

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 910**

51 Int. Cl.:

G02F 1/17 (2006.01)

G02B 26/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2004 E 04776608 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1654582**

54 Título: **Película basada en siloxano para una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas y procedimiento de preparación de la película**

30 Prioridad:

18.06.2003 US 465489

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

16.01.2015

73 Titular/es:

**RESEARCH FRONTIERS INCORPORATED
(100.0%)
240 Crossways Park Drive
Woodbury New York 11797, US**

72 Inventor/es:

**SLOVAK, STEVEN M. y
CHAKRAPANI, SRINIVASAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 526 910 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

Película basada en siloxano para una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas y procedimiento de preparación de la película

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a películas mejoradas para usar en dispositivos de partículas suspendidas tales como válvulas de luz. Más particularmente, la invención se refiere a películas mejoradas formadas con polímeros de matriz de siloxano que tienen un índice de refracción superior a 1,4630 y a válvulas de luz que incorporan las películas mejoradas de la invención.

ANTECEDENTES

- 10 Las válvulas de luz se conocen desde hace más de sesenta años para modular la luz. Se han propuesto para su uso en numerosas aplicaciones durante este tiempo, incluidas, por ejemplo, pantallas alfanuméricas y pantallas de televisión, filtros para lámparas, cámaras, fibras y pantalla ópticas y ventanas, techos solares, parasoles, gafas de sol, gafas protectoras, espejos y similares para controlar la cantidad de luz que pasa a través de las mismas o se refleja de las mismas, según el caso. Los ejemplos de ventanas, sin limitación, incluyen ventanas arquitectónicas para edificios comerciales, invernaderos y residencias, ventanas para vehículos automóviles, embarcaciones, trenes, aviones y naves espaciales, ventanas para puertas que incluyen mirillas y ventanas para aplicaciones tales como hornos y refrigeradores, incluidos compartimientos de los mismos. Las válvulas de luz del tipo descrito en el presente documento también se conocen como "dispositivos de partículas suspendidas" o "SPD, Suspended Particle Devices".

- 20 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "válvula de luz" describe una célula formada por dos paredes que están separadas por una distancia pequeña, siendo al menos una de las paredes transparente. Las paredes tienen electrodos sobre las mismas, habitualmente en forma de recubrimientos transparentes eléctricamente conductores. La célula contiene un elemento modulador de la luz (algunas veces denominado en el presente documento un "material activable" que puede ser bien una suspensión líquida de partículas o una película de plástico en la que están distribuidas gotitas de una suspensión líquida de partículas.

- 25 La suspensión líquida (algunas veces denominada en el presente documento "una suspensión de válvula de luz líquida" o "una suspensión de válvula de luz") comprende partículas pequeñas suspendidas en un medio de suspensión líquido. En ausencia de un campo eléctrico aplicado, las partículas presentes en la suspensión líquida adoptan posiciones aleatorias debido al movimiento de browniano. Por lo tanto, un haz de luz que penetre en la célula se refleja, se transmite o se absorbe dependiendo de la estructura de la célula, la naturaleza y la concentración de las partículas y el contenido de energía de la luz. Así, la válvula de luz es relativamente oscura en estado desactivado ("OFF"). No obstante, cuando se aplica un campo eléctrico a través de la suspensión de válvula de luz líquida en la válvula de luz, las partículas se alinean y para muchas suspensiones la mayor parte de la luz pasa a través de la célula. Así, la válvula de luz es relativamente transparente en estado activado ("ON").

- 35 Para muchas aplicaciones es preferente que el material activable, es decir, el elemento modulador de la luz, sea una película de plástico mejor que una suspensión líquida. Por ejemplo, en una válvula de luz usada como ventana de transmisión de luz variable, una película de plástico en la que estén distribuidas gotitas de suspensión líquida es preferente a una suspensión líquida sola debido a que pueden evitarse efectos de presión hidrostática, por ejemplo, el abombamiento asociado con una columna alta de suspensión líquida, mediante el uso de una película y también puede evitarse el riesgo de una posible fuga. Otra ventaja de usar una película de plástico es que, en una película de plástico, las partículas están presentes generalmente solo dentro de gotitas muy pequeñas y, por lo tanto, no se aglomeran significativamente cuando la película se activa repetidamente con un voltaje.

Una "película de válvula de luz", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una película que tiene gotitas de una suspensión líquida de partículas distribuidas en la película o en una porción de la película.

- 45 La patente de Estados Unidos N° 5.409.734 ejemplifica un tipo de película de válvula de luz que se fabrica mediante separación de fases a partir de una solución homogénea. Las películas de válvulas de luz producidas mediante reticulación de emulsiones son también conocidas. Véanse las patentes de Estados Unidos N° 5.463.491 y 5.463.492, que están ambas cedidas al cesionario de la presente invención.

