

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

F21V 9/14

G02B 26/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808446.8

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1107199C

[22] 申请日 1999.7.9 [21] 申请号 99808446.8

[30] 优先权

[32] 1998. 7. 9 [33] US [31] 60/092,198

[86] 国际申请 PCT/US99/15508 1999.7.9

[87] 国际公布 WO00/03177 英 2000.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.9

[71] 专利权人 尖端研究公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·L·萨克斯 B·范宁

S·M·斯洛瓦克

审查员 杜广元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 改善粒度分布的光偏振颗粒

[57] 摘要

一种光偏振材料颗粒的制造方法,该方法包括将适合于形成多卤化物颗粒的前体与元素碘和氢卤酸或铵、碱金属或碱土金属卤化物反应,其中该前体的平均尺寸和/或中值尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

ISSN 1008-4274

1. 一种光偏振材料颗粒的制造方法，该方法包括将适合于形成多卤化物颗粒的前体与元素碘和氢卤酸或铵、碱金属或碱土金属卤化物反应，其中该前体的平均尺寸和/或中值尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。
- 5 2. 如权利要求1的方法，其中该前体的平均尺寸和/或中值尺寸小于 $0.75\mu\text{m}$ 。
3. 如权利要求1的方法，该方法还包括在反应前使该前体达到所需的粒度，其方法是降低前体的粒度，但不引起减小了尺寸的颗粒聚集或结块。
- 10 4. 如权利要求1的方法，其中该前体是有机化合物的多卤化物。
5. 如权利要求4的方法，其中有机化合物的多卤化物是生物碱酸式盐等。
6. 如权利要求1的方法，其中该前体是含氮的有机化合物。
7. 如权利要求1的方法，其中该前体是奎宁生物碱的盐。
- 15 8. 如权利要求1的方法，其中该前体是含有一个或几个能够螯合氢、铵或金属离子的基团的有机化合物。
9. 按照权利要求1~8中任何一项所述的方法制备的颗粒。

改善粒度分布的光偏振颗粒

发明领域

5 本发明涉及用于液体悬浮液和光阀、薄膜以及固化悬浮液方面的，改善了粒度分布的光偏振颗粒的制造方法。

背景

已知用光阀来调制光线已经有六十多年了，如在本文中所使用的，可以将光阀描述为由两层壁形成的小室，中间间隔很小的距离，至少一个壁是透明的，在两个壁上都装有电极，一般呈透明的导电涂层的形式。
10 该室含有一种光调制元件，它可以是一种颗粒的液体悬浮液，或者是一层在其中分布和灌封着颗粒液体悬浮液的小滴的塑料薄膜。

液体悬浮液（在本文中有时称为液体光阀悬浮液）含有悬浮在液体悬浮介质中的小颗粒。在没有施加电场时，液体悬浮液中的颗粒表现出
15 随机的布朗运动，因此根据小室的结构、颗粒的种类和浓度以及光线所含能量，通过该小室的光束会发生反射、透射或吸收。这时光阀处于相对暗的闭合（OFF）状态。然而，当通过光阀中的光阀悬浮液施加电场时，颗粒就排列整齐，对于许多种悬浮液，大部分光线可以通过小室。这时光阀就处于相对透明的打开（ON）状态。

20 光阀被推荐用于许多目的，包括例如字母数字显示、电视显示、窗、遮阳棚、遮光板、镜子、眼镜等，用来控制通过它们的光量。在本文中叙述的光阀还被认知为是“悬浮颗粒装置”或“SPD”。

对于许多应用，可活化的材料优选是塑料薄膜而不是液体悬浮液。比如，在用作可变透光窗的光阀中，在其中分布有液体悬浮液小滴的
25 塑料薄膜就优于单用液体悬浮液，因为通过使用薄膜可以避免静压效应，例如与高的液体悬浮液柱相关的鼓胀，也可以避免可能的泄漏危险。使用塑料薄膜的另一个优点在于，在塑料薄膜中，颗粒一般只是存在于很小的液滴中，因此当用电压反复活化薄膜时，不会发生明显的聚集作用。

