



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517451 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200680053184. 1

(22) 申请日 2006. 11. 29

(30) 优先权数据

60/775, 062 2006. 02. 21 US

11/559, 537 2006. 11. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/045574 2006. 11. 29

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/097796 EN 2007. 08. 30

(73) 专利权人 尖端研究公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 S · M · 斯洛瓦克 陈晓平

R · L · 萨克斯

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 周建秋 王凤桐

(51) Int. Cl.

G08L 83/04 (2006. 01)

G08L 83/07 (2006. 01)

G08G 77/20 (2006. 01)

G02B 26/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0090574 A1, 2005. 04. 28,

US 6900923 B2, 2005. 05. 31,

US 6301040 B1, 2001. 10. 09,

US 2004/0257634 A1, 2004. 12. 23,

审查员 黄涛

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

引入含有改良的基体聚合物的膜的悬浮颗粒
装置光阀和制备该基体聚合物的方法

(57) 摘要

一种适合用作悬浮颗粒装置光阀的调光元件的膜。该膜含有交联的聚合物基体并具有分布在
该交联的聚合物基体中的液体光阀悬浮物液滴。液体光阀悬浮物含有悬浮在液体悬浮介质中的颗粒, 其中, 聚合物基体含有至少一种硅氧烷共聚物, 该硅氧烷共聚物含有以下各种单元中的一种或多种, (a) 选自由含硅的非交联单体、含硅的非交联低聚物 and 该单体与该低聚物的组合所组成的组中的至少一种; (b) 至少一种含硅的可交联单体; 和 (c) 含有非交联侧基部分的至少一种含硅单体, 该非交联的侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团, 其中, 该极性基团不妨碍作为整体的所述基体聚合物交联。所述膜表现出对与该膜接触的基片的附着力比不含有以上 (c) 中所述单元的膜更大。附加的实施方式包括引入所述膜的悬浮颗粒装置作为调光元件, 以及制备本发明的膜的方法。

1. 一种适合用作悬浮颗粒装置光阀的调光元件的膜的制备方法,所述方法包括:

(i) 制备一定量的聚合物基体材料,其中,所述聚合物基体含有至少一种硅氧烷共聚物,该硅氧烷共聚物含有以下各种单元,

(a) 选自由含硅的非交联单体、含硅的非交联低聚物和所述单体与所述低聚物的组合所组成的组中的至少一种;

(b) 至少一种含硅的可交联单体;和

(c) 具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体,该非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联,

(ii) 由至少一部分聚合物基体材料与一定量的液体光阀悬浮物的组合形成乳液,所述悬浮物含有一定量的悬浮在液体光阀悬浮介质中的颗粒;和

(iii) 将聚合物基体交联,以基本上固化该基体聚合物,并产生具有液体光阀悬浮物液滴的膜,所述液滴分布于所述交联的聚合物基体中,其中,所述交联是通过将所述基体聚合物乳液暴露在足够量的选自由热、UV 辐射和电子束辐射所组成的组中的能量形式中来实现的,以基本上将所述乳液转变为膜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,该方法还包括向所述聚合物基体中加入足够量的催化剂,以通过所述热来催化所述膜的固化。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,该方法还包括向所述聚合物基体材料中加入足够量的光引发剂,以通过所述紫外线辐射来引发所述膜的固化。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,直到选自由含硅的非交联单体、含硅的非交联低聚物和所述单体与所述低聚物的组合所组成的组中的至少一种与至少一种含硅的可交联单体之间的共聚反应已经开始时,才向所述聚合物基体材料中加入具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体,该非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,该方法还包括在形成所述至少一种硅氧烷共聚物之前水解选自 (b) 至少一种含硅的可交联单体和 (c) 具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体中的至少一种,该非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述聚合物基体是由混合的聚合物形成的,该混合的聚合物还含有与所述硅氧烷共聚物一起的至少一种另外的聚合物,其中所述至少一种另外的聚合物不含有具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体,该非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述聚合物基体是由混合的聚合物形成的,该混合的聚合物还含有与所述硅氧烷共聚物一起的至少一种另外的聚合物,其中所述至少一种另外的聚合物是由具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体形成的,该非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体在它的硅原子两侧引入选自由 (a) 两个羟基基团、(b) 两个可水解的烷氧基团、以及 (c) 羟基基

团和可水解的烷氧基团所组成的组中的一种,该引入的基团直接连接在硅原子上,其中所述具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体还含有足以满足硅原子化合价的连接到所述硅原子上的两个另外的基团,并且其中所述两个另外的基团不是羟基基团也不是可水解的烷氧基团,所述非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,在所述具有非交联侧基部分的至少一种含硅单体中的一种或多种极性基团含有选自羟基、酸官能团和环氧官能团所组成的组中的官能团,所述非交联侧基部分含有能结合到基片上的一种或多种不受阻的极性基团,其中,该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,所述一种或多种极性基团含有酸官能团,并且其中所述酸官能团选自羧酸、含硫酸和含磷酸所组成的组中。

11. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,至少一种所述可水解的烷氧基团是甲氧基或者乙氧基。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述聚合物基体在交联之前在室温下的粘度为约 2000-50000cps。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述聚合物基体在交联之前的数均分子量为约 10000-40000。

引入含有改良的基体聚合物的膜的悬浮颗粒装置光阀和制备该基体聚合物的方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2006 年 2 月 21 日提交的美国临时专利申请 60/775,062 的优先权,该申请的主题在此引入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于含有液体颗粒悬浮物的光阀中的膜,其中在本文中,光阀一般被称为悬浮颗粒装置或 SPD 光阀,或简称 SPD。本发明的膜含有改良的基体聚合物。本发明还涉及制备该基体聚合物的方法。更具体地,本发明涉及制备对基片有很好的粘结力和附着性的基体聚合物的方法,该方法用于形成在固化时发生交联类型的 SPD 膜。

背景技术

[0004] SPD 光阀的调光功能已经为人们了解了七十多年了。在那时候已经提出这些光阀用于许多应用中,包括例如 α 数字显示器和电视显示器、用于灯的滤光器、照相机、光纤和光显示器 (optical display)、和窗口、遮阳篷顶、遮光板、眼镜、护目镜、镜子等,以控制可能由此通过或反射的光量。窗户的例子包括但不限于,用于商业建筑、温室和住宅的建筑上的窗户,用于车辆、轮船、火车、飞机和航天器的窗口,用于包括窥视孔的门的窗户和用于如其中包括隔间的烤箱和冰柜的视窗。本文中描述类型的光阀同以上说明的如悬浮颗粒装置或 SPD 一样也是公知的。

[0005] 本文所使用的术语“光阀”描述了由通过小距离隔开的两个壁形成的池,且至少一个壁是透明的。这些壁上具有通常是以透明导电涂层形式的电极。任选壁上的电极上具有薄的透明绝缘保护涂层。该池包括调光元件(本文有时称作可活化材料(activatable material)),该调光元件没有限制,可以是颗粒液体悬浮物或者整个元件的一部份,该调光元件可以包括其中分布有颗粒液体悬浮物的液滴的塑料膜。

[0006] 该液体悬浮物(有时本文中称为液体光阀悬浮物或光阀悬浮物)含有悬浮在液体悬浮介质中的小颗粒。没有施加电场时,由于布朗运动,液体悬浮物中的颗粒假设是随机的位置。因此,通过该池的光束取决于该池的结构、颗粒的性质和浓度以及光的能含量而被反射、传递或者吸收。因此该光阀在关闭状态下相对较暗。然而,当通过光阀中的液体光阀悬浮物施加电场时,颗粒排成直线,并且对于许多悬浮物,大部分光都能够通过该池。因此该光阀在开启状态下相对较透明。

