



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월20일
 (11) 등록번호 10-0815642
 (24) 등록일자 2008년03월14일

(51) Int. Cl.

G02B 26/00 (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2002-7015391
- (22) 출원일자 2002년11월15일
 심사청구일자 2006년03월17일
 번역문제출일자 2002년11월15일
- (65) 공개번호 10-2003-0001505
- (43) 공개일자 2003년01월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2001/016805
 국제출원일자 2001년05월23일
- (87) 국제공개번호 WO 2001/90797
 국제공개일자 2001년11월29일
- (30) 우선권주장
 09/577,803 2000년05월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 us04273422a
 US05,103,336A
 US04,919,521A
 US04,664,479A

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 고재현

(54) 개선된 특성을 갖는 SPD 필름 및 이를 포함하는 광 밸브

(57) 요약

본 발명은 광 밸브의 광 변조 유닛으로서 사용하기에 적절한 필름에 관한 것이다. 이러한 필름은 교차결합된 중합체 매트릭스에 분포된 액체 광 밸브 현탁액의 액적을 포함하는 교차결합된 중합체 매트릭스를 포함한다. 중합체 매트릭스는 교차결합 이전에 브룩필드 점도가 2,000 cPs 이상인 중합체를 포함한다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

교차결합된 중합체 매트릭스를 포함하고, 액체 광 밸브 현탁액의 액적이 상기 교차결합된 중합체 매트릭스 내에 분포된, 광 밸브의 광 변조 유닛으로서 사용하기에 적절한 필름으로서, 상기 중합체는 비닐 함유 또는 자유 라디칼 또는 양이온 중합성 기를 갖는 알킬디알콕시 실란 또는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실란인 공단량체를 포함하고, 이 필름은 상기 중합체의 교차결합으로 인하여 실질적으로 손상되지 않으며, 중합체 매트릭스는 교차결합 이전에 브룩필드 점도가 2,000 cPs 내지 15,000 cPs인 중합체를 포함하는 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스는 브룩필드 점도가 약 6,000~15,000 cPs 인 중합체를 포함하는 것인 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 중합체 매트릭스는 브룩필드 점도가 약 8,000~15,000 cPs인 중합체를 포함하는 것인 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스는 말단에 실란올을 갖는 디페닐디알킬 실록산의 공중합체를 포함하는 것인 필름.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 중합체는 1 이상의 코포디실란올로부터 유도되는 것인 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 1 이상의 코포디실란올은 디할로 말단기를 포함하는 올리고머인 것인 필름.

청구항 8

제6항에 있어서, 1 이상의 코포디실란올은 말단에 실란올을 갖는 알킬페닐 단독중합체 또는 디페닐디알킬 실록산인 것인 필름.

청구항 9

대향 셀 벽면을 갖는 광 밸브에 있어서, 제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 의한 필름이 광 밸브의 광 변조 유닛으로서 셀 벽면 사이에 존재하는 것인 광 밸브.

청구항 10

필름의 형태로 교차결합된 중합체 매트릭스를 포함하고, 액체 광 밸브 현탁액의 액적이 상기 교차결합된 중합체 매트릭스 내에 분포된, 광 밸브의 광 변조 유닛으로서 사용하기에 적절한 필름으로서, 상기 광 밸브 현탁액은 액체 현탁 매질 중에 현탁된 입자를 포함하고, 상기 필름이 제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 의한 필름인 것인 필름.

청구항 11

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체 매트릭스가 비닐 함유 또는 자유 라디칼 또는 양이온 중합성 기를 갖는 알킬디알콕시 실란 또는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실란인 공단량체를 포함하는 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 브룩필드 점도가 2,000 cPs 내지 15,000 cPs인 필름.

청구항 12

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체 매트릭스가 비닐 함유 또는 자유 라디칼 또는 양이온 중합성 기를 갖는 알킬디알콕시 실란 또는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실란인 공단량체를 포함하는 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 브룩필드 점도가 약 6,000 cPs 내지 15,000 cPs인 필름.

