



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월22일

(11) 등록번호 10-1971300

(24) 등록일자 2019년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C09K 19/60** (2006.01) **C09K 19/38** (2006.01)  
**G02F 1/167** (2019.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7032154
- (22) 출원일자(국제) 2012년05월03일  
 심사청구일자 2017년04월27일
- (85) 번역문제출일자 2013년12월04일
- (65) 공개번호 10-2014-0031292
- (43) 공개일자 2014년03월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/001898
- (87) 국제공개번호 WO 2012/152409  
 국제공개일자 2012년11월15일
- (30) 우선권주장  
 11003774.4 2011년05월09일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

## (56) 선행기술조사문헌

KR1020070021095 A\*

Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47,  
No. 1, 2008, pp. 488-491\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김수미

## (54) 발명의 명칭 반응성 메소젠 기재의 중합체 입자

**(57) 요 약**

본 발명은 하나 이상의 반응성 메소젠의 단량체 단위를 포함하는 중합체 입자, 그 제조 방법, 광학, 전자광학, 전자, 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자의 제조, 및 보안, 화장품, 장식 및 진단적 적용을 위한 이들 입자의 용도, 및 전기영동 유체 및 디스플레이에 관한 것이다.

(72) 발명자

페리 오웨인 리어

영국 비에이치24 3에이엔 햄프셔 링우드 크리스트  
처치 로드 215에이 아이비스 하우스

굴딩 마크 존

영국 비에이치24 1에스에이치 링우드 세이무어 로  
드 50

켐프 로저

영국 에스오23 7에이엑스 원체스터 노스랜즈 드라  
이브 워너 코트 4

파랜드 루이스 다이엔

영국 디티11 7비더블유 도셋 브랜드포드 포럼 화이  
트 클리프 밀 스트리트 37

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 가교 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 이온성 공-단량체 및 임의로는 하나 이상의 중합가능 안정화제의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 중합체 입자.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합가능 염료가 아조 염료, 금속성 염료, 안트라퀴논 염료, 프탈로시아닌 염료, 벤조디푸라논 염료, Brilliant Blue 유도체, 피롤린 염료, 스쿠아릴륨 염료, 트리펜디옥사진 염료 또는 이들 염료의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 입자.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 입자가 모양 이방성 및/또는 내부 문자 이방성을 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체 입자.

#### 청구항 4

하기를 포함하는, 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐 및 임의로는 하나 이상의 공-단량체를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 중합체 입자의 제조 방법:

- 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 하나 이상의 비극성 용매, 하나 이상의 개시제, 하나 이상의 계면활성제 및 임의로는 하나 이상의 공-단량체를 포함하는 에멀전을 형성하는 단계,
- 에멀전을 중합하는 단계,
- 중합체 입자를 분리, 세정 및/또는 건조시키는 단계.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 단계 a) 의 에멀전을 a1) 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐 및 임의로는 하나 이상의 공-단량체를 혼합하고, 그 용융점 초과로 가열함으로써 단량체 용융물을 형성하고, a2) 하나 이상의 비극성 용매 및 하나 이상의 계면활성제를 혼합함으로써 비극성 상을 형성하고, a3) 단량체 용융물 및 비극성 상을 조합하고, a4) 조합한 상을 균질화하여 에멀전을 형성함으로써 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 단계 a) 의 에멀전이 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 공-단량체, 하나 이상의 가교 공-단량체 및/또는 하나 이상의 이온성 공-단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 계면활성제가 하나 이상의 지방족 블록 및 하나 이상의 방향족 블록을 포함하는 블록, 분지형, 그래프트 (graft) 또는 콤브(comb)-유사 구조를 갖는 공중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하나 이상의 반응성 메소겐의 단량체 단위를 포함하는 중합체 입자가 광학, 전자광학, 전자 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자, 및 보안, 화장품, 장식 및 진단적 적용에 사용되는 것을 특징으로 하는 중합체 입자.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 중합체 입자가 단색, 이색 또는 다색화 전기영동 소자의 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 중합체 입자.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서, 입자가 a) 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 하나 이상의 비극성 용매, 하나 이상의 개시제, 하나 이상의 계면활성제 및 임의로는 하나 이상의 공-단량체를 포함하는 에멀전을 형성하는 단계, b) 에멀전을 중합하는 단계, 및 c) 중합체 입자를 분리, 세정 및/또는 건조시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 중합체 입자.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 중합체 입자가 단색, 이색 또는 다색화 전기영동 소자의 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 중합체 입자.

**청구항 12**

하나 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 임의로는 하나 이상의 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 가교 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 이온성 공-단량체 및 임의로는 하나 이상의 중합가능 안정화제의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 임의로는 모양 이방성을 갖는 중합체 입자를 포함하는 전기영동 유체로서,

중합체 입자가 하나 이상의 중합가능 염료의 단량체 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기영동 유체.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 중합체 입자가 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐의 단량체 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기영동 유체.

**청구항 14**

제 12 항 또는 제 13 항에 따른 전기영동 유체를 포함하는 전기영동 디스플레이 소자.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 전기영동 유체가 잉크젯 인쇄, 슬롯 다이 분무 (slot die spraying), 노즐 분무 (nozzle spraying) 및 플렉소그래픽 인쇄 (flexographic printing) 또는 임의의 기타 접촉 및 미접촉 인쇄로부터 선택되는 기법, 또는 침착 기법에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는 전기영동 디스플레이 소자.

**청구항 16**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 하나 이상의 반응성 메소겐의 단량체 단위를 포함하는 중합체 입자, 그 제조 방법, 광학, 전자광학, 전자 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자의 제조, 및 보안, 화장품, 장식 및 진단적 적용을 위한 이를 입자의 용도, 및 전기영동 유체 및 디스플레이에 관한 것이다.

[0002] 반응성 메소겐 (RM) 이 열방성 액정 상 (전형적으로, 네마틱 (nematic), 콜레스테롤성 또는 스멕틱 (smectic)) 을 나타내는 온도에서 중합되는 경우, 이는 광학 이방도를 갖는 중합체를 생성한다. 상기 특성은 평면 디스플레이, 특히 액정 디스플레이의 보정 (compensation) 및 밝기 향상을 위해 광학 필름 분야에서 널리 이용되어 왔다.

**배경기술**

- [0003] WO 2003027761, DE 19602848, DE 19602795, JP 2001262144 및 WO 2004005425 에, 다양한 RM 이 입자 (때로는, 플레이크 (flake) 로 기재됨) 를 제조하는데 사용될 수 있는 것으로 개시되어 있다. 이들 입자는 다양한 파장 색을 반사할 수 있고, 안료 및 광대역 반사 필름에의 적용이 입증되었다. 추가로, 전기-광학 소자의 각종량의 RM 을 포함하는 입자 사용 방법이 열적 스위칭 PDLC 소자를 논의하고 있는 JP 10062739 에 개시되어 있다.
- [0004] 2001 년에, Crawford 등 (Applied Physics Letters, 78(18), (2001), 2643-2645) 은 글리세롤의 에멀전화 공정 이후 UV 광으로의 제자리 광중합 단계를 사용해 RM257로부터 입자를 제조하였다. 이들 입자는 면내 전계 하에 회전한다. Shafran 등 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1096 (2008)) 은 또한 입체구조 고정을 위한 UV 광 및 템플릿을 사용해 RM257로부터 만들어진 나노-로드 (nano-rod) 를 보고하였다. 이들 로드는 DC 및 AC 전계 하에 회전 및 병진 이동을 나타낸다.
- [0005] 수중에서 단순분산 입자를 생성하는 미세유체공학을 사용하는, 이방성 LC 입자의 제조가 또한 Fernandez 등 (Soft Matter, 2, (2006), 105-108) 에 의해 기재되어 있다. PVA 의 양을 증가시킴으로써, 연신시켜 이질 결정집합체 입자를 수득할 수 있는 필름을 만들 수 있다. 상기 입체구조는 UV 광 하에 연신 필름의 중합에 의해 고정될 수 있다. 상기 공정이 모양 및 내부 이방성 둘 모두를 갖는 입자를 수득하는데 사용될 수 있을지라도, 사용된 용매가 매우 극성이기 때문에 전기-광학 소자에 직접 사용될 수 있는 입자를 만들기에 적합한 합성 방법은 아니다.
- [0006] Sandomirski 등은 수용액 중의 에멀전화 및 제자리 광중합에 의해 RM257 의  $100 \text{ nm}^{-1} \mu\text{m}$  콜로이드성 입자를 제조하였다 (J. Phys.:Condens. Matter, 16, (2004), 4137-4144). 계면활성제에 따라 LC 콜로이드의 형성 및 안정성에 관한 연구가 Spillmann 등 (Langmuir, 25, (2009), 2419-2426) 에 의해 수행되었으며, 이때  $200 \text{ nm}$  콜로이드는 클로로포름 및 수중에 용해된 RM 의 초음파처리에 의해 제조되었다. Terentjev 등은 미니-에멀전 기법을 통해 주쇄 액정 중합체로 만들어진 입자를 합성하였다 (Nature Materials, 4, (2005), 486-490). 이들은 입자 크기에 따라 상이한 형상비를 갖는 타원체 입자를 관찰하였다.
- [0007] 기재된 선행 기술에서, 입자 내 액정의 분자 배향은, 입자가 광학 현미경검사에 의해 해결되기에에는 너무 작기 때문에 측정될 수 없었다.
- [0008] Zentel 등은 RM 입자가 또한 에탄올/메톡시에탄올 (Macromolecules, 39, (2006), 8326-8333) 및 THF/실리콘 오일 ([Macromol. Chem. Phys., 210, (2009), 1394-1401] 및 [Soft Matter, (2010), 6, 4112-4119]) 의 혼합물 중의 분산 중합을 통해 제조될 수 있음을 나타냈다. 상기 방법에 의해 수득한 구체 입자는 광학 이방성을 나타내고, 전계 및 광학 편셋 하에 조작될 수 있었다. Zentel 등은 또한 타원체 모양을 나타내는, 미세유체 공학을 통한 엘라스토머성 LC 입자를 합성하였다 (Adv. Mater., (2009), 21, 4859-4862). 그러나, 모든 이들 입자는 그 특성의 유연성 및 적용 범위를 한정하는 모노아크릴레이트 RM 을 사용해 단지 합성되었다. Zentel 등에 의해 합성한 미크론 크기의 구체 콜로이드는 광학 이방성을 나타낸다. 그러나, 상이한 디렉터 배향의 혼합물이 동일한 계 안에 존재하고, 이들은 모양 이방성을 나타내지 않는다.
- [0009] 상기 문헌은 입자의 스케일-업 (scale-up) 에 적합하지 않은 입자의 합성을 기재하며, 즉 미세유체공학을 사용해 단지 1 일 당 소부피의 입자를 제조할 수 있다. 입자는 매우 한정된 범위의 RM 으로부터 만들어지고, 그러므로 목적하는 특성을 갖지 않는다.
- [0010] 선행 기술에서, 단지 저유전 용매가 아니라 극성 용매를 사용하는, 입자의 합성이 기재되어 있다. 디스플레이 적용을 위해, 특히 EPD 에서, 디스플레이의 작업에 악영향을 미치는 극성 불순물을 도입시키지 않는 것이 중요하다. 입자를 극성 용매 중에서 제조하는 경우, 용매의 모든 흔적을 제거하는 것은 매우 곤란한 것으로 공지되어 있다. 입자 표면의 극성 용매의 흔적은 입자가 디스플레이에 사용되는 최종 용매로 이동되는 능력에 영향을 미친다. 추가로, 극성 용매 중에서 제조되고 도데칸 또는 헥사데칸과 같은 EPD 에 적합한 비극성 용매로 이동되는 입자는 잘 분산되지 않을 것이고, 불량한 디스플레이 성능을 제공할 것이다. 따라서, 비극성 용매 중에, 바람직하게는 최종 디스플레이 적용에 직접 사용될 수 있는 도데칸과 같은 용매 중에 디스플레이 적용을 위한, 특히 EPD 를 위한 입자를 제조함으로써 고가의 시간 소모적이고, 디스플레이에 목적하지 않은 불순물을 도입시킬 수 있는 용매 이동을 피하는 것이 요망된다.
- [0011] 요약해서, 특히 모양 이방성 및 광학 이방성 둘 모두를 갖는 중합체 입자 유래의 신규의 반응성 메소겐에 대한 요구가 존재한다. 따라서, 본 발명은 광학적 이방성 중합체를 중합체성 마이크로입자 분야로 창출하는 능력의 신장에 관한 것이다. 네마틱, 콜레스테롤성 및 스멕티과 같은 LC 상의 반응성 메소겐으로부터의 중합체

성 마이크로입자의 합성을 따름으로써 다양한 신규의 비예측적인 특성이 밝혀졌다. 이들 특성은 신규의 디스플레이 모드, 전기영동 디스플레이 및 액정성 혼합물의 첨가제와 같은 매우 다양한 적용을 위한 잠재 물질로 만든다. 일부 경우에, 입자는 모양 이방성 뿐만 아니라 내부 분자 이방성을 나타낸다. 상기는 상기 언급된 적용에 있어서 특히 흥미롭게 만든다.

[0012] 본 발명은 하나 이상의 반응성 메소겐의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 중합체 입자, 그 제조 방법, 광학, 전자광학, 전자, 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자의 제조, 및 보안, 화장품, 장식 및 진단적 적용을 위한 이들 입자의 용도로서, 전기영동 유체 및 디스플레이가 하나 이상의 반응성 메소겐의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 임의로는 모양 이방성을 갖는 중합체 입자를 포함하는 것에 관한 것이다. 상기 경우에, 모양 이방성은, 예를 들어 적혈구-유사 모양 입자 및 이질 결정집합체 입자에 관한 것이지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0013] 특히, 본 발명은 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 공-단량체로서의 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 가교 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 이온성 공-단량체 및 임의로는 하나 이상의 중합가능 안정화제의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 신규의 중합체 입자에 관한 것이다.

[0014] 바람직하게는, 공-단량체로서 사용되는 중합가능 염료는 아조 염료, 바람직하게는 모노아조 염료, 디스아조 염료, 및/또는 금속성 아조 염료, 금속성 염료, 안트라퀴논 염료, 프탈로시아닌 염료, 벤조디푸라논 염료, Brilliant Blue 유도체, 피롤린 염료, 스쿠아릴륨 염료, 트리펜디옥사진 염료 또는 이들 염료의 혼합물로부터 선택된다. 본 발명에 따른 중합체 입자는 모양 이방성 및 내부 분자 이방성을 나타낼 수 있다.

