(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 33 127 T2** 2007.03.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 105 775 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 33 127.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/15564**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 933 841.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/003178**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.07.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.01.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.06.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **06.09.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.03.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***G02F 1/17*** (2006.01)
G02B 26/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
92331 P **09.07.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Research Frontiers Inc., Woodbury, N.Y., US

(74) Vertreter:
Zenz, Helber, Hosbach & Partner GbR, 45128 Essen

(72) Erfinder:
THOMPSON, I. DI, Robert, -, US; SAXE, L., Robert, New York, NY 10021, US; FANNING, Barry, Patchogue, NY 11772, US; SLOVAK, M., Steven, N. Massapequa, NY 11758, US

(54) Bezeichnung: **POLYHALOGENID-PARTIKEL UND DIESE ENTHALTENDE LICHTVENTILE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polyhalogenid-Partikel mit einer gesteigerten Stabilität für eine Verwendung in Lichtventilen und in bestimmten Suspensionen und ein Verfahren zum Herstellen derartiger Partikel.

HINTERGRUND

1. Das Lichtventil

[0002] Lichtventile sind seit über 60 Jahren zum Modulieren von Licht bekannt. Wie hier verwendet, kann ein Lichtventil beschrieben werden als eine Zelle, die aus zwei Wänden gebildet ist, die um eine kleine Distanz voneinander beabstandet sind, wobei zumindest eine Wand transparent ist und die Wände Elektroden auf diesen aufweisen, und zwar üblicherweise in der Form von transparenten leitfähigen Beschichtungen. Die Zelle enthält ein Element zur Lichtmodulation, bei welchem es sich entweder um eine flüssige Suspension von Partikeln oder einen plastischen Film handeln kann, in welchem Tropfen einer flüssigen Suspension von Partikeln verteilt und verkapselt sind.

[0003] Die flüssige Suspension (nachfolgend gelegentlich eine flüssige Lichtventilsuspension genannt) weist kleine, in einem flüssigen Suspendiermedium suspendierte Partikel auf. Bei Abwesenheit eines angelegten elektrischen Feldes weisen die Partikel in der flüssigen Suspension eine zufällige Brown'sche Molekularbewegung auf und daher wird ein die Zelle passierender Lichtstrahl reflektiert, transmittiert oder absorbiert, abhängig von der Zellstruktur, der Natur und Konzentration der Partikel und dem Energiegehalt des Lichtes. Das Lichtventil ist somit in dem Aus-Zustand relativ dunkel. Jedoch werden die Partikel ausgerichtet, wenn ein elektrisches Feld durch die Lichtventilsuspension in dem Lichtventil gelegt wird, und bei vielen Suspensionen kann ein Großteil des Lichtes die Zelle passieren. Das Lichtventil ist somit in dem Ein-Zustand relativ transparent.

[0004] Lichtventile sind für viele Zwecke vorgeschlagen worden, einschließlich beispielsweise alphanumerische Anzeigen, Fernsehgerätanzeigen, Fenster, Schiebedächer, Sonnenblenden, Spiegel, Brillengläser und ähnliches, um die diese passierende Lichtmenge zu steuern. Lichtventile des hier beschriebenen Types sind auch als "suspendierte Partikeleinrichtungen" oder "SPDs" bekannt.

[0005] Für viele Anwendungen ist es in Bezug auf das aktivierbare Material bevorzugt, dass dies ein plastischer Film anstelle einer flüssigen Suspension ist. Beispielsweise ist bei einem Lichtventil, das als ein Fenster mit variabler Lichttransmission verwendet wird, ein plastischer Film, in welchem Tropfen einer flüssigen Suspension verteilt sind, gegenüber einer flüssigen Suspension alleine bevorzugt, da hydrostatische Druckeffekte, wie beispielsweise Ausbauchung, die mit einer hohen Säule einer flüssigen Suspension verbunden sind, durch die Verwendung eines Filmes vermieden werden können, und das Risiko einer möglichen Leckage ebenfalls vermieden werden kann. Ein weiterer Vorteil einer Verwendung eines plastischen Filmes ist, dass bei einem plastischen Film die Partikel üblicherweise lediglich in sehr kleinen Tropfen vorliegen, und daher nicht merklich agglomerieren, wenn der Film wiederholt mit einer Spannung aktiviert wird.

[0006] Ein "Lichtventilfilm", wie hier verwendet, ist damit ein Film mit Tropfen einer flüssigen Suspension von Partikeln, die in dem Film verteilt sind.

[0007] Ein Typ von Lichtventilfilm, der durch Phasentrennung aus einer homogenen Lösung erhalten wird, ist in dem US-Patent Nr. 5,409,734 beschrieben. Durch Quervernetzung hergestellte Lichtventilfilme sind in beschrieben in den US-Patenten Nr. 5,463,491 und 5,463,492, die auf den Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen sind.

[0008] Für eine Verwendung bei bestimmten Suspensionen, wie beispielsweise lichtpolarisierenden Folien, welche gelegentlich als "Folienpolarisierer" bezeichnet werden, und welche geschnitten und in polarisierende Sonnenbrillengläser geformt oder als Filter verwendet werden können, können lichtpolarisierende Partikel in einer Folie aus einem geeigneten filmbildenden Material, wie beispielsweise Zelluloseacetat oder Polyvinylalkohol oder ähnlichem dispergiert und verteilt werden. Verfahren zum Herstellen bestimmter Suspensionen zur Verwendung bei Folienpolarisierern sind im Stand der Technik bekannt. Bei diesen bestimmten Suspensionen jedoch sind die Partikel unbeweglich. Siehe beispielsweise US-Patente Nr. 2,178,996 und 2,041,138.

2. Flüssige Lichtventilsuspension

A. Flüssige Suspendiermedien und Stabilisierer

[0009] Die flüssige Lichtventilsuspension zur Verwendung mit den gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen Partikeln kann jede im Stand der Technik bekannte flüssige Lichtventilsuspension sein, und kann gemäß bekannten Techniken hergestellt werden. Der Begriff "flüssige Lichtventilsuspension", wie er hier verwendet wird, bedeutet ein "flüssiges Suspendiermedium", in welchem eine Mehrzahl von kleinen Partikeln dispergiert sind. Das "flüssige Suspendiermedium" weist einen oder mehrere nicht-wässrige Flüssigkeiten mit einem elektrischen widerstand auf, in welchen vorzugsweise zumindest ein Typ von Polymerstabilisierer gelöst ist, welcher zum Reduzieren der Tendenz der Partikel zu agglomerieren dient, und dazu, diese in der Suspension dispergiert zu halten.

