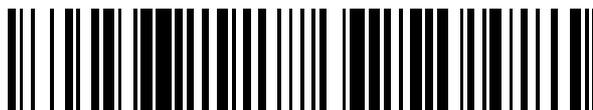


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 654**

51 Int. Cl.:

**G02F 1/01** (2006.01)

**C09K 19/02** (2006.01)

**G02F 1/17** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2001 E 01988877 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 1337891**

54 Título: **Películas de SPD y moduladores de luz que las comprenden**

30 Prioridad:

**27.10.2000 US 699160**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.07.2013**

73 Titular/es:

**RESEARCH FRONTIERS INCORPORATED  
(100.0%)  
240 CROSSWAYS PARK DRIVE  
WOODBURY NEW YORK 11797, US**

72 Inventor/es:

**CHAKRAPANI, SRINIVASAN;  
SLOVAK, STEVEN, M.;  
SAXE, ROBERT, L. y  
FANNING, BARRY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 411 654 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Películas de SPD y moduladores de luz que las comprenden

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a películas de dispositivos de partículas en suspensión (“SPD”) mejoradas y a moduladores de luz que comprenden tales películas.

**Antecedentes de la invención**

10 Los moduladores de luz son conocidos desde hace más de sesenta años para la modulación de la luz. Tal como se usa aquí, el término “modulador de luz” se define como una célula formada por dos paredes que están separadas entre sí en una pequeña distancia, siendo transparente al menos una pared. Las paredes están provistas de electrodos, usualmente en forma de revestimientos transparentes eléctricamente conductores. La célula contiene un elemento modulador de la luz (denominada aquí a veces “material activable”), que puede ser una suspensión líquida de partículas o una película de plástico en la que están distribuidas gotitas de una suspensión líquida de partículas. La suspensión líquida (denominada aquí a veces “suspensión líquida moduladora de luz”) comprende partículas pequeñas en suspensión en un medio líquido suspensivo. En ausencia de un campo eléctrico aplicado, 15 las partículas en suspensión en el líquido adoptan posiciones al azar debido al movimiento browniano, y, por ello, un haz de luz que pasa a la célula se refleja, transmite o absorbe dependiendo de la estructura de la célula, la naturaleza y concentración de las partículas y el contenido de energía de la luz. El modulador de luz es relativamente oscuro en el estado de OFF. Sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico en la suspensión líquida del modulador, las partículas quedan alineadas y, para muchas suspensiones, la mayor parte de la luz puede pasar a través de la célula. El modulador de luz es así relativamente transparente en el estado ON. Los moduladores de luz del tipo descrito son conocidos también como “dispositivos de partículas en suspensión” o “SPD”.

25 Se han propuesto los moduladores de luz para usarlos en numerosas aplicaciones, incluidas, por ejemplo, pantallas alfanuméricas y pantallas de televisión; filtros para lámparas, cámaras, fibras ópticas y para pantallas de exposición; y ventanas, techos solares, visores solares, cristales de gafas, anteojos y espejos y similares, para controlar la cantidad de luz que pasa a través de los mismos o que se refleja de ellos, según sea el caso. Entre los ejemplos de ventanas figuran, no limitativamente, ventas arquitectónicas para edificios comerciales, invernaderos y residencias, ventanas para vehículos automóviles, botes, trenes, aviones y vehículos espaciales, ventanas para puertas incluidas mirillas, y ventanas para aparatos domésticos tales como hornos y neveras, incluidos compartimientos de 30 los mismos.

35 Para muchas aplicaciones es preferible para el material activable, esto es, el elemento modulador de luz, una película de plástico con preferencia a una suspensión líquida. Por ejemplo, en un modulador usado como ventana de transmisión variable de la luz, es preferible una película de plástico en la que están distribuidas gotitas de suspensión líquida, a una suspensión líquida sola a causa de que usando una película se pueden evitar los efectos de la presión, por ejemplo, pandeo, asociados con una columna alta de suspensión líquida, y también se puede evitar el riesgo de posibles fugas. Otra ventaja de usar una película de plástico es que, en una película de plástico, las partículas generalmente están presentes sólo dentro de muy pequeñas gotitas y, por tanto, no se aglomeran apreciablemente cuando la película se activa repetidamente con un voltaje.

40 Una “película de modulador de luz” es el término que se usa aquí refiriéndose a una película que tiene gotitas de una suspensión líquida de partículas distribuidas en la película o en parte de la película.

Son conocidas las películas de modulador de luz hechas por reticulación de emulsiones. Véase, por ejemplo, patentes U.S. n<sup>os</sup>. 5.463.491, 5.463.492, 5.728.251 y 6.114.405, todas ellas cedidas al cesionario de la presente invención.

45 Lo siguiente es una descripción breve, no limitativa, de suspensiones de moduladores de luz líquidas conocidas de la técnica anterior, suspensiones que se pueden modificar de acuerdo con la presente invención según se indica aquí para obtener películas de SPD y moduladores de luz que comprenden las mismas.

**1. Medios líquidos suspensivos y estabilizadores**

50 La suspensión líquida de modulador de luz puede ser cualquier suspensión líquida de modulador de luz conocida en la técnica y se pueda formular de acuerdo con métodos conocidos por un experto en la técnica. El término “suspensión líquida moduladora de luz” significa un medio suspensivo líquido en el que está dispersada una pluralidad de pequeñas partículas. El “medio líquido suspensivo” comprende uno o varios líquidos no acuosos eléctricamente resistentes en los que preferiblemente está disuelto como mínimo un tipo de estabilizador polímero que actúa para reducir la tendencia de las partículas a aglomerarse y a mantenerlas dispersadas y en suspensión.