[0015] 본 발명의 대상물은 구체적으로는 광학적으로 투명한, 임의로는 공-중합 염료를 통해 착색된, 에멀전 중합에 의해 제조한 모양 이방성 중합체 입자에 관한 것이다. 이들 입자가 특히 적용된 전계로 처리되는 경우 저유전 매질에서 전기영동 이동성을 나타내기 때문에 전기영동 디스플레이 분야에 사용된다.

[0016] 추가로, 입자는 하기 특성을 가질 수 있다: 용매 저항성을 위한 균일 가교 네트워크 구조, 용매 매질 중에 분산시 비팽윤 성질, 충격 강도, 경도, 디스플레이 적용을 위해 가장 많이 사용되는 매질인 비극성 연속상 중의 분산성, 유전 매질에서의 높은 전기영동 이동성, 탁월한 스위칭 거동, 비교할만한 전압에서의 보다 빠른 반응 시간, 밝은 색, 스캐터링 반사성 또는 용매 대응 입자로서 적합하게 만드는 범위에 걸친 조정가능한 굴절률. 추가로, 연속상 중의 물질의 낮은 용해성은 또한 Ostwald 숙성 공정을 겪는 입자의 경향을 감소시킨다.

[0017] 본 발명에 따른 신규의 중합체 입자 및 본 발명에 따른 신규의 전기영동 유체에 사용되는 중합체 입자를 넓은 범위의 반응성 메소겐으로부터 제조할 수 있다. 이론상, 하나 이상의 중합가능 기, 바람직하게는 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 임의의 반응성 메소겐이 적합하다. 입자는 하나, 또는 반응성 메소겐 혼합물 (RMM)로서 공지되는 수개의 반응성 메소겐의 블렌드로부터 만들어질 수 있다. 입자는 또한 선택된 RM 또는 RMM과 공중합될 수 있는 임의의 적합한 단량체일 수 있는 양의 공-단량체를 포함할 수 있다.

[0018] 착색된 중합체성 입자는 입자 형성 단계에서 중합가능 이색성 염료 또는 바람직하게는 또 다른 중합가능 염료를 혼입시킴으로써 본원에 기재된 방법을 통해 제조될 수 있다. 용어 이색성 염료는, 염료가 LC 의 디렉터에 맞추어 조정되는 것을 선호하는 것을 의미한다.

[0019] 또한, WO2009100803 에 기재된 바와 같이, 첨가 염료로 적합한 용매 중에 형성된 입자를 팽윤시킨 후, 종류 또는 착색 입자를 남기는 기타 방법에 의해 팽윤 용매를 제거함으로써 염료를 혼입시킬 수 있다.

[0020] WO2010/089058 에 기재된 바와 같이, 염료는 또한 첨가된 예비-중합 염료로 적합한 용매 중에 형성된 입자를 팽윤시킨 후, 종류 또는 착색 입자를 남기는 기타 방법에 의해 팽윤 용매를 제거함으로써 혼입될 수 있다.

[0021] WO2010/089059 에 기재된 바와 같이, 착색된 입자는 또한 첨가된 염료 단량체 및 개시제로 적합한 용매 중에 형성된 입자를 팽윤시키고, 상기 첨가된 염료를 입자 중에서 중합시킨 후, 팽윤 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 용어 "액정", "준결정 화합물", 또는 "메소겐성 화합물" (또한, 간략히 "메소겐"으로 칭함)은 온도, 압력 및 농도의 적합한 조건 하에 중간상 또는 특히 LC 상으로서 존재할 수 있는 화합물을 의미한다. 비-양친매성 메소겐성 화합물은, 예를 들어 하나 이상의 칼라미틱 (calamitic), 바나나-모양 또는 원판형 메소겐성 기를 포

함한다.

[0023] 용어 "칼라미틱"은 로드- 또는 보드/라스(board/lath)-모양 화합물 또는 기를 의미한다. 용어 "바나나-모양"은 2 개의 통상적으로 칼라미틱 메소겐성 기가 공-선형이 아닌 것과 같은 방식으로 반-강체 기를 통해 연결되는 구부러진 기를 의미한다.

[0024] 용어 "원판형"은 디스크- 또는 시이트-모양 화합물 또는 기를 의미한다.

[0025] 용어 "메소겐성 기"는 액정(LC) 상 거동을 유도하는 능력을 갖는 기를 의미한다. 메소겐성 기, 특히 비-양친매성 유형의 것들은 통상적으로 칼라미틱 또는 원판형이다. 메소겐성 기를 포함하는 화합물은 LC 상 그 자체를 반드시 나타낼 필요는 없다. 또한, 이들이 단지 기타 화합물과의 혼합물에서 또는 메소겐성 화합물 또는 그 혼합물이 중합되는 경우에 LC 상 거동을 나타내는 것이 가능하다. 간단함을 위해, 용어 "액정"은 이하에서 메소겐성 및 LC 물질 둘 모두에 대해 사용된다.

[0026] 칼라미틱 메소겐성 화합물은 통상적으로 서로 직접 또는 연결기를 통해 연결되는 하나 이상의 방향족 또는 지환족 기로 이루어진 칼라미틱, 즉 로드- 또는 라스-모양의 메소겐성 기, 임의로는 로드의 짧은 말단에 부착된 말단기, 및 임의로는 로드의 장축에 부착된 하나 이상의 측면 기를 포함하며, 이때 이들 말단 및 측면 기는 통상적으로 예를 들어 카르빌 또는 히드로카르빌기, 할로젠, 니트로, 히드록시 등과 같은 극성 기 또는 중합가능 기로부터 선택된다.

[0027] 원판형 메소겐성 화합물은 통상적으로 예를 들어 트리페닐렌과 같은 하나 이상의 축합 방향족 또는 지환족 기로 이루어진 원판형, 즉 비교적 평평한 디스크- 또는 시이트-모양의 메소겐성 기, 및 임의로는 메소겐성 기에 부착되고 상기 언급된 말단 및 측면 기로부터 선택되는 하나 이상의 말단기를 포함한다.

[0028] 용어 "반응성 메소겐" (RM)은 바람직하게는 단량체성 화합물인 중합가능 메소겐성 또는 액정성 화합물을 의미한다.

[0029] 하나의 중합가능 기를 갖는 중합가능 화합물은 또한 "단일반응성" 화합물로 칭하고, 2 개의 중합가능 기를 갖는 화합물은 "이중반응성" 화합물로 칭하고, 2 개 초과의 중합가능 기를 갖는 화합물은 "다중반응성" 화합물로 칭한다. 중합가능 기가 없는 화합물은 또한 "비-반응성" 화합물로 칭한다.

[0030] 하기에 "Sp"로도 칭하는 용어 "스페이서" 또는 "스페이서 기"는 당업자에 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다. 달리 언급되지 않는 한, 상기 및 하기에 용어 "스페이서" 또는 "스페이서 기"는 유연성 유기 기를 나타내며, 이때 중합가능 메소겐성 화합물 ("RM")은 메소겐성 기 및 중합가능 기(들)를 연결한다.

[0031] 본 발명에 따른 반응성 메소겐은 바람직하게는 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴,  $\alpha$ -치환된 아크릴레이트, 스티렌, 비닐, 치환된 비닐과 같은 하나 이상의 중합가능 기를 포함한다. 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트기가 특히 바람직하다. 바람직하게는, RM은 2 개 이상의 중합가능 기, 특히 2 개의 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트기를 포함한다. 하나의 중합가능 기를 갖는 RM 및 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 RM의 혼합물이 또한 바람직하다.

[0032] 또한, 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 RM의 혼합물을 사용할 수 있다. 하나의 중합가능 기를 갖는 RM 및 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 RM의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 2 개의 중합가능 기를 갖는 RM 및 3 개 이상의 중합가능 기를 갖는 RM의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명의 또 다른 바람직한 변이법으로, 2 개의 중합가능 기를 갖는 RM 및 키랄 RM의 혼합물을 사용한다.

[0035] 본 발명에 따른 2 개 이상의 중합가능 기를 갖는 RM은 바람직하게는 하기 식 I의 화합물로부터 선택된다:

P-Sp-A-Sp-P (I)

[식 중, P는 중합가능 기이고, Sp는 스페이서 기이고, A는 메소겐성 기임].

[0038] 본 발명에 따른 RM은 바람직하게는 하기 식 II의 화합물로부터 선택된다:

P-Sp-Ar-Sp-Ar-Sp-P (II)

[식 중, P는 중합가능 기이고, Sp는 스페이서 기이고, Ar은 방향족 기임].

[0041] 바람직한 스페이서기는 알킬렌 사슬, 폴리에테르, 폴리-디알킬실록산이다. 스페이서 기 R은, 예를 들어

기  $-(A-B)_m-$  (이때, A = 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 특히 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌, B = O 또는 S, 바람직하게는 0, 및  $m = 0$  내지 5, 바람직하게는 1 내지 3) 일 수 있다. 특히, 스페이서 기 R 은 기  $-(CH_2CHR-O)_m-$  (이때,  $m = 0$  내지 5, 바람직하게는 1 내지 3, 및 R = H 또는  $C_{1-4}-$  알킬, 특히 H 또는  $CH_3$ ) 이다.

[0042] 추가로 바람직한 것은 하기 식 III 의 화합물이다:

P-Sp-MG-Sp-P III

[0044] [식 중, P 및 Sp 는 서로 독립적으로 식 I 에 제시된 의미 또는 상기 및 하기에 제시된 바람직한 의미 중 하나를 갖고, MG 는 로드-모양 메소겐성 기이며, 이는 바람직하게는 하기 식 IV로부터 선택됨:

[0045]  $-(A^3-Z^3)_n-A^4-$  IV

[0046] [식 중,

[0047]  $A^3$  및  $A^4$  는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 임의로는 N, O 및 S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 임의로는 상기 정의된 바와 같은 L 에 의해 모노- 또는 폴리치환되는 방향족 또는 지환족 기이고,

[0048]  $Z^3$  은 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-NR^0-$ ,  $-NR^0-CO-$ ,  $-NR^0-CO-NR^{00}$ ,  $-NR^0-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^0-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-SCH_2-$ ,  $-CH_2S-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-CF_2S-$ ,  $-SCF_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CF_2CH_2-$ ,  $-CH_2CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CR^0-$ ,  $-CY^1=CY^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-COO-$ ,  $-OCO-CH=CH-$  또는 단일 결합, 바람직하게는  $-COO-$ ,  $-OCO-$  또는 단일 결합을 나타내고,

[0049]  $R^0$  및  $R^{00}$  는 서로 독립적으로 H 또는 1 내지 12 개의 C-원자를 갖는 알킬을 나타내고,

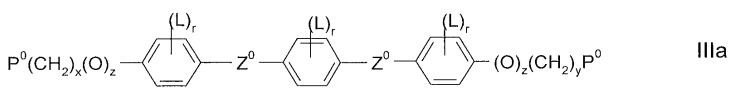
[0050]  $Y^1$  및  $Y^2$  는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 을 나타내고,

[0051] n 은 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 1 또는 2, 가장 바람직하게는 2 임]].

[0052] 바람직한 기  $A^3$  및  $A^4$  는 푸란, 피롤, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 티아디아졸, 이미다졸, 페닐렌, 시클로헥실렌, 바이시클로옥틸렌, 시클로헥세닐렌, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 아줄렌, 인단, 나프탈렌, 테트라하이드로나프탈렌, 안트라센 및 폐난트렌을 포함하지만, 이제 제한되지는 않으며, 이들 모두는 미치환되거나, 또는 상기 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4 개의 기 L 에 의해 치환된다.

[0053] 특히 바람직한 기  $A^3$  및  $A^4$  는 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 티오펜-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌-2,6-디일, 인단-2,5-디일, 바이시클로옥틸렌 또는 1,4-시클로헥실렌으로부터 선택되며, 이때 1 또는 2 개의 비인접  $CH_2$  기는 임의로는 O 및/또는 S 에 의해 대체되고, 이들 기는 미치환되거나, 또는 상기 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4 개의 기 L 에 의해 치환된다.

[0054] 식 III 의 바람직한 화합물은 하기 식 IIIa로부터 선택된다:



[0055]

[식 중,

[0057]  $Z^0$  는  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-OCO-CH=CH-$ ,  $-CH=CH-COO-$  또는 단일 결합이고,

[0058]  $P^0$  는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 중합가능 기, 바람직하게는 아크릴, 메타크릴, 아크릴아미드, 메타

크릴아미드, 옥세탄, 에폭시, 비닐, 비닐옥시, 프로페닐 에테르 또는 스티렌기이고,

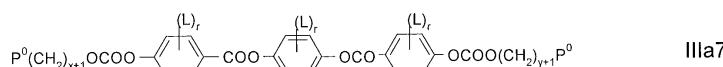
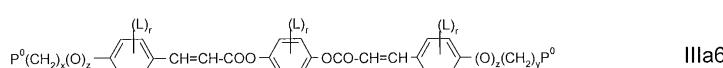
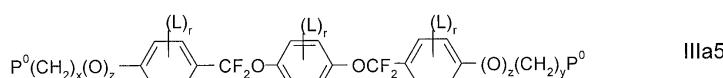
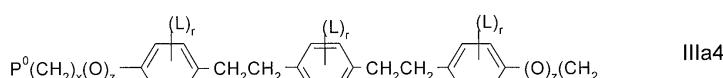
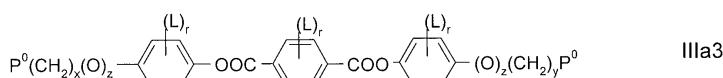
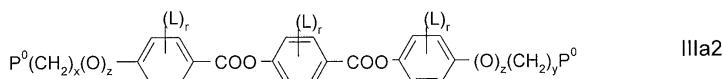
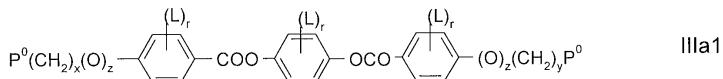
[0059] L은 식 I에 제시된 의미를 갖고, 바람직하게는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 F, Cl, CN 또는 1 내지 5개의 C 원자를 갖는 임의 할로겐화 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시로부터 선택되고,

[0060] r은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

[0061] x 및 y는 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 12의 동일 또는 상이한 정수이고,

[0062] z는 0 또는 1이며, 인접한 x 또는 y가 0인 경우에 z는 0임].