- 50 Lo siguiente es una descripción breve, no limitante, de suspensiones de válvula de luz líquidas tal como se conocen en la técnica anterior.

- 55 Son bien conocidas en la técnica una diversidad de suspensiones de válvula de luz líquidas y dichas suspensiones se formulan fácilmente según técnicas bien conocidas por el experto en la misma. La expresión "suspensión de válvula de luz líquida", tal como se ha indicado anteriormente, cuando se usa en el presente documento, significa un "medio de suspensión líquido" en el que están dispersas una pluralidad de partículas pequeñas. El "medio de suspensión líquido" comprende uno o más líquidos no acuosos, electrorresistivos, en los que hay preferentemente

disuelto al menos un tipo de estabilizador polimérico que actúa reduciendo la tendencia de las partículas a aglomerarse y las mantiene dispersas y en suspensión.

5 Las suspensiones de válvula de luz líquidas útiles en la presente invención pueden incluir cualquiera de los medios de suspensión líquidos denominados de "la técnica anterior" propuestos previamente para usar en válvulas de luz para suspender partículas. Medios de suspensión líquidos conocidos en la técnica que son útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, los medios de suspensión líquidos divulgados en las patentes de Estados Unidos N° 4.247.175, 4.407.565, 4.772.103, 5.409.734, 5.461.506 y 5.463.492. En particular, tal como se describe en el presente documento, son preferentes para su uso en la presente invención suspensiones formadas usando medios de suspensión que comprenden polímeros de suspensión poli((met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilatos de alquilo fluorados). En general, uno de los medios de suspensión o los dos o el estabilizante polimérico típicamente disuelto en los mismos se elige de modo que se mantengan las partículas suspendidas en equilibrio gravitacional.

10 El estabilizante polimérico, cuando se usa, puede ser un único tipo de polímero sólido que se une a la superficie de las partículas, pero que también se disuelve en el líquido no acuoso o los líquidos no acuosos que comprenden el medio de suspensión líquido. Alternativamente, puede haber dos o más estabilizantes poliméricos sólidos que sirven como un sistema estabilizante polimérico. Por ejemplo, las partículas pueden estar recubiertas con un primer tipo de estabilizante polimérico sólido tal como nitrocelulosa que, en efecto, proporciona un recubrimiento de superficie plano para las partículas, junto con uno o más tipos adicionales de estabilizante polimérico sólido que se une o se asocia con el primer tipo de estabilizante polimérico sólido y que también se disuelve en el medio de suspensión líquido para proporcionar dispersión y protección estérica a las partículas. Además, los estabilizantes poliméricos líquidos pueden usarse ventajosamente, especialmente en películas de válvula de luz de SPD, tal como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 5.463.492.

15 Pueden usarse partículas inorgánicas y orgánicas en una suspensión de válvula de luz, y dichas partículas pueden ser absorbentes de la luz o reflectoras de la luz en el intervalo visible del espectro electromagnético.

20 Las válvulas de luz de SPD convencionales han usado generalmente partículas de tamaño coloidal. Tal como se usa en el presente documento, el término "coloidal" significa que las partículas tienen generalmente una dimensión máxima de, en promedio, aproximadamente 1 micrómetro o inferior. Preferentemente, la mayor parte de tipos de partículas de polihaluros o no polihaluros que se usan o que se pretenden para su uso en una suspensión de válvula de luz de SPD tendrán una dimensión máxima que sea en promedio de 0,3 micrómetros o inferior y más preferentemente en promedio menos de la mitad de la longitud de onda de la luz azul, es decir, menos de 2000 angstroms, para mantener la dispersión de la luz extremadamente baja.

25 No obstante, las ventajas que se producen debido al uso de películas de SPD que comprenden un polímero de matriz de siloxano con un índice de refracción (IR) de 1,455-1,463 tal como se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.416.827 B1 ("la patente '827") cedida al cesionario de la presente invención, dichas películas siguen siendo objeto, sin embargo, de determinadas deficiencias. Un área particular de interés con respecto a dichas películas es su potencial de prestaciones en una amplia diversidad de condiciones atmosféricas (es decir, lo que se denomina en el presente documento como "idoneidad frente a condiciones atmosféricas" de la película. En particular, se ha demostrado que las películas de válvula de luz producidas, según la patente '827, que incorporan polímeros de matriz de siloxano y polímeros de suspensión poli((met)acrilato de alquilo y/o (met)acrilato de fluoroalquilo) muestran cambios de color, pérdida de intervalo de transmitancia de la luz y un aumento de la transmisión de la luz en estado desactivado de la película después de la exposición prolongada a condiciones atmosféricas aceleradas aplicadas a dichas películas usando un aparato Atlas Ci 4000 Weather-Ometer (Atlas Electric Devices Company, Chicago, IL, Estados Unidos). Aunque sin desear vincularse a ninguna teoría particular, los inventores de la presente invención han planteado la hipótesis de que el contenido de fenilo del polímero de matriz usado en la formación de dichas películas es insuficiente para proporcionar una protección ultravioleta (UV) razonable a los cristales de poliyoduro dentro de la suspensión de válvula de luz líquida, cristales que son inestables de forma inherente a la exposición UV en las condiciones encontradas en el aparato Weather-Ometer, dando lugar así al cambio de color, la pérdida de intervalo de transmitancia de la luz y un aumento de la transmisión en estado desactivado tal como se ha descrito anteriormente. Se sabe que los grupos fenilo absorben fuertemente en la región ultravioleta. Por lo tanto, se ha determinado que aumentando el contenido de fenilo del polímero de matriz y aumentando, por lo tanto, su índice de refracción ("IR"), tal como se enseña en el presente documento, se evitarán los problemas mencionados anteriormente y se conseguirán mejores prestaciones con las películas producidas con el mismo después de someterlas a una diversidad de condiciones atmosféricas.

