



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307912 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201080006817. X

C09B 69/10(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 29

D06P 1/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

09001771. 6 2009. 02. 09 EP

G02F 1/167(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 08

(56) 对比文件

US 5663024 A, 1997. 09. 02,

US 5663024 A, 1997. 09. 02,

US 5227444 A, 1993. 07. 13,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/000549 2010. 01. 29

Albert S. Tse et al., Synthesis of Dyed Monodisperse Poly(methyl methacrylate)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/089057 EN 2010. 08. 12

Colloids for the Preparation of Submicron Periodic Light-Absorbing Arrays.

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

《Macromolecules》, 1995, 第 28 卷 (第 19 期), 1-13.

审查员 孙力力

(72) 发明人 N·格赖纳特 L·D·法兰德

M·詹姆斯 A·N·史密斯

M·J·古尔丁 D·沃克 S·卡恩

P·雷诺兹 S·霍金斯 R·休斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08F 20/68(2006. 01)

C08L 33/08(2006. 01)

C08L 33/10(2006. 01)

权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

用于电泳显示器的颗粒

(57) 摘要

本发明涉及一种优选具有用于保持电荷的表面官能基的着色聚合物颗粒,其制备方法,所述颗粒用于制备电泳装置的用途,包含此类颗粒和新型水溶性染料的彩色电泳、显示器。

1. 一种电泳显示装置, 所述电泳显示装置包含电泳流体, 所述电泳流体包含至少一种非水性溶剂和着色聚合物颗粒, 所述着色聚合物颗粒通过包括以下的步骤的方法制备:

a) 使至少一种可聚合染料、至少一种单体、至少一种引发剂和可选的至少一种带电共聚单体在非水性溶剂中进行反应。

2. 如权利要求 1 的电泳显示装置, 其中在步骤 a) 中使至少一种可聚合染料、至少一种单体、至少一种位阻稳定剂、至少一种引发剂和可选的至少一种带电共聚单体在非水性溶剂中进行反应。

3. 如权利要求 1 的电泳显示装置, 其中所述制备着色聚合物颗粒的方法进一步包括以下步骤:

b) 清洗所述着色聚合物颗粒。

4. 如权利要求 2 的电泳显示装置, 其中所述制备着色聚合物颗粒的方法进一步包括以下步骤:

b) 清洗所述着色聚合物颗粒。

5. 如权利要求 1 的电泳显示装置, 其特征在于在步骤 a) 中使用非水性非极性溶剂。

6. 如权利要求 2 的电泳显示装置, 其特征在于在步骤 a) 中使用非水性非极性溶剂。

7. 如权利要求 3 的电泳显示装置, 其特征在于在步骤 a) 中使用非水性非极性溶剂。

8. 如权利要求 4 的电泳显示装置, 其特征在于在步骤 a) 中使用非水性非极性溶剂。

9. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置, 其特征在于使用了水不溶性染料。

10. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置, 其特征在于使用了水溶性染料。

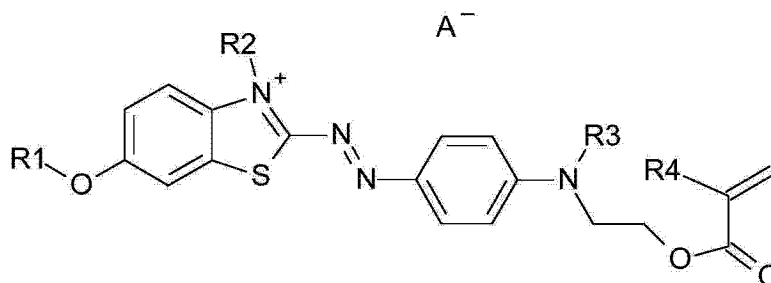
11. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置, 其特征在于共聚单体被用作位阻稳定剂。

12. 如权利要求 9 的电泳显示装置, 其特征在于共聚单体被用作位阻稳定剂。

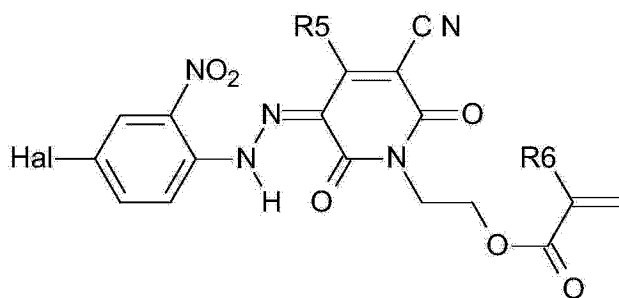
13. 如权利要求 10 的电泳显示装置, 其特征在于共聚单体被用作位阻稳定剂。

14. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置, 其特征在于所述可聚合染料由以下组成: 发色团; 一个或多个可聚合基团; 可选的连接基团; 和可选的改进物理特性的基团; 和可选的带电基团。

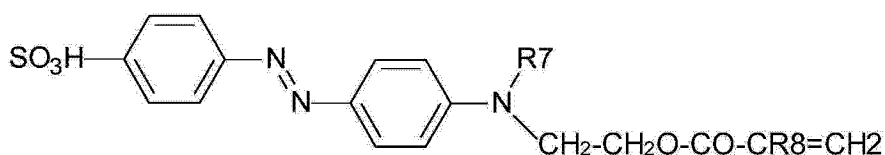
15. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置, 其特征在于所述可聚合染料为分散红 1 甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯, 式 1 的染料, 式 2 的染料, 或式 3 的染料



式 1



式 2



式 3

其中 R1、R2、R3、R5、R7 = 烷基，

R4、R6、R8 = H 或 CH₃，

Hal = 卤素，

A⁻ 为卤素或一元酸含氧阴离子。

16. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒由包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂、和非水性非极性溶剂的组合物通过分批法来制备。

17. 如权利要求 9 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒由包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂、和非水性非极性溶剂的组合物通过分批法来制备。

18. 如权利要求 10 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒由包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂、和非水性非极性溶剂的组合物通过分批法制备。

19. 如权利要求 11 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒由包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂、和非水性非极性溶剂的组合物通过分批法制备。

20. 如权利要求 14 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒由包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂、和非水性非极性溶剂的组合物通过分批法制备。

21. 如权利要求 15 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒由包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂、和非水性非极性溶剂的组合物通过分批法制备。

22. 如权利要求 1 至 8 中任一项的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

23. 如权利要求 9 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

24. 如权利要求 10 的电泳显示装置，其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

25. 如权利要求 11 的电泳显示装置,其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

26. 如权利要求 14 的电泳显示装置,其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

27. 如权利要求 15 的电泳显示装置,其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

28. 如权利要求 16 的电泳显示装置,其特征在于所述聚合物颗粒的直径为 50nm 至 1000nm。

29. 一种电泳显示装置,所述电泳显示装置包含着色聚合物颗粒,其包含位阻稳定剂和至少一种可聚合染料、至少一种单体、可选的至少一种带电共聚单体和可选的至少一种交联共聚单体的单体单元。

30. 如权利要求 29 的电泳显示装置,其中所述着色聚合物颗粒通过权利要求 1 至 28 任一项中的制备着色聚合物颗粒的方法而获得。

31. 一种通过包括以下步骤的方法制备的着色聚合物颗粒的用途,

a) 使至少一种可聚合染料、至少一种单体、至少一种引发剂和可选的至少一种带电共聚单体在非水性溶剂中进行反应,

用于制备包含至少一种非水性溶剂的单色、双色或多色电泳显示装置。

32. 如权利要求 31 的用途,其中在步骤 a) 中使至少一种可聚合染料,至少一种单体、至少一种位阻稳定剂、至少一种引发剂和可选的至少一种带电共聚单体在非水性溶剂中进行反应。

33. 如权利要求 31 的用途,其中所述制备着色聚合物颗粒的方法进一步包括以下步骤:

b) 清洗所述着色聚合物颗粒。

34. 如权利要求 32 的用途,其中所述制备着色聚合物颗粒的方法进一步包括以下步骤:

b) 清洗所述着色聚合物颗粒。

用于电泳显示器的颗粒

[0001] 本发明涉及一种着色聚合物颗粒,优选具有用于保持电荷的表面官能基,及其制备方法,所述颗粒用于制备电泳装置的应用,包含所述颗粒及新型水溶性染料的彩色电泳显示器。

[0002] 近年来,对低功率、低成本及轻质显示器装置存在需求。电泳显示器 (EPD, Electrophoretic Display) 可满足此需求。EPD 的一种用途是用于电子纸。重要的是,一旦显示影像则该影像可在无进一步电压施加的情况下保持较长时间。因此,其满足低功率使用的需求,并且意味着,影像为可见的,直至需要另一影像为止。

[0003] EPD一般包含带电电泳颗粒,其分散于 2 个基板之间,各基板包含一个或多个电极。电极之间的空间填充有颜色与颗粒颜色不同的分散介质。若在电极之间施加电压,则带电粒子朝具有相反极性的电极移动。该颗粒可覆盖观察者一侧的电极,以致当自观察者一侧观察影像时,显示与颗粒颜色相同的颜色。可使用多个像素来观察任何影像。

[0004] EPD 的可用的技术包括商业上用于电子书中的电子纸。该应用使用黑色及白色或浅色。然而,当前技术水平的 EPD 主要缺点在于缺乏明亮全色系统。

[0005] 新近专利文献 (US7, 304, 634、GB2438436、US2007/0268244) 中已举例说明在单一像素中使用不同着色颗粒,但所述方法都需要使用复杂的单元 (cell) 结构及驱动机制。

[0006] 用于 EPD 的特定着色颗粒及其制备方法公开在 US2007/0297038、US2008/0013156、US6, 822, 782、W02007/048721、W02008/003619、W02008/003604、US2005/0267263、W02006/126120, 及 J. Nanosci. Nanotechn. 2006, 第 6 卷, 第 11 期 第 3450-3454 页中。也已知包含无机及树脂颗粒的双颗粒系统 (EP1491941)。所述着色颗粒仅可由复杂方法获得,和 / 或其仅适用于特定应用。类似的着色颗粒及其制备方法对分析技术 (US5, 607, 864 及 US5, 716, 855) 及用作喷墨印刷的调色剂颗粒 (US4, 613, 559) 为已知。

[0007] 需要一种可易于分散在非极性介质中、显示电泳迁移且在分散剂中不浸出 (leach) 颜色的带电着色颗粒的简单的制备方法。

[0008] 因此,本发明的目的在于提供用于彩色电泳显示器的电光学活性介质,以及用于此类介质中的经特定设计制备的着色颗粒。

[0009] 此目的通过如下来达成:一种制备用于电泳装置中的着色聚合物颗粒的方法,其包含以下步骤:a) 使至少一种可聚合染料、至少一种单体、至少一种引发剂、优选至少一种位阻稳定剂,以及可选的至少一种带电共聚单体在非水性溶剂中发生反应,及优选地,b) 洗涤着色聚合物颗粒;所述颗粒本身;所述颗粒用于制备电泳装置的用途;彩色电泳显示器,其包含该颗粒,以及新型水溶性染料。