[0063] 식 III의 매우 바람직한 화합물은 하기 식으로부터 선택된다:



[0064]

[식 중,  $\text{P}^0$ , L, r, x, y 및 z는 식 IIIa에 제시된 의미 또는 상기 및 하기에 제시된 바람직한 의미 중 하나를 가짐]. 특히 바람직한 것은 식 IIIa1, IIIa2 및 IIIa3의 화합물, 특히 식 IIIa1의 화합물이다.

[0066]

식 I, II, III, IIIa 및 IIIa1-IIIa7의 화합물 이외에, RM 혼합물은 또한 하나 이상의 추가의 RM을 포함할 수 있다. 이들 추가의 RM은 바람직하게는 칼라미틱 단량체이다. 매우 바람직하게는, 이들 추가의 RM은 하기 식으로부터 선택된다:

[0067]



[0068]

[식 중, P, Sp 및 MG는 식 I, III 및 IV에 제시된 의미를 갖고,

[0069]

$\text{R}^2$ 는  $\text{P-Sp-}$ , F, Cl, Br, I, -CN,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{NCS}$ ,  $-\text{OCN}$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^0$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ ,  $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SF}_5$ , 1내지12, 바람직하게는 1내지6개의 C 원자를 갖는 임의 치환된 실릴, 칙체 또는 분자형 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시를 나타내며, 이때 하나 이상의 H 원자는 임의로는 F 또는 Cl에 의해 대체되고,

[0070]

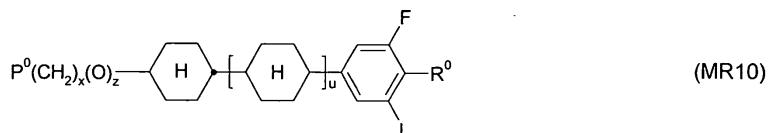
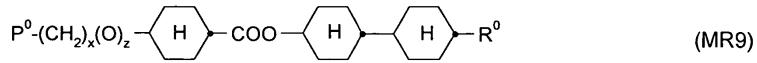
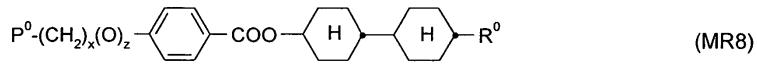
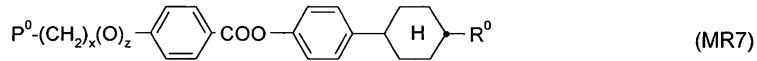
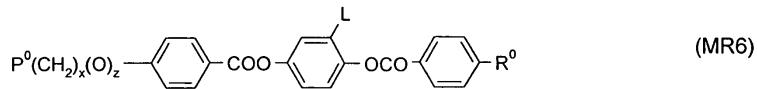
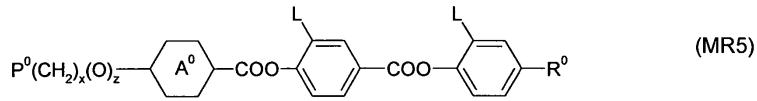
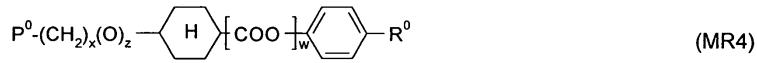
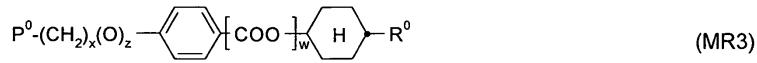
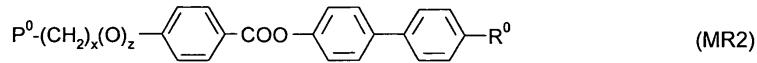
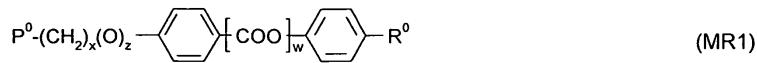
X는 할로겐이고,

[0071]

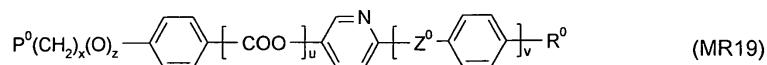
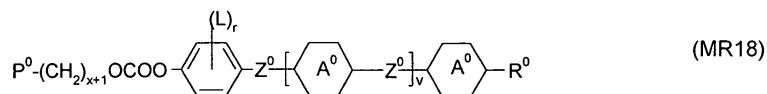
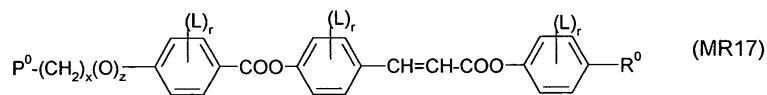
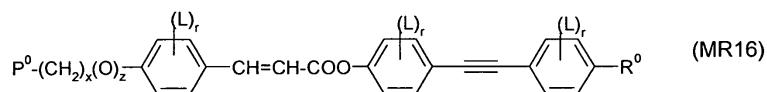
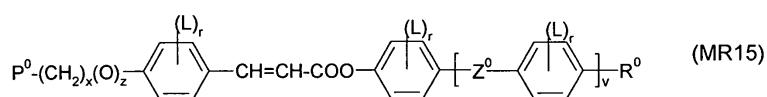
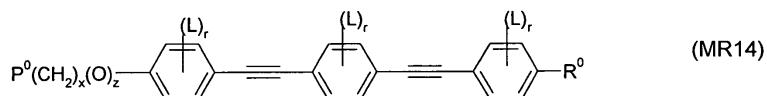
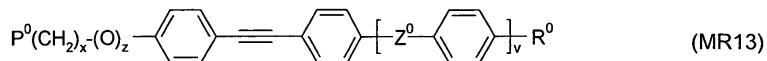
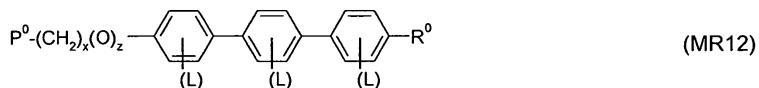
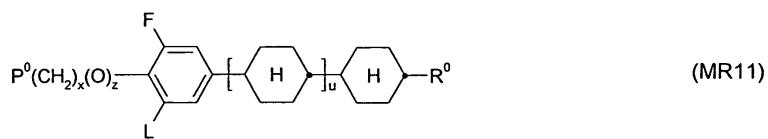
$\text{R}^0$  및  $\text{R}^{00}$ 는 서로 독립적으로 H 또는 1내지12개의 C-원자를 갖는 알킬임].

[0072]

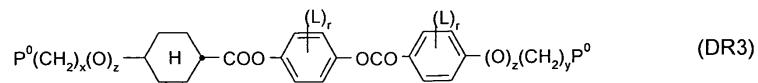
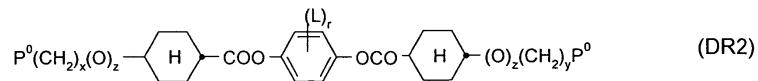
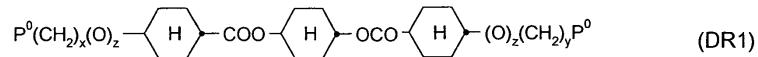
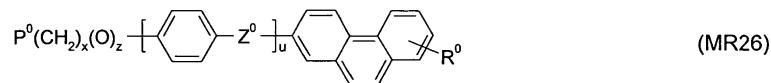
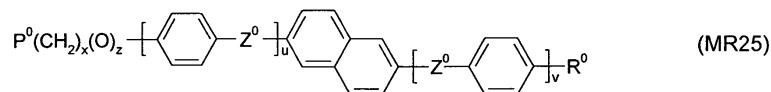
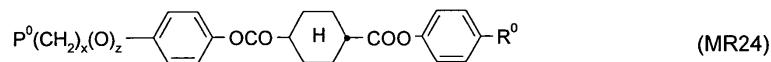
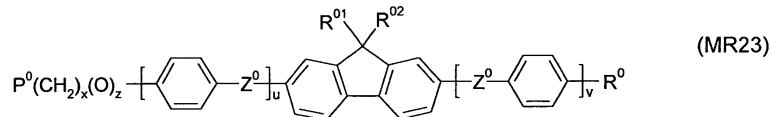
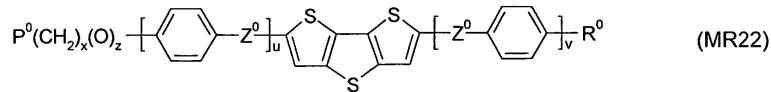
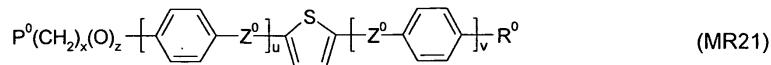
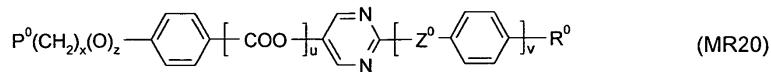
추가의 RM은 그 자체로 공지되고, 예를 들어 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart]와 같은 유기 화학의 표준 작업서에 기재되어 있는 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 RM은, 예를 들어 WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, WO 95/22586, WO 97/00600, US 5,518,652, US 5,750,051, US 5,770,107 및 US 6,514,578에 개시되어 있다. 특히 적합하고 바람직한 RM의 예가 하기 리스트에 나타나 있다:



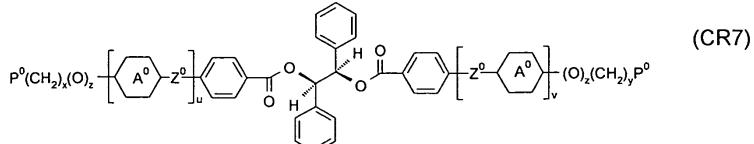
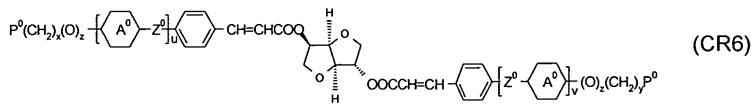
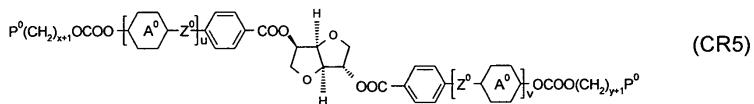
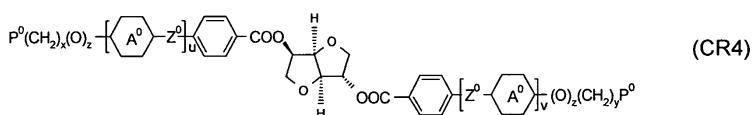
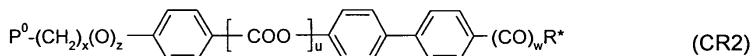
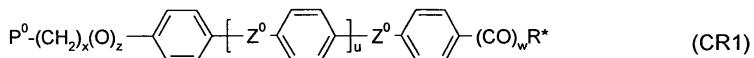
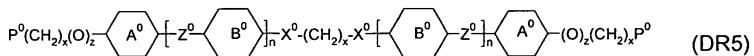
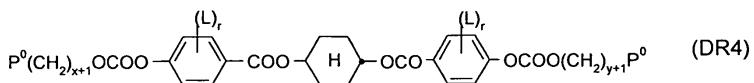
[0073]



[0074]



[0075]



[0076]

[식 중,

[0078]

$P^0$ 는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 중합가능 기, 바람직하게는 아크릴, 메타크릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 옥세탄, 에폭시, 비닐, 비닐옥시, 프로페닐 에테르 또는 스티렌기이고,

[0079]

$A^0$  및  $B^0$ 는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 미치환되거나, 또는 1, 2, 3 또는 4 개의 기 L로 치환되는 1,4-페닐렌 또는 트랜스-1,4-시클로헥실렌이고,

[0080]

$Z^0$ 는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH=CH-COO-$ ,  $-OCO-CH=CH-$  또는 단일 결합이고,

[0081]

$R^0$ 는 입의 플루오르화되는, 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 15 개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 티오알킬, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시이거나, 또는  $Y^0$  또는  $P-(CH_2)_y-(O)_z-$ 이고,

[0082]

$X^0$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-NR^{01}-$ ,  $-NR^{01}-CO-$ ,  $-NR^{01}-CO-NR^{01}-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-SCH_2-$ ,  $-CH_2S-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-CF_2S-$ ,  $-SCF_2-$ ,  $-CF_2CH_2-$ ,  $-CH_2CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CR^{01}-$ ,  $-CF=CF-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-COO-$ ,  $-OCO-CH=CH-$  또는 단일 결합이고,

[0083]  $Y^0$  는 F, Cl, CN,  $NO_2$ ,  $OCH_3$ , OCN, SCN,  $SF_5$ , 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 임의 플루오르화 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시, 또는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 모노-, 올리고- 또는 폴리플루오르화 알킬 또는 알콕시이고,

[0084]  $R^{01,02}$  는 서로 독립적으로 H,  $R^0$  또는  $Y^0$  이고,

[0085]  $R^*$  은 2-메틸부틸, 2-메틸옥틸, 2-메틸부톡시 또는 2-메틸옥톡시와 같은 4 개 이상, 바람직하게는 4 내지 12 개의 C 원자를 갖는 키랄 알킬 또는 알콕시기이고,

[0086] Ch 는 콜레스테릴, 에스트라디올, 또는 멘틸 또는 시트로넬릴과 같은 테르페노이드 라디칼로부터 선택되는 키랄 기이고,

[0087] L은 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 H, F, Cl, CN 또는 1 내지 5 개의 C 원자를 갖는 임의 할로겐화 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시이고,

[0088] r은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고,

[0089] t는 복수 존재하는 경우에 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고,

[0090] u 및 v는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2 이고,

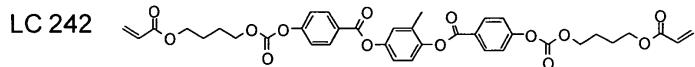
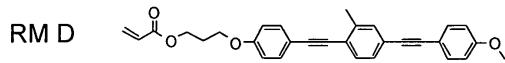
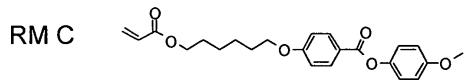
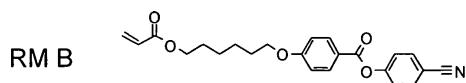
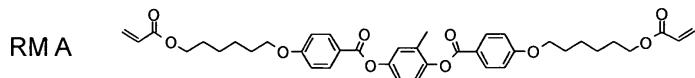
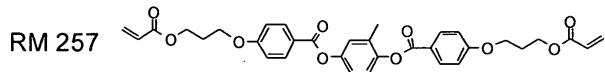
[0091] w는 0 또는 1 이고,

[0092] x 및 y는 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 12 의 동일 또는 상이한 정수이고,

[0093] z는 0 또는 1이며, 인접한 x 또는 y 가 0 인 경우에 z는 0 이고,

[0094] 벤젠 및 나프탈렌 고리는 추가로 하나 이상의 동일 또는 상이한 기 L로 치환될 수 있음].