La suspensión líquida moduladora de luz puede incluir cualquiera de los medios líquidos suspensivos previamente propuestos para uso en moduladores de luz para mantener en suspensión las partículas. Entre los medios suspensivos líquidos conocidos en la técnica que son útiles al respecto figuran, pero no limitativamente, los medios líquidos suspensivos descritos en las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 4.247.175 y 4.407.565. En general, se escogen uno o  
5 ambos del medio líquido suspensivo o el estabilizador polímero disuelto en él de manera que se mantengan en suspensión las partículas en equilibrio gravitatorio.

Los líquidos eléctricamente resistentes seleccionados para uso en películas SPD de la técnica anterior típicamente son líquidos polímeros de "alto" peso molecular o mezclas de líquidos polímeros de "alto" y "medio" peso molecular, según las definiciones dadas aquí para esos términos (esto es, peso molecular alto y medio), con el fin de obtener  
10 suspensiones que tienen una viscosidad óptima para una variedad de aplicaciones de revestimiento. De hecho, la técnica anterior enseña que, aumentando la viscosidad del medio suspensivo líquido, por ejemplo usando líquidos suspensivos de alto peso molecular (o mezclas de peso molecular alto y medio), se mejora la estabilidad de la suspensión usada para formar la película moduladora de luz, con mejora resultante de las propiedades y el comportamiento de la película producida a partir de la suspensión.

El estabilizador polímero, cuando se emplea, puede ser de tipo singular de polímero sólido que se une a la superficie de las partículas, pero que también se disuelve en el líquido o los líquidos no acuoso(s) del medio suspensivo líquido. Alternativamente, dos o más estabilizadores polímeros sólidos pueden actuar como sistema estabilizador polímero. Por ejemplo, las partículas se pueden revestir con un primer tipo de estabilizador polímero tal como nitrocelulosa que, de hecho, proporciona un revestimiento de superficie lisa para las partículas, después  
20 de lo cual las partículas revestidas se vuelven a revestir con uno o varios tipos de revestimiento adicionales de estabilizador polímero sólido que se unen o asocian con el primer estabilizador sólido y que también se disuelven en el medio suspensivo líquido proporcionando dispersión y protección estérica de las partículas. Los estabilizadores polímeros líquidos se pueden usar también, ventajosamente, en películas moduladoras de luz de SPD, según se describe en la patente U.S. n<sup>o</sup>. 5.463.492.

## **2. Partículas**

En una suspensión de modulador de la luz se pueden usar partículas inorgánicas y orgánicas y tales partículas pueden ser absorbentes de la luz o reflectantes de luz en la totalidad o una parte de la porción visible del espectro electromagnético.

Los moduladores de luz de SPD convencionales emplean generalmente partículas de polihaluro de tamaño coloidal. Tal como se usa aquí, el término "coloidal", cuando se refiere a tamaño de partícula, significa que la dimensión mayor de la partícula es de media de 1 micrómetro o menos. Preferiblemente, las partículas de polihaluro o de otros tipos usadas o previstas para ser usadas en una suspensión moduladora de luz de SPD tendrán una dimensión mayor que es inferior a la mitad de la longitud de onda de la luz azul, esto es, de 2000 ångstroms o menos, para mantener extremadamente baja la dispersión de la luz.

## **3. Deficiencias de las películas de la técnica anterior**

Las películas de SPD reticulables de la técnica anterior, que incorporan suspensiones descritas en lo que antecede, adolecen de varias deficiencias descritas antes que han impedido la producción masiva de tales películas y que se haya logrado su potencial comercial total.

Por ejemplo, las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 5.463.491 y 5.463.492 describen películas de SPD reticuladas usualmente curadas con calor. Sin embargo, el tiempo necesario para curar térmicamente una película así, esto es, con frecuencia aproximadamente 1 hora, es inconveniente para procesos industriales de revestimiento con película por ser muy largo. Por comparación, el curado por radiación UV de películas de revestimiento típicamente se logra industrialmente en varios segundos, lo que permite que una película que reviste una red pueda moverse a una velocidad alta. También en el caso de las dos patentes citadas, para lograr una distribución relativamente uniforme de las gotitas en el polímero de la matriz curado generalmente ha sido necesario incluir un emulsivo separado o incorporar grupos éster salientes en el polímero de matriz para actuar como emulsivo, esto es, un así denominado "emulsivo reticulable". Tales emulsivos son necesarios en las películas de la técnica anterior debido a la inherente inestabilidad de la emulsión como consecuencia de la completa inmiscibilidad del polímero de matriz y las gotitas que comprende la suspensión líquida del modulador de luz. La no inclusión de un emulsivo en tal sistema permitiría  
45 que las gotitas llegaran a ser demasiado grandes lo que daría lugar a la formación de una emulsión inestable que causaría problemas durante la producción de la película. Aunque es eficaz, el emulsivo reticulable es difícil de sintetizar y no tiene una vida hasta caducidad satisfactoria, esto es, suficientemente larga.