30 因此，在本文中使用的“光阀薄膜”是在其中分布着颗粒的液体悬浮液小滴的薄膜。

在美国专利 5,409,734 中公开了由均相溶液经相分离制造的一类光

膜。在转让给本发明的受让人的美国专利 5,463,491 和 5,463,492 中公开了经交联乳液制造的光膜。所有这些专利和其它专利和在本文中列举的其它来源在本文中都被引作参考。

对于在固化悬浮液如光偏振片（有时称作片状偏振器，可以将它们切割作成偏振太阳镜片或用作滤光镜）中的应用，光偏振颗粒可以分散在，或分布在适当的成膜材料（如醋酸纤维素或聚乙烯醇等）的片中。在现有技术中，制造片状偏振器用的固化悬浮液的方法是已知的。然而，在这些固化悬浮液中，颗粒是不能移动的。见美国专利 2,178,996 和 2,041,138。

10 液体光膜悬浮液

1. 液体悬浮介质和稳定剂

液体光膜悬浮液可以是现有技术中已知的任何液体光膜悬浮液，可以按照已知的技术进行配制。在本文中使用的术语“液体光膜悬浮液”指的是一种在其中分散了许多小颗粒的“液体悬浮介质”。该“液体悬浮介质”含有一种或几种非水耐电的液体，在其中优选溶解有至少一种聚合类稳定剂，其作用是降低该颗粒聚集的倾向，并保持它们分散和呈悬浮液的状态。

本发明的液体光膜悬浮液可以包括任何前面提议的，用来在光膜中悬浮颗粒的液体悬浮介质。在这里可以使用在现有技术中使用的液体悬浮介质，比如，但不限于在美国专利 4,247,175 和 4,407,565 中公开的那些液体悬浮介质。一般说来，要选择一种或两种液体悬浮介质或溶解在其中的聚合稳定剂，使得在重力平衡下保持住悬浮的颗粒。

当使用聚合稳定剂时，它可以是单一品种的固体聚合物，此聚合物能和颗粒表面结合，但也能溶解于液体悬浮介质中的一种或几种非水液体中。另外，可以有二种或多种充当聚合稳定体系的固体聚合稳定剂。比如，该颗粒可以涂布第一种固体聚合稳定剂，如硝基纤维素（实际上它给颗粒提供了一种平表面涂层）和一种或几种其它类型的固体聚合稳定剂（它与第一种固体聚合稳定剂结合或连接，并溶解于液体悬浮介质中），给颗粒提供分散和空间保护。如在美国专利 30 5,463,492 中所述，液体聚合稳定剂可以用来促进，特别是在 SPD 中促进光膜。

2. 颗粒

众所周知，可以将无机和有机颗粒用在光阀悬浮液中。然而，本发明涉及一种制备颗粒的改进的方法，这种颗粒是有机化合物的多卤化物（在现有技术中有时指的是全卤化物），如生物碱的酸式盐等。本发明的多卤化物颗粒可以是光偏振性的，如含卤素的光偏振材料，例如生物碱酸式盐的多卤化物。（在本文中使用的“生物碱”一词指的是有机含氮碱，如在 Hackh 的《化学词典》（Chemical Dictionary）第四版，McGraw-Hill 图书公司，New York, 1969 中所定义的）。众所周知，如果制备生物碱酸式盐的多卤化物，该生物碱部分可以是如在上述的 Hackh 的《化学词典》所定义的奎宁生物碱。美国专利 2,178,996 和 2,289,712 详细地提到了奎宁生物碱酸式盐的多卤化物的用途。这些颗粒可以是吸收光的或反射光的。此颗粒还可以是奎宁生物碱酸式盐的氢化多卤化物，如在美国专利 4,131,334 中叙述的二氢辛可尼啶硫酸盐的多碘化物。

最近，在美国专利 4,877,313、5,002,701、5,093,041 和 5,516,463 中提出了用于光阀的具有优异特征的改进的多卤化物颗粒。这些“多卤化物颗粒”是通过有机化合物，一般是含氮的有机化合物与元素碘和氢卤酸或铵、碱金属卤化物或碱土金属卤化物反应而得到的。在本文中将这些有机化合物称作“前体”。