[0095] 본 발명의 가장 바람직한 변이법으로, RM257, RMA, RMB, RMC 및 RMD (모두 Merck로부터 입수가능함)로부터 선택되는 RM 중 하나 이상, 및 LC242 및 LC1057 (모두 BASF로부터 입수가능함)을 사용한다.



[0096]

[0097] 반응성 메소겐에서 2 개의 굴절률 (보통 & 이상)에서 실질적 차이가 존재하는 경우, 높은 값의 복굴절이 액정 질서를 보존하도록 중합되는 경우에 입자에서 달성될 수 있다. 상기 특성은 유리한 스캐터링 반사 또는 극성 효과를 생성시킴으로써 장식 및 보안 적용에서 사용하기에 적합한 입자를 만들 수 있었다. 바람직하게는, 반사 입자는  $>1.5$ , 더 바람직하게는  $>1.7$ , 훨씬 더 바람직하게는  $>2.0$  의 굴절률을 갖는다. 특히, RMD, LC242 (BASF로부터 입수가능함) 및 RM257을 사용할 수 있다. 이들 물질은 특정 조건 하에 액

정 특성을 채택하는데 있어 익히 알려져 있다.

[0098] 그 가장 낮은 에너지 상태의 이방성 액적 물질은 구체 모양을 채택하고, 반응성 메소겐 물질이 개시된 조건 하에 중합되는 경우에 중합된 액적의 모양은 구형에서 조절가능한 이방성 모양으로 가변적일 수 있는 것처럼 보인다. 상기 새로운 모양은 액정 특성 (특히, 에멀전 계면에서의 액정성 정렬의 성질) 및 출발 물질의 형태에 따라 다르다. 일반적으로, 단지 디아크릴레이트로부터 만들어진 RM 입자는 이방성 모양을 나타내는 경향이 있는 반면, 단지 모노아크릴레이트로부터 만들어진 RM 입자는 구형의 기하학적 구조를 나타낸다. 이들 RM 입자의 모양은 온도, 열 개시제의 성질, 및 모노 및 디아크릴레이트의 비율에 의해 조정될 수 있다. 상기 방식으로, 구체, 환상체 (도넛형) 또는 적혈구-유사체와 같은 이방성 모양, 및 훨씬 상이한 형상비의 이질결정집합체 모양을 나타내는 RM 입자를 수득할 수 있다.

[0099] 본 발명의 중합체 입자는 추가로 하나 이상의 공-단량체를 포함할 수 있다. 입자는 대부분의 단량체 유형, 특히 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴,  $\alpha$ -치환된 아크릴레이트, 스티렌, 및 비닐 에테르, 비닐 에스테르 및 프로페닐 에테르로부터 제조될 수 있다. 단량체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0100] 하기는 사용될 수 있고, Sigma-Aldrich 화학 회사로부터 시판되는 모든 예이다. 단량체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0101] 메타크릴레이트:

[0102] 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 에틸 메타크릴레이트 (EMA), n-부틸 메타크릴레이트 (BMA), 2-아미노에틸 메타크릴레이트 히드로클로라이드, 알릴 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 카프로락톤 2-(메타크릴로일옥시)에틸 에스테르, 3-클로로-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디시클로펜테닐 에테르 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 폐닐 에테르 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리코실옥시에틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 및 히드록시이소프로필 메타크릴레이트의 히드록시프로필 메타크릴레이트 혼합물, 2-히드록시프로필 2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-이소시아네이도에틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 메타크릴로일 클로라이드, 메타크릴산, 2-(메틸티오)에틸 메타크릴레이트, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 말레이이트, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 펜타브로모페닐 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 인산 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 에스테르, 스테아릴 메타크릴레이트, 3-솔포프로필 메타크릴레이트 칼륨 염, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 3-(트리클로로실릴)프로필 메타크릴레이트, 트리테실 메타크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트.

[0103] 바람직하게는, 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 메타크릴산, 에틸 메타크릴레이트 (EMA) 및/또는 n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 가 사용된다.

[0104] 아크릴레이트:

[0105] 아크릴산, 4-아크릴로일모르폴린, [2-(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 벤질 2-프로필아크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-[부틸아미노]카르보닐]옥시]에틸 아크릴레이트, tert-부틸 2-브로모아크릴레이트, 4-tert-부틸시클로헥실 아크릴레이트, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 2-카르복시에틸 아크릴레이트 올리고머 (무수), 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 에틸 에테르 아크릴레이트 (공업용), 디(에틸렌 글리콜) 2-에틸헥실 에테르 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타-/헥사-아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸아크릴로일 클로라이드, 에틸 2-(브로모메틸)아크릴레이트, 에틸 시스-( $\beta$ -시아노)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디시클로펜테닐 에테르 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 폐닐 에테르 아크릴레이트, 에틸 2-에틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 에틸 2-프로필아크릴레이트, 에틸 2-(트리메틸실릴메틸)아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트,

2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 메틸 2-아세트아미도아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸  $\alpha$ -브로모아크릴레이트, 메틸 2-(브로모메틸)아크릴레이트, 메틸 3-히드록시-2-메틸렌부티레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트 대두유, 애폭시화 아크릴레이트, 3-술포프로필 아크릴레이트 칼륨 염, 테트라하이드로 푸르푸릴 아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실 아크릴레이트.

[0106] 바람직하게는, 메틸 아크릴레이트, 아크릴산, 에틸 아크릴레이트(EMA) 및/또는 n-부틸 아크릴레이트(BMA)가 사용된다.

[0107] 아크릴아미드:

[0108] 2-아크릴아미도글리콜산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산 나트륨 염 용액, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 용액, 3-아크릴로일아미노-1-프로판올 용액 푸룸, N-(부톡시메틸)아크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-히드록시에틸 아크릴아미드, N-(히드록시메틸)아크릴아미드, N-(이소부톡시메틸)아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, 메타크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-[트리스(히드록시메틸)메틸]아크릴아미드.

[0109] 스티렌

[0110] 스티렌, 디비닐 벤젠, 4-아세톡시스티렌, 4-벤질옥시-3-메톡시스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌,  $\alpha$ -브로모스티렌, 4-tert-부톡시스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 4-클로로- $\alpha$ -메틸스티렌, 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 2,6-디플루오로스티렌, 1,3-디이소프로페닐벤젠, 3,4-디메톡시스티렌,  $\alpha$ ,2-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, N,N-디메틸비닐벤질아민, 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐, 4-에톡시스티렌, 2-플루오로스티렌, 3-플루오로스티렌, 4-플루오로스티렌, 2-이소프로페닐아닐린, 3-이소프로페닐- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질 이소시아네이트, 메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 3-나트로스티렌, 2,3,4,5,6-펜타플루오로스티렌, 2-(트리플루오로메틸)스티렌, 3-(트리플루오로메틸)스티렌, 4-(트리플루오로메틸)스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌. 바람직하게는, 스티렌 및/또는 디비닐 벤젠이 사용된다.

[0111] 비닐기

[0112] 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 4-비닐피리딘, 4-비닐아니솔, 9-비닐안트라센, 3-비닐벤조산, 4-비닐벤조산, 비닐벤질 클로라이드, 4-비닐벤질 클로라이드, (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드, 4-비닐바이페닐, 2-비닐나프탈렌, 2-비닐피리딘, N-비닐-2-피롤리디논, 2-비닐나프탈렌, 비닐 아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 비닐 클로로포르메이트, 비닐 클로로포르메이트, 비닐 신나메이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 프로파이오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 트리플루오로아세테이트.

[0113] 사용될 수 있는 기타 단량체는 입자의 안정화를 돋는 기를 갖는 것들, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 폐닐 에테르 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 상기의 플루오르화 단량체이다.

[0114] 일부 단량체는 목적한다면 추가의 반응을 위한 기, 예를 들어 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트를 갖는다.

[0115] 하기 화합물은 용해도 조절 및 용매 팽윤 저항성을 위한 입자내 가교 공-단량체로서 사용될 수 있다: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 알릴 메타크릴레이트(ALMA), 디비닐 벤젠, 비스[4-(비닐옥시)부틸] 아디페이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸] 1,6-헥산디일비스카르바메이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸] 이소프탈레이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸] (메틸렌디-4,1-페닐렌)비스카르바메이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸] 숙시네이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸] 테레프탈레이트, 비스[4-(비닐옥시메틸)시클로헥실메틸] 글루타레이트, 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 1,4-부탄디올 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, 2-클로로에틸 비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올 비닐 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디비닐 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 트리스[4-(비닐옥시)부

틸] 트리멜리테이트, 3-(아크릴로일옥시)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸] 포스페이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드, 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 디우레тан 디메타크릴레이트, N,N'-(에틸렌비스(아크릴아미드)), 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디일비스[옥시(2-히드록시-3,1-프로판디일)] 비스아크릴레이트, 히드록시피발릴 히드록시피발레이트 비스[6-(아크릴로일옥시)헥사노에이트], 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 디아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 디메타크릴레이트, 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-1,3,5-트리아진, 트리시클로[5.2.1.0]데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 벤조에이트 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 메틸 에테르 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리스[2-(아크릴로일옥시)에틸] 이소시아누레이트, 트리(프로필렌 글리콜) 디아크릴레이트.

[0116] 임의로는, 단량체 조성물은 하나 이상의 이온성 (하전) 공-단량체를 포함한다.

[0117] 입자 안정성 및 입자 크기 조절을 위한 양이온성 단량체의 예는 2-메타크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (MOTAC), 아크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (AOTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 메틸 슬레이트 용액, 테트라알릴 암모늄 클로라이드, 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드이다. 바람직하게는, 2-메타크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (MOTAC) 및 아크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (AOTAC) 가 사용된다.

[0118] 음이온성 단량체의 예는 하기의 나트륨, 칼륨 또는 트리에틸아민의 염이다: 메타크릴산, 아크릴산, 2-(트리플루오로메틸)아크릴산, 3-(2-푸릴)아크릴산, 3-(2-티에닐)아크릴산, 3-(페닐티오)아크릴산, 폴리(아크릴산) 칼륨 염, 폴리(아크릴산) 나트륨 염, 폴리(아크릴산), 폴리(아크릴산, 나트륨 염) 용액, 트랜스-3-(4-메톡시벤조일)아크릴산, 2-메톡시신남산, 3-인돌아크릴산, 3-메톡시신남산, 4-이미다졸아크릴산, 4-메톡시신남산, 폴리(스티렌)-블록-폴리(아크릴산), 폴리(아크릴로니트릴-코-부타디엔-코-아크릴산), 디카르복시 말단 폴리(아크릴로니트릴-코-부타디엔-코-아크릴산), 디카르복시 말단 글리시딜 메타크릴레이트 디에스테르, 2,3-디페닐-아크릴산, 2-Me-아크릴산, 3-(1-나프틸)아크릴산, 3-(2,3,5,6-테트라메틸벤조일)아크릴산, 3-(4-메톡시페닐)아크릴산, 3-(4-페리딜)아크릴산, 3-p-톨릴-아크릴산, 5-노르보르넨-2-아크릴산, 트랜스-3-(2,5-디메틸벤조일)아크릴산, 트랜스-3-(4-에톡시벤조일)아크릴산, 트랜스-3-(4-메톡시벤조일)아크릴산, 2,2'-(1,3-페닐렌)비스(3-(2-아미노페닐)아크릴산), 2,2'-(1,3-페닐렌)비스(3-(2-아미노페닐)아크릴산) 히드로클로라이드, 2,2'-(1,3-페닐렌)비스(3-(2-니트로페닐)아크릴산), 2-[2-(2',4'-디플루오로[1,1'-바이페닐]-4-Y1)-2-옥소에틸]아크릴산, 2-(2-(2-클로로아닐리노)-2-옥소에틸)-3-(4-메톡시페닐)아크릴산, 2-(2-(2-히드록시에틸)아미노)-2-옥소에틸)-3-(4-메톡시페닐)아크릴산, 2-(2-(시클로헥실아미노)-2-옥소에틸)-3-(4-메톡시페닐)아크릴산.

[0119] 바람직한 공-단량체는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 및 메타크릴산, 아크릴산, 에탄-1,2 디아크릴레이트, 부탄-1,4 디아크릴레이트, 헥산-1,6-디아크릴레이트이다. 나아가, 상기 기재된 공-단량체의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 공-단량체 혼합물은 메틸 메타크릴레이트 메틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 아크릴산, 에탄-1,2 디아크릴레이트, 부탄-1,4 디아크릴레이트, 헥산-1,6-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 2-메타크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (MOTAC) 및/또는 아크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (AOTAC) 를 포함한다.

[0120] 본 발명의 바람직한 변이법으로, 중합체 입자는 공-단량체로서 하나 이상의 중합가능 염료를 포함한다. 중합가능 염료의 기능은 입자를 착색하는 것이다. 중합가능 염료는 발색단, 하나 이상의 중합가능 기, 임의의 링커 기 (스페이서), 및 물리적 특성 (예컨대, 용해성, 내광성 등) 의 개질을 위한 임의의 기, 및 임의로는 하전 기(들)로 이루어진다.

[0121] 중합가능 염료는 바람직하게는 중합가능 기, 예를 들어 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, α-치환된 아크릴레이트, 스티렌 및 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 프로페닐 에테르, 옥세탄 및 애폭시 등, 특히 메타크릴레이트 및 아크릴레이트로부터 선택되는 하나의 관능기 또는 복수의 관능기 및 발색단을 포함한다. 본 발명의 바람직한 변이법으로, 중합가능 염료는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 백본으로부터 선택되는 2 개 이상의 중합가능 기를 포함한다.

