(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0037990
(43) 공개일자 2016년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/167 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/167 (2013.01)
G02F 2001/1678 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7005059
(22) 출원일자(국제) 2014년07월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/047627
(87) 국제공개번호 WO 2015/013279
국제공개일자 2015년01월29일
(30) 우선권주장
13/952,136 2013년07월26일 미국(US)

(71) 출원인
이 잉크 캘리포니아 엘엘씨
미국 94538 캘리포니아주 프리몬트 시브릿지 드라이브 47485
(72) 발명자
두 후이
미국 94538 캘리포니아주 프리몬트 시브릿지 드라이브 47485
린 크레이그
미국 94538 캘리포니아주 프리몬트 시브릿지 드라이브 47485
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

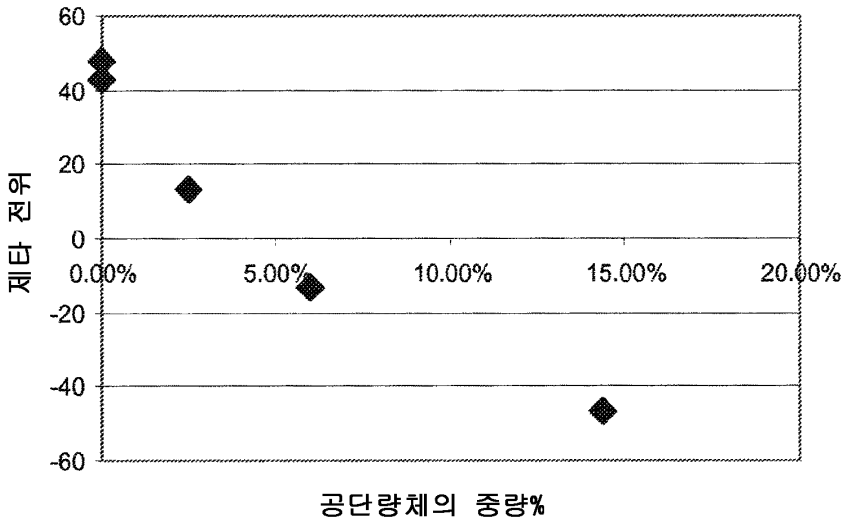
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **전기 영동 유체**

(57) 요 약

본 발명은 용매 중 분산되어 있는 하전된 복합체 안료 입자를 포함하는 디스플레이 유체에 관한 것이다. 복합체 안료 입자는 적어도 코어 안료 입자, 코어 안료 입자 상에 코팅된 쉘 및 복합체 안료 입자의 표면 상의 입체 안정화제 분자를 포함하고, 여기서 쉘은 단량체 및 공단량체로부터 형성된다. 복합체 안료 입자를 포함하는 디스플레이 유체는 디스플레이 성능의 개선을 제공한다.

대 표 도



(72) 발명자

왕 밍

미국 94538 캘리포니아주 프리몬트 시브릿지 드라이브 47485

장 홍메이

미국 94538 캘리포니아주 프리몬트 시브릿지 드라이브 47485

명 세 서

청구범위

청구항 1

복합체 안료 입자의 전하 레벨을 조정하는 방법으로서, 하기를 포함하는 방법:

(i) 단량체를 포함하는 조성물을 제공하는 것,

(ii) 조성물에 첨가 될 공단량체를 선택하는 것으로서, 공단량체가 복합체 안료 입자에 양전하 또는 음전하를 도입하거나 복합체 안료 입자의 전하 레벨을 변경시킬 수 있는 것을 선택하는 것,

(iii) 조성물을 이용하여 복합체 안료 입자의 쉘을 형성하는 것.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단량체가 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 비닐 피리딘, n-비닐 피롤리돈, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단량체가 탄화수소 측쇄를 갖는 스티렌, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트인 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 공단량체가 비닐벤질-아미노에틸아미노-프로필-트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐인산, 2-아크릴아미노-2-메틸프로판 술폰산, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 및 N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 공단량체가 음전하를 도입하기 위한, 플루오린화 아크릴레이트 또는 플루오린화 메타크릴레이트인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 공단량체가 음전하를 도입하기 위한, 2-퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트 또는 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 공단량체가 양전하를 도입하기 위한, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 또는 N-[3-(디메틸아미노)프로필]-메타크릴아미드인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 공단량체가 양전하를 도입하기 위하여, -NHR, $-NR_2$, -NH- 및 $-NH_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기를 포함하고, 여기서 R 은 4 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 단량체와 공단량체의 쌍이 메틸 메타크릴레이트와 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 2-퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트, 또는 메틸 메타크릴레이트와 2,2,2-트리플루오로에틸

메타크릴레이트인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 단량체와 공단량체의 총합에 대한 공단량체의 몰비가 0.1 내지 50% 인 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 단량체와 공단량체의 총합에 대한 공단량체의 몰비가 1 내지 10% 인 방법.

청구항 12

적어도 코어 안료 입자, 코어 안료 입자 상에 코팅된 쉘 및 복합체 안료 입자의 표면 상의 입체 안정화제 (steric stabilizer) 분자를 포함하는 전기 영동 디스플레이용 복합체 안료 입자로서, 여기서 쉘은 단량체 및 공단량체로부터 형성되고, 여기서 단량체는 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 비닐 피리딘, n-비닐 피롤리돈, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트인 복합체 안료 입자.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 공단량체가 2-퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트, 2,2,2- 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트 또는 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트인 입자.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 공단량체가 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 또는 N-[3-(디메틸아미노)프로필]-메타크릴아미드인 입자.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 단량체와 공단량체의 총합에 대한 공단량체의 몰비가 0.1 내지 50% 인 입자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기 영동 유체를 형성하는 데 사용될 수 있는 복합체 안료 입자의 제조, 및 수득되는 디스플레이 유체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 영동 디스플레이 (EPD) 는 유전체 용매 중에 분산되어 있는 하전된 안료 입자에 영향을 미치는 전기 영동 현상에 입각한 비-방출성(non-emissive) 디바이스이다. EPD 는 일반적으로 이격된 판상 전극(spaced-apart plate-like electrode) 한 쌍을 포함한다. 일반적으로 시인 측(viewing side) 에 있는, 하나 이상의 전극판은 투명하다. 유전체 용매와 그 중에 분산되어 있는 하전된 안료 입자로 구성된 전기 영동 유체는 두 전극판 사이를 둘러 싸고 있다.

