

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0621348-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/11/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)



(51) *Int.Cl.:*
G02B 26/00

(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR UMA PELÍCULA

(30) Prioridade Unionista: 14/11/2006 US 11/559537,
21/02/2006 US 60/775062

(73) Titular(es): Research Frontiers Incorporated

(72) Inventor(es): Robert L. Saxe, Steven M. Slovak, Xiao-Ping Chen

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006045574 de
29/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/097796 de
30/08/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA PREPARAR UMA PELÍCULA. Uma película adequada para uso como o elemento modulador de luz de uma válvula de luz SPD. A película compreende uma matriz polimérica reticulada e tem gotículas de uma suspensão líquida de válvula de luz distribuída na matriz polimérica reticulada. A suspensão líquida de válvula de luz compreende partículas suspensas em um meio de suspensão líquido, em que a matriz polimérica inclui pelo menos um co-polímero de siloxano, consistindo de uma ou mais de cada uma das seguintes unidades, (a) pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de um monômero contendo silício, não reticulável, um oligômero contendo silício não reticulável e uma combinação de tanto o monômero como do oligômero; (b) pelo menos um monômero contendo silício reticulável; e (c) pelo menos um monômero contendo silício, incluindo um componente pendente não-reticulável, compreendendo um ou mais grupos polares não impedidos, capazes de ligarem-se a um substrato, em que os grupos polares não evitam o polímero de matriz como um todo de ser reticulado. A película exibe um maior grau de adesão aos substratos que ela contata do que as películas que não incluem uma unidade como citada em (c) acima. Formas de realização adicionais incluem um dispositivo de partículas suspensas, incorporando a película como um elemento modulador de luz, bem como um método para preparar a película de acordo com a presente invenção.

**PI0621348-0****“MÉTODO PARA PREPARAR UMA PELÍCULA”****REFERÊNCIA A PEDIDO RELACIONADO**

5 Este pedido reivindica o benefício da data de depósito do Pedido de Patente Provisória dos Estados Unidos No. 60/775.062, que foi depositado em 21 de fevereiro de 2006, cujo assunto é incorporado aqui por referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

10 A invenção é dirigida a películas para uso em válvulas de luz, que compreende suspensões de partículas líquidas, válvulas de luz estas sendo geralmente referidas aqui como dispositivos de partículas suspensas ou válvulas de luz SPD, ou simplesmente SPDs. As películas de acordo com a presente invenção compreendem um polímero de matriz aperfeiçoado. A invenção é também dirigida a métodos para produzir tais polímeros de matriz aperfeiçoados. Em particular, a invenção refere-se a métodos de produzir tais
15 polímeros de matriz. Em particular, a invenção refere-se a métodos de produzir polímeros de matriz que têm boa coesão e boa adesão a substratos, para uso na formação de películas SPD do tipo que é reticulado quando curado.

FUNDAMENTOS

20 As válvulas de luz SPD têm sido conhecidas por mais do que setenta anos para uso na modulação de luz. Estas válvulas de luz foram propostas para uso em numerosas aplicações durante aquele tempo, incluindo, p. ex., displays alfanuméricos e displays de televisão, filtros para lâmpadas, câmeras, fibras e displays ópticos, e janelas, telhados de sol, viseiras de
25 proteção contra o sol, óculos, óculos de proteção, espelhos e similares, para controlar a quantidade de luz passando através deles ou refletidas por eles, de acordo com o caso. Exemplos de janelas incluem, sem limitação, janelas arquiteturais para prédios comerciais, estufas e residências, janelas para veículos automotivos, barcos, trens, aviões e espaçonaves, janelas para portas

incluindo olhos-mágicos e janelas para aparelhos tais como fornos e refrigeradores, incluindo seus compartimentos. As válvulas de luz do tipo aqui descrito são também conhecidas, como indicado acima, como dispositivos de partículas suspensas ou SPDs.

5 Como aqui usada, a expressão “válvula de luz” descreve uma célula formada de duas paredes que são afastadas entre si por uma pequena distância, com pelo menos uma dita parede sendo transparente. As paredes têm elétrodos sobre elas, usualmente na forma de revestimentos eletricamente condutivos, transparentes. Opcionalmente, os elétrodos das paredes podem ter
10 sobre eles sobrerrevestimentos dielétricos transparentes. A célula contém um elemento modulador de luz (às vezes aqui referido como um material ativável), que pode, sem limitação, ser uma suspensão líquida de partículas ou uma parte do inteiro elemento pode compreender uma película plástica em que gotículas de uma suspensão líquida de partículas são distribuídas.

15 A suspensão líquida (às vezes aqui referida como uma suspensão líquida de válvula de luz ou uma parte do inteiro elemento, compreende pequenas partículas suspensas em um meio de suspensão líquido. Na ausência de um campo elétrico aplicado, as partículas da suspensão líquida assumem posições aleatórias devido ao movimento Browniano. Em
20 consequência, um feixe de luz passando para dentro da célula é refletido, transmitido ou absorvido, dependendo da estrutura celular, da natureza e concentração das partículas e do conteúdo de energia da luz. A válvula de luz é assim relativamente escura no estado DESLIGADO. Entretanto, quando um campo elétrico é aplicado através da suspensão líquida de válvula de luz da
25 válvula de luz, as partículas tornam-se alinhadas e, para muitas suspensões, a maior parte da luz pode passar através da célula. A válvula de luz é assim relativamente transparente no estado LIGADO.

Para muitas aplicações, é preferível que todo ou parte do material ativável, isto é, o elemento modulador de luz, seja uma película

plástica em vez de uma suspensão líquida. Por exemplo, em uma válvula de luz usada como uma janela de transmissão de luz variável, uma película plástica em que gotículas de suspensão líquida são distribuídas, é preferível a uma suspensão líquida sozinha, porque os efeitos da pressão hidrostática, p. ex., dilatação associada com uma elevada coluna de suspensão de luz, pode ser evitada através do uso de uma película e o risco e possível vazamento pode também ser evitado. Outra vantagem de utilizar-se uma película plástica é que, em uma película plástica, as partículas estão geralmente presentes somente dentro de gotículas muito pequenas e, em consequência, não se aglomeram observavelmente, quando a película é repetidamente ativada com uma voltagem.

Uma película de válvula de luz (às vezes aqui referida como uma película de SPD) como aqui usada, significa uma película ou folha, ou mais do que uma, compreendendo uma suspensão de partículas usadas ou destinadas para uso em uma válvula de luz SPD. Tal película de válvula de luz deve compreender (a) uma suspensão de partículas dispersas por toda uma fase líquida contínua inclusa dentro de uma ou mais películas ou folhas sólidas rígidas ou flexíveis, ou (b) uma fase descontínua de um líquido compreendendo partículas dispersas, tal fase descontínua sendo dispersa por toda uma fase contínua de uma película ou folha sólida rígida ou flexível. A película de válvula de luz pode também compreender uma ou mais camadas adicionais, tais como, sem limitação, uma película, revestimento ou folha ou sua combinação, que podem prover a película de válvula de luz com uma ou mais de, por exemplo, (1) resistência a arranhadura, (2) proteção à radiação ultravioleta, (3) reflexão de energia infravermelha, (4) condutividade elétrica para transmitir um campo elétrico ou magnético ao material ativável e (5) sobre-revestimentos dielétricos.

Uma construção comum (não-limitativa) para uma película de SPD compreende cinco camadas, isto é, de um lado ao outro: (1) uma

primeira folha de plástico de tereftalato de polietileno (“PET”), convenientemente 5-7 mils (0,0127-0,0178 cm) de espessura, (2) um revestimento de óxido de índio estanho (“ITO”) muito fino, transparente, eletricamente condutivo em dita primeira folha de PET, (3) uma camada de emulsão de SPD curada (isto é, reticulada), geralmente 2-5 mils (0,0051-0,0127 cm) de espessura e, (4) um segundo revestimento ITO em (5) um segundo substrato plástico PET. Como citado anteriormente, camadas adicionais que fornecem outras funções podem opcionalmente ser adicionadas às películas de SPD de cinco camadas descritas acima. Além disso, a película de SPD pode ser laminada, por exemplo, com películas adesivas transparentes fundidas por calor e/ou folhas plásticas transparentes de vidro ou mais espessas, para fornecer resistência e rigidez e para proteger várias partes da unidade combinada dos estresses ambientais, que podem, de outro modo, avariar suas características de desempenho.

15 A Patente U.S. No. 5.409.734 exemplifica um tipo de película de válvula de luz não reticulada, que é produzida por separação de fase de uma solução homogênea. Películas da válvula de luz produzidas por reticulação de emulsões são também conhecidas. Os métodos da presente invenção são especificamente dirigidos ao uso do último tipo de película, isto é, película compreendendo uma camada formada reticulando-se uma emulsão, e para películas laminadas produzidas desse modo. Vide por exemplo, Patente U.S. Nos 5.463.491 e 5.463.492, e o Pedido de Patente U.S. No. de Série 10/898.303, todas sendo cedidas ao cessionário da presente invenção. Vários tipos de emulsões de SPD, e métodos de curá-los, são descritos na Patente 20 U.S. Nos. 6.301.040, 6.416.827, e 6.900.923 B2, todas sendo cedidas ao cessionário da presente invenção. Tais películas e suas variações podem ser curadas através de reticulação realizada por exposição das películas a (1) radiação ultravioleta, (2) feixes eletrônicos ou (3) calor. Todos as patentes e pedidos de patentes citados nesta aplicação são incorporados aqui por 25

referência.

