



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105579899 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201480053121. 0

(22) 申请日 2014. 07. 22

(30) 优先权数据

13/952, 136 2013. 07. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/047627 2014. 07. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/013279 EN 2015. 01. 29

(71) 申请人 电子墨水加利福尼亚有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 杜惠 林怡璋 王铭 臧宏玫

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹 江磊

(51) Int. Cl.

G02F 1/167(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

电泳流体

(57) 摘要

本发明涉及显示器流体,其包括分散于溶剂中的带电复合物颜料粒子。该复合物颜料粒子至少包含芯颜料粒子、涂覆在芯颜料粒子上的壳和位于复合物颜料粒子表面的位阻稳定剂分子,其中所述壳由单体和共聚单体形成。包含复合物颜料粒子的显示器流体提供改善的显示性能。



1. 一种调节复合物颜料粒子的电荷水平的方法,其包括:
 - (i)提供包含单体的组合物,
 - (ii)选择要添加于所述组合物的共聚单体,其中所述共聚单体能够将正电荷或负电荷导入所述复合物颜料粒子,或改变复合物颜料粒子的电荷水平,且
 - (iii)使用所述组合物形成所述复合物颜料粒子的壳。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述单体是苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基吡啶、正乙基吡咯烷酮、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯或甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述单体是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或具有烃侧链的苯乙烯。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共聚单体选自乙烯基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磷酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯和N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺。
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共聚单体是氟化丙烯酸酯或氟化甲基丙烯酸酯,以导入负电荷。
6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共聚单体是丙烯酸2-全氟丁基乙基酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙基酯、丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁基酯或甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯,以导入负电荷。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共聚单体是甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯或N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺,以导入正电荷。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共聚单体包含选自-NHR、-NR₂、-NH-和-NH₂的官能团,其中R是碳原子数为4以下的烷基,以导入正电荷。
9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,单体和共聚单体对是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯,甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸2-全氟丁基乙基酯,或甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,共聚单体相对于总的单体和共聚单体的摩尔比是0.1-50%。
11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,共聚单体相对于总的单体和共聚单体的摩尔比是1-10%。
12. 一种用于电泳显示器的复合物颜料粒子,其至少包含芯颜料粒子、包覆于芯颜料粒子的壳和位于复合物颜料粒子表面的位阻稳定剂分子,其特征在于,所述壳由单体和共聚单体形成,其中所述单体是苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基吡啶、正乙基吡咯烷酮、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯。
13. 如权利要求12所述的粒子,其特征在于,所述共聚单体是丙烯酸2-全氟丁基乙基

酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙基酯、丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁基酯或甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯。

14.如权利要求12所述的粒子,其特征在于,所述共聚单体是甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯或N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺。

15.如权利要求12所述的粒子,其特征在于,共聚单体相对于总的单体和共聚单体的摩尔比是0.1-50%。

电泳流体

发明领域

[0001] 本发明涉及可用于形成电泳流体的复合物颜料粒子的制备,以及由其生成的显示器流体。

背景技术

[0002] 电泳显示器(EPD)是一种基于电泳现象的非发射性器件,所述电泳现象影响分散于介电溶剂中的带电颜料粒子。EPD通常含有一对隔开的板状电极。电极板中的至少一个(通常在显示侧)是透明的。含有介电溶剂和分散于其中的带电颜料粒子的电泳流体被封在两个电极板之间。

[0003] 电泳流体可含有一种类型的分散于具有对比色的溶剂或溶剂混合物的颜料粒子。在这种情况下,当电压差施加于两个电极板之间时,颜料粒子借助于极性与该颜料粒子相反的板的吸引力而迁移。从而,在透明板上显示的颜色可以是溶剂的颜色或颜料粒子的颜色。板的极性的反转会使粒子向后迁移至相对的板,从而使颜色反转。

[0004] 或者,电泳流体可包括具有对比颜色和携带相反电荷的两类颜料粒子,且把这两类颜料粒子分散于清澈的溶剂或溶剂混合物中。在这种情况下,当电压差施加于两个电极板之间时,两种类型的颜料粒子会移动至显示单元中相对的端部(顶部或底部)。因此两种类型的颜料粒子的颜色中的一种可呈现在显示单元的显示侧。

[0005] 在另一种选择中,其他颜色的颜料粒子添加于电泳流体中以形成高亮度或彩色显示装置。

[0006] 对于所有类型的电泳显示器,显示器的单个显示单元中容纳的流体毫无疑问是该装置中最重要的部分之一。流体的成分在很大程度上决定了装置的寿命、对比度、转换率以及双稳定性。

[0007] 理想的流体中,在所有的操作条件下,带电的颜料粒子保持分离,且不团聚或相互粘附或与电极粘附。另外,流体中的所有组分必须是化学稳定的且与电泳显示器中的其他材料是相容的。