Sumario de la invención

30 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una película mejorada para su uso como elemento modulador de la luz de una válvula de luz de SPD. La película se forma mediante reticulación de un polímero de matriz de siloxano que tiene un porcentaje elevado de grupos fenilo (es decir, en comparación con el porcentaje relativo de dichos grupos encontrado en las películas divulgadas en la patente '827) de modo que la presencia de dichos niveles elevados de grupos fenilo en el polímero objeto da como resultado la formación de un polímero de matriz de siloxano que tiene un índice de refracción superior a 1,4630.

Así, la presente invención proporciona una película mejorada para su uso como unidad moduladora de la luz de una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas ("SPD") tal como se establece en las reivindicaciones.

5 El medio de suspensión de válvula de luz líquido para su uso con una válvula de luz según la invención puede incluir uno o más medios de suspensión líquidos no poliméricos de la "técnica anterior" tales como, pero sin limitación, los descritos en cualquiera de las patentes de Estados Unidos N° 4.247.175, 4.407.565, 4.772.103, 5.409.734, 5.461.506 y 5.463.492.

La invención proporciona además una válvula de luz que comprende un par de paredes de célula separadas opuestas y un elemento modulador de la luz entre las paredes de célula, en la que el elemento modulador de la luz comprende una película producida según la invención tal como se describe en el presente documento.

10 La invención proporciona adicionalmente un dispositivo electroóptico para controlar la transmisión de radiación. El dispositivo comprende una célula formada por paredes de célula opuestas, un elemento modulador de la luz ubicado entre las paredes de célula y medios de electrodo opuestos asociados operativamente con las paredes de célula. El elemento modulador de la luz comprende una película tal como se establece en las reivindicaciones. El medio de electrodo está adaptado para aplicar un campo eléctrico a través de la suspensión.

15 La invención proporciona también un procedimiento de preparación de una película adecuada para su uso como unidad moduladora de la luz de una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas ("SPD") tal como se establece en las reivindicaciones.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 Se ha determinado que la inclusión en dispositivos de partículas suspendidas de películas formadas con un polímero de matriz basado en siloxano, es decir, definido en el presente documento como un polímero de matriz que comprende una pluralidad de grupos siloxano que tiene un IR > 1,4630, proporciona válvulas de luz que tienen características de idoneidad frente a las condiciones atmosféricas mejoradas, así como otros parámetros de prestaciones mejorados tales como estabilidad en emulsión aumentada en comparación con la técnica anterior. El polímero de matriz descrito anteriormente puede usarse para formar una emulsión combinando el polímero con
25 cualesquiera líquidos no poliméricos y/o polímeros de suspensión que tengan un índice de refracción dentro de 0,005 del índice de refracción del polímero de matriz, con el que el polímero de matriz es no miscible, cuya emulsión puede procesarse después para formar una película de válvula de luz líquida.

30 La invención comprende, así, una película adecuada para su uso como unidad moduladora de la luz de una válvula de luz de dispositivo de partículas suspendidas (SPD). La película comprende un polímero de matriz basado en siloxano que tiene gotitas de una suspensión de válvula de luz líquida distribuida dentro de la matriz.

35 El polímero de matriz usado en la formación de la película de la invención comprende un polímero de matriz basado en siloxano que es sustancialmente inmisible con la suspensión de válvula de luz líquida distribuida en el mismo. El polímero de matriz de siloxano tiene un valor del índice de refracción ("IR") superior a 1,4630. El índice de refracción del polímero de siloxano se encuentra dentro de un intervalo de aproximadamente 1,4700 a aproximadamente 1,4750. Del modo más preferente, el polímero de matriz de siloxano tiene un índice de refracción de 1,4717. Este índice de refracción más preferente está cercano al del polímero poli(metacrilato de laurilo-Co-HEMA).