청구항 13

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체 매트릭스가 비닐 함유 또는 자유 라디칼 또는 양이온 중합성 기를 갖는 알킬디알콕시 실란 또는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실란인 공단량체를 포함하는 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 브룩필드 점도가 약 8,000 cPs 내지 15,000 cPs인 필름.

청구항 14

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체 매트릭스가 비닐 함유 또는 자유 라디칼 또는 양이온 중합성 기를 갖는 알킬디알콕시 실란 또는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실란인 공단량체를 포함하는 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 브룩필드 점도가 2,000 cPs 내지 15,000 cPs이고, 상기 중합체 매트릭스는 말단에 실란올을 갖는 디페닐디알킬 실록산의 공중합체를 포함하는 것인 필름.

청구항 15

삭제

청구항 16

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체 매트릭스가 비닐 함유 또는 자유 라디칼 또는 양이온 중합성 기를 갖는 알킬디알콕시 실란 또는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실란인 공단량체를 포함하는 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 브룩필드 점도가 2,000 cPs 내지 15,000 cPs이고, 상기 중합체는 1 이상의 코포디실란올로부터 유도되는 것인 필름.

청구항 17

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체는 1 이상의 코포디실란올로부터 유도되는 것이고, 상기 1 이상의 코포디실란올은 디할로 말단기를 포함하는 올리고머인 필름.

청구항 18

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 상기 중합체는 1 이상의 코포디실란올로부터 유도되는 것이고, 상기 1 이상의 코포디실란올은 말단에 실란올을 갖는 알킬페닐 단독중합체 또는 디페닐디알킬 실록산인 필름.

청구항 19

중합체 매트릭스 및 콜로이드 입자의 액체 현탁액을 포함하는 에멀전을 경화시켜 형성된 SPD 필름으로서, 제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 의한 필름이 광 밸브의 광 변조 유닛으로서 셀 벽면의 사이에 존재하는 것인 필름.

청구항 20

제12항 내지 제14항 및 제16항 내지 제18항 중 어느 하나의 항에 있어서, 필름은 자외선 방사 또는 전자 비임에 의하여 경화되는 것인 SPD 필름.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 개선된 SPD 필름, 특히 이러한 필름에 사용되거나 또는 사용 가능한 매트릭스 중합체에서의 개선점,