[0008] 目前,电泳流体中的颜料粒子的密度通常远高于分散有粒子的溶剂的密度,从而导致性能问题,例如较差的灰度双稳定性和垂直沉降问题。

附图说明

[0009] 图1a和1b示出本发明的复合物颜料粒子。

[0010] 图2示出了适于制备本发明的复合物颜料粒子的工艺的反应步骤。

[0011] 图3和4说明了在合成复合物颜料粒子的方法中使用共聚单体调节电荷极性和电荷水平的可能性。

发明内容

[0012] 本发明涉及显示器流体,其包含分散于溶剂的带电复合物颜料粒子,其中所述复

合物颜料粒子各自至少含有芯颜料粒子、包覆于芯颜料粒子的壳和位于复合物颜料粒子表面的位阻稳定剂分子。

[0013] 在一个实施方式中,该复合物颜料粒子的密度与溶剂的密度基本一致。

[0014] 在一个实施方式中,复合物颜料粒子和溶剂之间的密度差小于 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0015] 在一个实施方式中,芯颜料粒子是无机颜料粒子,且该芯颜料粒子可以是表面处理过的或表面未经处理的。壳也可由有机材料形成,在这种情况下,复合物颜料粒子中的有机物含量可至少是20重量%,优选20-70重量%,更优选20-40重量%或30-50重量%。

[0016] 在一个实施方式中,芯颜料粒子可以是有机颜料粒子。该实施方式中,芯颜料粒子也可以是表面处理过的或表面未经处理的。具有有机芯粒子的复合物颜料粒子的聚合物含量可至少是20重量%,优选30-70重量%,更优选40-60重量%或30-50重量%。

[0017] 在一个实施方式中,壳可以是与溶剂完全不相容或相对不相容的。

[0018] 在一个实施方式中,壳的表面可含有官能团以产生电荷或与电荷控制剂相互作用。

[0019] 在一个实施方式中,位阻稳定剂分子可由聚丙烯酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚硅氧烷或其混合物形成。

[0020] 在一个实施方式中,流体可进一步含有第二种类型的带电颜料粒子。在一个实施方式中,第二种类型的带电颜料粒子是复合物颜料粒子,其至少含有芯颜料粒子、包覆于芯颜料粒子的壳和位于复合物颜料粒子表面的位阻稳定剂分子。两种类型的复合物颜料粒子在流体中呈对比颜色。在一种实施方式中,流体可含有两种以上的颜料粒子,且各类型的颜料粒子与其他类型的颜料粒子的颜色不同。

[0021] 在一个实施方式中,分散有复合物颜料粒子的溶剂可以是烃溶剂或烃溶剂与另一种烃溶剂的混合物,例如卤化溶剂或硅油类溶剂。

[0022] 在一个实施方式中,复合物颜料粒子可通过分散聚合或活性自由基聚合制备。

[0023] 本发明的另一方面涉及用于电泳显示器的复合物颜料粒子,其至少包含芯颜料粒子、包覆在芯颜料粒子上的壳和位于复合物颜料粒子表面的位阻稳定剂分子,其中所述壳由单体和共聚单体形成。

[0024] 本发明的一个进一步的方面涉及调节复合物颜料粒子的电荷水平的方法,该方法包括向含有单体的组合物中添加共聚单体以形成复合物颜料粒子的壳。

[0025] 发明详述

[0026] 本发明的第一方面涉及复合物颜料粒子,如图1a和1b所示。复合物颜料粒子(10)可具有一个或多个芯颜料粒子(11)。芯粒子(11)被壳(12)包覆。复合物颜料粒子的表面具有位阻稳定剂分子(13)。

[0027] 芯颜料粒子可具有任意颜色(例如黑、白、红、绿、蓝、青、品红、黄等)。

[0028] 复合物颜料粒子可具有与分散它们的溶剂相近的密度,特别是烃溶剂。

[0029] 在一个实施方式中,芯粒子可由无机材料形成,例如 TiO_2 、 BaSO_4 、 ZnO 、金属氧化物、铁锰黑(manganese ferrite black spinel)、铜铬黑(copper chromite black spinel)、炭黑或硫化锌颜料粒子。

[0030] 无机芯粒子可任选地进行表面处理。表面处理在形成复合物颜料粒子的壳的过程中会提高芯颜料粒子与反应介质中的单体的相容性,或增强与单体的化学结合。作为示例,

表面处理可使用具有官能团的有机硅烷进行,所述官能团例如有丙烯酸酯、乙烯基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{OH}$ 等。这些官能团可与单体发生化学反应。

[0031] 芯粒子也能通过无机材料进行表面处理,所述无机材料例如有二氧化硅、氧化铝、氧化锌等或其组合。硅酸钠或四乙氧基硅烷可作为常规的用于二氧化硅涂层的前体。

[0032] 在无机处理的情况下,涂层的结构可以是多孔性的以降低密度。

[0033] 有机壳可由有机聚合物形成,例如聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、聚乙烯、聚酯、聚硅氧烷等。例如,聚丙烯酸酯壳可由以下单体形成:苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基吡啶、正乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯等。聚氨酯壳可由单体或低聚物形成,例如多官能异氰酸酯或硫代异氰酸酯、伯醇等。聚脲壳可由包含反应性基团的单体形成,例如胺/异氰酸酯、胺/硫代异氰酸酯等。本领域的技术人员能够基于本发明的构思选择合适的单体或低聚物及其变化形式。