[0010] 本发明的主题涉及经特定设计制备的聚合物颗粒及其在介电有机介质中的分散液的用途,其用于制备优选适用作全色电子纸或电泳显示器的可电切换组件的组合物。

[0011] 其更特定地涉及聚合物颗粒的合成,通过共价键合的取代基对它们的表面进行改性,来促进可分散性及电荷保持,以及以物理和不可逆方式截留可聚合染料以给予颗粒颜色。

[0012] 其更特定地涉及上述聚合物颗粒在介电有机介质中的分散液,其使得能够在所施

加的电场中进行颗粒的电泳切换。

[0013] 根据本发明的聚合物颗粒的优势可为,特别地:

[0014] - 为了影像品质,对颗粒度、单分散性尺寸分布(具有 50 至 500,优选 150 至 400 的小直径范围)具有良好控制,和/或

[0015] - 为了光学透明度及色彩兼容性,具有玻璃状聚合物性质,和/或

[0016] - 为了耐溶剂性,具有均一交联的网状结构,和/或

[0017] - 分散于 EPD 溶剂介质中时的不溶胀的性质、冲击强度、硬度,和/或

[0018] - 可分散于非极性连续相中,该非极性连续相为 EPD 的最常用介质,和/或

[0019] - 在介电介质中具有高电泳迁移率,和/或

[0020] - 技术可普遍适用于所有颜色的染料加入,和/或

[0021] - 可具有精确 ζ 电位,和/或

[0022] - 所有颜色均具有相同密度(沉淀/聚结效能良好),和/或

[0023] - 具有优良切换特性,在可比电压下反应时间较快,和/或

[0024] - 具有一致的表面特性,和/或

[0025] - 具有良好的再现性,和/或

[0026] - 密度接近载体流体的密度。

[0027] 本发明的主要优势在于,有可能制备具有适当颜色的颗粒,例如红色、绿色及蓝色,或青色、洋红色及黄色的组合,且能够制备具有所需尺寸且具有高度单分散性,并且优选携带电荷使得能够进行电泳移动的着色颗粒。

[0028] 尤其有利的是,本发明方法为提供适用于 EPD 的着色颗粒的单步骤反应,使得该方法能成为具有成本效益的制造方法。

[0029] 在颗粒形成阶段中使用可聚合染料,使得染料能够与共聚单体进行不可逆结合且成为颗粒的内在部分。因为染料与颗粒中的共聚单体共价结合,所以极不可能浸出到任何 EPD 适用的溶剂中。

[0030] 另外,染料可经特别地设计来提供所需的适合颜色,例如青色或红色。染料上的可聚合基团可容易地改变(例如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯等),以便适当染料单体可与其它单体反应来形成颗粒。

[0031] 本发明避免使用如先前所报导的水性介质来合成用于 EPD 的着色聚合物颗粒。然而,就健康、安全性及环境方面而言,在水性介质中进行制备具有明显优势,着色聚合物颗粒最终必须再分散于非水性、非极性介质中来用在 EPD 中。若在水中制备颗粒,则通常需要诸如冷冻干燥或喷雾干燥这样时间较长且消耗功率的工艺方法来移除水。本发明避免了这样耗时步骤,且着色聚合物粒子无须再分散于用于 EPD 的合适的非极性溶剂中。该方式也避免了将不合需要的痕量水引入到分散液中。因此,本发明方法提供了制备用于 EPD 的合适的着色颗粒,而无需冷冻干燥或喷雾干燥的单步骤反应方法,使得该方法能成为具有成本效益的制造方法。不需要溶剂的转移。

[0032] 本发明提供一种制造着色聚合颗粒的简易方法,其中电荷及颜色可彼此独立地进行控制。尤其有利的是,本发明颗粒即使历经较长时间亦不会将任何颜色浸出到用作 EPD 的载体流体的非极性溶剂中。

[0033] 在设计及合成用于 EPD 的颗粒时,本发明提供了独立操控颜色、电荷、尺寸、单分

散性等以制造具有彩色 EPD 所需的所有特征的颗粒的机会。

[0034] 本发明的一个必需组份为可聚合染料。一般而言,可聚合染料具有溶剂可溶性或水溶性,且其可为阴离子、阳离子或中性的。在一种情况下,使用共价键合到颗粒中且可优先溶于粒子中的染料。此方法提供了最大可能的色牢度。

[0035] 可聚合染料的功能在于使颗粒着色。可聚合染料由发色团、一个或多个可聚合基团、可选的连接基团(间隔基团)及可选的改进物理特性(如溶解度、耐光牢度等)的基团及可选的带电基团组成。

[0036] 可聚合染料优选包含发色基团,及选自以下可聚合基团的一个官能基或多个官能基:例如,甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、 α 取代的丙烯酸酯、苯乙烯及乙烯醚、乙烯酯、丙烯醚、氧杂环丁烷及环氧基等,尤其为甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0037] 可聚合基团可直接连接至发色基,或可经由连接基团进行连接。适合的连接基团的实例为任选取代的烷基链、聚醚烷基链、环烷基环或芳环、杂芳环或其组合。

[0038] 发色基优选包含共轭芳族(包括杂芳族)键和/或多重键,包括偶氮基(包括单偶氮基、双偶氮基、三偶氮基、连接的偶氮基等)、金属化偶氮基、蒽醌、吡咯啉、酞菁、多次甲基、芳基碳正离子(aryl-carbonium)、三苯二噁嗪、二芳基甲烷、三芳基甲烷、蒽醌、酞菁、次甲基、多次甲基、靛苯胺、靛酚、芪、squarilium、胺基酮、咕吨、荧光酮(fluorone)、aridene、quinolene、噻唑、吡嗪、对氮蒽蓝(induline)、苯胺黑(nigrosine)、噁嗪、噻嗪、靛(indigoid)、quinonoid、喹吖啶酮、内酯、苯并二呋喃酮、黄酮醇、抑素、多烯、苯并二氢吡喃、硝基、naphtholactam、formazene 或 indolene 基团,或者两种或两种以上上述基团的组合。

[0039] 优选的发色基为偶氮基(尤其单偶氮基和双偶氮基)、蒽醌及酞菁基团。

[0040] 优选地,可聚合染料包含发色基及一个或多个选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯主链的官能基。

[0041] 可聚合染料可含有例如具有鲜黄色、洋红色或青色及本色黑色(self shade black)的单一发色团。然而,其也可含有混合的共价连接的发色团,例如利用共价连接的棕色及蓝色或黄色、洋红色及青色来获得黑色。绿色可利用黄色及青色等获得。也可使用扩展的共轭发色团来获得某些色调。举例而言,可使用双偶氮及三偶氮化合物来获得黑色及其它较暗的色调(藏青色、棕色、橄榄绿等)。

[0042] 也可使用可聚合染料的混合物来获得准确的颗粒色调;举例而言,可通过棕色和蓝色或黄色、洋红色和青色的预聚合的染料单组份混合物来获得黑色。同样可通过,例如添加少量单独的可聚合染料来改变颗粒颜色,以便调整类似的色调(例如 95%黄色和 5%青色,得到较绿的黄色调)。

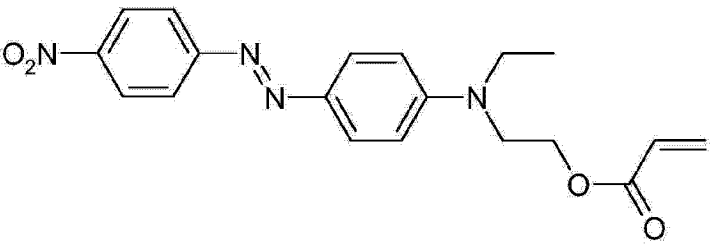
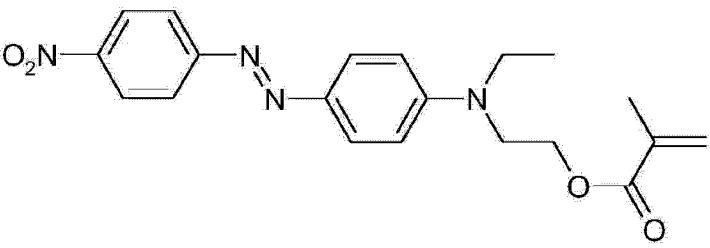
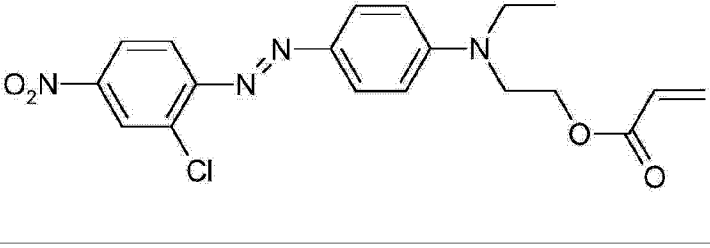
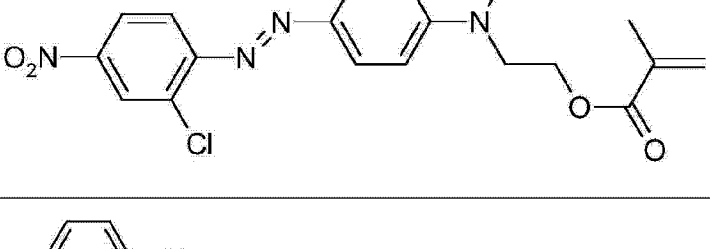
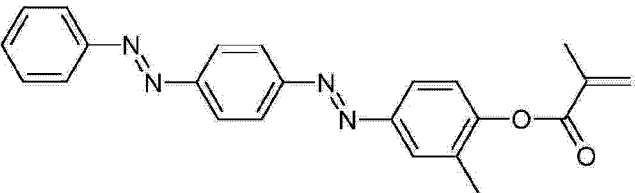
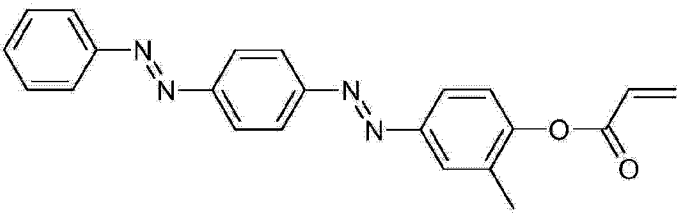
[0043] 来自反应(阴离子)、直接(阴离子)、酸性(阴离子)及碱性(阳离子)染料(如 Colour Index(The Society of Dyers and Colorists with the American Association of Textile Chemists and Colorists 出版,第三版,1982 年)定义)的应用类型的改性可聚合染料(具有反应性基团)为优选的。

[0044] 可聚合染料的优选实例列在下述表格中:

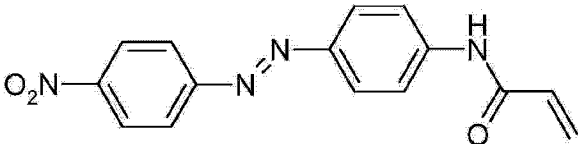
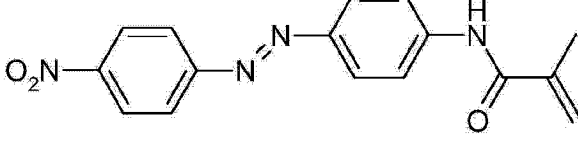
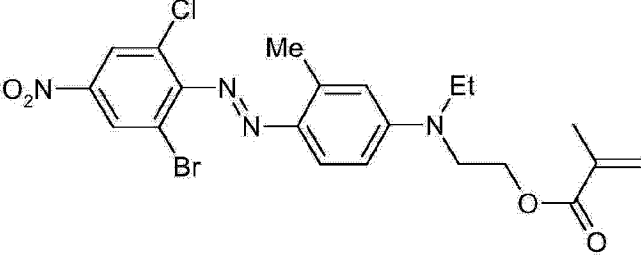
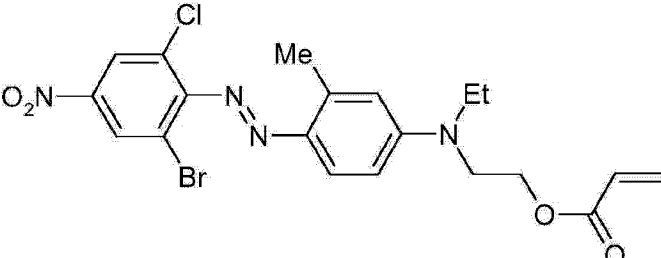
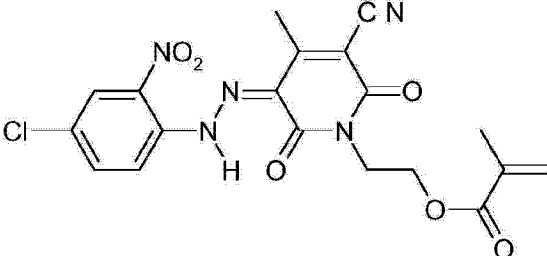
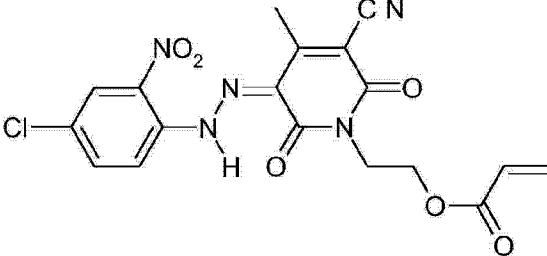
[0045] 表 1 溶剂可溶性反应性染料的实例,

[0046] 染料实例 1-8 可购自 Sigma-Aldrich chemical company

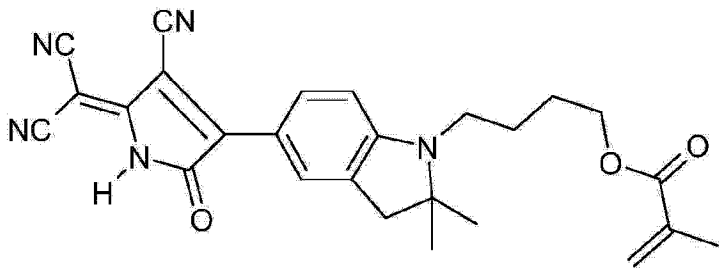
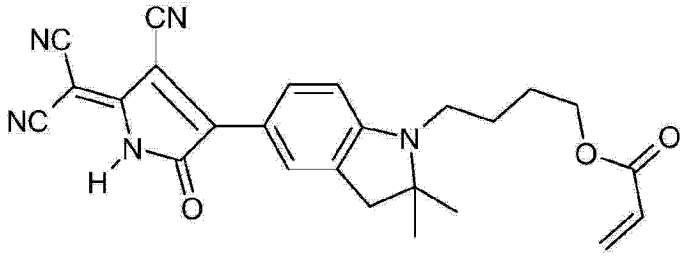
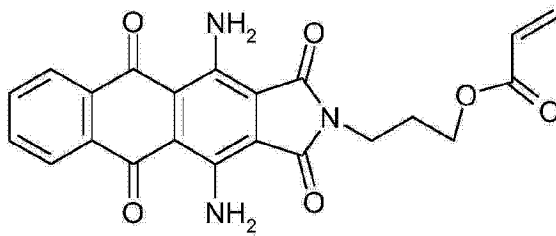
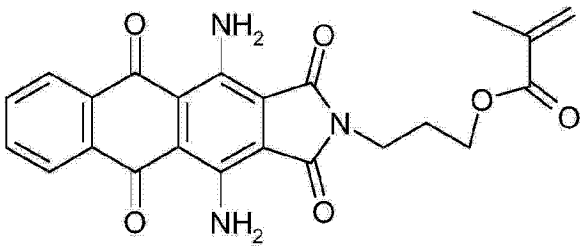
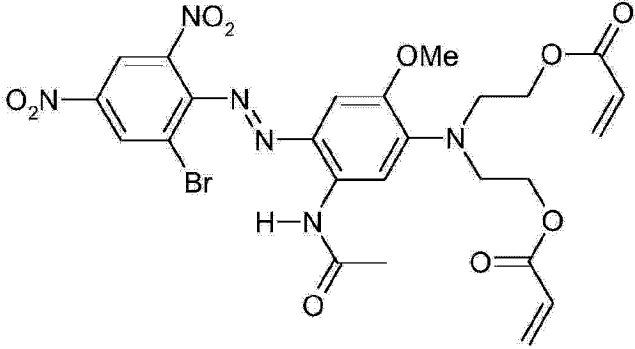
[0047]

1	分散红 1 丙烯酸酯	
2	分散红 1 甲基丙烯酸酯	
3	分散红 13 丙烯酸酯	
4	分散红 13 甲基丙烯酸酯	
5	分散黄 7 甲基丙烯酸酯	
6	分散黄 7 丙烯酸酯	

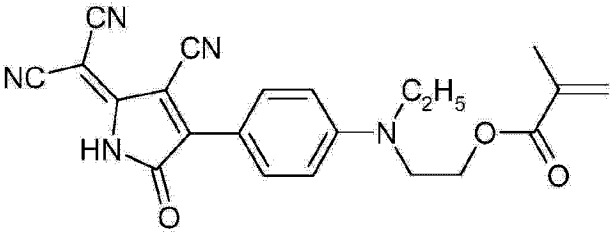
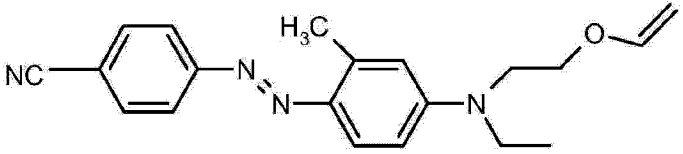
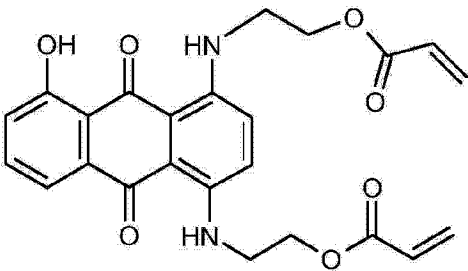
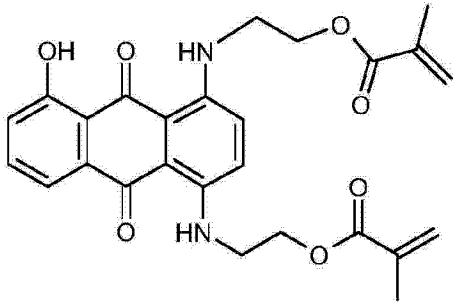
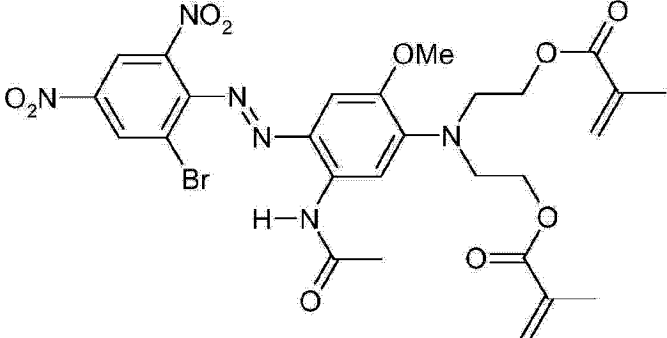
[0048]

7	分散橙 3 丙烯酰胺	
8	分散橙 3 甲基丙烯酰胺	
9		
10		
11		
12		

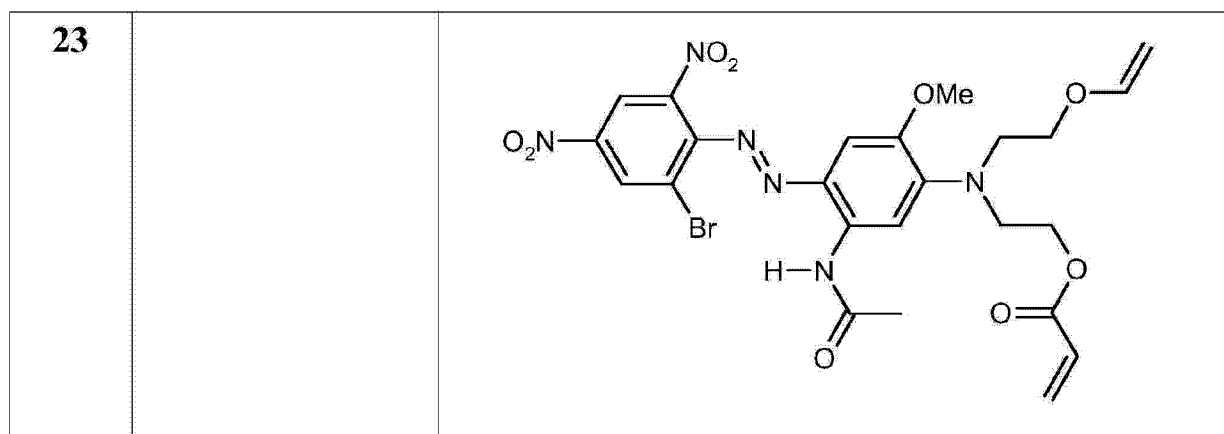
[0049]

13	
14	
15	
16	
17	

[0050]

18		
19		
20		
21		
22		

[0051]

