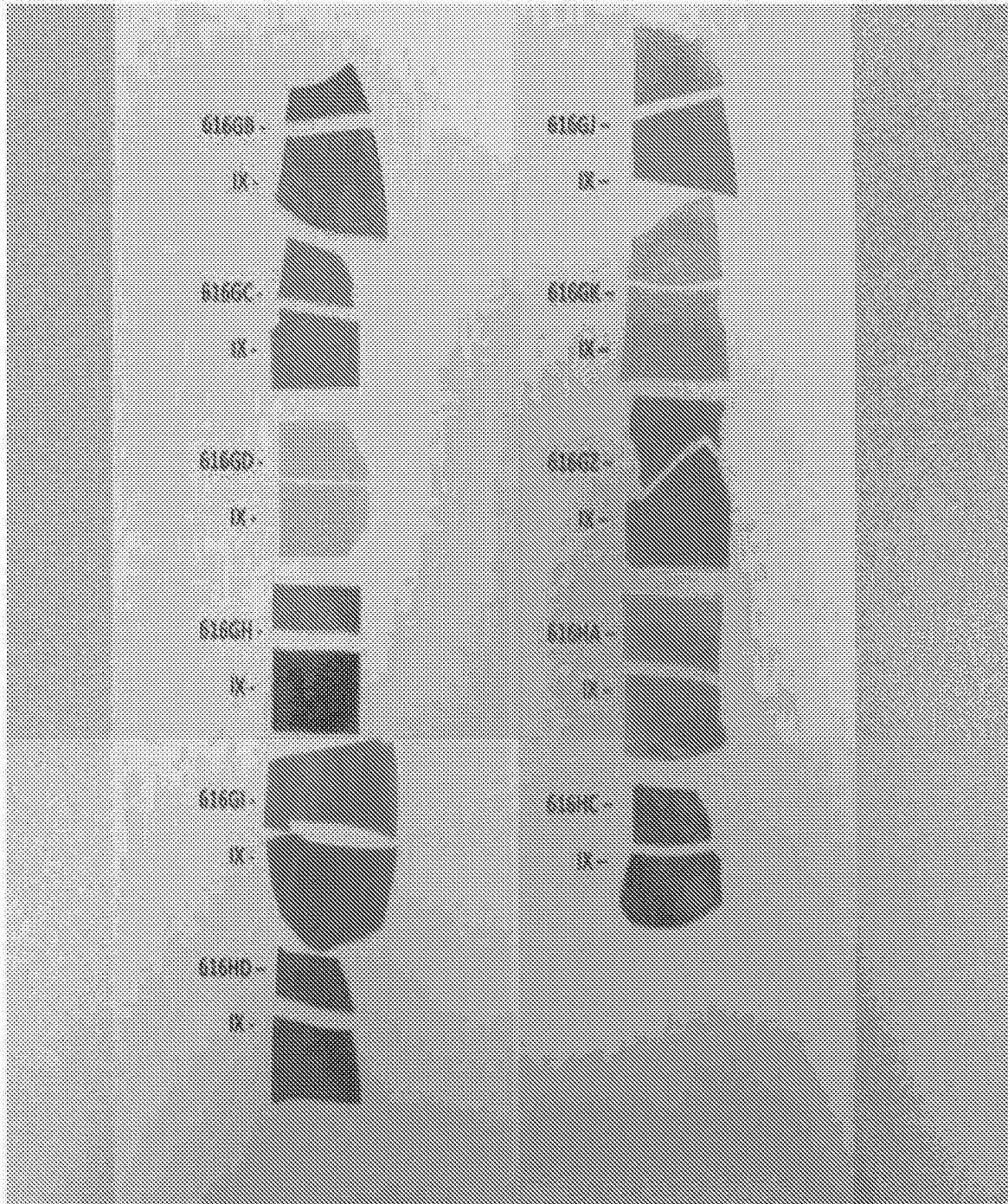


图5

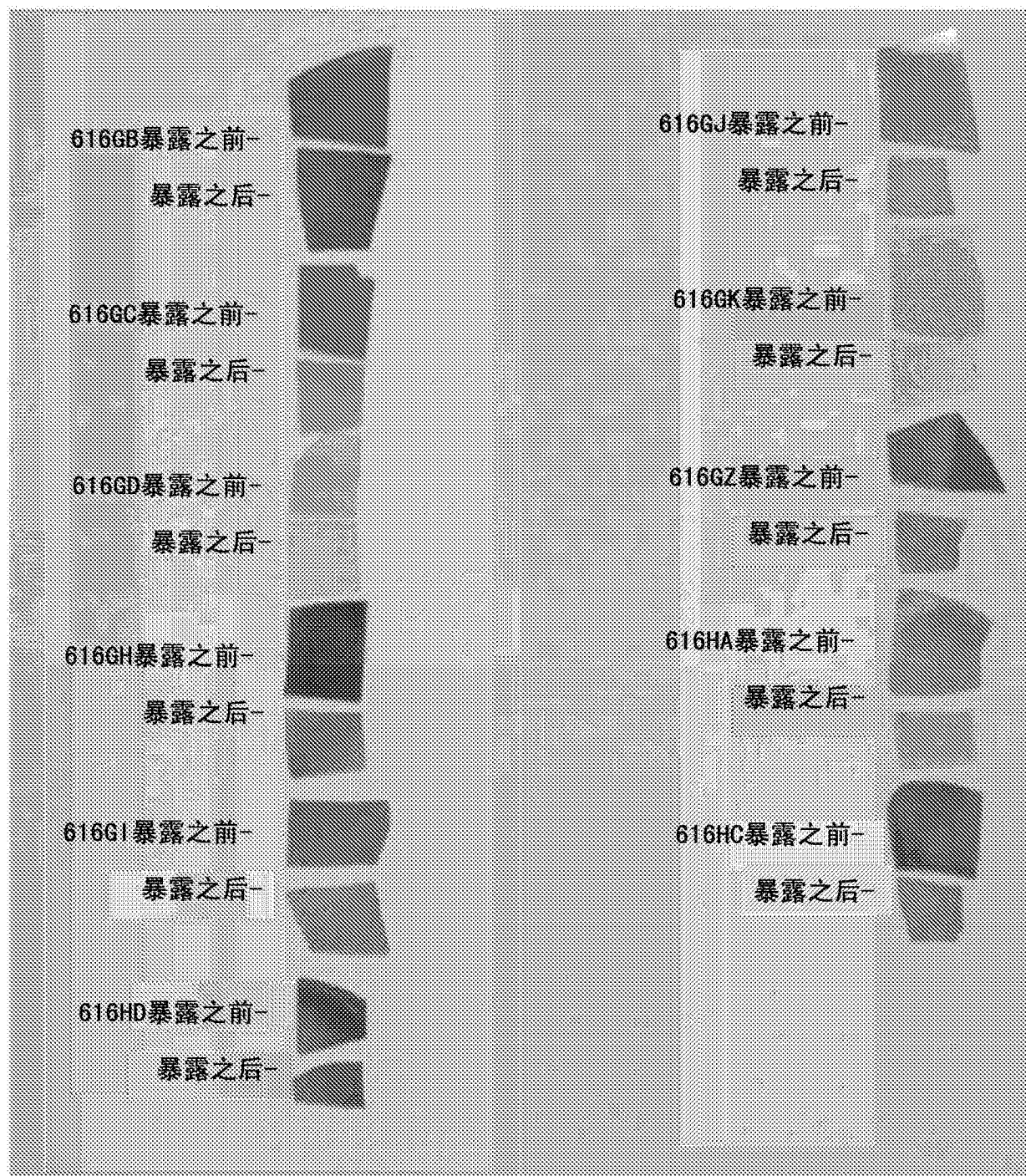


图6