在前苏联《普通化学杂志》（The Journal of General Chemistry）第 20 卷，1005~1016 页（1950）中，D. A. Godina 和 G. P. Faerman 的文章《多碘化物的光学性能和结构》中也详细地讨论了现有技术中的多卤化物颗粒。比如碘硫酸奎宁是奎宁硫酸氢盐的多碘化物，《Merck 索引》（The Merck Index）第 10 版（Merck & Co., Inc., Rahway, N. J.）在“奎宁碘硫酸盐”的名下以 $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HI \cdot I_4 \cdot 6H_2O$ 的式子给出了其分子式。在多碘化合物中，设想以碘负离子形成了链，该化合物是强光偏振器。见美国专利 4,877,313 和 Teitelbaum 等人的《美国化学学会志》（JACS）100（1978），3215~3217 页。在本文中使用的术语“多卤化物”指的是如多碘化物的化合物，但其中至少有某些碘负离子被其它的卤素负离子所代替。

众所周知，可用于光阀的多卤化物颗粒优选是具有胶体尺寸的，这就是说该颗粒的最大尺寸平均约 $1\mu m$ 或更小。优选大多数多卤化物颗粒的最大尺寸小于蓝光波长的一半，即 2000\AA 或更短，以保持光散射极

低。

本发明的说明

本发明提供了一种特别适合于作为液体光阀悬浮液颗粒的多卤化物颗粒的制备方法，该方法包括使具有规定颗粒尺寸的“前体”与元素碘和氢卤酸或铵、碱金属或碱土金属的卤化物反应。该前体可以是以前通过与元素碘和氢卤酸或铵、碱金属或碱土金属卤化物反应，用来形成有机多卤化物颗粒的任何化合物。比如，该前体可以是奎宁生物碱酸式盐（美国专利 2,178,996 和 2,289,712）、氢化的生物碱酸式盐（美国专利 4,131,334）或含有一个或几个能螯合氢、铵或金属离子的基团的有机化合物（美国专利 4,877,313、5,002,701、5,093,041 和 5,516,463），所有这些美国专利在此都引作参考。该前体可以是任何颜色的，但一般是由浅白色或近于纯白色的晶体（在本文中有时称作“颗粒”）组成。

我们惊奇地发现，如果前体的平均尺寸和/或中值尺寸小于 $1\mu\text{m}$ ，优选小于 $0.75\mu\text{m}$ ，则由其制造的多卤化物颗粒的质量会得到明显的改善。使前体颗粒粉碎（减小尺寸）而达到所需的粒度，这可以由任何能够减小其尺寸的装置来实现，只要此过程不引起被粉碎的颗粒聚集或结块就行，因为聚集或结块会抵消粉碎的优点，并会在实际上引起颗粒有效尺寸的增大。比如，可以用研钵和研杵，或者用球磨机或任何适当的装置将前体颗粒粉碎或研磨，可以在干态或用液体润湿，或者用其它固体惰性物质以帮助粉化。另外，前体颗粒会因为受到快速气流运动的作用而互相冲撞，比如用超声气流或空气气流的鼓吹。

正如在本文中使用的，如果说前体颗粒或晶体已经被破碎，或者说减小了尺寸，那就意味着其平均尺寸和/或其中值尺寸被减小了。在本文中使用的颗粒“尺寸”意味着并指的是颗粒的最大尺寸。

在下面的实施例中以优选的实施方案来说明本发明。

一种典型的新式现有技术的多卤化物颗粒（晶体）是吡嗪-2,5-二羧酸二水合碘化钙多碘化物。在实施例 1 中公开了制造这种晶体和其液体悬浮液用于光阀的程序。

实施例 1（现有技术）

制造多碘化物晶体及其液体光阀悬浮液的配方

在一个适当大小的罐中按所示的顺序加入如下的试剂：

160g	1/4sec ss 型硝基纤维素 (干) 溶解于醋酸己酯中的 6.98% 溶液
3g	吡嗪-2,5-二羧酸二水合物 (前体)
4.5g	碘
2.64g	无水碘化钙
1.8g	无水甲醇
0.33g	水

盖上罐子并振摇大约半小时。将罐放入超声波发生器，直至溶液完全变蓝，大约需要 10 小时。在显微镜下观察溶液，以确定前体、 CaI_2 和碘已充分反应，即没有明显数量的未反应前体存在。当初始衰变时间为 8-15 毫秒时，得到最大的产率。如果衰变时间短于 8 毫秒，就在加入甲醇后加入大约 0.05g 水重新进行配制。