[0007] 对于许多应用,全部或部分可活化材料即调光元件,优选为塑料膜而不是液体悬浮物。例如,在用作可变的光透射窗的光阀中,在其中分布有液体悬浮物液滴的塑料膜优选为单独的液体悬浮物,因为流体静压作用如与光悬浮物高柱相关的膨胀,可以通过使用膜而避免,且可能泄露的风险也可以避免。使用塑料膜的另一个优点是,在塑料膜中,颗粒一般只存在于非常小的液滴中,并因此当该膜在电压下反复活化时不会明显地聚集。

[0008] 本文使用的光阀膜(本文中有时也称为 SPD 膜)指含有用于或打算用于 SPD 光阀

中的颗粒悬浮物的膜或片、或多于其中一种。这种光阀膜应当含有 (a) 分散在封装于一个或多个刚性或柔性固体膜或片中整个连续液相中的颗粒悬浮物, 或 (b) 含有分散颗粒的液体不连续相, 这种不连续相分散在整个刚性或柔性固体膜或片的连续相中。该光阀膜还可以含有一种或多种附加层, 如没有限制的膜、涂层或片或它们的组合, 该层可以为该光阀膜提供以下一种或多种性能, 例如, (1) 抗划伤性, (2) 防紫外线辐射, (3) 红外线能量反射, (4) 用于将施加的电场或磁场传送到可活化材料的导电性, 和 (5) 绝缘保护涂层。

[0009] 用于 SPD 膜的普通 (但不限制) 结构包括五层, 即, 从一侧到另一侧: (1) 第一聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 塑料片, 厚度在 5-7 密耳左右, (2) 在所述第一 PET 片上很薄的透明导电氧化铟锡 (ITO) 涂层, (3) SPD 乳液的固化层 (即交联的), 厚度通常为 2-5 密耳, 和 (4) 在 (5) 第二 PET 塑料基片上的第二氧化铟锡 (ITO) 涂层。如上所述, 提供了其它功能的附加层可任选地增加到上述五层 SPD 膜中。而且, 该 SPD 膜可以与例如透明的热熔粘合膜和 / 或玻璃片或较厚的透明塑料片层压, 以提供强度和刚性, 并在环境压力中保护组合单元的各个部分, 否则, 环境压力会破坏其工作特性。

[0010] 美国专利 No. 5409734 示例了一种通过由均一溶液的析相作用制得的非交联的光阀膜。还已知通过乳液交联制得光阀膜。本发明的方法具体是关于后一种膜的使用, 即包括通过交联乳液形成的层的膜, 并层压由此产生的膜。例如, 参见美国专利 No. 5463491 和 No. 5463492 以及美国专利申请 No. 10/898303, 这些专利均转让于本发明的受让人。各种 SPD 乳液和它们的固化方法在美国专利 No. 6301040、6416827 和 6900923B2 中有描述, 这些专利均转让于本发明的受让人。这种膜和它们的变体可以通过交联来固化, 该交联是通过将膜暴露在 (1) 紫外线照射、(2) 电子束或 (3) 热中而产生的。在本文中引入本申请中引用的所有专利和专利申请作为参考。

[0011] 各种液体光阀悬浮物在本领域中是公知的, 并且根据本领域的普通技术员公知的技术可以容易地配制这些悬浮物。如以上提到的术语“液体光阀悬浮物”, 当用于本文时是指其中分散有大量小颗粒的液体悬浮介质。该液体悬浮介质含有一种或多种非水阻电 (electrically resistive) 液体, 其中优选溶解至少一种聚合稳定剂, 该聚合稳定剂起到降低颗粒聚集的趋势并保持它们分散和处于悬浮物中的作用。

[0012] 本发明中有用的液体光阀悬浮物可以包括前面提到的用于悬浮颗粒的光阀中的任何所述现有技术的液体悬浮介质。在本文中有用的本领域公知的液体悬浮介质包括但不限于在美国专利 No. 4247175、No. 4407565、No. 4772103、No. 5409734、No. 5461506、No. 5463492 和 No. 6936193B2 中公开的液体悬浮介质, 在本文中引用上述专利的公开内容作为参考。一般情况下, 选择悬浮介质或聚合稳定剂中的一种或两种溶解在其中, 从而保持悬浮颗粒处于重力平衡中。

[0013] 在使用时, 该聚合稳定剂可以为结合到颗粒表面的单一种类的固体聚合物, 然而也溶解于含有液体悬浮介质的非水液体中。或者, 两种或更多种固体聚合稳定剂作为聚合稳定剂系统。例如, 该颗粒可以用第一种固体聚合稳定剂如硝化纤维素与一种或多种另外种类的固体聚合稳定剂一起包覆, 所述第一种固体聚合稳定剂溶解时, 为颗粒有效提供了平坦的表面包覆层, 所述另外种类的固体聚合稳定剂溶解时, 与第一种固体聚合稳定剂粘结或结合, 并且也溶解于液体悬浮介质中, 从而为颗粒提供分散和硬脂化保护 (stearic protection)。而且, 液体聚合稳定剂可用于有利的方面, 特别是在 SPD 光阀膜上,

例如美国专利 No. 5463492 中描述的。

[0014] 无机颗粒和有机颗粒可用于光阀悬浮物中,且该颗粒在电磁波谱的可见部分中可以是吸收光的或反射光的。

[0015] 常规的 SPD 光阀一般使用胶体颗粒。本文使用的术语“胶体”是指该颗粒一般具有平均 1 微米以下的最大尺寸。优选地,用于或打算用于 SPD 光阀悬浮物中的大多数多卤化物或非多卤化物类颗粒具有平均 0.3 微米以下的最大尺寸,且更优选平均值小于蓝光波长的一半,即小于 2000 埃,从而保持光散射非常低。

[0016] A. 现有技术 SPD 膜的缺陷

[0017] 将膜用作 SPD 光阀的可活化材料的几个优点在上面已经讨论了。然而,现有技术的 SPD 膜也有一些严重的缺陷。例如,现有技术中公知种类的膜如聚有机硅氧烷中,其中固化的乳液层只微弱地粘结到通常用作 PET 塑料片上的电极如氧化铟锡 (ITO) 涂层的基片上,当向上述典型的 SPD 膜供电时,该电极产生电场,即电压。如果该固化的乳液层只微弱地粘结到 ITO 上,并且该 SPD 膜的一部分受到剪切力作用,该剪切力可能产生自例如但不限于温度或压力、碰撞或振动的变化的任何各种来源,那么该固化的乳液层会与一层或两层 ITO 涂层脱层,这经常会破坏该 SPD 膜的外观和固有的功能。

[0018] 现有技术 SPD 膜的第二个缺陷是,该膜的粘结力改变且有时可能小于期望的。层压粘结力太小的膜可能是很难的或令人不满意的,因为当在以上大气压力和相对较高的温度下尝试与其它层层压时,该膜会漏出到它的未层压区域外面。这种漏出可以使含水的空气进入在膜外边缘附近的膜电极间的间隙,这会是活化该膜时形成电短路的原因。

[0019] B. 现有技术的基体聚合物

[0020] 尽管本发明的发明人不希望由此而受到限制,但基于大量的测试和观察,本发明的发明人的观点是,上述现有技术的膜的两个缺陷主要源于膜的基体聚合物的缺陷,该基体聚合物构成了该 SPD 悬浮物的大部分。该乳液在固化后变成 SPD 膜的可活化层。将固化的乳液微弱地粘结到基片如 ITO 上经常称作弱的或差的附着力,并主要产生于基体聚合物对基片弱的附着力。而且,低于上述理想的膜粘结力主要是由于固化的乳液弱的连续性产生的,这也归因于基体聚合物;在低粘结力的情况下,我们推断该问题主要是由固化的乳液不充分的交联引起的,并且我们推断所述不充分的交联是由于基体聚合物中交联单体的量不足而引起的。