[0003] 전기 영동 유체는 대조색의 용매 또는 용매 혼합물 중에 분산되어 있는 1 종의 하전된 안료 입자를 가질 수 있다. 이러한 경우, 두 전극판 사이에 전압차가 부과되면, 안료 입자는 인력에 의해 안료 입자의 반대 극성 판으로 이동한다. 따라서, 투명한 판에 보여지는 색은 용매의 색 또는 안료 입자의 색일 수 있다. 판의 극성의 반전은 입자가 반대쪽 판으로 되돌아가도록 야기하고, 그렇게 함으로써 색이 반전된다.

[0004] 대안적으로는, 전기 영동 유체는 대조색 및 반대 전하를 갖는 2 종의 안료 입자를 가질 수 있고, 그 2 종의 안료 입자는 투명한 용매 또는 용매의 혼합물 중에 분산된다. 이러한 경우, 두 전극판 사이에 전압차가 부과

되면, 2 종의 안료 입자는 디스플레이 셀의 반대 끝쪽으로 (상부 또는 하부) 이동할 것이다. 따라서 2 종의 안료 입자 중 하나의 색이 디스플레이 셀의 시인 측에서 보여질 것이다.

[0005] 또 다른 대안으로, 하이라이트(highlight) 또는 다색 디스플레이 디바이스 형성을 위해 전기 영동 유체에 다른 색을 가진 안료 입자를 첨가한다.

[0006] 모든 종의 전기 영동 디스플레이에서, 디스플레이 개개의 디스플레이 셀 내에 함유된 유체는 분명히 디바이스의 가장 중요한 부분 중 하나이다. 유체의 조성물은, 크게, 디바이스의 수명, 명암비, 전환 속도 및 쌍안정성(bistability) 까지도 결정한다.

[0007] 이상적인 유체에서, 하전된 안료 입자는 모든 작동 조건 하에서, 서로 또는 전극에 응집하거나 달라붙지 않고 분리된 채로 남아있다. 또한, 유체 중 모든 요소는 화학적으로 안정해야 하고 전기 영동 디스플레이 중 존재하는 다른 재료와 양립 가능해야 한다.

[0008] 현재, 전기 영동 유체 중 안료 입자는 흔히 입자들이 분산되어 있는 용매의 밀도보다 훨씬 높은 밀도를 갖기 때문에, 불량한 그레이 레벨(grey level) 쌍안정성 및 수직 고정 문제와 같은 성능 문제가 야기된다.

[0009] **도면의 간단한 설명**

[0010] 도 1a 및 1b 는 본 발명의 복합체 안료 입자를 나타낸다.

[0011] 도 2 는 본 발명의 복합체 안료 입자의 제조에 적합한 방법의 반응 단계를 나타낸다.

[0012] 도 3 및 4 는 복합체 안료 입자의 합성 방법에서의 공단량체를 이용한 전하 극성 및 전하 레벨의 조정 가능성을 입증한다.

발명의 내용

[0013] **발명의 요약**

[0014] 본 발명은 용매 중 분산되어 있는 하전된 복합체 안료 입자를 포함하는 디스플레이 유체에 관한 것으로, 여기서 각 복합체 안료 입자는 적어도 코어 안료 입자, 코어 안료 입자 상에 코팅된 쉘 및 복합체 안료 입자의 표면 상의 입체 안정화제(steric stabilizer) 분자를 포함한다.

[0015] 일 구현예에서, 복합체 안료 입자의 밀도는 용매의 밀도와 실질적으로 일치한다.

[0016] 일 구현예에서, 복합체 안료 입자와 용매 사이의 밀도차는 2 g/cm^3 미만이다.

[0017] 일 구현예에서, 코어 안료 입자는 무기 안료 입자이고, 표면처리 또는 표면미처리될 수도 있다. 쉘은 또한 유기 재료로부터 형성될 수 있고, 이러한 경우, 복합체 안료 입자의 유기 함량은 20 중량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 70 중량% 일 수 있고, 보다 바람직하게는 20 내지 40 중량% 또는 30 내지 50 중량% 가 될 수 있다.

[0018] 일 구현예에서, 코어 안료 입자는 유기 안료 입자일 수 있다. 이러한 구현예에서, 코어 안료 입자는 또한 표면처리 또는 표면미처리될 수도 있다. 유기 코어 입자를 갖는 복합체 안료 입자의 중합체 함량은 20 중량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 30 내지 70 중량% 일 수 있고, 보다 바람직하게는 40 내지 60 중량% 또는 30 내지 50 중량% 가 될 수 있다.

[0019] 일 구현예에서, 쉘은 용매와 전적으로 양립 불가하거나 상대적으로 양립 불가할 수 있다.

[0020] 일 구현예에서, 쉘의 표면은 전하 생성을 가능하게 하기 위해 또는 전하 조절제와 상호작용하기 위해 관능기를 포함할 수 있다.

[0021] 일 구현예에서, 입체 안정화제 분자는 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리실록산 또는 그들의 혼합물로부터 형성될 수 있다.

[0022] 일 구현예에서, 유체는 제 2 종의 하전된 안료 입자를 추가로 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 제 2 종의 하전된 안료 입자는 적어도 코어 안료 입자, 코어 안료 입자 상에 코팅된 쉘 및 복합체 안료 입자의 표면 상의 입체 안정화제 분자를 포함하는 복합체 안료 입자이다. 유체 중 2 종의 복합체 안료 입자는 대조색을 이룬다. 일 구현예에서, 유체는 2 종 초과의 안료 입자를 포함할 수 있고, 각 안료 입자는 다른 안료 입자의 색과 상이한 색을 갖는다.

[0023] 일 구현예에서, 복합체 안료 입자가 분산되어 있는 용매는 탄화수소 용매 또는 탄화수소 용매와 할로겐화 용매 또는 실리콘 오일류의 용매와 같은 다른 용매와의 혼합물일 수 있다.

[0024] 일 구현예에서, 복합체 안료 입자는 분산 중합 또는 리빙 라디칼(living radical) 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 측면은 적어도 코어 안료 입자, 코어 안료 입자 상에 코팅된 쉘 및 복합체 안료 입자의 표면 상의 입체 안정화제 분자를 포함하는 전기 영동 디스플레이용 복합체 안료 입자에 관한 것으로서, 여기서 쉘은 단량체 및 공단량체로부터 형성된 것이다.