[0010] Die flüssige Lichtventilsuspension gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein beliebiges der flüssigen Suspendiermedien aufweisen, die zuvor für die Verwendung bei Lichtventilen zur Suspendierung der Partikel vorgeschlagen wurden. Flüssige Suspendiermedien gemäß dem Stand der Technik sind hier nutzbar, wie beispielsweise, aber nicht begrenzt auf die in den US-Patenten Nr. 4,247,175 und 4,407,565 beschriebenen flüssigen Suspendiermedien. Im allgemeinen wird eins oder beide der flüssigen Suspendiermedien, oder der darin gelöste Polymerstabilisierer, so gewählt, dass die suspendierten Partikel in einem Gravitationsgleichgewicht gehalten werden.

[0011] Der Polymerstabiliserer kann, wenn verwendet, ein einzelner Typ fester Polymer sein, das an der Oberfläche der Partikel anbindet, sich jedoch auch in der nicht-wässrigen Flüssigkeit oder Flüssigkeiten des flüssigen Suspendiermediums löst. Alternativ kann es zwei oder mehr feste Polymerstabilisierer geben, welche als ein Polymerstabilisierersystem dienen. Beispielsweise können die Partikel mit einem ersten Typ von festem Polymerstabilisierer, wie beispielsweise Nitrozellulose, beschichtet werden, was als Effekt eine ebene Oberflächenbeschichtung für diese Partikel bereitstellt, und einem oder mehreren zusätzlichen Typen von festen Polymerstabilisierern, die an den ersten Typ von festem Polymerstabilisierer binden oder mit diesem assoziieren, und sich ebenfalls in dem flüssigen Suspendiermedium lösen, um eine Dispersion und einen sterischen Schutz für die Partikel bereitzustellen. Es können auch flüssige Polymerstabilisierer vorteilhaft verwendet werden, insbesondere bei SPD-Lichtventilfilmen, wie es in dem US-Patent Nr. 5,463,492 beschrieben ist.

B. Partikel

[0012] Wie bekannt, können anorganische und organische Partikel bei Lichtventilsuspensionen verwendet werden. Jedoch betrifft die vorliegende Erfindung ein verbessertes Verfahren zum Herstellen von Partikeln, bei welchen es sich um Polyhalogenide (gelegentlich im Stand der Technik als Perhalogenide bezeichnet) von Alkaloidsäuresalzen und ähnlichem handelt. Die Polyhalogenid-Partikel der vorliegenden Erfindung können lichtpolarisierend sein, wie beispielsweise halogen-haltige lichtpolarisierende Materialien, wie beispielsweise Polyhalogenide von Alkaloidsäuresalzen (Der Begriff "Alkaloid" wird hier verwendet, um eine organische Stickstoffbase zu bezeichnen, wie es in Hackh's Chemical Dictionary, 4. Ausgabe, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969, definiert ist). Wenn ein Polyhalogenid eines Alkaloidsäuresalzes hergestellt wird, kann der Alkaloid-Teil ein Chinin-Alkaloid sein, wie es in Hackh's Chemical Dictionary definiert ist. US-Patente Nr. 2,178,996 und Nr. 2,289,712 nehmen detailliert Bezug auf die Verwendung von Polyhalogeniden von Chinin-Alkaloidsäuresalzen. Die Partikel können lichtabsorbierend oder lichtreflektierend sein.

[0013] Ferner kann es sich bei den erfindungsgemäßen Partikeln um hydrogenierte Polyhalogenide von Chinin-Alkaloidsäuresalzen, wie beispielsweise Dihydrocinchonidinsulfatpolyiodid, wie es in dem US-Patent Nr. 4,131,334 beschrieben ist, handeln.

[0014] In jüngster Zeit wurden in den US-Patenten Nr. 4,877,313, 5,002,71, 5,093,041 und 5,516,463 verbesserte Polyhalogenid-Partikel mit vorteilhaften Merkmalen zur Verwendung bei Lichtventilen vorgeschlagen. Diese "Polyhalogenid-Partikel" wurden durch Umsetzen organischer Verbindungen, üblicherweise Stickstoff enthaltend, mit elementarem Iod und einer Halogenwasserstoffsäure oder einem Ammoniumhalogenid, Alkalimetallhalogeniden oder basischen Erdalkalimetallhalogeniden gebildet. Diese "Polyhalogenid-Partikel" können vorteilhafterweise gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden.

[0015] Bekannte Polyhalogenid-Partikel werden ferner detailliert in "The Optical Properties and Structure of Polyiodides" von D.A. Godina und G.P. Faerman, veröffentlicht in The Journal of General Chemistry, U.S.S.R., Ausgabe 20, Seiten 1005–1015, (1950), diskutiert. Bei Herapathit beispielsweise handelt es sich um Chininbi-

sulfatpolyiodid und seine Formel ist angegeben unter der Überschrift "Chininiodosulfat" als $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HI \cdot I4 \cdot 6H_2O$ in dem Merckindex, 10. Auflage (Merck & Co., Inc., Rahway, N.J.). Von Polyiodidverbindungen wird angenommen, dass das Iodidanion Ketten bildet und die Verbindungen starke Lichtpolarisierer sind. Siehe US-Patent Nr. 4,877,313 und Teitelbaum et al., JACS 100 (1978), Seiten 3215–3217. Der Begriff "Polyhalogenid" wird hier verwendet, um Verbindungen wie beispielsweise ein Polyiodid zu bezeichnen, wobei jedoch zumindest einige der Iodidanionen durch andere Halogenidanionen ersetzt sein können.

[0016] Wie bekannt ist, weisen Polyhalogenid-Partikel, die für Lichtventile nutzbar sind, vorzugsweise eine kolloidale Größe auf, d.h. die Partikel haben eine Abmessung von ungefähr 1 Mikron oder weniger. Es ist bevorzugt, dass die meisten Polyhalogenid-Partikel Abmessungen von weniger als die Hälfte der Wellenlänge von blauem Licht, d.h. 2000 Angström oder weniger, aufweisen, um die Lichtstreuung sehr gering zu halten.

[0017] Für angestrebte kommerzielle Verwendungen ist es notwendig, dass die in einer flüssigen Lichtventilsuspension verwendeten Polyhalogenid-Partikel, ob sie in einem Film eingebracht sind oder nicht, eine große chemische Stabilität und Stabilität gegenüber der Umwelt aufweisen. Historisch betrachtet wiesen die frühen flüssigen Lichtventilsuspensionen Partikel von Herapathit auf, wie es oben beschrieben ist. Jedoch weisen Herapathit und eng verwandte Verbindungen eine schlechte Stabilität gegenüber vielen Chemikalien auf, und werden einfach abgebaut, wenn sie entweder ultravioletter Strahlung oder hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Einige Verbesserungen bei der Stabilität wurden bei Polyhalogenid-Partikeln beobachtet, die aus Salzen von bestimmten Alkaloiden hergestellt wurden, welche, im Gegensatz zu Chinin, hydrogeniert waren und keine Methoxy-Gruppe aufwiesen. Siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,131,334. Andere Typen von Polyhalogenid-Partikeln mit einer besseren Wärmestabilität und nicht auf Alkaloiden basierend wurden in den US-Patenten Nr. 4,877,313 und 5,002,701 beschrieben.