按下面的操作确定衰变时间。将形成的颗粒在光阀悬浮介质中的悬浮液填充到光阀室中，该光阀室包括两片带有适当电极的玻璃片，其间相距 5mil。用比如在钨灯中产生的连续光照射该光阀悬浮液。在电极上施加相对于基线测量 55V 的 10Hz 电压，使在光阀中的颗粒悬浮液激发。需要大约 2-3 毫秒使光阀达到开启状态，在大约 20 毫秒后断开电场。随后测量光阀变到全闭合状态 (OFF) 的衰变时间。(见美国专利 5,516,463 的第二栏, 37-48 行)。

在 11,500rpm 下将该溶液离心 1hr，弃去上层清液。将排水管朝下放到纸巾上 15min。从管里将沉淀物放到已称重的玻璃罐中，并记录下沉淀重量。每克沉淀加入 15g 醋酸己酯，振摇半小时，再用超声波处理 10hr 使沉淀分散。

在 2,500rpm 下将分散液离心 5-15min，倾析并收集上层清液。衰变时间应为 8-12 毫秒，如果过高，再次离心上层清液。

在 9,500rpm 下离心上层清液半小时，并弃去上层清液，将排水管道朝下放到纸巾上 15min。在已称重的玻璃罐中收集沉淀，每克沉淀加入 10g 无水醋酸异戊酯。振摇半小时，再用超声波处理 10hr 将沉淀分散。在下面称之为“初始浓缩液”。

在美国专利 5,463,491 的第 4 栏，第 48-66 行叙述了一种液体增塑剂偏苯三酸三正戊酯 (TNPTM)，以 9g 的量将其加入到初始浓缩液中，一起放入 60℃ 的旋转蒸发装置中 2hr，将醋酸异戊酯蒸发掉。可以根据

得到的最终浓缩液（即干燥后的初始浓缩液）中需要多大的颗粒浓度，凭经验确定加入的 TNPTM 的量。然后可以用任何其它浓聚合物可以溶解的所需溶剂或混合溶剂来稀释最终浓缩液。可以使用其它的液体增塑剂。

- 5 为了制备在 SPD 光阀薄膜中使用的浓缩液，按照美国专利 5,463,492 的一个实施方案的指导，在蒸发醋酸异戊酯之前在上述的初始浓缩液中不加入 TNPTM，而是可以加入液体聚合物，比如丙烯酸正丁酯/丙烯酸七氟丁酯/丙烯酸羟乙基酯共聚物。

可以对上述的制造多碘化物晶体的操作程序进行各种变更，比如改变一些反应剂的数量、改变离心时间或操作程序，或者改变超声波处理。

实施例 2 给出了在实施例 1 中使用的前体材料，即吡嗪-2,5-二羧酸二水合物的现有技术制造方法。

实施例 2（现有技术）

- 15 吡嗪-2,5-二羧酸二水合物的制造方法

在一个装有机械搅拌和回流冷凝器的 1L 圆底烧瓶中加入 2,5-二甲基吡嗪（25g）、吡啶（500mL）、二氧化硒（125g）和水（50mL）。将混合物回流 11~12hr，在大约 20min 后，沸腾的溶液呈现橙红色，同时硒逐渐沉淀出来。

- 20 让悬浮液冷却到室温，过滤出沉淀，即吡嗪-2,5-二羧酸和硒的混合物。用过滤出的反应溶剂淋洗烧瓶和搅拌器。将反应溶剂返回到烧瓶中重新使用。用 2N 的氢氧化铵洗涤沉淀，直至所有的吡嗪-2,5-二羧酸都溶解。以 30mL/min 的流速将 2N 的氢氧化铵与吡嗪-2,5-二羧酸一起通过浆液化 Darco 活性炭（12~20 目，250 g）的色谱柱。

- 25 将浓盐酸（100mL）加入到 400mL 一份的无色洗脱液中，得到吡嗪-2,5-二羧酸的白色沉淀，将其过滤出，用 20mL 2N 的盐酸和 20mL 冰冷的水洗涤，再用 20mL 丙酮洗涤。使沉淀风干直至没有丙酮的气味后，得到前体，即吡嗪-2,5-二羧酸二水合物备用。