[0122] 중합가능 기는 발색단에 직접 부착될 수 있거나, 또는 링커 기를 통해 부착될 수 있다. 적합한 링커 기의 예는 임의 치환된 알킬 사슬, 폴리에테르 알킬 사슬, 시클로알킬 또는 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 그 조합이다.

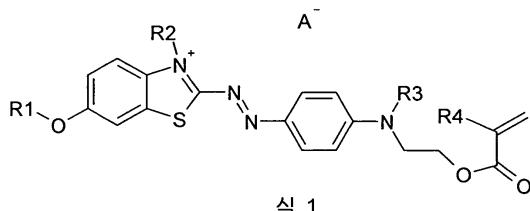
[0123] 발색단은 바람직하게는 하기를 포함하는, 다중 결합 및/또는 공액 방향족 (헤테로방향족 포함) 을 포함한다: 아조 (모노아조, 비스아조, 트리스아조, 연결된 아조 등 포함), 금속성 아조, 안트라퀴논, 피롤린, 프탈로시아닌, 폴리메틴, 아릴-카르보늄, 트리펜디옥사진, 디아릴메탄, 트리아릴메탄, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 메틴, 폴리메틴, 인도아닐린, 인도페놀, 스틸벤, 스쿠아릴륨, 아미노케톤, 잔텐, 플루오론, 아크리렌, 퀴놀렌, 티아졸, 아진, 인돌린, 니그로신, 옥사진, 티아진, 인디고이드, 퀴노니오이드, 퀴나크리돈, 락톤, 벤조디푸라논, 플라보놀, 칼론, 폴리엔, 크로만, 니트로, 나프토락탐, 포르마젠 또는 인돌렌기 또는 2 개 이상의 상기 기의 조합. 바람직한 발색단은 아조기 (특히, 모노아조 및 비스아조), 안트라퀴논 및 프탈로시아닌기이다.

[0124] 바람직하게는, 중합가능 염료는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 백분으로부터 선택되는 발색단 및 하나 이상의 관능기를 포함한다.

[0125] 중합가능 염료는, 예를 들어 밝은 엘로우, 마젠타 또는 시안 색 및 자가 음영 블랙을 갖는 단일 발색단을 포함할 수 있다. 그러나, 또한 예를 들어 블랙 색을 수득하기 위해 공유결합 브라운 및 블루 또는 엘로우, 마젠타 및 시안에 의한 혼합된 공유결합 발색단을 포함할 수 있다. 그린은 엘로우 및 시안 등에 의해 수득될 수 있다. 확장성 공액 발색단은 또한 일부 음영을 수득하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 비스- 및 트리스아조 화합물은 블랙 및 기타 보다 흐릿한 음영 (네이브 블루, 브라운, 올리브 그린 등) 을 수득하는데 사용될 수 있다.

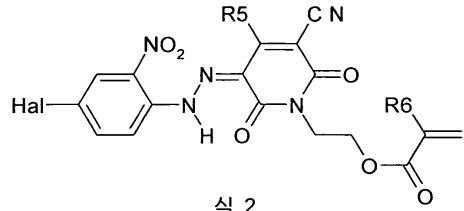
[0126] 중합가능 염료의 혼합물은 또한 보정 입자 음영 (correct particle shade); 예를 들어 브라운 및 블루 또는 엘로우, 마젠타 및 시안 예비-중합 염료의 단일 성분 혼합물로부터의 블랙을 수득하는데 사용될 수 있다. 유사하게는, 음영은, 예를 들어 입자의 색을 개질하기 위한 소량의 개별적 중합가능 염료를 첨가함으로써 조정될 수 있다 (예를 들어, 보다 초록빛의 엘로우 음영을 얻기 위해서는 95% 엘로우 및 5% 시안).

[0127] 특히, WO 2010/089057, WO 2010/089060 및 WO 2012/019704 에 기재된 중합가능 염료는 본 발명의 중합체 입자에의 혼입에 적합하다. 바람직하게는, 하기 식 1 의 염료인 Disperse red 1 의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 유도체, 특히 양이온성 Basic Blue 41 의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 유도체, 및 특히 R5 및 R6 = CH<sub>3</sub> 이고 Hal = Cl 인 하기 식 2 의 염료, 및 특히 R7 및 R8 = CH<sub>3</sub> 인 하기 식 3 의 염료가 본 발명을 위한 중합가능 염료로서 사용된다.



[0128]

[식 중, R1, R2, R3 = 알킬, 바람직하게는 C1-C4 알킬이고, R4 = H 또는 CH<sub>3</sub>이고, A<sup>-</sup> = 할로겐, 모노염기산 (옥소) 음이온, 바람직하게는 아세테이트, 프로피오네이트, 락테이트, 메탄 술포네이트, p-톨루엔술포네이트, 수산화물 또는 니트레이트이며, 바람직하게는 R1, R2, R4 = CH<sub>3</sub>이고, R3 = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, A<sup>-</sup> = 메탄 술포네이트임]



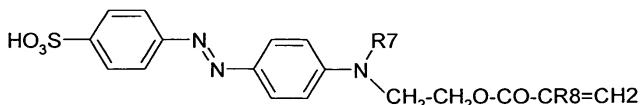
[0130]

[식 중, R5 = C1-C4 알킬, 바람직하게는 CH<sub>3</sub>이고,

[0131]

R6 = H 또는 CH<sub>3</sub>, 바람직하게는 CH<sub>3</sub>이고,

[0133] Hal = 할로겐, 바람직하게는 Cl 임]



식 3

[0134]

[식 중, R7 = 알킬, 바람직하게는 C1-C4 알킬, 특히 CH<sub>3</sub> 이고,

[0136]

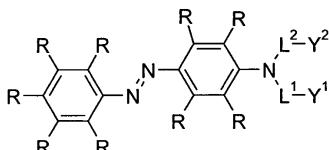
R8 = H 또는 CH<sub>3</sub>, 바람직하게는 CH<sub>3</sub> 임].

[0137]

특히 바람직한 것은 Disperse red 1 메타크릴레이트, 양이온성 Basic Blue 41 의 메타크릴레이트 유도체, 및 R7 및 R8 = CH<sub>3</sub> 인 식 3의 염료이다. 이들 염료 및 그 제조가 WO 2010/089057 및 WO 2010/089060에 기재되어 있다.

[0138]

2 개 이상의 중합가능기를 갖는 바람직한 중합가능 염료가 WO 2012/019704에 개시되어 있고, 예를 들어 하기 식 4의 화합물로부터 선택될 수 있다:



식 4

[0139]

[식 중,

[0141]

방향족 또는 헤테로방향족 사이클은 H, 알킬, 바람직하게는 C1-C6 알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, -F, -Cl, -Br, -I, -OR', -SR', -C(O)R', -C(O)OR', -NHCOR', -NO<sub>2</sub>, -CN, -SO<sub>3</sub>H, -NR'R'', 바람직하게는 -CH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -COCH<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -NHCOCH<sub>3</sub>으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 상이 또는 동일 기 R에 의해 치환되며, 이때 R' 및 R''는 서로 독립적으로 H 또는 알킬, 바람직하게는 C1-C6 알킬이고,

[0142]

L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 단일 결합, 임의 치환된 시클로알킬 또는 방향족 고리, 선형 또는 분지형의 임의 치환된 알킬렌(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S 및/또는 N에 의해 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 이중 및/또는 삼중 결합은 사슬 및/또는 곁 사슬 또는 그 조합에 존재할 수 있음), 바람직하게는 페닐렌 또는 C1-C6 알킬이고, 바람직하게는 동일하고,

[0143]

Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 서로 독립적으로, 중합가능기, 바람직하게는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이고, 바람직하게는 동일하고,

[0144]

바람직하게는, 기 R은 H, C1-C6 알킬, 바람직하게는 CH<sub>3</sub>, -C(O)R', -C(O)OR', -NO<sub>2</sub>, -CN, -NHCOR'로부터 선택되며, R'는 서로 독립적으로 C1-C6 알킬, 바람직하게는 C1 또는 C2 알킬임].

[0145]

바람직하게는, 기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 페닐렌 또는 C1-C6 알킬, 폴리에테르 알킬 사슬 또는 그 조합, 바람직하게는 C2-C4 알킬, 특히 C2 및 C4 알킬로부터 선택된다. 특히, 동일 기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>가 바람직하다.

[0146]

바람직하게는, 기 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로부터 선택된다. 특히, 동일 기 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>가 바람직하다.

[0147]

N,N-비스-(2-메타크릴로일옥시에틸)-4-(4-니트로페닐아조)-아닐린(MR3)이 특히 바람직하다. 상기 염료는 트리에틸아민의 존재 하의 시판용 CI Disperse Red 19와 메타크릴로일 클로라이드와의 반응에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 유사한 염료가 제조될 수 있다.

[0148]

바람직하게는, 유용성(oil soluble) 개시제는 크기, 입자 형태의 조절 및 반응 종료시의 잔류 단량체의 감소를 위해 비수성 공중합에 사용된다. 바람직하게는, 유용성 열 개시제가 본 공정의 단계 c)에 첨가된다. 예는 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸 발레로니트릴), 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-

아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로파오네이트), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), (Vazo 67 (DuPont) 로도 공지됨), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로파온아미드], 1-[(1-시아노-1-메틸에틸)아조]포름아미드, 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸프로파온아미드) (모두 Wako로부터 입수가능함); Vazo 52 및 Vazo 64 (DuPont로부터 입수가능함), Luperox 331 이다.

[0149] 바람직하게는, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로파오네이트), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 또는 Vazo 67 이 사용된다.

[0150] 저굴절률 단량체 및 RM은 저굴절률 또는 복굴절률 갖는 중합체 입자를 형성하는데 활용될 수 있고, 입자 및 연속상 매질 사이의 보다 근접한 광학적 대응이 요구되는 경우에 유용할 수 있는데, 이는 예를 들어 디스플레이에서의 코팅 물질 또는 충전제 입자를 위한 보다 낮은 정도의 스캐터링을 시사한다. 상기 특성을 갖는 전형적인 RM은 WO2008061606에 기재되어 있다.

[0151] 전하는, 바람직하게는 입자의 형성 단계시 중합가능기에 연결되는 하전 또는 하전가능 종을 사용함으로써 입자내에 혼입될 수 있다. 목적한다면, 전하는 입자가 만들어진 후에 적합한 계면활성제를 사용함으로써 입자상에 놓여질 수 있다. 전형적인 시판용 양이온성 하전 단량체는 [2-메타크릴옥시에틸] 트리메틸 암모늄 클로라이드, 아크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드, [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 메틸 술페이트, 테트라알릴 암모늄 클로라이드, 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드이며, 음이온성 단량체의 예는 메타크릴산, 아크릴산, 2-(트리플루오로메틸)아크릴산의 나트륨, 칼륨 또는 트리에틸아민 염이다.

[0152] 기재된 모든 반응성 메소겐 및 공-단량체는 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 바람직한 반응성 메소겐 및 바람직한 공-단량체가 임의의 조합으로 사용될 수 있다.

[0153] 2개 이상의 중합가능기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 가교 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 이온성 공-단량체 및 임의로는 하나 이상의 중합가능 안정화제의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 중합체 입자는 바람직하게는 광학, 전자광학, 전자 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자, 및 보안, 화장품, 장식 및 진단적 적용에 사용된다. 이를 중합체 입자는 특히 단색, 이색 또는 다색화 전기영동 소자의 제조에 사용된다. 바람직하게는, 2개 이상의 중합가능기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐 및 하나 이상의 중합가능 염료의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 신규의 중합체 입자가 사용되며, 이때 중합체 입자는 반응성 메소겐 및 공-단량체의 바람직한 변이법 및 조합을 포함한다.

[0154] 나아가, 본 발명은 a) 2개 이상의 중합가능기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 하나 이상의 비극성 용매, 하나 이상의 개시제, 임의로는 하나 이상의 공-단량체 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 에멀전을 형성하는 단계, b) 단량체를 중합시키는 단계, 및 임의로는 c) 중합체 입자를 분리, 세정 및/또는 건조시키는 단계를 포함하는, 2개 이상의 중합가능기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐 및 임의로는 하나 이상의 공-단량체를 포함하는 광학 이방성 및 모양 이방성을 갖는 중합체 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0155] 종래적 중합 방법은 단계 b)에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 중합은 자유 라디칼 중합, 바람직하게는 열 중합이다.

[0156] 본 발명의 방법에서, 단계 a)의 에멀전은 바람직하게는 a1) 2개 이상의 중합가능기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐 및 임의로는 하나 이상의 공-단량체를 혼합하고, 그 용융점 초과로 가열하여 단량체 용융물을 형성하고, a2) 하나 이상의 비극성 용매 및 하나 이상의 계면활성제를 혼합하여 비극성 상을 형성하고, a3) 단량체 용융물 및 비극성 상을 조합하고, a4) 조합한 상을 균질화하여 에멀전을 형성함으로써 제조된다.

[0157] 본 발명의 추가로 바람직한 변이법으로, 단계 a)의 에멀전은 공-단량체로서 하나 이상의 중합가능 염료, 하나 이상의 교차-링커 및/또는 하나 이상의 이온성 단량체를 포함한다.

[0158] 단계 a)에 사용된 계면활성제는 하나 이상의 지방족 블록 및 하나 이상의 방향족 블록을 포함하는 블록, 분지형, 그래프트 (graft) 또는 콤브(comb)-유사 구조를 갖는 공중합체인 것이 특히 바람직하다.

[0159] 상기 기재된 바와 같은 반응성 메소겐 및 공-단량체의 바람직한 변이법 및 조합은 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 사용된다.