Uma variedade de suspensões líquidas de válvula de luz são bem conhecidas na técnica e tais suspensões são prontamente formuladas de acordo com técnicas bem conhecidas de uma pessoa de habilidade comum nelas. O termo suspensão líquida de válvula de luz, como citado acima, quando usado aqui significa um meio de suspensão líquido em que uma pluralidade de partículas pequenas são dispersas. O meio de suspensão líquido compreende um ou mais líquidos eletricamente resistivos, não aquosos, em que há dissolvido, preferivelmente, pelo menos um tipo de estabilizador polimérico que age para reduzir a tendência das partículas aglomerarem-se e mantê-las dispersas em suspensão.

As suspensões líquidas de válvula de luz úteis na presente invenção podem incluir quaisquer dos chamados meios de suspensão líquida da técnica anterior, previamente propostos para uso em válvulas de luz para suspender as partículas. Os meios de suspensão líquidos conhecidos na técnica, que são utilizados aqui, incluem mas não são limitados aos meios de suspensão líquidos descritos na Patente U.S. Nos. 4.247.175, 4.407.565, 4.772.103, 5.409.734, 5.461.506, 5.463.492, e 6.936.193 B2, cujas descrições são incorporadas aqui por referência. Em geral, um ou ambos os meios de suspensão ou o estabilizador tipicamente polimérico dissolvido aqui é escolhido a fim de manter as partículas suspensas em equilíbrio gravitacional.

O estabilizador polimérico quando empregado pode ser um tipo único de polímero sólido que se liga à superfície das partículas, mas que também se dissolve no(s) líquido(s) não aquoso(s), que compreende o meio de suspensão líquido. Alternativamente, pode haver dois ou mais estabilizadores poliméricos sólidos funcionando como um sistema estabilizador polimérico. Por exemplo, as partículas podem ser revestidas com um primeiro tipo de estabilizador polimérico sólido, tal como a nitrocelulose que, na realidade, quando dissolvida, fornece um revestimento de superfície plano para as

partículas, junto com um ou mais tipos adicionais de estabilizadores poliméricos sólidos que, quando dissolvidos, ligam-se ou associam-se com o primeiro tipo de estabilizador polimérico sólido e também dissolvem-se no meio de suspensão líquido, para fornecer dispersão e proteção esteárica para as partículas. Também, os estabilizadores poliméricos líquidos podem ser usados vantajosamente, especialmente em películas de válvula de luz SPD, como descrito, por exemplo, na Patente U.S. No. 5.463.492.

As partículas inorgânicas e orgânicas podem ser usadas em uma suspensão de válvula de luz, e tais partículas podem absorver luz ou refletir luz na parte visível do espectro eletromagnético.

As válvulas de luz SPD convencionais têm geralmente empregado partículas de tamanho coloidal. Como usado aqui, o termo coloidal significa que as partículas geralmente têm uma dimensão maior mediando 1 micron ou menos. Preferivelmente, mais tipos de partículas de poliaieto ou não-poliaieto usadas ou destinadas para uso em uma suspensão de válvula de luz SPD terão uma dimensão maior do que tem em média 0,3 micron ou menos, e mais preferivelmente, médias menores do que metade do comprimento da onda de luz azul, isto é, menores do que 2000 Angstroms, para manter a dispersão da luz extremamente baixa.

A. Deficiências de Películas de SPD da Técnica Anterior

Diversos benefícios de utilização de uma película, como o material ativável para uma válvula de luz SPD, foram discutidos acima. Entretanto, películas de SPD da técnica anterior também tiveram deficiências significativas. Por exemplo, nas películas da técnica anterior do tipo conhecido como poli(organosiloxanos), a camada de emulsão curada delas liga-se somente fracamente a substratos, tais como os revestimentos ITO geralmente usados como elétrodos nas folhas de plástico de PET, esses elétrodos criam um campo magnético, isto é, uma voltagem, quando energizados em uma película de SPD típica, como descrito acima. Se a

camada de emulsão curada ligar-se somente fracamente ao ITO e à película de SPD de que é uma parte, for submetida a forças de cisalhamento que podem resultar de qualquer uma de uma variedade de fontes, tais como, mas não limitadas a mudanças na temperatura ou pressão, colisões ou vibrações, a

5 camada de emulsão curada poderá facilmente deslaminar de um ou ambos revestimentos ITO, que freqüentemente destruirão a aparência e o próprio funcionamento da película de SPD.

Uma segunda deficiência das películas de SPD da técnica anterior é que a coesão da película varia e pode as vezes ser menor do que a

10 desejada. A laminação de uma película cuja coesão é muito fraca pode ser difícil ou insatisfatória, porque quando a laminação com outras camadas é tentada acima da pressão atmosférica e temperatura relativamente elevada, a película pode exsudar para fora de sua área não-laminada. Tal exsudação pode permitir ar contendo umidade entrar no espaço entre os eletrodos da película

15 próximos às bordas externas da película, que podem ser responsáveis por circuitos elétricos curtos quando a película é ativada.

B. Polímeros de Matriz da Técnica Anterior

Embora os inventores não desejem ficar presos a teoria, é opinião dos inventores da presente invenção, com base em numerosos testes e

20 observações, que os dois tipos de deficiências da película da técnica anterior descritas acima, origina-se principalmente de deficiências do polímero de matriz da película, o que constitui uma maior parte da emulsão de SPD. A emulsão, após cura, torna a camada da película de SPD ativável. A ligação fraca de uma emulsão curada a substratos, tais como ITO, é freqüentemente

25 referida como adesão fraca ou inferior, e é principalmente causada por adesão fraca do polímero de matriz ao substrato. Além disso, a coesão da película menor do que a desejada, descrita acima, é principalmente causada pela integridade fraca da emulsão curada, o que também é atribuível ao polímero de matriz; no caso de baixa coesão concluímos que o problema surge

principalmente da reticulação insuficiente da emulsão curada, e dita reticulação insuficiente, concluímos, é devida a uma quantidade insuficiente do monômero reticulado dentro do polímero de matriz.

5 A fim de melhor entender a presente invenção, será útil rever resumidamente a recente técnica anterior relativa a esta área da tecnologia.

A Patente U.S. No. 6.900.923 B2 intitulada “Siloxane Matrix Polymers and SPD Light Valve Films Incorporating Same”, que é cedida ao Cessionário da presente invenção, descreve películas exemplarmente adequadas para uso como uma unidade moduladora de luz de uma válvula de luz SPD, e é especificamente incorporada aqui, em sua totalidade, por referência. A presente invenção não é, entretanto, limitada a materiais específicos ou índices de refração descritos na patente ‘923. A película descrita pela patente ‘923 compreende um polímero de matriz de siloxano líquido reticulável, que tem um índice refrativo $> 1,4630$ e pode compreender a parte principal de uma emulsão que, após cura, forma uma camada de película, que tem gotículas de uma suspensão líquida de válvula de luz distribuída dentro da matriz reticulada. O Exemplo 1 da Patente U.S. No. 6.900.923 B2 descreve um método para sintetizar tal polímero de matriz. Citando brevemente, dito polímero de matriz é sintetizado na presença de um solvente e catalisador apropriados realizando-se uma polimerização de condensação, por meio do que o oligômero dimetil difenil siloxano terminado em disilanol, geralmente referido aqui como “copodisilanol”, é copolimerizado com 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano, que é um monômero capaz de reticular o polímero de matriz após exposição a radiação ultravioleta (“UV”). Após o copolímero ser formado, ele sofre isolamento da cobertura da extremidade e procedimentos de purificação, através do uso de apropriados materiais, solventes e equipamento, de uma maneira aqui descrita. Como seria bem entendido por uma pessoa hábil na técnica, a cobertura da extremidade de uma cadeia polimérica pode ser realizada

reagindo-se todos ou substancialmente todos os grupos silanol terminais reativos nas cadeias poliméricas, com um composto tendo um grupo funcional, tal como trimetil metóxi silano.

Após intercalar entre uma camada não curada de emulsão de SPD compreendendo o polímero de matriz supracitado (isto é, como descrito na patente '923), e uma suspensão líquida substancialmente imiscível, no meio de folhas PET revestidas com ITO, as partes intercaladas são então expostas à radiação UV, para curar a emulsão e formar uma película. Se a camada de emulsão for bem curada, tem sido observado ser ligada a substratos de PET revestidos com ITO, porém a resistência da ligação é, entretanto, mais fraca do que pode ser desejado. Para aquelas aplicações utilizando um dispositivo de SPD compreendendo tal uma película, que não são submetidas a severos estresses ambientais, a adesão da emulsão curada ao PET revestido com ITO pode ser suficiente. Entretanto, para as aplicações que podem envolver severo estresse ambiental, uma adesão maior é desejável e pode, de fato, ser requerida para viabilidade de longo-termo. Se a adesão de uma emulsão curada a um substrato for insuficiente, o que geralmente se observa é uma área ou áreas não-uniformes, visualmente objetáveis, na película, que resulta de não-uniformidade na deslaminação da emulsão curada do substrato. Espera-se que a presente invenção reduza grandemente a chance de tal deslaminação ocorrer sob condições normais de funcionamento e/ou armazenamento.