[0034] 在有机壳的情况下,由无机芯粒子得到的复合物颜料粒子的“有机物含量”至少是20重量%,优选20-70重量%,更优选20-40重量%。在该实施方式中,术语“有机物含量”通过壳(12)和位阻稳定剂(13)的总重量除以芯颜料粒子(11)、壳(12)和位阻稳定剂(13)的总重量而确定。

[0035] 壳的密度优选为低于 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 的低值,更优选低于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。可根据壳材料的密度和所需的最终粒子密度对壳的厚度进行控制。

[0036] 壳材料是与显示器流体完全不相容或相对不相容的,所述流体中分散有复合物颜料粒子。本文所用的相对“不相容”表示壳材料的5%以下、优选1%以下与显示器流体混溶。

[0037] 为获得该完全不相容性或相对不相容性,聚合壳材料可在其主链或侧链上具有极性官能团。这种极性官能团的示例可包括 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 NH_2 、 $-\text{O}-\text{R}$ 、 $-\text{NH}-\text{R}$ 等(其中R是烷基或芳基基团)。在这种情况下,优选所述侧链各自具有少于6个的碳原子。在一个实施方式中,主链或侧链可包含一个芳族部分。

[0038] 另外,芯颜料粒子和壳应当呈现为一个单独的单元。可通过下述的交联或封装技术来达成该目的。

[0039] 图1中的位阻稳定剂(13)通常由高分子量的聚合物形成,例如聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚硅氧烷或其混合物。位阻稳定剂应当与溶剂相容(所述溶剂中分散有复合物颜料粒子),从而促进复合物颜料粒子在溶剂中的分散。

[0040] 除位阻稳定剂之外,壳的表面可任选性地具有官能团,所述官能团能够产生电荷或与电荷控制剂相互作用。

[0041] 在本发明的另一个实施方式中,芯粒子可由有机材料形成,例如CI颜料PR254、PR122、PR149、PG36、PG58、PG7、PY138、PY150、PY20、PY83、PB15等,它们通常用作颜色索引手册“新颜料的应用技术(New Pigment Application Technology)”(CMC出版公司(CMC Publishing Co,Ltd),1986)和“印刷油墨技术(Printing Ink Technology)”(MC出版公司(CMC Publishing Co,Ltd),1984)中记载的有机颜料材料。具体示例可包括科莱恩(Clariant)Hostaperm红D3G 70-EDS、Hostaperm粉红E-EDS、PV坚牢红D3G、Hostaperm红D3G 70、巴斯夫艳佳鲜红(BASF Irgazine red)L 3630、鲜贵色红(Cinquasia Red)L 4100HD、艳佳鲜红L 3660HD、科莱恩Novoperm黄HR-70-EDS、蓝B2G、绿GNX等。由有机芯粒子形成的复合

物颜料粒子具有通常的颜色,例如红、绿、蓝、青、品红、黄等。

[0042] 有机芯粒子的表面可以是处理过的或未经处理的。在形成复合物颜料粒子的壳的过程中,表面处理会提高芯颜料粒子与反应介质中的单体的相容性,或增强与单体的化学结合。预处理过的功能性分子可与颜料粒子表面化学结合或物理吸收于颜料粒子表面。功能性分子可以是分散剂、表面活性剂等。

[0043] 有机芯粒子的壳通常由以上描述的有机壳材料形成。

[0044] 由有机芯粒子制得的复合物颜料粒子的稳定剂也可由下述方法制得。

[0045] 由有机芯粒子制得的复合物颜料粒子的“聚合物含量”可至少是20重量%,优选30-70重量%,更优选40-60重量%或30-50重量%。术语“聚合物含量”通过壳(12)和位阻稳定剂(13)的总重量除以芯颜料粒子(11)、壳(12)和位阻稳定剂(13)的总重量而确定。

[0046] 本发明的第二方面涉及本发明的复合物颜料粒子的制备,其涉及多种技术。

[0047] 1.分散聚合

[0048] 例如,它们可用分散聚合形成。分散聚合的过程中,在可溶于反应介质的位阻稳定剂聚合物的存在下,单体在芯颜料粒子周围聚合。选作反应介质的溶剂必须是单体和位阻稳定剂聚合物的良好溶剂,但对于形成的聚合物壳而言是非溶剂。例如,在脂肪族烃溶剂 Isopar G® 中,单体甲基丙烯酸甲酯是可溶的;但是聚合后,所得的聚甲基丙烯酸甲酯是不溶的。

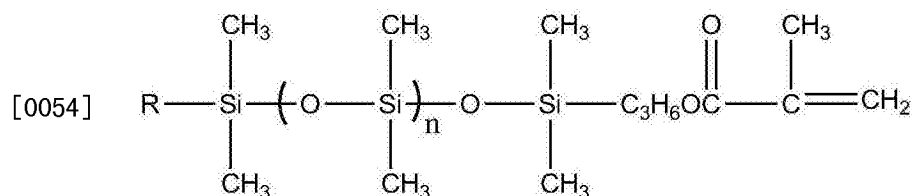
[0049] 由单体形成的聚合物壳必须是与溶剂完全不相容或相对不相容的,所述溶剂中分散有复合物颜料粒子。用于形成壳的合适的单体可以是以上描述的单体,例如苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基吡啶、正乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯等。