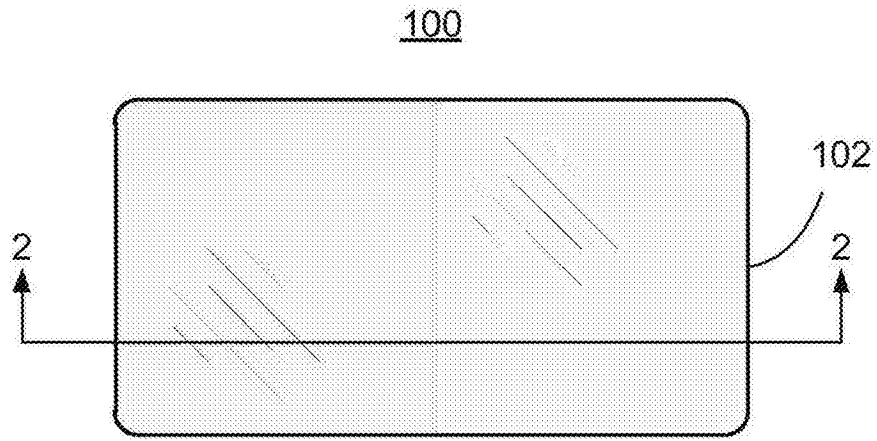


图7

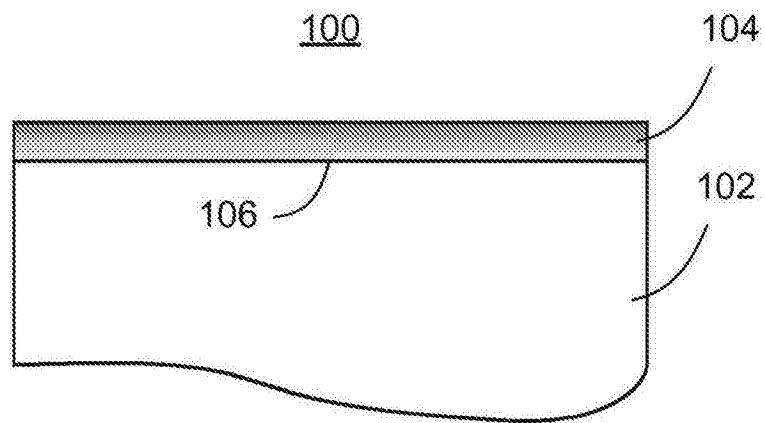


图8