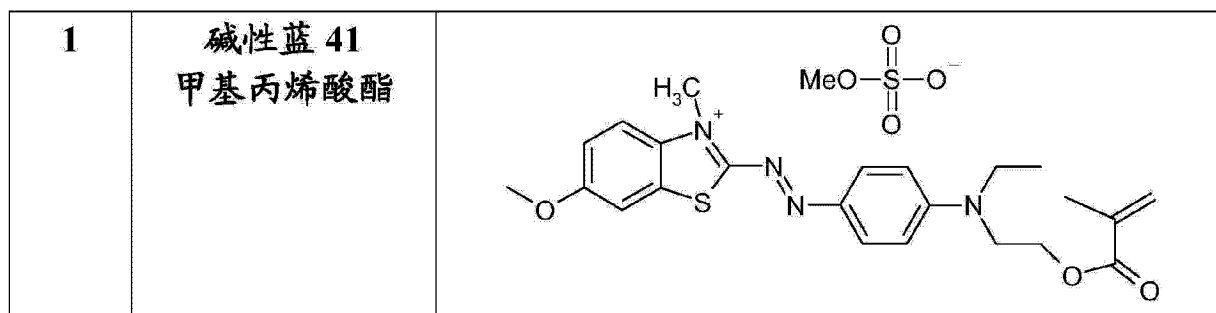


[0052] 阳离子型可聚合染料含有在应用中具有正电荷的共价连接基团,或在发色基团中含有正电荷。其可通过氮、磷、氧或硫原子或含有所述原子的基团(例如杂芳族(噻唑、咪唑)离域氮碱(胍等)的质子化或季胺化来获得。相关阴离子优选具有单电荷,并可为卤素(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、一元酸含氧阴离子(乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲烷磺酸根、对甲苯磺酸根、氢氧根、硝酸根等)。

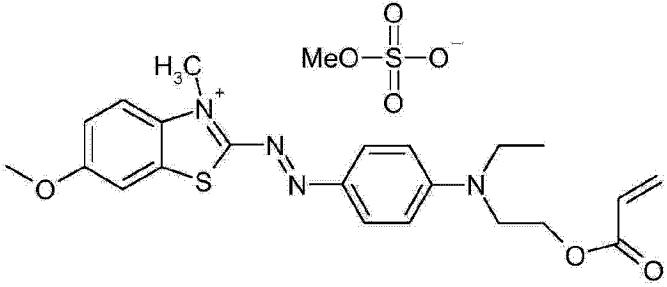
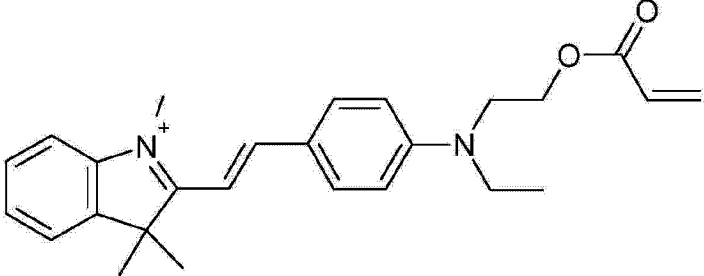
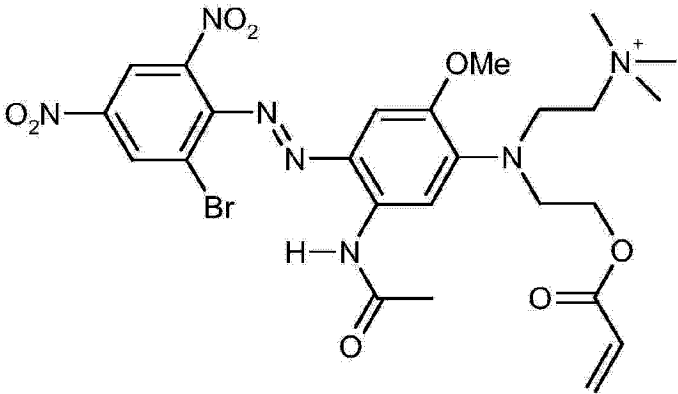
[0053] 水溶性阳离子型可聚合染料的优选实例列于表2中(反离子 $MeOSO_3^-$,也优选合适的是 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、和乙酸根)。

[0054] 表2

[0055]



[0056]

2		
3		
4		

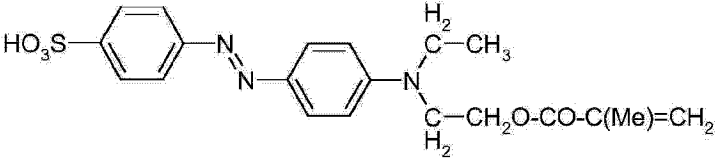
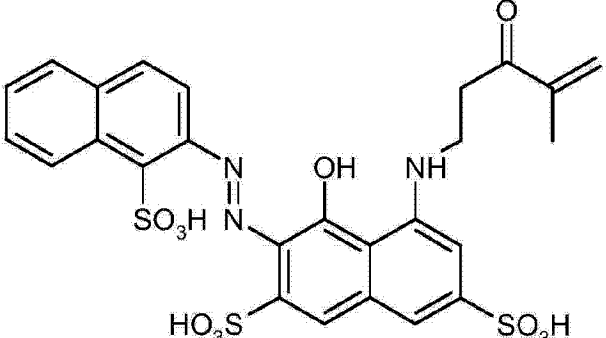
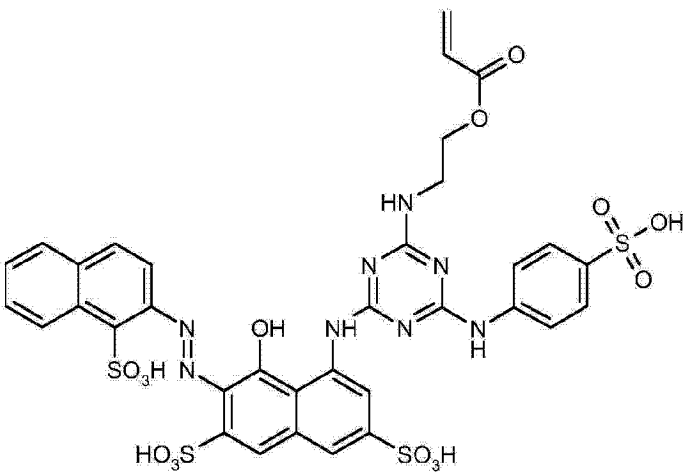
[0057] 阴离子型可聚合染料含有在应用中具有负电荷的共价连接基团,且可通过例如磺酸、羧酸、磷酸的酸性基团的去质子化获得。相关阳离子优选具有单电荷,并且可为金属(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等)、带电氮(NH_4^+ 、 NEt_3H^+ 、 NEt_4^+ 、 NMe_4^+ 、咪唑鎓阳离子等)、带正电的磷、硫等。水溶性阴离子型染料的优选实例为酸的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 NEt_4^+ 盐。

[0058] 另一优选实例为 $\text{CuPc}(\text{SO}_3^-)_n(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCMe}=\text{CH}_2)_m$,其中CuPc是铜酞菁, $m>1$, $n>1$, $m+n>2$ 并<16,并且优选范围为2-5。

[0059] 优选的染料酸列于表3中。优选的水分散性中性染料列于表4中。

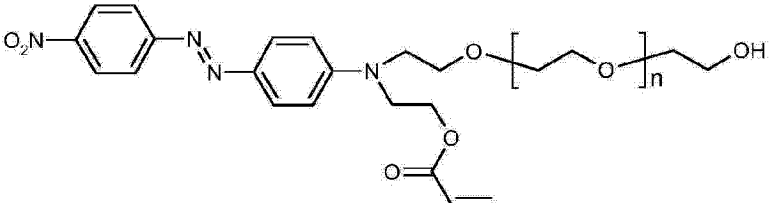
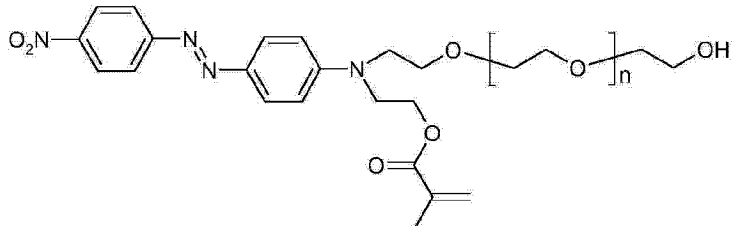
[0060] 表3

[0061]

1		
2		
3		

[0062] 表 4

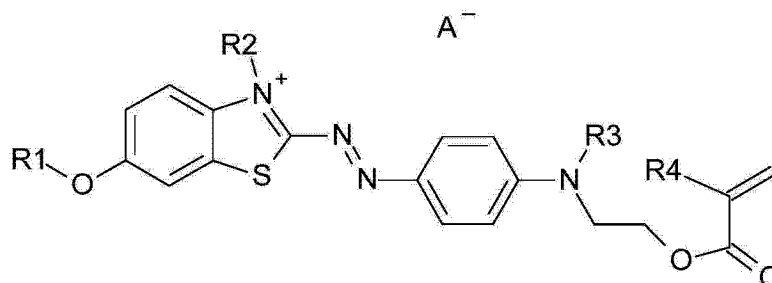
[0063]

1		
2		

[0064] 优选使用可聚合水溶性染料单体。这是有利的,因为此类染料不会溶解在非水性介质中,而是强有力地固定在聚合物颗粒中。因此,若颗粒形成后其中存在痕量的未聚合染料,则染料将不会浸出到 EPD 流体中。

[0065] 优选地,可使用可聚合水溶性染料单体,诸如阳离子型碱性蓝 41 (Basic Blue 41) 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物(表 2 中以编号 1 和 2 列出)及根据式 1 的类似染料。

[0066]



式 1

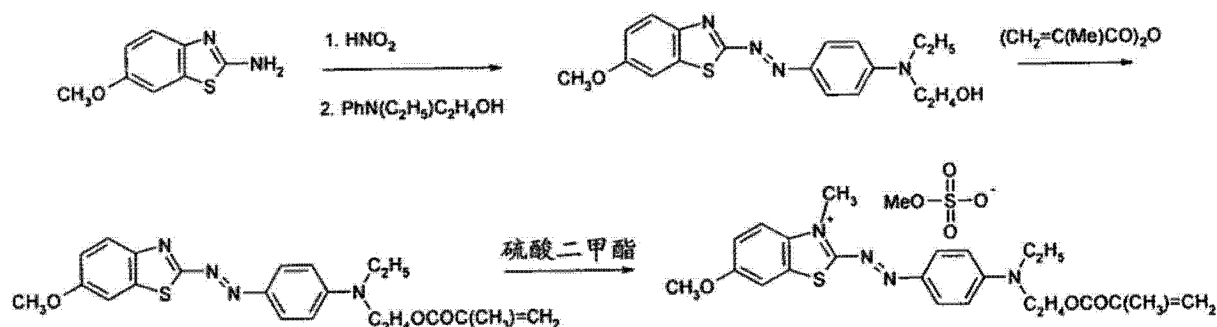
[0067] 其中 R1、R2、R3 = 烷基,优选为 C1-C4 烷基,

[0068] R4 = H 或 CH₃,

[0069] A⁻为卤素;一元酸含氧阴离子,优选为乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲烷磺酸根、对甲苯磺酸根、氢氧根或硝酸根,优选地,R1、R2、R4 = CH₃,并且 R3 = C₂H₅,A⁻ = 甲烷磺酸根。尤其优选的可聚合水溶性染料是阳离子型碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯衍生物。

