



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104066802 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201280067090. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 17

C09D 11/00(2014. 01)

C09D 11/037(2014. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 07. 15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/021569 2012. 01. 17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/109250 EN 2013. 07. 25

(71) 申请人 惠普发展公司, 有限合伙企业
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 周樟林 刘芹

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

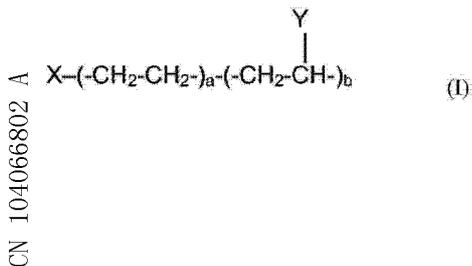
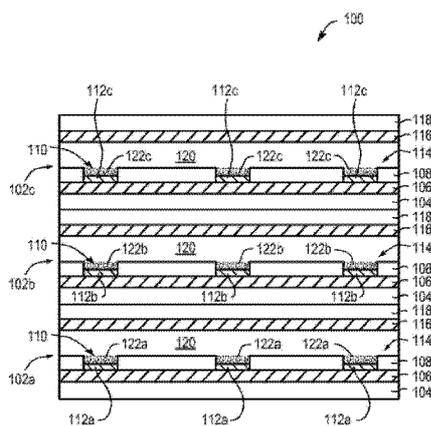
权利要求书4页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

包含通过叠氮化学作用被接枝共聚物表面改性的颜料的油墨

(57) 摘要

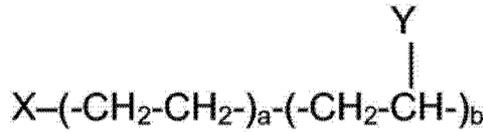
提供了颜料基油墨。所述油墨包括非极性载液和表面官能化的颜料颗粒, 所述表面官能化颜料颗粒包括通过在其中一端的氮连接而连接到所述颜料颗粒的表面的氮连接部分, 和具有附着到另一端的两个或三个嵌段的接枝共聚物, 所述颜料颗粒悬浮在非极性载液中, 所述氮连接部分进一步包括插入所述氮连接部分和所述接枝共聚物之间的具有结构 (I) 的烷基链, 其中, X 为氮连接部分, 并且 Y 为共聚物, 并且字母 a 是 0 与约 5, 000 之间的整数, 而字母 b 是 2 或更大的整数。



CN 104066802 A

1. 一种颜料基油墨,包括:
非极性载液;和

表面官能化颜料颗粒,所述表面官能化颜料颗粒包括氮连接部分和接枝共聚物,所述氮连接部分通过在其中一端的氮连接而连接到所述颜料颗粒的表面,所述接枝共聚物具有附着到另一端的两个或三个嵌段,所述颜料颗粒悬浮在所述非极性载液中,所述氮连接部分进一步包括插入所述氮连接部分和所述接枝共聚物之间的具有以下结构的烷基链,