이러한 필름을 포함하는 광 밸브에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 지난 60 년간 광 밸브는 광을 변조시키는데 사용되는 것으로 공지되어 왔었다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 광 밸브는 소간격으로 이격된 2 개의 벽면으로 형성된 셀로서 설명될 수 있으며, 여기서 1 이상의 벽면은 투명하고, 이의 표면상의 진극을 갖는 벽면은 투명한 진도성 코팅의 형태로 존재한다. 이러한 셀은 광 변조 부재 (때로는 "활성화 가능한 소재"로서 지칭되기도 함)를 포함하는데, 이는 입자의 액체 현탁액의 액적이 분포된 플라스틱 필름 또는 입자의 액체 현탁액이 될 수 있다.
- <3> 액체 현탁액 (때로는 "액체 광 밸브 현탁액"으로서 지칭되기도 함)은 액체 현탁 매질내에 현탁된 소립자를 포함한다. 인가된 전기장이 없을 경우, 액체 현탁액 중의 입자는 브라운 운동으로 인하여 무작위로 운동하게 되어 셀에 통과되는 광의 비입은 셀 구조, 입자의 성질 및 농도 및 광의 에너지 크기에 따라 반사, 투광 또는 흡광된다. 그래서, 광 밸브는 OFF 상태에서는 비교적 어둡게 된다. 그러나, 전기장이 광 밸브내의 액체 광 밸브 현탁액을 통하여 인가되는 경우, 입자는 정렬되며, 많은 현탁액의 경우에는 대부분의 광이 셀을 통과할 수 있다. 그래서, 광 밸브는 ON 상태에서는 비교적 투명하게 된다. 또한, 본 명세서에 기재된 유형의 광 밸브는 "현탁된 입자 장치" 또는 "SPD"로서 지칭되어 있다.
- <4> 광 밸브는 예를 들면 문자숫자식 디스플레이 및 텔레비전 디스플레이; 램프, 카메라, 광학 섬유용 필터 및 디스플레이용 필터; 광이 통과하거나 또는 이로부터 반사되는 양을 조절하기 위한 윈도우, 썬루프, 썬바이저, 안경, 고글 및 거울 등을 비롯한 각종의 적용예에 사용하기 위하여 제안되었다. 윈도우의 비제한적인 예로는 상업용 건물, 온실 및 주택을 위한 건축용 윈도우, 차량, 보트, 열차, 비행기 및 우주선용 윈도우, 문구멍을 비롯한 도어용 윈도우, 오븐 및 냉장고 및 이의 칸막이 등과 같은 가정용 기구용 윈도우 등이 있다.
- <5> 많은 적용예의 경우, 활성화 가능한 소재, 즉 광 변조 소자는 액체 현탁액보다는 소성 필름인 것이 바람직하다. 예를 들면, 가변 광 투광 윈도우로서 사용되는 광 밸브에서, 액체 현탁액의 액적이 분포된 플라스틱 필름이 액체 현탁액 단독에 대하여 바람직한데, 이는 유체정역학적 압력 효과, 즉 액체 현탁액의 높은 컬럼과 관련된 돌출(bulging)이 필름의 사용을 통하여 회피될 수 있으며, 가능한 누출의 위험성도 회피될 수 있다. 이러한 플라스틱 필름을 사용하는 경우의 또다른 잇점으로는 플라스틱 필름에서, 입자는 일반적으로 매우 작은 액적내에서만 존재하므로, 필름이 전압을 사용하여 반복적으로 활성화되는 경우에는 눈에 떨 정도로 응집되지 않게 된다.
- <6> 본 명세서에서 사용된 용어 "광 밸브 필름"이라는 것은 필름내에 또는 필름의 일부에 분포된 입자의 액체 현탁액의 액적을 포함하는 필름을 지칭한다.
- <7> 교차결합 에멀전으로 생성된 광 밸브가 공지되어 있다. 본 발명의 출원인에게 양도된 미국 특허 제5,463,491호, 동제5,463,492호 및 동제5,728,251호 및 미국 특허 출원 제08/941,599호를 참고한다. 본 명세서에서 인용된 특허 및 특허 출원 및 기타의 특허 및 인용 문헌 모두는 본 명세서에서 참고로 인용한다.
- <8> 액체 광 밸브 현탁액
- <9> 1. 액체 현탁 매질 및 안정화제
- <10> 액체 광 밸브 현탁액은 종래 기술에 공지된 모든 액체 광 밸브 현탁액이 될 수 있으며, 이는 당업자에게 공지된 기법에 의하여 배합될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 "액체 광 밸브 현탁액"은 "액체 현탁 매질"을 의미하는 것으로서, 이는 다수의 소립자가 분산되어 있는 것이다. "액체 현탁 매질"은 1 이상의 비수성, 전기 저항성 액체를 포함하며, 여기서 입자를 응집시키고 이를 분산시키고 현탁된 상태를 유지하도록 하는 경향을 저하시키도록 작용하는 1 이상의 유형의 중합체 안정화제를 용해시키는 것이 바람직하다.
- <11> 본 발명에서 유용한 액체 광 밸브 현탁액은 입자를 현탁시키기 위하여 광 밸브에 사용하도록 종래에 제안되었던 입자의 액체 현탁 매질 등이 될 수 있다. 본 명세서에서 유용하고, 종래 기술에 공지된 액체 현탁 매질의 비제한적인 예로는 미국 특허 제4,247,175호 및 동제4,407,565호에 개시된 액체 현탁 매질 등이 있다. 일반적으로 액체 현탁 매질 또는 이에 용해된 중합체 안정화제 중 하나 또는 모두는 현탁된 입자가 중력 평형 상태를 유지하도록 선택된다.
- <12> 사용된 중합체 안정화제는 입자의 표면에 결합되는 고흡 중합체의 단일 유형이 될 수 있으나, 이는 액체 현탁 매질의 액체 또는 비수성 액체에 용해될 수 있다. 또는, 중합체 안정화제 시스템으로서 작용하는 2 이상의 고흡 중합체 안정화제가 존재할 수 있다. 예를 들면, 입자는 실제로 입자를 위한 수평 표면 코팅을 제공하게 되는 니