[0070] 所述可聚合染料的制备通过阳离子型碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯衍生物来举例说明,该衍生物可通过以下流程中所示的 3 步骤反应来制备:

[0071]

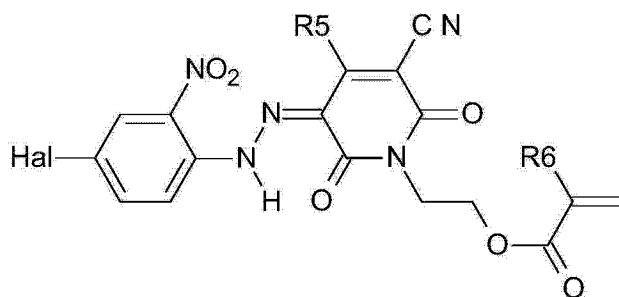


[0072] 本发明方法的另一意外优势在于,如果使用阳离子型或阴离子型染料,则同时将电荷引入至颗粒中,若使用中性染料则无此优势。这对于 EPD 单元中的 ζ 电位和迁移性而言是优选的。

[0073] 但是,溶剂可溶性染料,诸如市售的分散红 1 (Disperse Red 1) 甲基丙烯酸酯,也可进行聚合。

[0074] 具有如表 1 的染料 11 或 12 的结构的染料或如式 2 中所示的类似染料也是优选的。

[0075]



式 2

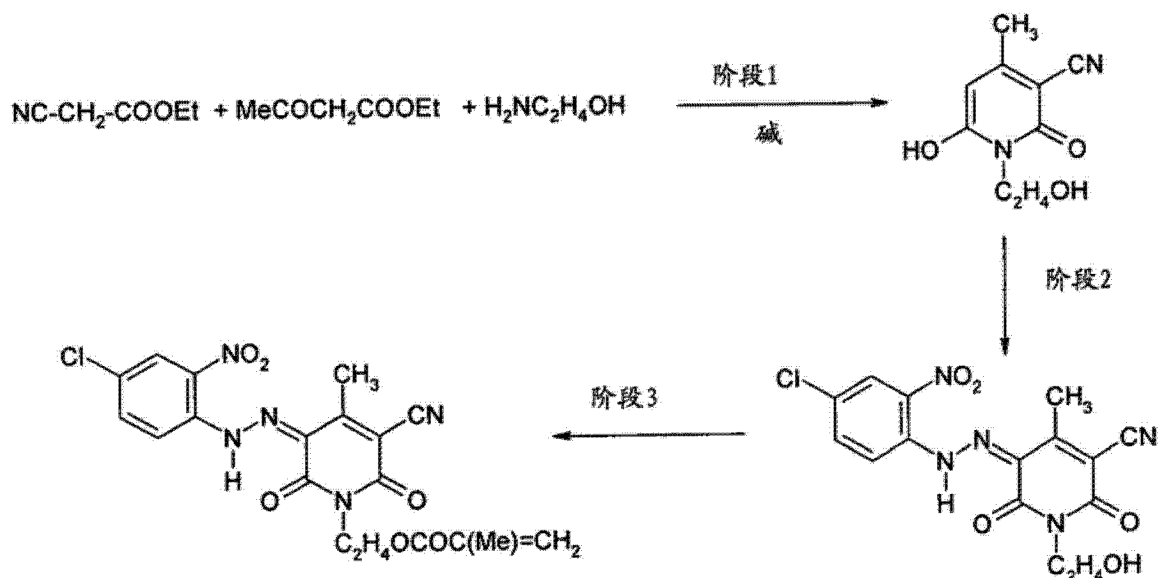
[0076] 其中 R5 为 C1-C4 烷基, 尤其为 CH₃,

[0077] R6 为 H 或 CH₃, 优选为 CH₃,

[0078] Hal 为卤素, 优选为 Cl。

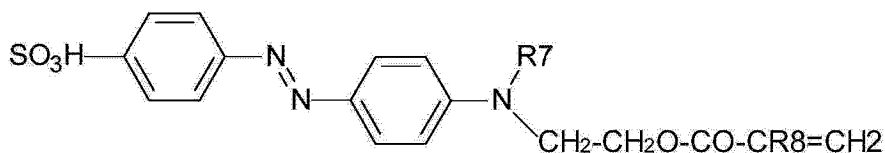
[0079] 所述可聚合染料的制备通过甲基丙烯酸酯衍生物 (表 1 的染料 11) 来举例说明, 该衍生物可通过以下流程中所示的 3 步骤反应来制备:

[0080]



[0081] 也可聚合这样的染料, 即其具有具有类似表 3 的染料 1 的结构, 如式 3 中所示。

[0082]



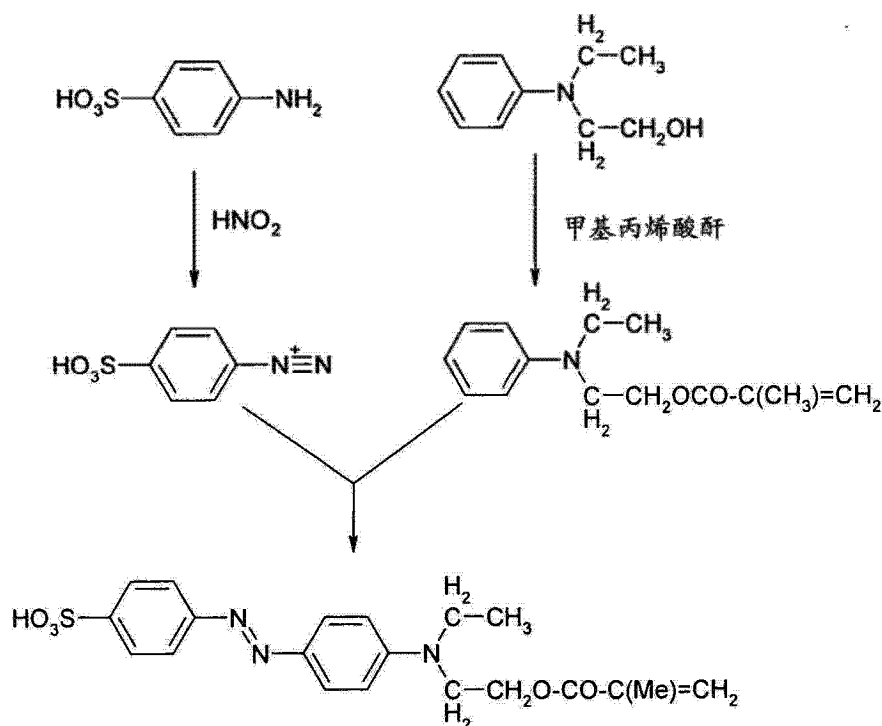
式 3

[0083] 其中 R7 为烷基, 优选为 C1-C4 烷基, 尤其为 CH₃,

[0084] R8 为 H 或 CH₃, 优选为 CH₃。

[0085] 所述可聚合染料的制备通过甲基丙烯酸酯衍生物 (表 3 的染料 1) 来举例说明, 该衍生物可通过以下流程中所示的 3 步骤反应来制备:

[0086]



[0087] 优选地,使用分散红 1 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物,式 1 的染料,尤其是阳离子型碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯衍生物,式 2 的染料,尤其是 R5 和 R6 为 CH₃且 Ha1 为 Cl,和式 3 的染料,尤其是 R7 和 R8 为 CH₃,作为用于本发明的可聚合染料。分散红 1 甲基丙烯酸酯,阳离子型碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯衍生物,及式 3 的染料,其中 R7 和 R8 为 CH₃,是尤其优选的。

[0088] 本发明的着色聚合物颗粒可用简单的单步骤反应在非水性介质,优选非极性介质中进行制备。优选溶剂通常为非极性烃溶剂,尤其是在 EPD 流体中使用的,即 Isopar 系列 (Exxon-Mobil)、Norpar、Shell-Sol (Shell)、Sol-Trol (Shell)、石脑油及其它石油溶剂,以及长链烷烃诸如十二烷、十四烷、癸烷和壬烷。尤其优选为十二烷。优选地,着色聚合物颗粒简单地通过过滤,优选通过倾倒悬浮液使其穿过微孔过滤器,即 0.1 微米微孔尺寸过滤器来从反应悬浮液中进行分离,或者所述颗粒可通过离心进行清洁。

[0089] 聚合条件根据所需的颗粒度及颗粒度分布来选择。对聚合条件的调节为本领域技术人员所熟知。

[0090] 优选使用分批聚合方法,其中在聚合过程开始时,完全添加所有反应物。在该方法中,对于给定的配制物,仅须调节相对较少的变量。在所述状况下,优选可改变反应温度、反应器设计及搅拌类型及速度。因此,使用分批聚合进行制备而不是半连续分批法,因为反应配制物的评估简单而且具有有限的灵活性。

[0091] 本发明方法的另一优势在于,其不使用表面活性剂。保护性胶体(水溶性聚合物)及表面活性剂由于会对颗粒内稳定性及颗粒度控制产生影响而通常为乳液聚合中的关键配方组合变量,但其可能对电泳反应产生不利影响。

[0092] 优选地,本发明的聚合为自由基聚合。

[0093] 通常,本发明的单体组合物包含在非水性溶剂中的至少一种可聚合染料、至少一种单体、至少一种引发剂,优选至少一种位阻稳定剂,和可选的至少一种带电共聚单体。

[0094] 优选地,本发明的单体组合物包含可聚合染料、至少一种单体、位阻稳定剂、引发剂,和非水性非极性溶剂。

[0095] 以下聚合颗粒制备中所述的单体可与可聚合染料组合产生可聚合染料 / 单体混合物,和 / 或所述单体可逐步并入至可聚合混合物中以产生特定效应,例如核 - 壳效应,使得更多染料存在于颗粒外壳上。尤其优选与可聚合染料相似的单体,诸如甲基丙烯酸甲酯与分散红 1 丙烯酸酯。

[0096] 颗粒可由大多数单体类型制备,特别地为,甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、 α 取代的丙烯酸酯、苯乙烯和乙烯醚、乙烯酯、丙烯醚、氧杂环丁烷及环氧化物来制备,但通常将在单体占最大百分比,交联剂其次,且包括带电单体(例如季胺化单体)的情况下制备。