[0050] 位阻稳定剂聚合物可以是反应性的且可聚合的大分子单体,其吸附、被导入或化学结合至形成的聚合物壳的表面。作为位阻稳定剂的大分子单体决定了体系的粒子尺寸和胶体稳定性。

[0051] 大分子单体可以是丙烯酸酯封端或乙烯基封端的大分子,它们合适的原因在于丙烯酸酯或乙烯基能与反应介质中的单体共聚。

[0052] 大分子单体优选具有长尾部R,其可在烃溶剂中使复合物颜料粒子稳定。

[0053] 一种类型的大分子单体是丙烯酸酯封端的聚硅氧烷(Gelest公司,MCR-M11、MCR-M17、MCR-M22),如下所示:



[0055] 适用于该工艺的另一种类型的大分子是PE-PEO大分子单体,如下所示:

[0056] $\text{R}_m\text{O}-[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n-\text{CH}_2-\text{苯基}-\text{CH}=\text{CH}_2$

[0057] 或

[0058] $\text{R}_m\text{O}-[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

[0059] 取代基R可以是聚乙烯链,n为1-60,m为1-500。这些化合物的合成可参见Dongri

Chao等, *Polymer Journal*, 第23卷, 第9期, 第1045页(1991)和Koichi Ito等, *Macromolecules*, 1991, 24, 2348。

[0060] 合适的大分子单体的进一步的类型是PE大分子单体,如下所示:

[0061] $\text{CH}_3-[-\text{CH}_2-]_n-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

[0062] 在这种情况下, n 为30-100。该类型的大分子单体的合成可参见Seigou Kawaguchi等的*Designed Monomers and Polymers*, 2000, 3, 263。

[0063] 2. 活性基团分散聚合

[0064] 或者, 复合物颜料粒子可通过活性基团分散聚合来制备, 如图2所示。

[0065] 活性基团分散聚合技术与上述分散聚合类似, 该工艺始于颜料粒子(21)和单体在反应介质中的分散。

[0066] 该工艺中用于形成壳(22)的单体可包括苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基吡啶、正乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯等。

[0067] 但是, 在该替代性工艺中, 壳(22)的表面上形成了多个活性末端(24)。可通过在反应介质中添加例如TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基)、RAFT(可逆加成-断裂链转移剂)等的试剂来形成活性末端。

[0068] 在进一步的步骤中, 向反应介质中添加第二单体以使活性末端(24)与第二单体反应, 从而形成位阻稳定剂(23)。第二单体可以是丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正十八烷酯、甲基丙烯酸正十八烷酯等。

[0069] 3. 非水性乳液缩聚

[0070] 又或者, 可通过非水性乳液缩聚涂覆芯颜料粒子来形成复合物颜料粒子。

[0071] 在该替代性工艺中, 复合物颜料粒子的壳可以是聚氨酯或聚脲材料。位阻稳定剂可以是非极性的长链烃分子。聚氨酯和聚脲通常与非极性烃溶剂不相容, 且它们的硬度和弹性特性可通过单体成分进行调节。

[0072] 除了在胶束中聚氨酯单体和无机芯颜料粒子发生缩聚以外, 该合成方法与乳液聚合或分散聚合类似。

[0073] 聚氨酯或聚脲涂层体系可认为是油包油乳液, 其包含两种不相容的溶剂, 一种是非极性有机溶剂, 另一种是极性有机溶剂。该体系还可称作非水性乳液缩聚, 其中非极性溶剂是连续相, 极性溶剂是非连续相。单体和无机颜料粒子在非连续相中。合适的非极性溶剂可包括Isopar®系列、环己烷、十四烷、己烷等的溶剂。极性溶剂可包括乙腈、DMF(二甲基甲酰胺)等。

[0074] 乳化剂或分散剂对该双相有机体系而言是重要的。乳化剂或分散剂的分子结构可包含一个可溶于非极性溶剂的部分和另一个固定于极性相的部分。这将会稳定含有单体和无机颜料粒子的胶束/液滴, 并作为利用缩聚形成粒子的微反应器。

[0075] 合适的乳化剂或分散剂可包括双嵌段共聚物, 例如聚(异戊二烯)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯), 聚苯乙烯-*b*-聚(乙烯-交替-丙烯)(克莱顿, Kraton)等。

[0076] 另外, 可添加辅助乳化剂以与粒子形成化学键。例如, 胺封端烃分子可在缩聚中与粒子反应并作为稳健的位阻稳定剂结合在表面上。合适的辅助乳化剂可包括如下所示的

Surfonamine(B-60、B-100或B-200)。

[0077] $\text{CH}_3-[-\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_x-[-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-]_y-\text{NH}_2$

[0078] 其中x为5-40,y为1-40。

[0079] 在一个方式中,微反应器中的缩聚反应完成后,该工艺可持续生长聚丙烯酸酯位阻稳定剂。在这种情况下,壳由聚氨酯形成,位阻稳定剂可以是聚丙烯酸酯链。在该工艺中使用的乳化剂或分散剂从粒子表面洗掉之后,复合物颜料粒子与聚丙烯酸酯稳定剂在非极性溶剂(即显示器流体)中是稳定的。一些可引发丙烯酸酯聚合的材料包括丙烯酸异氰酸基乙基酯、异氰酸基苯乙烯等。