트로셀룰로스과 같은 제1유형의 고품 중합체 안정화제 및, 제1유형의 고품 중합체 안정화제에 결합되거나 또는 이와 관련되어 있으며 액체 현탁 매질에 용해되어 입자의 분산 및 입체적 보호를 제공하는 1 이상의 추가 유형의 고품 중합체 안정화제로 코팅될 수 있다. 또한, 액체 중합체 안정화제는 특히 미국 특허 제5,463,492호에 기재된 바와 같이 SPD 광 밸브 필름에 사용하는 것이 이로울 수 있다.

<13> 2. 입자

<14> 광 밸브 현탁액에는 무기 및 유기 입자를 사용할 수 있으며, 이러한 입자는 전자기 스펙트럼의 가시 부분의 전부 또는 일부에서 흡광 또는 광 반사될 수 있다.

<15> 통상의 SPD 광 밸브는 일반적으로 콜로이드 크기를 갖는 폴리할라이드 입자를 사용하여 왔다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "콜로이드"라는 것을 입도에 적용할 경우, 이는 입자의 최대 크기가 평균 1 마이크로 이하인 것을 의미한다. SPD 광 밸브 현탁액에 사용되거나 또는 사용하고자 하는 입자의 폴리할라이드 또는 기타의 유형은, 광 산란이 극히 낮게 유지되도록, 최대 크기가 청색광 파장의 절반 미만, 즉 2,000 Å 이하이다.

<16> 종래 기술의 필름의 문제점

<17> 후술할 종래의 교차결합성 SPD 필름은 여러 문제점이 있어서 필름을 상업적으로 대량 생산할 수가 없다.

<18> 미국 특허 제5,463,491호 및 동제5,463,492호에는 열을 사용하여 통상적으로 경화된 교차결합된 SPD 필름이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 필름을 열로 경화시키는데 소요되는 시간은 주로 약 1 시간 정도로서, 이는 필름 코팅의 공업적 공정으로서 너무 길어서 곤란하다. 이에 비하여, 코팅된 필름을 UV 경화시키는 것은 수 초의 시간으로도 공업적으로 수행될 수 있으며, 이는 고속으로 이동하는 웹 포함 코팅 필름이 가능케 한다. 또한, 전술한 2 개의 특허의 경우, 경화된 매트릭스 중합체에서의 액적을 비교적 균일하게 분포시키기 위하여, 일반적으로 유화제, 이른바 "교차결합성 유화제"로서 작용하는 매트릭스 중합체에 측쇄 에스테르기를 혼입시키거나 또는 별도의 유화제를 사용하여야만 하였다. 이러한 공정이 효율적이기는 하였으나, 교차결합성 유화제는 합성이 곤란하며, 저장 수명 또한 그리 길지 않았다.

<19> 필름의 UV 코팅은 공업적 기법으로서 이미 확립되어 있는 기법이다. SPD 필름을 경화시키기 위하여 UV 방사선을 사용하고자 하는 시도(미국 특허 제5,463,491호의 실시예 13 참조)는 매트릭스내에서 캡슐화된 현탁액이 형성되어 상업적으로 실행 가능하지 않는데, 이는 액적(캡슐)내의 액체 현탁액이 청색에서 적색으로 뚜렷히 변색되어 크게 분해되었기 때문이다. 게다가, UV 방사선을 사용하여 필름을 경화시키는데 소요되는 시간, 예컨대 10 분은 너무 길어서 상업적 실효성이 없었다. 또한, 이러한 경우에서의 매트릭스 및 현탁액의 굴절율의 부조화로 인하여 연무 현상이 발생하므로 바람직하지 않았었다.

<20> 종래의 SPD 필름은 일반적으로 1 이상의 합성이 곤란한 단량체의 사용을 필요로 하였다. 이러한 단량체의 예로는 미국 특허 제5,463,492호의 실시예 24에 언급되어 있는 1,4-비스(히드록시디메틸실릴)벤젠 등이 있다. 이러한 단량체는 생산이 곤란할 뿐 아니라, 단가가 매우 높다.