[0097] 以下为可购自 Sigma-Aldrich chemical company 的所有可使用的实例。也可使用单体的混合物。

[0098] 甲基丙烯酸酯:甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸乙酯(EMA),甲基丙烯酸正丁基酯(BMA),甲基丙烯酸 2-氨基乙基酯盐酸盐,甲基丙烯酸烯丙酯,甲基丙烯酸苄基酯,甲基丙烯酸 2-丁氧基乙基酯,甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基)乙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸叔丁基酯,己内酯 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯,甲基丙烯酸 3-氯-2-羟丙基酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯,甲基丙烯酸二(乙二醇)甲基醚酯,甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯,甲基丙烯酸 2-乙氧基乙基酯,甲基丙烯酸乙二醇二环戊烯基醚酯,甲基丙烯酸乙二醇甲基醚酯,甲基丙烯酸乙二醇苯基醚酯,甲基丙烯酸 2-乙基己基酯,甲基丙烯酸糠基酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸糖基氧基乙基酯,甲基丙烯酸己基酯,甲基丙烯酸羟丁基酯,甲基丙烯酸 2-羟乙基酯,甲基丙烯酸 2-羟乙基酯,甲基丙烯酸羟丙基酯,甲基丙烯酸羟丙基酯和甲基丙烯酸羟异丙基酯的混合物,邻苯二酸 2-羟丙基 2-(甲基丙烯酰氧基)乙基酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸 2-异氰酸根乙基酯,甲基丙烯酸异癸酯,甲基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酰氯,甲基丙烯酸,甲基丙烯酸 2-(甲基硫代)乙酯,顺丁烯二酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基酯,丁二酸(单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)酯,甲基丙烯酸五溴苯基酯,甲基丙烯酸苯基酯,磷酸 2-羟乙基甲基丙烯酸酯酯,甲基丙烯酸硬脂基酯,3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐,四氢化糠基甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸 3-(三氯甲硅烷基)丙基酯,十三烷基甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯,3,3,5-三甲基环己基甲基丙烯酸酯,三甲基甲硅烷基甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸乙烯基酯。优选使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙酯(EMA),和 / 或甲基丙烯酸正丁酯(BMA)。

[0099] 丙烯酸酯:丙烯酸,4-丙烯酰吗啉(acryloylmorpholine),[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵,丙烯酸 2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙酯,苄基 2-丙基丙烯酸酯,2-丁氧基乙基丙烯酸酯,丙烯酸丁酯,叔丁基丙烯酸酯,丙烯酸 2-[(丁基氨基)羰基]氧基]乙酯,2-溴代丙烯酸叔丁基酯,4-叔-丁基环己基丙烯酸酯,2-羧基乙基丙烯酸酯,2-羧基乙基丙烯酸酯无水低聚物,丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯,二(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯工业级,二(乙二醇)2-乙基己基醚丙烯酸酯,丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯,丙烯酸 3-(二甲基氨基)丙基酯,二季戊四醇五 / 六丙烯酸酯,2-乙氧基乙基丙烯酸酯,丙烯酸乙酯,2-乙基丙烯酰氯,乙基 2-(溴甲基)丙烯酸酯,乙基顺式-(β -氰基)丙烯酸酯,乙二醇

二环戊烯基醚丙烯酸酯,乙二醇甲基醚丙烯酸酯,乙二醇苯基醚丙烯酸酯,乙基 2-乙基-丙烯酸酯,丙烯酸 2-乙基己基酯,乙基 2-丙基丙烯酸酯,乙基 2-(三甲基甲硅烷基甲基)丙烯酸酯,丙烯酸己基酯,4-羟基丁基丙烯酸酯,丙烯酸 2-羟乙基酯,2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯,丙烯酸羟丙基酯,丙烯酸异冰片基酯,丙烯酸异丁酯,异癸丙烯酸酯,异辛基丙烯酸酯,丙烯酸月桂基酯,甲基 2-乙酰胺丙烯酸酯,丙烯酸甲酯,甲基 α -溴代丙烯酸酯,甲基 2-(溴甲基)丙烯酸酯,甲基 3-羟基-2-亚甲基丁酸酯,十八烷基丙烯酸酯,五溴代苄基丙烯酸酯,五溴苯基丙烯酸酯,聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯,聚(丙二醇)丙烯酸酯,聚(丙二醇)甲基醚丙烯酸酯豆油,环氧化的丙烯酸酯,3-磺丙基丙烯酸钾盐,四氢化糠基丙烯酸酯,3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基丙烯酸酯,3,5,5-三甲基己基丙烯酸酯。优选地,使用丙烯酸甲酯,丙烯酸,丙烯酸乙酯(EMA),和/或丙烯酸正丁酯(BMA)。

[0100] 丙烯酰胺:2-丙烯酰胺基乙醇酸,2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸,2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸钠盐溶液,(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵溶液,3-丙烯酰胺基-1-丙醇溶液 *purum*, N-(丁氧基甲基)丙烯酰胺, N-叔-丁基丙烯酰胺,双丙酮丙烯酰胺, N,N-二甲基丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺, N-羟乙基丙烯酰胺, N-(羟甲基)丙烯酰胺, N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-异丙基甲基丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺, N-苯基丙烯酰胺, N-[三(羟甲基)甲基]丙烯酰胺,

[0101] 苯乙烯:苯乙烯、二乙烯基苯、乙氧基苯乙烯、4-苄氧基-3-甲氧基苯乙烯、2-溴苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、 α -溴苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-氯- α -甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯、1,3-二异丙基苯、3,4-二甲氧基苯乙烯、 α ,2-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、N,N-二甲基乙基苄胺、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、4-乙氧基苯乙烯、2-氟苯乙烯、3-氟苯乙烯、4-氟苯乙烯、2-异丙基苄胺、3-异丙基- α , α -二甲基苯甲基异氰酸酯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、3-硝基苯乙烯、2,3,4,5,6-五氟苯乙烯、2-(三氟甲基)苯乙烯、3-(三氟甲基)苯乙烯、4-(三氟甲基)苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯。优选使用苯乙烯和/或二乙烯基苯。

[0102] 乙烯基团:3-乙烯基苄胺、4-乙烯基苄胺、4-乙烯基苯甲醚、9-乙烯基蒽、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、乙烯基苄基氯、4-乙烯基苄基氯、(乙烯基苯甲基)三甲基氯化铵、4-乙烯基联苯、2-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯。

[0103] 其它可用单体为具有有助于颗粒稳定的基团的单体,例如聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯醚丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲醚丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯及上述物质的氟化单体。

[0104] 某些单体具有必要时用于进一步反应的基团,例如乙基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟基乙酯。

[0105] 下列化合物可用作颗粒内交联单体,来实现溶解度控制及耐溶剂溶胀性:二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、二乙烯基苯、己二酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、1,6-己二基双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、间苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、(亚甲基二-4,1-亚苯基)双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、丁二

酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、对苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、戊二酸双[4-(乙烯氧基甲基)环己基甲基]酯、1,4-丁二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇乙烯醚、丁基乙烯醚、叔丁基乙烯醚、2-氯乙基乙烯醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚、1,4-环己烷二甲醇乙烯醚、二(乙二醇)二乙烯醚、二(乙二醇)乙烯醚、乙二醇丁基乙烯醚、乙二醇乙烯醚、三[4-(乙烯氧基)丁基]苯偏三酸酯、甲基丙烯酸3-(丙烯酰氧基)-2-羟基丙酯、双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]磷酸酯、双酚A丙氧基化物二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-(1,2-二羟基亚乙基)双丙烯酰胺、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二尿烷二甲基丙烯酸酯、N,N'-亚乙基双(丙烯酰胺)、甘油1,3-二甘油酯、二甲基丙烯酸甘油酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二基双[氧基(2-羟基-3,1-丙二基)]双丙烯酸酯、羟基新戊酰羟基新戊酸酯双[6-(丙烯酰氧基)己酸酯]、新戊二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、三环[5.2.1.0]癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷苯甲酸酯二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物甲醚二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三[2-(丙烯酰氧基)乙基]异氰尿酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯。

[0106] 单体组合物可选地包含至少一种带电共聚单体。用于实现颗粒稳定性及颗粒度控制的阳离子型单体的实例为2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MOTAC)、丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(AOTAC)、[3-(甲基丙烯酰基胺基)丙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵甲基硫酸盐溶液、四烯丙基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、(乙烯基苯甲基)三甲基氯化铵。优选使用2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MOTAC)和丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(AOTAC)。

[0107] 阴离子型单体的实例为以下的钠、钾或三乙胺盐：甲基丙烯酸，丙烯酸，2-(三氟甲基)丙烯酸，3-(2-呋喃基)丙烯酸，3-(2-噻吩基)丙烯酸，3-(苯硫基)丙烯酸，聚(丙烯酸)钾盐，聚(丙烯酸)钠盐，聚(丙烯酸)，聚(丙烯酸，钠盐)溶液，反-3-(4-甲氧基苯甲酰基)丙烯酸，2-甲氧基肉桂酸，3-吡啶丙烯酸，3-甲氧基肉桂酸，4-咪唑丙烯酸，4-甲氧基肉桂酸，聚(苯乙烯)-嵌段-聚(丙烯酸)，聚(丙烯腈-共聚-丁二烯-共聚-丙烯酸)，二羧基封端的，聚(丙烯腈-共聚-丁二烯-共聚-丙烯酸)，二羧基封端的，甲基丙烯酸缩水甘油酯二酯，2,3-二苯基-丙烯酸，2-甲基-丙烯酸，3-(1-萘基)丙烯酸，3-(2,3,5,6-四甲基苯甲酰)丙烯酸，3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸，3-(4-吡啶基)丙烯酸，3-对-甲苯基-丙烯酸，5-降冰片烯-2-丙烯酸，反-3-(2,5-二甲苯酰)丙烯酸，反-3-(4-乙氧基苯甲酰)丙烯酸，反-3-(4-甲氧基苯甲酰基)丙烯酸，2,2'-(1,3-亚苯基)双(3-(2-氨基苯基)丙烯酸)，2,2'-(1,3-亚苯基)双(3-(2-氨基苯基)丙烯酸)盐酸盐，2,2'-(1,3-亚苯基)双(3-(2-硝基苯基)丙烯酸)，2-[2-(2',4'-二氟[1,1'-联苯基]-4-基)-2-氧基乙基]丙烯酸，2-(2-(2-氯代苯胺基)-2-氧基乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸，2-(2-((2-羟乙基)氨基)-2-氧基乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸，2-(2-(环己基氨基)-2-氧基乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸。

[0108] 优选的单体组合物包含甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸。

[0109] 优选在无表面活性剂的乳液共聚合中使用油溶性引发剂，来控制尺寸、颗粒形态

并且减少反应结束时残余的单体。优选地,在本方法的步骤 c) 中,加入一可溶于油的热引发剂。实例是 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺),2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯),2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈),又名 Vazo 67(DuPont),1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈),2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺],1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺,2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)(均可购自 Wako);Vazo 52 和 Vazo 64(可购自 DuPont),Luperox331。

[0110] 优选使用 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯),2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)或 Vazo 67。

[0111] 本发明的可聚合组合物通常包含 0.1-15,优选 1-10 重量%的染料,50-95 重量%,优选 70-90 重量%的单体,1-40 重量%,优选 1-10 重量%的交联单体,1-30 重量%,优选 1-10 重量%的离子单体和 0.1-10 重量%,优选 0.1-5 重量%的引发剂,全部百分数皆基于可聚合组合物的总重量(不包括溶剂)。