Uma película de SPD em que a emulsão curada adere relativamente forte a substratos PET revestidos com ITO, como na presente invenção, é especialmente útil porque tal adesão melhorada torna possível enrolar-se tais películas manufaturadas, o que facilita o embarque de quantidades substanciais de película de SPD manufaturadas para destinos por toda parte do mundo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Os novos e não evidentes polímeros de matriz da presente invenção são copolímeros de siloxano formados por uma reação de condensação. Eles compreendem um tipo de monômero ou oligômero não-reticulável contendo silício (ou ambos) e pelo menos um tipo de monômero reticulável contendo silício. Entretanto, eles também compreendem pelo menos um tipo de monômero contendo silício tendo um componente pendente não-reticulado compreendendo um ou mais grupos polares não-impedidos capazes de ligarem-se a um substrato, porém estes grupos polares não impedem o polímero de matriz, como um todo, de ser reticulado (o último monômero sendo as vezes referido aqui como o “novo monômero”). Além disso, é importante que o novo monômero e os polímeros de matriz compreendendo o novo monômero, significativamente não degradem qualquer componente da emulsão de SPD, incluindo mas não limitado às partículas suspensas, nem afetem adversamente a durabilidade ou o desempenho da emulsão curada em um dispositivo de SPD. Por exemplo, se as partículas suspensas na emulsão forem partículas de poliideto, o novo monômero não deve incorporar qualquer grupo polar, tal como, sem limitação, um grupo amina, que é sabido degradar freqüentemente partículas de poliideto. De uma outra maneira, se as partículas suspensas são inorgânicas e elevadamente estáveis, virtualmente qualquer tipo de grupo polar pode ser usável sem causar degradação da partícula.

A fim de o novo monômero ser incorporado na cadeia principal do polímero de matriz de siloxano, sua estrutura deve incorporar-se nos dois tamanhos de um átomo de silício em (1) dois grupos hidróxi, (2) dois grupos alcóxi hidrolisáveis, por exemplo, metóxi ou etóxi, ou (3) um grupo hidróxi e um grupo alcóxi hidrolisável, ligados diretamente ao átomo de silício, bem como, dois grupos adicionais ligados diretamente ao átomo de silício, suficientes para satisfazer a valência do átomo de silício. Nenhum destes dois grupos adicionais deve ser um grupo hidróxi ou um grupo alcóxi

hidrolisável. Os grupos alcóxi hidrolisados e o átomo de silício, juntos com outros grupos ligados, formam uma entidade que pode condensar-se dentro da cadeia principal do copolímero de matriz.

Sujeitos às limitações acima mencionadas, os grupos polares para o componente pendente do novo monômero pode ser um ou mais de qualquer grupo polar conhecido na técnica. Entretanto, os preferidos grupos polares são membros do grupo consistindo das funcionalidades hidroxila, ácido (incluindo, sem limitação, carboxila, ácidos contendo-enxofre e contendo-fósforo) e epóxi.

Assim, em uma forma de realização, a invenção é dirigida a uma película adequada para uso como a unidade de modulação de luz de uma válvula de luz SPD. A película compreende uma matriz polimérica reticulada e gotículas de uma suspensão líquida de válvula de luz são distribuídas na matriz polimérica reticulada. A suspensão líquida da válvula de luz compreende partículas em um meio de suspensão líquido. A matriz polimérica inclui, pelo menos um co-polímero de siloxano consistindo de uma ou mais de cada uma das seguintes unidades: (a) pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de um monômero não reticulável contendo silício, um oligômero não reticulável contendo silício e uma combinação de ambos os monômeros e o oligômero; (b) pelo menos um monômero reticulável contendo-silício; e (c) pelo menos um monômero contendo silício incluindo um componente pendente não reticulável consistindo de um ou mais grupos polares não-impedidos capazes de ligarem-se a um substrato, em que os grupos polares não impedem o polímero de matriz, como um todo, de ser reticulado. Como aqui empregado, o termo “unidades” é usado para referir-se separadamente a vários monômeros e/ou oligômeros que são usados na formação da matriz polimérica de acordo com a presente invenção. A película, de acordo com a invenção, exibe um maior grau de adesão a substratos com os quais ela entra em contato do que as películas que não

incluem uma unidade, como relatado acima em (c).

Em outra forma de realização, a invenção é dirigida a um dispositivo de partícula suspensa para controlar a transmissão de radiação. O dispositivo compreende uma célula formada de paredes celulares opostas, um
5 elemento modulador de luz entre as paredes celulares e meios de eletrodos opostos funcionalmente associados com as paredes celulares. O elemento de modulação de luz compreende uma película compreendida de uma matriz polimérica reticulada tendo gotículas de uma suspensão líquida da válvula de luz distribuída na matriz polimérica reticulada. A suspensão líquida da
10 válvula de luz compreende partículas suspensas em um meio de suspensão líquido. A matriz polimérica inclui pelo menos um co-polímero de siloxano consistindo de uma ou mais de cada uma das seguintes unidades: (a) pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de um monômero não reticulável contendo silício, um oligômero não reticulável contendo silício e
15 uma combinação de ambos os monômeros e o oligômero; (b) pelo menos um monômero reticulável contendo-silício; e (c) pelo menos um monômero contendo silício incluindo um componente pendente não reticulável consistindo de um ou mais grupos polares não-impedidos capazes de ligarem-se a um substrato, em que os grupos polares não impedem o polímero de
20 matriz, como um todo, de ser reticulado. A película, de acordo com a forma de realização descrita acima, exibe um maior grau de adesão a substratos com os quais ela entra em contato do que as películas que não incluem uma unidade, como relatado acima em (c).

Em uma outra forma de realização, a invenção é dirigida a um
25 método de preparação de uma película adequada para uso como um elemento de modulação de luz de um dispositivo de partícula suspensa. O método compreende, primeiro, preparar uma quantidade de um material de matriz polimérica, em que a matriz polimérica inclui pelo menos um copolímero de siloxano consistindo de uma ou mais de cada uma ou as seguintes unidades:

(a) pelo menos um selecionado do grupo consistindo de um monômero não reticulável contendo silício, um oligômero não reticulável contendo silício e uma combinação de ambos os monômeros e o oligômero; (b) pelo menos um monômero reticulável contendo-silício; e (c) pelo menos um monômero contendo silício incluindo um componente pendente não reticulável consistindo de um ou mais grupos polares não-impedidos capazes de ligarem-se a um substrato, em que os grupos polares não impedem o polímero de matriz, como um todo, de ser reticulado. A película, de acordo com a forma de realização descrita acima, exibe um maior grau de adesão a substratos com os quais ela entra em contato do que as películas que não incluem uma unidade, como relatado acima em (c).

DESCRIÇÃO DETALHADA DE CERTAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

O exemplo 1 abaixo, com base na Patente U.S. No. 6.900.923 B2, cedida ao cessionário da presente invenção, ilustra um método da técnica anterior de sintetizar o polímero de matriz de uma emulsão de SPD.

Os exemplos seguintes ao exemplo 1, que referem-se à invenção, são fornecidos somente para o propósito de ilustrar a invenção, e não devem ser interpretados como limitantes da presente invenção de maneira alguma. Todas as partes e porcentagens são em peso, a menos que de outro modo citado. O “novo monômero” que é usado em diversos exemplos, por exemplo, Exemplos 2 e 3, é estruturalmente representado na Estrutura 1, e tem a vantagem de estar comercialmente disponível na Gelest, Inc., da Tullytown, Pennsylvania. Deve ser citado que embora dois dos monômeros reagidos nos Exemplos 2 e 3 abaixo tenham grupos metóxi terminais, isto é, o novo monômero, isto é, (3-glicidóxi propil)metil dimetóxi silano e o “monômero reticulável”, isto é, 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano, é sabido na técnica que nas reações de polimerização dos Exemplos, o polímero de matriz é gerado na presença de um catalisador, principalmente pela reação

de condensação entre os grupos hidróxi de copodisilanol e os grupos metóxi dos monômeros, e provavelmente pela condensação entre os grupos hidróxi de grupos copodisilanóis com um outro, ou entre os grupos hidróxi do monômero hidrolisado (feito possível por água que pode vir do meio ambiente ou da reação de condensação entre os grupos hidróxi) e copodisilanol, ou entre grupos metóxi e hidróxi dos monômeros ou os monômeros hidrolisados.

Foi adicionalmente determinado pelos inventores que um novo e útil tipo de polímero de matriz, as vezes aqui chamado de “polímero de matriz combinado”, pode ser criado combinando-se um ou mais polímeros de matriz da presente invenção, isto é, o polímero de matriz do Exemplo 2 ou do Exemplo 3, com um polímero de matriz da técnica anterior, tal como está exemplificado no Exemplo 1. Analogamente, um pode misturar dois ou mais polímeros de matriz, tal como são descritos nos Exemplos 6 e 7 abaixo, que utilizam monômeros pré-hidrolisados, para obter resultados benéficos. O ato de misturar dois (ou mais) de tais polímeros de matriz, para formar um polímero de matriz misturado, possibilita que uma pessoa obtenha controle aumentado em relação à percentagem do novo monômero (por adesão) e monômero reticulado (por coesão), bem como outras importantes características, incluindo porém não limitado à viscosidade. As proporções relativas dos polímeros de matriz que são misturados podem ser quaisquer que se escolham, com base nas características que se procura do polímero de matriz combinado.