[0080] 用于位阻稳定剂的单体可以是甲基丙烯酸羟基乙酯和其他与非极性溶剂相容的丙烯酸酯的混合物,与非极性溶剂相容的丙烯酸酯例如有丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正十八烷酯、甲基丙烯酸正十八烷酯等。

[0081] 上述任意工艺中,为引入官能团以产生电荷,可在反应介质中添加共聚单体。共聚单体可直接使复合物颜料粒子带电,或与显示器流体中的电荷控制剂相互作用以赋予复合物颜料粒子所需的电荷极性和电荷密度。合适的共聚单体可包括乙烯基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磷酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯和N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺等。

[0082] 本发明上下文中的共聚单体是与已用于形成复合物颜料粒子的壳的单体具有不同成分的单体。当反应介质中同时存在单体和共聚单体以形成壳时,复合物颜料粒子的电荷极性或强度可被调节至所需的水平。

[0083] 例如,由标准合成方法(甲基丙烯酸甲酯作为用于形成壳的单体,且PDMS(聚二甲基硅氧烷)丙烯酸酯用作稳定剂聚合物)制备的黄色颜料(科莱恩Hostaperm H4G-EDS)显示正 ζ 电位。但是,如果在反应介质中添加氟化共聚单体,例如丙烯酸2-全氟丁基乙基酯,用于形成壳,则黄色颜料的 ζ 电位可落入负值范围(参见图3)。

[0084] 在进一步的示例中,由标准合成方法(甲基丙烯酸甲酯作为用于形成壳的单体,且PDMS(聚二甲基硅氧烷)丙烯酸酯用作稳定剂聚合物)制备的蓝色颜料(科莱恩Hostaperm B2G-EDS)显示极低的正 ζ 电位水平。但是当壳的合成过程中添加共聚单体甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯时,蓝色颜料的电荷水平随着添加共聚单体的量的增加而增加(参见图4)。

[0085] 如所示,颜料材料的电荷极性可通过在反应介质中添加用于形成壳的共聚单体从负变为正,反之亦然。颜料材料的电荷水平也可通过该方法调节。

[0086] 能够引入负电荷的共聚单体可包括但不限于氟化丙烯酸酯或氟化甲基丙烯酸酯。具体示例包括丙烯酸2-全氟丁基乙基酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙基酯、丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁基酯或甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯等。

[0087] 能够引入正电荷的共聚单体包括但不限于甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯或N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺。这些产生正电荷的共聚单体上的官能团包括但不

限于-NHR、-NR₂、-NH-、-NH₂等(其中R的碳原子不多于4个)。

[0088] 本申请中用于形成壳的主要单体如上所述。例如,它们可以是苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基吡啶、正乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯等。在一些情况中,主要的单体可以是具有烃侧链的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯乙烯。

[0089] 合适的单体-共聚单体对的一些示例有甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯,甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸2-全氟丁基乙基酯,或甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯等。

[0090] 用于调整电荷的共聚单体相对于总体单体(主要单体和共聚单体)的摩尔比例,根据所需的粒子电荷强度可以是0.1%-50%,优选1%-10%。

[0091] 以上所述的任意工艺中使用的试剂(例如无机芯颜料粒子、壳材料以及用于形成位阻稳定剂的材料)的数量可被调整并控制,以在生成的复合物颜料粒子中获得所需的有机物含量。

[0092] 本发明的第三方面涉及显示器流体,其含有本发明的复合物颜料粒子,所述复合物颜料粒子分散于溶剂。优选的溶剂具有低介电常数(优选约2-3)、高体积电阻率(优选约1015欧姆-厘米或更高)以及低水溶解度(优选少于10份/100万份)。合适的烃溶剂可包括但不限于十二烷、十四烷以及Isopar®系列(埃克森,得克萨斯州,休斯敦市(Exxon, Houston, Tex))中的脂肪族烃等。溶剂也可以是烃和卤化碳或硅油基材料的混合物。

[0093] 本发明可应用于单粒子、双粒子或多粒子电泳显示器流体体系。在多粒子体系中,可具有两种以上的颜料粒子,且各类型的颜料粒子与其他类型的颜料粒子的颜色不同。

[0094] 换言之,本发明可涉及仅含有根据本发明制备的复合物颜料粒子的显示器流体,所述复合物颜料粒子分散于烃溶剂。复合物颜料粒子和溶剂具有对比颜色。

[0095] 或者,本发明可涉及含有两种类型的颜料粒子的显示器流体,所述粒子分散于有机溶剂,且两种颜料粒子中的至少一种是根据本发明制备的。两种类型的颜料粒子具有相反的电荷极性和对比颜色。例如,两种类型的颜料粒子可以分别是黑色和白色的。这种情况下,黑色粒子可通过本发明制备,或白色粒子可根据本发明制备,或白色和黑色粒子均可通过本发明制备。