[0021] 为了更好地理解本发明,简单地回顾涉及这个技术领域的最近的现有技术将是有益的。

[0022] 题为“Siloxane Matrix Polymers and SPD Light Valve Films Incorporating Same (硅氧烷基体聚合物和引入该聚合物的 SPD 光阀膜)”的、转让于本发明的受让人的美国专利 No. 6900923B2 公开了适合用作 SPD 光阀的调光单元的示例的膜,并且在本文中特别全文引入作为参考。然而,本发明不限制于在专利‘923 中公开的这些具体材料或折射率。专利‘923 公开的膜含有液体可交联的硅氧烷基体聚合物,该聚合物的折射率 > 1.4630 且含有乳液的主要部分,该乳液固化后形成膜层,该膜层具有分布在交联基体内的液体光阀悬浮物液滴。美国专利 No. 6900923B2 的实施例 1 中公开了一种合成该基体聚合物的方法。简单地说,所述基体聚合物是在适当的溶剂和催化剂的存在下通过缩聚反应而合成的,由此将乙硅醇基 (disilanol-) 封端的二甲基二苯基硅氧烷低聚物 (本文通常称

为“共聚乙硅醇 (copodisilanol)”与暴露到紫外线 (“UV”) 照射后能够交联基体聚合物的单体 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷 (3-acryloxypropylmethyl dimethoxy silane) 共聚。在共聚物形成之后,通过使用适当的材料、溶剂和装置以其中所述的方式进行封端、分离和提纯步骤。如本领域技术人员所公知的,将聚合物链封端可以通过将聚合物链中所有的或基本上所有的反应性端部硅烷醇基团与含有一个官能团的化合物如三甲基甲氧基硅烷反应而完成。

[0023] 将 SPD 乳液的未固化层夹在两层 ITO 涂覆的 PET 片间之后,将该夹层后的部分暴露于紫外线辐射中,以固化该乳液并形成膜,所述 SPD 乳液的未固化层含有上述 (即专利 ‘923 中公开的) 基体聚合物和基本上不混溶的液体悬浮物。若该乳液层很好地固化,那么观察到该层粘结在 ITO 涂覆的 PET 片上,然而,该粘结强度弱于需要的。对于那些不受到恶劣的环境压力的、利用含有这种膜的 SPD 的应用,固化的乳液对 ITO 涂覆的 PET 的附着力可能是足够的。然而,对于可能涉及恶劣的环境压力的应用,需要更大的附着力,并且实际中需要长期的寿命。若固化的乳液对基片的附着力不够,人们一般注意到的是视觉上对膜中的不均匀区域产生反感,该不均匀是由于固化的乳液从基片上脱层引起的。预期本发明极大地减少在正常操作和 / 或储存条件下发生的脱层。

[0024] 如在本发明中的、固化的乳液相对较强地附着在 ITO 涂覆的 PET 基片上的 SPD 膜特别有用,因为这种改良的附着可能堆叠 (roll up) 出这样制造的膜,从而促使大量制造的 SPD 膜的装船到全世界的目的地。

发明内容

[0025] 本发明新的和不显著的基体聚合物是通过缩合反应形成的硅氧烷共聚物。该共聚物含有含硅的非交联单体或低聚物 (或者两者) 和至少一种含硅的可交联单体。而且,它们还含有至少一种具有非交联侧基部分的含硅单体,该侧基部分含有一种或多种能够粘结到基片上的未受阻的极性基团,然而该极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联 (后面的单体在本文中有时称为“新单体”)。此外,重要的是所述新单体和含有所述新单体的基体聚合物不会严重降解 SPD 乳液的任何成分,它们也不应当对 SPD 中固化的乳液的耐久性 or 性能造成不良影响,该 SPD 乳液含有但不限于悬浮颗粒。例如,若在该乳液中的悬浮颗粒是多碘化合物颗粒,那么所述新单体不应引入任何极性基团例如但不限于胺基,极性基团是已知的通常分解多碘化合物颗粒的基团。另一方面,若悬浮颗粒是无机的和高稳定的,事实上不引起颗粒降解的任何种类的极性基团都是可用的。

[0026] 为了将新单体引入硅氧烷基体聚合物的主链,该聚合物的结构应当在其中的硅原子的两侧引入 (1) 两个羟基基团、(2) 两个可水解的烷氧基基团,例如甲氧基或乙氧基、或者 (3) 羟基基团与可水解的烷氧基基团,这些基团直接连接到硅原子上,以及两个另外的基团直接连接到硅原子上以足以满足该硅原子的化合价。这两个另外的基团既不应是羟基基团也不应是可水解的烷氧基基团。该水解的烷氧基基团和硅原子与其它连接基团一起形成能缩合成基体共聚物主链的整体。

[0027] 受到上述限制,用于新单体侧基部分的极性基团可以是本领域中公知的一种或多种任何极性基团。然而,优选的极性基团选自羟基、酸官能团 (包括但不限于羧酸、含硫酸和含磷酸) 和环氧官能团组成的组中。

[0028] 因此,在一个实施方式中,本发明涉及适合用作 SPD 光阀的调光单元的膜。该膜含有交联的聚合物基体和分布于交联的聚合物基体中的液体光阀悬浮物液滴。该液体光阀悬浮物含有液体悬浮介质中的颗粒。该聚合物基体含有至少一种硅氧烷共聚物,该硅氧烷共聚物含有以下各单元中的一种或多种:(a) 选自由含硅的非交联单体、含硅的非交联低聚物和所述单体与所述低聚物的组合所组成的组中的至少一种;(b) 至少一种含硅的可交联单体;和(c) 含有非交联侧基部分的至少一种含硅单体,该非交联侧基部分含有能与基片结合的一种或多种不受阻的极性基团,其中,所述的极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。本文使用的术语“单元”是用来分别说明用于形成本发明的聚合物基体的各种单体和/或低聚物。与不含有以上(c)中所述单元的膜相比,本发明的膜对与其接触的基片表现出更大的附着力。

[0029] 在另一个实施方式中,本发明涉及用于控制辐射传递的悬浮颗粒装置。该装置包括由相对的池壁形成的池、在所述池壁之间的调光元件、和在操作上与所述池壁有关联的相对的电极部件。所述调光元件包括膜,该膜含有具有分布于交联的聚合物基体中的液体光阀悬浮物液滴的交联的聚合物基体。所述液体光阀悬浮物含有悬浮于液体悬浮介质中的颗粒。所述聚合物基体含有至少一种硅氧烷共聚物,该硅氧烷共聚物含有以下各单元中的一种或多种:(a) 选自由含硅的非交联单体、含硅的非交联低聚物和所述单体与所述聚合物的组合所组成的组中的至少一种;(b) 至少一种含硅的可交联单体;和(c) 含有非交联侧基部分的至少一种含硅单体,该非交联侧基部分含有能与基片结合的一种或多种不受阻的极性基团,其中,所述极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。与不含有以上(c)所述单元的膜相比,根据上述实施方式所述的膜对与其接触的基片表现出更大的附着力。