[0026] 본 발명의 추가적 측면은 복합체 안료 입자의 전하 레벨을 조정하는 방법으로서, 복합체 안료 입자의 쉘 형성을 위한 단량체를 포함하는 조성물에 공단량체를 첨가하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 제 1 측면은 도 1a 및 1b 에 제시된 바와 같은, 복합체 안료 입자에 관한 것이다. 복합체 안료 입자 (10) 은 하나 이상의 코어 안료 입자 (11) 를 가질 수 있다. 코어 입자(들) (11) 은 쉘 (12) 으로 코팅되어 있다. 복합체 안료 입자의 표면 상에는 입체 안정화제 분자 (13) 가 존재한다.

[0028] 코어 안료 입자는 임의의 색 (예를 들어, 흑색, 백색, 적색, 녹색, 청색, 시안(cyan), 마젠타(magenta), 황색 등) 일 수 있다.

[0029] 복합체 안료 입자는 그들이 분산되어 있는 용매, 특히 탄화수소 용매와 거의 같은 밀도를 가질 수 있다.

[0030] 일 구현예에서, 코어 입자는 TiO_2, $BaSO_4$, ZnO, 금속 산화물, 망간 페라이트 블랙 스피넬, 구리 크로마이트 블랙 스피넬, 카본 블랙 또는 황화 아연 안료 입자와 같은, 무기 재료로부터 형성될 수 있다.

[0031] 무기 코어 입자는 임의로 표면처리될 수 있다. 표면처리는 복합체 안료 입자의 쉘을 형성할 때, 코어 안료 입자와 반응 매질 중 단량체와의 양립 가능성 또는 화학 결합을 개선시킬 수 있다. 한 예로, 표면처리는 아크릴레이트, 비닐, $-NH_2$, -NCO, -OH 등과 같은 관능기를 갖는 유기 실란을 이용하여 수행될 수 있다. 이러한 관능기는 단량체와 화학 반응을 일으킬 수 있다.

[0032] 코어 입자는 또한 실리카, 산화 알루미늄, 산화 아연 등 또는 그들의 조합과 같은, 무기 재료를 이용하여 표면처리될 수 있다. 소듐 실리케이트 또는 테트라에톡시실란은 실리카 코팅에서 통상의 전구체로 사용될 수 있다.

[0033] 무기 처리의 경우에는, 코팅의 구조가 밀도를 감소시키기 위해 다공성일 수 있다.

[0034] 유기 쉘은 유기 중합체, 예컨대, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리실록산 등으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 폴리아크릴레이트 쉘은 단량체, 예컨대, 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 비닐 피리딘, n-비닐 피롤리돈, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 등으로부터 형성될 수 있다. 폴리우레탄 쉘은 단량체 또는 올리고머, 예컨대, 다관능성 이소시아네이트 또는 티오이소시아네이트, 1차 알코올 등으로부터 형성될 수 있다. 폴리우레아 쉘은 반응성 기를 함유하는 단량체, 예컨대, 아민/이소시아네이트, 아민/티오이소시아네이트 등으로부터 형성될 수 있다. 당업자는 본 발명의 개념에 입각하여, 적절한 단량체 또는 올리고머 및 그들의 변형체를 선택할 수 있을 것이다.

[0035] 유기 쉘의 경우, 무기 코어 입자로부터 제조된 복합체 안료 입자의 "유기 함량" 은 20 중량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 70 중량% 일 수 있고, 보다 바람직하게는 20 내지 40 중량% 일 수 있다. 이러한 구현예에서, 용어 "유기 함량" 은 코어 안료 입자 (11), 쉘 (12) 및 입체 안정화제 (13) 의 총 중량으로 나눈, 쉘 (12) 및 입체 안정화제 (13) 의 총 중량으로 측정된다.

[0036] 쉘의 밀도는 바람직하게는 낮은데, 2 g/cm^3 미만이고, 보다 바람직하게는 1 g/cm^3 미만이다. 쉘의 두께는, 쉘의 재료의 밀도 및 목적하는 최종 입자의 밀도에 입각하여 조절될 수 있다.

[0037] 쉘의 재료는 복합체 안료 입자가 분산되어 있는 디스플레이 유체와 전적으로 양립 불가하거나 상대적으로 양립 불가하다. 본원에 사용된 바, 상대적으로 "양립 불가함" 은, 쉘 재료가 디스플레이 유체와 5% 이하, 바람직하게는 1% 이하로, 혼합 가능하다는 것을 의미한다.

[0038] 전적으로 또는 상대적으로 양립 불가하기 위해, 중합체 쉘의 재료는 재료의 주쇄 또는 측쇄에 극성 작용기를 가질 수 있다. 이러한 극성 작용기의 예로는 -COOH, -OH, $-NH_2$, -O-R, -NH-R (여기서 R 은 알킬 또는 아릴 기임) 등이 있을 수 있다. 이러한 경우, 각각의 측쇄는, 바람직하게는 6 개 미만의 탄소 원자를 가진다. 일 구현예에서, 주쇄 또는 측쇄는 방향족 부분을 함유할 수 있다.

[0039] 또한, 코어 안료 입자(들) 및 쉘은 하나의 단일 단위로 거동해야 한다. 이는 하기에 기재된 것과 같이, 가교 또는 캡슐화 기법으로 달성될 수 있다.

[0040] 도 1 에서의 입체 안정화제 (13) 는 통상 고분자량 중합체, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리실록산 또는 그들의 혼합물로 이루어진다. 입체 안정화제는 용매 중 복합체 안료 입자의 분산이 가능하도록 하기 위해 복합체 안료 입자가 분산되어 있는 용매와 양립 가능해야 한다.

[0041] 입체 안정화제 이외에, 쉘의 표면은 전하 생성 또는 전하 조절제와의 상호작용을 가능하게 하는 관능기를 임의로 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 구현예에서, 코어 입자는 컬러 인덱스 핸드북 "New Pigment Application Technology" (CMC Publishing Co, Ltd, 1986) 및 "Printing Ink Technology" (CMC Publishing Co, Ltd, 1984) 에 기재되어 있는 통상 사용되는 유기 안료 재료인, CI 안료 PR254, PR122, PR149, PG36, PG58, PG7, PY138, PY150, PY20, PY83, PB15 등과 같은, 유기 재료로부터 형성될 수 있다. 특정 예로는 Clariant Hostaperm Red D3G 70-EDS, Hostaperm Pink E-EDS, PV fast red D3G, Hostaperm red D3G 70, BASF Irgazine red L 3630, Cinquasia Red L 4100 HD, Irgazine Red L 3660 HD, Clariant Novoperm yellow HR-70-EDS, Blue B2G, Green GNX 등을 포함할 수 있다. 유기 코어 입자로부터 형성된 복합체 안료 입자는 통상적으로 적색, 녹색, 청색, 시안, 마젠타, 황색 등의 색을 띤다.