El curado de películas con radiación UV o con haz de electrones está bien establecido en las técnicas industriales. El primer intento de usar radiación ultravioleta para el curado de una película de SPD (véase patente U.S. n<sup>o</sup>. 5.463.491, Ejemplo 13) produjo una suspensión encapsulada dentro de la matriz, pero la película no era  
55 comercialmente viable porque la suspensión líquida de las gotitas (o cápsulas) se había degradado severamente,

como lo puso de manifiesto el cambio de color de azul a rojo. Además, el tiempo necesario para curar la película con radiación UV, esto es, 10 minutos, era todavía demasiado largo para ser comercialmente útil. Además un desajuste de los índices de refracción de la matriz y la suspensión en ese caso causó una turbidez no deseada, afectando negativamente al aspecto de tales películas de SPD. Estos problemas se han contrarrestado, aunque no resuelto totalmente, en posteriores solicitudes presentadas en nombre del cesionario de la presente invención (véase patente U.S. n.º. 6.114.405) en la que los inventores han tratado de reducir el tiempo de curado de varios minutos a varios segundos y de ajustar los índices de refracción del sistema de polímeros. Estas mejoras han dado por resultado una película que no presentaba cambio de color, que tenía una turbidez reducida y era más atractiva comercialmente. En la mencionada patente U.S. n.º. 6.114.405, el ajuste de los valores del índice de refracción más próximamente al medio suspensivo y la matriz, a 1,488, se encontró que se traducía en una mejora significativa de la reducción de la turbidez. En un caso posterior, n.º. de serie de la patente U.S. n.º. 09/577.803, presentada en mayo de 2000, cedida al cesionario de la presente invención, el índice de refracción de los materiales se ajustó a aproximadamente un valor de 1,453, que proporcionó una mejora de la estabilidad de la suspensión sin añadir emulsivo. Incluso las emulsiones usadas para formar estas películas de la técnica anterior, sin embargo, tienen un cierto grado de inestabilidad, que sería beneficiosa de eliminar y que, como se describe más adelante, se reduce sustancialmente, si no se elimina totalmente, por la presente invención.

Aún más, algunas películas de SPD de la técnica anterior requieren el uso de como mínimo un monómero formador de película difícil de sintetizar. Un ejemplo de tal monómero es 1,4-bis(hidroxidimetilsilil)benceno, al que se hace referencia en el Ejemplo 24 de la patente U.S. n.º. 5.463.492. Este monómero es difícil de sintetizar y también es muy caro.

En la patente U.S. n.º. 6.114.405 (la "patente 405"), cedida al propietario de la presente invención, se describen emulsiones curables por radiación ultravioleta. Aunque tales emulsiones pueden curarse rápidamente sin un cambio de color sustancial, las películas resultantes presentan todavía ciertas deficiencias no deseadas. Por ejemplo, la formación de la película descrita en la "patente 405" implicó la difícil síntesis del polímero de 1,4-bis(hidroxidimetilsilil)benceno descrito antes (véase Ejemplo 1). Además, las suspensiones líquidas usadas en la formación de tales películas incorporaron un alto porcentaje de monómeros fluorados, que son relativamente costosos y añaden un coste significativo al gasto de producción del modulador de luz resultante. También, fue necesario usar un emulsivo reticulable o un emulsivo separado con el fin de lograr una buena distribución de gotitas en la matriz.

Además, la viscosidad de los copolímeros de siloxano reticulables con UV hechos por el procedimiento de la patente 405 generalmente era muy baja. Por ejemplo, en el Ejemplo 1 de la patente, se propugna un método de preparación de tal copolímero que tiene una viscosidad de sólo 423 centipoise a 22,9°C. Con el fin de lograr una vida hasta caducidad satisfactoria de este polímero reticulable por radiación UV se requiere rematar terminales. Sin embargo, algunas síntesis polímeras de la técnica anterior, que usan catalizadores ácido de Brønsted, causaron la formación de geles y requirieron rematar los terminales a temperatura ambiente, más bien que a alta temperatura, con el fin de evitar el crecimiento del peso molecular, pero el propio catalizador limitó el pico del peso molecular a menos de aproximadamente 10.000. Fueron típicos rendimientos de 55-65%.

Otra deficiencia de las películas de la técnica anterior era el tiempo de decaimiento relativamente lento (20 s y más). Si bien este tiempo de decaimiento es aceptable para ciertas aplicaciones, se prefiere un tiempo de decaimiento reducido (esto es, más rápido) para muchas otras aplicaciones.

El documento WO 01/90797 (solicitud n.º. de serie 09/577.803 de patente U.S) presentado el 24 de mayo de 2000 y cedido al cesionario de la presente solicitud, elimina la necesidad de un emulsivo separado o un emulsivo reticulable. La presente solicitud se dirige a otras deficiencia de las mencionadas películas de SPD de la técnica anterior. Además, incluye también un procedimiento para hacer un polímero de matriz con un tiempo de síntesis reducido, con el resultado de un menor coste de la película.

### Sumario de la invención

La presente invención se dirige películas de SPD curadas por irradiación, mejoradas, según se definen en la reivindicación 1, y a moduladores de luz que las comprenden, que se producen más simple y rápidamente por un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, y a un coste reducido en comparación con las películas y los correspondiente moduladores previamente conocidos en la técnica anterior, mientras que también proporcionan niveles intensificados de prestación en comparación con éstas.