Nos Exemplos 4 e 5 os grupos metóxi do novo monômero e do monômero reticulável, respectivamente, são hidrolisados por métodos que são examinados aqui. Os monômeros e os monômeros hidrolisados e seus oligômeros também produzidos no processo de hidrólise são representados nas Estruturas 1-6. Os monômeros, após hidrólise, podem ser adicionados ao meio de reação para polimerização das formas de realização alternativas dos

polímeros de matriz da presente invenção. Esta etapa de hidrolisar monômeros antes da polimerização tem o efeito de aumentar a reatividade de ditos monômeros, acelerando a reação de polimerização e mais importante, aumentando a porcentagem dos monômeros incorporados no copolímero de matriz produzido.

Exemplo 1

Técnica Anterior

Síntese do Copolímero de Matriz de Siloxano de Índice Refrativo 1,4717

Em uma caldeira de reação de 1 L foram pesados 90 g de copolímero de dimetil terminado em disilanol (82-86 %)(previamente destilado e purificado), difenil (14-18 %) siloxano (as vezes aqui referido como “copodisilanol”), 10 g de 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano e 400 mL de heptano. A caldeira de reação foi equipada com dois coletores Dean Stark (“D-S”) e através de uma terceira abertura um dispositivo de agitação mecânica foi introduzido. A quarta abertura na tampa da caldeira foi coberta com um septo para retirar alíquotas para monitorar o progresso da reação. O conteúdo da caldeira de reação foi levado ao refluxo e permitido refluxar por 90 minutos sem adição de catalisador. Alguma condensação ocorreu, como evidenciado pela acumulação de água nos coletores D-S. O catalisador, isto é, 2-etilexanoato de estanho(II), (0,03 g) em 10 mL de heptano, foi introduzido através de uma seringa na caldeira através do septo. A reação de condensação entre os monômeros de siloxano foi permitida continuar pelos próximos 105 minutos e 60 mL de trimetilmetóxi silano foram introduzidos na caldeira de reação neste ponto. Esta reação de cobertura da extremidade foi permitida prosseguir por 120 minutos, após o que a caldeira de reação foi permitida esfriar rapidamente.

450 mL de etanol foram colocados em um béquer de 2 L e a mistura de reação morna foi adicionada ao béquer e agitada. O béquer foi lavado com 50 mL de heptano e as lavagens também foram transferidas para

o béquer. O conteúdo do béquer foi bem agitado e 450 mL de metanol foram introduzidos enquanto agitando. O conteúdo do béquer foi agitado por 15 minutos e transferido para dentro de um funil separatório de 2 L. A separação da camada ocorreu após algumas horas e a camada transparente do fundo foi evaporada rotativamente, para recuperar o polímero de matriz de siloxano. Recomenda-se que a temperatura de evaporação rotativa não seja maior do que 70 °C. O produto após a evaporação rotativa foi de 75,2 g.

O polímero de matriz foi em seguida colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta (fornecida por UIC, Joliet, Ill). As condições da unidade de destilação de trajetória curta foram: 100 °C., 2 mTorr e 50 rpm (para os rolos de esfregão). A taxa de alimentação foi cerca de 60 g/h.

Um polímero de matriz destilado de trajetória curta tinha um R.I. de 1,4717.

Na síntese do polímero de matriz acima, se copodisilanol não purificado for usado, então recomenda-se fazer o fracionamento duas vezes. O volume total de metanol e etanol usados será duas vezes a quantidade de heptano por volume e a relação do volume de etanol será três vezes aquela de metanol para cada fracionamento.

Deve ser citado que qualquer químico de polímero hábil na técnica pode sintetizar variantes deste tipo de polímero de matriz da técnica anterior e pode controlar sua viscosidade e peso molecular aumentando-se ou reduzindo-se (a) a duração do tempo para refluxar, (b) a quantidade de catalisador e/ou (c) o tempo adicional permitido para a condensação polimérica. Os inventores sintetizaram, por exemplo, por tais ajustamentos, tais polímeros de matriz tendo viscosidades tão baixas quanto cerca de 2.000 cps e tão altas quanto cerca de 50.000 cps, e tendo um peso molecular médio numérico ("Mn") tão baixo quanto cerca de 10.000 a tão alto quanto cerca de 40.000.

Exemplo 2

Síntese do Copolímero de Matriz de Siloxano

De Acordo com a Invenção, tendo adesão relativamente forte a substratos

- Em um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 500 ml
- 5 foram pesados 45 g de copolímero de dimetil terminado em disilanol (82-86 %) (previamente destilado e purificado), difenil (14-18 %) siloxano (às vezes aqui referido como “copodisilanol”), 5 g de 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano (o “monômero reticulável”), 1g de (3-glicidoxipropil) metil dimetoxisilano (o “novo monômero”) e 200 mL de heptano. O frasco foi
- 10 equipado com um coletor Dean Stark (“D-S”) e através de uma segunda abertura, um dispositivo de agitação mecânica foi introduzido. A terceira abertura do frasco foi coberta com um septo para retirar alíquotas para monitorar o progresso da reação. O conteúdo do frasco de reação foi levado ao refluxo e permitido refluxar por 30 minutos sem adição de catalisador.
- 15 Alguma condensação ocorreu, como evidenciado pela acumulação de água no coletor D-S. O catalisador, isto é, 2-etilexanoato de estanho(II), (0,04 g) em 20 ml de heptano, foi então introduzido através de uma seringa para dentro do frasco através do septo. A reação de condensação entre os monômeros de siloxano foi permitida continuar pelas próximas 4 horas, após o que,
- 20 imediatamente, 30 ml de um composto de monometóxi, especificamente trimetilmetóxi silano, foram introduzidos (para cobertura da extremidade) no frasco de reação. Esta reação de cobertura da extremidade foi permitida prosseguir por 120 minutos, após o que, o frasco de reação foi permitido esfriar rapidamente.
- 25 250 ml de etanol foram colocados em um béquer de 1 litro e a mistura de reação morna foi adicionada ao béquer e agitada. O frasco de reação foi lavado com 30 ml de heptano e as lavagens foram também transferidas para o béquer. O conteúdo do béquer foi bem agitado e 250 mL de metanol foram introduzidos enquanto agitando. O conteúdo do béquer foi

agitado por cerca de 15 minutos e transferido para dentro de um funil separatório de 1 litro. A separação da camada ocorreu após algumas horas e a camada transparente do fundo foi evaporada rotativamente para recuperar o polímero de matriz de siloxano fracionado. Recomenda-se que a temperatura de evaporação rotativa não seja maior do que 70 °C. O produto após a evaporação rotativa foi de 32,4 g.

O polímero de matriz foi então colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta (fornecida por UIC, Joliet, Illinois). As condições da unidade de destilação de trajetória curta foram: 100 °C, 2 mTorr. A taxa de alimentação foi cerca de 60g/h.

O polímero de matriz destilado de trajetória curta tinha uma viscosidade de 5.590 cps e um índice refrativo (“RI”) de 1,4731. O peso molecular médio numérico (“Mn”) foi de 20.880 e a polidispersibilidade (“D”) foi de 2,0.

Exemplo 3

Método Alternativo de Sintetizar um Copolímero de Matriz de Siloxano de Acordo com a Invenção, tendo adesão relativamente forte a substratos e compreendendo uma quantidade maior do novo monômero, do que aquela usada no Exemplo 2

Em um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 500 ml foram pesados 45 g de copolímero de dimetil terminado em disilanol (previamente destilado e purificado) (82-86 %), difenil (14-18 %) siloxano (as vezes aqui referido como “copodisilanol”), 5g de 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano (o “monômero reticulável”) e 180 ml de heptano. O frasco foi equipado com um coletor Dean Stark (“D-S”) e através de uma segunda abertura, um dispositivo de agitação mecânica foi introduzido. A terceira abertura do frasco foi coberta com um septo para retirar alíquotas para monitorar o progresso da reação. O conteúdo do frasco de reação foi levado ao refluxo e permitido refluxar por 30 minutos sem adição de catalisador.

Alguna condensação ocorreu, como evidenciado pela acumulação de água no coletor D-S. O catalisador, isto é, 2-etilexanoato de estanho(II), (0,04 g) em 15 ml de heptano, foi então introduzido através de uma seringa para dentro do frasco através do septo. Quatro minutos após a adição do 2-etilexanoato de estanho(II), 2g de (3-glicidóxi propil) metil dimetoxisilano (o “novo monômero”) em 15 mL de heptano, foram introduzidos via seringa através do septo no frasco. A reação de condensação entre os monômeros de siloxano foi permitida continuar pelas próximas 2,5 horas, após o que, imediatamente, 30 ml de trimetilmetóxi silano foram introduzidos no frasco de reação. Esta reação de cobertura da extremidade foi permitida prosseguir por 120 minutos, após o que, o frasco de reação foi permitido esfriar rapidamente.

250 ml de etanol foram colocados em um béquer de 1 litro e a mistura de reação morna foi adicionada ao béquer e agitada. O frasco de reação foi lavado com 40 ml de heptano e as lavagens foram também transferidas para o béquer. O conteúdo do béquer foi bem agitado e 250 mL de metanol foram introduzidos enquanto agitando. O conteúdo do béquer foi agitado por cerca de 15 minutos e transferido para dentro de um funil separatório de 1 litro. A separação da camada ocorreu após algumas horas e a camada transparente do fundo foi evaporada rotativamente para recuperar o polímero de matriz de siloxano fracionado. Recomenda-se que a temperatura de evaporação rotativa não seja maior do que 70 °C. O produto após a evaporação rotativa foi de 29,1 g.