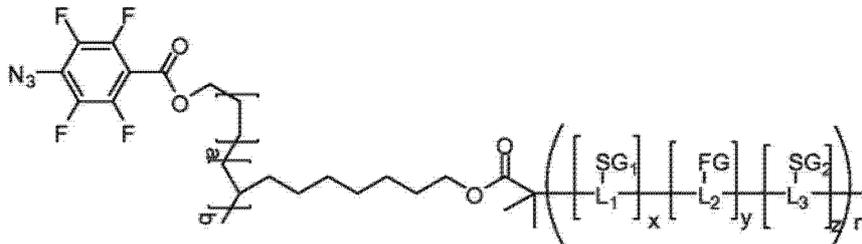


其中, X 为氮连接部分, Y 为共聚物,并且字母 a 是 0 与约 5,000 之间的整数,而字母 b 是 2 或更大的整数。

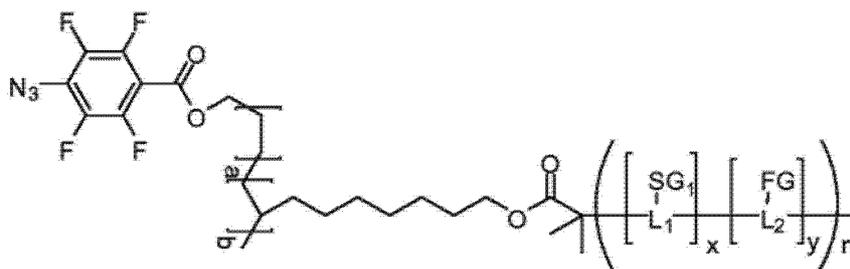
2. 如权利要求 1 所述的油墨,其中,所述非极性载液为选自自由烃类、卤化的烃类、部分卤化的烃类、和硅氧烷组成的组中的非极性溶剂。

3. 如权利要求 1 所述的油墨,其中,所述颜料颗粒选自自由黑色颜料颗粒、黄色颜料颗粒、品红颜料颗粒、红色颜料颗粒、紫色颜料颗粒、青色颜料颗粒、蓝色颜料颗粒、绿色颜料颗粒、橙色颜料颗粒、棕色颜料颗粒和白色颜料颗粒组成的组中。

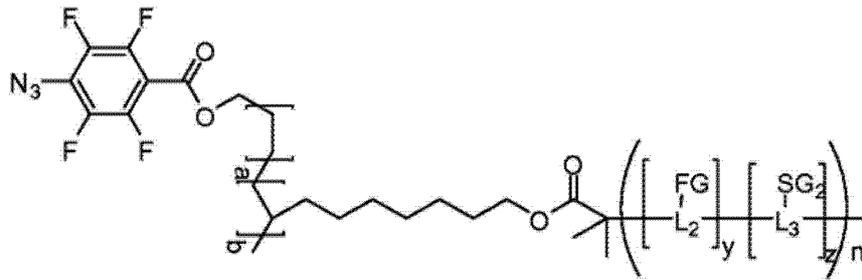
4. 如权利要求 1 所述的油墨,所述接枝共聚物具有选自自由如以下显示的接枝共聚物 1、接枝共聚物 2 和接枝共聚物 3 组成的组中的化学式:



接枝共聚物 1



接枝共聚物 2



接枝共聚物 3

其中，

L_1 、 L_2 和 L_3 各自独立地为共价键或选自由 C-C、C=C、C=N、C≡C 和 N≡N 组成的组中的提供不同嵌段之间的共价键的化学结构；

SG_1 和 SG_2 各自独立地表示增溶的和空间位阻大的基团，有助于改善所述聚合物的溶解度，并且稳定所述着色剂颗粒，并且选自自由烷基、烷氧基、支链烷基、支链烷氧基、脂族酯、支链脂族酯、取代的苯基和大分子单体组成的组中；

FG 表示为颜料表面提供带电荷位点的官能团，并且选自酸性官能团和碱性基团；

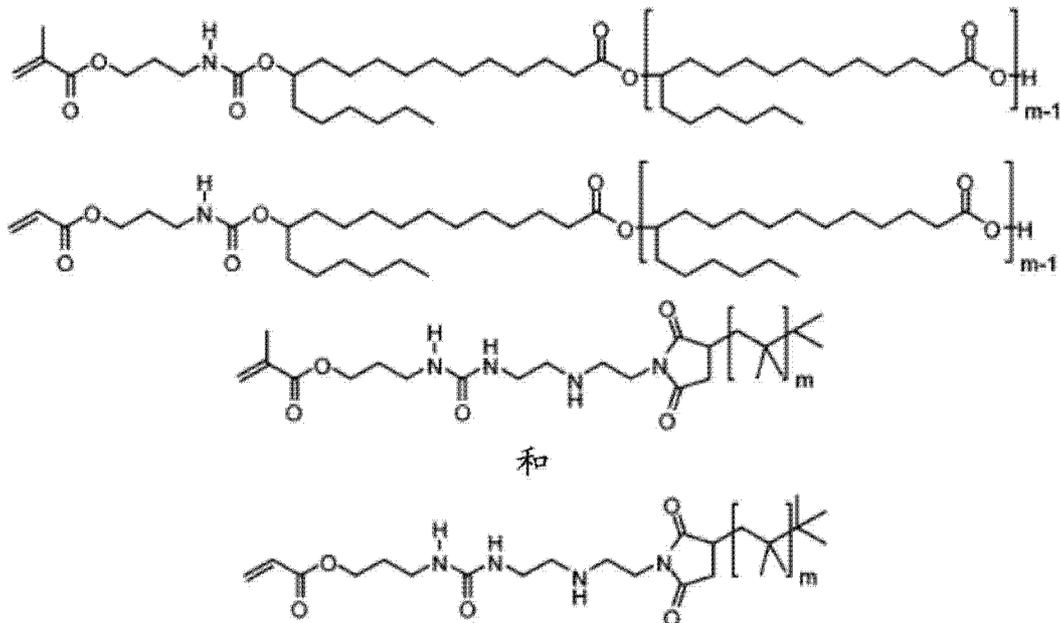
x 、 y 和 z 各自独立地为 1 与约 5,000 之间的整数；

n 为 1 与约 100 之间的整数；并且

a 为 0 与约 5,000 之间的整数，同时 b 为 2 和约 5,000 之间的整数。

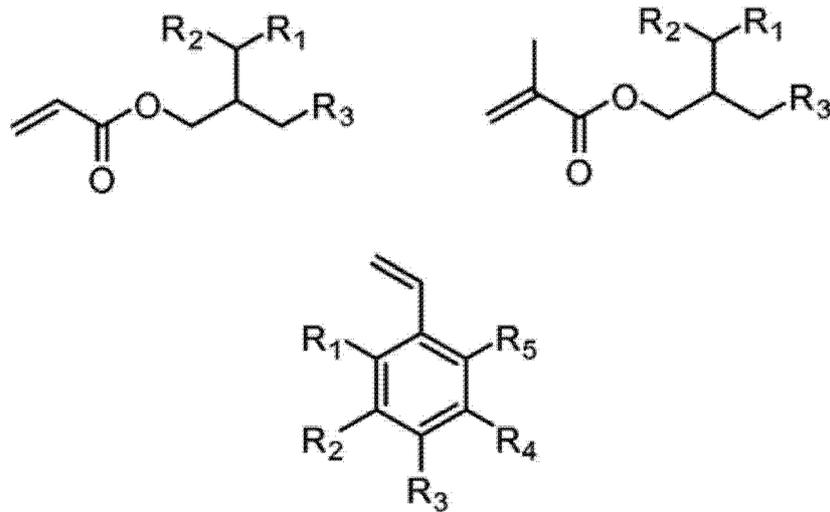
5. 如权利要求 4 所述的油墨，其中，FG 选自由伯胺、仲胺、叔胺、酰胺、脞、异脞、氰酸酯、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、叠氮、硫醇、硫醇盐、硫化物、亚磺酸盐、磺酸盐、磷酸盐、羟基、醇盐、酚盐、羰基、羧酸盐、脞、氧化脞、脞酸、脞酰胺和磷酸盐组成的组中。

6. 如权利要求 4 所述的油墨，其中， SG_1 和 SG_2 的至少一个包括选自自由



组成的组中的大分子单体，其中 m 为 1 至约 5,000 的整数。

7. 如权利要求 4 所述的油墨，其中， SG_1 和 SG_2 中的一个或两个包括



其中, R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 各自独立地选自由 C1 至 C30 烷基、C1 至 C30 烯基、C1 至 C30 炔基、C1 至 C30 芳基、C1 至 C30 烷氧基、C1 至 C30 苯氧基、C1 至 C30 硫烷基、C1 至 C30 硫芳基、C(O)OR₆、N(R₇)(R₈)、C(O)N(R₉)(R₁₀)、F、Cl、Br、NO₂、CN、酰基、羧酸酯和羟基组成的组中,其中 R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 各自独立地选自由氢、C1 至 C30 烷基和 C1 至 C30 芳基组成的组中,并且其中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 相同或不同。

8. 如权利要求 1 所述的油墨,进一步包括电荷导引剂,其中,所述电荷导引剂为能够在所述非极性载液中形成反胶束的小分子或聚合物。

9. 电子显示器和电子油墨的组合,其中,所述电子显示器包括:

第一电极;

第二电极;和

具有由介电材料、所述第一电极和所述第二电极限定的凹槽的显示单元,所述显示单元含有所述电子油墨,其中,所述电子油墨包括权利要求 1 所述的油墨。

10. 如权利要求 9 所述的组合,其中,所述电子显示器包括堆叠构造的多个与第一电极和第二电极相连的显示单元,和多种不同颜色的电子油墨,每个显示单元含有不同颜色的一种电子油墨。

11. 如权利要求 9 所述的组合,其中,所述非极性载液为选自由烃类、卤化的烃类、部分卤化的烃类、和硅氧烷组成的组中的非极性溶剂。

12. 如权利要求 9 所述的组合,其中,所述彩色颜料为具有 1nm 至 10 μm 范围内尺寸的彩色聚合物颗粒,并选自由黑色颜料颗粒、黄色颜料颗粒、品红颜料颗粒、红色颜料颗粒、紫色颜料颗粒、青色颜料颗粒、蓝色颜料颗粒、绿色颜料颗粒、橙色颜料颗粒、棕色颜料颗粒和白色颜料颗粒组成的组中。

13. 如权利要求 9 所述的组合,进一步包括电荷导引剂,其中,所述电荷导引剂为能够在所述非极性载液中形成反胶束的小分子或聚合物。

14. 一种用于制造权利要求 1 所述的氮连接表面官能化颜料颗粒的方法,包括:
提供四氟代叠氮苯甲酸的活性酯;

向四氟代叠氮苯甲酸中加入烷基链 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_a-(\text{CH}_2\text{-CH})_b$ 以形成中间体;

转化所述中间体以形成提供氮连接的叠氮引发剂;

促进所述叠氮引发剂引发第一嵌段单体的聚合,以产生第一嵌段叠氮活性接枝共聚物,所述第一嵌段单体被加入所述烷基链;

向所述第一嵌段活性共聚物加入第二单体,以产生两嵌段叠氮活性接枝共聚物;以及使无机颜料或有机颜料经与所述两嵌段活性接枝共聚物上的叠氮的偶联反应形成通过氮连接被偶联到所述颜料颗粒上的官能化双嵌段接枝共聚物。

15. 如权利要求 14 所述的方法,进一步包括向所述两嵌段叠氮活性接枝共聚物中加入第三单体,产生三嵌段叠氮活性接枝共聚物,并使无机颜料或有机颜料经与所述三嵌段活性接枝共聚物上的叠氮的偶联反应形成通过氮连接被偶联到所述颜料颗粒上的官能化三嵌段接枝共聚物。

包含通过叠氮化学作用被接枝共聚物表面改性的颜料的油墨

背景技术

[0001] 看上去像在纸上印刷的极薄、柔性的电子显示器具有许多潜在的应用,包括可佩戴的电脑屏幕、电子纸、智能身份证、货架标签和标示应用。电泳显示器或电动显示器为这类介质的重要途径。电泳驱动依赖于在电场影响下的颗粒的移动。因此,期望的颗粒在非极性的分散介质中必须呈现良好的可分散性和电荷性质。由于非极性分散介质有助于使电泳装置或动力装置中的漏电电流最小化,因此是期望的介质。

[0002] 目前基于电泳显示器技术的商品仅能够提供彩色和白色状态或黑色和白色状态。它们不能够提供清澈的或透明的状态,这妨碍了堆叠结构设计的使用。分层的着色剂的堆叠结构将允许在相减性原色的每一层中使用透明至彩色状态的过度,造成在一个显示器中的类似印刷的颜色。

附图说明

[0003] 参照下面的详细描述和附图,本公开实施方式的特征和优点将变得明显,其中相似的附图标记对应相似的元件,尽管相似的元件或许不相同。为了简洁,结合它们出现的其它附图可对具有前述功能的附图标记或特征进行或不进行说明。