[0160] 당업계에 기재된 것들에서, 본원에 개발된 방법은 전기영동 및 액정 디스플레이에 유용한 하기 특성 중 하나 또

는 그 조합을 갖는 입자를 생성할 수 있고, 산업적으로 실행 가능하다는 이점을 갖는다:

- [0161] · 다양한 조정가능한 모양의 모양 이방성
  - [0162] · 조정가능한 굴절률 입자
  - [0163] · 다중영역의 액정성 입자
  - [0164] · 글로벌 디렉터 배열을 갖는 액정성 입자
  - [0165] · 착색 입자.
- [0166] 본 발명의 방법은 바람직하게는 바이모달 (bimodal) 입자 크기 분포를 제공한다: 소형의, 바람직하게는 구체 입자 및 보다 대형의, 임의로는 비-구체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.
- [0167] 보다 대형의 입자는 바람직하게는 1-20 마이크로미터 범위이고, 이질결정집합체 입자, 적혈구-유사 입자 또는 구체 입자일 수 있다.
- [0168] 본 발명에 따른 소형 중합체 입자는 50 - 1000 nm 범위, 바람직하게는 단순분산 크기 분포를 갖는 크기를 가질 수 있다. 바람직한 입자 크기는 100-1000 nm, 특히 50-300 nm 이다. 입자 크기는 Malvern NanoZS 입자 분석기와 같은 통상적 장치에 의한 비-수성 입자 분산물의 광자 상관 분광법에 의해 또는 전자 현미경검사 및 이미지 분석에 의해 측정된다.
- [0169] 명세서를 통틀어, 에멀전은, 용매 (바람직하게는, 도데칸 또는 그와 비슷한 지방족 탄화수소) 가 연속상을 형성하고 임의로는 용매를 포함하는 비혼화성 단량체가 비연속상을 형성하는 것을 의미한다.
- [0170] 본 방법의 주요 이점은 전계를 사용함으로 입자가 회전되거나, 또는 병진되는 (또는 둘 모두가 실시되는) 기타 전자광학 디스플레이 또는 EPD 유체와 같은 적용에 매우 적합한 용매에서 입자가 직접 형성되는 것이다. 따라서, 원치않은 용매 오염이 최종 제형물에서 발생하지 않는다. 또한, 요구된다면 상기 유형의 적용에 적합한 기타 용매로의 이동이 용이하게 가능하다.
- [0171] 단계 a)의 에멀전은, a1) 하나 이상의 반응성 메소겐을 혼합하고, 그 용융점 초과로 가열함으로써 단량체 용융물을 형성하고, a2) 하나 이상의 비극성 용매 및 하나 이상의 계면활성제를 혼합함으로써 비극성 상을 형성하고, a3) 단량체 용융물 및 비극성 상을 조합하고, a4) 조합한 상을 균질화하여 에멀전을 형성함으로써 제조된다.
- [0172] 에멀전은 바람직하게는 일부 전단 형태를 사용해 형성된다. 상기 전단은, 예를 들어 Silverson 균질기에 의한 고전단 균질화 또는 예를 들어 Branson Sonifer에 의한 초음파처리 형태일 수 있다. 때로는, 목적하는 입자 크기를 형성하기 위해 저전단 이후 보다 높은 전단을 사용해 전-에멀전을 형성하는 것이 유리하다. 전단은 바람직하게는 비연속상 기재의 반응성 메소겐 및 비극성 연속상이 형성되고, 균질화될 때까지 개별적으로 혼합한 후, 조합하여 2-상 시스템을 형성하면 적용된다.
- [0173] 중합체의 충전은 또한 중합체에 말단기로서 거류하는 전하를 남김으로 하전된 개시제를 입자 제조에 사용함으로써 촉진될 수 있다. 상기 예는 2,2'-아조비스(2-메틸프로페온아미딘)디히드로클로라이드 (V-50) (Wako Chemicals), 칼륨 퍼옥소디술페이트 (KPS), 암모늄 퍼옥소디술페이트 (APS), 나트륨 퍼옥소디술페이트 (SPS), 2,2'-아조비스시아노발레르산 (ACVA) (Wako Chemicals), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드 (VA044) (Wako Chemicals) 이다.
- [0174] 그러나, 하전은 개시제 단편 유래일 필요가 없으므로, 또한 사용될 수 있는 개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) (Wako Chemicals), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (Vazo 67) (Wako Chemicals), 벤조일 과산화물, 아조비스 시클로헥센카르보니트릴, 디쿠밀 과산화물, 라우로일 과산화물, tert-부틸페옥시 벤조에이트, 2,5-비스 (tert-부틸페옥시)-2,5-디메틸-3-헥산 (Sigma-Aldrich) 과 같은 것들이다.
- [0175] 본 방법의 추가의 필수적인 성분은 계면활성제이다. 상기 경우에, 계면활성제는 반응성 메소겐 분산 상과 결합하고 그에 흡수되도록 방향족 블록, 및 도데칸 또는 기타 적합한 지방족 용매 중에 입자가 분산되도록 지방족 블록을 포함해야 한다. 중요하게는, 계면활성제는 중합 전후의 입자의 액정상을 방해하지 않아야하지만, 안정성 촉진을 위한 충분한 연루 또는 흡착을 가져야 한다. 상기는 계면활성제 블렌드 또는 하나의 단일 계면활성제를 사용해 달성될 수 있다.

- [0176] 바람직한 계면활성제 첨가제는 일부 형태의 블록, 분지형, 그래프트 또는 콤브-유사 구조를 가져 입자의 표면상에 물리적 또는 화학적 흡착을 극대화한다. 길거나, 또는 분지형의 소수성 꼬리는 계면활성제의 입체적 안정화를 극대화하는데 바람직하다.
- [0177] (입체적 안정화, 또는 대전제로서 사용하기 위한) 전형적인 계면활성제가 당업자에 공지되어 있고, 유형 A-B 또는 A-B-A의 블록 공중합체를 포함하며 (이에 제한되지는 않음), 이때 블록 중 하나가 바람직하게는 방향족 블록, 예를 들어 폴리스티렌 또는 폴리비닐나프탈렌이고, 그 외의 것은 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 또는 폴리부타디엔이다. 시판용 Kraton G 1701 및 Septon 1001이 적합한 예이다.
- [0178] 연속상 (바람직하게는, 도데칸)은 사용되는 계면활성제(들)에 양호한 용매인 것이 요구된다.
- [0179] 연속상 용매는 주로 유전 상수, 굴절률, 밀도 및 점도를 기준으로 선택될 수 있다. 바람직한 용매 선택은 저유전 상수 (<10, 더 바람직하게는 <5), 고부피 저항율 (약  $10^{15}$  ohm-cm), 저점도 (5 cst 미만), 저수용성, 고비등점 (>80 °C) 및 염색되지 않은 입자의 밀도와 유사한 밀도를 나타낼 것이다. 이들 변수의 조정은 최종 적용의 거동을 변화시키는데 유용할 수 있다. 바람직한 용매는 때로는 비극성 탄화수소 용매, 예컨대 Isopar 시리즈 (Exxon-Mobil), Norpar, Shell-Sol (Shell), Sol-Trol (Shell), 나프타 및 기타 석유 용매, 뿐만 아니라 장쇄 알칸, 예컨대 도데칸, 테트라데칸, 데칸 및 노난이다. 이들은 저유전, 저점도 및 저밀도 용매인 경향이 있다. 바람직하게는, 도데칸, 테트라데칸, 데칸, 노난 및 그 혼합물이 사용된다. 밀도 대응 입자/용매 혼합물은 훨씬 개선된 침하/침전 특성을 생성할 것이고, 따라서 바람직하다. 이러한 이유로, 때로는 밀도 대응이 가능하도록 할로겐화 용매를 첨가하는 것이 유용할 수 있다. 상기 용매의 전형적인 예는 Halocarbon 오일 시리즈 (Halocarbon 제품), 또는 테트라클로로에틸렌, 탄소 테트라클로라이드, 1,2,4-트리클로로벤젠 및 유사 용매이다. 수많은 이들 용매의 부정적인 양태는 유독성 및 환경 친화성이고, 따라서 일부 경우에 또한 상기 용매를 사용하기보다는 침전에 대한 안정성의 향상을 위한 첨가제를 첨가하는 것이 유익할 수 있다.
- [0180] 모든 기재된 방법 조건 및 수단은 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 바람직한 방법 조건 및 수단이 임의의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0181] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조한 중합체 입자는 바람직하게는 광학, 전자광학, 전자 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자, 및 보안, 화장품, 장식 및 진단적 적용에 사용된다. 특히, 이를 중합체 입자는 단색, 이색 또는 다색화 전기영동 소자의 제조에 사용된다.
- [0182] 본 방법에 의해 제조한 중합체 입자는, 양호한 밝은 상태 및 암흑 상태, 및 현 디스플레이보다 낮은 전압에서 더 신속하게 두 상태 사이의 스위칭 능력을 제공하는 신규 디스플레이 모드에 대한 요구가 존재하기 때문에 광학 디스플레이 분야에서 특히 적합하다.
- [0183] 본 방법에 의해 제조한 중합체 입자는 바람직하게는 저전력, 저비용 및 경량 디스플레이 소자에 적합하다. EPD (전기영동 디스플레이)는 상기 요구사항을 이행할 수 있다.
- [0184] 나아가, 본 발명은 하나 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐, 임의로는 하나의 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 가교 공-단량체, 임의로는 하나 이상의 이온성 공-단량체 및 임의로는 하나 이상의 중합가능 안정화제의 단량체 단위를 포함하는 광학 이방성 및 임의로는 모양 이방성을 갖는 중합체 입자를 포함하는 전기영동 유체에 관한 것이다.
- [0185] 바람직하게는, 전기영동 유체는 2개 이상의 중합가능 기를 갖는 하나 이상의 반응성 메소겐의 단량체 단위를 갖는 중합체 입자를 포함한다. 특히 바람직한 것은 하나 이상의 중합가능 염료의 단량체 단위를 갖는 중합체 입자를 포함하는 전기영동 유체이다.
- [0186] 반응성 메소겐, 뿐만 아니라 기타 단량체, 즉 공-단량체, 중합가능 염료, 가교 공-단량체, 이온성 공-단량체 및 중합가능 안정화제, 및 반응성 메소겐의 혼합물, 및 반응성 메소겐 및 단량체의 혼합물은 상기 기재된 화합물로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 변이법 및 조합이 본 발명에 따른 전기영동 유체에 사용될 수 있다.
- [0187] EPD의 하나의 용도는 전자 종이를 위한 것이다. 이미지가 나타나면, 적용되는 추가 전압 없이 이미지는 장기간 동안 보유될 수 있어야 한다. 따라서, 상기는 낮은 전력 사용의 요구사항을 이행하고, 또 다른 이미지가 요구될 때까지 이미지가 가시적일 수 있는 것을 의미한다.
- [0188] EPD는 일반적으로 유체 중에 분산되고 각각이 하나 이상의 전극을 포함하는 2개의 기판 사이에 속박된 하전된

전기영동 입자를 포함한다. 전극 사이의 공간은 입자 색에 대한 상이한 색 또는 무색인 분산 매질이 충전된다. 전압이 전극 사이에 적용되는 경우, 하전된 입자는 반대 극성의 전극으로 이동한다. 이미지가 관찰자 측으로부터 관찰되는 경우에 입자 색과 동일한 색이 나타나도록 입자는 관찰자 측의 전극을 덮을 수 있다. 임의의 이미지가 다중 픽셀을 사용해 관찰될 수 있다.

[0189] EPD 의 이용가능한 기법은 시중에서 전자책에 사용되는 전자 종이를 포함한다. 상기 적용은 흑색 및 백색 또는 담색을 사용한다. 단일 픽셀로의 상이한 착색 입자의 용도가 최근 특허 문현 (US 7,304,634, GB 2 438 436, US 2007/0268244) 에 예시되어 있다.

[0190] 비극성 매질 중에 용이하게 분산될 수 있는 입자의 단순 제조 및 개선된 전기영동 유체에 대한 요구가 지속적으로 존재한다. 중합체성 입자를 제공하는 개선된 경로 및 신규의 전기영동 유체가 현재 밝혀졌다.

[0191] 본 발명은 EPD 에 적합한 광학 및 임의로는 모양 이방성을 갖는 착색 또는 미착색 중합체 입자에 대한 단순 방법을 제공하고, 전하, 크기, 다분산성, 입체적 안정성, 모양체, 형상비 등을 조정하여 개별적으로 EPD 를 위한 모든 목적하는 특성을 갖는 입자를 생성할 수 있다. 상기 사전에 미공지된 방법은 유리하게는 기타 적용 분야에 의해 공지된 물질을 사용하는 하나의 단계, 하나의 포트 (pot) 힙성이 있고, 대체로 위험하지 않은 물질의 사용이 바람직하다.

[0192] 본 발명의 입자는 전기영동 디스플레이에서의 용도, 특히 단색, 이색 또는 다색화 전기영동 소자에서의 용도를 위한 것이다. 전형적인 전기영동 디스플레이는 안정성 및 전하와 같은 전기영동 특성을 개선하기 위한 첨가제와 함께 저극성 또는 비극성 용매 중에 분산된 입자를 포함하는 전기영동 유체를 포함한다. 상기 전기영동 유체의 예가 문현, 예를 들어 US 7,247,379; WO 99/10767; US 2007/0128352; US 7,236,290; US 7,170,670; US 7,038,655; US 7,277,218; US 7,226,550; US 7,110,162; US 6,956,690; US 7,052,766; US 6,194,488; US 5,783,614; US 5,403,518; US 5,380,362 에 잘 기재되어 있다.

[0193] 본 반응성 메소겐 중합체 입자는 또한 착색 중합체 또는 백색 반사 EPD 입자와 조합되어 사용될 수 있다. 바람직하게는, 착색 중합체 입자는 중합 또는 공-중합 염료를 포함한다. 특히, 하나 이상의 단량체, 하나 이상의 중합가능 염료, 임의로는 하나 이상의 하전된 공-단량체 및 임의로는 하나 이상의 가교 공-단량체의 단량체 단위를 포함하는 착색 공중합체가 바람직하다. 중합가능 염료는 바람직하게는 발색단, 바람직하게는 아조기, 안트라퀴논기 또는 프탈로시아닌기, 하나 이상의 중합가능 기 및 임의의 링커 기를 포함한다. 비극성 연속상에서 착색 중합체성 입자의 표면 안정화 또는 입체적 반발의 향상을 위해, 입체적 안정화제를 바람직하게는 착색 중합체 입자 내로 도입시킨다.