[0018] Ferner beschreibt US-Patent Nr. 5,516,463 u.a. stark verbesserte lichtpolarisierende Polyiodid-Partikel, die durch Umsetzen von Iod und Kalziumiodid mit der Verbindung Pyrazin-2,5-Dicarbonsäuredihydrat erhalten wurden. Obwohl diese Polyhalogenid-Partikel einen signifikanten Vorteil gegenüber bekannten Partikeln zur Verwendung bei Lichtventilen darstellten, war deren chemische Stabilität noch immer geringer als optimal. Beispielsweise zersetzen sich Polyhalogenid-Partikel aus Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure über einen Zeitraum, wenn sie mit Wasser in Kontakt gebracht werden. Der Abbau wird nachgewiesen durch die Bildung eines gebrochen weißen festen Niederschlages, wenn der Polyhalogenid-Partikel in Wasser getränkt wird.

[0019] Demgemäß ist ein noch stabilerer Typ von lichtpolarisierenden Polyhalogenid-Partikeln für Anwendungen wünschenswert, bei denen ein hohes Maß an chemischer Stabilität und/oder Stabilität gegenüber der Umwelt benötigt wird, insbesondere bei lichtpolarisierenden Folien und bei flüssigen Lichtventilsuspensionen und Lichtventilfilmen für Lichtventile.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0020] Die vorliegende Erfindung weist lichtpolarisierende Polyhalogenid-Partikel mit gesteigerten Eigenschaften auf, und diese aufweisende flüssige und bestimmte Suspensionen und Filme. Diese verbesserten Partikel werden hergestellt durch Bilden eines Komplexes aus (a) elementaren Iod, (b) einer Halogenwasserstoffsäure oder einem Ammoniumhalogenid, einem Alkalimetallhalogenid oder einem basischen Erdalkalimetallhalogenid, (c) einer ersten Verbindung, die in der Lage ist, Wasserstoff zu chelatisieren, Ammonium oder Metallionen (die Verbindung wird nachfolgend gelegentlich als "Precursor" bezeichnet) und (d) einer zweiten Verbindung mit zumindest einer chelatisierenden Gruppe, die auch in dem Precursor vorhanden ist und im übrigen mit dem Precursor strukturell identisch ist, mit der Ausnahme, dass bei der zweiten Verbindung entweder (1) zumindest eine Gruppe des Precursors in eine andere Gruppe geändert ist oder (2) die zweite Verbindung zumindest eine zusätzliche Gruppe aufweist (die zweite Verbindung wird hier nach gelegentlich der "modifizierte Precursor" genannt). Jede Menge an modifiziertem Precursor, die wirksam ist, bis ungefähr 100 Mol-% des Precursors, kann verwendet werden.

[0021] Wie hier verwendet, soll zwischen der oben genannten ersten und zweiten Verbindung gelten, dass, wenn beim Bilden des Komplexes eine größere Menge von einer Verbindung als von der andere verwendet wird, die Verbindung, welche relativ zu der anderen in größerer Menge anwesend ist, und zwar gemessen in Mol-%, als der Precursor gelten soll, und die andere Verbindung als der modifizierte Precursor. Wenn die Verbindungen in gleichen Mol-% anwesend sind, dann kann eine Verbindung als der Precursor und die andere Verbindung als der modifizierte Precursor betrachtet werden.

[0022] Der Precursor kann eine beliebige der Verbindungen sein, die zuvor zum Bilden organischer Polyhalogenid-Partikel durch Umsetzen mit elementarem Iod und einer Halogenwasserstoffsäure oder einem Ammonium-, Alkalimetall- oder basischen Erdalkalimetallhalogenid verwendet wurde. Beispielsweise kann der Precursor ein Chinin-Alkaloidsäuresalz sein (US-Patente Nr. 2,178,996 und 2,289,712), ein hydrogeniertes Alkaloidsäuresalz (US-Patent 4,131,334) oder eine organische Verbindung mit einer oder mehreren Gruppen, die Wasserstoff, Ammonium- oder Metallionen chelatisieren (US-Patente 4,877,313, 5,002,701, 5,093,041 und 5,516,463).

[0023] Es ist gegenwärtig bevorzugt, als Precursor Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure zu nutzen (US-Patent 5,516,463), und als den modifizierten Precursor den Monoalkylester oder das Monoamid der Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure zu verwenden, und zwar insbesondere in der Form des Dihydrates des Disäure-Precursors und des Monohydrates des einsäurigen modifizierten Precursors. Der Alkylteil des Monoesters kann vorzugsweise 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Das Stickstoffatom des Monoamids kann mit einer oder mit zwei Alkylgruppen substituiert sein, wobei jede vorzugsweise 1 bis ungefähr 10 Kohlenstoffatome aufweist.

[0024] Beim Ausbilden eines bestimmten Typs von Polyhalogenid-Partikeln variiert die Menge des verwendeten modifizierten Precursors von ungefähr 0,01 Mol-% bis ungefähr 10 Mol-% der Menge des Precursors, und insbesondere von ungefähr 0,1 Mol-% bis ungefähr 5 Mol-% und am bevorzugten von ungefähr 0,2 Mol-% bis ungefähr 3 Mol-% der Menge des Precursors.

[0025] Bei vielen der erfindungsgemäßen Polyhalogenid-Partikel sind die geänderten Gruppen, welche der modifizierte Precursor aufweist, nicht-polymer. Jedoch können solche Gruppen auch polymer sein, und eine solche Gruppe oder solche Gruppen kann bzw. können bei einem bestimmten modifizierten Precursor entweder polymer, nicht-polymer oder eine Mischung daraus sein.

[0026] In dem Fall, in dem der modifizierte Precursor eine geänderte Gruppe aufweist, so dass sie sich von einer Gruppe in dem Precursor unterscheidet, kann die geänderte Gruppe in dem modifizierten Precursor entweder größer oder kleiner als die Gruppe in dem Precursor sein. Wenn beispielsweise der Precursor eine Carboxylgruppe aufweist, kann der modifizierte Precursor an deren Stelle eine kleinere Gruppe, wie beispielsweise ein Halogenidatom oder eine Methylgruppe aufweisen, oder alternativ eine größere Gruppe, wie beispielsweise ein Alkylester oder eine Dialkylamidgruppe. Bei einigen Fällen ist es möglich, den Precursor chemisch zu modifizieren, um die Gruppe zu ändern und aus dem Precursor den modifizierten Precursor zu bilden, bei anderen Fällen kann der modifizierte Precursor einschließlich der geänderten Gruppe gemäß einem beliebigen anderen geeigneten, aus dem Stande der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. Wie oben aufgezeigt, kann der Begriff "Gruppe", wie er hier verwendet wird, so klein wie ein Atom sein. Wenn daher der Precursor Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure ist, kann die Verbindung Pyridin-2,5-Dicarbonsäure als ein modifizierter Precursor für diese betrachtet werden, auch wenn die einzige Veränderung in der Struktur die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom in dem Ring ist.