La estabilidad de la emulsión ha sido sustancialmente intensificada ajustando la composición del polímero de la matriz y el medio suspensivo líquido de manera que estos materiales tengan un índice de refracción (RI) dentro del intervalo de 1,455 a 1,463, más preferiblemente dentro del intervalo de 1,455 a 1,459 y, muy preferiblemente, un índice de refracción de 1,458. Este ajuste, que lo entenderá fácilmente un experto de cualificación ordinaria en la técnica, requiere una reducción/eliminación de monómero fluorado en el polímero de la suspensión y un aumento de la cantidad de grupos fenilo en el polímero de la matriz. Estos cambios de la composición, mientras que se

mantiene la inmiscibilidad, aumentan la afinidad entre la matriz y el medio suspensivo líquido. Estos permite que las pequeñas gotitas del medio líquido suspensivo existan durante períodos de tiempo sustancialmente más largos sin coalescencia.

5 Se ha observado adicionalmente que, manteniendo el índice de refracción de las gotitas a un valor tan próximo como sea posible al índice de refracción de la matriz, se logran reducciones significativas de la turbidez. Óptimamente, los mejores resultados se logran cuando los valores del índice de refracción de estos componentes están dentro de una diferencia de aproximadamente 0,005 entre sí. Diferencias menores pueden producir incluso mejores resultados.

10 El uso del intervalo de índices de refracción descrito antes permite añadir líquidos no polímeros (fluorados y no fluorados) al medio líquido suspensivo. Esto rebaja la viscosidad global del medio líquido suspensivo lo que, a su vez, permite una rápida orientación y desorientación de las partículas en el medio líquido suspensivo para tiempos más rápidos de activación (subida) y decaimiento. Índices de refracción menores que 1,458 requieren más líquido no polímero fluorado, que no es disolvente de las partículas de revestimiento de nitrocelulosa. Análogamente, índices de refracción mayores que 1,463 dan por resultado una compatibilidad intensificada de la matriz con el medio líquido suspensivo, especialmente a temperaturas elevadas. El polímero de la matriz no es un buen disolvente de las partículas de revestimiento de nitrocelulosa. Los líquidos no polímeros útiles en la presente invención deben tener un punto de ebullición a presión atmosférica preferiblemente de como mínimo 150°C y, más preferiblemente, de más de 200°C, y un índice de refracción dentro del intervalo dado antes de 1,455 a 1,463. Además, estos líquidos también deben ser suficientemente polares para ser inmiscibles en el material de la matriz. Entre algunos ejemplos representativos de estos materiales figuran, no limitativamente, perfluorosuberato de dimetilo (DMFS) y trimetilato de trietilo (TETM).

20 Se puede empezar con un polímero suspensivo de peso molecular medio de RI 1,463 (que no comprende monómero fluorado alguno) en el medio suspensivo líquido. Luego es necesario incorporar una combinación apropiada de líquidos no polímeros fluorados y no fluorados para lograr que el RI del medio líquido suspensivo alcance el valor de 1,458 para que case con el del polímero de la matriz. Resultados similares, esto es, tiempos de activación más rápidos y mejor estabilidad de la suspensión, se han observado con una matriz de resina de RI 1,463 usando un medio líquido suspensivo de 1,463 RI.

30 Cuando se usa un medio líquido suspensivo que tiene un índice de refracción dentro de los intervalos antes indicados, que contiene líquidos no polímeros, no se utiliza polímero suspensivo de alto peso molecular. La presente invención incorpora, en vez de los polímeros de peso molecular relativamente alto seleccionados típicamente para formar moduladores de la técnica anterior, un sistema de polímero de peso molecular medio de viscosidad más baja (en términos relativos). Entre los expertos de cualificación ordinaria en esta técnica son bien conocidos procedimientos para sintetizar tales polímeros de peso molecular medio. Entre ellos pueden figurar, pero no limitativamente, los descritos en las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 5.463.491, 5.463.492, 5.467.217, 5.728.251 y 6.114.405, todas ellas cedidas al propietario de la presente invención.

35 Se ha encontrado que eliminando el uso de polímeros de alto peso molecular y limitando el medio líquido suspensivo a sólo tales polímeros de peso molecular medio, se produce una gotita de viscosidad relativamente baja para incorporación dentro de la película sin disminución alguna de la estabilidad que, además tiene un tiempo de respuesta más rápida según se describe más adelante. Este hallazgo contrasta claramente con la doctrina de la técnica anterior (discutida antes) en cuanto al efecto de que las soluciones de más alta viscosidad son apropiadas en aplicaciones de películas de SPD para asegurar la estabilidad de la emulsión usada para formar la película. Tal como se usa aquí, el término "peso molecular alto" se define como que incluye materiales que tienen una viscosidad de más de 5.000 cps cuando se mide a 25°C, que tienen pesos moleculares numéricos medios (Mn) de más de 5.000. Alternativamente, tal como también se usa aquí, un material de "peso molecular medio" es uno que tiene una viscosidad de entre 500 y 5.000 cps cuando se mide a 25°C, y un peso molecular numérico medio de aproximadamente 1.000 a 5.000. Sin embargo, los líquidos no polímeros usados en las gotitas generalmente tienen pesos moleculares y viscosidades inferiores a estos niveles.

40 La presente invención no sólo proporciona una reducción de coste significativa por eliminación o reducción del uso de monómeros fluorados relativamente caros, sino que también reduce sustancialmente el tiempo requerido para sintetizar el polímero de la matriz. Esto es, mientras que antes se necesitaban de 5 a 8 horas para preparar el emulsivo reticulable usado para formar las películas de la técnica anterior, los inventores han encontrado ahora que las operaciones correspondientes con los materiales de la presente invención requieren sólo de una hora a hora y media, esto es, hay ahorros de aproximadamente 4 a 6,5 horas. Esto es principalmente atribuible a la optimización de la cantidad de catalizador y la eficiente eliminación de subproducto (agua) de la mezcla de reacción. Como lo entenderán además quienes trabajan en este campo, tales ahorros de tiempo se traducen en ahorros de costes asociados a la producción de los moduladores y las películas de la invención, y, por tanto, los productos resultantes se pueden ofrecer en una forma significativamente mejorada (como se describe más adelante) a un precio sustancialmente más bajo que los productos de la técnica anterior.