[0030] 在进一步的实施方式中,本发明涉及制备适用于悬浮颗粒装置的调光元件的膜的方法。所述方法包括,第一,制备一定量的聚合物基体材料,其中,该聚合物基体材料包括至少一种硅氧烷共聚物,该共聚物含有以下各单元中的一种或多种:(a) 选自由含硅的非交联单体、含硅的非交联低聚物和所述单体与所述聚合物的组合所组成的组中的至少一种;(b) 至少一种含硅的可交联单体;和(c) 含有非交联侧基部分的至少一种含硅单体,该非交联侧基部分含有能与基片结合的一种或多种不受阻的极性基团,其中,所述极性基团不妨碍作为整体的基体聚合物交联。与不含有以上(c)所述单元的膜相比,根据上述实施方式所述的膜对与其接触的基片表现出更大的附着力。

具体实施方式

[0031] 基于转让于本发明的受让人的美国专利 No. 6,900,923B2,下面的实施例 1 说明了合成 SPD 乳液的基体聚合物的现有技术方法。

[0032] 所提供的涉及本发明的实施例 1 后面的实施例仅用于说明本发明的目的,并且不应认为以任何方式限制本发明。任何部分和百分比都是以重量计,除非另有说明。用于几个实施例中如实施例 2 和 3 的“新单体”结构上如结构式 1 中所述,并且具有能从 Tullytown, Pennsylvania 的 Gelest 公司商购的优势。应该注意,虽然在下面的实施例 2 和 3 中反应的两种单体具有端部甲氧基基团,即所述新单体,即(3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷,和“可交联单体”即 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷,但是在实施例的聚合反应中,主要通过共聚乙硅醇(copodisilanol)的羟基基团和单体的甲氧基基团间的缩合反应,并可能

通过共聚乙硅醇基团的羟基基团和另一种基团间、或者水解单体（可能是通过来自环境或来自羟基基团间的缩合反应的水产生的）的羟基基团和共聚乙硅醇间、或者单体或水解单体的甲氧基和羟基基团间的缩合反应，在催化剂的存在下产生基体聚合物，这在本领域中是公知的。

[0033] 本发明的发明人另外确定了，在本文中有时称为“混合基体聚合物”的新的且有用的基体聚合物可通过将一种或多种本发明的基体聚合物如实施例 2 或实施例 3 的基体聚合物，与如实施例 1 中列举的现有技术的基体聚合物组合而产生。类似地，一种基体聚合物可以混合利用了预水解单体的两种或更多种基体聚合物，如下面实施例 6 和 7 中描述的，以获得有益的结果。将两种（或更多种）这种基体聚合物混合以形成混合的基体聚合物的行为使其能在新单体（用于附着）和交联单体（用于粘结）的百分比上获得提高的控制能力，以及其它包括但不限于粘性的重要特性。这种混合的基体聚合物的相对比例可以是根据人们从混合基体聚合物中寻求的特性人们任意选择的。

[0034] 在实施例 4 和 5 中，新单体和可交联单体的甲氧基基团分别是通过其中描述的方法水解的。也在水解过程中产生的单体、水解单体及其低聚物如结构式 1-6 中所述。在水解之后，可以将所述单体加到用于本发明基体聚合物可选择实施方式的聚合反应的反应介质中。聚合前将单体水解的该步骤具有提高所述单体的反应性、加快聚合反应的效果，并且最重要的是，具有增加引入到产生的基体共聚物中的单体百分含量的效果。

[0035] 实施例 1

[0036] 现有技术中折射率为 1.4717 的基体硅氧烷共聚物的合成

[0037] 向 1L 的反应釜中称量入 90g（预先蒸馏和提纯的）乙硅醇基封端的二甲基（82-86%）二苯基（14-18%）硅氧烷共聚物（本文有时称为“共聚乙硅醇”），10g 3-丙基酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷和 400mL 庚烷。该反应釜安装有两个迪安-斯达克（D-S）分水器，并通过第三个口引入机械搅拌装置。将在该釜盖上的第四个口覆盖用于抽出监测反应进行的等分试样的隔片。将该反应釜的内容物进行回流，并且不加入催化剂回流 90 分钟。通过在 D-S 分水器中收集的水证明，一些缩合反应已经发生。将 10mL 庚烷中的催化剂即 2-乙基己酸锡（II）（0.03g）通过注射器由隔片加入釜中。使硅氧烷单体间的缩合反应再进行 105 分钟，并且在此时向反应釜中引入 60mL 三甲基甲氧基硅烷。使这个封端反应进行 120 分钟，之后使该反应釜快速冷却。

[0038] 将 450mL 乙醇放入 2L 的烧杯中，并将微温的反应混合物加到该烧杯中并搅拌。用 50mL 庚烷洗涤该反应釜，并将洗涤液也转移到烧杯中。将烧杯中的内容物充分搅拌，在搅拌的同时引入 450mL 甲醇。将烧杯中的内容物搅拌约 15 分钟，并转移到 2L 的分液漏斗中。几小时后出现分层，且将底部的透明层旋转蒸发以回收分馏的硅氧烷基体聚合物。建议该旋转蒸发的温度不高于 70℃。旋转蒸发后的产量为 75.2g。

[0039] 然后将所述基体聚合物通过短路蒸馏单元（由 UIC, Joliet, Ill 提供）。短路蒸馏单元的条件是：100℃、2 毫托和 50rpm（对于擦拭辊（wiper roller））。加料速度为约 60g/hr。

[0040] 短路蒸馏的基体聚合物的折射率（RI）为 1.4717。

[0041] 在以上的基体聚合物合成中，若使用未提纯的共聚乙硅醇，则建议进行两次分馏。使用的甲醇和乙醇的总体积将是庚烷体积量的两倍，并且每次分馏乙醇的体积比率将是甲

醇的三倍。

[0042] 应当说明的是,本领域的任何聚合物化学家可以合成各种此类型的现有技术的基体聚合物,并且能够通过增加或减少 (a) 回流时间、(b) 催化剂的量和 / 或 (c) 进行聚合物缩合的附加时间来控制该基体聚合物的粘度和分子量。例如通过这些调节,本发明的发明人合成了粘度约 2000-50000cps、数均分子量 (“Mn”) 约 10000-40000 的基体聚合物。

[0043] 实施例 2

[0044] 对基片具有相对较强附着力的本发明的硅氧烷基体共聚物的合成向 500mL 三口圆底烧瓶中称量入 45g(预先蒸馏和提纯的) 乙硅醇基封端的二甲基 (82-86%) 二苯基 (14-18%) 硅氧烷基体共聚物 (本文有时称为“共聚乙硅醇”), 5g 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷 (“可交联单体”), 1g (3- 环氧丙氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷 (“新单体”) 和 200mL 庚烷。所述烧瓶安装有迪安 - 斯达克 (“D-S”) 分水器, 并通过第二个口引入机械搅拌装置。将该烧瓶上的第三个口覆盖用于抽出监测反应进行的等分试样的隔片。将该反应烧瓶的内容物进行回流, 并且不加入催化剂回流 30 分钟。通过在 D-S 分水器中收集的水证明, 一些缩合反应已经发生。然后将 20mL 庚烷中的催化剂即 2- 乙基己酸锡 (II) (0.04g) 由注射器通过隔片加入烧瓶中。使硅氧烷基体间的缩合反应再进行 4 小时, 之后立即将 30mL 一甲氧基化合物, 具体是三甲基甲氧基硅烷, 引入 (用于封端) 反应烧瓶中。使该封端反应进行 120 分钟, 之后使该反应烧瓶快速冷却。

[0045] 将 250mL 乙醇放入 1 升的烧杯中, 并将微温的反应混合物加到该烧杯中并搅拌。用 30mL 庚烷洗涤所述反应烧瓶, 并将洗涤液也转移到烧杯中。将烧杯中的内容物充分搅拌, 在搅拌的同时引入 250mL 甲醇。将烧杯中的内容物搅拌约 15 分钟, 然后转移到 1 升的分液漏斗中。几小时后出现分层, 然后将底部的透明层旋转蒸发, 以回收分馏的硅氧烷基体聚合物。建议该旋转蒸发的温度不高于 70°C。旋转蒸发后的产量为 32.4g。