[0027] Wenn die geänderten Gruppen in dem modifizierten Precursor, verglichen mit den entsprechenden Gruppen in dem Precursor, groß sind, wurde beobachtet, dass Polyhalogenid-Partikel, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt sind, dazu tendieren, eine kleinere durchschnittliche Größe aufzuweisen, als Polyhalogenid-Partikel gemäß dem Stand der Technik, die unter ähnlichen Bedingungen ohne modifizierten Precursor hergestellt wurden. Daraus haben wir geschlossen, dass der modifizierte Precursor als ein Inhibitor für ein Kristallwachstum wirken kann, und dass solche Moleküle des modifizierten Precursors wahrscheinlich an den Kristalloberflächen angeordnet sind. Somit ist es einfach möglich, die Oberflächeneigenschaften von Polyhalogenid-Partikeln durch Auswahl eines geeigneten modifizierten Precursors zu ändern.

[0028] Basierend auf unseren Beobachtungen von zahlreichen Beispielen, bei denen der gesamte Precursor und modifizierte Precursor scheinbar beim Bilden der lichtpolarisierenden Polyhalogenid-Kristalle verbraucht wurden, haben wir geschlossen, dass der Precursor und der modifizierte Precursor mit dem Halogenid und dem elementarem Iod, die anwesend sind, wenn die erfindungsgemäßen kristallinen Partikel gebildet werden, cokristallisieren. Diese Schlussfolgerung ist ferner konsistent mit der Tatsache, dass einige erfindungsgemäße Partikel, verglichen mit den Eigenschaften von bekannten Polyhalogenid-Partikeln, die ohne modifizierten Precursor gebildet sind, signifikant andere Eigenschaften aufweisen, wie eine verbesserte Stabilität gegenüber Wasser und ultravioletter Strahlung, wie es nachfolgend beschrieben wird.

[0029] Wie oben beschrieben, ist eine breite Vielzahl von Precursorn bei der vorliegenden Erfindung verwendbar, wie beispielsweise jene im Stand der Technik beschriebenen. Somit kann der Precursor von beliebigem Typ sein und kann beispielsweise aromatische, aliphatische und/oder Aralkyl-Gruppen oder kondensierte

Ringe aufweisen, und die geänderten oder zusätzlichen Gruppen bei dem modifizierten Precursor können von einem beliebigen Typ sein, vorausgesetzt, dass solche Gruppen nicht die Bildung von stabilen Polyhalogenid-Partikeln verhindern oder, wo eine Verwendung bei einer flüssigen oder bestimmten Suspension vorgesehen ist, die Partikel nicht in dem suspendierten Medium lösbar machen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0030] Beispiel 1 legt ein konventionelles Verfahren gemäß dem Stand der Technik zum Herstellen von Polyiodid-Kristallen (Partikeln) und einer flüssigen Suspension von diesen dar.

BEISPIEL 1 (STAND DER TECHNIK)

Formulierung zum Herstellen von Polyiodid-Kristallen und einer flüssigen Lichtventilsuspension davon

[0031] In einem Gefäß entsprechender Größe werden, in der gezeigten Reihenfolge, die folgenden Edukte zusammengefügt:

160g	einer Lösung von 6,98 % ¼ sec ss-Typ Nitrozellulose (trocken), gelöst in Hexylacetat
3 g	Pyrazin-2,5-Dicarbonsäuredihydrat (Precursor)
4,5 g	Iod
2,64 g	trockenes Kalziumiodid
1,8 g	trockenes Methanol
0,33 g	Wasser

[0032] Das Gefäß wird verschlossen und für ungefähr ½ Stunde geschüttelt. Das Gefäß wird in einem Sonikator angeordnet, bis sich die Lösung vollständig blau färbt, was ungefähr 10 Stunden dauert. Die Lösung wird unter dem Mikroskop betrachtet, um zu bestimmen, ob der Precursor, CaI_2 und I_2 vollständig reagiert haben, d.h. ob keine wesentliche Menge unreagierter Precursor vorliegt. Eine maximale Ausbeute wird erzielt, wenn die anfängliche Abklingzeit 8–15 Millisekunden beträgt. Wenn die Abklingzeit kleiner als 8 Millisekunden ist, wird die Formulierung mit ungefähr 0,05 g H_2O, zugegeben nach dem Methanol, erneut durchgeführt.

[0033] Die Abklingzeit wird gemäß dem folgenden Verfahren bestimmt. Eine Suspension der gebildeten Partikel in einem Lichtventilsuspendiermedium wird in eine Lichtventilzelle eingefüllt, welche Glasfolien mit geeigneten Elektronen, die 1,27 µm voneinander beabstandet sind, aufweist. Die Lichtventilsuspension wird mit einer kontinuierlichen Beleuchtung, wie beispielsweise einer Wolfram-Lampe, bestrahlt. Die Partikelsuspension in dem Lichtventil wird mit Energie versehen, indem an die Elektroden ungefähr 55 Volt mit 10 kHz zu einer Grundlinienmessung angelegt werden. Ungefähr 2–3 Millisekunden werden benötigt, um einen geöffneten Zustand des Lichtventils zu erreichen, und ungefähr 20 Millisekunden danach wird das elektrische Feld unterbrochen. Ein Abklingen in den vollständig geschlossenen (Aus)Zustand des Lichtventils wird anschließend gemessen (siehe Spalte 2, Zeilen 37–48 des US-Patents Nr. 5,516,463).

[0034] Die Lösung wird bei 11.500 Umdrehungen für 1 Stunde zentrifugiert und das Überstehende verworfen. Die Röhrchen auf dem Kopf stehend auf einem Papiertaschentuch für 15 Minuten abfließen lassen. Das Sediment der Röhrchen wird in ein tariertes Glasgefäß verbracht und das Sedimentgewicht aufgezeichnet. Es werden 15 g Hexylacetat für jedes Gramm an Sediment zugefügt. Das Sediment wird durch Schütteln für ½ Stunde, gefolgt von einer 10stündigen Sonifikation, dispergiert.

[0035] Die Dispersion wird bei 2.500 Umdrehungen pro Minute für 5–15 Minuten zentrifugiert und das Überstehende dekandiert und gesammelt. Die Abklingzeit sollte zwischen 8 bis 12 Millisekunden betragen, wenn diese höher ist, wird das Überstehende neu zentrifugiert.