Volviendo a las mejoras en el tiempo de decaimiento aportadas por la presente invención, se señala que el tiempo de decaimiento de una película de SPD o un modulador de luz está relacionado con el tiempo de respuesta de la película o el modulador de luz, siendo el "tiempo de decaimiento" el término utilizado aquí definido como el tiempo de respuesta requerido para cubrir el 80% medio del intervalo de transmitancia entre los estados ON y OFF una vez eliminado el voltaje eléctrico. Mientras que las películas y los moduladores de luz de la técnica anterior tienen tiempos de decaimiento de 20 segundos o más, la presente invención proporciona películas y moduladores de luz con un tiempo de decaimiento de menos de 5 segundos, esto es, una mejora de más de 300%.

Las películas y los correspondientes moduladores de luz producidos de acuerdo con la presente invención ofrecen así ahorros de coste significativos y del tiempo requerido para su producción, seleccionando cuidadosamente los materiales usados para formar estos productos para que casen los índices de refracción, como se ha descrito antes, con el fin de obtener películas y moduladores de luz que tienen una turbidez significativamente aminorada, a la vez que una mejora significativa del tiempo de respuesta (esto es, evidenciada por una caída sustancial del tiempo de decaimiento).

La invención se describe más seguidamente en relación a varias realizaciones preferidas. La invención no debe considerarse que está limitada a las realizaciones descritas, proporcionándose los siguientes ejemplos como ilustraciones de la invención, no como limitaciones, definida por las reivindicaciones anexas.

#### **Descripción detallada de ejemplos de realizaciones preferentes.**

Los ejemplos siguientes se presentan con el fin de ilustrar la invención y no debe interpretarse de forma alguna que sean limitativos de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique lo contrario.

**Ejemplo 1.** Preparación de una película de SPD con materiales polímeros que tienen un índice de refracción (RI) de 1,458.

Procedimiento general para la formación de la película de SPD

Se disolvieron 0,002 g del fotoiniciador Irgacure 819 (Ciba Specialty Chemicals) en 1 ml de tetrahidrofurano (THF) y se añadió la solución a 1 g de la resina de matriz descrita en los Ejemplos 7 y 8. La combinación se mezcló bien y se dejó en horno de vacío a 90°C a presión reducida durante 1 hora. Se añadieron 0,36 g de polímero suspensivo de peso molecular medio (denominado a veces "MMWSP" o "el MMWSP diluyente") y una pasta de 0,018 g cristales de poliyoduro de ácido pirazinadicarboxílico en 0,182 g de polímero suspensivo de peso molecular medio (denominado el concentrado de cristales). En películas producidas de acuerdo con la invención, no se usó en el concentrado de cristales polímero suspensivo de alto peso molecular (HMWSP), mientras que en la técnica anterior se usaba en el concentrado de cristales una pequeña cantidad de HMWSP. Esto se hizo con el objetivo de disminuir la viscosidad de las cápsulas que contienen los cristales con el fin de reducir el tiempo de respuesta a la tensión eléctrica aplicada externamente. Para reducir más el tiempo de respuesta de los cristales, el 50% del MMWSP fue reemplazado con una mezcla líquida no polímera que casaba con el índice de refracción (denominado aquí a veces el "RI") del sistema de polímero. La mezcla líquida contenía perfluorosuberato de dimetilo (DMPFS) y trimetilato de trietilo (TETM). La cantidad respectiva de esos materiales usada depende del índice de refracción global del sistema polímero seleccionado para la formación de la película. Así, para un polímero de matriz de RI 1,4587 y MMWSP de RI 1,4582, la relación ponderal de TETM a DMPFS era 68:32, mientras que en el caso de matriz de RI 1,458 y MMSWP de RI 1,4631, la relación correspondiente era 64:36 (de manera que la mezcla 50:50 de los líquidos con MMWSP dio un RI de aproximadamente 1,458).

Después de haber pesado los ingredientes en un vial en las proporciones indicadas antes, se obtuvo agitando con una espátula durante 1 minuto, una emulsión bien dispersada. La emulsión se aplicó a una placa de vidrio revestida con óxido de indio estaño usando una varillas de vidrio con arrollamiento de alambre como se describe en la patente U.S. nº. 6.114.405 y se expuso a radiación UV durante 30 s para curarla. El curado se puede realizar en cara cerrada, esto es, con una segunda placa de vidrio revestida de óxido de indio estaño encima de la emulsión, en condiciones ambientales, o en cara abierta bajo atmósfera protectora de una corriente de gas inerte.

Se consideraron varios factores para seleccionar los líquidos no polímeros apropiados o la mezcla de líquidos. Los líquidos o la mezcla de líquidos deben tener una viscosidad suficientemente baja para permitir un tiempo de respuesta rápido de la suspensión de cristales al aplicar el voltaje eléctrico externo. Además, los líquidos o la mezcla de líquidos no debe ser miscible con la resina de la matriz a temperaturas elevadas (>100°C) o la ambiente con el MMWSP y la nitrocelulosa en estas condiciones. Además, los líquidos o la mezcla de líquidos en sí o en combinación con el MMWSP debe casar, tan íntimamente como sea posible, con el índice de refracción de la resina de la matriz. Adicionalmente, los líquidos deben tener puntos de ebullición altos y puntos de congelación suficientemente bajos para que no se presenten problemas operativos a las temperaturas extremas reales a que pueden estar expuestos los productos acabados.