[0043] 유기 코어 입자의 표면은 표면처리 또는 표면미처리될 수 있다. 표면처리는 복합체 유색 입자의 쉘을 형성함에 있어, 코어 안료 입자와 반응 매질 중 단량체와의 양립 가능성 또는 화학 결합을 개선시킬 수 있다. 전처리된 관능성 분자는 화학적으로 결합되거나 물리적으로 안료 입자 표면 상에 흡수될 수 있다. 관능성 분자는 분산제, 계면활성제 등일 수 있다.

[0044] 유기 코어 입자의 쉘은 통상 상기에 기재된 것과 같이, 유기 쉘 재료로부터 형성된다.

[0045] 유기 코어 입자로부터 제조된 복합체 안료 입자의 안정화제는 또한 하기에 기재된 것과 같이 제조될 수 있다.

[0046] 유기 코어 입자로부터 제조된 복합체 안료 입자의 "중합체 함량" 은 20 중량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 30 내지 70 중량% 이고, 보다 바람직하게는 40 내지 60 중량% 또는 30 내지 50 중량% 일 수 있다. 용어 "중합체 함량" 은 코어 안료 입자 (11), 쉘 (12) 및 입체 안정화제 (13) 의 총 중량으로 나눈, 쉘 (12) 및 입체 안정화제 (13) 의 총 중량으로 측정된다.

[0047] 본 발명의 제 2 측면은 다양한 기법이 수반될 수 있는, 본 발명의 복합체 안료 입자의 제조에 관한 것이다.

[0048] **1.분산 중합**

[0049] 예를 들어, 복합체 안료 입자는 분산 중합에 의해 형성될 수 있다. 분산 중합 중, 단량체는 반응 매질 중에 가용성인 입체 안정화제 중합체 존재 하에 코어 안료 입자 주변에서 중합된다. 반응 매질로 선택된 용매는 단량체와 입체 안정화제 중합체 모두에게 우수한 용매여야 하지만, 중합체 쉘 형성을 위해서는 비(非)용매여야 한다. 예를 들어, Isopar G®의 지방족 탄화수소 용매에서, 단량체 메틸 메타크릴레이트는 가용성이지만; 중합 후, 제조된 폴리메틸 메타크릴레이트는 가용성이 아니다.

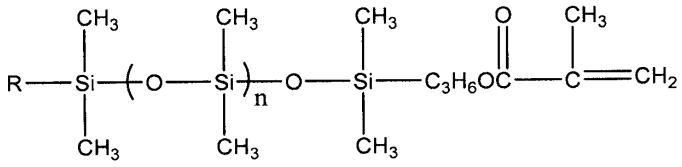
[0050] 단량체로부터 형성된 중합체 쉘은 복합체 안료 입자가 분산되어 있는 용매와 전적으로 양립 불가하거나 상대적으로 양립 불가해야한다. 쉘을 형성하는데 적합한 단량체는 상기에 기재된 단량체, 예컨대, 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 비닐 피리딘, n-비닐 피롤리돈, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 등일 수 있다.

[0051] 입체 안정화제 중합체는 중합체 쉘이 형성되는 표면 상에, 흡수, 혼입 또는 화학 결합하는, 반응성이며 중합 가능한 거대단량체일 수 있다. 입체 안정화제로서의 거대단량체는, 입자의 크기 및 시스템의 콜로이드 안정성을 결정한다.

[0052] 거대단량체는 아크릴레이트-말단화 또는 비닐-말단화된 거대분자일 수 있는데, 이는 아크릴레이트 또는 비닐기가 반응 매질에서 단량체와 공중합할 수 있기 때문에 적합하다.

[0053] 거대단량체는 바람직하게는 탄화수소 용매에서 복합체 안료 입자를 안정화시킬 수 있는, R 기의, 긴 꼬리를 가진다.

[0054] 거대단량체 중 하나의 종류는 하기에 제시된 것과 같은, 아크릴레이트-말단화된 폴리실록산 (Gelest, MCR-M11, MCR-M17, MCR-M22) 이다.

[0055] 

[0056] 상기 방법에 적합한 다른 종류의 거대단량체로는 하기에 제시된 것과 같은, PE-PEO 거대단량체가 있다.

[0057] $R_mO-[-CH_2CH_2O-]_n-CH_2-$ 페닐 $-CH=CH_2$

[0058] 또는

[0059] $R_mO-[-CH_2CH_2O-]_n-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$

[0060] 치환기 R 은 폴리에틸렌 사슬일 수 있고, n 은 1-60 이고, m 은 1-500 이다. 이러한 화합물의 합성은 [Dongri Chao et al., Polymer Journal, Vol. 23, no.9, 1045 (1991)] 및 [Koichi Ito et al, Macromolecules, 1991, 24, 2348] 에서 확인할 수 있다.

[0061] 적합한 거대단량체의 추가의 종류로는 하기에 제시된 것과 같은, PE 거대단량체가 있다.

[0062] $CH_3-[-CH_2-]_n-CH_2O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$

[0063] 이러한 경우, n 은, 30-100 이다. 이러한 종류의 거대단량체의 합성은 [Seigou Kawaguchi et al, Designed Monomers and Polymers, 2000, 3, 263] 에서 확인할 수 있다.

[0064] **2.리빙 라디칼(living radical) 분산 중합**

[0065] 대안적으로는, 도 2 에서 제시된 것과 같이, 복합체 안료 입자는 리빙 라디칼 분산 중합으로도 제조될 수 있다.

[0066] 리빙 라디칼 분산 중합 기법은 반응 매질 중에 분산되어 있는 안료 입자 (21) 및 단량체를 이용하여 반응을 시작하는 점에서 상기에 기재된 분산 중합과 유사하다.

[0067] 쉘 (22) 을 형성하기 위한 방법에 사용된 단량체는 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 비닐 피리딘, n-비닐 피롤리돈, 2-히드록시 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 등을 포함할 수 있다.