- 30 为了展现本发明改善了本文所指的多卤化物颗粒的质量，并为了对此改善进行定量，须要定义几个术语。在未活化条件下光阀窗测试室的光密度是其闭合状态（OFF）的光密度“OD_{off}”。当在测试室的导电涂层（电极）上加上电压时，在室中所含的液体悬浮液或薄膜中的颗粒发生

取向，引起透射光增加，并引起光密度下降。当该室被活化或者说开启时，在本文中称此降低的光密度为“OD_{on}”。为了进行本文中的测试，施加频率为 10KHz 的有效值 (RMS) 55V 电压，使用电极间隔为 5mil 的测试室。因此，施加在测试室上的电场强度为 11V 有效值/mil。在本文中
 5 将 OD_{off} 除以 OD_{on} 称之为光密度比，或称之为 ODR。在上面的实施例 1 中，公开了测量测试室中液体悬浮液的衰变时间 t_d 的方法。一般说来，希望光阀液体悬浮液具有较大的 ODR 和较小的 t_d。因此，为了测量悬浮液的总体性质，我们定义其效率 E 为其 ODR 除以其以秒为单位的 t_d。比如，一种液体悬浮液的光密度比为 2.0，而衰变时间是 10 毫秒 (0.018 秒)，
 10 计算出其效率就是 E=2.0/0.018=111。

可以得到的 E 越高越好。

实施例 3A

在一个 Erlenmeyer 烧瓶中，将所示数量的下列物质溶解于 132.5g 含有 6.98% 溶解的 1/4ss 型硝基纤维素的醋酸己酯溶液 (含有 0.11g 水)
 15 中：

4.5g	碘
2.64g	无水碘化钙
1.8g	甲醇
0.53g	水

然后在上述的溶液中加入 3g 在前面实施例 2 中所述的由现有技术方法制备的吡嗪-2,5-二羧酸二水合物 (前体)，将烧瓶放在 45℃ 的由 Elmeco 工程公司 (Rockville, Maryland) 制造的型号为 WB-20 的水浴振摇器中 3hr。然后将此悬浮液用超声波搅拌 2hr。在下面表 1 中记录
 20 了前体的粒度。

实施例 3B

重复实施例 3A，只是由供应商 (Aveka 公司, Woodbury, Minnesota) 在本文中称作“扁平磨” (pancake mill) 的机器中预先将前体粉碎，此机器使用了超声波空气流，引起前体颗粒彼此剧烈碰撞。该前体的粒
 25 度记录在下面的表 1 中。

从 Erlenmeyer 烧瓶中取出实施例 3A 和 3B 的悬浮液，按照实施例 1 的操作程序离心，得到初始浓缩液。

表 1 汇总了在实施例 3A 和 3B 中所叙述的各种悬浮液的数据，分别

是 ODR、衰变时间、效率和所用前体颗粒的平均尺寸以及中值尺寸。

表 1

两种多碘化物悬浮液的数据比较
 第一种是用现有技术制造的前体制备
 第二种是用粉碎的前体制备

5

	所用前体颗粒的尺寸		光密度比*	衰变时间*	效率*
	平均尺寸	中值尺寸			
实施例 3A	6.33 μm	1.12 μm	3.13	23ms	136
实施例 3B	0.74 μm	0.68 μm	3.00	10.5ms	285

*对于初始浓缩液（如实施例 1 中所述），但在初始反应后只有 2hr 的超声波处理，在第一和第三离心步骤之后再加上振摇和 2hr 的超声波处理。

10 除了吡嗪-2,5-二羧酸二水合物以外，在现有技术中或在今后发明中使用的任何固体前体，只要能够用来制造多卤化物颗粒，都可以如本发明所公开的进行有利地粉碎。

15 虽然我们不希望被任何特定的理论所束缚，来说明为什么粉碎会导致增强多卤化物颗粒的效率，但我们认为粉碎之所以增强效率，是因为能够形成更小的颗粒，而且在大约同时它们开始生长，因此可以产生粒度分布比现有技术悬浮液的多分散性更小的悬浮液。