La suspensión de válvula de luz líquida puede incluir, es decir, además de uno o más polímeros de suspensión basados en poli(met)acrilato de alquilo y/o (met)acrilato de alquilo fluorado), al menos un medio de suspensión líquido no polímero de "la técnica anterior" conocido por los expertos en esta técnica.

40 El polímero de matriz se reticula en la formación de la película para producir un polímero de matriz reticulado.

45 Los polímeros de matriz mencionados anteriormente pueden curarse fácilmente con el uso de radiación ultravioleta, irradiación con haz electrónico o calor. En una realización adicional, el polímero de matriz o la emulsión puede comprender adicionalmente uno o más fotoiniciadores para facilitar el curado de la película mediante radiación ultravioleta. Estos fotoiniciadores se seleccionan preferentemente del grupo constituido por alfa-hidroxicetonas y sus mezclas, alfa-amino-cetonas, bencildimetil-cetales, óxidos de acilfosfina y sus mezclas, metalocenos, ésteres de formiato de benzoílo, benzoinéteres, benzofenonas y mezclas de los mismos. Si para el curado se usa calor, el polímero de matriz o la emulsión puede comprender uno o más catalizadores.

50 En una realización adicional, la invención se refiere a una válvula de luz que comprende un par de paredes de célula separadas opuestas con un elemento modulador de la luz entre las paredes de célula, en la que el elemento modulador de la luz puede comprender cualquiera de las películas preparadas según la invención, tal como se describen en el presente documento.

55 En otra realización, la invención se refiere a un dispositivo electroóptico para controlar la transmisión de radiación, comprendiendo el dispositivo una célula formada por paredes de célula opuestas, un elemento modulador de la luz entre las paredes de célula y medios de electrodo opuestos asociados con las paredes de célula. El elemento modulador de la luz comprende una película, película que es tal como se establece en las reivindicaciones. El medio

de electrodo está adaptado para aplicar un campo eléctrico a través de la suspensión. La suspensión de válvula de luz líquida comprende un poli((met)acrilato de alquilo) y/o polímero de suspensión fluorado.

Opcionalmente, tal como se ha descrito anteriormente, la suspensión puede comprender adicionalmente, es decir, además de el al menos un polímero de suspensión de poli((met)acrilato de alquilo) y/o (met)acrilato de alquilo fluorado), al menos un medio de suspensión líquido no polimérico de la "técnica anterior".

El polímero de matriz se reticula en la formación de la película para producir un polímero de matriz reticulado.

La invención se refiere también, en otra realización, a un procedimiento de preparación de una película adecuada para su uso como unidad moduladora de la luz de una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas tal como se establece en las reivindicaciones. El procedimiento incluye preparar una cantidad de un polímero de matriz basado en siloxano. El procedimiento comprende también la formación de una emulsión a partir de la combinación de al menos una porción del polímero de matriz descrito anteriormente y una cantidad de una suspensión de válvula de luz líquida que comprende una pluralidad de partículas suspendidas en un medio de suspensión de válvula de luz líquido. Si se desea, tal como se ha abordado anteriormente, la suspensión puede incluir adicionalmente uno o más medios de suspensión líquidos no poliméricos conocidos, es decir, de la técnica anterior.

El procedimiento implica la reticulación del polímero de matriz para solidificar el polímero de matriz y producir una película que tenga gotitas de la suspensión de válvula de luz líquida distribuidas en el polímero de matriz reticulado.

En una realización adicional, el polímero de matriz se reticula mediante exposición de la emulsión anterior a una cantidad suficiente de radiación o calor durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos sustancialmente la emulsión en una película. En una realización, la radiación usada para reticular el polímero de matriz es radiación de haz electrónico. En otra realización, la radiación usada es radiación ultravioleta. En una realización particular, el polímero de matriz se reticula mediante exposición a radiación ultravioleta y se añade un fotoiniciador a la emulsión para facilitar la reticulación. En una realización preferente, el fotoiniciador se selecciona del grupo constituido por alfa-hidroxicetonas y sus mezclas, alfa-amino-cetonas, bencildimetil-cetales, óxidos de acilfosfina y sus mezclas, metalocenos, ésteres de formiato de benzoilo, benzoinéteres, benzofenonas y mezclas de los mismos.

En otra realización más, se usa calor para reticular el polímero de matriz usando iniciadores de radicales libres que son conocidos por los expertos en esta técnica.

Todas las patentes y otras referencias citadas en el presente documento se incorporan a la presente solicitud por referencia a las mismas en el grado necesario para entender completamente la invención.