**Ejemplo 2.** (Técnica anterior)

Una película (de un espesor de aproximadamente 0,005 mm) formada con resina de matriz de RI 1,4522, de la técnica anterior, HMWSP de RI 1,4530 y MMWSP de RI 1,4537, con cristales que contenían HMWSP y MMWSP, tenía un intervalo de transmitancia de 50 puntos porcentuales a una activación de 50V/400 Hz y un tiempo de decaimiento de más de 1 minuto durante desactivación instantánea. Sin embargo, después de desactivación demorada una hora, el tiempo de decaimiento era superior a 2 minutos.

**Ejemplo 3.**

Una película formada como se ha descrito en lo que antecede con un sistema de RI de 1,456, que comprendía una matriz de RI 1,4587 y MMWSP de RI 1,4582 junto con el concentrado de cristales que contenía sólo MMSWP de RI 1,4582 tenía un tiempo de decaimiento de 25 segundos ("s") con activación a 50V/400Hz. La misma película, cuando se activó continuamente en condiciones similares durante 2 horas y luego se desactivó, presentaba un tiempo de respuesta de más de 105 s. La estabilidad de la emulsión era excelente y las cápsulas eran de un diámetro de menos de 2 micrómetros.

**Ejemplo 4.**

Una película formada con el sistema antes descrito de RI 1,458, excepto que el 50% del MMWSP diluyente fue reemplazado con una mezcla de líquido no polímero apropiada descrita también en el Ejemplo 1, presentaba un tiempo de decaimiento de 4,13 s y 4,27 s para desactivación instantánea y desactivación aplazada 2 horas, respectivamente. La emulsión era muy estable y las cápsulas eran de un diámetro de menos de 2 micrómetros. Este ejemplo demuestra claramente que no se requiere el HMWSP en el concentrado de cristales con tal que se incluya en la formulación la mezcla de líquidos no polímeros. Esto tiene la doble ventaja de una reducción de coste por disminuir el fluoromonómero en el MMWSP y la eliminación de HMWSP, y de una respuesta más rápida al voltaje eléctrico.

**Ejemplo 5.** (Ejemplo de referencia)

Una película formada con matriz de RI 1,4587, MMWSP de RI 1,4634 y habiendo sido reemplazado el 50% de MMWSP diluyente con la mezcla de líquidos (TETM/DMPFS 64/36) mencionada antes, tenía tiempos de decaimiento de 7,5 s y 7,9 s para desactivación instantánea y desactivación aplazada 2 horas, respectivamente. La emulsión era bastante estable y las cápsulas eran de un diámetro inferior a 2 micrómetros

**Ejemplo 6.** (Ejemplo de referencia)

Una película formada con matriz de RI 1,4634, MMWSP de RI 1,4634 y cristales en MMWSP de RI 1,4634 contenía cápsulas que tenían un diámetro inferior a 2 micrómetros. La emulsión era muy estable. La película tenía un espesor de aproximadamente 0,076 mm y tenía en estado OFF una transmitancia de 2,5% y en estado ON una transmitancia de 37,5 a 50 volts RMS y 400 Hertz. Al aumentar el potencial eléctrico aumentaba el campo de abertura.

**Ejemplo 7** (Ejemplo de referencia)

35 Procedimiento para la síntesis de resina de matriz con fenilos salientes – RI 1,4634

42,08 g de copolímero terminado en silanol de dimetil(82-86%)difenilo (14-18%) siloxano (purificado, RI 1,4715 a 25°C, Mn=2.072), 5,5 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol, 4,0 g de 3-acriloxipropil dimetoximetil siloxano y 0,8 g de 2-etilhexanoato estannoso se pesaron en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 500 ml; se añadieron a este matraz 200 ml de heptano a temperatura ambiente. Una boca del matraz servía como entrada para el eje del agitador. A través de las otras bocas se hicieron pasar un termómetro y una trampa Dean-Stark (DS) de 25 ml con un condensador. La trampa D-S se llenó con 20 ml de agua. El contenido del matraz se agitó vigorosamente. El matraz y su contenido se calentaron a reflujo. Se dejó que la reacción de condensación transcurriera durante 5 horas. Al cabo de este tiempo se introdujeron cuidadosamente 14 ml de trimetiletosisilano a través de la parte de arriba del condensador y se continuó el reflujo durante 3 horas.

45 Al finalizar la reacción de remate de terminales, el polímero se fraccionó con una relación 2:1 de etanol a metanol (el volumen total era dos veces el volumen de heptano usado) añadidos en la misma secuencia, y el contenido del fraccionamiento se pasó a un embudo separador. La capa del fondo que contenía el polímero se evaporó por rotación a presión reducida y 80°C.

50 El rendimiento fue de 39%. El polímero tenía un peso molecular numérico medio de aproximadamente 40.700 y un valor de RI de 1,4634. (los valores del peso molecular están basados en una calibración con poliestireno que se realiza de manera bien conocida en la técnica).

**Ejemplo 8**

Procedimiento para la síntesis de resina de matriz con fenilos salientes –*RI 1,4587*

190 g de copolímero terminado en silanol de dimetil(82-86%)difenilo (14-18%) siloxano (purificado, RI 1,4715 a 25°C, Mn=1.830), 35 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol, 20 g de 3-acriloxipropil dimetoximetil siloxano se pesaron en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 2 l; se añadieron a este matraz 975 ml de heptano a temperatura ambiente. Una boca del matraz servía como entrada para el eje del agitador. A través de las otras bocas se hicieron pasar una entrada de nitrógeno y una trampa Dean-Stark (D-S) de 25 ml con un condensador. La trampa D-S se llenó con 20 ml de agua. El contenido del matraz se agitó vigorosamente. Se hizo pasar nitrógeno con burbujeo en una corriente tranquila. El matraz y su contenido se calentaron luego a reflujo. Durante el reflujo se añadieron con jeringa al matraz de reacción 0,53 g de 2-etilhexanoato estannoso. Se dejó que la reacción de condensación transcurriera durante 72 minutos. Al cabo de este tiempo se introdujeron cuidadosamente 150 ml de trimetilmtoxosilano a través de la parte de arriba del condensador y se continuó el reflujo durante 30 minutos más.

Al final de la reacción de remate de terminales se enfrió el contenido del matraz y se pasó a una vaso de precipitados de 4 l. El matraz se lavó con 50 ml de heptano y los lavados se añadieron también al matraz. A esta solución en agitación se añadieron 1,140 ml de etanol y 1,360 ml de metanol. Se continuó agitando durante 10 minutos más y luego se pasó a un embudo separador de 4 l. Se dejó que la separación de capas se realizara durante como mínimo 2 horas. La capa del fondo contiene el polímero, que se recupera después de evaporación rotatoria del disolvente a presión reducida a 80°C.

El rendimiento fue de 79,2%. El polímero tenía una viscosidad Brookfield de 8.830 cps, un peso molecular numérico medio de aproximadamente 26.000 y un valor de RI de 1,4587. Los valores del peso molecular están basados aquí en una calibración con poliestireno.

El procedimiento requiere un tiempo mucho menor que el procedimiento para sintetizar una resina de matriz con grupos fenilo salientes que tiene un RI de 1,4634 o matrices de la técnica anterior. Ajustando adecuadamente la formulación al índice de refracción deseado, el procedimiento aquí descrito se pudo usar para sintetizar resinas de matriz de siloxano reticulables con o sin fenilos salientes.

**Ejemplo 9.** (Ejemplo de referencia)

Preparación del polímero suspensivo de peso molecular medio – *RI 1,4631*

En un recipiente de reacción de 4 l, de 5 bocas equipado con termómetro, condensador de reflujo, agitador mecánico, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se cargaron 454,2 g de acrilato de n-butilo, 10,3 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 37,6 g de 1-hexanotiol. La mezcla se disolvió en 930 ml de tolueno. Se hizo burbujear continuamente nitrógeno por la mezcla de reacción a lo largo de la reacción de polimerización.

Cuando la solución se calentó a 79°C, se añadió por el embudo de adición durante 3 minutos, la mitad de la cantidad de 3,970 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (denominado en lo que sigue "AIBN") disuelto en 200 ml de tolueno (purgado con nitrógeno durante 2,5 min) a lo largo de 3 minutos. Se produjo una vigorosa exotermia. La temperatura de la mezcla de reacción subió en 7 min a 115°C. Luego se añadió el resto de la solución de AIBN y luego se dejó la solución de reacción a reflujo durante 3 horas.

Se dejó enfriar la solución de reacción a temperatura ambiente antes de eliminar con evaporador rotatorio, durante 2,5 horas a 90°C, los monómeros residuales, el agente de transferencia de cadena y el disolvente. También el polímero recuperado se sometió a un proceso de evaporación en capa fina en un equipo de evaporador de película en caída a reflujo en xileno y presión reducida para eliminación de los volátiles.

Este procedimiento dio 370 g de un líquido transparente amarillo pálido, con un índice de refracción de 1,4629 a 25,0°C y una viscosidad Brookfield de 1.000 cps a 25,0°C.

Este producto se hizo pasar por la unidad de destilación KDL-4-1S-OH (UIC, Inc., USA) de paso corto a 220°C a una presión de 266 kPa a una velocidad del motor de arrastre de 940 rpm. Después de esta purificación, el RI era de 1,4631 y la viscosidad de 2.230 cps a 25,0°C.

Este procedimiento no requiere monómero fluorado alguno.

**Ejemplo 10**

Preparación del polímero suspensivo de peso molecular medio *RI-1,4582*

En un recipiente de reacción de 2 l equipado con termómetro, condensador de reflujo, agitador mecánico y una entrada de nitrógeno, se cargaron 119,4 g de acrilato de n-butilo, 9,2 g de acrilato de heptafluorobutilo, 3,1 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 13,75 g de 1-hexanotiol. La mezcla se disolvió en 675 ml de tolueno. Se purgó continuamente con nitrógeno la mezcla de reacción durante la reacción de polimerización.

## ES 2 411 654 T3

Cuando la solución se calentó a 101°C, se añadieron a través del condensador 0,657 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo ("AIBN") disuelto en 100 ml de tolueno a lo largo de un período de tiempo de 1 minuto. Se produjo exotermia. La temperatura de la mezcla de reacción subió en 2 min a 108°C. Luego se dejó la solución de reacción a reflujo durante 3 horas.

- 5 Se dejó enfriar la solución de reacción a temperatura ambiente antes de eliminar con un evaporador rotatorio los monómeros residuales, el agente de transferencia de cadena y el disolvente.

Este procedimiento dio 132,7 g de un líquido transparente amarillo con un índice de refracción de 1,4571 a 25,0°C, un peso molecular numérico medio de aproximadamente 1100 y una viscosidad de 590 cps a 25,0°C.

- 10 El polímero se hizo pasar por la unidad de destilación de paso corto a 220°C a una presión de 266 kPa a una velocidad del motor de arrastre de 940 rpm. Después de esta purificación, el RI era de 1,4582, la viscosidad de 830 cps a 25,0°C, y el peso molecular era de aprox. 1.900. Los valores del peso molecular están basados en una calibración con poliestireno.

## REIVINDICACIONES

1. Una película adecuada para uso como unidad moduladora de luz de un modulador de luz de SPD, película que resulta de la reticulación de una matriz de polímero por exposición de una emulsión de la combinación de como mínimo una porción de un material de polímero de matriz y una cantidad de una suspensión fotomoduladora a una cantidad suficiente de un haz de electrones o radiación UV para convertir la mencionada emulsión en una película, película que tiene gotitas de la suspensión del modulador de luz líquida distribuidas en la matriz de polímero reticulado, comprendiendo la mencionada suspensión líquida del modulador de luz partículas en suspensión en un medio suspensivo líquido, película **caracterizada porque** el mencionado medio suspensivo líquido comprende como mínimo un polímero de peso molecular medio, que tiene una viscosidad de entre 500 y 5.000 cps medida a 25°C, y un peso molecular numérico medio de 1.000 a 5.000, junto con como mínimo un líquido no polímero, y en la que el mencionado medio suspensivo está sustancialmente exento de cualquier polímero de alto peso molecular, que tiene una viscosidad mayor que 5.000 cps, medida a 25°C, y un peso molecular numérico medio mayor que 5.000, **y porque** la mencionada matriz y las mencionadas gotitas tienen un índice de refracción dentro del intervalo de 1,455 a 1,463.
2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el índice de refracción de la matriz y las gotitas varía de 1,457 a 1,459.
3. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el índice de refracción de la matriz y las gotitas es de aproximadamente 1,458.
4. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los índices de refracción de la matriz y las gotitas se diferencian entre sí en menos de aproximadamente 0,005.
5. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que cada líquido no polímero mencionado tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de como mínimo aproximadamente 150°C y un índice de refracción dentro del intervalo de 1,455 a 1,463, y en la que el mencionado líquido es suficientemente polar para ser sustancialmente inmiscible en la mencionada matriz.
6. La película de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el punto de ebullición del mencionado líquido no polímero presente al menos es de como mínimo aproximadamente 200°C a presión atmosférica.
7. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el mencionado líquido no polímero presente al menos es trimetilato de trietilo.
8. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el medio suspensivo líquido está sustancialmente exento de monómeros fluorados.
9. Un modulador de luz que tiene paredes opuestas de la célula, en la que la película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 está entre las mencionadas paredes de la célula como la unidad fotomoduladora del modulador de luz.
10. Un procedimiento de preparación de una película adecuada para uso como unidad fotomoduladora de un modulador de luz de SPD, procedimiento que comprende:
- preparar una cantidad de un material de matriz polímero;
  - formar una emulsión de la combinación de como mínimo una porción del material de matriz polímero y una cantidad de una suspensión líquida de modulador, suspensión líquida de modulador de luz que comprende una pluralidad de partículas en suspensión en un medio líquido suspensivo, medio líquido suspensivo que comprende como mínimo un polímero de peso molecular medio, que tiene una viscosidad de entre 500 y 5.000 cps medida a 25°C y un peso molecular numérico medio de 1.000 a 5.000, junto con como mínimo un líquido no polímero, y en la que el mencionado medio suspensivo está sustancialmente exento de cualquier polímero de alto peso molecular, que tiene una viscosidad de más de 5.000 cps medida a 25°C y un peso molecular numérico medio mayor que 5.000, en el que las mencionadas gotitas y la mencionada matriz tienen un índice de refracción dentro del intervalo de 1,455 a 1,463; y
  - reticular la matriz de polímero para producir una película que tiene gotitas en la suspensión líquida del modulador de luz distribuidas en la matriz de polímero reticulado, reticulándose la matriz por exposición de la mencionada matriz a una cantidad de radiación de haz de electrones o de radiación ultravioleta de suficiente duración para convertir la mencionada emulsión en una película.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, que además comprende mantener los índices de refracción de las mencionadas gotitas y la mencionada matriz dentro de un intervalo de 1,457 a 1,459.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, que además comprende mantener los índices de refracción de las

mencionadas gotitas y la mencionada matriz a aproximadamente 1,458.

13. El procedimiento de la reivindicación 10, que además comprende mantener, tan estrechamente como sea posible, los índices de refracción de las gotitas y la matriz con una diferencia entre sí de menos de aproximadamente 0,005.

5 14. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el mencionado polímero y el mencionado líquido se seleccionan para que resulte el mencionado modulador de luz con un tiempo de decaimiento de menos de aproximadamente 5 segundos.

10 15. La película de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el como mínimo líquido no polímero presente tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de como mínimo aproximadamente 150°C, y un índice de refracción dentro del intervalo de 1,455 a 1,463, y en la que el mencionado líquido es suficientemente polar para que sea inmisible en la mencionada matriz.

16. La película de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el punto de ebullición del como mínimo el mencionado líquido no polímero presente es de como mínimo aproximadamente 200°C a presión atmosférica.