[0036] Das Überstehende wird bei 9.500 Umdrehungen pro Minute für ½ Stunde zentrifugiert und das Überstehende verworfen. Die Röhrchen auf dem Kopf stehend auf einem Papiertaschentuch für 15 Minuten abfließen lassen. Das Sediment wird in einem tarierten Glasgefäß gesammelt und für jedes Gramm Sediment werden 10g trockenes Isopentylacetat zugegeben. Das Sediment wird durch Schütteln für ½ Stunde, gefolgt von einer 10stündigen Sonifikation, dispergiert. Dies wird nachfolgend als das "anfängliche Konzentrat" bezeichnet.

[0037] Dem anfänglichen Konzentrat wird eine Menge von 9g Tri-n-pentyltrimelliat (TNPTM) zugefügt, bei

welchem es sich um eine Weichmacher-Flüssigkeit handelt, wie es in Spalte 4, Zeilen 48–66 des US-Patents Nr. 5,463,491 beschrieben wird, und die Kombination wird für 2 Stunden bei 60°C in einer Rotovap-Vorrichtung angeordnet, um das Isopentylacetat zu verdampfen. Die Menge an zuzufügendem TNPTM kann empirisch bestimmt werden, und zwar in Abhängigkeit davon, welche Partikelkonzentration man bei dem resultierenden endgültigen Konzentrat wünscht (d.h. dem getrockneten anfänglichen Konzentrat). Das endgültige Konzentrat kann dann mit einem beliebigen anderen gewünschten Lösungsmittel oder Lösungsmitteln verdünnt werden, in welchen das Konzentratpolymer lösbar ist. Selbstverständlich können andere Weichmacher-Flüssigkeiten verwendet werden.

[0038] Um ein in einem SPD-Lichtventilfilm verwendbares Konzentrat herzustellen, wird jedoch, gemäß den Lehren von einem Ausführungsbeispiel des US-Patents Nr. 5,463,492, anstelle der Hinzufügung von TNPTM zu dem oben erwähnten anfänglichen Konzentrat vor Abdampfen des Isopentylacetates ein flüssiger Polymer, wie beispielsweise ein Copolymer von n-Butylacrylat/Heptafluorobutylacrylat/Hydroxylethylacrylat hinzugefügt.

BEISPIELE 2A–2E

[0039] Polyiodid-Kristalle der erfindungsgemäßen Partikel wurden wie bei Bespiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass für den Monomethylester Monoethylester oder Monoisopropylester von Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure als ein modifizierter Precursor verwendet wurde. Die Identität des speziellen modifizierten Precursors und die Mol-Verhältnisse des Precursors zu dem modifizierten Precursor sind in den Tabellen 1 und 2, welche Beispiel 4 folgen, dargelegt. Ferner wird etwas zusätzliches Wasser in die Reaktionsmischung gegeben, um die Kristallwachstumsinhibition zu kompensieren, die von der Anwesenheit des modifizierten Precursors verursacht werden kann. Es ist aus dem Stande der Technik bekannt, dass eine Zunahme der Wassermenge in der Reaktion dazu neigt, die Partikelgröße zu erhöhen, und daher die Tendenz eines modifizierten Precursors, das Entgegengesetzte zu tun, ausgleicht. Siehe US-Patent Nr. 5,516,463. Bei den Beispielen 2A bis 2F wurde zusätzliches Wasser in einer Menge von ungefähr 0,20g über der in Beispiel 1 verwendete Menge zufrieden stellend verwendend. Die Menge des zusätzlichen Wassers, hinausgehend über das, was bei Beispiel 1 gezeigt ist, wird für jeden unterschiedlich modifizierten Precursor vorzugsweise empirisch und gemäß der Menge eines solchen verwendeten modifizierten Precursors bestimmt.

[0040] Eine flüssige Suspension der Partikel gemäß den Beispielen 2A–2E wurde hergestellt, indem den bei Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gefolgt wurde.

[0041] Wie es bei den Beispielen 2A–2E gezeigt ist, kann der modifizierte Precursor ein Derivat des Precursors, nämlich Pyrazin-2,5-Dicarbonsäuredihydrat, sein. Ob angegeben oder nicht, solche modifizierten Precursor sind vorzugsweise üblicherweise Hydrate. Der modifizierte Precursor kann beispielsweise ein Monoester des Precursors sein, wie beispielsweise, aber nicht begrenzt auf 5-Methoxycarbonyl-2-Pyrazincarbonsäure, 5-Ethoxycarbonyl-2-Pyrazincarbonsäure, 5-Isopropoxycarbonyl-2-Pyrazincarbonsäure oder 5-Octanoxycarbonyl-2-Pyrazincarbonsäure und ähnliche. Ein praktisches Verfahren zum Herstellen dieser modifizierten Precursor ist es, zunächst den korrespondierenden Diester des Precursors herzustellen, und dann einen solchen Diester teilweise zu hydrolisieren.

[0042] Beispiele 5–8 beschreiben Verfahren zum Herstellen der Diester, auf welche in den vorhergehenden Paragraphen Bezug genommen wurde, und die Beispiele 9–12 beschreiben Verfahren zum Herstellen der modifizierten Precursor aus den entsprechenden Distern. Beispiel 13 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines Monoamids als modifizierten Precursor.

[0043] Um die Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung zum Erhöhen der Stabilität der Polyhalogenid-Partikel-Suspensionen gegenüber ultravioletter Strahlung und Wasser zu demonstrieren, haben wir extrem strenge beschleunigte Tests entwickelt, welche die Farbänderung solcher Suspensionen messen, wenn diese solchen Belastungen ausgesetzt werden. Beispiel 3 beschreibt ein Verfahren zum Testen der Stabilität einer Polyhalogenid-Partikel-Suspension gegenüber ultravioletter Strahlung, und Beispiel 4 beschreibt ein Verfahren zum Testen der Stabilität einer solchen Suspension gegenüber Wasser. Die Tabellen 1 und 2 fassen die Testergebnisse zusammen und zeigen deutlich, dass Suspensionen, welche die Partikel mit modifiziertem Precursor aufweisen, eine größere Stabilität gegenüber Wasser und ultravioletter Strahlung haben, als die Suspensionen gemäß dem Stand der Technik, deren Partikel keinen modifizierten Precursor aufweisen. Bei diesen Tests weisen die Suspensionspartikel gemäß dem Stand der Technik Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure als Precursor auf. Da Delta E ein Messwert für die Farbveränderung einer Suspension (d.h. Abbau) ist, weisen die geringeren Werte von Delta E eine überlegende Leistung an.