30 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan solo para ilustrar la invención y no deben interpretarse como limitantes de la invención de ninguna manera. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Síntesis de copolímero de siloxano de matriz de índice de refracción de 1,4717

En un recipiente de reacción de 1 l se pesaron 90 g de copolímero de dimetil (82-86 %)-difenil (14-18 %) siloxano terminado en disilanol (algunas veces denominado en el presente documento "copodisilanol"), 10 g de 3-acriloxipropilmetil-dimetoxi-silano y 400 ml de heptano. El recipiente de reacción se equipó con dos trampas de Dean-Stark ("D-S") y se introdujo a través de la tercera abertura un dispositivo de agitación mecánico. La cuarta abertura de la tapa del recipiente se tapó con un diafragma para extraer partes alícuotas para realizar un seguimiento del progreso de la reacción. El contenido del recipiente de reacción se llevó a reflujo y se dejó a reflujo durante 90 minutos sin adición de catalizador. Tuvo lugar algo de condensación, como se evidenció por la recogida de agua en las trampas D-S. El catalizador, es decir, 2-etilhexanoato de estaño (II), (0,03 g) en 10 ml de heptano, se introdujo mediante una jeringa en el recipiente a través del diafragma. La reacción de condensación entre los monómeros de siloxano se dejó continuar durante los siguientes 105 minutos y se introdujeron 60 ml de trimetilmetoxisilano en el recipiente de reacción en este punto. Esta reacción de remate terminal se dejó desarrollar durante 120 minutos, después de lo cual el recipiente de reacción se dejó enfriar rápidamente.

Se dispusieron 450 ml de etanol en un vaso de precipitados de 2 l y se añadió la mezcla de reacción tibia al vaso de precipitados y se agitó. El vaso de precipitados se lavó con 50 ml de heptano y los lavados se transfirieron también al vaso de precipitados. El contenido del vaso de precipitados se agitó bien y se introdujeron con agitación 450 ml de metanol. El contenido del vaso de precipitados se agitó durante aproximadamente 15 minutos y se transfirió a un embudo de separación de 2 l. La separación de capas tuvo lugar después de unas pocas horas y la capa transparente inferior se sometió al evaporador rotatorio para recuperar el polímero de matriz de siloxano fraccionado. Se recomienda que la temperatura de evaporación rotatoria no sea superior a 70 °C. El rendimiento después de la evaporación rotatoria fue de 75,2 g.

El polímero de matriz se pasó después a través de una unidad de destilación de recorrido corto (proporcionada por UIC, Joliet, IL, Estados Unidos). Las condiciones de la unidad de destilación de recorrido corto fueron: 100 °C, 2

mTorr (0,266 Pa) y 50 rpm (para los rodillos limpiadores). La velocidad de alimentación fue aproximadamente de 60 g/h.

El polímero de matriz sometido a destilación de recorrido corto tenía una viscosidad de 35,540 cps y un IR de 1,4717. El peso molecular promedio en número ("Mn") fue de 7970 y la polidispersidad ("D") fue de 2,8.

- 5 En la síntesis de polímero de matriz anterior, si se usa copodisilanol no purificado, el fraccionamiento se recomienda que se realice dos veces. El volumen total de metanol y etanol usado será dos veces la cantidad de heptano en volumen y la relación en volumen de etanol será tres veces el del metanol para cada fraccionamiento.

Ejemplo 2 dentro del alcance de las reivindicaciones: Síntesis de copolímero de metacrilato de octilo ("OMA")/metacrilato de 2-hidroxietilo ("HEMA"):

- 10 A un matraz de 3 bocas de 250 ml se transfirieron 17,85 g (0,090 mol) de OMA, 1,30 g (0,01 mol) de HEMA y 2 g de 1-hexanotiol. Se añadieron después al matraz 20 ml de tolueno. El contenido se mezcló a conciencia con una barra magnética y un dispositivo de agitación adecuado. Se borboteó nitrógeno a través del contenido del matraz durante aproximadamente 10 minutos antes de comenzar el calentamiento y se continuó con el borboteo hasta finalizar la reacción de polimerización. No hubo ninguna exotermia significativa. El matraz se calentó a 60 °C. A esta
- 15 temperatura se introdujeron 0,20 g de iniciador de radicales libres 2,2'-azobisisobutironitrilo ("AIBN") como una solución en 10 ml de tolueno. La temperatura se mantuvo a 60 °C durante 18 horas y después se sometió a reflujo el contenido del matraz durante aproximadamente dos horas. El polímero se recuperó después mediante evaporación rotatoria a presión reducida a 100 °C.

- 20 El polímero se pasó a través de una unidad de destilación de recorrido corto a 200 °C, 2 mTorr (0,266 Pa) y 350 rpm de rodillos limpiadores. El rendimiento del polímero purificado fue de 14,39 g (75 % del valor teórico) y el polímero tenía un IR de 1,4738. El Mn fue de 1530 y la D fue de 1,60.