[0112] 根据本发明制备的聚合物颗粒优选为球状颗粒,其尺寸(直径)介于 50-1000nm 的范围内且优选具有单分散尺寸分布。优选的颗粒度为 50-600nm,优选为 50-560nm,尤其为 50nm-500nm,甚至更佳为 100nm-400nm。颗粒度为 150nm-400nm、尤其为 150nm-350nm 的颗粒为尤其优选的。颗粒度是通过诸如 Malvern NanoZS 颗粒分析器的常见设备测得的颗粒水性分散液的光子相关光谱来确定。

[0113] 电泳流体中聚合物颗粒的尺寸由于受到溶剂和/或表面活性剂影响而可能与水性分散液中测量的尺寸不同。在电泳流体中,本发明的聚合物颗粒的颗粒度优选为 100nm-800nm,尤其为 100nm-700nm,优选为 150nm-700nm。颗粒度为 150nm-600nm 的聚合物颗粒为尤其优选的。

[0114] 为了增强聚合颗粒在非极性连续相中的表面稳定化或位阻排斥,优选将位阻稳定剂结合到着色聚合物颗粒中。优选将非水性分散(NAD)稳定剂吸附到颗粒中。

[0115] 合适的 NAD 稳定剂为具有梳状结构的嵌段共聚物。尤其可使用分子量约为 10,000-100,000 的嵌段共聚物。主链与侧链(hair)的分子量比可为约 1:1。颗粒分散介质(非极性溶剂)优选为主链的不良溶剂。主链化学性质优选与颗粒相似。侧链优选为刚性的,并且侧链长度优选约为使颗粒空间位阻稳定所需的距离。颗粒分散介质优选为侧链的良溶剂。有可能使发色团和/或带电基团连接至主链和/或侧链上。NAD 稳定剂为市售的,或可以已知方法进行制备,此类方法,例如在如下文献中有所描述, 'Dispersion Polymerization in Organic Media', ISBN 0471054186, K. E. J. Barrett 编辑, John Wiley and Sons, Copyright 1975, by Imperial Chemical Industries Ltd 出版。优选的 NAD 稳定剂是,例如聚(羟基硬脂酸)、和聚(羟基硬脂酸)接枝(聚)甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物、得自 Lubrizol Ltd., UK 的 Solsperser 3000、Solsperser 11,200、Solsperser 13,300 和 Solsperser 13,240。有利地,另外包含共聚合的甲基丙烯酸缩水甘油酯的稳定剂永久地锁定在聚合物颗粒中。这可简单地通过在同一容器中升高温度并且添加二乙醇胺来进行。这打开了缩水甘油基环,该环接着可用于与得自甲基丙烯酸单体的未反应羧酸基团进行聚合。

[0116] 优选可使用偶氮双异丁腈(AIBN)或 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈(Vazo 67)作为

引发剂来使甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸、染料单体、1-辛硫醇和 NAD 稳定剂进行无乳化剂的共聚合,由此制备交联的共聚物纳米颗粒。优选地,使用分批法进行聚合。

[0117] 本发明的颗粒主要设计用于电泳显示器中。典型电泳显示器优选由分散于低极性或非极性溶剂中的颗粒以及改善电泳特性(诸如稳定性及电荷)的添加剂组成。所述分散液的实例充分描述于以下文献中:例如 US7,247,379、W099/10767、US2007/0128352、US7,236,290、US7,170,670、US7,038,655、US7,277,218、US7,226,550、US7,110,162、US6,956,690、US7,052,766、US6,194,488、US5,783,614、US5,403,518、US5,380,362。

[0118] 改善流体的稳定性(通过空间稳定作用,或通过作为荷电介质(charging agent)使用)的典型添加剂为本领域技术人员所熟知,并且包括(但不限于)Brij, Span 和 Tween 系列表面活性剂(Aldrich), Solsperser, Ircosperser 和 Colorburst 系列(Lubrizol), OLOA 荷电介质(Chevron Chemicals) 和 Aerosol-OT(Aldrich)。

[0119] 也可并入任何其它改善电泳特性的添加剂,只要其可溶于配制物介质中即可,特别地,经设计使得沉降效应降至最低的增稠剂或聚合物添加剂。

[0120] 分散溶剂可主要根据介电常数、折射率、密度和粘度来选择。优选的溶剂选择应显示低介电常数(<10,更优选<5)、高体积电阻率(约 10^{15} ohm-cm)、低粘度(小于 5cst)、低水溶性、高沸点(>80°C)和与颗粒相似的折射率及密度。为了改变在最终应用的行为,调节所述变量是有用的。例如,在慢切换的应用场合,诸如海报显示或货架标签中,宜增加粘度来改善影像持续时间,但代价为切换速度减慢。然而,在需要快切换的应用场合,例如电子书和显示器中,较低粘度使得能够较快进行切换,但代价为影像保持稳定的持续时间缩短(且由于需要更频繁地对显示器进行访问而增加了功率消耗)。优选溶剂通常为非极性烃溶剂,诸如 Isopar 系列(Exxon-Mobil)、Norpar、Shell-Sol(Shell)、Sol-Trol(Shell)、石脑油及其它石油溶剂,以及长链烷烃(诸如十二烷、十四烷、癸烷和壬烷)。这些倾向于为低介电常数、低粘度和低密度溶剂。密度匹配的颗粒/溶剂混合物将较大程度地改善沉降(settling/sedimentation)特征且因此为合乎需要的。因此,通常可以添加卤化溶剂以使密度能够匹配。所述溶剂的典型实例为 Halocarbon 油系列(Halocarbon 产品)或四氯乙烯、四氯化碳、1,2,4-三氯苯及类似溶剂。所述溶剂中的许多消极方面体现在毒性及环境友好性,因此,在一些状况下,也宜添加增强沉降稳定性的添加剂而不使用此类溶剂。

[0121] 用于本发明颗粒的配制物中的优选添加剂及溶剂为 OLOA11000(Chevron Chemicals)、Ircosperser 2153(Lubrizol Ltd) 和十二烷(Sigma Aldrich)。

[0122] 通常,电泳流体包含带电无机纳米颗粒,诸如二氧化钛、氧化铝或硫酸钡,其涂有表面层以促进在介电介质和介电流体介质中的良好分散。用于分散颗粒的溶剂及添加剂并不限于本发明实施例中所用的那些,并且可以使用多种其它溶剂和/或分散剂。适用于电泳显示器的溶剂和分散剂的清单可见于现有文献,特别是 W099/10767 和 W02005/017046。电泳流体接着通过各种像素架构并入至电泳显示组件中,所述像素架构可见于诸如 C. M. Lampert, Displays ;2004, 25(5), 由 Elsevier B. V., Amsterdam 出版。

[0123] 电泳显示器通常包含电泳显示介质,其与单片(monolithic)或图案化背板电极(backplane electrode)结构紧密组合,该电极结构适用于在黑色与白色光学状态或其中间灰阶状态之间切换像素或图案化元件。

[0124] 本发明的电泳颗粒适用于所有已知的电泳介质及电泳显示器,例如可弯曲显示

器、单颗粒系统、双颗粒系统、染色流体、包含微囊的系统、微杯 (microcup) 系统、气隙 (airgap) 系统和其他在 C. M. Lampert, Displays ;2004, 25 (5) 中描述的, 该文献由 Elsevier B. V., Amsterdam 出版。可弯曲显示器的实例为动态键盘、电子纸表、动态标签及广告、电子阅读器、可卷式显示器、智能卡媒体、产品包装、行动电话、膝上型计算机、显示卡、数字标牌。

[0125] 除发明内容中所提及的优选化合物、其用途、组合物及方法以外, 本申请进一步公开了本发明主题的优选组合。

[0126] 因此, 所引用的参考文献中的公开内容亦明确作为本申请案的公开内容的一部分。

[0127] 下列实例更详细地说明了本发明, 但不限制本发明的保护范围。具体地, 除非另作说明, 否则实例中所述的作为相关实施例基础的化合物特征、特性及优势亦适用于其它未详细描述但属于保护范围内的物质及化合物。另外, 本发明可在全部权利要求范围内实施, 而限于本文中所提及的实例。

实施例

[0128] 使用 Malvern NanoZS 颗粒分析器对配制物进行表征。该仪器测量分散体中的颗粒的尺寸和电泳流体的 ζ 电位。 ζ 电位 (ZP) 是通过实时测量电泳迁移率而获得, 因此指示了流体是否适用于电泳应用。

[0129] 实施例 1: 通过分散体聚合来制备含有分散红甲基丙烯酸酯的红色颗粒

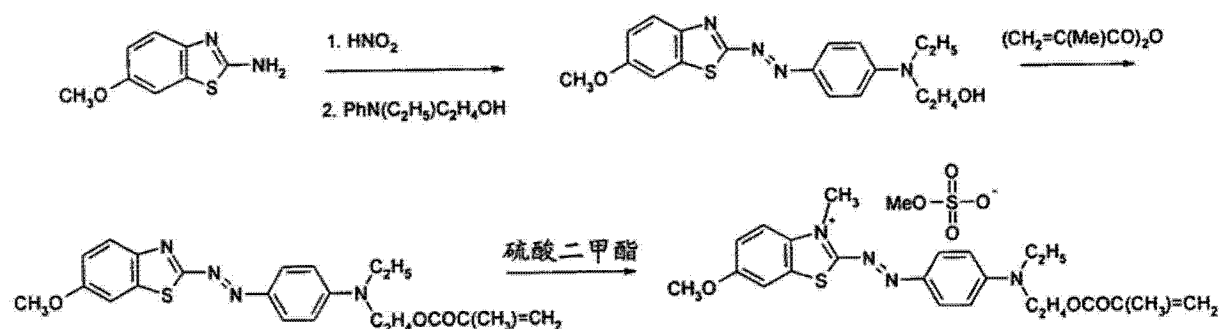
[0130] 将在溶剂中的装饰性 NAD 稳定剂 33.8 重量% (得自 ICI Ltd., 产品编号 X190-442), 在冷甲醇中沉淀, 干燥并溶解在乙酸乙酯 (Aldrich) 和乙酸丁酯 (Aldrich) 的 50:50 混合物中。

[0131] 将甲基丙烯酸甲酯 (25.5g), 甲基丙烯酸 (0.5g), 分散红 1 甲基丙烯酸酯 (0.53g), 偶氮异丁腈 (0.23g), 1-辛烷硫醇 (0.14g), 十二烷 (23.63g), 和 NAD 稳定剂 (4.25g) (30 重量%, 在 50:50 乙酸乙基酯 / 乙酸丁基酯中) 进行混合, 并在烧瓶中在 80°C 加热两小时。温度被升到 120°C。加入二乙醇胺 (0.2g)。在 12 小时后, 将反应混合物冷却到室温。通过施加真空, 分散体在不锈钢夹持器上的 47mm 盘式过滤器上进行过滤到吸滤瓶中。使用 0.1 μ m 孔尺寸的 Durapore 膜作为过滤介质。颗粒用十二烷进行洗涤。一旦洗液变成无色, 将颗粒再分散在十二烷中。

[0132] 产量: 23g

[0133] 实施例 2: 制备 CI 碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯衍生物

[0134]