[0046] 然后将基体聚合物通过短路蒸馏单元 (由 UIC, Joliet, Illinois 提供)。短路蒸馏单元的条件为: 100°C、2 毫托。加料速度为约 60g/hr。

[0047] 短路蒸馏的基体聚合物的粘度为 5590cps 且折射率 (“RI”) 为 1.4731。数均分子量 (“Mn”) 为 20880, 且多分散性 (“D”) 为 2.0。

[0048] 实施例 3

[0049] 对基片具有相对较强附着力、并含有比实施例 2 中的使用量更多的新单体的本发明硅氧烷基体共聚物的可选择合成方法

[0050] 向 500mL 三口圆底烧瓶中称量入 45g(预先蒸馏和提纯的) 乙硅醇基封端的二甲基 (82-86%) 二苯基 (14-18%) 硅氧烷基体共聚物 (本文有时称为“共聚乙硅醇”), 5g 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷 (“可交联单体”) 和 180mL 庚烷。所述烧瓶安装有迪安 - 斯达克 (“D-S”) 分水器, 并通过第二个口引入机械搅拌装置。将该烧瓶上的第三个口覆盖用于抽出监测反应进行的等分试样的隔片。将该反应烧瓶的内容物进行回流, 并且不加入催化剂回流 30 分钟。通过在 D-S 分水器中收集的水证明, 一些缩合反应已经发生了。将 15mL 庚烷中的催化剂即 2- 乙基己酸锡 (II) (0.04g) 由注射器通过隔片加入烧瓶中。在加入 2- 乙基己酸锡 (II) 后 40 分钟, 由注射器通过隔片将 15mL 庚烷中的 2g (3- 三环氧丙氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷 (“新单体”) 加入烧瓶中。使硅氧烷基体间的缩合反应再进行 2.5 小时, 之后立即将 30mL 三甲基甲氧基硅烷引入反应烧瓶中。使该封端反应进行 120 分钟,

之后使该反应烧瓶快速冷却。

[0051] 将 250mL 乙醇放入 1 升的烧杯中, 并将微温的反应混合物加到该烧杯中并搅拌。用 40mL 庚烷洗涤所述反应烧瓶, 并将洗涤液也转移到烧杯中。将烧杯中的内容物充分搅拌, 在搅拌的同时引入 250mL 甲醇。将烧杯中的内容物搅拌约 15 分钟, 然后转移到 1 升的分液漏斗中。几小时后出现分层, 然后将底部的透明层旋转蒸发, 以回收分馏的硅氧烷基体聚合物。建议该旋转蒸发的温度不高于 70°C。旋转蒸发后的产量为 29.1g。

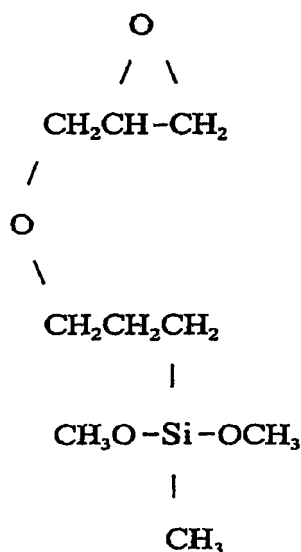
[0052] 然后将基体聚合物通过短路蒸馏单元 (由 UIC, Joliet, Illinois 提供)。短路蒸馏单元的条件为: 100°C、2 毫托。加料速度为约 60g/hr。

[0053] 短路蒸馏的基体聚合物的粘度为 5180cps 且折射率 (“RI”) 为 1.4721。数均分子量 (“Mn”) 为 12800, 且多分散性 (“D”) 为 2.92。

[0054] 结构式 1

[0055] (3- 环氧丙氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷

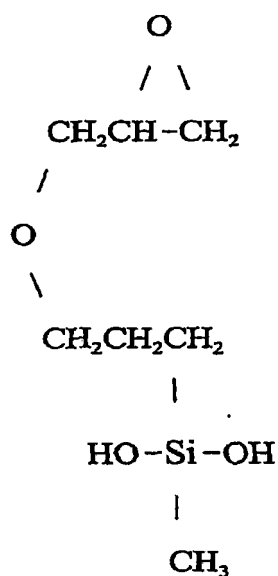
[0056]



[0057] 结构式 2

[0058] (3- 环氧丙氧丙基) 甲基二羟基硅烷

[0059]

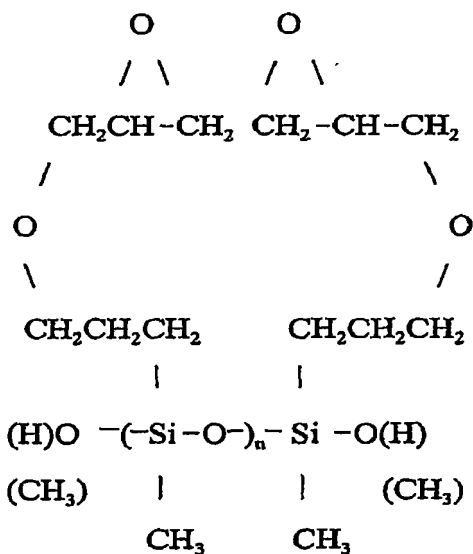


[0060] 该化合物是(3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷水解的一种反应产物。主要的反应产物为一种低聚物,其结构如结构式3所示。

[0061] 结构式3

[0062] (3-环氧丙氧丙基)甲基二羟基硅烷的低聚物的结构式

[0063]



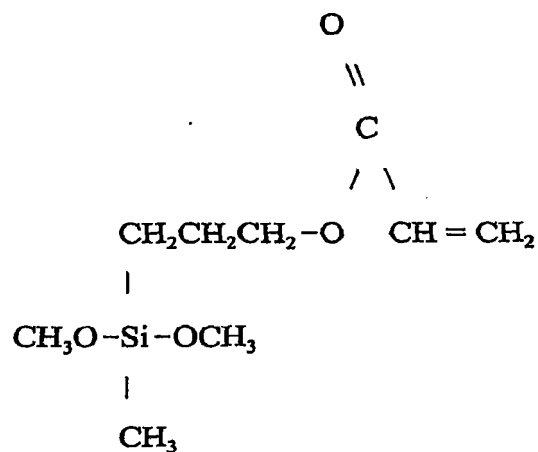
[0064] 其中, $n \geq 1$, 且一般是1、2或3。该低聚物含有由(3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷的水解产生的第二种反应产物。

[0065] 应当说明的是,结构式1的水解产物为结构式2所示的硅烷二醇(silanediol)。然而,硅烷二醇一般以结构3所示的低聚物的形式存在。为了说明该低聚物的选择,以上结构在硅烷醇基团的两个末端氢原子下面均含有甲基。因此所述低聚物可以各含有以下基团中的任意一种:(a)两个末端硅烷醇基团、(b)两个末端甲氧基基团和/或(c)一个末端硅烷醇基团和一个末端甲氧基基团。

[0066] 结构式4

[0067] 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷

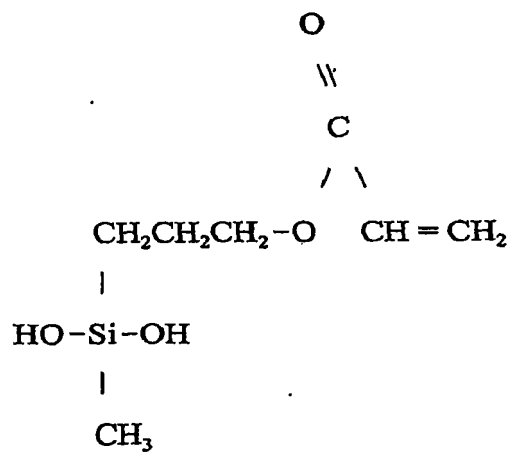
[0068]