Ejemplo 3 fuera del alcance de las reivindicaciones: Síntesis de copolímero de metacrilato de laurilo ("LMA")/HEMA

- 25 A un matraz de 3 bocas de 250 ml se transfirieron 24,42g (0,096 mol) de LMA, 0,52g (0,004 mol) de HEMA y 2 g de 1-hexanotiol. Se añadieron al matraz 20 ml de tolueno. El contenido se mezcló a conciencia con una barra magnética y un dispositivo de agitación adecuado. Se borboteó nitrógeno a través del contenido del matraz durante aproximadamente 10 minutos antes de comenzar el calentamiento y se continuó con el borboteo hasta finalizar la reacción de polimerización. No hubo ninguna exotermia significativa. El matraz se calentó a 60 °C. A esta temperatura se introdujeron 0,20 g de iniciador de radicales libres AIBN como una solución en 10 ml de tolueno. La
- 30 temperatura se mantuvo a 60 °C durante 21 horas y después se sometió a reflujo el contenido del matraz durante aproximadamente tres horas. El polímero se recuperó después mediante evaporación rotatoria a presión reducida a 100 °C.

- 35 El polímero se pasó a través de una unidad de destilación de recorrido corto a 200 °C, 2 mTorr (0,266 Pa) y 350 rpm de rodillos limpiadores. El rendimiento del polímero purificado fue de 20,24g (80 % del valor teórico). El polímero tenía un IR de 1,4722, el Mn era de 2400 y la D era de 1,57.

Ejemplo 4 fuera del alcance de las reivindicaciones: Síntesis de copolímero de metacrilato de n-hexilo ("HMA")/HEMA

- 40 A un matraz de 3 bocas de 250 ml se transfirieron 32,36 g (0,19 mol) de HMA, 1,30 g (0,01 mol) de (met)acrilato de 2-hidroxietilo y 2,5 g de 1-hexanotiol. Se añadieron al matraz 40 ml de tolueno. El contenido se mezcló a conciencia con una barra magnética y un dispositivo de agitación adecuado. Se borboteó nitrógeno a través del contenido del matraz durante aproximadamente 10 minutos antes de comenzar el calentamiento y se continuó con el borboteo hasta finalizar la reacción de polimerización. No hubo ninguna exotermia destacada. El matraz se calentó a 60 °C. A esta temperatura se introdujeron 0,15 g de iniciador de radicales libres AIBN como una solución en 10 ml de tolueno. La temperatura se mantuvo a 60 °C durante 60 horas y después la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El polímero se recuperó mediante evaporación rotatoria a presión reducida a 100 °C.
- 45

El polímero se pasó a través de una unidad de destilación de recorrido corto a 200 °C, 2 mTorr (0,266 Pa) y 350 rpm de rodillos limpiadores. El rendimiento del polímero purificado fue de 22,4 g (69 % del valor teórico). El polímero tenía un IR de 1,4750, el Mn era de 1700 y la D era de 1,62.

- 50 *Preparación de películas de SPD con materiales de matriz poliméricos que tienen un índice de refracción de aproximadamente 1,471.*

Ejemplo 5 fuera del alcance de las reivindicaciones

Se disolvieron 0,002 g de fotoiniciador ("PI") Irgacure 819 (Ciba Specialty Chemicals) en 2 ml de de cloroformo y se añadieron a 1 g del polímero de matriz descrito en el Ejemplo 1. La solución de PI se mezcló a conciencia con el polímero de matriz y el disolvente cloroformo se eliminó disponiendo la mezcla dentro de un horno de vacío durante

30 minutos a 60 °C. A esto se añadieron 0,62 g de pasta de cristal de poliyoduro que contenía el polímero de suspensión metacrilato de laurilo/HEMA (0,56 g, tal como se sintetizó en el ejemplo 3). La mezcla resultante se mezcló a conciencia y la emulsión obtenida se aplicó a un sustrato de poliéster recubierto conductor como un recubrimiento de 2 ml de espesor usando una cuchilla rascadora, se acopló con un sustrato de poliéster recubierto conductor en bruto y se curó con radiación ultravioleta (8600 mJ/cm²/min) durante 2 min y 30 segundos.

Ejemplo 6

Se disolvieron 0,002 g de fotoiniciador Irgacure 819 (Ciba Specialty Chemicals) en 2 ml de de cloroformo y se añadieron a 1 g del polímero de matriz descrito en el Ejemplo 1. La solución de PI se mezcló a conciencia con el polímero de matriz y el disolvente cloroformo se eliminó disponiendo la mezcla dentro de un horno de vacío durante 30 minutos a 60 °C. A esto se añadieron 0,62 g de pasta de cristal de poliyoduro que contenía el polímero de suspensión metacrilato de octilo/HEMA (0,56 g, tal como se sintetizó en el ejemplo 2). La mezcla resultante se mezcló a conciencia y la emulsión obtenida se aplicó a un sustrato de poliéster recubierto conductor como un recubrimiento de 2 mil (0,0508 mm) de espesor usando una cuchilla rascadora, se acopló con un sustrato de poliéster recubierto conductor en bruto y se curó con radiación ultravioleta (8600 mJ/cm²/min) durante 2 min y 30 segundos.

