(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
G02F 1/055

(45) 공고일자 2003년09월29일
(11) 등록번호 10-0399717
(24) 등록일자 2003년09월17일

| | | | |
|---|---|---|---|
| (21) 출원번호 | 10-2001-7000271 | (65) 공개번호 | 특2001-0071781 |
| (22) 출원일자 | 2001년01월08일 | (43) 공개일자 | 2001년07월31일 |
| 번역문 제출일자 | 2001년01월08일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1999/15564 | (87) 국제공개번호 | WO 2000/03178 |
| (86) 국제출원출원일자 | 1999년07월09일 | (87) 국제공개일자 | 2000년01월20일 |

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 그레나다, 가나, 감비아, 인도네시아, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 인도, 크로아티아,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 60/092,331 1998년07월09일 미국(US)

(73) 특허권자
리서치 프론티어스 인코퍼레이티드
미국, 뉴욕 11797, 우드베리, 크로스웨이스 파크 드라이브 240

(72) 발명자
색스로버트엘
미국뉴욕10021뉴욕이스트80번가19

패닝배리
미국뉴욕11772패쵸그로즈애비뉴72

슬로박스티븐엠
미국뉴욕11758엔.매사페콰브리아우드로드396

톰슨로버트아이
사망

(74) 대리인
김승호
김성기

김진회
김태홍
신정건

심사관 : 임동재

## (54) 폴리할라이드 편광재 및 이것의 제조 방법

요약

본 발명은 (a) 요오드 원소; (b) 히드로할라이드산 또는 암모늄 할라이드, 알칼리 금속 할라이드나 알칼리 토금속 할라이드; (c) 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트할 수 있는 제1 화합물; 및 (d) 제1 화합물에 존재하는 1개 이상의 킬레이트기를 포함하고, (1) 제1 화합물의 1개 이상의 기가 상이한 기로 전환되거나, (2) 1개 이상의 추가기를 포함하는 제2 화합물을 반응시킴으로써 얻은 복합체를 포함하는 폴리할라이드 편광재에 관한 것이다.

명세서

### 기술분야

본 발명은 광 밸브와 응고(set) 현탁액용의 안정성이 향상된 폴리할라이드 입자 및 이러한 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

**1. 광 밸브**

지난 60년 이상 동안 광 밸브는 빛을 조절하는 것으로 알려져 왔다. 본 발명에서 사용되는 광 밸브란 짧은 간격으로 이격된 두 벽으로 이루어진 전지로서, 최소한 한 벽은 투명하고, 두 벽 위에는 일반적으로 투명한 전도성 코팅 형태의 전극이 있는 것으로서 설명될 수 있다. 이 전지는 광 조절 성분을 포함하는데, 이 성분은 입자의 액체 현탁액이거나 입자의 액체 현탁액의 소적이 분포되어 싸여 있는 가소성 막일 수 있다.

액체 현탁액(여기서, 때로는 액체 광 밸브 현탁액이라 칭함)은 액체 현탁 매체에 현탁된 작은 입자들을 포함한다. 인가된 전기장이 부재하는 경우, 액체 현탁액의 입자들은 무작위성 브라운 운동을 하기 때문에, 전지로 통과해 들어오는 광선은 전지의 구조, 입자의 성질 및 농도, 그리고 빛의 에너지 함량에 따라 반사, 전도 또는 흡수된다. 따라서, 오프(OFF) 상태에서의 광 밸브는 상대적으로 어둡다. 그러나, 전기장이 광 밸브내의 광 밸브 현탁액을 통해 인가되면, 입자들은 정렬되어, 많은 현탁액의 경우 대부분의 빛은 전지를 통과할 수 있다. 따라서, 온(ON) 상태에서의 광 밸브는 상대적으로 투명하다.

광 밸브는 예를 들면 문자/숫자 겸용의 디스플레이, 텔레비전 영상, 창문, 선루프, 차양판, 거울, 안경 등을 비롯한 많은 용도에서 통과하는 빛의 양을 조절하도록 제안되어 왔다. 본 발명에서 기술하는 종류의 광 밸브는 "현탁된 입자 장치", 즉 "SPD"로도 알려져 있다.

많은 용도의 경우, 활성화될 수 있는 물질은 액체 현탁액인 것보다는 가소성 막인 것이 바람직하다. 예를 들면, 가변성 광 투과창으로 사용되는 광 밸브의 경우, 액체 현탁액의 소적이 분포된 가소성 막이 단독의 액체 현탁액보다 바람직한데, 이는 막을 사용함으로써 높은 기둥의 액체 현탁액과 관련된 팽창과 같은 정수압(hydrostatic pressure) 효과를 피할 수 있고, 또한 일어날 수 있는 누출의 위험도 피할 수 있기 때문이다. 가소성 막을 사용하는 것의 또 다른 이점은 가소성 막내에서는 입자가 일반적으로 매우 작은 소적내에서만 존재하기 때문에, 막을 전압으로 반복적으로 활성화시킬 경우 두드러지게 뭉치지 않는다는 것이다.

따라서, 본 발명에서 사용되는 "광 밸브 막"은 입자의 액체 현탁액의 소적이 막내에 분포되어 있는 막이다.

균질 용액으로부터 상 분리를 통해 제조된 한 종류의 광 밸브 막은 미국 특허 제5,409,734호에 개시되어 있다. 교차결합 유화액으로 제조된 광 밸브막은 본 발명의 양수인에게 양도된 미국 특허 제5,463,491호 및 제5,463,492호에 개시되어 있다. 본 명세서에서 인용한 모든 특허와 문헌은 모두 본 명세서에 참고 인용한다.

절단하여 편광 선글래스 렌즈로 만들거나 필터로 사용할 수 있는 편광판(때로는 "판 편광자"로 칭함)과 같은 응고 현탁액에 사용할 경우, 편광 입자는 셀룰로오스 아세테이트 또는 폴리비닐 알코올 등과 같은 적절한 막 형성 물질판 전체에 분산 또는 분포될 수 있다. 판 편광자용의 응고 현탁액을 제조하는 방법은 종래 기술 분야에 잘 알려져 있다. 그러나, 이러한 응고 현탁액에서의 입자는 이동할 수 없다. 이에 대해서는 예를 들면 미국 특허 제2,178,996호 및 제2,041,138호를 참조할 수 있다.

**2. 액체 광 밸브 현탁액**

**A. 액체 현탁 매체 및 안정제**

본 발명의 방법을 통해 얻은 입자와 함께 사용할 액체 광 밸브 현탁액은 당해 기술 분야에 공지된 임의의 액체 광 밸브 현탁액일 수 있고, 공지된 기술에 따라 조제할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "액체 광 밸브 현탁액"이란 복수개의 작은 입자가 분산되어 있는 "액체 현탁 매체"를 의미한다. "액체 현탁 매체"는 입자가 뭉치는 경향을 감소시키고 입자들이 현탁액내에서 분산되어 있도록 하는 작용을 하는 1종 이상의 중합 안정제가 바람직하게 용해되어 있는 1종 이상의 전기적으로 저항성이 있는 비수성 액체를 포함한다.

본 발명의 액체 광 밸브 현탁액은 입자를 현탁시키기 위한 광 밸브 용도로 이전에 제안된 임의의 액체 현탁 매체를 포함할 수 있다. 예컨데 미국 특허 제4,247,175호 및 제4,407,565호에 개시된 액체 현탁 매체와 같은 당해 기술 분야에 공지된 액체 현탁 매체가 본 발명에서 유용한데, 이에만 국한되는 것은 아니다. 일반적으로, 액체 현탁 매체 또는 이것에 용해된 중합 안정제 중 어느 하나 또는 둘다를 선택하여 현탁된 입자를 중력 평형내에 유지시킨다.

사용되는 중합 안정제는 입자의 표면에 결합하는 것은 물론, 액체 현탁 매체의 비수성 액체(들) 내에 용해되는 단일 종류의 고체 중합체일 수 있다. 선택적으로, 중합 안정제 시스템으로서 작용하는 2종 이상의 고체 중합 안정제일 수 있다. 예를 들면, 니트로셀룰로오스와 같은 제1 종류의 고체 중합 안정제를 가지고 입자를 코팅하여, 입자에 평평한 코팅면을 제공할 수 있고, 제1 종류의 고체 중합 안정제에 결합 또는 관련되고, 또한 액체 현탁 매체에 용해되는 1종 이상의 추가의 고체 중합 안정제로 입자를 코팅하여 입자의 분산과 공간적 방어를 제공할 수 있다. 또한, 액체 중합 안정제는 미국 특허 제5,463,492호에 기술된 것과 같은, 특히 SPD 광 밸브 막에 유익하게 사용될 수 있다.

**B. 입자**

공지된 바와 같이, 무기 입자 및 유기 입자를 광 밸브 현탁액에 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 알칼로이드 산성염 등의 폴리할라이드(때로는 종래 기술에서 퍼할라이드로 칭함)인 입자를 제조하는 개량된 방법에 관한 것이다. 본 발명의 폴리할라이드 입자는 빛을 편광시키는 것일 수 있는데, 이것의 예로는 알칼로이드 산성염의 폴리할라이드와 같은 할로겐 함유 편광재를 들 수 있다(본 발명에서 사용되는 "알칼로이드"란 문헌〔Hackh's Chemical Dictionary, 4판, 맥그로-힐 북 컴퍼니, 뉴욕, 1969〕에서 정의되는 것과 같은 유기 질소 염기를 의미한다). 공지된 바와 같이, 알칼로이드 산성염의 폴리할라이드를 제조할 경우, 알칼로이드 부분은 퀴닌 알칼로이드 산성염의 폴리할라이드의 용도에 대해 상세히 언급하고 있는 상기 문헌 〔Hackh's Chemical Dictionary〕, 미국 특허 제2,178,996호 및 제2,289,712호에서 정의된 것과 같은 퀴닌 알칼로이드일 수 있다. 이 입자들은 빛을 흡수하거나 빛을 반사할 수 있다.

또한, 본 발명의 입자들은 퀴닌 알칼로이드 산성염의 수소화 폴리할라이드일 수 있으며, 예를 들면 미국 특허 제4,131,334호에 기술된 것과 같은 디히드로신코니딘 설페이트 폴리요오드가 있다.

더욱 최근에는, 광 밸브에 사용하기에 유리한 특성을 지닌 향상된 폴리할라이드 입자가 미국 특허 제4,877,313,701호, 제5,002,701호, 제5,093,041호 및 제5,516,463호에 제시되었다. 이러한 "폴리할라이드 입자"는 통상 질소를 함유하는 유기 화합물과 요오드 원소 및 히드로할라이드산 또는 암모늄 할라이드, 알칼리 금속 할라이드나 알칼리 토금속 할라이드의 반응을 통해 형성된다. 이러한 "폴리할라이드 입자"는 본 발명의 방법을 통해 편리하게 제조할 수 있다.

종래 기술의 폴리할라이드 입자는 또한 문헌 〔D.A. Godina 및 G.P. Faerman, "The Optical Properties and Structure of Polyiodides", The Journal of General Chemistry, U.S.S.R. Vol. 20 pp. 1005-1016,(1950)〕에 상세히 논의되어 있다. 예를 들면 헤라파타이트는 퀴닌 바이설페이트 폴리요오드이며, 이것의 화학식은 머크 인덱스 10판(머크 컴퍼니, 인크., 라웨이, 뉴저지)에 "퀴닌 요오도설페이트"라는 표제하에 $4C_{20}H_{24}N_2O_2.3H_2SO_4.2HI.I_4.6H_2O$로 표시된다. 폴리요오드 화합물에서는 요오드 음이온이 쇄를 형성하는 것으로 생각되며, 이 화합물은 강력한 편광자이다. 이에 대해서는 미국 특허 제4,877,313호 및 문헌 〔Teitelbaum 등, JACS 100(1978), pp. 3215-3217〕을 참조할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 "폴리할라이드"란 폴리요오드와 같은 화합물을 의미하지만, 폴리요오드의 요오드 음이온 중 최소한 몇 개는 다른 할라이드 음이온으로 대체될 수 있다.

공지된 바와 같이, 광 밸브에 유용한 폴리할라이드 입자는 콜로이드 크기인 것이 바람직하며, 즉 이 입자는 평균 약 1미크론 이하의 큰 치수를 갖는다. 빛 산란을 매우 낮게 유지하기 위해서는 대부분의 폴리할라이드 입자가 푸른 빛의 파장의 1/2, 즉 2000 Å 이하의 큰 치수를 갖는 것이 바람직하다.

상업적 용도의 목적을 위해서는, 액체 광 밸브 현탁액에 사용되는 폴리할라이드 입자는, 막으로 혼합되든지 여부와 무관하게, 우수한 화학적 안정성 및 환경적 안정성을 지니는 것이 필요하다. 역사적으로, 초기의 액체 광 밸브 현탁액은 상기 언급한 헤라파타이트 입자를 포함하였다. 그러나, 헤라파타이트 및 이와 밀접하게 관련된 화합물은 많은 화학물질에 대한 안정성이 낮고, 자외선이나 고온에 노출될 경우 쉽게 분해되었다. 퀴닌과는 달리, 수소화되었지만 메톡시기를 포함하지 않는 특정 알칼로이드의 염으로부터 제조된 폴리할라이드 입자에서는 약간의 안정성 향상이 관찰되었다. 이에 대해서는 예를 들면 미국 특허 제4,131,334호를 참조할 수 있다. 더욱 향상된 열 안정성을 지니고 알칼로이드를 주성분으로 하지 않는 기타 다른 종류의 폴리할라이드는 미국 특허 제4,877,313호 및 제5,002,701호에 개시되어 있다.

또한, 미국 특허 제5,516,463호는, 그 중에서도 요오드 및 칼슘 요오드와 화합물 피라진 2,5-디카복실산 디하이드레이트의 반응을 통해 제조한 크게 향상된 편광된 폴리할라이드 입자를 개시한다. 이러한 폴리할라이드 입자는 광 밸브용의 종래 기술의 입자보다 상당히 진보된 것이지만, 이것의 화학적 안정성은 최적 조건보다 훨씬 떨어진다. 예를 들면, 피라진-2,5-디카복실산으로부터 제조된 폴리할라이드 입자는 물과 접촉할 경우 일정 시간이 지나면 분해된다. 이러한 분해는 폴리할라이드 입자를 물에 적실 경우 회백색의 고체 침전물이 형성되는 것을 통해 확인할 수 있다.

따라서, 고도의 화학적 안정성 및/또는 환경적 안정성이 요구되는 용도, 특히 편광판 및 액체 광 밸브 현탁액과 광 밸브용의 광 밸브 막에 사용하기 위해서는 여전히 더욱 안정한 종류의 폴리할라이드 편광 입자가 바람직하다.

**발명의 요약**

본 발명은 향상된 특성을 지닌 폴리할라이드 편광 입자 및 이것을 포함하는 액체 현탁액과 응고 현탁액 및 막을 포함한다. 이러한 향상된 입자는 (a) 요오드 원소, (b) 히드로할라이드산 또는 암모늄 할라이드, 알칼리 금속 할라이드나

알칼리 토금속 할라이드, (c) 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트할 수 있는 제1 화합물(이하, 상기 화합물을 때로는 "전구체"라 칭함) 및 (d) 전구체에도 존재하는 1개 이상의 킬레이트기를 포함하거나 또는 (1) 전구체의 1개 이상의 기가 다른 기로 전환되거나 (2) 제2 화합물이 1개 이상의 추가기를 포함한다는 점을 제외하고는 전구체와 구조적으로 동일한 제2 화합물(이하, 상기 제2 화합물을 때로는 "변형된 전구체"라 칭함)의 복합체의 형성을 통해 제조된다. 효과적인 변형된 전구체의 양은 전구체의 약 100 몰% 이하로 사용될 수 있다.

본 발명에서 사용될 때, 상기 제1 화합물 및 제2 화합물 관계에서와 같이, 한 화합물이 다른 화합물보다 훨씬 많은 양이 사용되어 복합체를 형성한다면, 몰 퍼센트로 측정할 때 다른 화합물에 비해 더 많은 양으로 존재하는 화합물을 전구체로 간주하고, 나머지 화합물을 변형된 전구체로 간주한다. 화합물이 동일 몰 퍼센트로 존재한다면, 화합물 중 어느 한 화합물을 전구체로, 나머지 화합물을 변형된 전구체로 간주한다.

전구체는 요오드 원소와 히드로할라이드산 또는 암모늄, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속 할라이드를 반응시켜서 유기 폴리할라이드 입자를 형성하기 위해 이전에 사용했었던 임의의 화합물일 수 있다. 예를 들면, 전구체는 퀴닌 알칼로이드 산성염(미국 특허 제2,178,996호 및 제2,289,712호), 수소화 알칼로이드 산성염(미국 특허 제4,131,334호) 또는 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트시키는 1개 이상의 기를 함유하는 유기 화합물(미국 특허 제4,877,313호, 제5,002,701호, 제5,093,041호 및 제5,516,463호)일 수 있으며, 이러한 미국 특허 모두는 본 명세서에 참고 인용한다.

현재, 전구체로는 피라진-2,5-디카복실산(미국 특허 제5,516,463호), 변형된 전구체로는 피라진-2,5-디카복실산의 모노-알킬 에스테르 또는 모노아미드를 사용하는 것이 바람직하고, 각각 이가산의 디하이드레이트 형태의 전구체와 일가산의 모노하이드레이트 형태의 변형된 전구체를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 모노에스테르의 알킬 부분은 바람직하게 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 모노아미드의 질소 원자는 1개 또는 2개의 알킬기로 치환될 수 있고, 각각 1 내지 약 10개의 탄소 원자인 것이 바람직하다.

일정한 종류의 폴리할라이드 입자를 형성할 때, 사용된 변형된 전구체의 양은 전구체 양의 약 0.01 몰% 내지 약 10 몰%인 것이 바람직하고, 전구체 양의 약 0.1 몰% 내지 약 5 몰%인 것이 더욱 바람직하며, 전구체 양의 약 0.2 몰% 내지 약 3 몰%인 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 폴리할라이드 입자의 대부분의 경우, 변형된 전구체가 포함하는 전환기 또는 추가기는 비중합체이다. 그러나, 이러한 기는 중합체일 수도 있기 때문에, 일정한 변형된 전구체의 이러한 기(들)는 중합체, 비중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

변형된 전구체가 전구체의 기와 다르게 하기 위해서 전환기를 포함할 경우, 변형된 전구체의 상기 전환기는 전구체의 기보다 더 크거나 작을 수도 있다. 예를 들면, 전구체가 카복실기를 포함한다면, 변형된 전구체는 그 자리에 할라이드 원자나 메틸기와 같은 더 작은 기, 또는 선택적으로 알킬 에스테르나 디알킬 아미드기와 같은 더 큰 기를 가질 수 있다. 어떤 경우에는, 기를 전환시키기 위해 전구체를 화학적으로 변형시켜서 전구체로부터 변형된 전구체를 형성하는 것이 가능하다. 다른 경우에는, 전환기를 포함하는 변형된 전구체를 당해 기술 분야에 공지된 다른 적합한 절차를 통해 합성할 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 "기"는 하나의 원자만큼 작을 수 있다. 따라서, 전구체가 피라진-2,5-디카복실산이라면, 화합물 피리딘-2,5-디카복실산은 비록 유일한 구조적 변화가 고리내의 질소 원자를 탄소 원자로 치환한 것일지라도 이것의 변형된 전구체로 간주할 수 있다.

변형된 전구체의 전환기가 전구체의 해당하는 기와 비교하여 클 때, 본 발명에 따라 제조된 폴리할라이드 입자는 변형된 전구체 없이 유사한 조건하에서 제조된 종래 기술의 폴리할라이드 입자보다 입자의 평균 크기가 더 작은 경향이 있다는 것을 관찰하였다. 따라서, 본 발명자들은 변형된 전구체가 결정 성장 억제제로서 작용할 수 있고, 이러한 변형된 전구체 분자는 결정 표면에 위치할 수 있다는 결론을 내렸다. 따라서, 적절한 변형된 전구체를 선택함으로써 폴리할라이드 입자의 표면 특성을 변형시키는 것이 쉽게 가능하다.

전구체 및 변형된 전구체 모두가 폴리할라이드 편광 결정을 형성하는 데 모두 사용된 것으로 보이는 많은 예를 관찰한 것을 기초로 하여, 본 발명자들은 전구체 및 변형된 전구체가 본 발명의 결정 입자가 형성될 때 존재하는 할라이드 및 요오드 원소와 함께 동시 결정화된다는 결론을 내렸다. 이러한 결론은 또한 본 발명의 입자들의 일부가 변형된 전구체 없이 형성된 종래 기술의 폴리할라이드 입자의 특성과 비교했을 때, 후술하는 바와 같이, 물 및 자외선에 대한 강화된 안정성과 같은 매우 다른 특성을 나타낸다는 점과 일치한다.

전술한 바와 같이, 종래 기술에서 개시된 것과 같은 다양한 전구체를 본 발명에서 사용할 수 있다. 따라서, 전구체는 임의의 종류일 수 있는데, 예를 들면 방향족, 지방족 및/또는 아르알킬기 또는 융합된 고리를 포함할 수 있으며, 변형된 전구체의 전환기 또는 추가기는 안정한 폴리할라이드 입자의 형성을 막지 않거나, 액체 현탁액 또는 응고 현탁액에 사용할 경우 입자들을 현탁 매체에 용해되게 하지 않는다면 어떤 종류도 가능하다.

## 발명의 상세한 설명

실시예 1은 폴리요오드 결정체(입자) 및 이것의 액체 현탁액을 제조하는 종래 기술의 통상적인 절차를 설명한다.

## 실시예

**실시예 1(종래 기술)**

**폴리요오드 결정체 및 이것의 액체 광 밸브 현탁액의 제조를 위한 조성물**

적절한 크기의 병에 하기 반응 물질을 아래의 순서대로 첨가한다:

160 g 헥실 아세테이트에 용해된 6.98% 1/4 초 ss-타입 니트로셀룰로 오스(건조)의 용액

3 g 피라진-2,5-디카복실산 디하이드레이트(전구체)
4.5 g 요오드
2.64 g 무수 요오드화 칼슘
1.8 g 무수 메탄올
0.33 g 물
병 뚜껑을 닫고 약 1/2 시간 동안 진탕시킨다. 병을 초음파 처리기에 위치시켜서 용액이 완전히 푸른색이 될 때까지 약 10 시간 동안 처리한다. 전구체, $CaI_2$ 및 $I_2$가 완전히 반응되었는지, 즉 반응하지 않은 전구체의 양이 실질적으로 없는지를 확인하기 위해서 현미경으로 용액을 검사한다. 초기의 붕괴 시간이 약 8 내지 15 밀리세컨드일 때 최고 수율이 얻어진다. 붕괴 시간이 8 밀리세컨드 미만인 경우, 메탄올 첨가 후에 약 0.05 g의 물을 첨가하여 조성물을 다시 처리한다.
붕괴 시간은 하기 절차를 통해 측정한다. 광 밸브 현탁 매체내에 형성된 입자의 현탁액을 5 밀 떨어져 위치하는, 적절한 전극을 갖는 유리판을 포함하는 광 밸브 전지에 채운다. 광 밸브 현탁액에 텅스텐 램프에서 나오는 것과 같은 연속적 조명을 비춘다. 10 kHz에서 약 55 볼트를 전극에 인가하면 광 밸브내의 입자 현탁액이 기저선 측정치까지 여기된다. 광 밸브가 열린 상태에 도달하는데는 약 2 내지 3 밀리세컨드, 그 후 전기장이 단속되는데는 약 20 밀리세컨드가 걸린다. 그런 다음, 광 밸브의 완전히 닫힌(오프; OFF) 상태에 대한 붕괴를 측정한다(미국 특허 제5,516,463호 칼럼 2, 라인 37-48 참조).
이 용액을 11,500 RPM에서 1 시간 동안 원심분리하고 상청액을 버린다. 그 후, 튜브를 종이 수건 위에 뒤집어 두고 15분 동안 말린다. 튜브에서 침전물을 꺼내 중량을 단 유리병에 넣고 침전물의 중량을 기록한다. 침전물 1 g당 헥실 아세테이트 15 g을 첨가한다. 침전물을 1/2 시간 동안 진탕시킨 후, 10 시간 동안 초음파 처리하여 분산시킨다.
분산물을 2,500 RPM에서 5 내지 15분 동안 원심분리하고, 상청액을 따라 모은다. 붕괴 시간은 8 내지 12 밀리세컨드이여야 하고, 더 높다면 상청액을 재원심분리한다.
이 상청액을 9,500 RPM에서 1/2 시간 동안 원심분리하고 상청액을 버린다. 튜브를 종이 수건 위에 뒤집어 두고 15분 동안 말린다. 침전물을 중량을 단 유리병에 넣고, 침전물 1 g당 무수 이소펜틸 아세테이트 10 g을 첨가한다. 침전물을 1/2 시간 동안 진탕시킨 후, 10 시간 동안 초음파 처리하여 분산시킨다. 이것을 이하 "초기 농축물"이라 칭한다.
미국 특허 제5,463,491호(칼럼 4, 라인 48-66)에 기술된 것과 같은 가소제 액체인 트리-n-펜틸-트리멜리테이트(TNPTM)를 9 g의 초기 농축물에 첨가하고, 이 배합물을 로토뱁 장치에 60℃에서 2 시간 동안 놓고 이소펜틸 아세테이트를 증발시켰다. 첨가되는 TNPTM의 양은 생성되는 최종 농축물(즉, 건조된 초기 농축물)이 입자와 얼마나 농축되기를 원하는가에 따라 실험적으로 결정할 수 있다. 그런 다음, 최종 농축물을 농축물 중합체가 용해될 수 있는 임의의 기타의 원하는 용매(들)로 희석시킬 수 있다. 물론, 기타의 가소제 액체가 사용될 수 있다.
그러나, 미국 특허 제5,463,492호의 일 양태의 교시에 따르면, SPD 광 밸브 막용의 농축물을 제조하기 위해서는 이소펜틸 아세테이트를 증발시키기 전에 TNPTM을 상기 초기 농축물에 첨가하는 대신, n-부틸 아크릴레이트/헵타플루오로부틸 아크릴레이트/히드록시에틸 아크릴레이트의 공중합체와 같은 액체 중합체를 첨가할 수 있다.

**실시예 2A 내지 2E**

피라진-2,5-디카복실산의 모노-메틸 에스테르, 모노-에틸 에스테르 또는 모노-이소프로필 에스테르를 변형된 전구체로 사용한다는 것을 제외하면 실시예 1에서와 같이 본 발명의 입자의 폴리요오드 결정체를 제조하였다. 특정 변형된 전구체의 성질 및 전구체 대 변형된 전구체의 몰비는 실시예 4 아래에 있는 표 1 및 표 2에서 제시되어 있다. 뿐만 아니라, 변형된 전구체의 존재로 야기될 수 있는 결정 성장 억제를 보상하기 위해 반응 혼합물에 약간의 물을 추가하여 혼합한다. 반응물에서의 물의 양적 증가는 입자의 크기를 증가시켜서 변형된 전구체가 역 작용을 하는 경향을 상쇄시킨다는 것이 종래 기술에 공지되어 있다. 이에 대해서는 미국 특허 제5,516,463호를 참조할 수 있다. 실시예 2A 내지 2F에서는, 실시예 1에서 사용한 양보다 많은 약 0.20 g의 여분의 물을 충분히 사용하였다. 실시예 1에서 사용된 것 보다 많은 여분의 물의 양은 각기 상이한 변형된 전구체에 대해서, 그리고 사용된 변형된 전구체의 양에 따라 실험적으로 결정하는 것이 바람직하다.
실시예 2A 내지 2E의 입자의 액체 현탁액은 실시예 1에 기술된 절차를 따라 제조하였다.
실시예 2A 내지 2E에서 기술된 바와 같이, 변형된 전구체는 전구체, 피라진-2,5-디카복실산 디하이드레이트의 유도체일 수 있다. 이하 언급 여부에 관계없이, 이러한 변형된 전구체는 일반적으로 하이드레이트인 것이 바람직하다. 변형된 전구체는, 예를 들면 5-메톡시카보닐-2-피라진 카복실산; 5-에톡시카보닐-2-피라진 카복실산; 5-이소프로폭시카보닐-2-피라진 카복실산; 또는 5-옥타녹시카보닐-2-피라진 카복실산 등과 같은 전구체의 모노에스테르일 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 이러한 변형된 전구체를 제조하는 편리한 방법은 먼저 전구체의 대응하는 디에스테르를 제조한 다음, 이 디에스테르 각각을 부분적으로 가수분해시키는 것이다.
실시예 5 내지 8은 앞 단락에서 언급한 디에스테르를 제조하는 방법을 기술 하고, 실시예 9 내지 12는 대응하는 디에스테르로부터 변형된 전구체를 제조하는 방법을 기술한다. 실시예 13은 변형된 전구체로서 모노아미드를 제조하는 방법을 기술한다.
폴리할라이드 입자 현탁액의 자외선 및 물에 대한 안정성을 강화시키는 데 대한 본 발명의 유효성을 증명하기 위해, 본 발명자들은 매우 엄격한 가속된 시험법을 고안하였는데, 이것은 상기 스트레스에 노출된 경우의 현탁액의 색의 변화를 측정하는 것이다. 실시예 3은 폴리할라이드 입자 현탁액의 자외선에 대한 안정성을 시험하는 절차를 개시하고, 실시예 4는 이러한 현탁액의 물에 대한 안정성을 시험하는 절차를 개시하고 있다. 표 1 및 표 2는 시험 결과를 요약하고 있으며, 변형된 전구체를 일부 포함하는 입자의 현탁액이 변형된 전구체를 포함하지 않는 입자의 종래 기술의 현탁액보다 물 및 자외선에 대하여 더 안정하다는 것을 분명하게 보여준다. 이러한 시험에서, 종래 기술의 현탁액 입자는 전구체로서 피라진-2,5-디카복실산을 포함한다. 델타 E는 현탁액의 색 변화(즉, 분해)의 척도이며, 델타 E 값이

더 낮은 것은 성능이 더 우수하다는 것을 나타낸다.

**실시예 3**

**폴리할라이드 입자 현탁액의 자외선에 대한 안정성을 시험하는 절차**

1. 1 oz.의 병에 소량의 니트로셀룰로오스 중합체가 코팅되어 있고, 이소펜틸 아세테이트에 분산되어 있는 결정체 0.1 g을 이소펜틸 아세테이트 9.9 g으로 희석시킨다.
2. 병에서 현탁액 일부를 꺼내 ITO-코팅된 유리 물질로 제조되고 내부 간극이 33 밀이고 나사 뚜껑이 있는 시험 전지내에 넣는다. 이 전지를 Byk 가드너 컬러스피어 광학 분광계에 장착한다. L, a 및 b 데이타로 표시되는 초기의 색 측정치를 취해서 컴퓨터에 저장한다.
3. 그런 다음, 이 전지를 헤레아우스 선테스트 CPS 자외선 노출 장치(최고 조사: 765 $W/m^2$)에 장착한다.
4. 원하는 시간 동안 전지를 자외선에 노출시킨 후, 이 전지를 컬러스피어에 장착하고 초기 측정치로부터의 색의 차이 및 빛 전도의 차이를 델타 E로서 산출한다. 델타 E는 ASTM 방법 E805-94 및 D2244-93에 기술된 바와 같이 계산한다.
5. 상기 전지를 1회 이상의 추가 시간 동안 자외선에 추가로 노출시킨 후, 단계 5에서와 같이 각각의 노출 시간별로 델타 E를 구한다.

**실시예 4**

**폴리할라이드 입자 분산물의 물에 대한 안정성을 시험하는 절차**

1. 1 oz.의 병에 소량의 니트로셀룰로오스 중합체가 코팅되어 있고, 이소펜틸 아세테이트에 분산되어 있는 결정체 0.1 g을 이소펜틸 아세테이트 9.9 g으로 희석시킨다.
2. 병에서 현탁액 일부를 꺼내 ITO-코팅된 유리 물질로 제조되고 내부 간극이 33 밀인 시험 전지내에 넣는다. 이 전지를 Byk 가드너 컬러스피어 광학 분광계에 장착한다. L, a 및 b 데이타로 표시되는 초기의 색 측정치를 취해서 컴퓨터에 저장한다.
3. 이 병에 0.025 g의 물을 첨가하고 뚜껑을 닫아서, 세팅 6으로 맞춘 볼텍스 제니 II 위에서 원하는 시간 동안 진탕시킨다.
4. 진탕시킨 후, 이어서 병에서 꺼낸 현탁액으로 이 전지를 다시 채운 다음, 컬러스피어에 장착하고, 초기 측정치로부터의 색의 차이 및 빛 전도의 차이를 델타 E로서 산출한다. 병을 진탕하는 것이 바람직하다.
5. 지정한 시간 간격 후에 추가의 시료를 취해 추가의 델타 E 값을 구한다.

[표 1]

종래 기술의 현탁액과 본 발명의 현탁액의 물에 대한 상대적인 안정성의 비교

| | | | | 델타 E | 노출 시간 (분) |
|---|---|---|---|---|---|
| 종래 기술 폴리요오드 입자의 현탁액 | | | | 13.25 | 1131 |
| 변형된 전구체를 혼합한 입자의 현탁액 | 사용된 변형된 전구체의 종류 | 입자내의 전구체%에 대한 변형된 전구체의 중량% | 사용된 변형된 전구체에 해당하는 몰% | 델타 E | 노출 시간 (분) |
| 실시예 2A | 전구체의 모노-메틸 에스테르 | 0.5 | 0.49 | 5.15 | 1265 |
| 실시예 2B | 전구체의 모노-메틸 에스테르 | 1.0 | 0.98 | 4.33 | 1289 |
| 실시예 2C | 전구체의 모노-에틸 에스테르 | 0.5 | 0.52 | 6.08 | 1293 |
| 실시예 2D | 전구체의 모노-에틸 에스테르 | 1.0 | 1.05 | 4.96 | 1283 |
| 실시예 2E | 전구체의 모노-이소프로필 에스테르 | 0.5 | 0.56 | 5.66 | 1422 |

[표 2]

종래 기술의 현탁액과 본 발명의 현탁액의 자외선에 대한 상대적인 안정성의 비교

| | | | | 델타 E | 노출 시간 (분) |
|---|---|---|---|---|---|
| 종래 기술 폴리요오드 | | | | 26.31 | 1152 |

| 입자의 현탁액 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 변형된 전구체를 혼합한 입자의 현탁액 | 사용된 변형된 전구체의 종류 | 입자내의 전구체%에 대한 변형된 전구체의 중량% | 사용된 변형된 전구체에 해당하는 몰% | 델타 E | 노출 시간(분) |
| 실시예 2A | 전구체의 모노-메틸 에스테르 | 0.5 | 0.49 | 12.04 | 1260 |
| 실시예 2C | 전구체의 모노-에틸 에스테르 | 0.5 | 0.52 | 13.34 | 1260 |
| 실시예 2D | 전구체의 모노-에틸 에스테르 | 1.0 | 1.05 | 9.93 | 1260 |

**실시예 5**

**2,5-디메틸 피라진 디카복실레이트의 제조**

무수 메탄올(500 mL) 중의 무수 2,5-피라진 이가산(44.7 g) 및 농축 황산(2.0 mL)의 슬러리를 환류 응축기가 장착되고 기계적으로 교반되는 3-목 반응 플라스크내에서 가열하여 환류시켰다. 모든 반응 물질이 용해되면 투명한 황색 용액을 형성하는 것을 통해 반응의 완료를 확인하였다. 이 용액에 탄산수소나트륨을 첨가하여 중화시키고, 여과하고, 회전 증발기에서 건조하여 감소시켰다. 이렇게 얻은 고체를 클로로포름에 재용해시키고 -30℃ 냉각기에서 밤새도록 냉각시켰다. 이렇게 하여 얻은 결정체를 여과를 통해 분리시키고 헵탄으로 세정한 다음, 통풍 건조시켰다. 회백색 결정체는 168℃ 내지 169℃에서 황색의 오일로 용해된다. 1H NMR: 9.29 ppm(s, 2H), 3.97 ppm(s, 6H).

**실시예 6**

**2,5-디에틸 피라진 디카복실레이트의 제조**

무수 2,5-피라진 이가산(140.3 g), 에탄올(1.5 L), 톨루엔(1 L) 및 농축 황산(2.8 mL)의 슬러리를 대형 딘-스타크 트랩, 환류 응축기, 온도계 및 격벽이 장착되고 기계적으로 교반되는 4 L 4-구 수지 탕관에서 가열하여 환류시켰다. 환류가 시작되면, 트랩의 내용물을 모아서 $MgSO_4$로 건조시킨 다음 여과하여 다시 반응 탕관으로 넣었다. 모든 반응 물질이 용해되면 투명한 황색 용액을 형성하는 것을 통해 반응의 완료를 확인하였다. 1.5 L의 용매를 증류시키고 잔류 반응 혼합물을 고온 여과하였다. 잔류 고체를 고온 톨루엔 50 mL의 분취량으로 3회 세정하였다. 이 용액을 회전 증발기내에서 300 mL으로 감소되도록 증발시킨 다음, 천천히 냉각시켰다. 이렇게 하여 얻은 결정체를 여과를 통해 분리시키고, 톨루엔으로 세정한 다음, 헵탄으로부터 재결정화시켰다. 수율 147.2 g(79%). 회백색의 결정체는 61℃ 내지 62℃에서 백색의 오일로 용해된다. 1H NMR: 9.38 ppm(s, 2H), 4.54 ppm(q, J=7 Hz, 4H), 1.47 ppm(t, J=7 Hz 6H). IR: 1728(C=O), 1474, 1326, 1295, 1157 $cm^{-1}$.

**실시예 7**

**2,5-디이소프로필 피라진 디카복실레이트의 제조**

2,5-디에틸 피라진 디카복실레이트 제조 절차를 따르고, 에탄올을 이소프로판올로 대체하여, 이소프로필 디에스테르를 80% 수율로 제조하였다. 갈색의 결정체는 79℃ 내지 82℃에서 황색의 오일로 용해된다. 1H NMR: 9.35 ppm(s, 2H), 5.38 ppm(7중첩, J=6 Hz, 42H), 1.43 ppm(d, J=7 Hz, 6H). IR: 1720(C=O), 1473, 1375, 1275, 1161, 1104 $cm^{-1}$.

**실시예 8**

**2,5-디옥틸피라진 디카복실레이트의 제조**

크실렌(200 mL) 중의 2,5-피라진 이가산(10.072 g), 1-옥탄올(30.0 mL) 및 농축 황산(2.5 mL)의 슬러리를 딘-스타크 트랩, 환류 응축기 및 격벽이 장착되고 기계적으로 교반되는 3-목 250 mL 반응 플라스크내에서 가열하여 환류시켰다. 모든 반응 물질이 용해되면 투명한 황색 용액을 형성하는 것을 통해 반응의 완료를 확인하였다. 반응 용액을 고온 여과하고 잔류 고체를 고온 헵탄 15 mL의 분취량으로 3회 세정하였다. 이 용액을 천천히 냉각시키고, 생성된 결정체를 여과를 통해 분리시키고, 톨루엔으로 세정한 다음, 통풍 건조시켰다. 회백색 결정체는 93℃ 내지 95℃에서 황색의 오일로 용해된다. 1H NMR: 9.38 ppm(s, 2H), 3.47 ppm(t, J=7 Hz, 4H), 1.84 ppm(m, J=7 Hz, 4H), 1.44 ppm 내지 1.28 ppm(m, 20H), 0.88 ppm(t, J=7 Hz, 6H). IR: 1728(C=O), 1473, 1325, 1292, 1156 $cm^{-1}$.

**실시예 9**

**5-메톡시카보닐-2 피라진 카복실산의 제조**

디에스테르 및 0.8 당량의 KOH를 무수 메탄올에 용해시켰다. 반응물을 밤새도록 교반한 다음, 생성된 슬러리를 여과하고 차가운 메탄올로 세정하였다. 고체를 물에 용해시켜서 재여과하였다. 이렇게 얻은 용액을 2 M HCl을 가지고 조심스럽게 pH 4로 산성화시켰다. 여과를 통해 분리된 고체를 물로 세정하고 통풍 건조시킨 다음, 아세톤으로부터 재결정화시켜서 회백색의 분말을 얻었다. 녹는점 183℃ 내지 185℃. 1H NMR: 9.54 ppm(s, 1H), 9.37 ppm(s, 1H), 4.11 ppm(s, 3H).

**실시예 10**

**5-에톡시카보닐-2-피라진 카복실산의 제조**

디에스테르 및 0.8 당량의 KOH를 무수 에탄올에 용해시켰다. 반응물을 밤새도록 교반한 다음, 생성된 슬러리를 여과하고 차가운 에탄올로 세정하였다. 고체를 물에 용해시켜서 재여과하였다. 이렇게 얻은 용액을 2 M HCl을 가지고 조심스럽게 pH 4로 산성화시켰다. 여과를 통해 분리된 고체를 물로 세정하고 통풍 건조시킨 다음, 아세톤으로부터 재결

정화시켜서 회백색의 분말을 얻었다. 녹는점 150℃ 내지 153℃. 1H NMR: 9.53 ppm(s, 1H), 9.38 ppm(s, 1H), 4.57 ppm(q, J=7 Hz, 2H), 1.49 ppm(t, J=7 Hz, 3H). IR: 3438, 1711, (C=O), 1699, (C=O), 1377, 1295, 1346, 1272, 1161 cm $^{-1}$.

**실시예 11**

**5-이소프로폭시카보닐-2-피라진 카복실산의 제조**

디에스테르 및 0.8 당량의 KOH를 무수 이소프로판올에 용해시켰다. 반응물을 밤새도록 교반한 다음, 생성된 슬러리를 여과하고 차가운 이소프로판올로 세정하였다. 고체를 물에 용해시켜서 재여과하였다. 이렇게 얻은 용액을 2 M HCl을 가지고 조심스럽게 pH 4로 산성화시켰다. 여과를 통해 분리된 고체를 물로 세정하고 통풍 건조시킨 다음, 아세톤으로부터 재결정화시켜서 회백색의 분말을 얻었다. 녹는점 149℃ 내지 152℃. 1H NMR: 9.53 ppm(s, 1H), 9.34 ppm(s, 1H), 5.40 ppm(7중첩, 1H), 1.46 ppm(d, 6H). IR: 3447, 1744, (C=O), 1726, (C=O), 1398, 1375, 1290, 1280, 1158 cm $^{-1}$.

**실시예 12**

**5-옥타녹시카보닐-2-피라진 카복실산의 제조**

디에스테르 및 0.3 당량의 18-크라운-6을 무수 글라임(1,2-디메톡시에탄)에 용해시켰다. 0.9 당량의 KOH를 고체의 형태로 첨가하고 반응물을 5일 동안 교반하였다. 생성된 슬러리를 여과한 다음, 이 용액을 회전 증발기로 건조시켰다. 이 고체를 고온 헵탄으로 철저히 세정하고 생성된 불용성 고체를 최소량의 물에 용해시켰다. 이 용액을 2 M HCl을 가지고 조심스럽게 pH 4로 산성화시켰다. 여과를 통해 분리된 고체를 물로 세정하고 건조시킨 다음, 아세톤으로부터 재결정화시켜서 백색의 분말을 얻었다. 녹는점 142℃ 내지 143℃. 1H NMR: 9.53 ppm(s, 1H), 9.34 ppm(s, 1H), 5.40 ppm(7중첩, 1H), 1.46 ppm(d, 6H). IR: 3447, 1728, (C=O), 1696, (C=O), 1325, 1313, 1296, 1281, 116, 1027 cm $^{-1}$.

(a) 피라진-2,5-디카복실산 디하이드레이트와 같은 전구체의 1개의 산기와 모노카비놀 말단 폴리스티렌 또는 모노카비놀 말단 폴리디메틸 실록산과 같은 모노카비놀 말단 중합체를 반응시켜서 모노에스테르를 형성하거나, (b) 양 산기 모두와 모노카비놀 말단 중합체를 반응시킨 후 1개의 에스테르기를 가수분해시킴으로써 중합 모노에스테르를 합성할 수 있다.

변형된 전구체는 에스테르기 대신 아미드 작용기를 포함할 수 있다. 실시예 13은 전구체의 모노-N,N-디-n-프로필아미드를 제조하는 방법을 개시한다.

**실시예 13**

**피라진-2,5-디카복실산의 모노-N,N-디-n-프로필아미드의 제조**

무수 톨루엔 중의 무수 피라진-2,5-디카복실산의 묽은 슬러리를 환류 응축기 및 액체 첨가구가 장착된 교반된 반응 플라스크에서 70℃로 가열하였다. 순수한 티오닐 클로라이드 1 당량을 이 가온된 혼합물에 천천히 첨가하였다. N,N-디메틸아미노피리딘의 촉매량을 피리딘 용액으로서 첨가할 시점에 이 반응물을 4 시간 동안 환류시켰다(함습 pH 종이로 증기의 산도가 음성임을 시험함). 그런 다음, 무수 피리딘(1:2 v/v) 중의 디-n-프로필아민(1.1 당량) 용액을 첨가하였다. 첨가 후, 반응 혼합물의 색은 감지할 수 있을 정도로 진해지고 걸쭉해졌다. 부흐너 깔대기와 와트만 #52 여과지를 이용하여 갈색의 슬러리를 여과하였다. 이 고체를 아세톤에 재현탁시키고 5분 동안 교반하고 재여과한 다음, 아세톤으로 세정하고 통풍 건조시켰다. 미정제 피라진-2,5-디카복실산의 모노-N,N-디-n-프로필 아미드를 최소량의 고온 DMSO에 용해시키고 증류수를 첨가하여 초기의 탁도로 만들어서 재결정화시켰다. 냉각시키자 마자 여과하고, 충분한 양의 물과 아세톤으로 세정한 후, 통풍 건조시켜서 표제 화합물을 유리 유동 갈색 분말의 형태로 얻었다. 녹는점 267℃ 내지 269℃(dec.)

전술한 실시예 5 내지 13에 기술된 변형된 전구체는 전구체의 산기가 화학적으로 전환되어 알킬기도 포함하는 아미드기 또는 에스테르기로 되는 경우의 실시예이다. 이러한 변형된 전구체 분자가 전구체 분자 대신에 폴리할라이드 입자의 표면에 혼합되는 정도 만큼, 입자 표면은 더 적은 극성을 띠고 더욱 소수성이 된다는 것을 예상할 수 있다. 이러한 알킬 함유기는 또한 공간적 완충제로 작용하여 자외선 노출에 의해 야기될 수 있는 입자의 분해를 감소시킬 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

(a) 요오드 원소; (b) 히드로할라이드산 또는 암모늄 할라이드, 알칼리 금속 할라이드나 알칼리 토금속 할라이드; (c) 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트할 수 있는 제1 화합물; 및 (d) 제1 화합물에 존재하는 1개 이상의 킬레이트기를 포함하고, (1) 제1 화합물의 1개 이상의 기가 다른 기로 전환되거나, (2) 1개 이상의 추가기를 포함하는 제2 화합물을 반응시킴으로써 얻은 복합체를 포함하는 폴리할라이드 편광재.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 제1 화합물은 수소화 알칼로이드 염, 또는 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트하는 1개 이상의 기를 갖는 유기 화합물인 것인 폴리할라이드 편광재.

### 청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 제1 화합물은 피라진-2,5-디카복실산인 것인 폴리할라이드 편광재.

### 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 제2 화합물은 피라진-2,5-디카복실산의 모노-알킬 에스테르 또는 모노-아미드인 것인 폴리할

라이드 편광재.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 상기 제1 화합물은 상기 디카복실산의 디하이드레이트이고, 상기 제2 화합물은 상기 디카복실산의 모노하이드레이트인 것인 폴리할라이드 편광재.

**청구항 6.**

제4항에 있어서, 상기 모노-알킬 에스테르는 모노 $C_1$-$C_{20}$ 알킬 에스테르이고, 상기 모노아미드의 질소는 1개 이상의 알킬기에 의하여 선택적으로 치환된 것인 폴리할라이드 편광재.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 제2 화합물의 양은 제1 화합물의 0.01 몰% 내지 10 몰%인 것인 폴리할라이드 편광재.

**청구항 8.**

제1항에 있어서, 상기 제2 화합물의 전환기 또는 추가기는 비중합체, 중합체 또는 이들의 혼합물인 것인 폴리할라이드 편광재.

**청구항 9.**

제1항에 있어서, 상기 제1 화합물은 방향족, 지방족 및/또는 아르알킬기 또는 융합 고리를 포함하고, 상기 제2 화합물의 전환기 또는 추가기는 안정한 폴리할라이드 입자의 형성을 막지 않는 임의의 기인 것인 폴리할라이드 편광재.

**청구항 10.**

액체 현탁 매체내의 편광 입자의 현탁액을 함유하는 전지를 포함하는 광 밸브에 있어서, 편광 입자가 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 편광재인 광 밸브.

**청구항 11.**

전기적 저항성 액체 현탁 매체, 이 현탁 매체에 분산된 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항의 복수개의 작고 부등형인 편광재 입자 및 입자를 현탁액에 분산시키기 위한 현탁액에 용해된 1종 이상의 분산재를 포함하는 광 밸브용의 액체 현탁액.

**청구항 12.**

담체에 분산된 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항의 복수개의 편광재 입자를 포함하고, 이 입자의 편광축이 실질적으로 평행하게 향하도록 담체에 의하여 배향되고 고정되어 있는 편광체.

**청구항 13.**

(a) 요오드 원소; (b) 히드로할라이드산 또는 암모늄 할라이드, 알칼리 금속 할라이드나 알칼리 토금속 할라이드; (c) 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트할 수 있는 제1 화합물; 및 (d) 제1 화합물에 존재하는 1개 이상의 킬레이트기를 포함하고, (1) 제1 화합물의 1개 이상의 기가 상이한 기로 전환되거나, (2) 1개 이상의 추가기를 포함하는 제2 화합물을 반응시킴으로써 복합체를 형성하는 것을 포함하는 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 14.**

제13항에 있어서, 상기 제1 화합물은 수소화 알칼로이드 염, 또는 수소, 암모늄 또는 금속 이온을 킬레이트하는 1개 이상의 기를 갖는 유기 화합물인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 15.**

제13항에 있어서, 상기 제1 화합물은 피라진-2,5-디카복실산인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 16.**

제13항에 있어서, 상기 제2 화합물은 피라진-2,5-디카복실산의 모노-알킬 에스테르 또는 모노-아미드인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 17.**

제16항에 있어서, 상기 제1 화합물은 상기 디카복실산의 디하이드레이트이고, 상기 제2 화합물은 상기 디카복실산의 모노하이드레이트인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 18.**

제13항에 있어서, 상기 모노-알킬 에스테르는 모노 $C_1$-$C_{20}$ 알킬 에스테르이고, 상기 모노아미드의 질소는 1개 이상의 알킬기에 의하여 선택적으로 치환된 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 19.**

제13항에 있어서, 상기 제2 화합물의 양은 제1 화합물의 0.01 몰% 내지 10 몰%인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 20.**

제13에 있어서, 상기 제2 화합물의 전환기 또는 추가기는 비중합체, 중합체 또는 이들의 혼합물인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 21.**

제13항에 있어서, 상기 제1 화합물은 방향족, 지방족 및/또는 아르알킬기 또는 융합 고리를 포함하고, 상기 제2 화합물의 전환기 또는 추가기는 안정한 폴리할라이드 입자의 형성을 막지 않는 임의의 기인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.

**청구항 22.**

제6항에 있어서, 상기 모노아미드의 질소는 1개 이상의 $C_1$-$C_{10}$ 알킬기에 의하여 치환된 것인 폴리할라이드 편광재.

**청구항 23.**
제7항에 있어서, 제2 화합물의 양은 제1 화합물의 0.1 몰% 내지 5 몰%인 것인 폴리할라이드 편광재.
**청구항 24.**
제23항에 있어서, 제2 화합물의 양은 제1 화합물의 0.2 몰% 내지 3 몰%인 것인 폴리할라이드 편광재.
**청구항 25.**
제18항에 있어서, 상기 모노아미드의 질소는 1개 이상의 $C_1$-$C_{10}$ 알킬기에 의하여 치환된 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.
**청구항 26.**
제19항에 있어서, 상기 제2 화합물의 양은 제1 화합물의 0.1 몰% 내지 5 몰%인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.
**청구항 27.**
제26항에 있어서, 상기 제2 화합물의 양은 제1 화합물의 0.2 몰% 내지 3 몰%인 것인 폴리할라이드 편광재의 제조 방법.