[0069] 结构式 5

[0070] 3- 丙烯酰氧丙基甲基二羟基硅烷的结构

[0071]

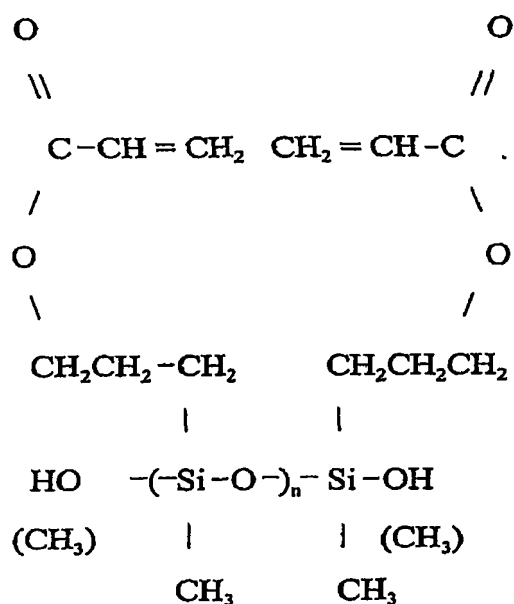


[0072] 该化合物是 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷水解的一种反应产物。主要反应产物低聚物如结构式 6 所示。

[0073] 结构式 6

[0074] 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷的低聚物的结构

[0075]



[0076] 其中, $n \geq 1$, 且一般是 1、2 或 3。该低聚物含有由 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷的水解产生的第二种反应产物。

[0077] 应当说明的是, 结构式 4 的水解产物为结构式 5 中所示的硅烷二醇。然而, 硅烷二醇一般以结构式 6 所示的低聚物的形式存在。为了说明低聚物选择, 以上结构在硅烷醇基团的两个末端氢原子下面均含有甲基。因此所述低聚物可以各含有以下基团中的任意一种: (a) 两个末端硅烷醇基团、(b) 两个末端甲氧基基团和 / 或 (c) 一个末端硅烷醇基团和一个末端甲氧基基团。

[0078] 本发明的发明人观察到, 在本文结构式 1 所示和实施例 2 中使用的新单体的存在趋向于显著减慢反应, 其中形成了与不含有所述新单体的相似基体聚合物可比的基体聚合物。因此, 为了获得基体聚合物足够高的分子量和粘度以很好地交联, 若所有的反应单体和低聚物同时加入, 那么使反应比本文上面提到的美国专利 No. 6900923B2 中描述的现有技术的硅氧烷基体聚合物进行更长的时间可能是必须的。

[0079] 然而, 本发明的发明人发现, 如果按测定的, 如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 或本领域的普通技术人员公知的任何其它方法进行测定, 直到共聚乙硅醇与交联单体间的共聚反应已开始才将所述新单体加到反应混合物中, 那么引入新单体和形成需要的分子量和粘度的全部基体聚合物所需要的时间基本上被缩短。制得基体聚合物的这个方法公开于实施例 3 中。

[0080] 定性地, 所述固化的乳液对 ITO-PET 基片的附着强度能够通过彻底固化两块 ITO-PET 基片之间的乳液、用刮铲或用手撬起一个 ITO-PET 基片的一角并观察将 ITO-PET 基片剥离所需要的力而容易确定。当现有技术的硅氧烷基体聚合物用在乳液中时, 剥离基片相对较容易, 并且固化的乳液仍保留在仅有的一块 ITO-PET 基片上。然而, 当所述新单体引入硅氧烷基体聚合物中并将后者用在乳液中时, 观察到该固化膜更强地附着到两块基片上且剥离基片需要更大的力, 并且固化的乳液仍保留在两块基片上。此外, 本发明的发明人观察到, 与将较少量的新单体引入基体聚合物中时所需要的作用力相比, 增加基体聚合物中新单体的量可增加剥离基片所需的作用力, 因此进一步证实了所述新单体的有效性。

[0081] 根据确定提高的粘度的 ASTM D4541, 使用 PosiTest AT 粘度测试仪 (由 DeFelsko Corp., Ogdensburg, NY 制造) 进行测量分离 ITO-PET 基片所需要的力 (P. S. I.) 的定量测试。利用引入了新单体的基体聚合物的 SPD 膜的粘度比现有技术的基体聚合物至少高 50%。

[0082] 水解和水解的方法

[0083] 在溶液中, 当二烷氧基 (或其它多烷氧基) 硅烷单体被催化反应以形成缩聚物时, 一个单体或多个单体的一个或多个烷氧基被水原位水解, 该水存在和 / 或通过缩聚反应产生, 这在化学领域中是公知的。供应商出售许多硅烷单体, 如二甲氧基化合物, 而不是二硅烷醇化合物, 可能是因为当储存或装船时二甲氧基化合物比相应的二硅烷醇化合物更稳定。用于本发明中的低聚物如共聚乙硅醇是例外, 因为该低聚物的链长度一般足够大, 因此化合物对自身相对惰性, 并能储存很长时间而不显著与自身反应。

[0084] 当使用二甲氧基硅烷化合物与共聚乙硅醇合成该类可用于 SPD 乳液中的基体聚合物时, 发现每一种该单体在产生的聚合物中的百分含量一般比加入到反应混合物中的百分含量少很多, 导致昂贵材料相当大的浪费。这可能是因为 (1) 甲氧基硅烷单体 (未水解的) 不能相互反应; (2) 二烷氧基单体需要比在正常的聚合条件下通常所用的水更多, 或者在聚合过程中完全或部分水解需要更长的反应时间。因此, 我们确定预先水解一些或所有的硅烷单体是有利的。上述新单体和可交联单体能被水解为硅烷二醇 / 甲氧基硅烷醇或一种或多种低聚物, 且水解的单体和低聚物不仅能与共聚乙硅醇反应而且还可以互相反应, 导致引入基体共聚物中的单体和低聚物含量发生变化。而且, 在将所述单体引入聚合反应之前将它们单独水解不仅加速了聚合反应, 而且增加了单体的转化, 并避免了大量贵重单体材料的浪费。

[0085] 实施例 4

[0086] (3- 丙烯酰氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷的水解

[0087] 向安装有温度计、冷凝器和磁力搅拌棒的容量为 250mL 的三口圆底烧瓶中加入 5.0g 蒸馏水、0.1g 醋酸、30mL 乙醇和 40.0g 可交联单体, 即 (3- 丙烯酰氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷。在搅拌的同时, 将混合物加热并在 60-65℃ 左右回流 4 小时。之后在减压下在 60℃ 下除去包括水、醋酸和乙醇的易蒸发组分, 并获得无色透明的液体产物。最终产物的重量为 37.5g。产品的傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 表明发生了单体水解并形成了一些小尺寸的低聚物: 硅氧烷 (Si-O-Si), 980、1060、1190 cm^{-1} ; 硅烷醇 (OH): 3450 cm^{-1} 。

[0088] 实施例 5

[0089] (3- 环氧丙氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷的水解

[0090] 向安装有温度计、冷凝器和磁力搅拌棒的容量为 250mL 的三口圆底烧瓶中加入 5.0g 蒸馏水、0.5g 醋酸、30mL 乙醇和 40.0g 新单体, 即 (3- 环氧丙氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷。在搅拌的同时, 将混合物加热并在 60-65℃ 左右回流 4 小时。在减压下在 70℃ 下除去包括水、醋酸和乙醇的易蒸发组分, 并获得无色透明的液体产物。产品的 FT-IR 表明发生了单体水解并形成了一些小尺寸的低聚物: 新单体的 $-\text{OCH}_3$ 在 2845 cm^{-1} 处的峰消失; Si-O-Si, 940、1050、1150 cm^{-1} ; OH: 3400 cm^{-1} 。最终产物的重量为 36.4g。