Ejemplo 7 fuera del alcance de las reivindicaciones

Se disolvieron 0,002 g de fotoiniciador Irgacure 819 (Ciba Specialty Chemicals) en 2 ml de de cloroformo y se añadieron a 1 g del polímero de matriz descrito en el Ejemplo 1. La solución de PI se mezcló a conciencia con el polímero de matriz y el disolvente cloroformo se eliminó disponiendo la mezcla dentro de un horno de vacío durante 30 minutos a 60 °C. A esto se añadieron 0,62 g de pasta de cristal de poliyoduro que contenía el polímero de suspensión metacrilato de hexilo/HEMA (0,18 g, tal como se sintetizó en el ejemplo 4), butilftalato de butoxicarbonilmetilo (0,27 g) ("BPBG") y malonato de dimetilo (0,07 g) ("DMM"). La mezcla resultante se mezcló a conciencia y la emulsión resultante se aplicó a un sustrato de poliéster recubierto conductor como un recubrimiento de 2 mil (0,0508 mm) de espesor usando una cuchilla rascadora, se acopló con una película de poliéster recubierta conductora en bruto, según fuera el caso, y se curó con radiación ultravioleta (8600 mJ/cm²/min) durante 2 min y 30 segundos.

Ejemplo 8 fuera del alcance de las reivindicaciones

Se disolvieron 0,002 g de fotoiniciador Irgacure 819 (Ciba Specialty Chemicals) en 2 ml de de cloroformo y se añadieron a 1 g del polímero de matriz descrito en el Ejemplo 1. La solución de PI se mezcló a conciencia con el polímero de matriz y el disolvente cloroformo se eliminó disponiendo la mezcla dentro de un horno de vacío durante 30 minutos a 60 °C. A esto se añadieron 0,62 g de pasta de cristal de poliyoduro que contenía el polímero de suspensión metacrilato de hexilo/HEMA (0,28 g, tal como se sintetizó en el ejemplo 4), ftalato de butoxicarbonilmetilo y butilo (0,24g, "BPBG") y tetrafluorosuccinato de dimetilo (0,04 g). La mezcla resultante se mezcló a conciencia y la emulsión resultante se aplicó a un poliéster recubierto conductor como un recubrimiento de 2 ml de espesor usando una cuchilla rascadora, se acopló con una película de poliéster recubierta conductora en bruto, según fuera el caso, y se curó con radiación ultravioleta (8600 mJ/cm²/min) durante 2 min y 30 segundos.

Las muestras de las películas curadas anteriormente se cargaron en un aparato Atlas Ci 4000 Weather-Ometer después de protegerlas con filtros en ambos lados que provocan un corte de admisión casi completo de longitudes de onda UV inferiores a 400 nm. Después de la exposición a las condiciones atmosféricas según la norma kJ-1960 de la *Society of Automotive Engineers* (Sociedad de Ingenieros de la Automoción) ("SAE") (excluyendo la parte de humedad del ensayo), las muestras se cargaron en un aparato Gardner colorsphere (suministrado por BYK Gardner, Columbia, MD, Estados Unidos) para la medición de la transmisión de la luz antes y después de la aplicación de voltaje. En la tabla siguiente, "T_{off}" se refiere al valor de transmisión de la luz antes de la aplicación de voltaje y "T_{on}" se refiere al valor de transmisión de la luz después de la aplicación de 50 V a 400Hz de frecuencia. El valor de "ΔT" se refiere a la diferencia entre los valores de transmitancia de los estados activado ("on") y desactivado ("off"). El valor de "ΔE" se refiere a la diferencia en los valores de transmitancia y cualquier cambio de color en el tiempo "T (horas)" en cada uno de los estados activado ("on") y desactivado ("off") en comparación con el valor de tiempo cero. Cuando más bajos sean los valores de ΔE mejores serán las prestaciones de la película en las condiciones del ensayo. Está claro a partir de los valores dados en la tabla siguiente que las películas producidas con la matriz con IR de 1,4717 se han comportado significativamente mejor en los ensayos de idoneidad frente a condiciones atmosféricas.