[0068] 하지만 이러한 다른 방법에서는, 쉘 (22) 의 표면 상에 다수의 리빙(living) 말단 (24) 이 형성된다. 리빙 말단은 반응 매질 중에, TEMPO (2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시), RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer, 가역적 부가-단편화 연쇄 이동) 시약 등과 같은 제제의 첨가로 생성될 수 있다.

[0069] 이후 단계에서, 제 2 단량체를 반응 매질에 첨가하여, 리빙 말단 (24) 을 제 2 단량체와 반응시켜 입체 안정화제 (23) 를 형성시킨다. 제 2 단량체는 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, n-옥타데실 아크릴레이트, n-옥타데실 메타크릴레이트 등일 수 있다.

[0070] **3.비(非)수성 에멀젼 중축합**

[0071] 다른 대안으로는, 복합체 안료 입자가 비수성 에멀젼 중축합에 의해 코어 안료 입자를 코팅함으로써 형성될 수 있다.

[0072] 이러한 다른 반응에서, 복합체 안료 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레아 재료일 수 있다. 입체 안정화

제는 비극성 장쇄 탄화수소 분자일 수 있다. 폴리우레탄과 폴리우레아는 통상 비극성 탄화수소 용매와 양립 불가하고 단량체 조성물을 통해 그들의 경도와 탄성을 조정할 수 있다.

[0073] 이러한 합성 방법은, 미셀(micelle) 내에서, 폴리우레탄 단량체 및 무기 코어 안료 입자의 중축합이 일어나는 것을 제외하고는, 에멀젼 또는 분산 중합과 유사하다.

[0074] 폴리우레탄 또는 폴리우레아 코팅 시스템은, 비극성 유기 용매 및 극성 유기 용매의, 양립 불가한 두 용매를 함유하는 유중유 에멀젼으로 간주될 수 있다. 이러한 시스템은 또한 비극성 용매가 연속상이고 극성 용매가 비연속상인, 비수성 에멀젼 중축합으로 지칭될 수 있다. 단량체와 무기 안료 입자는 비연속상 중에 있다. 적합한 비극성 용매는 Isopar® 시리즈의 용매, 시클로헥산, 테트라데칸, 헥산 등을 포함할 수 있다. 극성 용매는 아세토니트릴, DMF 등을 포함할 수 있다.

[0075] 에멀젼화제 또는 분산제는 이러한 2상의 유기 시스템에 있어서 중요하다. 에멀젼화제 또는 분산제의 분자구조는 비극성 용매 중에 가용성인 한 부분과 극성상에서 고정되는 나머지 부분을 함유할 수 있다. 이들은 단량체 및 무기 안료 입자를 함유하고 중축합을 통해 입자 형성을 하는 마이크로반응기로서 간주되는 미셀/액적을 안정화시킬 수 있다.

[0076] 적합한 에멀젼화제 또는 분산제는 폴리(이소프렌)-b-폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌-b-폴리(에텐-alt-프로펜) (Kraton) 등과 같은, 2-블록 공중합체를 포함할 수 있다.

[0077] 또한, 보조 에멀젼화제(co-emulsifier) 는 입자와 화학 결합을 형성하기 위해 첨가될 수 있다. 예를 들어, 아민-말단화된 탄화수소 분자는 중축합 중 입자와 반응할 수 있고 강력한 입체 안정화제로서 표면에 결합할 수 있다. 적합한 보조 에멀젼화제는 하기에 제시된 것과 같은, 술폰아민 (B-60, B-100 또는 B-200) 을 포함할 수 있다.

[0078] $CH_3—[-OCH_2CH_2-]_x—[-OCH_2CH(CH_3)-]_y—NH_2$

[0079] 여기서 x 는 5-40 이고, y 는 1-40 이다.

[0080] 일 접근법에서, 상기 방법은 마이크로반응기에서 중축합 반응이 완료된 후, 폴리아크릴레이트 입체 안정화제를 계속 성장시킬 수 있다. 이러한 경우, 입체 안정화제는 폴리아크릴레이트 사슬일 수 있지만, 쉘은 폴리우레탄으로부터 형성된다. 반응에 사용된 에멀젼화제 또는 분산제가 입자 표면에서 세정된 후, 복합체 안료 입자는 폴리아크릴레이트 안정화제가 있는 비극성 용매 (즉, 디스플레이 유체) 중에서 안정해진다. 아크릴레이트 중합을 개시할 수 있는 몇몇 재료는 이소시아나토에틸 아크릴레이트, 이소시아나토스티렌 등을 포함한다.

[0081] 입체 안정화제용 단량체는 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 비극성 용매와 양립 가능한 다른 아크릴레이트, 예컨대, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, n-옥타데실 아크릴레이트, n-옥타데실 메타크릴레이트 등과의 혼합물일 수있다.

[0082] 상기 기재된 임의의 방법에서, 전하 생성을 위한 관능기가 혼입되도록, 공단량체가 반응 매질 중에 첨가될 수 있다. 공단량체는 복합체 안료 입자를 직접적으로 하전시키거나 디스플레이 유체 중 전하 조절제와 상호작용하여, 목적하는 전하 극성 및 전하 밀도를 복합체 안료 입자에게 부여할 수 있다. 적합한 공단량체는 비닐벤질-아미노에틸아미노-프로필-트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐인산, 2-아크릴아미노-2-메틸프로판 술폰산, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드 등을 포함할 수 있다.

[0083] 본 발명의 맥락에서, 공단량체는, 복합체 안료 입자의 쉘 형성을 위한 조성물 중에 이미 존재하는 단량체와 상이한 단량체이다. 단량체 및 공단량체 모두가 쉘 형성을 위해 반응 매질 중에 존재할 때, 복합체 안료 입자의 전하 극성 또는 강도는 목적하는 레벨로 조정될 수 있다.

[0084] 예를 들어, 표준 합성 방법 (메틸 메타크릴레이트가 쉘 형성을 위한 단량체로서 사용되고, PDMS (폴리디메틸실록산) 아크릴레이트가 안정화제 중합체로서 사용됨) 으로부터 제조된 황색 안료 (Clariant Hostaperm H4G-EDS) 는 제타 양전위를 나타낸다. 하지만, 플루오린화 공단량체, 예를 들어, 2-퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트가, 쉘 형성을 위해 반응 매질 중에 첨가되는 경우, 황색 입자의 제타 전위는 음의 범위로 이동될 수 있다 (도 3 참조).