[0135] 阶段 1

[0136] 在 50℃ 下,在乙酸 (70ml) 与丙酸 (50ml) 的混合物中搅拌 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑 (18.0g)。将所得溶液冷却至 -10℃。逐滴添加亚硝酰硫酸溶液 (40 重量%,于硫酸中) (32.0g)。添加此混合物至 N-乙基-N-(2-羟基乙基)苯胺和氨基磺酸 (1.0g) 在乙酸 (25ml) 和冰/水 (100ml) 的搅拌溶液中。20 分钟后,逐滴添加氢氧化钾溶液使 pH 值升至 4。形成焦油状残余物;再搅拌混合物 2 小时直至焦油凝固为止。收集此固体,用水洗涤且接着溶解于乙醇和丙酮中,得到深红色溶液。添加热水使固体沉淀,过滤移除该固体。用冷乙醇洗涤固体并干燥 (29.5g, 产率 83%), Mp: 178-179℃。

[0137] 阶段 2

[0138] 在二氯甲烷 (100ml) 和吡啶 (20ml) 中搅拌上述羟乙基分散性染料 (10.7g)。添加甲基丙烯酸酐 (10ml),且在回流下加热混合物 24 小时。冷却至室温,随即添加水 (5ml) 且搅拌混合物 2 小时。在减压下移除挥发性物质,留下焦油状残余物,在 5 重量%碳酸氢钠水溶液中搅拌该残余物 16 小时。所得粗产物溶解于二氯甲烷/己烷 (60/40) 中,并通过硅胶。移除溶剂后,固体残余物 (9.7g) 从 2-丙醇中结晶得到红宝石状结晶固体。

[0139] 产量: 7.0g, 55%。mp: 123-125℃。

[0140] 阶段 3

[0141] 在 100℃ 下,逐滴添加硫酸二甲酯 (1ml) 至甲基丙烯酸酯 (1.06g) 在甲苯 (25ml) 的搅拌溶液中。10 分钟后焦油开始沉积于烧瓶壁上,使混合物冷却至室温。用冷甲苯洗涤焦油并且在乙酸乙酯 (25ml) 中搅拌过夜。收集所得半固体残余物,添加至 2-丙醇中,加热混合物至沸腾。冷却后,固体随即沉积,用冷丙醇洗涤且干燥。

[0142] 产量: 1.22g, 89%。Mp: 140-142℃ (97.3%, HPLC 的主成分)。

[0143] C23H27N4OS 给出离子质量为 439。

[0144] 样品的质谱以正离子模式提供谱图。

[0145] (EI+)

[0146] 谱图显示位于 m/z 439 处的离子,其对应于所建议结构的阳离子。

[0147] 实施例 3:制备含有碱性蓝 41 甲基丙烯酸酯的蓝色颗粒

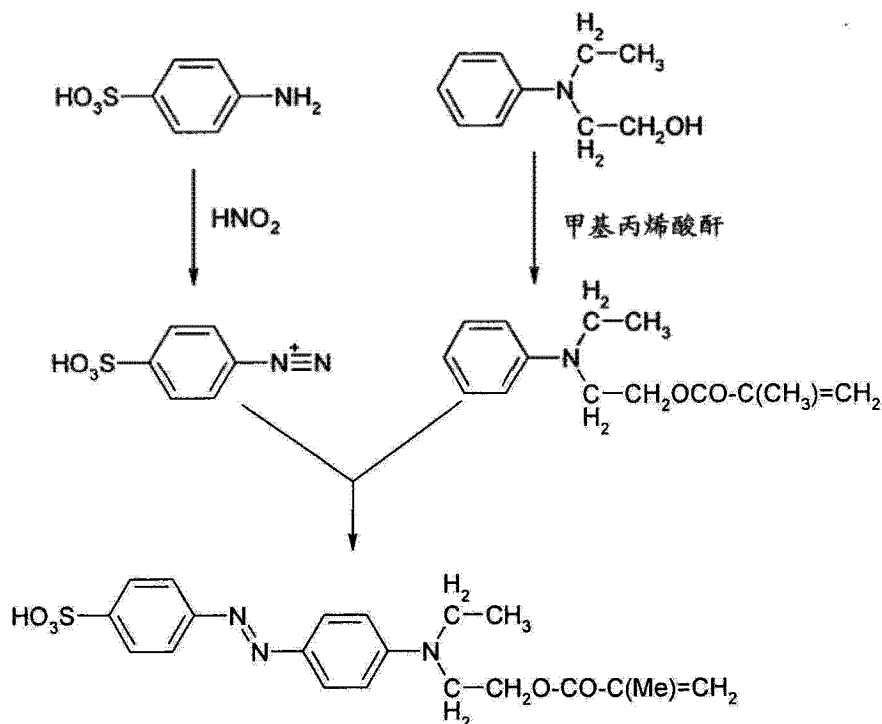
[0148] 在 100ml 锥形烧瓶中,加入 25.5g 甲基丙烯酸甲酯和 0.5g 甲基丙烯酸,0.53g 碱性蓝色 41 甲基丙烯酸酯,0.23g AIBN,0.14g 1-辛烷硫醇,23.63g 十二烷,和实施例 1 中使用的 4.25g NAD 稳定剂 (30 重量%,在 50:50 乙酸乙酯/乙酸丁酯中)。反应混合物在 80℃ 的水浴中加热两小时,同时加以振荡。温度被升到 120℃。加入二乙醇胺 (0.2g)。在 12 小时后,将反应混合物冷却到室温。通过施加真空,分散体在不锈钢夹持器上的 47mm 盘式过滤器上进行过滤到吸滤瓶中。使用 0.1 μm 孔尺寸的 Durapore 膜作为过滤介质。颗粒用十二烷进行洗涤。一旦洗液变成无色,将颗粒再分散在十二烷中。

[0149] 产量: 大约 20g

[0150] 通过用少量水清洗颗粒分散体 - 在水相中未发现颜色,来测试颗粒的色牢度。当使用含有少量碱性蓝 41 甲基丙烯酸酯的十二烷来进行反复测试时,可清楚地在水相中检测到染料。这是染料结合到颗粒中以及色牢度的强有力的实验证据。

[0151] 实施例 4:制备在实施例 5 的颗粒制备中使用的黄色染料

[0152]



[0153] 阶段 1

[0154] 将甲基丙烯酸酐 (7.7g, 0.05mol) 加入到 N-(2-羟乙基)-N-乙基苯胺 (6.6g, 0.04mol) 在吡啶 (25ml) 的溶液中, 在 55℃ 搅拌混合物 2 小时。在冷却时, 将混合物通过硅胶得到 N-(2-丙烯酰氧基乙基)-N-乙基苯胺, 其为浅黄色的油。5.3g, 65%

[0155] 阶段 2

[0156] 将亚硝酸钠 (10.2ml, 0.0204mol) 和对氨基苯磺酸 (3.46g, 0.02mol) 的冷溶液加入到搅拌的冰/稀盐酸混合物中。在 1 小时后, 在 0 到 5℃ 时, 通过加入氨基磺酸来破坏过量的亚硝酸, 将得到的重氮盐加入到 N-(2-丙烯酰氧基乙基)-N-乙基苯胺 (4.06g, 0.02mol) 乙酸水溶液中的溶液中。通过逐滴加入氨水, 缓慢将冷溶液的 pH 值升到 4.5。在 2 小时后, 让混合物升温到室温, 并边搅拌边缓慢加入硫酸铵 (5%)。收集得到的粘性固体 (4), 并与丙酮一起进行研磨并干燥。7.1g, 82%。¹H NMR 显示了想要的信号。

[0157] 实施例 5: 制备含有实施例 4 的酸性黄甲基丙烯酸酯染料的黄色颗粒

[0158] 在 250ml 的 3 颈烧瓶中, 加入甲基丙烯酸甲酯 (8.5g, 0.085mol) 和甲基丙烯酸 (0.17g, 1.93mmol), 酸性黄染料甲基丙烯酸酯 (4) (0.18g), Vazo67 (0.8g), 1-辛烷硫醇 (0.5g, 0.319mmol), 十二烷 (7.87g), 和实施例 1 中使用的 NAD 稳定剂 (1.42g) (30 重量%, 在 50:50 乙酸乙酯/乙酸丁酯中)。反应混合物在 80℃ 的油浴中搅拌两小时。温度被升到 120℃。加入二乙醇胺 (0.2g)。在 12 小时后, 将反应混合物冷却到室温。将分散体通过 50 微米布进行过滤。颗粒用十二烷进行洗涤。一旦洗液变成无色, 将颗粒再分散在十二烷中。

[0159] 将洗过的黄色分散体进行离心和再分散若干次, 来检查是否有黄色染料从颗粒中浸出出来。

[0160] 上清液显示无色透明, 表明染料没有浸出到十二烷中。

[0161] 另外, 用在适当范围 (一般 350-700nm) 的紫外线/可见光光谱分析设备, 来对上清液进行分析, 来测定是否发生了染料浸出。没有检测到浸出。

[0162] 实施例 6 :含有实施例 1 的红色颗粒的电泳配制物

[0163] 将 0.00643g 的 Aerosol-OT (Sigma-Aldrich) 加入到在十二烷中的 2.13900g 实施例 1 的红色颗粒 (约 25%固含量) 中,并且涡旋混合。然后滚筒式混合分散液过夜。

[0164] 尺寸 (438nm),电泳迁移率 ($0.04175 \mu \text{mcm/Vs}$), ZP (-47.3mV)。

[0165] 实施例 7 :含有实施例 1 的红色颗粒的电泳配制物

[0166] 将 0.00616g 的 OLOA-11000 (Chevron Chemicals) 加入到在十二烷中的 2.00151g 的实施例 1 的红色颗粒 (约 25%固含量) 中,并且涡旋混合。然后滚筒式混合分散液过夜。

[0167] 尺寸 (438nm),电泳迁移率 ($0.02538 \mu \text{mcm/Vs}$), ZP (-24.7mV)。

[0168] 实施例 8 :含有实施例 3 的蓝色颗粒的电泳配制物

[0169] 将 0.0500g 的 A-OT (Sigma Aldrich) 加入到在十二烷中的 0.1139g 的实施例 3 的蓝色颗粒 (约 25%固含量) 和 0.8350g 十二烷中,并且涡旋混合。然后滚筒式混合分散液过夜。

[0170] 尺寸 (320nm),电泳迁移率 ($2.305 \text{m}^2/\text{Vs} \times 10^{-10}$), ZP (-24.8mV)。

[0171] 实施例 9 :含有实施例 3 的蓝色颗粒的电泳配制物

[0172] 将 0.0076g 的清洁剂 Infineum E (Infineum Corporation) 加入到在十二烷中的 0.1132g 的实施例 3 的蓝色颗粒 (约 25%固含量) 和 0.8789g 的十二烷中,并且涡旋混合。然后滚筒式混合分散液过夜。

[0173] 尺寸 (307nm),电泳迁移率 ($8.148 \text{m}^2/\text{Vs} \times 10^{-10}$), ZP (+87.8mV)。