[0194] 적합한 착색 중합체 입자는, WO 2009/100803 에 기재된 바와 같은 염료, 또는 사전 특허 출원 WO 2010/089058 에 기재된 바와 같은 예비-중합 염료로 중합체 입자를 착색시킴으로써 제조된다. 또한, 사전 특허 출원 WO 2010/089059 에 기재된 바와 같이, 중합가능 염료로 중합체 입자를 착색시킨 후, 염료를 중합시켜 제조한 착색 중합체 입자가 적합하다.

[0195] 적합한 착색 중합체 입자는 바람직하게는 에멀전 중합, 특히 사전 특허 출원 WO 2010/089060 에 기재된 바와 같은 무(無)에멀전화제 배치 에멀전 중합 방법에 의해 제조된다. 바람직한 에멀전 중합 조성물은 교차-링커로서 중합가능 염료, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 반응성 하전 단량체로서 2-메타크릴옥시 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드 (MOTAC) 를 포함한다.

[0196] 적합한 착색 중합체 입자는 또한 특히 바람직하게는 비-수성, 비극성 용매 중에서의 공중합, 특히 사전 특허 출원 WO 2010/089057 에 기재된 바와 같은 중합가능 염료, 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 메타크릴산, 안정화제 및 개시제의 공중합에 의해 제조된다.

[0197] 특히, 사전 특허 출원 WO 2010/089057, WO 2010/089059 및 WO 2010/089060, 바람직하게는 WO 2010/089057 에 기재된 중합가능 염료 유래의 착색 중합체 입자는 본 발명의 백색 반사 입자와의 조합에 적합하다.

[0198] 또한, a) 하나 이상의 중합체, 하나 이상의 백색 반사 입자, 하나 이상의 극성 용매, 하나 이상의 비극성 용매 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 리버스 (reverse) 에멀전을 형성하고, b) 증발 방법에 의해 극성 용매 또는 극성 용매들을 제거하는 단계를 포함하는 RESR 방법에 의해 제조한 입자와 본 중합체 입자를 조합할 수 있다.

[0199] 본 방법은 조정가능 이방성 모양 입자에 대한 경로를 제공한다. EPD 의 모양 이방성이 유리하다. 전기영동 소자의 중요한 파라미터는 결국 입자의 전하 및 모양 인자와 관련된 스위칭 속도이다. 상기 경우에,

동일 부피를 보유하지만, 하나의 특별한 배향에 있어서 낮은 항력을 갖는 입자는 동일 부피의 동등한 구체 입자보다 소자에서 더 신속하게 이동할 것이다.

[0200] 본 방법은 또한 입자의 전하 및 전하 이방성을 조정하는 경로를 제공한다. 상기 파라미터는 추가로 적합한 단량체의 공중합을 통해 입자에 첨가된 전하에 의해 영향을 받을 수 있다. 입자가 전하 이방성을 채택할 수 있도록 상기 전하가 추가로 액정성 디렉터에 맞추어 조정될 수 있는 경우, 상기는 추가로 디스플레이의 입자의 스위칭 속도를 증가시킬 수 있었다. 상기는  $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NR}_4^+$  와 같은 적합한 하전된 기를 포함하는 하전된 반응성 메소젠을 사용함으로 달성될 수 있다.

[0201] 본 발명의 입자는 광학, 전자광학, 전자, 전기화학, 전자사진, 전기습윤 및 전기영동 디스플레이 및/또는 소자에 사용될 수 있거나, 또는 보안, 화장품, 장식 또는 진단적 적용에 사용될 수 있다.

[0202] 본 발명의 입자는 바람직하게는 전기영동 디스플레이에서의 용도를 위해 고안된다. 그래서, 본 발명의 추가 대상은 바람직하게는 안정성 및 전하와 같은 전기영동 특성의 개선을 위한 첨가제와 함께 저극성 또는 비극성 용매 중에 분산된 입자로 이루어진 전형적인 전기영동 디스플레이를 포함하는 전기영동 디스플레이 및 전기영동 유체이다. 상기 전기영동 분산의 예는 문현, 예를 들어 US 7,247,379; WO 99/10767; US 2007/0128352; US 7,236,290; US 7,170,670; US 7,038,655; US 7,277,218; US 7,226,550; US 7,110,162; US 6,956,690; US 7,052,766; US 6,194,488; US 5,783,614; US 5,403,518; US 5,380,362 에 잘 기재되어 있다.

[0203] (입체적 안정화, 또는 대전제로서 사용하기 위한) 유체의 안정성의 개선을 위한 전형적인 첨가제는 당업자에 공지되어 있고, 계면활성제의 Brij, Span 및 Tween 시리즈 (Aldrich), Solsperse, Ircosperse 및 Colorburst 시리즈 (Lubrizol), OLOA 충전제 (Chevron Chemicals) 및 Aerosol-OT (Aldrich) 를 포함한다 (그러나 이에 제한되지는 않음).

[0204] 전기영동 특성의 개선을 위한 임의의 기타 첨가제, 특히 침하 영향을 최소화하도록 고안된 중점제 또는 중합체 첨가제가 제형 매질 중에 용해가능하다면 혼입될 수 있다.

[0205] 분산 용매는 주로 유전 상수, 굴절률, 밀도 및 점도를 기준으로 선택될 수 있다. 바람직한 용매 선택은 저유전 상수 (<10, 더 바람직하게는 <5), 고부피 저항율 (약  $10^{15}$  ohm-cm), 저점도 (5 cst 미만), 저수용성, 고비 등점 (>80 °C) 및 입자의 밀도와 유사한 밀도를 나타낼 것이다. 이들 변수의 조정은 최종 적용의 거동을 변화시키는데 유용할 수 있다. 예를 들어, 포스터 디스플레이 또는 선반 라벨과 같은 슬로우-스위칭 적용에서, 보다 느린 스위칭 속도의 대가로 이미지의 수명을 개선하기 위해 점도를 증가시키는 것이 유리할 수 있다. 그러나, 빠른 스위칭을 요구하는 적용, 예를 들어 e-북 (e-book) 및 디스플레이에서, 보다 낮은 점도는 이미지가 안정하게 남아있는 수명의 대가로 보다 빠른 스위칭을 가능하게 할 것이다 (따라서, 디스플레이에서 전력 소모의 증가가 더 빈번한 어드레싱 (addressing) 을 요구할 것임). 바람직한 용매는 때로는 비극성 탄화수소 용매, 예컨대 Isopar 시리즈 (Exxon-Mobil), Norpar, Shell-Sol (Shell), Sol-Trol (Shell), 나프타 및 기타 석유 용매, 뿐만 아니라 장쇄 알칸, 예컨대 도데칸, 테트라데칸, 데칸 및 노난이다. 이들은 저유전, 저점도 및 저밀도 용매인 경향이 있다. 밀도 대응 입자/용매 혼합물은 훨씬 개선된 침하/침전 특성을 생성할 것이고, 따라서 바람직하다. 이러한 이유로, 때로는 밀도 대응이 가능하도록 할로겐화 용매를 첨가하는 것이 유용할 수 있다. 상기 용매의 전형적인 예는 Halocarbon 오일 시리즈 (Halocarbon 제품), 또는 테트라클로로에틸렌, 탄소 테트라클로라이드, 1,2,4-트리클로로벤젠 및 유사 용매이다. 수많은 이들 용매의 부정적인 양태는 유독성 및 환경 친화성이고, 그래서 일부 경우에 또한 상기 용매를 사용하기보다는 침전에 대한 안정성의 향상을 위한 첨가제를 첨가하는 것이 유익할 수 있다.

[0206] 본 발명의 입자의 제형에 사용되는 바람직한 첨가제 및 용매는 OLOA11000 (Chevron Chemicals), Ircosperse 2153 (Lubrizol Ltd) 및 도데칸 (Sigma Aldrich) 이다.

[0207] 입자의 분산에 사용되는 용매 및 첨가제는 본 발명의 예 내에서 사용되는 것들로 제한되지 않고, 수많은 기타 용매 및/또는 분산제가 사용될 수 있다. 전기영동 디스플레이에 적합한 용매 및 분산제의 리스트가 기존 문헌, 특히 WO 99/10767 및 WO 2005/017046 에서 발견될 수 있다. 이후, 전기영동 유체는 Elsevier B.V., Amsterdam 에 의해 출판된 [C. M. Lampert, Displays; 2004, 25(5)] 에서 밝혀진 바와 같이 다양한 픽셀 아키텍처 (architecture) 에 의해 전기영동 디스플레이 요소에 혼입된다.

[0208] 전기영동 유체는 수개의 기법, 예컨대 잉크젯 인쇄, 슬롯 다이 분무 (slot die spraying), 노즐 분무 (nozzle spraying) 및 플렉소그래픽 인쇄 (flexographic printing), 또는 임의의 기타 접촉 또는 미접촉 인쇄, 또는 침

작 기법에 의해 적용될 수 있다.

[0209] 기재된 모든 EPD 첨가제 및 용매는 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 바람직한 첨가제 및 바람직한 용매가 임의의 조합으로 사용될 수 있다.

[0210] 전기영동 디스플레이에는 전형적으로 흑색 및 백색 광학 상태 또는 그 중간 회색톤 상태 사이의 픽셀 또는 패턴화 요소의 스위칭에 적합한 일체식 또는 패턴화 뒤판 전극 구조와의 밀접한 조합 하의 전기영동 디스플레이 매체를 포함한다.

[0211] 본 발명에 따른 종합체 입자는 Elsevier B.V., Amsterdam 에 의해 출판된 [C. M. Lampert, Displays; 2004, 25(5)] 에 기재된 바와 같은 모든 공지된 전기영동 매체 및 전기영동 디스플레이, 예를 들어 유연성 디스플레이, 하나의 입자 시스템, 2 개의 입자 시스템, 염색 유체, 마이크로캡슐을 포함하는 시스템, 마이크로 컵 시스템, 공극 시스템 및 그 밖의 것들에 적합하다. 유연성 디스플레이의 예는 다이나믹 키패드 (dynamic keypad), e-페이퍼 와치 (e-paper watch), 다이나믹 프라이싱 (dynamic pricing) 및 애드버타이징 (advertising), e-리더 (e-reader), 룰링가능 디스플레이, 스마트 카드 매체, 제품 패키징, 모바일 폰, 랩톱 (lab top), 디스플레이 카드, 디지털 사이니지 (digital signage) 이다.

[0212] 따라서, 인용된 참조문헌의 개시는 명백하게는 또한 본 출원의 개시 내용의 일부이다. 하기 예는 보호 범위를 제한하지 않으면서 더욱 상세히 본 발명을 설명한다.

### 실시예

#### 축약어의 리스트:

[0215] V-59 = Vazo 67: 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)

[0216] Luperox P: tert-부틸 퍼옥시벤조에이트

[0217] RM257: 2-메틸-1,4-페닐렌-비스[4-(3-아크릴로일옥시프로필옥시)벤조에이트]

[0218] RMD: 아크릴산 3-{4-[4-(4-메톡시)-페닐에티닐]-2-메틸-페닐에티닐]-페녹시}-프로필 에스테르.

[0219] RMB: 4-(6-아크릴로일옥시헥실옥시)-벤조산 (4-시아노페닐 에스테르).

[0220] Kraton G 1701 EU: 스티렌 및 에틸렌/프로필렌, S-E/P 기재의 선형 디블록 공중합체 (35 질량% 의 스티렌 결합)

[0221] 모든 화학물질은 가능한 가장 높은 등급으로 Sigma-Aldrich로부터 구입되고, 달리 언급되지 않는 한 추가 정제 없이 사용된다. V-59는 Wako Chemicals로부터 구입되고, Vazo 67은 Du Pont로부터 구입된다. 반응 성 메소겐은 Merck에 의해 합성 및 정제된다. 계면활성제는 Kraton으로부터 입수 가능하고, 추가 정제 없이 사용된다. Disperse Red 1 메타크릴레이트는 Sigma-Aldrich로부터 구입된다.

[0222] 에멀전을 균질화하기 위해, 에멀전 스크린을 갖는 Silverson Model STD1을 사용한다.

[0223] Malvern NanoZS 입자 분석기를 사용해 제형물의 특성화를 수행하였다. 상기 기기는 분산물 중의 입자의 크기 및 전기영동 유체의 제타 전위를 측정한다. 제타 전위 (ZP)는 전기영동 이동성의 실시간 측정 유래이고, 따라서 전기영동 적용에서 사용하기 위한 유체의 적합성의 지표이다.

#### 실시예 1: 적혈구-유사 모양을 갖는 RM257의 입자 에멀전의 제조

[0225] RM257 (5.0 g)을 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50.0 g의 도데칸 및 500 mg의 Kraton G 1701 EU를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 둥근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm으로 설정된 임펠러 블레이드 (impeller blade)를 갖는 오버헤드 (overhead) 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 에멀전의 온도가 안정화되면, Vazo 67 (열 개시제) (250 mg)을 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0226] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로 미터 범위의 보다 대형의 적혈구-유사 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0227] 실시예 2: 이질결정집합체 모양을 갖는 RM257 의 입자 에멀전의 제조

RM257 (5.0 g) 을 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50.0 g 의 도데칸 및 Kraton G 1701 EU (500 mg) 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0229] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 이질결정집합체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0230] 실시예 3: RMD 의 입자 에멀전의 제조

RMD (5.0 g) 를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 도데칸 (50 g) 및 Kraton G 1701 EU (500 mg) 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0232] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-3 마이크로미터 범위의 보다 대형의 구체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0233] 실시예 4: RM257 및 disperse red 1 메타크릴레이트의 레드 착색 입자 에멀전의 제조

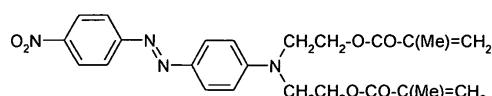
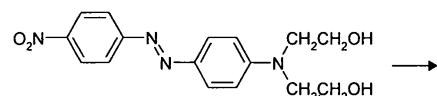
RM257 (5.0 g) 및 disperse red 1 메타크릴레이트 (0.125 g) 를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 도데칸 (50 g) 및 Kraton G 1701 EU (500 mg) 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0235] 바이모달 입자 크기 분포 입자가 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 이질결정집합체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0236] 실시예 5: RM257 및 disperse red 19 디메타크릴레이트의 레드 착색 입자 에멀전의 제조

[0237] 단계 1:

[0238] N,N-비스-(2-메타크릴로일옥시에틸)-4-(4-나트로페닐아조)-아닐린 (MR3)



[0239]

[0240] 메틸렌 클로라이드 (10 ml) 중의 메타크릴로일 클로라이드 (3.51 ml, 3.76 g, 0.036 mol) 를 메틸렌 클로라이드 (75 ml) 중의 시판용 CI Disperse Red 19 (95%, 5.0 g, 0.01438 mol) 및 트리에틸아민 (8.01 ml, 5.8 g, 0.0575 mol) 의 교반 용액에 서서히 첨가한다. 상기 혼합물을 밤새 교반하고, 메탄올 (50 ml) 을 첨가하여 점착성 고체를 수득한다. 메탄올로부터 시도된 결정화를 통해 점착성 고체를 수득하며, 이를 추가의 냉 메탄올과 함께 분쇄한다. 수득한 고체 (MR3) 를 수합하고, 추가의 소량의 메탄올로 세정한다. 수율 6.0 g, 85%. M.p. 88-90 °C.