[0085] 추가의 예에서, 표준 합성 방법 (메틸 메타크릴레이트가 쉘 형성을 위한 단량체로서 사용되고, PDMS (폴리디메

틸실록산) 아크릴레이트가 안정화제 중합체로서 사용됨) 으로부터 제조된 청색 안료 (Clariant Hostaperm B2G-EDS) 는 매우 낮은 양전하 레벨을 나타낸다. 하지만 공단량체, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트가, 쉘의 합성에 첨가되면, 청색 안료의 전하 레벨은 첨가된 공단량체의 양이 증가함에 따라 증가한다 (도 4 참조).

[0086] 제시된 바와 같이, 안료 재료의 전하 극성은 쉘 형성을 위한 반응 매질에 공단량체를 첨가함으로써 음에서 양으로 또는 역으로 변할 수 있다. 안료 재료의 전하 레벨은 또한 이러한 방법으로 조정될 수 있다.

[0087] 음전하를 도입할 수 있는 공단량체는, 비제한적으로, 플루오린화 아크릴레이트 또는 플루오린화 메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 특정 예로는 2-퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트 등을 포함한다.

[0088] 양전하를 도입할 수 있는 공단량체는, 비제한적으로, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, N-[3-(디메틸아미노)프로필]-메타크릴아미드를 포함할 수 있다. 양전하를 생성하는 공단량체의 관능기는, 비제한적으로, -NHR, $-NR_2$, -NH-, $-NH_2$ 등 (여기서 R 은 4 개 이하의 탄소 원자를 가짐) 을 포함한다.

[0089] 쉘 형성에 있어 주단량체는 본 출원의 상기에 열거되어 있다. 예를 들어, 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 비닐 피리딘, n-비닐 피롤리돈, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 등이 될 수 있다. 일부 경우에는, 주단량체가 탄화수소 측쇄를 갖는 스티렌, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 될 수 있다.

[0090] 적합한 단량체-공단량체 쌍 중 몇몇 예는 메틸 메타크릴레이트와 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 2-퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 등이다.

[0091] 총 단량체 (주단량체와 공단량체의 합) 에 대한 전하 조정 공단량체의 몰비는 입자의 목적하는 전하 강도를 기준으로, 0.1 내지 50% 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 10% 일 수 있다.

[0092] 상기에 기재된 임의의 방법에서 사용된 반응물 (예를 들어, 무기 코어 안료 입자, 쉘의 재료 및 입체 안정화제를 형성하기 위한 재료) 의 양은 수득되는 복합체 안료 입자 중 목적하는 유기 함량을 달성하기 위해 조정 및 조절될 수 있다.

[0093] 본 발명의 제 3 측면은, 용매 중에 분산되어 있는 본 발명의 복합체 안료 입자를 포함하는 디스플레이 유체에 관한 것이다. 바람직한 용매는 낮은 유전 상수 (바람직하게는 약 2 내지 3), 높은 체적 저항률 (바람직하게는 약 1015 ohm-cm 이상) 및 낮은 수용해성 (바람직하게는 10 ppm 미만) 을 갖는다. 적합한 탄화수소 용매는, 비제한적으로, 도데칸, 테트라데칸, Isopar® 시리즈 (Exxon, Houston, Tex) 의 지방족 탄화수소 등을 포함할 수 있다. 용매는 또한 탄화수소와 할로겐화 탄소 또는 실리콘 오일 기반 재료의 혼합물도 될 수 있다.

[0094] 본 발명은 1입자, 2입자 또는 다입자 전기 영동 디스플레이 유체 시스템에 적용될 수 있다. 다입자 시스템에서는, 2 종 초과의 안료 입자가 존재할 수 있고 각 입자는 다른 종의 입자와 상이한 색을 갖는다.

[0095] 즉, 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 탄화수소 용매 중 분산되어 있는 복합체 안료 입자만을 포함하는 디스플레이 유체에 관한 것일 수 있다. 복합체 안료 입자 및 용매는 대조색을 가진다.

[0096] 대안적으로는, 본 발명은 유기 용매에 분산되어 있는 2 종의 안료 입자를 포함하는 디스플레이 유체에 관한 것일 수 있고 2 종의 안료 입자 중 하나 이상은 본 발명에 따라 제조된다. 2 종의 안료 입자는 반대 전하 극성 및 대조색을 갖는다. 예를 들어, 2 종의 안료 입자는 각각 흑색 및 백색일 수 있다. 이러한 경우에, 흑색 입자가 본 발명에 따라 제조될 수 있거나, 또는 백색 입자가 본 발명에 따라 제조될 수 있거나, 또는 흑색 및 백색 두 입자 모두 본 발명에 따라 제조될 수 있다.

[0097] 본 발명에 따라 제조된 복합체 안료 입자는, 유기 용매 중에 분산되었을 때, 많은 이점을 갖는다. 예를 들어, 복합체 안료 입자의 밀도가 유기 용매의 밀도와 실질적으로 일치할 수 있고, 따라서 디스플레이 디바이스의 성능을 개선시킨다. 즉, 복합체 안료 입자의 밀도와 용매의 밀도 차이는 2 g/cm^3 미만이고, 바람직하게는

1.5 g/cm^3 미만이며, 가장 바람직하게는 1 g/cm^3 미만이다.

[0098] 2입자 시스템에서, 단 1 종의 안료 입자만 본 발명에 따라 제조되는 경우, 다른 종의 안료 입자는 임의의 다른 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 입자는 중합체 캡슐화된 안료 입자일 수 있다. 안료 입자의 마이크로캡슐화는 화학적으로 또는 물리적으로 시행될 수 있다. 일반적인 마이크로캡슐화 방법은 계면 중합/가교, 원 위치(in-*situ*) 중합/가교, 상분리, 단순 또는 복합 코아세르베이션(coacervation) , 정전 코팅, 분무 건조, 유동층 코팅 및 용매 증발 등을 포함한다.