BEISPIEL 3

Verfahren zum Testen der Stabilität von Polyhalogenid-Partikel-Suspensionen gegenüber ultravioletter Strahlung

1. In einem Gefäß von 28,4g werden 0,1g von mit einer kleinen Menge Nitrozellulose-Polymer beschichtete und in Isopentylacetat dispergierte Kristalle mit 9,9g Isopentylazetat verdünnt.
2. Ein Teil der Suspension aus dem Gefäß wird in einer Testzelle aus ITO-beschichtetem Glassubstrat mit einem Spalt von 838µm und einem Drehverschluss angeordnet. Die Zelle wird in einem Byk Gardner Colorsphere Spektrophotometer für den sichtbaren Bereich angeordnet. Anfängliche Farbmessungen, die als L-, a- und b-Daten bezeichnet sind, werden durchgeführt und auf dem Computer gespeichert.
3. Die Zelle wird dann in der Hereaus Suntest CPS W-Expositionseinheit angeordnet (maximale Strahlung 765 W/m^2).
4. Nach einer Exposition der Zelle gegenüber W für die gewünschte Zeit wird die Zelle in dem Colorsphere angeordnet und die Differenz in Farbe und Lichttransmission gegenüber der anfänglichen Messung wird als Delta E ausgegeben. Delta E wird berechnet wie beschrieben in ASTM-Verfahren E805-94 und D2244-93.
5. Die gleiche Zelle wird weiter für eine oder mehrere zusätzliche Zeitspannen UV ausgesetzt und nach jeder Spanne wird Delta E, wie im Schritt 5, erhalten.

BEISPIEL 4

Verfahren zum Testen der Stabilität von Polyhalogenid-Partikel-Suspensionen gegenüber Wasser

1. In einem Gefäß von 28,4g werden 0,1g von mit einer kleinen Menge Nitrozellulose-Polymer beschichtete und in Isopentylacetat dispergierte Kristalle mit 9,9g Isopentylazetat verdünnt.
2. Ein Teil der Suspension aus dem Gefäß wird in einer Testzelle aus ITO-beschichtetem Glassubstrat mit einer Spalte von 838µm und einem Drehverschluss angeordnet. Die Zelle wird in einem Byk Gardner Colorsphere Spektrophotometer für den sichtbaren Bereich angeordnet. Anfängliche Farbmessungen, die als L-, a- und b-Daten bezeichnet sind, werden durchgeführt und auf dem Computer gespeichert.
3. 0,025g Wasser wird in das Gefäß gegeben, welches verschlossen wird und auf einem Vortex Genie II bei einer Einstellung von 6 für eine gewünschte Zeit geschüttelt wird.
4. Nach dem Schütteln wird die Zelle dann mit der Suspension aus dem Gefäß wieder gefüllt und dann auf dem Colorsphere angeordnet, und die Differenz in Farbe und Lichttransmission gegenüber der anfänglichen Messung wird als Delta E ausgegeben. Das Schütteln des Gefäßes wird wieder aufgenommen.
5. Nach gewählten Zeitintervallen werden zusätzliche Proben genommen, um zusätzliche Delta E-Werte zu erhalten.

Tabelle 1

Vergleich der relativen Stabilitäten gegenüber Wasser von Suspensionen gemäß dem Stand der Technik und erfindungsgemäßen Suspensionen

				Delta E	Expositionszeit (Minuten)
Suspension nach dem Stand der Technik Polyiodide Partikel				13,25	1131
Suspensionen der Partikel mit modifiziertem Precursor	Typ des modfizierten Precursors	Gew.-% des modifizierten Precursors in Partikeln in % von Precursor	Korrespondierende Mol-% des modifizierten verwendeten Precursors	Delta E	Expositionszeit (Minuten)
Beispiel 2A	Monomethylester des Precursors	0,5	0,49	5,15	1265
Beispiel 2B	Monomethylester des Precursors	1,0	0,98	4,33	1289
Beispiel 2C	Monoethylester des Precursors	0,5	0,52	6,08	1293
Beispiel 2D	Monoethylester des Precursors	1,0	1,05	4,96	1283
Beispiel 2E	Monoisopropylester des Precursors	0,5	0,56	5,66	1422

Tabelle 2

Vergleich der relativen Stabilitäten gegenüber ultravioletter Strahlung von bekannten Suspensionen und erfindungsgemäßen Suspensionen

				Delta E	Expositionszeit (Minuten)
Suspension nach dem Stand der Technik Polyiodide Partikel				26,31	1152
Suspensionen der Partikel mit modifiziertem Precursor	Typ des modfizierten verwendeten Precursors	Gew.-% des modifizierten Precursors in Partikeln als % von Precursor	Korrespondierende Mol-% des modifizierten verwendeten Precursors	Delta E	Expositionszeit (Minuten)
Beispiel 2A	Monomethylester des Precursors	0,5	0,49	12,04	1260
Beispiel 2C	Monoethylester des Precursors	0,5	0,52	13,34	1260
Beispiel 2D	Monoethylester des Precursors	1,0	1,05	9,93	1260

BEISPIEL 5

Herstellung von 2,5-Dimethylpyrazindicarboxylat

[0044] Eine Aufschlemmung von trockener 2,5-Pyrazindisäure (44,7g) und konzentrierter Schwefelsäure (2,0ml) in trockenem Methanol (500ml) wurde in einem mechanisch gerührten 3-Hals-Reaktionsgefäß mit einem Rückflusskühler unter Rückfluss erhitzt. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde angezeigt durch ein Lösen sämtlicher Edukte zum Ausbilden einer klaren bernsteinfarbigen Lösung. Diese Lösung wurde durch die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, gefiltert und mit einem Rotationsverdampfer zur Trockenheit reduziert. Die Feststoffe wurden in Chloroform erneut gelöst und in einem Kühler über Nacht auf –30°C gekühlt. Die resultierenden Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Heptan gewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Die gebrochen weißen Kristalle schmel zen zu einem bernsteinfarbenen Öl bei 168°C bis 169°C. 1H NMR: 9,29 ppm (s, 2H), 3,97 ppm (s, 6H).

BEISPIEL 6

Herstellung von 2,5-Diethylpyrazindicarboxylat

[0045] Eine Aufschlemmung von trockener 2,5-Pyrazindisäure (140,3g), Ethanol (1,5l), Toluol (1l) und kon-

zentrierte Schwefelsäure (2,8ml) wurde in einem mechanisch gerührten Resin-Kessel (resin kettle) von 4l mit vier Öffnungen, der mit einem großen wasserabscheider, einem Rückflusskühler, einem Thermometer und Septen ausgerüstet war, unter Rückfluss erhitzt. Das Refluxieren wurde gestartet und Abscheiderinhalte gesammelt und über $MgSO_4$ getrocknet, bevor sie filtriert und in den Reaktionskessel zurückgegeben wurden. Die Beendigung der Reaktion wurde angezeigt durch ein Lösen sämtlicher Edukte zum Bilden einer klaren bernsteinfarbigen Lösung. 1,5l Lösungsmittel wurden abdestilliert und die verbleibende Reaktionsmischung wurde heiß filtriert. Verbleibende Feststoffe wurden dreimal mit 50ml-Aliquoten von heißem Toluol gewaschen. Die Lösung wurde in einem Rotationsverdampfer auf 300ml reduziert und langsam abgekühlt. Die resultierenden Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Toluol gewaschen und aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute 147,2g (79 %). Die gebrochenen weißen Kristalle schmelzen zu einem weißen Öl bei 61°C bis 62°C. 1H NMR: 9,38 ppm (s, 2H), 4,54 ppm (q, J=7 Hz, 4H), 1,47 ppm (t, J=7 Hz 6H). IR: 1728 (C=O), 1474, 1326, 1295, 1157 cm^{-1}.