[0241] 단계 2:

[0242] RM257 (5.0 g) 및 disperse red 19 디메타크릴레이트 (0.125 g) 를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 도데칸 (50 g) 및 500 mg 의 Kraton G 1701 EU 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0243] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 이질결정집합체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

#### 실시예 6: RM257 및 양이온성 단량체로부터 제조한 하전된 입자의 제조

[0245] RM257 (5.0 g) 및 양이온성 단량체 (0.10 g) 를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 도데칸 (50 g) 및 Kraton G 1701 EU (500 mg) 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 가열한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

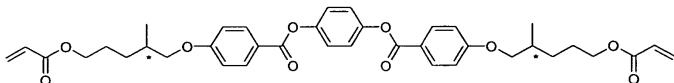
[0246] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 이질결정집합체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리될 수 있다.

#### 실시예 7: 반응성 메소겐 혼합물의 입자 에멀전의 제조

[0248] 3.75 g 의 RM257 및 1.25 g RMB 를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50 g 의 도데칸 및 500 mg 의 Kraton G 1701 EU 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0249] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 이질결정집합체 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0250] 실시예 8: RM257 및 키랄 반응성 메소겐으로부터의 입자 에멀전의 제조



키랄 반응성 메소겐

[0251]

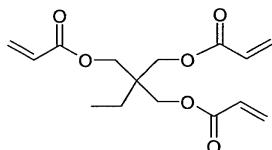
5.0 g 의 RM257 및 0.150 g 의 키랄 반응성 메소겐을 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50 g 의 도데칸 및 500 mg 의 Kraton G 1701 EU 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Luperox P (열 개시제) (250 mg) 를 도데칸 (5 ml) 중에 용해시키고, 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0253]

바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 구체 입자로서, 이때 피치 (pitch) 가 식별될 수 있음. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0254]

실시예 9: RM257 및 등방성 트리아크릴레이트 공-단량체로부터의 입자 에멀전의 제조



트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

[0255]

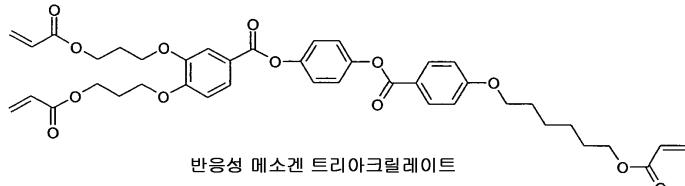
4.5 g 의 RM257 및 0.5 g 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50 g 의 도데칸 및 500 mg 의 Kraton G 1701 EU 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Vazo-67 (열 개시제) (250 mg) 을 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0257]

바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 적혈구-유사 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0258]

실시예 10: RM257 및 반응성 메소겐 트리아크릴레이트 공-단량체로부터의 입자 에멀전의 제조.



반응성 메소겐 트리아크릴레이트

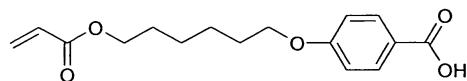
[0259]

4.75 g 의 RM257 및 0.25 g 의 반응성 메소겐 트리아크릴레이트를 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50 g 의 도데칸 및 500 mg 의 Kraton G 1701 EU 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 등근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Vazo-67 (열 개시제)

(250 mg) 을 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0261] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 적혈구-유사 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0262] 실시예 11: RM257 및 벤조산 반응성 메소겐 공-단량체로부터의 입자 에멀전의 제조.



4-(6-아크릴로일옥시-n-헥스-1-일옥시)벤조산

[0263] 5.0 g 의 RM257 및 0.225 g 의 벤조산 반응성 메소겐 (Synthon Chemicals) 을 비이커에 놓고, 용융될 때까지 가열한다. 또 다른 비이커 내에서, 50 g 의 도데칸 및 500 mg 의 Kraton G 1701 EU 를 합치고, 계면활성제가 용해될 때까지 150 °C 에서 교반한다. 용액을 수합하고, 150 °C 에서 Silverson 균질기로 8 분 동안 2000 rpm 에서 균질화한다. 상기 포인트에서, 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 85 °C 로 예비-가열하고 질소가 풀려싱된 3-구 100 ml 둥근 바닥 플라스크로 이동시킨다. 플라스크에 400 rpm 으로 설정된 임펠러 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 환류 응축기가 구비되어 있다. 반응물의 온도가 안정화되면, Vazo-67 (열 개시제) (250 mg) 을 반응물에 첨가한다. 반응물의 교반 및 가열을 2 시간 동안 유지시켜 중합을 완료한다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 에멀전을 50 마이크로미터 직물을 통해 여과한다.

[0265] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 적혈구-유사 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다.

[0266] 실시예 12: 입자 크기 200 nm 미만의 반응성 메소겐의 입자 에멀전의 제조

[0267] 200 nm 미만 크기의 구체 입자를 실시예 1 내지 7 에 기재된 바와 같이 합성할 수 있다.

[0268] 바이모달 입자 크기 분포 입자는 상기 반응물로부터 유도된다: 100 nm 범위의 소형 구체 입자 및 1-20 마이크로미터 범위의 보다 대형의 입자. 이들 2 개의 크기 분포는 원심 분리에 의해 용이하게 분리된다. 나노미터 크기 입자가 상청액에 머물러 있는 반면, 마이크로미터 크기 입자는 원심판의 바닥에 남아있었다.

[0269] 수 회의 세정/분리로부터의 상청액을 수합하고, 입자를 공극 크기 100 또는 220 nm 의 Durapore 막 여과기를 사용하는 교반 셀 (cell) 여과로 클리닝한다.

[0270] 실시예 13: 적혈구-유사 입자를 포함하는 전기영동 제형물 (실시예 1 참조)

[0271] 전기영동 잉크를 실시예 1 의 적혈구-유사 모양 RM 입자 0.0300 g, AOT 0.0511 g 및 도데칸 0.9258 g 을 혼합하는 볼텍스로 제조한다. 이후, 분산은 30 분 동안 혼합시킨 롤러에 의해서이다. 별크 전기영동 이동성  $6.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

[0272] 실시예 14: 레드 염료를 포함하는 이질결정집합체 입자를 포함하는 전기영동 제형물 (실시예 4 참조)

[0273] 전기영동 잉크를 실시예 4 의 염료 유래 이질결정집합체 RM 입자 0.0303 g, AOT (Sigma-Aldrich) 0.0498 g 및 도데칸 (Sigma Aldrich) 0.9175 g 을 혼합하는 볼텍스로 제조한다. 이후, 분산은 30 분 동안 혼합시킨 롤러에 의해서이다.

[0274] 별크 전기영동 이동성  $8.43 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

[0275] 실시예 15: 크기 200 nm 미만의 RM 입자를 포함하는 전기영동 제형물 (실시예 12 참조)

[0276] 전기영동 잉크를 실시예 7a 의 RM 입자 0.0600 g, AOT (Sigma-Aldrich) 0.0599 g 및 도데칸 (Sigma Aldrich) 1.8817 g 을 혼합하는 볼텍스로 제조한다. 이후, 분산은 30 분 동안 혼합시킨 롤러에 의해서이다. 별크 전기영동 이동성  $-1.482 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

[0277] 실시예 16: ITO 셀에서의 적혈구-유사 입자의 전기-광학 거동 (실시예 1 참조)

[0278] RM 으로 만들어진 적혈구-유사 입자 (실시예 1 참조)는 전계 작용 하에 스위칭을 나타낸다. 입자 모양 및 디렉터 배열의 도식이 도 1 에 나타나 있다. 도 1 은 RM 으로 만들어진 적혈구-유사 입자 및 내부 LC 디렉터 배열 (왼쪽) 및 교차-편광자 하의 이미지 (오른쪽) 의 도식을 나타낸다.

[0279] 전기-광학 실험을 위해, 입자를 임의의 추가 처리 없이 합성으로부터 수득한 바 사용한다. 입자 분산은 실온에서 모세관현상에 의해 셀 내로 채워진다. 상기 실험에 사용되는 셀은 ITO 층 전극 및 10 미크론 셀 캡 (gap) 을 갖는 상-하부 유리 셀로 이루어진다. 전계를 셀을 가로질러 적용한다 (도 2 참조). 도 2 는 10 미크론 캡을 갖는 ITO 상-하부 전극을 갖는 셀의 도식을 나타낸다.

[0280] 우선, 입자는 셀 내부에 ITO 판과 평행인 긴 표면에 위치해 있다. 전계 상에서 스위칭시, 입자는 ITO 판에 수직으로 긴 표면을 향해 뒤집힌다. 전계 제거시, 입자는 진정되고, 원래 위치로 돌아간다. 상기 방법은 완전히 가역적이다. 도 3 은 전계 스위칭 미적용시 (왼쪽 이미지) 및 전계 적용시 (오른쪽 이미지) 의 교차-편광자 하의 ITO 셀에서의 입자 이미지를 나타낸다. 도 3 은 교차-편광자 하에 셀에서의 입자 이미지를 나타낸다. 오른쪽 이미지는 유리와 입자의 거대 표면의 평행 정렬을 나타낸다. 왼쪽 이미지는 전계 적용시의 수직 정렬을 나타낸다.

[0281] 입자의 회전에 요구되는 최소 전압은  $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  ( $100 \text{ Hz}$ ) 정도로 낮다. ITO 셀에서의 단일 입자의 회전의 도식이 도 4 에 나타나 있으며, 이는 도 3 의 교차-편광자 하에 보이는 것과 상응한다. 도 4 는 전계 미적용시 (오른쪽 이미지) 및 전계 적용시 (왼쪽 이미지) ITO 셀 내부의 적혈구-유사 입자의 도식을 나타낸다.

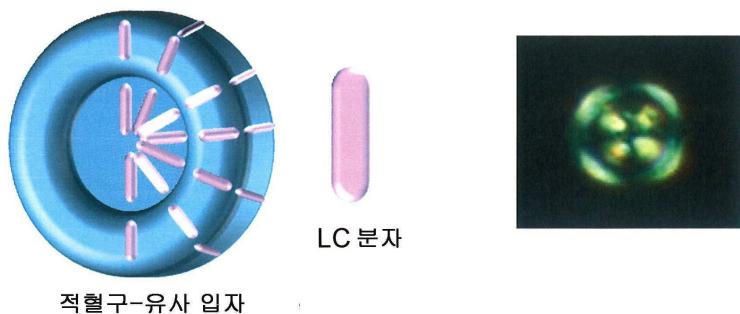
#### 실시예 17: ITO 셀에서의 이질결정집합체 입자의 전기-광학 거동 (실시예 2 참조)

[0283] RM 으로 만들어진 이질결정집합체 입자 (실시예 2 참조)는 교차-편광자 하에 양호한 암흑 상태 및 밝은 상태를 제공하는 액정성 디렉터의 양호한 정렬을 나타낸다 (도 5 참조). 도 5 는 디렉터가 이극성 배열을 채택하는 이질결정집합체 입자의 도식을 나타낸다 (왼쪽).  $0^\circ$  회전 및  $45^\circ$  회전의 이질결정집합체 입자의 평행 (오른쪽 위) 및 교차-편광자 (오른쪽 아래) 하의 이미지는 분석기에 의한 것이다. 적색 화살표는 입자 내부의 디렉터 배향을 나타낸다.

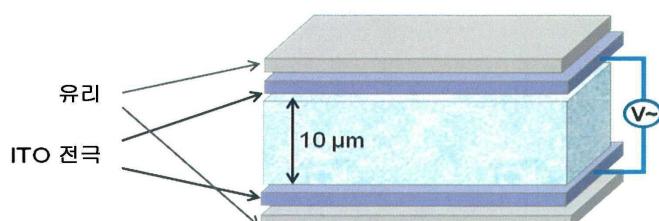
[0284] 전기-광학 실험을 위해, 입자를 임의의 추가 처리 없이 합성으로부터 수득한 바 사용한다. 입자 분산은 실온에서 모세관현상에 의해 셀 내로 채워진다. 상기 실험에 사용된 셀은 ITO 층 전극 및 10 미크론 셀 캡을 갖는 상-하부 유리 셀로 이루어진다. 전계를 셀을 가로질러 적용한다 (도 2 참조). 이들 입자는 전계 적용시, 암흑 상태 및 밝은 상태 사이를 스위칭하는  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$  ( $100 \text{ Hz}$ ) 에서 연속적으로 회전한다.

### 도면

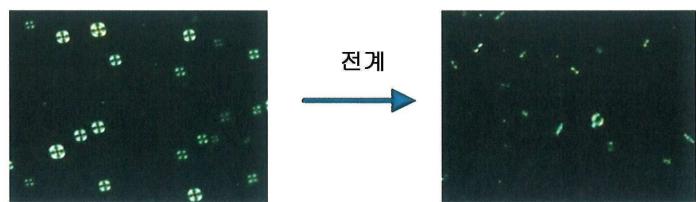
#### 도면1



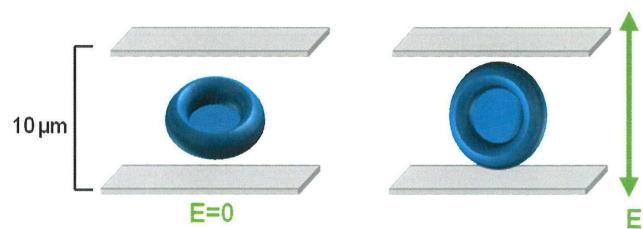
#### 도면2



도면3



도면4



도면5