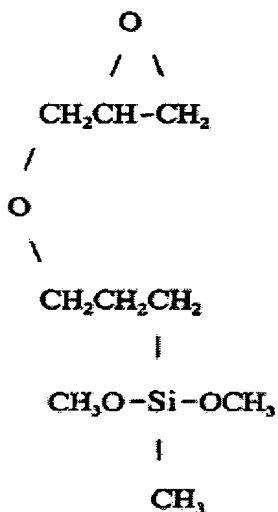
O polímero de matriz foi então colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta (fornecida por UIC, Joliet, Illinois). As condições da unidade de destilação de trajetória curta foram: 100 °C, 2 mTorr. A taxa de alimentação foi cerca de 60 g/ h.

O polímero de matriz destilado de trajetória curta teve uma viscosidade de 5.180 cps e um índice refrativo (“RI”) de 1,4721. O peso molecular médio numérico (“Mn”) foi de 12.800 e a polidispersibilidade

(“D”) foi de 2,92.

Estrutura 1

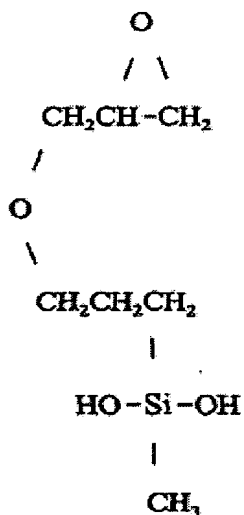
(3-Glicidoxipropil)Metil Dimetóxi Silano



Estrutura 2

A Estrutura de

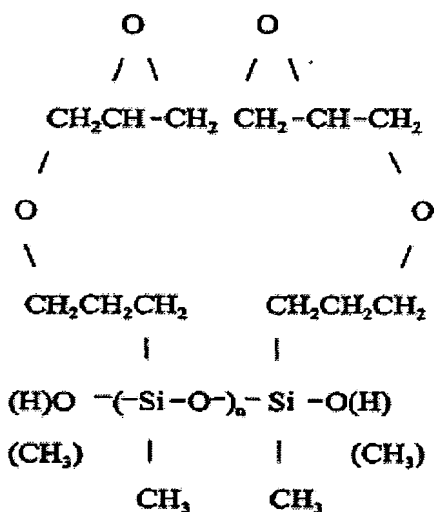
(3-Glicidoxipropil)Metil Diidróxi Silano



Este composto é um produto de reação da hidrólise de (3-glicidoxipropil)metil dimetóxi silano. O principal produto de reação, um oligômero, está representado na Estrutura 3.

Estrutura 3

A Estrutura de Oligômero(s) de
(3-Glicidoxipropil)Metil Diidróxi Silano

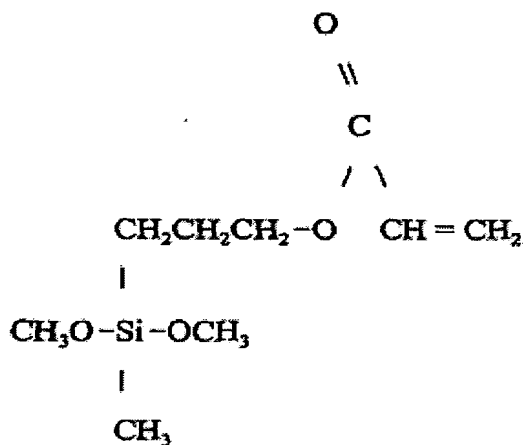


em que $n \geq 1$, e usualmente é 1, 2 ou 3. Tais oligômeros
5 compreendem um segundo tipo de produto de reação resultante da hidrólise
de (3-glicidoxipropil) metil dimetóxi silano.

Deve ser citado que o produto de hidrólise da Estrutura 1 é o
silanodiol mostrado na Estrutura 2. O silanodiol, entretanto, geralmente existe
na forma dos oligômeros como mostrado na Estrutura 3. Para indicar as
10 alternativas do oligômero, a estrutura acima inclui um grupo metila
subjacente a cada um dos dois átomos de hidrogênio terminais dos grupos
silanol. Os oligômeros podem cada um, assim, compreender qualquer um dos
seguintes: (a) dois grupos silanol terminais (b) dois grupos metóxi terminais
e/ou (c) um grupo silanol terminal e um grupo metóxi terminal.

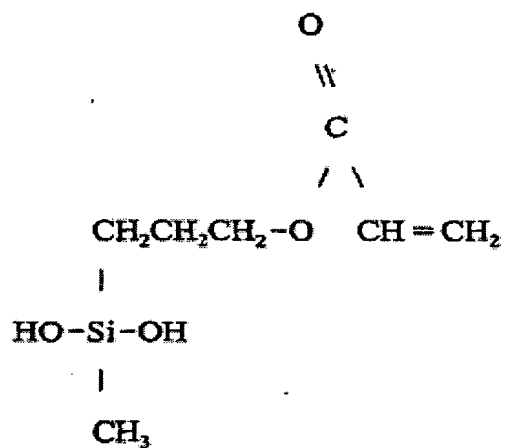
Estrutura 4

3-Acrlloxipropilmetil Dimetóxi Silano

Estrutura 5

A Estrutura de

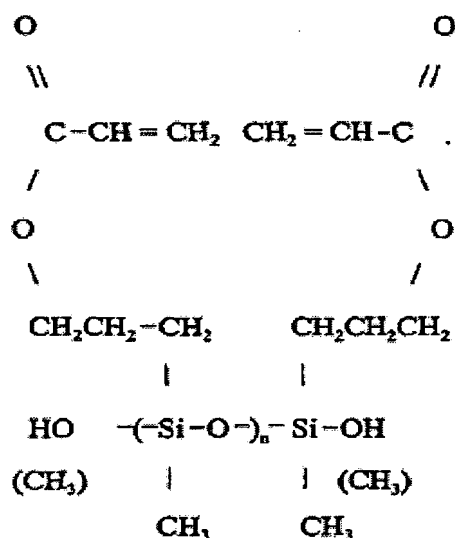
3-Acrlloxipropilmetil Diidróxi Silano



Este composto é um produto de reação da hidrólise de 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano. O principal produto de reação, um oligômero, é mostrado na Estrutura 6.

Estrutura 6

A Estrutura do(s) Oligômero(s) de
3-Acrlloxipropilmetil Dimetóxi Silano



em que $n \geq 1$, e usualmente é 1, 2 ou 3. Tais oligômeros
compreendem um segundo tipo de produto de reação resultante da hidrólise
de 3-acrlloxipropilmetil dimetóxi silano.

Deve ser citado que o produto de hidrólise da Estrutura 4 é o
silanodiol mostrado na Estrutura 5. O silanodiol, entretanto, geralmente existe
na forma de oligômeros, como mostrado na Estrutura 6. Para indicar as
alternativas do oligômero, a estrutura acima inclui um grupo metila debaixo
de cada um dos dois átomos de hidrogênio terminais dos grupos silanol. Os
oligômeros podem cada um, assim, compreender qualquer um dos seguintes:
(a) dois grupos silanol terminais (b) dois grupos metóxi terminais e/ou (c) um
grupo silanol terminal e um grupo metóxi terminal.

Tem sido observado pelos inventores que a presença do novo
monômero, representado na Estrutura 1 e usado aqui no Exemplo 2, tende a
significativamente lenta diminuição da reação em que se forma o polímero de
matriz, comparado a um polímero de matriz similar não compreendendo o
novo monômero. Assim, a fim de obter-se um peso molecular e uma
viscosidade suficientemente altos para o polímero de matriz reticular bem, se

todos os monômeros e oligômeros reagindo forem adicionados simultaneamente, pode ser necessário permitir a reação prosseguir por um tempo mais longo do que para a técnica anterior de polímeros de matriz de siloxano descrita na Patente U.S. No. 6.900.923 B2 mencionada aqui acima.

5 Os inventores descobriram, entretanto, que se o novo monômero não for adicionado à mistura de reação até a copolimerização entre o copodisilanol e o monômero reticulável ser iniciada, como determinado, por exemplo, por cromatografia de permeação de gel (GPC) ou por qualquer outro método conhecido daqueles hábeis na técnica para fazer a determinação, o
10 tempo requerido para incorporar o novo monômero e formar o polímero de matriz total de peso molecular e viscosidade desejados é substancialmente encurtado. Este método de produzir um polímero de matriz é descrito no Exemplo 3.

Qualitativamente, a força de adesão da emulsão curada para
15 um substrato PET-ITO pode ser facilmente verificada curando-se a emulsão cuidadosamente entre dois substratos PET-ITO, erguendo-se um canto de um dos substratos PET-ITO com uma espátula ou à mão e observando-se a quantidade de força necessária para descascar os substratos PET-ITO em pedaços. Quando os polímeros de matriz de siloxano da técnica anterior são
20 usados em uma emulsão, é relativamente fácil descascar os substratos entre si, e a emulsão permanece curada em somente um substrato PET-ITO. Entretanto, quando o novo monômero é incorporado em um polímero de matriz de siloxano e o último é usado em uma emulsão, a película curada é observada aderir muito mais fortemente a ambos substratos e requerer muito
25 mais força para descascar os substratos em entre si, e a emulsão curada permanece em ambos substratos. Além disso, os inventores têm observado que aumentando-se a quantidade do novo monômero no polímero de matriz, aumenta-se a quantidade de esforço necessária para separar os substratos entre si, em comparação com a quantidade de esforço necessária quando uma

quantidade menor do novo monômero é incorporada no polímero de matriz, assim, confirmando mais a eficácia do novo monômero.