[0099] 이전의 공지된 기술로 제조된 복합체 안료 입자는 또한 본래의 전하를 띨 수 있거나, 또는 전하 조절제를 이용하여 양으로 하전시킬 수 있거나, 또는 유기 용매 중 현탁되는 경우 전하를 획득할 수 있다. 적합한 전하 조절제는 업계에 잘 알려져 있다; 그들은 자연 상태에서 중합체성 또는 비중합체성일 수 있고, 또한 이온성 또는 비이온성일 수 있으며, 이온성 계면활성제, 예컨대, 소듐 도데실벤젠술포네이트, 금속 비누, 폴리부텐 숙신이미드, 말레산 무수물 공중합체, 비닐피리딘 공중합체, 비닐피롤리돈 공중합체, (메트)아크릴산 공중합체 또는 N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 공중합체, Alcolec LV30 (대두 레시틴), Petrostep B100 (석유 술포네이트) 또는 B70 (바륨 술포네이트), Solsperse 17000 (활성 중합체성 분산제), Solsperse 9000 (활성 중합체성 분산제), OLOA 11000 (숙신이미드 무회(ashless) 분산제), OLOA 1200 (폴리이소부틸렌 숙신이미드), Unithox 750 (에톡실레이트), Petronate L (소듐 술포네이트), Disper BYK 101, 2095, 185, 116, 9077 & 220 및 ANTI-TERRA 시리즈를 포함한다.

[0100] **실시예**

[0101] **실시예 1**

[0102] **단계 A: 흑색 안료 입자 상에의 비닐벤질아미노에틸아미노프로필-트리메톡시실란의 증착**

[0103] Black 444 (Shepherd, 40 g), 이소프로판올 (320 g), 탈이온수 (12 g), 수산화암모늄 (28%, 0.4 g) 과 Z-6032 (Dow Corning, 16 g, 메탄올 중 40%) 를 1L 반응기에 첨가하였다. 반응기를 기계적 교반을 하면서 초음파처리조 내에서 65℃ 까지 가열하였다. 5 시간 후, 혼합물을 6000 rpm 에서 10 분 동안 원심분리하였다. 고체를 이소프로판올 (300 g) 중에서 재분산시키고, 원심분리하고, 진공 하 50℃ 에서 밤새 건조시켜, 38 g의 목적하는 안료 입자를 제조하였다.

[0104] **단계 B: 분산 중합을 통한 안료 입자상에의 중합체 코팅의 제조**

[0105] 2 g 의 폴리비닐피롤리돈 (PVP K30) 을 94.5 g 의 물과 5.5 g 의 에탄올의 혼합물 중에 용해시켰다. 용액을 20 분 동안 질소로 퍼징하고, 65℃ 까지 가열하였다. 단계 A 에서 제조된 안료 입자 (4 g) 를 3.0 g 의 라우릴 아크릴레이트, 0.2g 디비닐벤젠 및 0.03g AIBN (아조비스이소부티로니트릴) 의 혼합물 중에 분산시켜, 균일한 현탁액을 형성하였다. 상기 현탁액을 65℃ 에서 PVP 용액에 첨가하였다. 중합 반응을 교반하면서 약 12 시간 동안 지속시켰다.

[0106] 이어서, 3.0g 옥타데실 아크릴레이트와 0.03g AIBN 의 혼합물을 상기 반응 플라스크 내에 첨가하고, 반응을 12 시간 동안 지속시켰다.

[0107] 제조된 고체를 원심분리를 통해 액체로부터 분리하고, 이소프로판올과 메틸에틸케톤으로 세정하여 PVP K30 과 안료 입자에 결합하지 않은 다른 화학물질을 제거하였다. 고체를 진공 하 50℃ 에서 건조시켜 최종 복합체 흑색 입자를 생성하였다. 열 중량 분석 TGA (thermal gravimetric analysis) 를 통해 실험한 결과, 생성된 입자의 유기 함량은 약 34 중량% 였다.

[0108] **실시예 2**

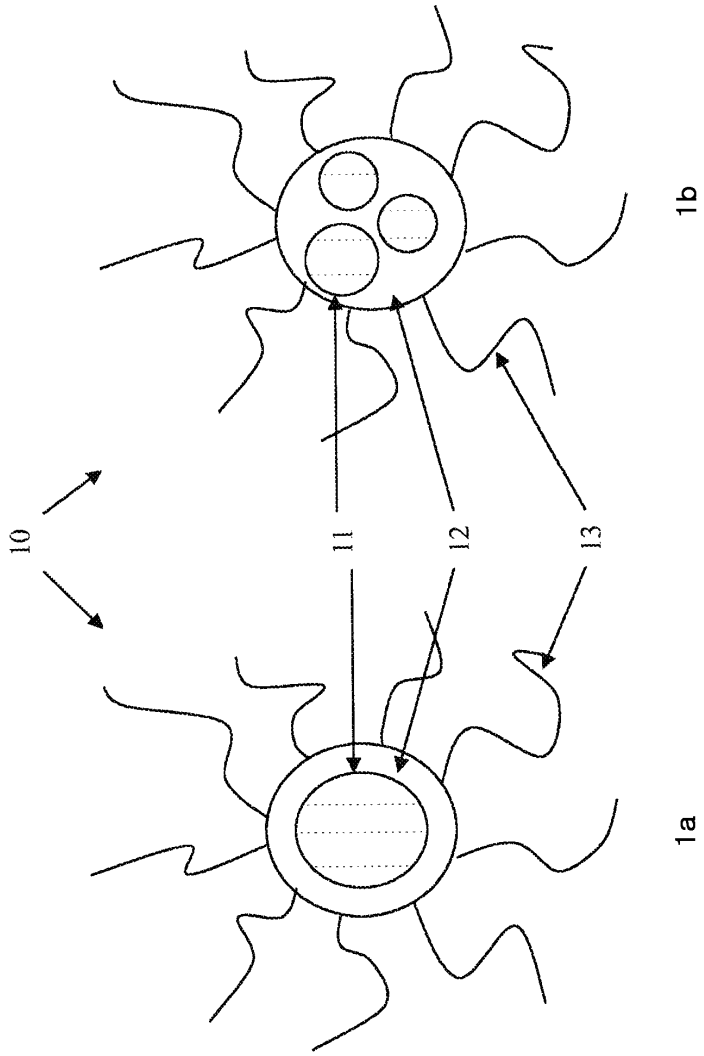
[0109] **유색 복합체 안료 입자의 합성**

[0110] Hostaperm Red D3G 70-EDS (Clariant, 2.5g), 메틸 메타크릴레이트 (8g) 및 톨루엔 (2g) 을 20 ml 바이알에 첨가하고, 2 시간 동안 초음파처리하였다. 상기 혼합물, MCR-M22 (Gelest, 5.7g) 및 DMS-T01 (Gelest, 30g) 을 250 mL 반응기에 첨가하였다. 반응기를 자기적 교반을 하면서 70℃ 까지 가열하고, 20 분 동안 질소로 퍼징한 후, 라우릴 과산화물 (0.07 g) 을 첨가하였다. 19 시간 후, 혼합물을 5000 rpm 에서 15 분 동안 원심분리하였다. 생성된 고체를 헥산 중에서 재분산시키고, 원심분리하였다. 이러한 사이클을 2 회 반복하고 고체를 진공 하 실온에서 건조시켜, 최종 입자를 제조하였다. 열 중량 분석 TGA (thermal gravimetric analysis) 를 통해 실험한 결과, 생성된 입자의 중합체 함량은 약 49 중량% 였다.