BEISPIEL 7

Herstellung von 2,5-Diisopropylpyrazindicarboxylat

[0046] Dem Verfahren für 2,5-Diethylpyrazindicarboxylat folgend, Ethanol gegen Isopropanol austauschend, wurde der Isopropyldiester mit einer Ausbeute von 80 % hergestellt. Die braunen Kristalle schmelzen zu einem bernsteinfarbenen Öl bei 79°C bis 82°C. 1H NMR: 9,35 ppm (s, 2H), 5,38 ppm (Heptet, J=6 Hz, 42H), 1,43 ppm (d, J=7 Hz, 6H). IR: 1720 (C=O), 1473, 1375, 1275, 1161, 1104 cm^{-1}.

BEISPIEL 8

Herstellung von 2,5-Dioctylpyrazindicarboxylat

[0047] Ein Aufschlemmung von trockener 2,5-Pyrazindisäure (10,072g), 1-Octanol (30,0ml) und konzentrierter Schwefelsäure (2,5ml) in Xylen (200ml) wurde in einem mechanisch gerührten 3-Hals-Reaktionsgefäß von 250ml, das mit einem Wasserabscheider, einem Rückflusskühler und einem Septum ausgerüstet war, unter Rückfluss erhitzt. Die Beendigung der Reaktion wurde Auflösen sämtlicher Edukte zum Ausbilden einer klaren bernsteinfarbigen Lösung angezeigt. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und verbleibende Feststoffe wurden dreimal mit 50ml-Aliquoten von heißem Heptan gewaschen. Die Lösung wurde langsam abgekühlt und die resultierenden Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die gebrochen weißen Kristalle schmelzen zu einem bernsteinfarbenen ÖL bei 93°C bis 95°C. 1 H NMR: 9,38 ppm (s, 2H), 3,47 ppm (t, J=7 Hz, 4H), 1,84 ppm (m, J=7 Hz, 4H), 1,44 ppm bis 1,28 ppm (m, 20H), 0,88 ppm (t, J=7 Hz, 6H). IR: 1728 (C=O), 1473, 1325, 1292, 1156 cm^{-1}.

BEISPIEL 9

Herstellung von 5-Methoxycarbonyl-2-Pyrazincabonsäure

[0048] Der Diester und 0,8 Äquivalente KOH wurden in trockenem Methanol gelöst. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt und die resultierende Aufschlemmung wurde filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Die Feststoffe wurden in Wasser gelöst und filtriert. Die resultierende Lösung wurde mit 2 M-HCl vorsichtig auf einem pH-Wert von 4 eingestellt. Die durch Filtration isolierten Feststoffe wurden mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Aceton umkristallisiert, um ein gebrochen weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 183°C bis 185°C zu ergeben. 1H NMR: 9,54 ppm (s, 1H), 9,37 ppm (s, 1H), 4,11 ppm (s, 3H).

BEISPIEL 10

Herstellung von 5-Ethoxycarbonyl-2-Pyrazincabonsäure

[0049] Der Diester und 0,8 Äquivalente KOH wurden in trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt und die resultierende Aufschlemmung filtriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Die Feststoffe wurden in Wasser gelöst und es wurde filtriert. Die resultierende Lösung wurde vorsichtig mit 2-M HCl auf einem pH-Wert von 4 eingestellt. Die durch Filtration isolierten Feststoffe wurden mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Aceton umkristallisiert, um ein gebrochen weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 150°C bis 153°C zu erhalten. 1H NMR: 9,53 ppm (s, 1H), 9,38 ppm (s, 1H), 4,57 ppm (q, J=7 Hz, 2H), 1,49 ppm (t, J=7 Hz, 3H). IR: 3438, 1711, (C=O), 1699, (C=O), 1377, 1295, 1346, 1272, 1161 cm^{-1}.

BEISPIEL 11

Herstellung von 5-Isopropoxycarbonyl-2-Pyrazincabonsäure

[0050] Der Diester und 0,8 Äquivalente KOH wurden in trockenem Isopropanol gelöst. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt und die resultierende Aufschlemmung filtriert und mit kaltem Isopropanol gewaschen. Die Feststoffe wurden in Wasser gelöst und es wurde erneut filtriert. Die resultierende Lösung wurde vorsichtig mit 2-M HCl auf einem pH-Wert von 4 eingestellt. Die durch Filtration isolierten Feststoffe wurden mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Aceton umkristallisiert, um ein gebrochen weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 149°C bis 152°C zu erhalten. 1H NMR: 9,53 ppm (s, 1H), 9,34 ppm (s, 1H), 5,40 ppm (Heptet, 1H), 1,46 ppm (d, 6H). IR: 3447, 1744, (C=O), 1726, (C=O), 1398, 1375, 1290, 1280, 1158 cm^{-1}.

BEISPIEL 12

Herstellung von 5-Octanoxycarbonyl-2-Pyrazincarbonsäure

[0051] Der Diester und 0,3 Äquivalente 18-Krone-6 wurden in trockenem Glym (1,2-Dimethoxyethan) gelöst. 0,9 Äquivalente KOH wurden als Feststoff zugegeben und die Reaktion wurde für fünf Tage gerührt. Die resultierende Aufschlemmung wurde filtriert und die Lösung wurde mit einem Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingeengt. Die Feststoffe wurden extensiv mit heißem Heptan gewaschen und die resultierenden unlöslichen Feststoffe in einer minimalen Menge Wasser gelöst. Die resultierende Lösung wurde vorsichtig mit 2-M HCl auf einem pH-Wert von 4 eingestellt. Die durch Filtration isolierten Feststoffe wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert, um ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 142°C bis 143°C zu ergeben. 1H NMR: 9,53 ppm (s, 1H), 9,34 ppm (s, 1H), 5,40 ppm (Heptet, 1H), 1,46 ppm (d, 6H). IR: 3447, 1728, (C=O), 1696, (C=O), 1325, 1313, 1296, 1281, 116, 1027 cm^{-1}.

[0052] Polymere Monoester können entweder (a) durch Umsetzen einer Säuregruppe eines Precursors, wie beispielsweise Pyrazin-2,5-Dicarbonsäuredihydrat, mit einem Monocarbionol-terminierten Polymer, wie beispielsweise Monocarbionol-terminiertes Polystyren oder Monocarbinol-terminiertes Polydimethylsiloxan, zum Bilden des Monoesters oder (b) durch Umsetzen beider Säuregruppen mit dem Monocarbinol-terminierten Polymer und anschließendem Hydrolisieren einer Ester-Gruppe hergestellt werden.