<21> UV 경화성 필름은 미국 특허 출원 제08/941,599호에 개시되어 있다. 이러한 필름이 실질적으로 변색을 일으키지 않으면서 신속하게 경화될 수 있으며, 매트릭스와 액적의 굴절율이 조화를 이룰 수도 있기는 하나, 필름은 여전히 바람직하지 못한 결함을 지닌다. 예를 들면, 상기 단락에서 언급된 단량체의 입수 곤란성은 미국 특허 출원 제08/941,599호(실시예 1)에서도 여전히 개시되어 있다. 또한, 매트릭스내에서의 우수한 액적 분포를 수행하기 위하여 교차결합성 유화제 또는 별도의 유화제를 사용하여야만 한다. 또한, 미국 특허 출원 제08/941,599호의 방법에 의하여 생성된 UV 교차결합성 실록산 공중합체의 점도는 일반적으로 매우 낮다. 예를 들면, 미국 특허 출원 제08/941,599호의 실시예 1에서는 22.9°C에서의 점도가 423 센티포이즈 정도인 공중합체의 제법이 상술되어 있다.

<22> UV 교차결합성 중합체의 특성의 저장 수명을 얻기 위하여서는 말단의 캡핑이 필요하다. 그러나, 브윈스테드산 촉매를 사용하는 종래의 중합체 합성은 겔을 형성하게 되며, 분자량을 상향 유지하기 위하여 고온에서가 아니라 실온에서 말단의 캡핑을 수행할 것을 요하나, 이러한 촉매 자체는 최대 분자량이 약 10,000 미만으로 제한되어 있다. 또한 수율도 55~65% 정도인 것이 통상적이다.

발명의 상세한 설명

<23> 본 발명은 종래 기술의 여러 단점을 극복하였으며, 유사한 특성을 갖는 점도가 적절히 높은 UV 교차 결합성 중합체를 반복적으로 합성할 수가 있다.

- <24> 1,4-비스(히드록시디메틸실릴)벤젠 대신에, 말단에 실란올을 갖는 디페닐디알킬 실록산의 공중합체를 사용한다. 이러한 물질의 예로는 미국 코네티컷주 락키 힐에 소재하는 유.씨.티 코포레이션에서 시판하는 말단에 실란올을 갖는 디페닐디메틸 실록산의 공중합체 등이 있다. 하기의 실시예에서, 공중합체 ("코포디실란올"로 지칭함)는 180℃에서의 진공 증류에 의하여 고리형 실록산을 제거하기 위하여 사용전에 정제 처리하여야만 한다.
- <25> 말단에 실란올을 갖는 디페닐디알킬 실록산의 공중합체와 관련하여, 알킬은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 예를 들면 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₄ 알킬, 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 가장 바람직하게는 메틸이다. 본 발명에 사용된 측쇄 페닐을 갖는 실록산 공중합체의 제조에서, 공단량체는 3-(메트)아크릴옥시 알킬 디알콕시알킬 실록산이 될 수 있으며, 여기서 알콕시기는 동일하거나 상이할 수 있으며, 이는 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₄ 알콕시기가 될 수 있다. 알킬은 알킬 디알콕시알킬 실록산과 관련하여 전술한 바와 같을 수 있다. 또한, 공단량체는 비닐 함유 또는 자유 라디칼 중합성기 또는 기타의 기, 예컨대 양이온 중합성 부분, 예컨대 에폭시 또는 비닐 에테르를 갖는 알킬디알콕시 실란이 될 수 있다.
- <26> 또한, 본 발명에 유용한 말단에 실란올을 갖는 물질 중 하나는 디할로, 바람직하게는 디클로로 말단기를 포함하는 올리고머, 예컨대 말단에 염소를 갖는 폴리디메틸-실록산이 될 수 있다. 코포디실란올의 경우, 공중합체는 적절한 굴절율을 갖는 알킬페닐-단독중합체 (말단에 실란올을 갖는)가 될 수 있다. 알킬은 본 명세서에서 전술한 바와 같다.
- <27> 또한, 비교적 높은 점도가 생성될 수 있는 본 발명의 공정은, 매트릭스 중합체의 점도가 충분히 높고, 바람직하게는 브룩필드 점도가 최소 2,000 cPs, 더욱 바람직하게는 최소 6,000 cPs, 가장 바람직하게는 8,000~15,000 cPs인 경우, 종래 기술의 교차결합성 유화제 또는 별도의 유화제를 사용할 필요가 없게 된다는 중요한 점을 발견하였다. 이는 공정의 단순화 및 원가 절감을 이룰 수 있다.
- <28> 브린스테드산 촉매를 사용할 필요가 없게 되었다. 그 대신에 루이스산 촉매를 사용함으로써 높은 점도 및 분자량을 얻을 수 있으며, 중화 공정을 필요로 하지 않게 된다. 촉매화 반응, 예컨대 순간적인 반응에 유용한 임의의 루이스산을 사용할 수 있다.
- <29> 종래의 UV 교차결합성 공중합체의 저장 수명은 통상적으로 겔화 되기 이전에 평균 수개월이 되는 반면, 본 발명의 UV 교차결합성 공중합체의 저장 수명은 1 년 이상 무한대로 개선되었다.
- <30> 85% 이상의 수율을 얻었으며, 이는 종래 기술의 공정에 의하여 얻은 수율보다 훨씬 높은 것이다.
- <31> 일반적으로, 본 발명의 매트릭스 중합체는 또한 교차결합성 SPD 필름에 대한 종래 기술의 것보다 더 선명하고 투명하다.
- <32> 일반적으로, 경화에 적절한 에멀전을 형성하기 위하여서는 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제 5,463,492호 또는 미국 특허 출원 제08/941,599호의 기법이 수행되는데, 즉 액체 현탁 매질이 액체 현탁 중합체가 될 수 있는 비혼화성 액체 현탁액과 본 발명의 매트릭스 중합체를 격렬히 혼합하는 것이다. 그후, 에멀전을 적절한 기재, 예를 들면 유리 또는 플라스틱의 산화인듐주석("ITO") 코팅된 시이트에 도포한다.
- <33> 크러스트(crust)를 형성하도록 노출된 필름면을 과경화시키지 않을 경우, 본 발명의 매트릭스 중합체를 사용한 SPD 필름은 충분한 접착력을 지녀서 유리 및 플라스틱 기재를 비롯한 각종의 기재에 대한 접착력이 우수하며, 여기서 기재는 유리 및 플라스틱에 국한된 것은 아니며, 이러한 기재는 투명한 전도성 소재, 예컨대 (ITO), 주석 산화물 또는 방사율이 낮은 코팅, 예컨대 불소 도핑된 주석 산화물의 코팅 형태의 전극 또는, 유전층으로 오버코팅된 전극이 필름과 접촉되어 있다.
- <34> 이하에서는 3 종의 상이한 점도를 갖는 본 발명의 실록산 공중합체의 합성 기법이 설명되어 있다.
- <35> 측쇄 페닐을 갖는 실록산 공중합체의 합성
- <36> 1. 코포디실란올 (정제됨, RI 1.4715, 약 25℃) 31 g, PDMS 디실란올 11.75 g, 3-아크릴옥시프로필 디메톡시메틸 실란 4.00 g, 주석 2-에틸헥사노에이트 0.51 g을 500 ml의 3목 둥근 바닥 플라스크에 넣어 평량하였다. 헤파탄 200 ml를 상온에서 플라스크에 넣었다. 플라스크의 1 개의 목은 교반기축을 위한 출구로 사용한다. 나머지 2 개의 목에는 온도계 및 25 ml의 Dean-Stark 트랩(D-S)을 장착하였다. D-S 트랩에는 20 ml의 물 표시선까지 물로 채웠다. 플라스크의 내용물을 기계 교반으로 10 분간 교반하여 잘 혼합하였다. 플라스크의 내용물을 5 시간 동안 환류 가열하였다. 환류 온도는 101℃이었다. 그후, 트리메틸에톡시 실란 14 ml를 응축기의 상부를 통하여 도입하고, 추가의 3 시간 동안 환류를 지속하였다.