ES 2 526 910 T3

Datos de idoneidad frente a condiciones atmosféricas según SAE kJ1960						
Formulación	Tiempo (h)	T _{off} (%)	T _{on} (%)	ΔT	ΔE _{off}	ΔE _{on}
Matriz con IR de 1,4587 y medio de suspensión de metacrilato + TETM/ELO de la técnica anterior +cristales de poliyoduro	0	21,68	62,97	4129	-	-
	179	24,77	60,84	36,07	3,84	1,81
Matriz con IR de 1,4717 y LMA/HEMA +cristales de poliyoduro	0	26,0	56,14	30,11	-	-
	439	27,68	52,71	25,03	1,73	2,58
Matriz con IR de 1,4717 y OMA/HEMA +cristales de poliyoduro	0	5,14	53,58	48,44	-	-
	893	5,61	52,38	46,77	2,13	0,85
Matriz con IR de 1,4717, HMA/HEMA y medida de líquido de suspensión BPBG/DMM +cristales de poliyoduro	0	3,87	38,00	34,13	-	-
	1110	3,31	41,77	38,46	3,8*	2,78*
TETM => Trimetilato de trietilo ELO => Aceite de linaza epoxidado BPBG => Ftalato de butoxicarbonilmetilo y butilo DMM => Malonato de dimetilo * => se refiere al oscurecimiento de las transmitancias de la luz en estado desactivado ("off") y al aumento en el estado activado ("on"). Estos cambios son realmente mejoras. Por lo tanto, los datos son favorables.						

REIVINDICACIONES

1. Una película adecuada para usar como unidad moduladora de la luz de una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas (SPD), comprendiendo dicha película un polímero de matriz reticulado y teniendo gotitas de una suspensión de válvula de luz líquida distribuidas dentro del polímero de matriz reticulado, en la que dicho polímero de matriz reticulado está basado en siloxano, **caracterizada porque** dicho polímero de matriz reticulado tiene un contenido de fenilo suficiente para proporcionar al polímero de matriz reticulado un índice de refracción en el intervalo de aproximadamente 1,4700 a aproximadamente 1,4750, comprendiendo dicha suspensión de válvula de luz líquida una pluralidad de partículas suspendidas en un medio que comprende copolímero de metacrilato de octilo/metacrilato de 2-hidroxietilo.
2. La película según la reivindicación 1, en la que el polímero de matriz reticulado tiene un índice de refracción de 1,4717.
3. Una válvula de luz que comprende un par de paredes de célula opuestas separadas y un elemento modulador de la luz entre dichas paredes de célula, en la que dicho elemento modulador de la luz comprende la película según la reivindicación 1 o 2.
4. Un dispositivo electroóptico para controlar la transmisión de radiación, comprendiendo dicho dispositivo una célula formada por paredes de célula opuestas, un elemento modulador de la luz entre dichas paredes de célula, medios de electrodo opuestos asociados operativamente con dichas paredes de célula, comprendiendo dicho elemento modulador de la luz una película según las reivindicaciones 1 o 2, estando adaptados dichos medios de electrodo para aplicar un campo eléctrico a través de dicha suspensión de válvula de luz líquida.
5. Un procedimiento de preparación de una película adecuada para usar como unidad moduladora de la luz de una válvula de luz de un dispositivo de partículas suspendidas, comprendiendo el procedimiento:
- preparar una cantidad de un polímero de matriz de siloxano;
- formar una emulsión a partir de la combinación de al menos una porción del polímero de matriz de siloxano y una cantidad de una suspensión de válvula de luz líquida, comprendiendo dicha suspensión de válvula de luz líquida una pluralidad de partículas suspendidas en un medio que comprende copolímero de metacrilato de octilo/metacrilato de 2-hidroxietilo y
- reticular el polímero de matriz de siloxano para producir un polímero de matriz reticulado y una película que tenga gotitas de la suspensión de válvula de luz líquida distribuidas en el polímero de matriz reticulado, teniendo dicho polímero de matriz reticulado un contenido de fenilo suficiente para proporcionar al polímero de matriz reticulado un índice de refracción en el intervalo de aproximadamente 1,4700 a aproximadamente 1,4750.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el polímero de matriz está reticulado mediante exposición de dicha emulsión a una cantidad suficiente de calor o radiación durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos sustancialmente dicha emulsión en una película.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha radiación es radiación de haz electrónico o radiación ultravioleta.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho polímero de matriz se reticula mediante exposición a radiación ultravioleta y en el que el procedimiento comprende además añadir un fotoiniciador a la emulsión para facilitar la reticulación de dicho polímero de matriz.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el fotoiniciador se selecciona del grupo constituido por alfa-hidroxicetonas y sus mezclas, alfa-amino-cetonas, bencildimetil-cetales, óxidos de acilfosfina y sus mezclas, metalocenos, ésteres de formiato de benzoílo, benzoinéteres, benzofenonas y mezclas de los mismos.
10. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha reticulación por calor comprende además añadir un iniciador de radicales libres a la emulsión para facilitar la reticulación de dicho polímero de matriz.