[0053] Der modifizierte Precursor kann eine funktionelle Amid-Gruppe anstelle einer Ester-Gruppe aufweisen. Beispiel 13 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen des Mono-N,N-Di-n-Propylamid aus einem Precursor.

BEISPIEL 13

Herstellung des Mono-N,N-Di-n-Propylamid aus Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure

[0054] Eine dünne Aufschlemmung von trockener Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure in trockenem Toluol wurde in einem gerührten Reaktionsgefäß, welches mit einem Rückflusskühler und einer Flüssigkeitszugabeöffnung versehen war, auf 70°C erhitzt. Ein Äquivalent Thionylchlorid wurde zu dieser warmen Mischung langsam zugegeben. Die Reaktion wurde für vier Stunden refluxiert (Dämpfe werden negativ auf Acidität mit einem feuchten pH-Papier getestet), wobei zu dieser Zeit eine katalytische Menge von N,N-Dimethylaminopyridin als Pyridin-Lösung zugegeben wurde. Eine Lösung von Di-n-Propylamin (1,1 Äquivalente) in trockenem Pyridin (1:2 v/v) wurde dann zugegeben. Die Reaktionsmischung verdunkelte und verdickte sich bei dieser Zugabe merklich. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt. Die braune Aufschlemmung wurde unter Verwendung eines Büchner Trichters und eines Whatman #52 Filterpapiers gefiltert. Diese Feststoffe wurden in Aceton erneut suspendiert, für fünf Minuten gerührt, erneut filtriert, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Das rohe Mono-N,N-Di-n-Propylamid aus Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure wurde durch Lösen in einem Minimum von heißem DMSO und Zufügen von destillierten Wasser bis zum Einsetzen einer Trübung umkristallisiert. Nach Kühlen, Filtrieren und waschen mit großen Mengen von Wasser und Aceton, gefolgt von einer Lufttrocknung, erhält man die Titelverbindung als ein frei fließendes braunes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 267°C–269°C.

[0055] Die in den vorstehenden Beispielen 5–13 beschriebenen modifizierten Precursor sind Beispiele, bei welchen eine Säuregruppe in dem Precursor chemisch geändert wurde, um ein Ester oder eine Amid-Gruppe zu ergeben, die auch eine Alkyl-Gruppe aufweist. In dem Ausmaß, in dem solche modifizierten Precursor-Moleküle, die in die Oberfläche von Polyhalogenid-Partikeln anstelle eines Precursor-Moleküls aufgenommen

werden, kann von der Partikeloberfläche angenommen werden, dass sie weniger polar und mehr hydrophob wird. Solche Alkylenthaltenden Gruppen können ferner als ein sterischer Puffer wirken und den Partikelabbau reduzieren, der durch eine Aussetzung gegenüber einer ultravioletten Strahlung bewirkt werden kann.

Patentansprüche

1. Ein lichtpolarisierendes Polyhalogenid-Material, aufweisend einen Komplex, welcher erhalten wird durch Umsetzen von: (a) elementarem Jod; (b) einer Halogenwasserstoffsäure oder einem Ammoniumhalogenid, einem Alkalimetallhalogenid oder einem alkalischen Erdmetallhalogenid; (c) einer ersten Verbindung, bei welcher es sich um eine Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure handelt; und (d) einer zweiten Verbindung, bei welcher es sich um einen Monoalkylester oder ein Monoamid einer Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure handelt.

2. Das lichtpolarisierende Material nach Anspruch 1, wobei die erste Verbindung ein Dihydrat der Dicarbonsäure und die zweite Verbindung ein Monohydrat der Dicarbonsäure ist.

3. Das lichtpolarisierende Material nach Anspruch 1, wobei der Monoalkylester ein Mono-C_1-C_{20}-Alkylester ist, und der Stickstoff des Monoamids wahlweise substituiert ist mit einer oder mehreren Alkylgruppen, vorzugsweise C_1-C_{10}-Alkylgruppen.

4. Das lichtpolarisierende Material nach Anspruch 1, wobei die Menge der zweiten Verbindung ungefähr 0,01 Mol-% bis ungefähr 10 Mol-% der ersten Verbindung, vorzugsweise ungefähr 0,1 Mol-% bis ungefähr 5 Mol-% der ersten Verbindung, und insbesondere ungefähr 0,2 Mol-% bis ungefähr 3 Mol-% der ersten Verbindung, beträgt.

5. Ein Lichtventil, aufweisend eine Zelle mit einer Suspension von lichtpolarisierenden Partikeln in einem flüssigen Suspendiermedium, wobei die lichtpolarisierenden Partikel von dem lichtpolarisierenden Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4 gebildet sind.

6. Eine flüssige Suspension für ein Lichtventil, aufweisend ein flüssiges Suspendiermedium mit einem elektrischen Widerstand, eine Mehrzahl von darin dispergierten kleinen anisometrisch geformten Partikeln des lichtpolarisierenden Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 4, und zumindest ein darin gelöstes Dispergiermaterial zum Dispergieren der Partikel in der Suspension.

7. Eine lichtpolarisierende Substanz, aufweisend eine Mehrzahl von Partikeln der lichtpolarisierenden Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, welche in einem Träger dispergiert sind, wobei die Polarisationsachse der Partikel von dem Träger im wesentlichen parallel orientiert und unbeweglich gehalten wird.

8. Ein Verfahren zum Herstellen eines lichtpolarisierenden Polyhalogenid-Materials, aufweisend ein Ausbilden eines Komplexes durch Umsetzen von: (a) elementarem Jod; (b) einer Halogenwasserstoffsäure oder einem Ammoniumhalogenid, einem Alkalimetallhalogenid oder einem alkalischen Erdmetallhalogenid; (c) einer ersten Verbindung, bei welcher es sich um eine Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure handelt; und (d) einer zweiten Verbindung, bei welcher es sich um einen Monoalkylester oder ein Monoamid einer Pyrazin-2,5-Dicarbonsäure handelt.

9. Das Verfahren nach Anspruch 8, wobei die erste Verbindung ein Dihydrat der Dicarbonsäure und die zweite Verbindung ein Monohydrat der Dicarbonsäure ist.

10. Das Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Monoalkylester ein Mono-C_1-C_{20}-Alkylester ist, und der Stickstoff des Monoamids wahlweise substituiert ist mit einer oder mehreren Alkylgruppen, vorzugsweise C_1-C_{10}-Alkylgruppen.

11. Das Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Menge der zweiten Verbindung ungefähr 0,01 Mol-% bis ungefähr 10 Mol-% der ersten Verbindung, vorzugsweise ungefähr 0,1 Mol-% bis ungefähr 5 Mol-% der ersten Verbindung, und insbesondere ungefähr 0,2 Mol-% bis ungefähr 3 Mol-% der ersten Verbindung, beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen