



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월27일

(11) 등록번호 10-1345317

(24) 등록일자 2013년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 26/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7020502

(22) 출원일자(국제) 2006년11월29일

심사청구일자 2011년11월24일

(85) 번역문제출일자 2008년08월21일

(65) 공개번호 10-2008-0106195

(43) 공개일자 2008년12월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/045574

(87) 국제공개번호 WO 2007/097796

국제공개일자 2007년08월30일

(30) 우선권주장

11/559,537 2006년11월14일 미국(US)

60/775,062 2006년02월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20040257634 A1

US20050090574 A1

US6301040 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **향상된 기질 중합체로 이루어진 필름을 함유하는 S P D 광밸브와 그러한 기질 중합체의 제조 방법****(57) 요 약**

SPD 광밸브의 광 변조 요소로서 사용하기에 적절한 필름. 상기 필름은 가교 결합된 중합체 기질과 그 가교 결합된 중합체 기질 중에 분포되어 있는 액체 광밸브 혼탁액의 액적으로 이루어진다. 상기 액체 광밸브 혼탁액은 액체 혼탁 매질 중에 혼탁되어 있는 입자를 포함한다. 상기 중합체 기질은 다음의 각 단위, 즉 (a) 규소 함유 비가교 결합성 단량체, 규소 함유 비가교 결합성 올리고머 및 상기 단량체 및 올리고머 양자의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것, (b) 1종 이상의 규소 함유 가교 결합성 단량체, (c) 기관에 결합할 수 있는 1종 이상의 비장애 극성기를 함유하는 비가교 결합성 펜던트 측쇄부를 포함하는 1종 이상의 규소 함유 단량체 중의 1종 이상으로 구성된 1종 이상의 실록산 공중합체를 포함하는데, 여기서 상기 극성기들은 기질 중합체가 전체로서 가교 결합되는 것을 방해하지 아니한다. 본 발명에 따른 필름은 상기 (c) 중에 인용되어 있는 단위를 포함하지 않는 필름보다 상기 필름이 접촉되는 기관에 대하여 더 큰 접착력을 나타낸다. 추가의 실시 상태들은 상기 필름을 광 변조 요소로서 포함하는 혼탁 입자 장치와 본 발명에 따른 필름의 제조 방법을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

현탁 입자 장치 광변조 요소로서 사용하기에 적절한 필름의 제조 방법에 있어서,

(i) 다음의 각 단위, 즉

(a) 규소 함유 비가교 결합성 단량체, 규소 함유 비가교 결합성 올리고머 및 상기 단량체와 상기 올리고머 양자의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것,

(b) 1종 이상의 규소 함유 가교 결합성 단량체,

(c) 기판에 결합할 수 있으나, 중합체 기질이 전체로서 가교 결합되는 것을 방해하지 않는 1종 이상의 비장애 (unhindered) 극성기를 포함하는 비가교 결합성 펜던트 측쇄부를 가진 1종 이상의 규소 함유 단량체

중의 1종 이상으로 구성된 1종 이상의 실록산 공중합체를 포함하는 다량의 중합체 기질 재료를 제조하는 공정과,

(ii) 적어도 일부의 상기 중합체 기질 재료 및 액체 광밸브 혼탁 매질 중에 혼탁되어 있는 대다수의 입자를 포함하는 다량의 액체 광밸브 혼탁액으로 이루어진 혼합물로부터 에멀젼을 형성시키는 공정과,

(iii) 상기 중합체 기질을 가교 결합시키고 그 중합체 기질을 실질적으로 고체화시켜서 상기 가교 결합된 중합체 기질 중에 분포되어 있는 액체 광밸브 혼탁액의 액적을 함유하는 필름을 제조하는 공정

으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 혼탁 입자 장치 광변조 요소로서 사용하기에 적절한 필름의 제조 방법:

여기서, 상기 가교 결합은 상기 중합체 기질 에멀젼을 열, UV 복사 및 전자 빔 복사로 이루어지는 군으로부터 선택되는 형태의 충분한 양의 에너지에 노출시켜서 상기 에멀젼을 필름으로 실질적으로 전환시킴으로써 수행되는 것이다.

청구항 22

삭제

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 중합체 기질에 충분한 양의 촉매를 첨가하여 상기 열과 함께 상기 필름의 경화를 촉진시키는 공정을 더 포함하는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 중합체 기질 재료에 충분한 양의 광개시제를 첨가하여 상기 자외선 복사에 의하여 상기 필름의 경화가 개시되도록 하는 공정을 더 포함하는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 25

제21항에 있어서, 상기 단량체 단위 (c)는, 단량체 단위 (a)와 단량체 단위 (b)간의 공중합체화가 개시되기까지는 상기 중합체 기질 재료에 첨가되지 않는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 26

제21항에 있어서, 상기 1종 이상의 중합체 형성 전 (b), (c)로부터 선택되는 1종 이상의 단위를 가수 분해시키는 공정을 더 포함하는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 27

제21항에 있어서, 상기 중합체 기질은 상기 실록산 공중합체 외에도 상기 단위 (c)로 구성되지 않은 1종 이상의 추가 중합체를 더 함유하는 혼합 중합체로부터 형성되는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 28

제21항에 있어서, 상기 중합체 기질은 상기 실록산 공중합체 외에도 상기 단위 (c)로 형성된 1종 이상의 추가 중합체를 더 함유하는 혼합 중합체로부터 형성되는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 29

제21항에 있어서, 상기 단위 (c)는, 그 내부의 규소 원자의 양쪽에, 규소 원자의 원자가를 만족시키기에 충분한 규소 원자에 결합된 2개의 추가 기뿐만 아니라, 규소 원자에 직접 결합된 (a) 2개의 히드록시기, (b) 2개의 가수 분해성 알콕시기, (c) 1개의 히드록시기와 1개의 가수 분해성 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것으로서, 상기 2개의 추가 기 중의 어느 것도 히드록시기 또는 가수 분해성 알콕시기가 아닌 것인 필름의 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 단위 (c) 중의 1개 이상의 극성기는 히드록시 작용기, 산 작용기 및 에폭시 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 1개 이상의 극성기는 카르복시산, 황 함유 산 및 인 함유 산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산 작용기를 포함하는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 32

제29항에 있어서, 상기 가수 분해성 알콕시기 중의 적어도 한 가지는 메톡시기 또는 에톡시기인 것인 필름의 제조 방법.

청구항 33

제21항에 있어서, 상기 단위 (b)와 (c) 중의 적어도 한 가지는 상기 1종 이상의 중합체의 형성 전에 가수 분해되는 것인 필름의 제조 방법.

청구항 34

제21항에 있어서, 상기 중합체 기질은 가교 결합되기 전에 실온에서 점도가 약 2,000 cps 내지 약 50,000 cps 범위인 것인 필름의 제조 방법.

청구항 35

제21항에 있어서, 상기 중합체 기질은 가교 결합되기 전에 수평균 분자량이 약 10,000 내지 약 40,000 범위인 것인 필름의 제조 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 출원은 그 주제가 본 명세서에 참고로 포함되는 2006년 2월 21일자로 출원된 미국 특허 출원 제60/775,062호의 출원 일자의 이익을 주장한다.
- [0002] 본 발명은 액체 입자 혼탁액을 함유하는 광(光)밸브에 사용하기 위한 필름에 관한 것인데, 본 명세서에서는 상기 광밸브를 일반적으로 혼탁 입자 장치 또는 SPD 광밸브, 또는 간단하게 SPD로 부른다. 본 발명에 따른 필름은 향상된 기질 중합체로 이루어진다. 본 발명은 상기 향상된 기질 중합체의 제조 방법에도 역시 관련이 있다. 특히, 본 발명은 경화시 가교 결합되는 형식의 SPD 필름을 형성하는 데 사용하기 위한, 기판에 대한 점착력 및 점착력이 양호한 기질 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- ### 배경 기술
- [0003] SPD 광밸브는 70년 이상 광 변조 분야에 사용되는 것으로 알려져 왔다. 상기 기간 중에 이를 광밸브는, 예컨대 문자 숫자 디스플레이와 텔레비전 디스플레이, 램프용, 카메라용, 광섬유용 및 디스플레이용 필터, 경우에 따라서 통과 또는 반사되는 빛의 양을 조절하기 위한 창, 선루프, 선바이저, 안경, 고글, 거울 등을 비롯한 다수의 용례에 사용하기 위하여 제안되어 왔다. 창의 예로서는 상업용 빌딩, 온실 및 주택용의 건물 창, 자동차, 보트, 기차, 비행기 및 우주선용 창, 들여다 보는 구멍이 있는 도어용 창 및 오븐 및 냉장고 등의 가정 용품 및 이들의 칸막이를 위한 창을 들 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 설명되어 있는 형식의 광밸브는, 전술한 바와 같이, 혼탁 입자 장치 또는 SPD로서도 역시 알려져 있다.
- [0004] 본 명세서에서 사용되는 "광밸브"라는 용어는 적어도 1개는 투명한 벽체인 2개의 벽체가 좁은 간격을 두고 분리 배치되어 형성된 셀 (cell)을 말한다. 상기 벽체는 그 표면에 일반적으로 투명하고 전기 전도성 피막 형태인 전극이 마련되어 있다. 필요에 따라, 상기 벽체 표면의 전극은 그 표면에 얇고 투명한 유전체 외피막이 구성될 수 있다. 상기 셀은 광 변조 요소 (본 명세서에서는 활성화성 재료라고 부르는 경우도 있음)를 포함하는데, 상기 광 변조 요소는 특별한 제한 없이 입자의 액체 혼탁액일 수도 있고, 또는 상기 요소 전체의 일부가 입자의 액체 혼탁액의 액적이 분포되어 있는 플라스틱 필름을 구성하는 것일 수도 있다.
- [0005] 상기 액체 혼탁액 (본 명세서에서 액체 광밸브 혼탁액 또는 광밸브 혼탁액이라 부르는 경우도 있음)은 액체 혼탁 매질 중에 혼탁되어 있는 소립자로 이루어져 있다. 인가된 전기장의 부재시에, 상기 액체 혼탁액 중의 입자들은 브라운 운동 때문에 일정한 위치에 있지 않게 된다. 그러므로, 상기 셀 중에 통과하는 광의 빔은 셀의 구조, 입자의 특성과 농도 및 광의 에너지 함량에 따라 반사되거나 투과 또는 흡수된다. 따라서, 상기 광밸브는 오프 (OFF) 상태에서는 비교적 어둡다. 그러나, 전기장이 상기 광밸브 중의 액체 광밸브 혼탁액을 통하여 인가되면, 상기 입자들은 정렬하게 되고 다수의 혼탁액에 있어서 대부분의 빛이 상기 셀을 통과할 수 있다. 따라서, 상기 광밸브는 온 (ON) 상태에서는 비교적 투명하다.
- [0006] 다수의 용례에 대해서는, 상기 활성화성 재료, 즉 상기 광 변조 요소의 전부 또는 일부가 액체 혼탁액보다는 플라스틱 필름인 것이 좋다. 예를 들면, 가변성 광 투과 창으로 사용되는 광밸브에 있어서, 혼탁액의 액적이 분포되어 있는 플라스틱 필름이 단독의 액체 혼탁액에 비하여 좋은데, 그 이유는 유체 정압 효과, 예컨대 액체 혼탁액의 높은 칼럼과 관련된 용기 현상을 필름의 사용을 통하여 회피할 수 있고, 가능한 누출의 위험성도 역시 회피할 수 있기 때문이다. 플라스틱 필름의 사용에 대한 또 다른 이점은 상기 플라스틱 필름에서는 입자들이 일반적으로 매우 작은 액적 내에만 존재하므로, 전압에 의하여 상기 필름을 반복적으로 활성시키는 경우 현저하게 응집되지 아니한다는 점이다.
- [0007] 본 명세서에서 사용되는 광밸브 필름 (본 명세서에서는 SPD 필름이라 부르는 경우도 있음)은 SPD 광밸브에 사용되었거나 또는 사용하려는 입자의 혼탁액을 함유하는 필름 또는 시트, 또는 이를 중의 한 가지 이상을 의미한다. 그러한 광밸브 필름은, (a) 1종 이상의 경질 또는 연질의 고체 필름 또는 시트 내부에 들어 있는 연속 액상 전체에 분포되어 있는 입자의 혼탁액, 또는 (b) 분포된 입자로 구성되어 있는 액체로 이루어지고, 경질 또는 연질의 고체 필름 또는 시트의 연속상 전체에 분포되어 있는 불연속상 중의 어느 하나를 포함하게 된다. 상기 광밸브 필름은 필름, 피막 또는 시트, 또는 이들의 혼성체 (이에 한정되는 것은 아니다) 등의 1층 이상의 층도 역시 더 포함할 수 있는데, 이로 인하여 상기 광밸브 필름에는, 예를 들면 (1) 스크래치 내성, (2) 자외선 복사선으로부터의 보호, (3) 적외선 에너지의 반사, (4) 상기 활성화성 재료에 인가된 전기장 또는 자기장을 전달하기 위한 전기 전도성 및 (5) 유전체 외피막 중의 1 가지 이상이 제공될 수 있다.
- [0008] 통상의 SPD의 구조 (그러나 여기에 한정되는 것이 아님)에는 5개 층, 즉 한 쪽으로부터 다른 쪽으로 (1) 간편하게 두께가 5~7 밀인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 ("PET") 플라스틱재의 제1 시트, (2) 상기 제1 PET 시트 표면 위에 있는 산화인듐주석 ("ITO")으로 이루어진 매우 얇고 투명한 전기 전도성 피막, (3) 일반적으로 두께가 2~5

밀인 경화 (즉, 가교 결합된) SPD 에멀젼 층, (4) 제2 PET 플라스틱 기판 표면 위에 있는 제2 ITO 피막 및 (5) 상기 제2 PET 플라스틱 기판이 포함된다. 전술한 바와 같이, 기타의 기능을 제공하는 추가의 층은 필요에 따라 위에서 설명한 5개 층의 SPD 필름에 더 가할 수 있다. 그 밖에, 상기 SPD 필름은, 예를 들면 투명한 고온 용융의 접착 필름 및/또는 유리 또는 두꺼운 투명의 플라스틱 시트로 적층되어 강도와 강성을 제공하고, 성능 특성이 손상될 수 있는 환경 압박 (environmental stresses)으로부터 결합되어 있는 구성 부분의 각종 부품을 보호 할 수 있다.

[0009] 미국 특허 제5,409,734호는 균질 용액으로부터의 상분리에 의하여 제조되는 비가교 결합된 광밸브 필름의 1종을 예시하고 있다. 에멀젼을 가교 결합시켜 제조한 광밸브 필름도 역시 공지되어 있다. 본 발명의 방법은 특히 후자의 필름 형식, 즉 에멀젼의 가교 결합에 의하여 제조되는 층을 포함하는 필름의 용도와 이에 의하여 제조된 적층 필름에 관련이 있다. 예를 들면, 본 발명의 양수인에게 양도되어 있는 미국 특허 제5,463,491호와 제 5,463,492호 및 미국 특허 출원 제10/898,303호 참조. 여러 가지 종류의 SPD 에멀젼과 이들을 경화시키는 방법은 미국 특허 제6,301,040호, 제6,416,827호 및 6,900,923 B2호에 기재되어 있는데, 이들은 전부 본 발명의 양수인에게 양도되어 있다. 그러한 필름과 이들의 변형품은 그 필름을 (1) 자외선 복사선, (2) 전자 빔 또는 (3) 열에 노출시킴으로써 일어나는 가교 결합을 통하여 경화시킬 수 있다. 본 출원에 인용되어 있는 상기 특허 문헌 및 특허 출원들은 모두 본 명세서에 참고로서 포함된다.

[0010] 각종 액체 광밸브 혼탁액들이 이 기술 분야에서 알려져 있으며, 그러한 혼탁액은 이 기술 분야의 통상의 숙련자에게 잘 알려져 있는 기법에 따라 용이하게 조제될 수 있다. 위에서 언급한 액체 광밸브 혼탁액이라는 용어는 본 명세서에서 사용되는 경우, 다수의 소립자들이 분산되어 있는 액체 혼탁 매질을 의미한다. 상기 액체 혼탁 매질은 1종 이상의 불수용성의 전기 저항성 액체를 함유하는데, 이 액체 내에는 상기 입자들이 응집하려는 경향을 억제하고 입자들이 혼탁액 중에 분산된 상태를 유지하도록 하는 역할을 하는 1종 이상의 중합체 안정화제가 용해되어 있는 것이 좋다.

[0011] 본 발명에 유용한 액체 광밸브 혼탁액으로서는 광밸브에 사용하도록 상기 입자들을 혼탁시키기 위한 이미 제안되어 있는 소위 선행 기술에 의한 액체 혼탁 매질을 들 수 있다. 본 명세서에서 유용한 이 기술 분야의 기지의 액체 혼탁액으로서는 그 내용이 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제4,247,175호, 제4,407,565호, 제 4,772,103호, 제5,409,734호, 제5,461,506호, 제5,463,492호 및 제6,936,193 B2호에 개시되어 있는 액체 혼탁 매질을 들 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다. 일반적인 경우에 있어서, 상기 혼탁 매질 또는 그 혼탁 매질 중에 일반적으로 용해되어 있는 중합체 안정화제의 한 가지 또는 양자는 모두 상기 혼탁되어 있는 입자가 중력 평형 상태로 유지하도록 하기 위하여 선택된다.

[0012] 사용시에, 상기 중합체 안정화제는 상기 입자들의 표면에 접착되는 단일형의 고체 중합체일 수 있으나, 액체 혼탁 매질을 함유하는 비수성 액체(들) 중에 용해될 수도 있다. 별법으로서, 2종 이상의 고체 중합체 안정화제가 중합체 안정화제로서 역할을 수행할 수 있다. 예를 들면, 상기 입자는, 하기 제1 형태의 고체 중합체 안정화제에 접합되거나 또는 그에 결합하고, 또한 액체 혼탁 매질 중에 용해되어 상기 입자에 분산 및 공간적 보호를 제공하는 1종 이상의 추가 형태의 고체 중합체 안정화제와 함께, 용해시 사실상 상기 입자에 편평면 피막을 제공하는 니트로셀룰로오스 등의 제1 형태의 고체 중합체 안정화제에 의하여 피막될 수 있다. 또한, 액체 중합체 안정화제는 특히 미국 특허 제5,463,492호 중의 실시예에 기재되어 있는 바와 같이, 특히 SPD 광밸브 필름에 유익하게 사용될 수 있다.

[0013] 무기 및 유기 입자는 광밸브 혼탁액 중에 사용될 수 있고, 그러한 입자는 전자기장 스펙트럼의 가시 광선 영역의 빛을 흡수 또는 반사할 수 있다.

[0014] 기존의 SPD 광밸브에는 일반적으로 콜로이드 크기의 입자가 사용되어 왔다. 본 명세서에서 사용되는 "콜로이드"라는 용어는 그 입자의 최대 크기가 평균 1 미크론 이하임을 의미한다. 좋기로는, SPD 광밸브 혼탁액 중에 사용하였거나 사용하기 위한 대부분의 폴리할라이드형 또는 비폴리할라이드형의 입자들은 광산란을 최대한 낮게 유지시키기 위하여 가장 큰 크기가 평균적으로 0.3 미크론 이하, 더 좋기로는 평균적으로 청색광 파장의 절반 미만, 즉 2000 옹스트롬 미만으로 된다.

A. 기존의 SPD 필름의 결함

[0016] 필름을 SPD 광밸브용의 활성화성 재료로서 사용하는 경우의 몇 가지 이점은 위에서 논의하였다. 그러나, 기존의 SPD 필름에는 역시 몇 가지 심각한 결함이 있다. 예를 들면, 폴리(올가노실록산)으로서 알려져 있는 형태의 기존의 필름에 있어서, 경화 에멀젼층은 PET의 플라스틱 시트 표면의 전극으로서 일반적으로 사용되는 ITO 피막

등의 기판에 매우 약하게 접합되는데, 상기 전극은 전술한 기준의 SPD 필름에 전력이 공급되는 경우, 전기장, 즉 전압을 형성한다. 상기 경화 에멀젼이 상기 ITO에 매우 약하게 결합되고, 그의 일부인 상기 SPD 필름에 온도 또는 압력의 변화, 충돌 또는 진동 (이에 한정되는 것은 아님) 등의 다양한 원인 중의 어느 하나의 원인로부터 초래될 수 있는 전단력이 가해지는 경우, 상기 경화 에멀젼은 1개 또는 2개의 ITO 피막으로부터 쉽게 탈적 충될 수 있고, 이는 상기 SPD 필름의 외관과 고유의 기능을 파괴하는 수가 있다.

[0017] 기준 SPD 필름의 제2의 결함은 그 필름의 접착력이 변하여 경우에 따라서는 목적하는 접착력 이하로 된다는 점이다. 기타의 층과의 적층이 대기압보다 높은 기압 및 비교적 고온에서 시도되는 경우, 상기 필름이 그의 비적 충면의 외부로 스며나올 수 있기 때문에, 접착력이 지나치게 낮은 필름의 적층은 어렵거나 불만족스럽다. 그러한 스며나옴으로 인하여 습기를 함유하는 공기가 상기 필름의 바깥쪽 가장자리 근처의 상기 필름 전극 사이의 틈으로 유입되고, 이는 상기 필름의 활성화시, 누전의 원인이 될 수 있다.

B. 기준의 기질 중합체

[0019] 본 발명의 발명자들은, 여기에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 다수의 시험 및 관찰을 근거로 하여, 전술한 기준 필름의 2 가지 결함은 주로 상기 SPD 에멀젼의 주요 구성 성분인 필름의 기질 중합체의 결함에서 유래한다는 것이 본 발명의 발명자들의 의견이다. 상기 에멀젼은 경화 후, 상기 SPD 필름의 활성화층으로 된다. 경화 에멀젼의 ITO 등의 기판에 대한 약한 결합력은 약한 접착력 또는 불량 접착력이라고 부르는 경우도 있는데, 이는 주로 상기 기질 중합체의 상기 기판에 대한 약한 접착력에 기인한다. 그 밖에, 전술한 목적하는 필름 접착력보다 낮은 접착력은 주로 상기 경화 에멀젼의 약한 완전성(完全性)에 기인하는데, 이 역시 상기 기질 중합체 때문이며, 낮은 접착력의 경우에 있어서, 본 발명의 발명자들은 상기 문제는 주로 경화 에멀젼의 불충분한 가교 결합으로부터 발생한다는 결론에 도달하였고, 상기 불충분한 가교 결합은 상기 기질 중합체 내부의 가교 결합 단량체의 불충분한 양 때문이라는 결론에 도달하였다.

[0020] 본 발명을 더 이해하기 위하여, 이 분야의 기술에 관련되어 있는 최근의 선행 기술을 간략하게 검토해보는 것이 유용할 것이다.

[0021] 본 발명의 양수인에게 양도되어 있는 "실록산 기질 중합체 및 이를 포함하는 SPD 광밸브 필름 (Siloxane Matrix Polymers and SPD light Films Incorporating Same)"이라는 명칭의 미국 특허 제6,900,923 B2호는 SPD 광밸브의 광 변조 단위로서 사용하기에 적절한 필름의 예를 개시하고 있는데, 이는 특별히 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다. 그러나, 본 발명은 상기 '923호의 특허에 개시되어 있는 특정 재료 또는 굴절률에 한정되지 않는다. 상기 '923호의 특허에 개시되어 있는 필름은 굴절률이 >1.4630인 액체 가교 결합 실록산 기질 중합체를 포함하고, 경화 후 가교 결합 기질 내부에 분포되어 있는 액체 광밸브 혼탁액의 액적이 있는 필름층을 형성하는 에멀젼을 주요 성분으로 포함할 수 있다. 미국 특허 제6,900,923 B2호의 실시예 1은 그러한 기질 중합체의 합성 법을 개시하고 있다. 간략하게 말하자면, 상기 기질 중합체는 본 명세서에서 통상 "코포디실라놀"이라고 부르는 디실라놀 말단형 디메틸 디페닐 실록산 올리고머를 자외선 ("UV") 복사선에 노출시킨 후 기질 중합체를 가교 결합시킬 수 있는 단량체인 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란과 공중합시키는 축중합을 수행함으로써 적절한 용매와 축매의 존재하에 합성된다. 상기 공중합체는, 형성 후에, 적절한 재료, 용매 및 장치를 상기 특허에 설명되어 있는 방식으로 사용함으로써 말단 캡핑, 분리 및 정제 공정을 거친다. 이 기술 분야의 숙련자에 의하여 잘 이해되는 바와 같이, 중합체 사슬의 말단 캡핑은 중합체 사슬 중의 반응성 말단 실라놀기의 전부 또는 실질적으로 전부를 트리메틸 메톡시 실란 등의 작용기가 1개인 화합물과 반응시킴으로써 달성될 수 있다.

[0022] 전술한 (즉, '923호 특허에 개시되어 있는) 기질 중합체를 함유하는 SPD 에멀젼의 비경화층과 실질적으로 비혼화성인 액체 혼탁액을 ITO로 피복된 2개의 PET 시트 사이에 끼워 넣은 다음, 상기 끼워 넣은 부분을 UV 복사선에 노출시켜 상기 에멀젼을 경화시키고 필름을 형성시킨다. 상기 에멀젼이 양호하게 경화되는 경우, 이는 상기 ITO로 피복된 PET 기판에 결합되는 것이 관찰되지만, 그 결합력은 목적하는 것보다 약할 수 있다. 그러한 필름을 포함하는 SPD 장치를 사용하는 이들 용례에 있어서, 이들에 심각한 환경 압박이 가해지지 않으면, 상기 ITO로 피복된 PET에 대한 상기 경화 에멀젼의 접착력은 충분할 수 있다. 그러나, 심각한 환경 압박이 포함될 수 있는 용례에 있어서는, 더 큰 접착력이 필요하고 사실상 장기간의 수명 능력이 요구될 수 있다. 경화 에멀젼의 기판에 대한 접착력이 불충분한 경우, 한 가지 일반적으로 관찰되는 것은 상기 필름 중의 시각적으로 불량한 비균질 구역(들)인데, 상기 비균질성은 상기 기판으로부터의 경화 에멀젼의 탈적층에 기인하는 것이다. 본 발명은 통상적인 조작 및/또는 보관 조건하에서 발생하는 그러한 탈적층의 기회를 현저하게 감소시킬 것으로 예상된다.

[0023] 본 발명에서와 같이, 상기 경화 에멀젼이 ITO로 피복된 PET 기판에 비교적 강력하게 접착되어 있는 SPD 필름이 유용한데, 이는 그러한 향상된 접착력이 그와 같이 하여 제조한 필름을 감아 올리는 것을 가능하게 하여, 많은

양의 제조된 SPD 필름을 전세계의 모든 목적지에 선적하는 것을 용이하게 하기 때문이다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명의 신규하고 진보성이 있는 기질 중합체는 축합 반응에 의하여 형성되는 실록산 공중합체이다. 이들 공중합체는 규소 함유 비가교 결합성 단량체 또는 올리고머류 (또는 양자 모두) 및 1종 이상의 규소 함유 가교 결합성 단량체를 함유한다. 더욱이, 이들은 기판에 결합할 수 있으나 기질 중합체가 전체로서 가교 결합되는 것을 방해하지 않는 1종 이상의 비장애 (unhindered) 극성기를 함유하는 비가교 결합성 펜던트 축쇄부 (pendant moiety)를 가진 1종 이상의 규소 함유 단량체 (본 명세서에서 후자의 단량체를 "신규 단량체"라고 부르는 경우도 있음)도 역시 함유할 수 있다. 그 밖에, 상기 신규 단량체와 이 신규 단량체를 함유하는 기질 중합체는 상기 혼탁 입자 (이에 한정되는 것은 아님)를 비롯하여, 상기 SPD 에멀젼의 임의의 구성 요소를 현저하게 분해시키지 않거나 또는 SPD 장치 중의 상기 경화 에멀젼의 내구성 또는 성능에 부정적인 영향을 미치지 않는 것이 중요하다. 예를 들면, 상기 에멀젼 중의 혼탁 입자가 폴리요오드화 입자인 경우, 상기 신규 단량체는 종종 폴리요오드화 입자를 분해시키는 것으로 알려져 있는 아민기 (이에 한정되는 것은 아님) 등의 임의의 극성기를 포함하지 않아야 한다. 반면에, 상기 혼탁 입자가 무기물이고 매우 안정한 경우, 사실상 어떠한 종류의 극성기도 입자를 분해시키는 일이 없이 사용될 수 있다.

[0026] 상기 신규 단량체가 실록산 기질 중합체의 골격 사슬 중에 포함되려면, 그의 구조는 그 내부의 규소 원자의 양 쪽에 규소 원자의 원자가를 만족시키기에 충분한 규소 원자에 직접 결합된 2개의 추가 기뿐만 아니라 규소 원자에 직접 결합된, (1) 2개의 히드록시기, (2) 2개의 가수 분해성 알콕시기, 예컨대 메톡시 또는 에톡시기 또는 (3) 1개의 히드록시기와 1개의 가수 분해성 알콕시기 중의 어느 하나를 포함하여야 한다. 이들 2개의 추가 기 중의 어느 것도 히드록시기 또는 가수 분해성 알콕시기 중의 어느 하나가 아니어야 한다. 기타 결합된 기와 함께 상기 가수 분해된 알콕시기와 규소 원자는 상기 기질 공중합체 골격으로 응축될 수 있는 본체를 형성한다.

[0027] 전술한 한계를 조건으로 하여, 상기 신규 단량체의 펜던트 축쇄부에 대한 극성기는 이 기술 분야에 알려져 있는 1종 이상의 임의의 극성기일 수 있다. 그러나, 양호한 극성기는 히드록시 작용기, 산 (카르복시산, 황 함유 산 및 인 함유 산)을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아님) 작용기 및 에폭시 작용기로 이루어지는 기들이다.

[0028] 따라서, 한 가지 실시 상태에 있어서, 본 발명은 SPD 광밸브의 광 변조 단위로서 사용하는 데 적절한 필름에 관한 것이다. 상기 필름은 가교 결합된 중합체 기질과 그 가교 결합된 중합체 기질 중에 분포되어 있는 액체 광밸브 혼탁액의 액적으로 이루어진다. 상기 액체 광밸브 혼탁액은 액체 혼탁 매질 중의 입자를 포함한다. 상기 중합체 기질은 다음의 각 단위, 즉 (a) 규소 함유 비가교 결합성 단량체, 규소 함유 비가교 결합성 올리고머 및 상기 단량체 및 올리고머 양자의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것, (b) 1종 이상의 규소 함유 가교 결합성 단량체, (c) 기판에 결합할 수 있는 1종 이상의 비장애 극성기를 함유하는 비가교 결합성 펜던트 축쇄부를 포함하는 1종 이상의 규소 함유 단량체 중의 1종 이상으로 구성된 1종 이상의 실록산 공중합체를 포함하는데, 여기서 상기 극성기들은 기질 중합체가 전체로서 가교 결합되는 것을 방해하지 아니한다. 본 명세서에서 사용되는 "단위"라는 용어는 본 발명에 따른 중합체 기질을 형성하는 데 사용되는 여러 가지 단량체 및/또는 올리고머를 각각 가르키는 데 사용된다. 본 발명에 따른 필름은 상기 (c) 중에 인용되어 있는 단위를 포함하지 않는 필름보다 상기 필름이 접촉되는 기판에 대하여 더 큰 접착력을 나타낸다.

[0029] 또 다른 실시 상태에 있어서, 본 발명은 복사선의 투과량을 조절하기 위한 혼탁 입자 장치에 관련이 있다. 상기 장치는 마주 보는 셀 벽체들, 이 셀 벽체들 사이의 광 변조 요소 및 상기 셀 벽체들과 효과적으로 연결되어 있는 마주 보는 전극 수단들로 형성된 셀을 포함한다. 상기 광 변조 요소는 그 내부에 액체 광밸브 혼탁액의 액적이 분포되어 있는 가교 결합 중합체 기질로 이루어진 필름을 포함한다. 상기 액체 광밸브 혼탁액은 액체 혼탁 매질 중에 혼탁되어 있는 입자를 포함한다. 상기 중합체 기질은 다음의 각 단위, 즉 (a) 규소 함유 비가교 결합성 단량체, 규소 함유 비가교 결합성 올리고머 및 상기 단량체 및 올리고머 양자의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것, (b) 1종 이상의 규소 함유 가교 결합성 단량체, (c) 기판에 결합할 수 있는 1종 이상의 비장애 극성기를 함유하는 비가교 결합성 펜던트 축쇄부를 포함하는 1종 이상의 규소 함유 단량체 중의 1종 이상으로 구성된 1종 이상의 실록산 공중합체를 포함하는데, 여기서 상기 극성기들은 기질 중합체가 전체로서 가교 결합되는 것을 방해하지 아니한다. 전술한 실시 상태에 따른 필름은 상기 (c) 중에 인용되어 있는 단위를 포함하지 않는 필름보다 상기 필름이 접촉되는 기판에 대하여 더 큰 접착력을 나타낸다.

[0030] 또 다른 실시 상태에 있어서, 본 발명은 혼탁 입자 장치의 광 변조 요소로서 사용하기에 적절한 필름의 제조 방

법에 관련이 있다. 상기 방법은, 첫째 다음의 각 단위, 즉 (a) 규소 함유 비가교 결합성 단량체, 규소 함유 비가교 결합성 올리고머 및 상기 단량체 및 올리고머 양자의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것, (b) 1종 이상의 규소 함유 가교 결합성 단량체, (c) 기판에 결합할 수 있는 1종 이상의 비장애 극성기를 포함하는 비가교 결합성 펜던트 측쇄부를 포함하는 1종 이상의 실리콘 함유 단량체 중의 1종 이상으로 구성된 1종 이상의 실록산 공중합체를 포함하는 다량의 중합체 기질 재료를 제조하는 공정을 포함하는데, 여기서 상기 극성기들은 기질 중합체가 전체로서 가교 결합되는 것을 방해하지 아니한다. 전술한 실시 상태에 따른 필름은 상기 (c) 중에 인용되어 있는 단위를 포함하지 않는 필름보다 상기 필름이 접촉되는 기판에 대하여 더 큰 접착력을 나타낸다.

몇 가지 양호한 실시 상태의 상세한 설명

[0031] 본 발명의 양수인에게 양도되어 있는 미국 특허 제6,900,923 B2호를 기초로 하는 아래의 실시 상태 1은 종래의 SPD 에멀젼의 기질 중합체의 합성법을 나타내고 있다.

[0032] 실시예 1에 후속되는 실시예들은 본 발명에 관한 것으로서, 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적으로만 제공되고, 어떠한 방식으로도 본 발명을 한정하는 것으로서 해석되지 않아야 한다. 모든 부 및 페센트는, 달리 지시가 없는 한, 중량에 의한 것이다. 몇 가지 실시예, 예컨대 실시예 2와 실시예 3에서 사용되고 있는 "신규 단량체"는 구조식 1로 그 구조가 설명되어 있고, 펜실베니아주 털리타운 (Tullytown, Pennsylvania)의 젤레스트 사 (Gelest, Inc.)로부터 구득이 용이하다는 이점이 있다. 아래의 실시예 2와 실시예 3 중의 반응한 2종의 단량체는 말단이 메톡시기인 것, 즉 상기 신규 단량체는 (3-글리시드옥시 프로필) 메틸 디메톡시 실란이고, 상기 "가교 결합성 단량체"는 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란이지만, 실시예들의 중합 반응 시에 상기 기질 중합체는 촉매의 존재하에 주로 코포디실라놀의 히드록시기와 상기 단량체의 메톡시기간의 축합 반응에 의하여, 그리고 대개는 히드록시기들 서로간의 또는 가수 분해된 단량체의 히드록시기 (상기 환경 또는 히드록시기들간의 축합 반응의 어느 한 가지로부터 발생할 수 있는 물에 의하여 생성 가능한 것)와 코포디실라놀간의 또는 메톡시기와 상기 단량체 또는 상기 가수 분해된 단량체의 히드록시기간의 축합에 의하여 생성된다는 것은 이 기술 분야에 알려져 있다는 사실에 주목하여야 한다.

[0033] 본 명세서에서 "혼합 기질 중합체"라고도 부르는 신규하고 유용한 형태의 기질 중합체는 본 발명의 1종 이상의 기질 중합체, 예컨대 실시예 2 및 실시예 3의 기질 중합체를 실시예 1에 예시되어 있는 종래의 기질 중합체와 혼합시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 유사하게, 이미 가수 분해된 단량체들을 이용하는 아래의 실시예 6과 실시예 7에 설명되어 있는 2종 이상의 기질 중합체를 혼합하여 유익한 결과를 얻을 수 있다. 2종 (또는 그 이상)의 상기 기질 중합체를 혼합하여 혼합된 기질 중합체를 형성하는 일은 신규 단량체 (접착용) 및 가교 결합 단량체 (접착용)의 비율뿐만 아니라 점도를 비롯한 기타의 중요한 특성 (이에 한정되는 것은 아님)에 대한 조절을 향상시킬 수 있다. 혼합된 기질 중합체의 상대적 비율은 상기 혼합된 기질 중합체로부터 얻고자 하는 특성을 기초로 하여 선택하는 것이라면 모두 가능하다.

[0034] 실시예 4와 실시예 5에 있어서, 상기 신규 단량체의 메톡시기와 가교 결합성 단량체는 각각 그 실시예에 설명되어 있는 방법에 의하여 가수 분해시킬 수 있다. 상기 단량체와 가수 분해 공정 중에 역시 제조될 수 있는 이들의 가수 분해된 단량체 및 올리고머는 구조식 1~6에 나타나 있다. 상기 단량체는, 가수 분해 후, 본 발명의 기질 중합체의 별법으로서의 실시 상태의 중합을 위한 반응 매질에 첨가될 수 있다. 중합 전의 단량체를 가수 분해시키는 공정은 상기 단량체들의 반응성을 증가시키고 중합 반응의 속도를 향상시키며, 가장 중요한 것은 상기 제조된 기질 공중합체 중에 포함된 상기 단량체들의 비율을 증가시키는 데 효과가 있다.

실시예

[0035] 실시예 1

[0036] 굴절률이 1.4717인 기질 실록산 공중합체의 종래의 합성법

[0037] 1 ℓ의 반응술에 (미리 증류시켜 정제한) 디실라놀 말단형 디메틸 (82~86%) 디페닐 (14~18%) 실록산 공중합체 (본 명세서에서는 "코포디실라놀"이라고 부르기도 함) 90 g, 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란 10 g 및 헵탄 400 ml를 청량하여 투입하였다. 상기 반응술에 2개의 딘-스탁 (Dean-stack; "D-S") 트랩을 장착하고, 제3 입구를 통하여 기계 교반 장치를 도입하였다. 반응 진행 과정을 모니터링하기 위한 분취량의 추출을 위하여 상기 반응술 덮개 위의 제4 입구를 격막으로 덮었다. 반응술의 내용물을 환류기로 옮겨서 촉매를 첨가하는 일이 없이 90 분간 환류시켰다. D-S 트랩 중에 수집된 물로부터 일부 축합이 일어났음을 알 수 있었다. 헵탄 10 ml 중의 상기 촉매, 즉 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 (0.03 g)를 격막을 통하여 주사기로 상기 반응술에 주입하였

다. 상기 실록산 중합체들간의 축합 반응을 그 다음 105 분간 유지시키고, 그 시점에서 트리메틸메톡시 실란 60 mL 를 상기 반응솔에 투입하였다. 이 말단 캡핑 반응을 120 분간 진행시킨 후, 상기 반응솔을 신속하게 냉각시켰다.

[0039] 에탄올 450 mL 를 2 ℓ 의 비이커에 넣고, 미지근한 반응 혼합물을 상기 비이커에 첨가하고 교반하였다. 비이커를 헵탄 50 mL 로 세척하고, 세척액도 역시 상기 비이커에 옮겼다. 상기 비이커의 내용물을 충분히 교반하고, 교반 중에 메탄올 450 mL 를 투입하였다. 이 비이커의 내용물을 약 15 분 교반하고, 2 ℓ 의 분액 깔때기에 옮겼다. 수 시간 후에 충분리가 일어나고, 맑은 바닥층을 회전 증발시켜서 분별된 실록산 기질 중합체를 회수하였다. 회전 증발기의 온도는 70°C 이하로 하는 것이 권장된다. 회전 증발 후의 수득량은 75.2 g 이었다.

[0040] 이어서, 상기 기질 중합체를 단로(短路) 종류 장치 (UIC, Joliet, Illinois에 의하여 제공됨)에 통과시켰다. 상기 단로 종류 장치의 조건은 100°C, 2 mTorr 및 50 rpm (와이퍼 롤러에 대하여)이었다. 공급 속도는 약 60 g/시간이었다.

[0041] 상기 단로 종류된 기질 중합체의 굴절률은 1.4717이었다.

[0042] 전술한 기질 중합체의 합성에 있어서, 비정제 코포디실라놀이 사용되는 경우, 이어서 분별 실시를 2회 실시할 것을 권장한다. 사용된 메탄올 및 에탄올의 총부피는 헵탄 부피의 2배이고 에탄올의 부피비는 각 분별에 대하여 메탄올의 부피비의 3배로 되게 된다.

[0043] 중합체 화학 분야의 숙련자들은 전술한 형식의 종래 기질 중합체의 변형체를 합성할 수 있고, (a) 환류 시간의 길이, (b) 축매의 양 및/또는 (c) 중합체 축합을 위한 추가 시간을 증가 또는 감축함으로써 기질 중합체의 점도 및 분자량을 조절할 수 있다는 사실에 주목하여야 한다. 본 발명의 발명자들은, 예를 들면 상기 조절에 의하여 점도가 약 2,000 cps 정도로 낮은 것 내지 약 50,000 cps 정도로 높은 것인, 그리고 수평균 분자량 ("Mn")이 약 10,000 정도로 낮은 것 내지 약 40,000 정도로 높은 것인 기질 중합체를 합성하였다.

[0044] 실시예 2

[0045] 기판에 대한 접착력이 비교적 강한 본 발명에 따른 실록산 기질 공중합체의 합성법

[0046] 500 mL 의 3구(口) 등근바닥 플라스크에 (미리 종류하여 정제시킨) 디실라놀 말단형 디메틸 (82~86%) 디페닐 (14~18%) 실록산 공중합체 (본 명세서에서는 "코포디실라놀"이라고 부르는 경우도 있음) 45 g, 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란 (상기 "가교 결합성 단량체") 5 g, (3-글리시드옥시 프로필) 메틸 디메톡시실란 (상기 "신규 단량체") 1 g 및 헵탄 200 mL 를 청량하여 투입하였다. 상기 플라스크에 2개의 딘-스탁 ("D-S") 트랩을 장착하고, 제2 입구를 통하여 기계 교반 장치를 도입하였다. 반응 진행 과정을 모니터링하기 위한 분취량의 추출을 위하여 상기 플라스크 위의 제3 입구를 격막으로 덮었다. 상기 반응 플라스크의 내용물을 환류기로 옮겨서 축매를 첨가하는 일이 없이 30 분간 환류시켰다. D-S 트랩 중에 수집된 물로부터 일부 축합이 일어났음을 알 수 있었다. 이어서, 헵탄 20 mL 중의 상기 축매, 즉 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 (0.04 g)를 격막을 통하여 주사기로 상기 플라스크에 주입하였다. 상기 실록산 중합체들간의 축합 반응을 그 다음 4 시간 유지시킨 직후, 모노메톡시 화합물, 특히 트리메틸 메톡시 실란 30 mL 를 상기 반응 플라스크에 (말단 캡핑을 위하여) 투입하였다. 이 말단 캡핑 반응을 120 분간 진행시킨 후, 그 반응 플라스크를 신속하게 냉각시켰다.

[0047] 에탄올 250 mL 를 1 ℓ 의 비이커에 넣고, 미지근한 반응 혼합물을 상기 비이커에 첨가하고 교반하였다. 상기 반응 플라스크를 헵탄 30 mL 로 세척하고, 그 세척액도 역시 상기 비이커에 옮겼다. 상기 비이커의 내용물을 충분히 교반하고, 교반 중에 메탄올 450 mL 를 투입하였다. 이 비이커의 내용물을 약 15 분 교반하고, 1 ℓ 의 분액 깔때기에 옮겼다. 수 시간 후에 충분리가 일어나고, 맑은 바닥층을 회전 증발시켜서 분별된 실록산 기질 중합체를 회수하였다. 회전 증발기의 온도는 70°C 이하로 하는 것이 권장된다. 회전 증발 후의 수득량은 32.4 g 이었다.

[0048] 이어서, 상기 기질 중합체를 단로 종류 장치 (UIC, Joliet, Illinois에 의하여 제공됨)에 통과시켰다. 상기 단로 종류 장치의 조건은 100°C, 2 mTorr이었다. 공급 속도는 약 60 g/시간이었다.

[0049] 상기 단로 종류된 기질 중합체의 점도는 5,590 cps이고 굴절률 ("RI")은 1.4731이었다. 수평균 분자량 ("Mn")은 20,880이고, 다중 분산도("D")는 2.0이었다.

[0050] 실시예 3

[0051] 기판에 대한 접착력이 비교적 강하고 실시예 2에서 사용된 것보다 상기 신규 단량체를 더 다양 함유하는 본 발

명에 의하여 별도의 실록산 기질 공중합체를 합성하기 위한 별법

[0052] 500 ml의 3구 동근바닥 플라스크에 (미리 종류하여 정제시킨) 디실라놀 말단형 디메틸 (82~86%) 디페닐 (14~18%) 실록산 공중합체 (본 명세서에서는 "코포디실라놀"이라고 부르는 경우도 있음) 45 g, 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란 (상기 "가교 결합성 단량체") 5 g 및 헵탄 180 ml를 칭량하여 투입하였다. 상기 플라스크에 딘-스탁 ("D-S") 트랩을 장착하고, 제2 입구를 통하여 기계 교반 장치를 도입하였다. 반응 진행 과정을 모니터링하기 위한 분취량의 추출을 위하여 상기 플라스크 위의 제3 입구를 격막으로 덮었다. 상기 반응 플라스크의 내용물을 환류기로 옮겨서 촉매를 첨가하는 일이 없이 30 분간 환류시켰다. D-S 트랩 중에 수집된 물로부터 일부 축합이 일어났음을 알 수 있었다. 이어서, 헵탄 15 ml 중의 상기 촉매, 즉 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 (0.04 g)를 격막을 통하여 주사기로 상기 플라스크에 주입하였다. 상기 주석(II) 2-에틸헥사노에이트을 첨가하고 40 분 경과 후, 헵탄 15 ml 중의 (3-글리시드옥시프로필) 메틸 디메톡시실란 (상기 "신규 단량체") 2 g을 주사기를 사용하여 상기 격막을 통하여 상기 플라스크에 주입하였다. 상기 실록산 단량체들간의 축합 반응을 그 다음 2.5 시간 동안 유지시킨 직후, 트리메틸 메톡시 실란 30 ml를 상기 반응 플라스크에 투입하였다. 이 말단 캡핑 반응을 120 분간 진행시킨 후, 그 반응 플라스크를 신속하게 냉각시켰다.

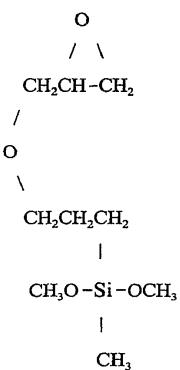
[0053] 에탄올 250 ml를 1 l의 비이커에 넣고, 미지근한 반응 혼합물을 상기 비이커에 첨가하고 교반하였다. 상기 반응 플라스크를 헵탄 40 ml로 세척하고, 그 세척액도 역시 상기 비이커에 옮겼다. 상기 비이커의 내용물을 충분히 교반하고, 교반 중에 메탄올 250 ml를 투입하였다. 이 비이커의 내용물을 약 15 분 교반하고, 1 l의 분액 깔때기에 옮겼다. 수 시간 후에 충분리가 일어나고, 맑은 바닥층을 회전 증발시켜서 분별된 실록산 기질 중합체를 회수하였다. 회전 증발기의 온도는 70°C 이하로 하는 것이 권장된다. 회전 증발 후의 수득량은 29.1 g이었다.

[0054] 이어서, 상기 기질 중합체를 단로 종류 장치 (UIC, Joliet, Illinois에 의하여 제공됨)에 통과시켰다. 상기 단로 종류 장치의 조건은 100°C, 2 mTorr이었다. 공급 속도는 약 60 g/시간이었다.

[0055] 상기 단로 종류된 기질 중합체의 점도는 5,180 cps이고 굴절률 ("RI")은 1.4721이었다. 수평균 분자량 ("Mn")은 12,800이고, 다중 분산도("D")는 2.92이었다.

[0056] 구조식 1

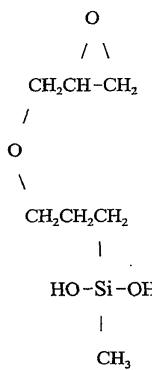
[0057] (3-글리시드옥시프로필)메틸 디메톡시 실란



[0058]

[0059] 구조식 2

[0060] (3-글리시드옥시프로필)메틸 디히드록시 실란의 구조

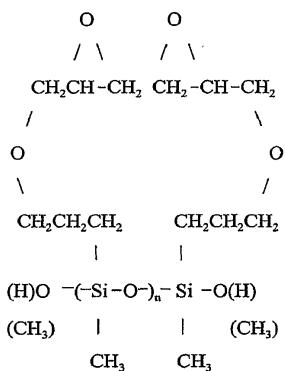


[0061]

[0062] 이 화합물은 (3-글리시드옥시프로필)메틸 디메톡시 실란의 가수 분해 반응 생성물의 일종이다. 상기 주반응 생성물인 올리고머는 구조식 3에 나타나 있다.

[0063] 구조식 3

[0064] (3-글리시드옥시프로필)메틸 디히드록시 실란의 올리고머의 구조



[0065]

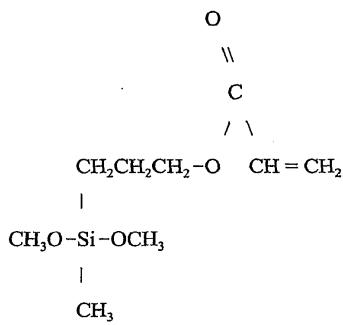
[0066] 상기 식 중에서, $n \geq 1$, 일반적으로 1, 2 또는 3이다. 이러한 올리고머는 (3-글리시드옥시프로필)메틸 디메톡시 실란의 가수 분해로부터 발생하는 제2형의 반응 생성물을 포함한다.

[0067]

구조식 1의 가수 분해 생성물이 구조식 2에 나타나 있는 실란디올이라는 사실에 주목하여야 한다. 그러나, 상기 실란디올은 일반적으로 구조식 3에 나타나 있는 올리고머의 형태로 존재한다. 상기 올리고머의 다른 예를 나타내기 위하여, 상기 구조식은 상기 실라놀기의 각 2개의 수소 원자의 아래에 메틸기를 포함하고 있다. 그러므로, 상기 올리고머는 각각 다음의 (a) 2개의 말단 실라놀기, (b) 2개의 말단 메톡시기 및/또는 (c) 1개의 말단 실라놀기와 1개의 말단 메톡시기 중의 어느 하나를 포함한다.

[0068] 구조식 4

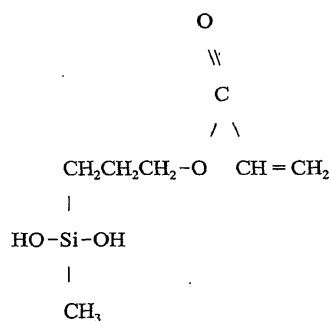
[0069] 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란



[0070]

구조식 5

[0072] 3-아크릴옥시프로필메틸 디히드록시 실란의 구조

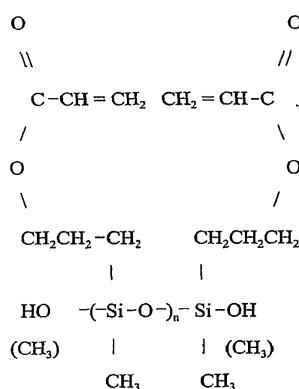


[0073]

[0074] 이 화합물은 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란의 가수 분해 반응 생성물의 일종이다. 상기 주반응 생성물인 올리고머는 구조식 6에 나타나 있다.

[0075] 구조식 6

[0076] 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란의 올리고머의 구조



[0077]

[0078] 상기 식 중에서, $n \geq 1$, 일반적으로 1, 2 또는 3이다. 이러한 올리고머는 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란의 가수 분해로부터 발생하는 제2형의 반응 생성물을 포함한다.

[0079]

구조식 4의 가수 분해 생성물이 구조식 5에 나타나 있는 실란디올이라는 사실에 주목하여야 한다. 그러나, 상기 실란디올은 일반적으로 구조식 6에 나타나 있는 올리고머의 형태로 존재한다. 상기 올리고머의 다른 예를 나타내기 위하여, 상기 구조식은 상기 실라놀기의 각 2개의 수소 원자의 아래에 메틸기를 포함하고 있다. 그러므로, 상기 올리고머는 각각 (a) 2개의 말단 실라놀기, (b) 2개의 말단 메톡시기 및/또는 (c) 1개의 말단 실라놀기와

1개의 말단 메톡시기 중의 어느 하나를 포함한다.

[0080] 구조식 1에 나타나 있고 본 명세서의 실시예 2에서 사용되는 상기 신규 단량체의 존재로 인하여 상기 기질 중합체가 형성하는 반응은 상기 신규 단량체를 함유하지 않는 유사 기질 중합체에 비하여 현저하게 느리게 되는 경향이 있다는 사실이 본 발명의 발명자들에 의하여 관찰되었다. 따라서, 기질 중합체가 양호하게 가교 결합하도록 충분히 높은 분자량과 점도를 얻으려면, 모든 반응 단량체와 올리고머를 동시에 첨가하는 경우, 상기 반응을 전술한 미국 특허 제6,900,923 B2호에 기재되어 있는 종래의 실록산 기질 중합체보다 더 장기간 반응시킬 필요가 있을 수 있다.

[0081] 그러나, 본 발명의 발명자들은 상기 코포디실라놀 및 가교 결합 단량체간의 공중합체화가 개시될 때까지 상기 신규 단량체를 첨가하지 않는 경우, 예컨대 젤 투파 크로마토그래피 (GPC) 또는 상기 측정을 위하여 이 기술 분야의 통상의 숙련자에게 알려져 있는 임의의 기타 방법에 의하여 측정한 바에 따르면, 상기 신규 단량체를 포함시키고 목적하는 분자량 및 점도를 나타내는 전체 기질 중합체를 형성시키는 데 필요한 시간은 실질적으로 단축 된다는 것을 알아내었다. 상기 기질 중합체의 제조법은 실시예 3에 개시되어 있다.

[0082] 정량적으로, ITO-PET 기판에 대한 상기 경화 에멀젼의 접착 강도는 상기 에멀젼을 2개의 ITO-PET 기판 사이에서 완전히 경화시키고, 상기 ITO-PET 기판 중의 1개의 모서리를 주걱을 사용하거나 손으로 들어올리고, 상기 ITO-PET 기판을 벗겨서 분리시키는 데 필요한 힘의 양을 관찰함으로써 용이하게 확인될 수 있다. 종래의 실록산 기질 중합체가 에멀젼 중에 사용되는 경우, 상기 기판들을 벗겨서 분리시키고 상기 경화 에멀젼을 1개의 ITO-PET 기판 표면에만 유지시키는 것은 비교적 용이하다. 그러나, 상기 신규의 중합체가 실록산 기질 중합체 중에 포함되고 후자가 에멀젼 중에 사용되는 경우, 상기 경화 필름은 양자의 기판 모두에 훨씬 더 강하게 접착되는 것이 관찰되고 상기 기판들을 벗겨서 분리시키고 양쪽 기판 모두에 상기 경화 에멀젼을 유지시키는 데는 훨씬 더 큰 힘이 요구된다. 그 밖에, 상기 기질 중합체 중의 신규 단량체의 양이 증가하면 소량의 신규 단량체를 상기 지질 중합체에 혼합시키는 경우에 필요로 하는 노력의 양에 비하여 상기 기판을 벗겨서 분리시키는 데 필요한 노력의 양이 증가된다는 사실이 본 발명의 발명자들에 의하여 관찰되었는데, 따라서 상기 신규 단량체의 유효성이 더 확고하게 되었다.

[0083] P.S.I.에 있어서, 상기 ITO-PET 기판을 분리시키는 데 요하는 힘을 측정하기 위한 정량적 시험을 ASTM D4541에 따른 포시테스트 에이티 접착력 시험기 (PosiTTest AT Adhesion Tester) (데펠스코사 (DeFelsko Corp., Ogendsberg, NY)에 의하여 제조)를 사용하여 수행하여 향상된 접착력을 확인하였다. 상기 신규 단량체가 혼합된 기질 중합체를 사용하는 SPD 필름은 종래의 기질 중합체에 비하여 접착이 50% 이상 향상되었다.

가수 분해 및 가수 분해법

[0085] 용액 상태에서 디알콕시 (또는 기타의 폴리알콕시) 실란 단량체가 접촉 반응하여 축합 중합체를 형성하는 경우, 단량체(들)의 1개 이상의 알콕시기는 먼저 존재하는 물, 또는 상기 축중합 반응에 의하여 생성된 물에 의하여 정위치에서 (*in situ*) 가수 분해된다는 사실은 화학 기술 분야에서 잘 알려져 있다. 다수의 실란 단량체들이 디실라놀 화합물로서보다는 디메톡시화합물로서 공급업자들에 의하여 판매되는데, 이는 아마도 보관 또는 선적시 상기 디메톡시 화합물이 그에 대응하는 디실라놀 화합물보다 더 안정하기 때문이다. 본 발명에서 사용되는 코포디실라놀 등의 올리고머는 이 올리고머 사슬의 길이가 일반적으로 충분히 길어서 그 화합물 자체가 비교적 비반응성이고 그 자체와 현저하게 반응하는 일이 없이 장기간 보관될 수 있기 때문에 예외이다.

[0086] SPD 에멀젼 중에 사용 가능한 종류의 기질 중합체를 디메톡시실란 화합물과 코포디실라놀을 사용하여 합성하는 경우, 그 결과 얻은 중합체 중의 그러한 각 단량체의 비율은 상기 반응 혼합물에 투입되는 비율보다 일반적으로 훨씬 작고, 결국 고가의 재료가 상당량 낭비된다. 이는 아마도 (1) 상기 메톡시 실란 단량체 (가수 분해되지 않은)는 서로 반응할 수 없고, (2) 상기 정상적인 중합 조건하에서 일반적으로 이용 가능한 것보다 더 다량의 물을 요하거나 또는 상기 중합 반응 중에 전체적으로 또는 부분적으로 가수 분해되는 데 더 장기간의 반응 시간을 요하기 때문이다. 따라서, 본 발명자들은 일부 또는 전부를 미리 가수 분해시키는 것이 유익하다고 단정하였다. 전술한 신규 단량체와 가교 결합성 단량체는 실란디올/메톡시실라놀 또는 올리고머(들)로 가수 분해될 수 있고 상기 가수 분해된 단량체와 올리고머는 코포디실라놀 뿐만 아니라 서로간에도 반응할 수 없고, 그 결과 다양한 함량의 단량체 및 올리고머가 상기 기질 공중합체 중에 포함될 수 있다. 그 밖에, 상기 단량체들을 중합 반응에 포함시키기 전에 이들을 개별적으로 가수 분해시키면 상기 중합 반응이 촉진될 뿐만 아니라 상기 단량체들의 전환率이 증가되고 고가인 상당량의 단량체 재료의 폐기를 피할 수 있다.

[0087] 실시예 4

[0088] (3-아크릴옥시프로필)메틸디메톡시 실란의 가수 분해

온도계, 응축기 및 자기 교반봉이 구비된 부피가 250 mL인 3구 동근바닥 플라스크에 중류수 5.0 g, 아세트산 0.1 g, 에탄올 30 mL 및 상기 가교 결합성 단량체, 즉 (3-아크릴옥시프로필)메틸디메톡시 실란 40.0 g을 투입하였다. 교반하면서, 상기 혼합물을 가열하고 약 60~65°C에서 4 시간 환류시켰다. 이어서, 물, 아세트산 및 에탄올을 비롯한 휘발성 성분들을 60°C에서 감압하에 제거하여 무색의 맑은 액체 생성물을 얻었다. 최종 생성물의 중량은 37.5 g이다. 상기 생성물의 FT-IR은 단량체의 가수 분해와 일부 소형 올리고머의 형성이 일어났음을 나타내고 있다. 즉, 실록산 (Si-O-Si), 980, 1060, 1190 cm^{-1} ; 실라놀 (OH): 3450 cm^{-1} 이었다.

[0090] 실시예 5

(3-글리디드옥시프로필)메틸디메톡시 실란의 가수 분해

온도계, 응축기 및 자기 교반봉이 구비된 부피가 250 mL인 3구 동근바닥 플라스크에 중류수 5.0 g, 아세트산 0.5 g, 에탄올 30 mL 및 상기 신규 단량체, 즉 (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시 실란 40.0 g을 투입하였다. 교반하면서, 상기 혼합물을 가열하고 약 60~65°C에서 4 시간 환류시켰다. 이어서, 물, 아세트산 및 에탄올을 비롯한 휘발성 성분들을 70°C에서 감압하에 제거하여 무색의 맑은 액체 생성물을 얻었다. 상기 생성물의 FT-IR은 단량체의 가수 분해와 일부 소형 올리고머의 형성이 일어났음을 나타내고 있다. 즉, 상기 신규 단량체의 $-\text{OCH}_3$ 에 대한 2845 cm^{-1} 에서의 피크가 사라지고; Si-O-Si, 940, 1050, 1150 cm^{-1} ; OH: 3400 cm^{-1} 이었다. 최종 생성물의 중량은 36.4 g이다.