[0091] 实施例 6

[0092] 用水解的 (3- 环氧丙氧丙基) 甲基二甲氧基硅烷合成的基体聚合物

[0093] 向容量为 1000mL 的四口圆底烧瓶中加入 90.0g 提纯的乙硅醇基封端的二甲基(82-86%)二苯基(14-18%)硅氧烷共聚物(本文中有时称为“共聚乙硅醇”)和 380mL 庚烷。所述烧瓶装有迪安-斯达克(“D-S”)分水器、机械搅拌装置、用于抽出监测反应进行的等分试样的橡胶隔片和用于引入单体的加料漏斗。在搅拌的同时,将烧瓶中的内容物加热回流一小时。然后,在加入 80mg 催化剂 2-乙基己酸锡(II)之后,通过所述加料漏斗在 12 分钟内将 10.0g 水解的(3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷滴加到烧瓶中。2 分钟左右在 D-S 分水器中观察到水滴。将缩合反应继续一小时。通过加料漏斗在 5 分钟内,加入 14.0g 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷,进行第一封端步骤。使第一封端步骤反应进行一小时。然后,将 50.0g 三甲基甲氧基硅烷(TMMS)引入反应混合物中用于最终封端,再进行 2 小时。将得到的混合物冷却到室温并通过粗滤纸过滤入两升的分液漏斗中。用 100mL 庚烷洗涤该烧瓶。将 100mL 乙醇加到该漏斗中并将内容物充分混合。引入 400mL 甲醇并将混合物充分摇动。分层在几小时后出现并过夜达到完全分层。收集底层并在减压下旋转蒸发以回收分馏的硅氧烷基体聚合物。建议旋转蒸发的温度不高于 70℃。旋转蒸发后的产量为 82.6g。

[0094] 然后将所述基体聚合物通过短路蒸馏单元(由 UIC, Joliet, Illinois 提供)。短路蒸馏单元的条件为:90℃、2 毫托。加料速度为约 60g/hr。

[0095] 短路蒸馏的基体聚合物的粘度为 6200cps,折射率(“RI”)为 1.4730。数均分子量(“Mn”)为 18700,多分散性(“D”)为 2.79。根据 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$,在得到的基体聚合物中,引入的共聚乙硅醇、(3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷和 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷的百分含量分别为 89.5 重量%、2.5 重量%和 8.0 重量%。

[0096] 应当说明的是,实施例 6 涉及主要用共聚乙硅醇和水解的(3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷合成基体聚合物。为了使该基体聚合物能够交联,将一定量的可交联单体即 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷加到反应混合物(如上述)中作为第一封端步骤。在这些操作之后,通过向反应混合物(如上述)中加入一定量的三甲基甲氧基硅烷而进行最终封端。这两步封端步骤对于基体聚合物不是必须的,其中可交联单体较早使用于聚合反应并含有基体聚合物的重要部分。

[0097] 实施例 7

[0098] 用水解的(3-丙烯酰氧丙基)甲基二甲氧基硅烷合成的基体聚合物

[0099] 向容量为 500mL 的四口圆底烧瓶中加入 45.0g 提纯的乙硅醇基封端的二甲基(82-86%)二苯基(14-18%)硅氧烷共聚物(本文中有时称为“共聚乙硅醇”)和 190mL 庚烷。所述烧瓶装有迪安-斯达克(“D-S”)分水器、机械搅拌装置、用于抽出监测反应进行的等分试样的橡胶隔片和用于引入单体的加料漏斗。在搅拌的同时,将烧瓶中的内容物加热回流一小时。然后,在加入 40mg 催化剂 2-乙基己酸锡(II)之后,通过所述加料漏斗在 6 分钟内将 5.0g 水解的 3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷滴加到烧瓶中。3 分钟左右在 D-S 分水器中观察到水滴。将缩合反应继续一小时。然后,将 15.0g 三甲基甲氧基硅烷(TMMS)引入反应混合物中用于封端,该反应再进行 2 小时。将得到的混合物冷却到室温并通过粗滤纸过滤入一升的分液漏斗中。用 50mL 庚烷洗涤所述烧瓶。将 50mL 乙醇加到漏斗中并将内容物混合充分。引入 125mL 甲醇并将混合物充分摇动。分层在几小时后出现并过夜达到完全分层。收集底层并在减压下旋转蒸发以回收分馏的硅氧烷基体聚合物。建议旋

转蒸发的温度不高于 70℃。旋转蒸发后的产量为 41.6g。

[0100] 然后将所述基体聚合物通过短路蒸馏单元（由 UIC, Joliet, Illinois 提供）。短路蒸馏单元的条件为：90℃、2 毫托。加料速度为约 60g/hr。

[0101] 短路蒸馏的基体聚合物的粘度为 6100cps，折射率（“RI”）为 1.4720。数均分子量（“Mn”）为 25500，多分散性（“D”）为 2.11。根据 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ，在得到的基体聚合物中，引入的共聚乙硅醇和 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷的百分含量分别为 95.6 重量% 和 4.4 重量%。

[0102] 实施例 8

[0103] 用水解的（3- 环氧丙氧丙基）甲基二甲氧基硅烷和水解的 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷合成的基体聚合物

[0104] 向容量为 500mL 的四口圆底烧瓶中加入 45.0g 提纯的乙硅醇基封端的二甲基（82-86%）二苯基（14-18%）硅氧烷共聚物（本文中有时称为“共聚乙硅醇”）和 190mL 庚烷。所述烧瓶装有的迪安-斯达克（“D-S”）分水器、机械搅拌装置、用于抽出监测反应进行的等分试样的橡胶隔片和用于引入单体的加料漏斗。在搅拌的同时，将烧瓶中的内容物加热回流一小时。然后，在加入 40mg 催化剂 2- 乙基己酸锡（II）之后，通过所述加料漏斗在 6 分钟内将 2.5g 水解的（3- 环氧丙氧丙基）甲基二甲氧基硅烷和 2.5g 水解的 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷的单体混合物滴加到烧瓶中。2 分钟左右在 D-S 分水器中观察到水滴。将缩合反应继续一小时。然后，将 15.0g 三甲基甲氧基硅烷（TMMS）引入反应混合物中用于封端，该反应再进行 2 小时。将得到的混合物冷却到室温并通过粗滤纸过滤入一升的分液漏斗中。用 50mL 庚烷洗涤所述烧瓶。将 50mL 乙醇加到漏斗中并将内容物充分混合。引入 200mL 甲醇并将混合物充分摇动。分层在几小时后出现并过夜达到完全分层。收集底层并在减压下旋转蒸发以回收分馏的硅氧烷基体聚合物。建议旋转蒸发的温度不高于 70℃。旋转蒸发后的产量为 41.0g。

[0105] 然后将基体聚合物通过短路蒸馏单元（由 UIC, Joliet, Illinois 提供）。短路蒸馏单元的条件为：90℃、2 毫托。加料速度为约 60g/hr。

[0106] 短路蒸馏的基体聚合物的粘度为 5800cps，折射率（“RI”）为 1.4733。数均分子量（“Mn”）为 16500，多分散性（“D”）为 2.32。根据 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ，在得到的基体聚合物中，引入的共聚乙硅醇、（3- 环氧丙氧丙基）甲基二甲氧基硅烷和 3- 丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷的百分含量分别为 94 重量%、2 重量% 和 4 重量%。