[0096] 根据本发明制备的复合物颜料粒子在分散于有机溶剂时具有很多优势。例如,复合物颜料粒子的密度可与有机溶剂基本一致,从而改善显示装置的性能。换言之,复合物颜料粒子和溶剂之间的密度差小于2g/cm³,更优选小于1.5g/cm³,最优选小于1g/cm³。

[0097] 在双粒子体系中,如果仅有一种颜料粒子通过本发明制备,则另一种颜料粒子可由其他任意方法制备。例如,粒子可以是聚合物封装的颜料粒子。颜料粒子的微封装可通过化学方式或物理方式完成。通常的微封装工艺包括界面聚合/交联、原位聚合/交联、相分离、单一/复合凝聚、静电涂覆、喷雾干燥、流化床涂覆、溶剂蒸发等。

[0098] 通过现有技术制备的复合物颜料粒子也可呈现自然电荷,或可使用电荷控制剂来使它们明显地(explicitly)带电,或者在悬浮于有机溶剂时获得电荷。合适的电荷控制剂是本技术领域所公知的;它们本质上可以是聚合物或非聚合物,且可以是离子性的或非离子性的,包括离子表面活性剂,例如十二烷基苯磺酸钠、金属皂、聚丁烯琥珀酰亚胺、马来酸

酞共聚物、乙烯基吡啶共聚物、乙烯吡咯烷酮共聚物、(甲基)丙烯酸共聚物或(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯共聚物、Alcolec LV30(大豆卵磷脂)、Petrostep B100(石油磺酸酯/盐)或B70(硫酸钡)、Solsperse 17000(活性聚合分散剂)、Solsperse 9000(活性聚合分散剂)、OLOA 11000(琥珀酰亚胺无灰分分散剂(ashless dispersant))、OLOA 1200(聚异丁烯琥珀酰亚胺)、Unithox 750(乙氧基化物)、Petronate L(磺酸钠)、Disper BYK 101、2095、185、116、9077和220以及ANTI-TERRA系列。

实施例

[0099] 实施例1

[0100] 步骤A:乙烯基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷在黑色颜料粒子上的沉积

[0101] 向1L的反应器中添加Black 444(牧羊人(Shepherd)公司,40g)、异丙醇(320g)、DI水(12g)、氢氧化铵(28%,0.4g)和Z-6032(道康宁公司(Dow Corning),16g,40%的甲醇溶液)。反应器在超声波浴中被加热至65℃并伴以机械搅拌。5小时后,混合物在6000rpm下被离心10分钟。将固体再分散于异丙醇(300g),离心并在50℃下真空干燥整夜以制备38g所需的颜料粒子。

[0102] 步骤B:通过分散聚合制备颜料粒子上的聚合物涂层

[0103] 在94.5g水和5.5g乙醇的混合物中溶解2g聚乙烯基吡咯烷酮(PVP K30)。向溶液中鼓入氮气20分钟并加热至65℃。在3.0g丙烯酸月桂酯、0.2g二乙烯基苯和0.03g AIBN(偶氮二异丁腈)的混合物中分散由步骤A制备的颜料粒子(4g),以形成均匀的悬液。在65℃下将该悬液加入PVP溶液。聚合反应在搅拌下持续约12小时。

[0104] 然后将3.0g丙烯酸十八烷酯和0.03g AIBN的混合物添加于上述反应烧瓶,反应持续12小时。

[0105] 通过离心从液体中分离产生的固体,然后用异丙醇和甲乙酮清洗以除去PVP K30和其他未与颜料粒子结合的化学品。固体在50℃下真空干燥以产生最终复合物黑色粒子。产生的粒子的有机物含量约为34重量%,其通过TGA(热重分析)测得。

[0106] 实施例2

[0107] 彩色复合物颜料粒子的合成

[0108] 将Hostaperm红D3G 70-EDS(科莱恩,2.5g)、甲基丙烯酸甲酯(8g)和甲苯(2g)添加于20ml的小瓶并超声波处理2小时。将上述混合物、MCR-M22(Gelest公司,5.7g)和DMS-T01(Gelest公司,30g)添加于250ml的反应器。反应器在磁力搅拌下被加热至70℃,并鼓入氮气20分钟,之后添加过氧化月桂酰(0.07g)。19小时后,混合物在5000rpm下被离心15分钟。将产生的固体再次分散于己烷中并离心。该循环重复两次且固体在室温下真空干燥以制备最终粒子。产生的粒子的聚合物含量约为49重量%,其通过TGA(热重分析)测得。

[0109] 虽然参考具体实施方式描述了本发明,但本领域技术人员应理解可在不背离本发明范围的情况下作出各种改变并用其等同形式替代。

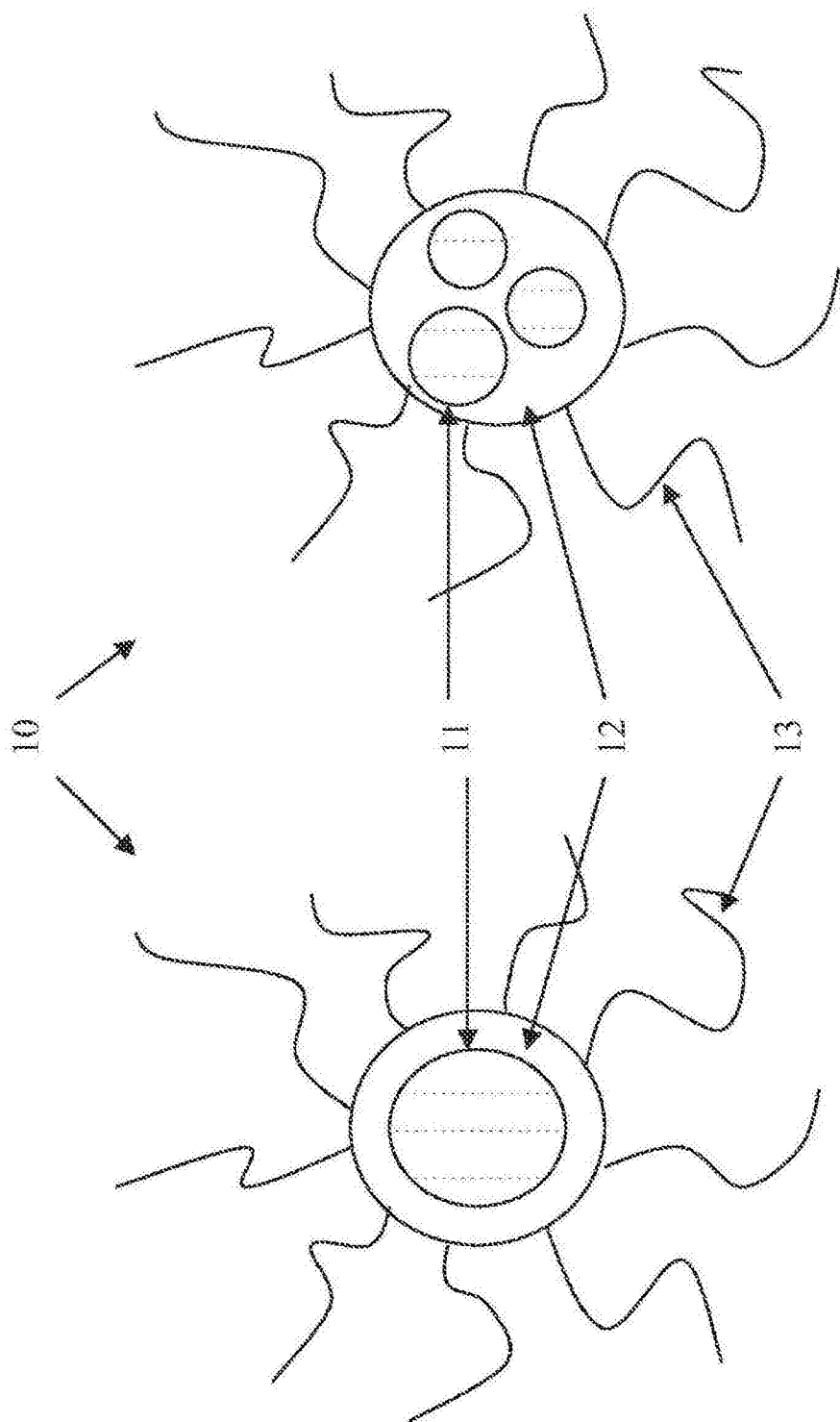