- <37> 말단의 캡핑 반응 중반에, 플라스크의 내용물을 냉각시키고, 이를 1 ℓ의 비이커에 옮겼다. 플라스크를 추가의 헵탄 50 ml로 세정하고, 세정물을 비이커에 넣었다. 이와 같이 교반한 용액에 에탄올 166 ml 및 메탄올 333 ml를 첨가하였다. 10 분 이상 동안 교반을 지속하고, 비이커의 내용물을 2 ℓ의 분별 깔때기로 옮겼다. 2 시간 이상 동안 층 분리가 진행되도록 하였다. 하부층은 중합체를 포함하고 있는데, 이 중합체는 80℃에서 감압하에 용제의 회전 증발후 회수된다. 이 단락에서의 단계는 저분자량 불순물 및 다량의 촉매를 제거하였다.
- <38> 수율은 85.5%이었다. 중합체의 브룩필드 점도는 3,540 cPs이고, RI값은 1.4526이고, 이는 휘발성 액체를 제거하기 위한 낙하 필름 증류 장치에 액체 중합체를 통과시키기 이전의 측정치이다. 이러한 실험을 반복하여 수율이 84.15%이었으며, 브룩필드 점도는 3,530 cPs이고, RI는 1.4527이다. 2 개의 중합체 시료를 혼합하고, 이를 크실렌 환류하에 진공하에서 낙하 필름 증류 유닛에 통과시켰다. 생성된 중합체는 RI값이 1.4531이고, 브룩필드 점도는 4,550 cPs이며, 최대 분자량은 약 12,700이었다.
- <39> 언급된 분자량값은 폴리디메틸실록산 검정을 기준으로 한 것이며, 최대 분자량은 수평균 분자량으로부터 얻은 값이다. 굴절율 및 점도 수치는 25℃에서 측정하였다.
- <40> 2. 코포디실란올 (정제됨, RI 1.4715, 약 25℃) 31 g, PDMS 디실란올 11.75 g, 3-아크릴옥시프로필 디메톡시메틸 실란 4.00 g, 주석 2-에틸헥사노에이트 0.6 g을 500 ml의 3목 둥근 바닥 플라스크에 넣어 평량하였다. 헵탄 200 ml를 상온에서 플라스크에 넣었다. 플라스크의 1 개의 목은 교반기축을 위한 출구로 사용한다. 나머지 2 개의 목에는 온도계 및 25 ml의 Dean-Stark 트랩(D-S)을 장착하였다. D-S 트랩에는 20 ml의 물 표시선까지 물로 채웠다. 플라스크의 내용물을 기계 교반으로 10 분간 교반하여 잘 혼합하였다. 플라스크의 내용물을 5 시간 동안 환류 가열하였다. 환류 온도는 101℃이었다. 그후, 트리메틸에톡시 실란 14 ml를 응축기의 상부를 통하여 도입하고, 추가의 3 시간 동안 환류를 지속하였다.
- <41> 말단의 캡핑 반응 중반에, 플라스크의 내용물을 냉각시키고, 이를 1 ℓ의 비이커에 옮겼다. 플라스크를 추가의 헵탄 50 ml로 세정하고, 세정물을 비이커에 넣었다. 이와 같이 교반한 용액에 에탄올 166 ml 및 메탄올 333 ml를 첨가하였다. 10 분 이상 동안 교반을 지속하고, 비이커의 내용물을 2 ℓ의 분별 깔때기로 옮겼다. 2 시간 이상 동안 층 분리가 진행되도록 하였다. 하부층은 중합체를 포함하고 있는데, 이 중합체는 80℃에서 감압하에 용제의 회전 증발후 회수된다. 이 단락에서의 단계는 저분자량 불순물 및 다량의 촉매를 제거하였다.