[0107] 基体聚合物的测试

[0108] 实施例 9 阐述了根据现有技术制备多碘化合物晶体（颗粒）和多碘化合物液体悬浮物的常规步骤。（参见美国专利 No. 6517746B1 的实施例 1 和美国专利 No. 6900923B2 的实施例 3 和 6。）

[0109] 实施例 9（现有技术）

[0110] 用于制备多碘化合物晶体和多碘化合物液体光阀悬浮物的配方

[0111] 向适当尺寸的罐中以所示的顺序加入如下反应物：

[0112] 132.5g 溶解于乙酸异戊酯中的 1/4sec SS 型硝化纤维素（干燥的）的

[0113] 10% 溶液，

[0114] 3g 吡嗪基-2,5- 二羧酸二水合物（前体）

[0115] 4.5g 碘

[0116] 2.64g 无水碘化钙

[0117] 1.8g 无水甲醇

[0118] 0.33g 水

[0119] 盖上罐并在 45°C 的温度 / 摇动器浴中摇动大约 3 小时。在显微镜下检查溶液以确定所述前体, CaI_2 和 I_2 完全反应, 即基本上没有未反应的前体。当初始衰减时间为 8-15 毫秒时获得最大产量。

[0120] 所述衰减时间是通过以下方法测定的。将在光阀悬浮介质中形成的颗粒的悬浮物装入包括负载间隔 33 密耳的合适电极的玻璃片的光阀池中。将所述光阀悬浮物用如来自钨灯的连续光源照射。将光阀中的颗粒悬浮物通过对电极以 10kHz 施加约 360 伏而通电至基线测量。达到光阀的开启状态大约需要 2-3 毫秒, 之后约 20 毫秒电场终止。然后测量光阀完全关闭状态的衰减。(参见美国专利 No. 5516463 第二栏第 37-48 行。)

[0121] 以 11500RPM 用离心机分离溶液 1 小时并丢弃上清液。将管颠倒至纸巾上排空 15 分钟。将来自管中的沉淀物放入涂焦油的玻璃罐中, 并记录沉淀物的重量。对每克沉淀物加入 20cps SS 型硝化纤维素在乙酸异戊酯中的 6% 的溶液 10 克。随着声波振荡摇动 1/2 小时来分散沉淀物。

[0122] 以 2500RPM 用离心机分离分散物 5-15 分钟, 并离心、收集上清液。所述衰减时间应当是 8-12 毫秒; 若更高, 则再次离心上清液。

[0123] 以 9500RPM 用离心机分离上清液 1/2 小时, 并丢弃上清液。将管颠倒至纸巾上排空 15 分钟。在涂焦油的玻璃罐中收集沉淀物, 并对每克沉淀物加入 10g 无水乙酸异戊酯。随着声波振荡摇动 1/2 小时来分散沉淀物。这在下面称为“初始浓缩物”。

[0124] 然后将所述初始浓缩物与液体悬浮介质完全混合, 该液体悬浮介质含有甲基丙烯酸月桂酯 (“LMA”) 和甲基丙烯酸羟乙酯 (“HEMA”) 的液体共聚物, 该液体共聚物是通过由美国专利 No. 6900923B2 的实施例 3 的以下合成步骤制得的。

[0125] 现有技术的甲基丙烯酸月桂酯 (“LMA”)/HEMA 共聚物的合成

[0126] 向 250mL 三口烧瓶中加入 24.42g (0.096 摩尔) LMA、0.52g (0.004 摩尔) HEMA 和 2g 1-己硫醇。向烧瓶中加入 20mL 甲苯。用磁棒和合适的搅拌装置将内容物充分混合。在加热开始前向烧瓶的内容物中鼓泡通入氮气 10 分钟, 并且鼓泡持续至聚合反应结束。没有明显的放热。将烧瓶加热到 60°C。在这个温度下引入 0.20g 偶氮双异丁腈 (AIBN) 自由基引发剂在 10mL 甲苯中的溶液。将温度在 60°C 下保持 21 小时, 并接着将烧瓶中的内容物回流约三小时。然后在减压在 100°C 下旋转蒸发而回收该聚合物。

[0127] 在 200°C、2 毫托和擦拭辊的转速为 350rpm 的条件下将聚合物通过短路蒸馏单元。提纯的聚合物产量为 20.24g (理论值的 80%)。该聚合物的 RI 为 1.4722、 M_n 为 2400 和 D 为 1.57。

[0128] 液体悬浮聚合物对于硝化纤维素聚合物是溶剂, 用该硝化纤维素可制备多碘化合物晶体, 并在 60°C 下将该组合放在旋转蒸发设备中 2 小时以蒸发乙酸异戊酯。所述液体共聚物的加入量可以根据怎样浓缩成人们需要得到的浓缩物 (即, 干燥的初始浓缩物) 的颗粒去经验确定。然后可以将该最终浓缩物用任何其它需要的一种或多种溶剂稀释, 并称为液体悬浮介质。对于本发明的基体聚合物, LMA/HEMA 的液体共聚物大约占液体悬浮介质的

66%，并且余下的液体悬浮介质含有偏苯三酸三异癸酯、全氟辛二酸二甲酯和偏苯三酸三乙酯的混和物。

[0129] 通过首先对于每 1g 基体聚合物将 0.004g Irgacure 819 光引发剂（来自 Ciba Specialty Chemicals）溶解于 2mL 的无水丙酮中，对本发明的每种基体聚合物进行测试以测定其有效性。然后将混合物放在真空烘箱中在 60°C 下 30 分钟去除该溶剂丙酮。然后，将该基体聚合物与液体光阀悬浮物充分混合以形成 SPD 乳液。该基体聚合物大约是乳液的 2/3，且液体悬浮介质与用硝化纤维素聚合物涂覆的多碘化合物晶体是剩余的 1/3。

[0130] 用刮刀将得到的乳液施覆在 ITO 涂覆的 PET 塑料基片上，形成 4 密耳厚的湿涂层，接下来与第二块 ITO 涂覆的 PET 基片紧密配合（ITO 的两个表面都与乳液接触），然后用紫外线照射（6000mJ/cm²）固化。该固化步骤使乳液层的厚度减少约 3 密耳。

[0131] 用在 60 赫兹和 400 赫兹 100 伏的交流电（AC）使固化的 SPD 膜电活化。符合要求的地进行每个膜，一般具有从关闭状态的约 3% 到开启状态的约 55% -60% 的光透射。

[0132] 将 SPD 膜与其它塑料和 / 或玻璃片或膜层压的详细方法在美国专利申请 No. 10/898303 中有描述，该专利已转让于本发明的受让人，并在本文中全文引入以作参考。为了进一步测试本发明的基体聚合物，在 Carver Press 中将 SPD 膜与两片 25 密耳厚的聚氨酯粘合剂（各位于 SPD 膜的一侧），与在该叠层的两面的两片经回火的 1/8 英寸厚的玻璃层压。该层压是在来自 Carver Press 的滚筒的压力为大气压以上约 10-20psi、在约 95°C 下、在真空中进行的。按上述的方法顺利地层压用本发明的基体聚合物制成的各 SPD 膜，没有观察到膜漏出及随后的脱层。

[0133] 应当理解的是，本发明不仅限于意在说明本发明个别方面的示例实施方式的范围中，并且功能上等同的实施方式和方法也在本发明的范围之内。实际上，除了本文中描述的这些之外，从前述的描述对本发明的各种修改对本领域的技术人员将是很明显的。

[0134] 将本文中引用的所有专利和其它参考文献引入本申请中作为参考至需要完全理解本发明的程度。