[0093] 실시예 6

가수 분해된 (3-글리디드옥시프로필)메틸디메톡시 실란을 사용하여 합성한 기질 중합체

부피가 1000 mL인 4구 동근바닥 플라스크에 정제된 디실라놀 말단형 디메틸 (82~86%) 디페닐 (14~18%) 실록산 공중합체 (본 명세서에서는 "코포디실라놀"이라고 부르는 경우도 있음) 90.0 g과 헵탄 380 mL를 투입하였다. 상기 플라스크에 2개의 딘-스탁 ("D-S") 트랩, 기계식 교반 장치, 상기 반응의 진행 과정을 모니터링하기 위한 분취량의 추출을 위한 고무 격막 및 단량체를 투입하기 위한 추가의 깔때기를 장착하였다. 교반하면서, 상기 플라스크의 내용물을 가열하여 1 시간 환류시켰다. 이어서, 촉매인 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 80 mg을 투입한 후, 가수 분해된 (3-글리디드옥시프로필)메틸디메톡시 실란 10.0 g을 12 분에 걸쳐 상기 추가의 깔때기를 통하여 상기 플라스크에 적가(滴加)하였다. 약 2 분 후 D-S 트랩 중에서 물방울이 관찰되었다. 상기 축합 반응을 1 시간 계속하였다. 제1 말단 캡핑 공정을 위하여 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란 14.0 g을 상기 추가의 깔때기를 통하여 5 분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 제1 말단 캡핑 공정 반응을 1 시간 진행되도록 하였다. 이어서, 상기 제1 말단 캡핑을 위하여 트리메틸메톡시 실란 (TMMS) 50.0 g을 상기 반응 혼합물에 투입하고, 이를 다시 2 시간 더 수행하였다. 그 결과 얻은 혼합물을 실온으로 냉각시키고 거친 여과지를 통하여 2 L의 분액 깔때기로 여과시켰다. 상기 플라스크를 헵탄 100 mL로 세척하였다. 에탄올 100 mL를 상기 깔때기에 첨가하고 그 내용물을 완전히 혼합하였다. 메탄올 400 mL를 투입하고 그 혼합물을 완전히 진탕하였다. 충분리는 수 시간 후에 일어나며, 철야 완료되었다. 바닥층을 수집하고 감압하에서 회전 중류하여 분별된 실록산 기질 중합체를 회수하였다. 회전 증발기의 온도는 70°C 이하로 하는 것이 권장된다. 회전 증발 후의 수득량은 82.6 g 이었다.

[0096] 이어서, 상기 기질 중합체를 단로 중류 장치 (UIC, Joliet, Illinois에 의하여 제공됨)에 통과시켰다. 상기 단로 중류 장치의 조건은 90°C, 2 mTorr이었다. 공급 속도는 약 60 g/시간이었다.

[0097] 상기 단로 중류된 기질 중합체의 점도는 6,200 cps이고 굴절률 ("RI")은 1.4730이었다. 수평균 분자량 ("Mn")은 18,700이고 다중 분산도("D")는 2.79이었다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하면, 그 결과 생성된 기질 중합체 중에 혼합되어 있는 코포디실라놀, (3-글리시드옥시프로필)메틸 디메톡시실란 및 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란의 백분율은 각각 89.5 중량%, 2.5 중량% 및 8.0 중량%이다.

[0098] 실시예 6은 주로 코포디실라놀과 가수 분해된 (3-글리시드옥시프로필)메틸 디메톡시 실란을 사용하여 합성한 기질 중합체에 관한 것이라는 사실에 주목하여야 한다. 이 기질 중합체가 가교 결합성이 되게 하기 위하여, 다량의 가수 분해성 단량체, 즉 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란을 상기 제1 말단 캡핑 공정으로서 (전술한 바와 같이) 상기 반응 혼합물에 첨가한다. 상기 첨가가 완료된 후, 다량의 트리메틸메톡시 실란을 (전술한 바와 같이) 상기 반응 혼합물에 첨가함으로써 최종 말단-캡핑을 수행한다. 상기 2 단계의 말단 캡핑 공정은 상기 가교 결합성 단량체가 상기 중합 반응의 초기에 사용되는 기질 중합체에 대하여는 불필요하고 상기 기질 중합체의

중요 부분을 구성한다.

[0099] 실시예 7

[0100] 가수 분해된 (3-아크릴옥시프로필)메틸디메톡시 실란을 사용하여 합성한 기질 중합체

부피가 500 mL인 4구 둥근바닥 플라스크에 정제된 디실라놀 말단형 디메틸 (82~86%) 디페닐 (14~18%) 실록산 공 중합체 (본 명세서에서는 "코포디실라놀"이라고 부르는 경우도 있음) 45.0 g과 헵탄 190 mL를 투입하였다. 상기 플라스크에 2개의 딘-스탁 ("D-S") 트랩, 기계식 교반 장치, 상기 반응의 진행 과정을 모니터링하기 위한 분취 량의 추출을 위한 고무 격막 및 단량체를 투입하기 위한 추가의 깔때기를 장착하였다. 교반하면서, 상기 플라스크의 내용물을 가열하여 1 시간 환류시켰다. 이어서, 촉매인 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 40 mg을 투입한 후, 가수 분해된 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란 5.0 g을 6 분에 걸쳐 상기 추가의 깔때기를 통하여 상기 플라스크에 적가하였다. 약 3 분 후 D-S 트랩 중에서 물방울이 관찰되었다. 상기 축합 반응을 1 시간 계속하였다. 이어서, 말단 캡핑을 위하여 트리메틸메톡시 실란 (TMMS) 15.0 g을 상기 반응 혼합물에 투입하고, 이를 다시 2 시간 더 수행하였다. 그 결과 얻은 혼합물을 실온으로 냉각시키고 거친 여과지를 통하여 1 L의 분액 깔때기로 여과시켰다. 상기 플라스크를 헵탄 50 mL로 세척하였다. 에탄올 50 mL를 상기 깔때기에 첨가하고 그 내용물을 완전히 혼합하였다. 메탄올 125 mL를 투입하고 그 혼합물을 완전히 진탕하였다. 충분리는 수 시간 후에 일어나며, 철야 완료되었다. 바닥총을 수집하고 갑암하에서 회전 증류하여 분별된 실록산 기질 중합체를 회수하였다. 회전 증발기의 온도는 70°C 이하로 하는 것이 권장된다. 회전 증발 후의 수득량은 41.6 g 이었다.

[0102] 이어서, 상기 기질 중합체를 단로 증류 장치 (UIC, Joliet, Illinois에 의하여 제공됨)에 통과시켰다. 상기 단로 증류 장치의 조건은 90°C, 2 mTorr이었다. 공급 속도는 약 60 g/시간이었다.

[0103] 상기 단로 증류된 기질 중합체의 점도는 6,100 cps이고, 굴절률 ("RI")은 1.4720이었다. 수평균 분자량 ("Mn")은 25,500이고, 다중 분산도("D")는 2.11이었다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)에 의하면, 그 결과 생성된 기질 중합체 중에 혼합되어 있는 코포디실라놀 및 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란의 백분율은 각각 95.6 중량% 및 4.4 중량%이다.

[0104] 실시예 8

[0105] 가수 분해된 (3-글리디드옥시프로필)메틸디메톡시 실란 및 가수 분해된 3-아크릴옥시프로필 메틸 디메톡시 실란의 양자를 모두 사용하여 합성한 기질 중합체

부피가 500 mL인 4구 둥근바닥 플라스크에 정제된 디실라놀 말단형 디메틸 (82~86%) 디페닐 (14~18%) 실록산 공 중합체 (본 명세서에서는 "코포디실라놀"이라고 부르는 경우도 있음) 45.0 g과 헵탄 190 mL를 투입하였다. 상기 플라스크에 2개의 딘-스탁 ("D-S") 트랩, 기계식 교반 장치, 상기 반응의 진행 과정을 모니터링하기 위한 분취 량의 추출을 위한 고무 격막 및 단량체를 투입하기 위한 추가의 깔때기를 장착하였다. 교반하면서, 상기 플라스크의 내용물을 가열하여 1 시간 환류시켰다. 이어서, 촉매인 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 40 mg을 투입한 후, 가수 분해된 (3-글리디드옥시프로필)메틸 디메톡시 실란 2.5 g과 가수 분해된 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란 2.5 g으로 이루어진 단량체 혼합물을 6 분에 걸쳐 상기 추가의 깔때기를 통하여 상기 플라스크에 적가하였다. 약 2 분 후 D-S 트랩 중에서 물방울이 관찰되었다. 상기 축합 반응을 1 시간 계속하였다. 이어서, 말단 캡핑을 위하여 트리메틸메톡시 실란 (TMMS) 15.0 g을 상기 반응 혼합물에 투입하고, 이를 다시 2 시간 더 수행하였다. 그 결과 얻은 혼합물을 실온으로 냉각시키고 거친 여과지를 통하여 1 L의 분액 깔때기로 여과시켰다. 상기 플라스크를 헵탄 50 mL로 세척하였다. 에탄올 50 mL를 상기 깔때기에 첨가하고 그 내용물을 완전히 혼합하였다. 메탄올 200 mL를 투입하고 그 혼합물을 완전히 진탕하였다. 충분리는 수 시간 후에 일어나며, 철야 완료되었다. 바닥총을 수집하고 갑암하에서 회전 증류하여 분별된 실록산 기질 중합체를 회수하였다. 회전 증발기의 온도는 70°C 이하로 하는 것이 권장된다. 회전 증발 후의 수득량은 41.0 g 이었다.

[0107] 이어서, 상기 기질 중합체를 단로 증류 장치 (UIC, Joliet, Illinois에 의하여 제공됨)에 통과시켰다. 상기 단로 증류 장치의 조건은 90°C, 2 mTorr이었다. 공급 속도는 약 60 g/시간이었다.

[0108] 상기 단로 증류된 기질 중합체의 점도는 5,800 cps이고 굴절률 ("RI")은 1.4733이었다. 수평균 분자량 ("Mn")은 16,500이고 다중 분산도("D")는 2.32이었다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)에 의하면, 그 결과 생성된 기질 중합체 중에 혼합되어 있는 코포디실라놀, (3-글리시드옥시프로필)메틸 디메톡시실란 및 3-아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란의 백분율은 각각 94 중량%, 2 중량% 및 4 중량%이다.