Testes quantitativos para medir a força, em P.S.I., requerida para separar os substratos PET-ITO foram realizados com o Teste PosiTest AT Adhesion (produzido por DeFelsko Corp., Ogdensburg, NY), de acordo com SDTM D4541, confirmando a melhorada adesão. As películas de SPD utilizando polímeros de matriz com o novo monômero incorporado tiveram pelo menos 50 % de adesão mais elevada do que os polímeros de matriz da técnica anterior.

10 Hidrólise e Método de Hidrolisar

É bem conhecida na técnica química que, quando monômeros de dialcóxi (ou outro polialcóxi) silano são cataliticamente reagidos na solução para formar polímeros de condensação, um ou mais dos grupos alcóxi de um primeiro monômero ou monômeros são hidrolisados in situ pela água que está presente e/ou produzida pelas reações da condensação de polimerização. Muitos monômeros de silano são vendidos por fornecedores como compostos de dimetóxi, em vez de, como compostos de disilanol, provavelmente porque os compostos de dimetóxi são mais estáveis quando armazenados ou embarcados, do que os correspondentes compostos de disilanol seriam. Um oligômero tal como copodisilanol, que é usado na presente invenção, é uma exceção porque o comprimento da cadeia do oligômero é geralmente suficientemente elevada para que o composto, sozinho, seja relativamente não reativo e possa ser armazenado por um longo tempo, sem reagir significativamente com si próprio.

Quando um polímero de matriz do tipo usável em uma emulsão de SPD, é sintetizado usando-se compostos de dimetoxisilano e copodisilanol, descobriu-se que a porcentagem de cada tal monômero no polímero resultante é geralmente muito menor do que a porcentagem atribuída à mistura de reação, resultando em considerável refugo de materiais caros.

Isto é provavelmente porque (1) os monômeros de metóxi silano (não-hidrolisados) não podem reagir entre si; (2) os monômeros de dialcóxi necessitam de mais água do que é geralmente disponível sob condições normais de polimerização ou de um tempo de reação mais longo para ser
5 hidrolisado completa ou parcialmente durante a polimerização. Portanto, determinamos que alguma ou toda pré-hidrolisação dos monômeros de silano é benéfica. O novo monômero e o monômero reticulável mencionados acima podem ser hidrolisados em silanodiol/metoxisilanol ou em um oligômero ou oligômeros, e os monômeros e oligômeros hidrolisados não podem somente
10 reagir com copodisilanol, mas entre si também, resultando em um conteúdo variado de monômeros e oligômeros incorporados no copolímero de matriz. Além disso, hidrolisando-se ditos monômeros individualmente antes de incorporá-los em uma reação de polimerização, não somente acelera-se as reações de polimerização, mas aumenta-se a conversão dos monômeros e
15 evita-se o refugo de quantidades significativas de material monomérico valioso.

Exemplo 4

Hidrólise de (3-acriloxipropil)metildimetóxi silano

Em um frasco de fundo redondo de três gargalos tendo uma
20 capacidade de 250 ml, equipado com um termômetro, condensador e uma barra de agitação magnética, são carregados 5,0 g de água destilada, 0,1 g de ácido acético, 30 ml de etanol e 40,0 g do monômero reticulável, isto é, (3-acriloxipropil)metildimetóxi silano. Com agitação, a mistura é aquecida e refluxada a cerca de 60-65 °C por 4 horas. Os componentes voláteis incluindo
25 água, ácido acético e etanol, são então removidos a 60 °C sob pressão reduzida e um produto líquido transparente e incolor é obtido. O peso do produto final é 37,5 g. FT-IR do produto mostra a ocorrência da hidrólise do monômero e formação de algum oligômero de pequena dimensão: siloxano (Si-O-Si), 980, 1060, 1190 cm^{-1} ; silanol (OH): 3450 cm^{-1} .

Exemplo 5

Hidrólise de (3-Glídioxipropil)Metil Dimetóxi Silano

Em um frasco de fundo redondo de três gargalos tendo uma capacidade de 250 ml, equipado com um termômetro, condensador e uma barra de agitação magnética, são carregados 5,0 g de água destilada, 0,5 g de ácido acético, 30 ml de etanol e 40,0 g do novo monômero, isto é, (3-glídioxipropil)metildimetóxi silano. Com agitação, a mistura é aquecida e refluxada a cerca de 60-65 °C por 4 horas. Os componentes voláteis incluindo água, ácido acético e etanol, são então removidos a 70 °C sob pressão reduzida e um produto líquido incolor e transparente é obtido. FT-IR do produto mostra a ocorrência da hidrólise do monômero e formação de algum oligômero de pequena dimensão: o pico a 2845 cm⁻¹ para -OCH₃ do novo monômero desapareceu; Si-O-Si, 940, 1050, 1150 cm⁻¹; OH:3400 cm⁻¹. O peso do produto final é 36,4 g.

Exemplo 6

Polímero de Matriz Sintetizado com (3-Glicidioxipropil)Metil Dimetóxi Silano Hidrolisado

Em um frasco de fundo redondo de 4-gargalos tendo uma capacidade de 1000 ml, foram carregados 90,0 g de copolímero de dimetil terminado em disilanol purificado (82-86 %) difenil (14-18 %) siloxano (as vezes aqui referido como “copodisilanol”) e 380 ml de heptano. O frasco foi equipado com um coletor Dean Stark (“D-S”), um dispositivo de agitação mecânica, um septo de borracha para retirar alíquotas para monitorar o progresso da reação e um funil de adição para introduzir monômeros. Com agitação, o conteúdo do frasco foi aquecido ao refluxo por uma hora. Em seguida, após 80 mg de catalisador, 2-etilexanoato de estanho(II) foi introduzido, 10,0 g de (3-glicidioxipropil)metil dimetóxi silano hidrolisado foram gotejados no frasco durante um período de 12 minutos através do funil de adição. Gotículas de água foram observadas no coletor D-S cerca de 2

minutos. A reação de condensação continuou por 1 hora. 14,0 g de 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano foram adicionados através do funil de adição durante um período de 5 minutos para a primeira etapa de cobertura da extremidade. A reação da primeira etapa de cobertura da extremidade foi permitida continuar por uma hora. Em seguida, 50,0 g de trimetilmetóxi silano (TMMS) foram introduzidos na mistura de reação para o final da cobertura da extremidade, que foi realizado por outras duas horas. A mistura resultante foi esfriada até a temperatura ambiente e filtrada através de um papel de filtro grosseiro em um funil separatório de dois litros. O frasco foi lavado com 100 ml de heptano. 100 ml de etanol foram adicionados no funil e o conteúdo foi bem misturado. 400 ml de metanol foram introduzidos e a mistura foi muito bem agitada. A separação da camada ocorreu após algumas horas e foi completada durante a noite. A camada de fundo foi coletada e rotativamente evaporada sob pressão reduzida, para recuperar o polímero de matriz do siloxano fracionado. É recomendado que a temperatura de evaporação rotativa não seja maior do que 70 °C. O produto após a evaporação foi de 82,6 g.

O polímero de matriz foi então colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta (fornecida por UIC, Joliet, Illinois). As condições da unidade de destilação de trajetória curta foram: 90 °C, 2mTorr. A taxa de alimentação foi cerca de 60 g/h.

O polímero da matriz do destilado de trajetória curta teve uma viscosidade de 6.200 cps e um índice refrativo (“RI”) de 1,4730. O peso molecular médio numérico (“Mn”) foi 18.700 e da polidispersibilidade (“D”) 2,79. Baseado em ¹H-RMN (CDCl₃), a porcentagem de copodisilanol incorporada, (3-glicidoxipropil)metil dimetóxi silano, e 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano é 89,5, 2,5 e 8,0 % em peso, respectivamente, no polímero de matriz resultante.

Pode ser notado que o Exemplo 6 refere-se a um polímero de

matriz sintetizado principalmente com copodisilanol e (3-glicidoxipropil)metil dimetóxi silano. A fim de permitir este polímero de matriz a ser reticulável, uma quantidade do monômero reticulável, isto é, 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano é adicionado à mistura de reação (como descrito acima) como a primeira etapa de cobertura da extremidade. Após isto ser feito, o final da cobertura da extremidade é feita adicionando-se uma quantidade de trimetilmetóxi silano à mistura de reação (como descrito acima). Estas duas etapas de procedimento da cobertura da extremidade são desnecessárias para polímeros de matriz em que o monômero reticulável é usado anterior à reação de polimerização e compreende uma parte significativa do polímero da matriz.

Exemplo 7

Polímero de Matriz Sintetizado com (3-acriloxipropil)Metil Dimetóxi Silano Hidrolisado

Em um frasco de fundo redondo de 4 gargalos tendo uma capacidade de 500 ml, foram carregados 45,0 g de copolímero de dimetil terminado em disilanol purificado (82-86 %) difenil (14-18 %) siloxano (as vezes aqui referido como “copodisilanol”) e 190 ml de heptano. O frasco foi equipado com um coletor Dean-Stark (“D-S”), um dispositivo de agitação mecânica, um septo de borracha para retirar alíquotas para monitorar o progresso da reação e um funil de adição para introduzir monômeros. Com agitação, o conteúdo do frasco foi aquecido ao refluxo por uma hora. Em seguida, após 40 mg de catalisador, 2-etilexanoato de estanho(II) foi introduzido, 5,0 g de 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano hidrolisados foram gotejados no frasco durante um período de 6 minutos através do funil de adição. Gotículas de água foram observadas no coletor D-S cerca de 3 minutos. A reação de condensação continuou por uma hora. E em seguida 15,0 g de trimetilmetóxi silano (TMMS) foram introduzidos na mistura de reação para cobertura da extremidade, que foi realizada por outras duas horas.