图 1a

图 1b

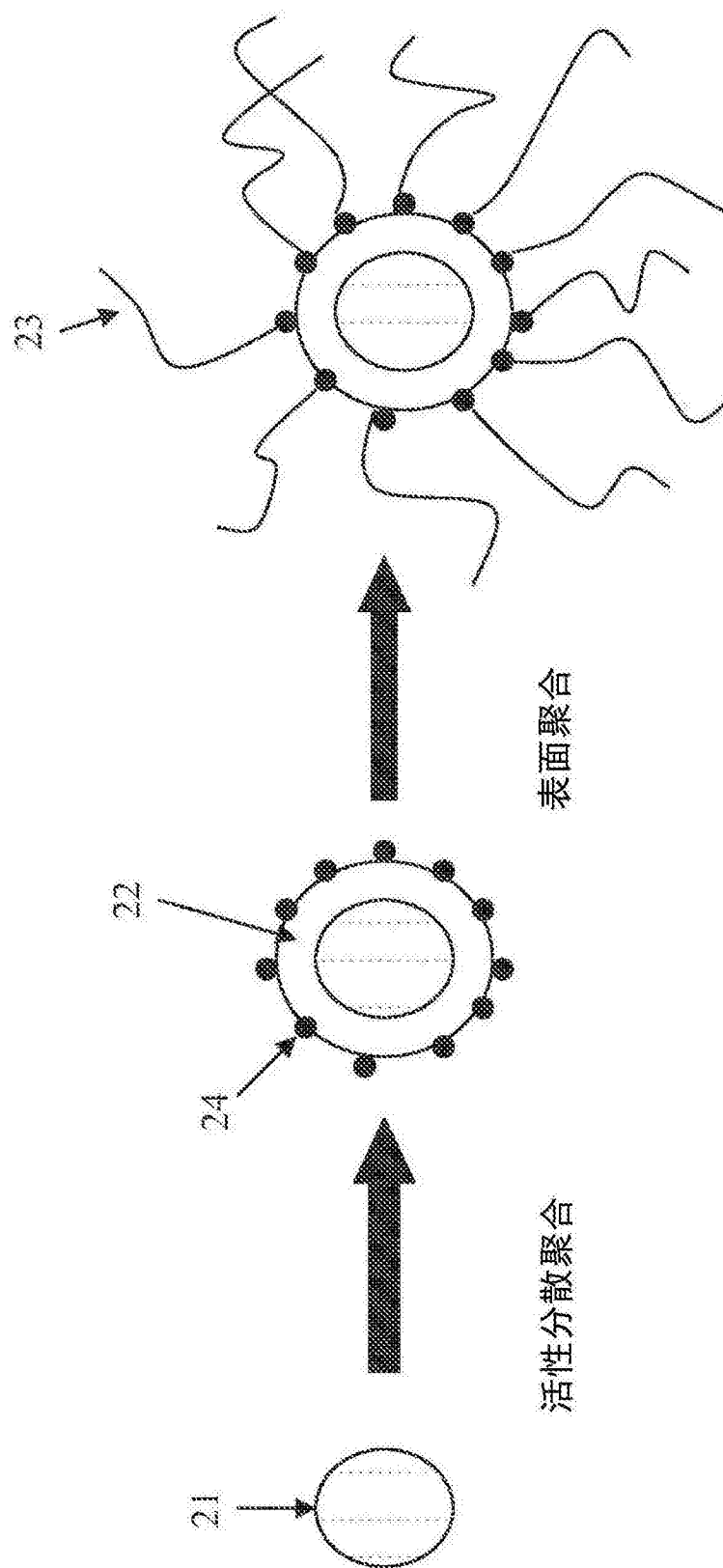


图2



图3

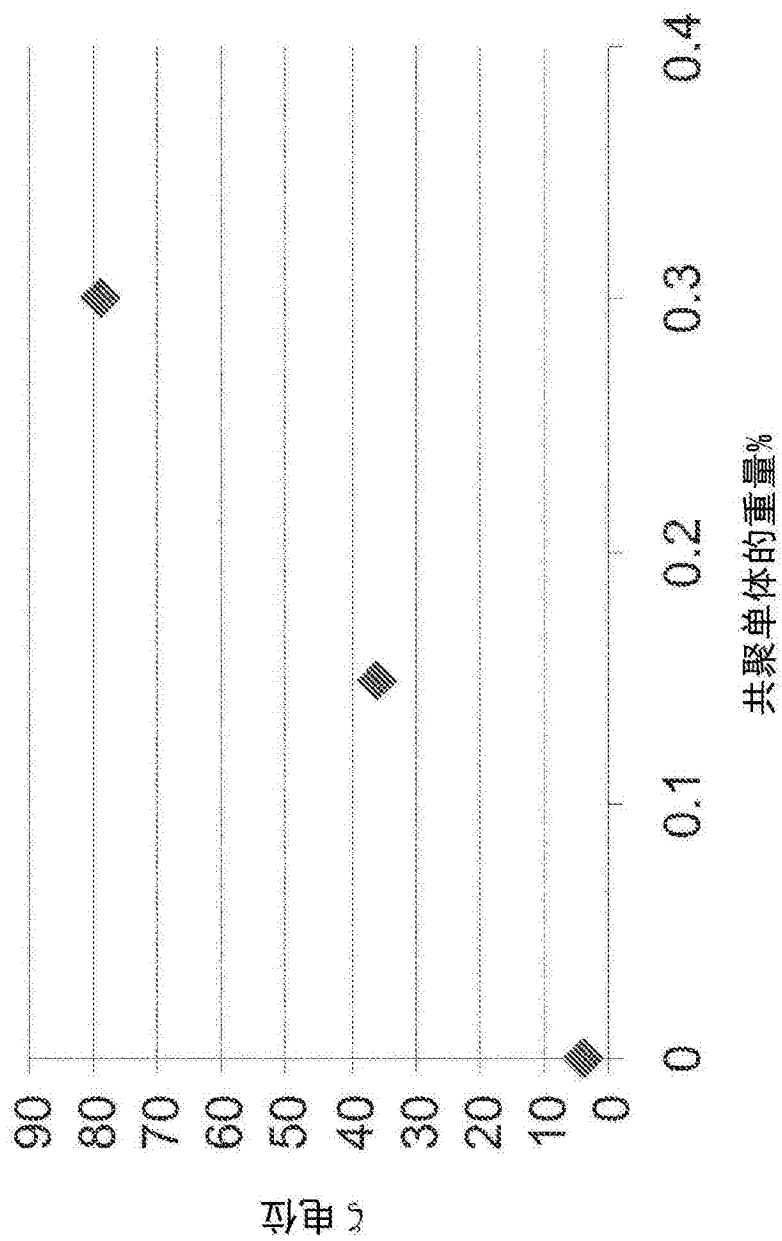


图4