- <42> 수율은 87.7%이며, 브룩필드 점도는 6,680 cPs이고, RI값은 1.4526이고, 이는 휘발성 액체를 제거하기 위한 낙하 필름 증류 장치에 액체 중합체를 통과시키기 이전의 측정치이다. 이러한 실험을 반복하여 수율이 89.9%이었으며, 브룩필드 점도는 5,760 cPs이고, RI는 1.4526이다. 2 개의 중합체를 혼합하고, 이를 크실렌 환류하에 진공하에서 낙하 필름 증류 유닛에 통과시켰다. 생성된 중합체는 RI값이 1.4534이고, 브룩필드 점도는 8,630 cPs이며, 최대 분자량은 약 16,600이었다.
- <43> 언급된 분자량값은 폴리디메틸실록산 검정을 기준으로 한 것이며, 수평균 분자량을 최대 분자량에 사용하였다. 굴절율 및 점도값은 25℃에서 측정하였다.
- <44> 3. 코포디실란올 (정제됨, RI 1.4715, 약 25℃) 31 g, PDMS 디실란올 11.75 g, 3-아크릴옥시프로필 디메톡시메틸 실란 4.00 g, 주석 2-에틸헥사노에이트 0.75 g을 500 ml의 3목 둥근 바닥 플라스크에 넣어 평량하였다. 헵탄 200 ml를 상온에서 플라스크에 넣었다. 플라스크의 1 개의 목은 교반기축을 위한 출구로 사용한다. 나머지 2 개의 목에는 온도계 및 25 ml의 Dean-Stark 트랩(D-S)을 장착하였다. D-S 트랩에는 20 ml의 물 표시선까지 물로 채웠다. 플라스크의 내용물을 기계 교반으로 10 분간 교반하여 잘 혼합하였다. 플라스크의 내용물을 5 시간 동안 환류 가열하였다. 환류 온도는 101℃이었다. 그후, 트리메틸에톡시 실란 14 ml를 응축기의 상부를 통하여 도입하고, 추가의 3 시간 동안 환류를 지속하였다.
- <45> 말단의 캡핑 반응 중반에, 플라스크의 내용물을 냉각시키고, 이를 1 ℓ의 비이커에 옮겼다. 플라스크를 추가의 헵탄 50 ml로 세정하고, 세정물을 비이커에 넣었다. 이와 같이 교반한 용액에 에탄올 166 ml 및 메탄올 333 ml를 첨가하였다. 10 분 이상 동안 교반을 지속하고, 비이커의 내용물을 2 ℓ의 분별 깔때기로 옮겼다. 2 시간 이상 동안 층 분리가 진행되도록 하였다. 하부층은 중합체를 포함하고 있는데, 이 중합체는 80℃에서 감압하에 용제의 회전 증발후 회수된다. 이 단락에서의 단계는 저분자량 불순물 및 다량의 촉매를 제거하였다.
- <46> 수율은 90.7%이었다. 중합체의 브룩필드 점도는 11,820 cPs이고, RI값은 1.4529이고, 이는 휘발성 액체를 제거하기 위한 낙하 필름 증류 장치에 액체 중합체를 통과시키기 이전의 측정치이다. 이러한 실험을 반복하여 수율이 89.7%이었으며, 브룩필드 점도는 13,480 cPs이고, RI는 1.4528이다. 2 개의 중합체 시료를 혼합하고, 이를 크실렌 환류하에 진공하에서 낙하 필름 증류 유닛에 통과시켰다. 생성된 중합체는 RI값이 1.4535이고, 브룩필드

점도는 20,570 cPs이며, 최대 분자량은 약 26,300이었다.

- <47> 언급된 분자량값은 폴리디메틸실록산 검정을 기준으로 한 것이며, 수평균 분자량을 최대 분자량에 사용하였다. 굴절율 및 점도값은 25℃에서 측정하였다.
- <48> 중합체 및 액체 현탁 매질에 한정하고자 하는 의도는 아니지만, 중합체 및 액체 현탁 매질과 같이, 본 발명의 액체 광 밸브 현탁액이 포함하는 입자 및 기타의 물질은 모두 서로 혼화성을 지녀야만 하며, 이들은 서로 분해시키지 않아야만 한다. 또한, 본 발명의 SPD 필름은 UV 방사선 또는 전자 비임을 사용하여 어떠한 분해도 일으키지 않으면서 용이하게 경화될 수 있다.