A mistura resultante foi esfriada até a temperatura ambiente e filtrada através de um papel de filtro grosseiro em um funil separatório de um litro. O frasco foi lavado com 50 ml de heptano. 50 ml de etanol foram adicionados no funil e o conteúdo foi bem misturado. 125 ml de metanol foram introduzidos e a
5 mistura foi muito bem agitada. A separação da camada ocorreu após algumas horas e foi completada durante a noite. A camada de fundo foi coletada e evaporada rotativamente sob pressão reduzida para recuperar o polímero de matriz de siloxano fracionado. É recomendado que a temperatura de evaporação rotativa não seja maior do que 70 °C. O produto após a
10 evaporação rotativa foi de 41,6 g.

O polímero de matriz foi em seguida colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta (fornecida por UIC, Joliet, Illinois). As condições da unidade de destilação de trajetória curta foram: 90 °C, 2mTorr. A taxa de alimentação foi cerca de 60 g/h.

15 O polímero de matriz do destilado de trajetória curta teve uma viscosidade de 6.100 cps e um índice refrativo (“RI”) de 1,4720. O peso molecular médio numérico (“Mn”) foi 25.500 e da polidispersibilidade (“D”) 2,11. Baseado em ¹H-RMN (CDCl₃), a porcentagem de copodisilanol incorporada e 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano é de 95,6 % e 4,4 % em
20 peso, respectivamente, no polímero de matriz resultante.

Exemplo 8

Polímero de Matriz Sintetizado tanto com (3-Glicidoxipropil)Metil Dimetóxi Silano Hidrolisado como 3-Acriloxipropil Metil Dimetóxi Silano Hidrolisado

25 Em um frasco de fundo redondo de 4 gargalos tendo uma capacidade de 500 ml foram carregados 45,0 g de copolímero de dimetil terminado em disilanol purificado (82-86 %) difenil (14-18 %) siloxano (as vezes aqui referido como “copodisilanol”) e 190 ml de heptano. O frasco foi equipado com um coletor Dean-Stark (“D-S”), um dispositivo de agitação

mecânica, um septo de borracha para retirar alíquotas para monitorar o progresso da reação e um funil de adição para introduzir monômeros. Com agitação, o conteúdo do frasco foi aquecido ao refluxo por uma hora. Em seguida, após 40 mg de catalisador, 2-etilexanoato de estanho(II) foi introduzido, a mistura de monômero de 2,5 g de (3-glicidoxipropil)metil dimetoxissilano hidrolisado e 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano hidrolisados foram gotejados no frasco durante um período de 6 minutos através do funil de adição. Gotículas de água foram observadas no coletor D-S cerca de 3 minutos. A reação de condensação continuou por uma hora. E em seguida 15,0 g de trimetilmetóxi silano (TMMS) foram introduzidos na mistura de reação para cobertura da extremidade, que foi realizada por outras duas horas. A mistura resultante foi esfriada até a temperatura ambiente e filtrada através de um papel de filtro grosseiro em um funil separatório de um litro. O frasco foi lavado com 50 ml de heptano. 50 ml de etanol foram adicionados no funil e o conteúdo foi bem misturado. 200 ml de metanol foram introduzidos e a mistura foi muito bem agitada. A separação da camada ocorreu após algumas horas e foi completada durante a noite. A camada de fundo foi coletada e evaporada rotativamente sob pressão reduzida para recuperar o polímero de matriz de siloxano fracionado. É recomendado que a temperatura de evaporação rotativa não seja maior do que 70 °C. O produto após a evaporação rotativa foi de 41,0 g.

O polímero da matriz foi em seguida colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta (fornecida por UIC, Joliet, Illinois). As condições da unidade de destilação de trajetória curta foram: 90 °C, 2mTorr. A taxa de alimentação foi cerca de 60 g/h.

O polímero de matriz do destilado de trajetória curta teve uma viscosidade de 5.800 cps e um índice refrativo ("RI") de 1,4733. O peso molecular médio numérico ("Mn") foi 16.500 e da polidispersibilidade ("D") 2,32. Baseado em ¹H-RMN (CDCl₃), a porcentagem de copodisilanol

incorporada, (3-glicidoxipropil)metil dimetoxissilano hidrolisado e 3-acriloxipropilmetil dimetóxi silano é 94, 2 e 4 % em peso, respectivamente, no polímero de matriz resultante.

TESTE DE POLÍMEROS DE MATRIZ

5 O Exemplo 9 forneceu um procedimento convencional da técnica anterior para produzir cristais de poliideto (partículas) e uma suspensão líquida deles. (Vide o Exemplo 1 da Patente U.S. No. 6.517.746 B1 e os Exemplos 3 e 6 da Patente U.S. No. 6.900.923 B2.)

Exemplo 9 (Técnica Anterior)

10 Formulação para Produzir Cristais de Poliideto e uma sua Suspensão Líquida de Válvula de Luz

Em uma jarra de tamanho apropriado, adicionar, na ordem mostrada, os seguintes reagentes:

132,5 g.	Uma solução de 10 % 1/4 seg Nitrocelulose tipo-ss (seca),
15	dissolvida em acetato de isoamila
3 g.	diidrato do ácido Pirazino-2,5-dicarboxílico (Precursor)
4,5 g.	Iodo
2,64 g.	Iodeto de Cálcio anidro
1,8 g.	Metanol anidro
20 0,33 g.	água

Tampar jarra e agitar por aproximadamente 3 horas em uma temperatura de 45 °C/banho de agitação. Examinar a solução sob microscópio para determinar se os precursores CaI_2 e I_2 estão completamente reagidos, isto é, que não haja quantidade substancial de precursor não reagido. A produção

25 máxima é obtida quando o tempo de decaimento é entre 8-15 milisegundos.

O tempo de decaimento é determinado pelo seguinte procedimento. Uma suspensão das partículas formadas em um meio de suspensão de válvula de luz é carregada em uma célula de válvula de luz compreendendo folhas de vidro contendo eletrodos adequados, afastados

entre si por 33 mils (0,08 cm). A suspensão de válvula de luz é iluminada com iluminação contínua, tal como de uma lâmpada de tungstênio. A suspensão de partículas na válvula de luz é energizada aplicando-se aos eletrodos cerca de 360 volts a 10 kHz em uma medição de linha de referência. Cerca de 2-3
5 milissegundos são requeridos para alcançar um estado aberto da válvula de luz, e aproximadamente 20 milissegundos depois disso o campo elétrico é interrompido. O decaimento ao estado completamente fechado da válvula de luz é medido depois disso. (Vide col. 2, linhas 37-48 da Pat. U.S. No. 5.516.463.)

10 Centrifugar a solução a 11.500 RPM por 1 hora e descartar o sobrenadante. Tubos de drenagem, de cabeça para baixo, sobre papel toalha por 15 minutos. Colocar o sedimento dos tubos em uma jarra de vidro alcatroada e registrar o peso do sedimento. Adicionar 10 g de uma solução 6 % de 20 cps nitrocelulose tipo SS em acetato de isoamila para cada grama de
15 sedimento. Sedimento disperso por agitação por ½ hora, seguido por sonicação.

Centrifugar a dispersão a 2.500 RPM por 5-15 minutos e decantar e coletar o sobrenadante. O tempo de decaimento deve ser de 8 a 12 milissegundos; se mais elevado, recentrifugar o sobrenadante.

20 Centrifugar o sobrenadante a 9.500 RPM por ½ hora e descartar o sobrenadante. Tubos de drenagem de cabeça para baixo, sobre papel toalha por 15 minutos. Coletar o sedimento em uma jarra de vidro alcatroada e adicionar 10 g de acetato de isoamila anidro para cada grama de sedimento. Sedimento disperso por agitação por ½ hora, seguido por
25 sonicação. Isto é referido abaixo como o “concentrado inicial”.

O concentrado inicial foi então completamente misturado com um meio de suspensão líquido, compreendendo um copolímero líquido de lauril metacrilato (“LMA”) e hidroxietil metacrilato (“HEMA”) produzido pelo seguinte procedimento de síntese do Exemplo 3 da Patente U.S. No.

6.900.923 B2.

Técnica Anterior

Síntese do Copolímero Lauril Metacrilato (“LMA”)/HEMA

Em um frasco de 3 gargalos de 250 mL foram transferidos
5 24,42 g (0,096 moles) de LMA, 0,52 g (0,004 moles) de HEMA e 2 g de 1-hexanotiol. 20 mL de tolueno foram adicionados ao frasco. O conteúdo foi misturado completamente com uma barra magnética e um dispositivo de agitação adequado. Nitrogênio foi borbulhado através do conteúdo do frasco por cerca de 10 minutos, antes o aquecimento foi iniciado, e o borbulhamento
10 foi continuado até o fim da reação de polimerização. Não houve exoterma visível. O frasco foi aquecido a 60 °C. A esta temperatura, 0,20 g de iniciador de radical livre AIBN foram introduzidos como uma solução em 10 mL de tolueno. A temperatura foi mantida a 60 °C por 21 horas e em seguida o conteúdo do frasco foi refluxado por cerca de três horas. O polímero foi então
15 recuperado por evaporação rotativa sob pressão reduzida a 100 °C.