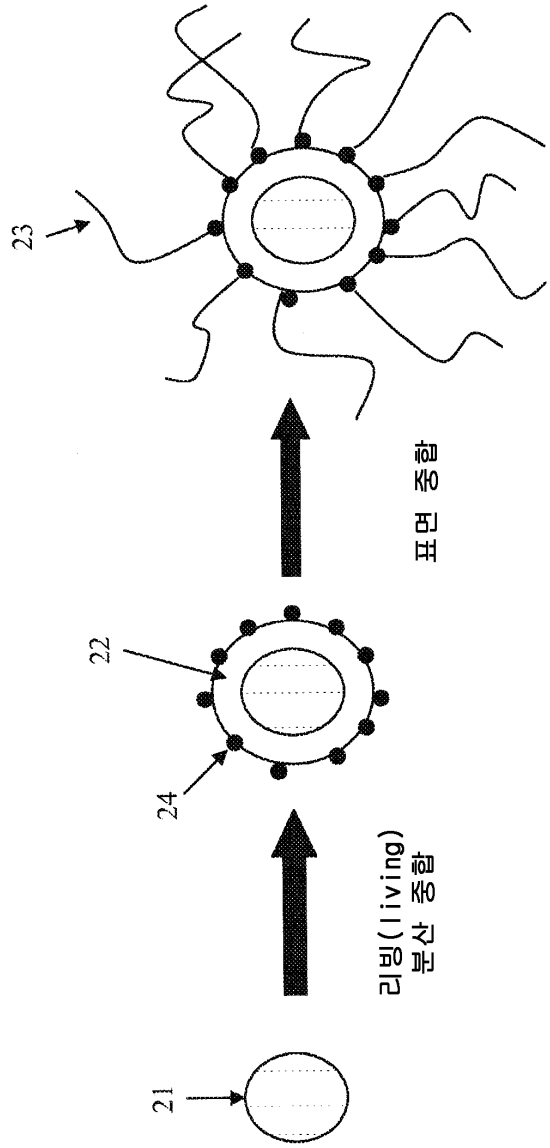
[0111] 본 발명이 특정 구현예를 참조로 기재되었지만, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한, 당업자는 각종 변형이 이루어질 수 있고, 균등물이 치환될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

도면

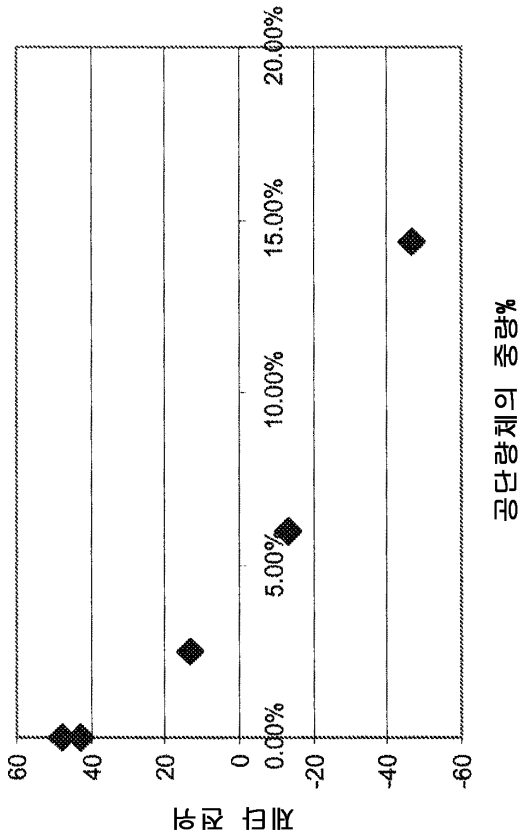
도면1



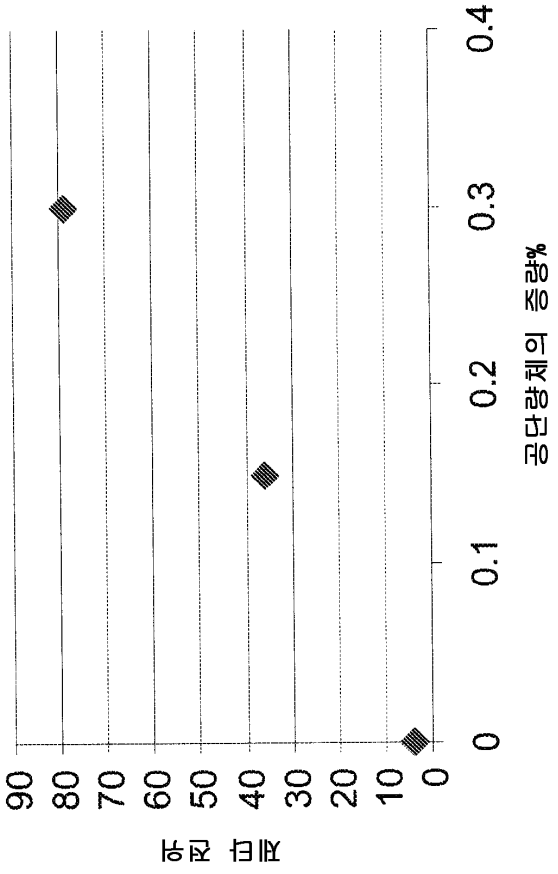
도면2



도면3


60
40
20
0
-20
-40
-60
0.00%
5.00%
10.00%
15.00%
20.00%
공단량체의 중량%
점탄 점성

도면4


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
공단량체의 중량%
점탄 점성