- [0109] 기질 중합체의 시험

[0110] 실시예 9는 폴리요오드화물 결정 (입자) 및 이의 액체 혼탁액을 제조하는 종래의 기술 분야로부터의 일반적인 공정을 설명하고 있다 (미국 특허 제6,517,746 B1호의 실시예 1 및 미국 특허 제6,900,923 B2호의 실시예 3 및 실시예 6 참조).

[0111] 실시예 9 (선행 기술)

[0112] 폴리요오드화물 결정 제조용 제제 및 이의 액체 광밸브 혼탁액

[0113] 적당한 크기의 병에 다음의 반응 물질을 표기된 순서대로 첨가한다.

[0114] 132.5 g 이소아밀 아세테이트 중에 용해시킨 10% 1/4 초 SS형
니트로셀
룰로오스 (건식형)의 용액

[0115] 3 g 피라진-2,5-디카르복시산 디히드레이트 (전구체)

[0116] 4.5 g 요오드

[0117] 2.64 g 무수 요오드화칼슘

[0118] 1.8 g 무수 메탄올

[0119] 0.33 g 물

[0120] 병에 뚜껑을 닫고 온도 45°C의 진탕조 중에서 약 3 시간 진탕시킨다. 용액을 현미경으로 검사하여서 상기 전구체, CaI_2 및 I_2 는 완전히 반응한다는 사실, 즉 실질적인 양의 미반응 전구체는 존재하지 않는다는 사실을 확인하였다. 초기 봉괴 시간이 8~15 ms인 경우에 최대 수득량을 얻는다.

[0121] 상기 봉괴 시간은 다음의 과정에 의하여 측정된다. 광밸브 혼탁 매질 중에 형성된 입자의 혼탁액을 상호 간격이 33 밀인 적절한 전극이 포함되어 있는 유리 시트로 이루어진 광밸브 셀 중에 채운다. 상기 광밸브 혼탁액을 예컨대 텅스텐 램프로부터 나오는 바와 같은 연속 조명으로 조명한다. 상기 광밸브 중의 입자 혼탁액은 상기 전극에 기저선 측정치에 10 μm , 약 360 볼트를 인가함으로써 전력을 공급한다. 상기 광밸브의 개방 상태에 도달하는데는 약 2~3 ms가 소요되고, 그 후 약 20 ms만에 상기 전기장을 차단한다. 상기 광밸브의 완전한 폐쇄 (오프) 상태에 대한 봉괴는 그 후에 측정한다 (미국 특허 제5,516,463호의 컬럼 2, 제37~48행 참조).

[0122] 상기 용액을 11,500 RPM으로 1 시간 원심 분리하고, 그 결과 생성된 상징액(上澄液)은 폐기한다. 배액(排液)튜브를 15 분간 종이 타월 위에 전도(顛倒)시킨다. 상기 튜브로부터 얻은 침강물을 타르를 칠한 유리병에 넣고, 그 침강물의 중량을 기록한다. 각 1 g의 침강물에 대하여 이소아밀 아세테이트 중에 용해시킨 점도가 20 cps인 SS형의 니트로셀룰로오스의 6% 용액 10 g을 첨가한다. 침강물을 1/2 시간 진탕하여 분산시킨 다음, 초음파 파쇄한다.

[0123] 상기 분산액을 2,500 RPM으로 5~15 분간 원심 분리하고 경사(傾瀉)하여 상징액을 수집한다. 봉괴 시간은 8 내지 12 ms이어야 하고, 더 장시간인 경우에는 상징액을 재원심 분리한다.

[0124] 상징액을 9,500 RPM에서 1/2 시간 원심 분리하고 그 결과 얻은 상징액을 폐기한다. 배액 튜브를 15 분간 종이 타월 위에 전도시킨다. 상기 튜브로부터 얻은 침강물을 타르를 칠한 유리병에 넣고, 각 1 g의 침강물에 대하여 무수 이소아밀 아세테이트 10 g을 첨가한다. 침강물을 1/2 시간 진탕함으로써 분산시킨 다음, 초음파 파쇄한다. 이를 이하에서는 "초기 농축물"이라고 부른다.

[0125] 이어서, 상기 초기 농축물을 미국 특허 제6,900,923 B2호의 실시예 3으로부터의 다음의 합성 공정에 의하여 얻은 라우릴 메타크릴레이트 ("LMA") 및 히드록시에틸 메타크릴레이트 ("HEMA")로 이루어진 액체 공중합체를 함유하는 액체 혼탁 매질과 완전히 혼합시켰다.

[0126] 종래 기술

[0127] 라우릴 메타크릴레이트 ("LMA")/HEMA 공중합체의 합성법

[0128] 부피가 250 mL인 3구 플라스크에 LMA 24.42 g (0.096 몰), HEMA 0.52 g (0.004 몰) 및 1-헥산티올 2 g을 옮겨 넣었다. 톨루엔 20 mL를 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 내용물을 막대 자석과 적절한 교반 장치를 사용하여 완전히 혼합하였다. 가열을 시작하기 전에 상기 플라스크의 내용물을 통하여 질소 기포를 약 10 분간 통과시킨

고 이 기포 통과를 상기의 중합 반응이 종료될 때까지 계속하였다. 감지되는 발열은 없었다. 상기 플라스크를 60°C로 가열하였다. 이 온도에서 AIBN 유리 라디칼 개시제 0.20 g을 틀루엔 용액 10 mL에 투입하였다. 온도를 60°C에서 21 시간 유지시킨 다음, 상기 플라스크의 내용물을 약 3 시간 환류시켰다. 이어서, 100 °C에서 감압하에 회전 증류시킴으로써 상기 중합체를 회수하였다.

[0129] 상기 중합체를 200°C, 2 mTorr 및 350 rpm의 와이퍼 롤러에서 단로 증류 장치에 통과시켰다. 정제된 중합체의 수득량은 20.24 g (이론치의 80%)이었다. 상기 중합체의 RI는 1.4722, Mn은 2400이고, D는 1.57이었다.

[0130] 상기 액체 혼탁 중합체는 상기 폴리요오드화물 결정의 제조시 사용하는 니트로셀룰로오스 중합체용 용매이고, 이 혼합물을 60°C에서 2 시간 로토바프 (Rotovap) 장치에 넣어 상기 이소아밀 아세테이트를 증발시켰다. 상기 액체 공중합체의 첨가량은 그 결과 얻게 되는 농축물 (즉, 건조시킨 초기 농축물)의 목적하는 입자에 의한 농축도에 따라 실험적으로 결정될 수 있다. 이어서, 최종 농축물을 임의의 기타 목적하는 용매를 사용하여 희석시킬 수 있고, 이를 액체 혼탁 매질이라고 부른다. 본 발명의 기질 중합체에 대하여, LMA/HEMA의 액체 공중합체는 상기 액체 혼탁 매질의 약 66%이고, 상기 액체 혼탁 매질의 잔부는 트리이소데실 트리멜리테이트, 디메틸 퍼플루오로수베레이트 및 트리에틸 트리멜리테이트의 혼합물로 이루어진다.

[0131] 이르가큐어 (Irgacure) 819 광개시제 (치바 스페셜티 케미칼즈 (Ciba Specialty Chemicals)사로부터 구득 가능) 0.004 g을 기질 중합체 1 g당 무수 아세톤 2 mL에 우선 용해시켜서 본 발명의 각 기질 중합체를 시험하여 그의 유효성을 측정하였다. 이어서, 상기 혼합물을 60°C에서 30 분간 진공 오븐 내에 넣어 상기 용매 아세톤을 제거하였다. 이어서, 상기 기질 중합체를 액체 광밸브 혼탁액과 완전히 혼합하여 SPD 에멀젼을 형성시켰다. 이 에멀젼의 약 2/3는 기질 중합체이고, 나머지 1/3은 액체 혼탁 매질과 니트로셀룰로오스 중합체로 피복된 폴리요오드화물 결정이다.

[0132] 그 결과 형성된 에멀젼을 닉터 블레이드 (doctor blade)를 사용하여 ITO로 피복된 PET 플라스틱 기판의 표면에 두께가 4 밀인 습윤 피복으로서 도포한 다음, 제2의 ITO로 피복된 PET 기판으로 (양쪽의 ITO 표면이 모두 상기 에멀젼에 접촉하도록) 정합시키고, 이어서 자외선을 복사 (6,000 mJ/cm²)하여 경화시켰다. 상기 경화 공정에 의하여 상기 에멀젼층의 두께가 약 3 밀로 감소하였다.

[0133] 상기 경화 SPD 필름을 100 볼트, 60 Hz 및 400 Hz의 교류 전류를 사용하여 전기적으로 활성화시켰다. 상기 각 필름은 만족스럽게 동작하며, 일반적으로 광 투과 범위가 오프 상태에서의 약 3% 내지 온 상태에서의 약 55%~60%이었다.

[0134] SPD 필름을 기타의 플라스틱 및/또는 유리 시트 또는 필름을 사용하여 적층시키는 자세한 방법은 본 발명의 양 수인에게 양도되어 있고, 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 출원 제10/898,303호에 기재되어 있다. 본 발명의 기질 중합체를 더 시험하려면, 본 발명의 두께가 25 밀인 2매의 폴리우레탄 접착 시트를 사용하여, SPD 필름을 카르버 프레스 (Carver Press) 중에서 적층시키는데, 상기 SPD 필름의 어느 한 쪽 측면은 상기 퇴적물의 각 말단 표면에 두께가 1/8 인치로 완화된 2매의 유리 시트를 사용하여 적층시킨다. 상기 적층은 95°C의 진공 중에서 대기압보다 높은 약 10~20 psi의 카르버 프레스의 압반으로부터의 압력을 사용하여 수행하였다. 본 발명의 기질 중합체를 사용하여 얻은 각 SPD 필름은 필름의 유출 또는 후속되는 탈적층이 관찰되는 일이 없이 전술한 바와 같이 성공적으로 적층되었다.

[0135] 본 발명은 본 발명의 단일한 관점들을 예시하고자 하는 실시 상태들에 의하여 범위가 한정되지 않으며, 기능적으로 균등한 실시 상태 및 방법은 본 발명의 범위에 속한다는 사실을 이해하여야 한다. 이상의 설명으로부터 본 명세서에 설명되어 있는 것들 이외의 본 발명의 여러 가지 변형들은 이 기술 분야의 숙련자들에게 명백하게 된다.

[0136] 본 명세서에 인용되어 있는 모든 특허 문헌 및 기타의 참고 문헌들은 본 출원에 참고로서 본 발명을 완전히 이해하는 데 필요한 정도로 포함된다.