O polímero foi colocado através de uma unidade de destilação de trajetória curta a 200 °C, 2 mTorr e 350 rpm de rolos de esfregão. O produto de polímero purificado foi de 20,24 g (80 % de teórico). O polímero teve um RI de 1,4722, o Mn foi de 2400 e D foi 1,57.

20 O polímero de suspensão líquida é um solvente para o polímero de nitrocelulose com o qual os cristais de poliideto são produzidos, e a combinação é colocada em uma aparelhagem Rotovap por 2 horas a 60 °C, para evaporar o acetato de isoamila. A quantidade de dito copolímero líquido a ser adicionada pode ser empiricamente determinada, dependendo de quão
25 concentrado com partículas deseja-se que o concentrado resultante seja (isto é, o concentrado inicial secado). O concentrado final pode então ser diluído com qualquer outro solvente ou solventes desejados e é chamado de meio de suspensão líquido. Para os polímeros de matriz da presente invenção, o copolímero líquido de LMA/HEMA é cerca de 66 % do meio de suspensão

líquido e o equilíbrio do meio de suspensão líquido consiste de uma mistura de triisodecil trimelitato, dimetil perfluorossuberato e trietil trimelitato.

5 Cada um dos polímeros de matriz da presente invenção foram testados para determinar sua eficácia dissolvendo-se primeiro 0,004 g do fotoiniciador Irgacure 819 (da Ciba Specialty Chemicals) em 2 mL de acetona anidra por 1 g de polímero de matriz. A acetona do solvente foi então removida colocando-se a mistura dentro de um forno à vácuo por 30 minutos a 60 °C. Em seguida, o polímero de matriz foi completamente misturado com uma suspensão líquida de válvula de luz, para formar uma emulsão de SPD. O
10 polímero de matriz é aproximadamente 2/3 da emulsão, e o meio de suspensão líquido e os cristais de poliideto revestidos com polímero de nitrocelulose são o 1/3 remanescente.

A emulsão resultante foi aplicada em um substrato plástico PET revestido por ITO como um revestimento úmido de 4-mil (0,0101 cm) de
15 espessura, usando-se um bisturi, e em seguida unida com um segundo substrato PET revestido por ITO (com ambas superfícies de ITO em contato com a emulsão) e então curada com radiação ultravioleta (6.000 mJ/cm²). O procedimento de cura reduziu a espessura da camada de emulsão a cerca de 3 mils (0,008 cm).

20 A película de SPD curada foi eletricamente ativada, usando-se 100 volts AC a 60 Hertz e também a 400 Hertz. Cada uma das películas realizadas satisfatoriamente tendo geralmente uma faixa de transmissão de luz de cerca de 3 % no estado desligado a cerca de 55 %-60 % no estado ligado.

25 Os métodos detalhados para laminar uma película de SPD com outras folhas ou películas de plástico e/ou vidro, são descritos no pedido de patente dos Estados Unidos número de série 10/898.303, cedido ao cessionário da presente invenção e incorporado aqui por referência em sua totalidade. A fim de ainda testar os polímeros de matriz da presente invenção, suas películas de SPD foram laminadas em uma prensa Carver com duas

folhas de adesivo de poliuretano de 25-mil (0,0635 cm) de espessura, uma do tamanho da película de SPD, com duas folhas de vidro temperado de 0,3175 cm de espessura em cada extremidade da pilha. A laminação foi realizada em um vácuo a cerca de 95 °C com pressão dos rolos de prensa Carve de aproximadamente 0,70-0,14 kg/cm² acima da pressão atmosférica. Cada película de SPD feita com os polímeros de matriz da presente invenção foi laminada como descrito acima, com sucesso, sem exsudação da película ou subsequente deslaminação observada.

Deve ser entendido que a presente invenção não é limitada em escopo pelas formas de realização exemplificadas, que são destinadas como ilustrações de aspectos únicos da invenção e formas de realização e métodos que são funcionalmente equivalentes que estão dentro do escopo da invenção. De fato, várias modificações da invenção, além daquelas descritas aqui, tornar-se-ão evidentes àqueles hábeis na técnica da precedente descrição.

Todas as patentes e outras referências citadas aqui são incorporadas neste pedido por referência ao grau necessário para compreender inteiramente a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma película adequada para uso como um elemento modulador de luz de uma válvula de luz do dispositivo de partículas suspensas, caracterizado pelo fato de compreender:

5 (i) preparar uma quantidade de um material de matriz polimérica, em que a matriz polimérica inclui pelo menos um copolímero de siloxano consistindo de uma ou mais das seguintes unidades,

(a) pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de um monômero contendo silício não reticulável, um oligômero contendo silício
10 não-reticulável e uma combinação de tanto dito monômero como de dito oligômero;

(b) pelo menos um monômero reticulável contendo silício; e

(c) pelo menos um monômero contendo silício, tendo um componente pendente não reticulável, compreendendo um ou mais grupos
15 polares impedidos, capazes de ligarem-se a um substrato, em que os grupos polares não evitam o polímero de matriz, como um todo, seja reticulado,

(ii) formar uma emulsão da combinação de pelo menos uma parte do material de matriz polimérica e uma quantidade de uma suspensão líquida de válvula de luz, dita suspensão compreendendo uma pluralidade de
20 partículas suspensas em um meio líquido de suspensão de válvula de luz; e

(iii) reticular a matriz polimérica para substancialmente solidificar o polímero de matriz e produzir uma película tendo gotículas da suspensão líquida de válvula de luz distribuídas na matriz polimérica reticulada, em que dita reticulação é realizada pela exposição de dita emulsão
25 de polímero de matriz a uma quantidade suficiente de uma forma de energia selecionada do grupo consistindo de calor, radiação UV e radiação por feixe de elétron para substancialmente converter dita emulsão em uma película.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda adicionar a dita matriz polimérica uma quantidade

suficiente de um catalisador, para catalisar a cura de dita película com dito calor.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda adicionar a dito material de matriz polimérica uma
5 quantidade suficiente de um fotoiniciador, para iniciar a cura de dita película por dita radiação ultravioleta.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a unidade monomérica (c) não ser adicionada a dito material de matriz polimérica, até a copolimerização entre a unidade monomérica (a) e unidade
10 monomérica (b) ser iniciada.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda hidrolisar pelo menos uma unidade selecionada de (b) e (c) antes de formar dito pelo menos um polímero.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
15 fato de que a matriz de polímero é formada de um polímero misturado que compreende ainda pelo menos um polímero adicional, junto com dito copolímero de siloxano, em que o pelo menos um polímero adicional não consiste de dita unidade (c).

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
20 fato da matriz de polímero ser formada de um polímero misturado, que compreende ainda pelo menos um polímero adicional, junto com dito copolímero de siloxano, em que o pelo menos um polímero adicional é formado com dita unidade (c).

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
25 fato de dita unidade (c) incorporar, em dois lados de um átomo de silício dela, um selecionado do grupo consistindo de (a) dois grupos hidróxi, (b) dois grupos alcóxi hidrolisáveis e (c) um grupo hidróxi e um grupo alcóxi hidrolisável, ditos grupos incorporados sendo ligados diretamente ao átomo de silício, em que a unidade inclui ainda dois grupos adicionais ligados a dito

átomo de silício que são suficientes para satisfazer a valência do átomo de silício e em que ditos dois grupos adicionais não é um grupo hidróxi nem um grupo alcóxi hidrolisável.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de um ou mais grupos polares de dita unidade (c) compreenderem uma funcionalidade selecionada do grupo consistindo de funcionalidades hidroxila, ácido e epóxi.

10 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de um ou mais grupos polares compreenderem uma funcionalidade ácido e em que dita funcionalidade ácido é selecionada do grupo consistindo de carboxila, ácidos contendo enxofre e contendo fósforo.

11. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de pelo menos um de ditos grupos alcóxi hidrolisáveis ser um grupo metóxi ou um grupo etóxi.

15 12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos uma dita unidade (b) e (c) ser hidrolisada antes da formação de dito pelo menos um polímero.

20 13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da matriz polimérica ter uma viscosidade em temperatura ambiente variando entre cerca de 2000 cps e cerca de 50.000 cps, antes da reticulação.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do polímero de matriz ter um peso molecular médio numérico variando entre cerca de 10.000 e cerca de 40.000 antes da reticulação.

RESUMO

“MÉTODO PARA PREPARAR UMA PELÍCULA”

Uma película adequada para uso como o elemento modulador de luz de uma válvula de luz SPD. A película compreende uma matriz polimérica reticulada e tem gotículas de uma suspensão líquida de válvula de luz distribuída na matriz polimérica reticulada. A suspensão líquida de válvula de luz compreende partículas suspensas em um meio de suspensão líquido, em que a matriz polimérica inclui pelo menos um co-polímero de siloxano, consistindo de uma ou mais de cada uma das seguintes unidades, (a) pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de um monômero contendo silício, não reticulável, um oligômero contendo silício não reticulável e uma combinação de tanto o monômero como do oligômero; (b) pelo menos um monômero contendo silício reticulável; e (c) pelo menos um monômero contendo silício, incluindo um componente pendente não-reticulável, compreendendo um ou mais grupos polares não impedidos, capazes de ligarem-se a um substrato, em que os grupos polares não evitam o polímero de matriz como um todo de ser reticulado. A película exibe um maior grau de adesão aos substratos que ela contata do que as películas que não incluem uma unidade como citada em (c) acima. Formas de realização adicionais incluem um dispositivo de partículas suspensas, incorporando a película como um elemento modulador de luz, bem como um método para preparar a película de acordo com a presente invenção.