[0004] 图 1 描述了堆叠电光显示器的一个实例的截面视图。

[0005] 图 2 描述了横向电光显示器的一个实例的截面视图。

[0006] 图 3 为用于形成有效用于文中公开的方法中的四氟代苯基叠氮的示例反应方案的示意图。

[0007] 图 4 为描述在本发明的实践中使用的示例方法的框图。

具体实施方式

[0008] 现将详细地参照具体的实施例,所述实施例描述了本发明人用于实施本发明的目前预期的最优的实施例。还简要地描述备选的实施例为可应用的。

[0009] 在下面的详细说明中,参考附图,其形成具体实施方式的一部分,并且在附图中通过图解说明来示出具体实施例,在具体实施例中可以实施本发明。在这点上,方向性术语,诸如“顶部”、“底部”、“前”、“后”、“在前的”、“在后的”等参考所描述的(多个)图的取向来使用。因为实施例的部件可以以许多不同的取向定位,所以方向性术语是用于图解说明的目的而非限制性的。应当理解在不偏离本发明的范围的情况下可以实施其他实施例并且可以作出结构上或逻辑上的改变。因此,以下具体实施方式不应以限制性的意义来理解,并且本发明的范围由所附权利要求所限定。

[0010] 如文中使用,术语“灰度”用于黑白图像和单色图像。灰度是指包括通过在显示器的指定区域中控制单色的密度而产生的不同阴影的单色的图像。

[0011] 如文中使用,术语“上面”不限于任何具体的取向,并可包括上、下、相邻、邻近和/或之上。此外,术语“上面”可涵盖在第一部件和第二部件之间的中间部件,其中第一部件

在第二部件“上面”。

[0012] 如文中使用,术语“邻近”不限于任何具体的取向,并可包括上、下、相邻和 / 或之上。此外,术语“邻近”可涵盖在第一部件和第二部件之间的中间部件,其中第一部件“邻近”第二部件。

[0013] 如文中使用,术语“电子油墨显示器”是使用电泳、电对流、电渗、电化学相互作用和 / 或其它电动力学现象中的一种或更多种形成可见图像的显示器。

[0014] 如文中使用,术语“约”意思是通过例如制造方法中的变化造成的 $\pm 10\%$ 方差。

[0015] 文中的权利要求中使用的“一个 (a)”和“一个 (an)”意思是一个或多个。

[0016] 使用常规稳定技术和材料基于电动力学机理开发可行的电子油墨已经取得显著的进步。然而,商业成功的应用仍需要可靠性改善。这些先前的电子油墨是基于具有额外的表面活性剂和电荷导引剂的颜料,其中,与带电和稳定相关的官能团并未共价键合到颜料的表面。在这种情况下,在电场和重复开关循环的情况下颜料可随时间而损失电荷。由于电池操作,在颜料表面吸附的稳定化聚合物材料能够解吸,并且溶剂中的游离聚合物种类能够降解。溶液中额外的表面活性剂还产生更高的背景电荷,导致场屏蔽效应。

[0017] 已经阐述了 TiO_2 颜料的表面改性,使用“无规接枝共聚”方法以通过附着到颗粒的表面上的可聚合或聚合引发基团而将聚合物引入 TiO_2 颜料的表面上。该方法的主要缺点是在颗粒的存在下形成聚合物。更难于获得被良好控制的体系,其中可更容易地清除非目标产物。

[0018] 2010年9月30日公开的美国专利公开 2010/0245981 描述了具有用于在显示单元内压缩带电着色剂颗粒的三维结构的二态或三态电泳显示单元 (或元件)。通过在光学透明的液体中具有带电的着色剂颗粒的电子油墨而提供具有黑暗状态和透明状态的二态显示单元。当压缩着色剂颗粒时获得透明状态,而当扩散着色剂颗粒时获得彩色状态。在彩色液体中具有带电白色颗粒的电子油墨能够具有白色状态和专色状态,其中彩色状态的颜色取决于液体的颜色。油墨液体被染料、纳米颗粒着色剂、颜料或其它合适的着色剂染色。当白色颗粒扩散并保持在最接近于观察者的表面附近时获得白色状态,并且当压缩白色颗粒以允许通过着色剂液体吸收和通过单元后面的漫反射器随后进行反射时,或者当白色颗粒遍布在着色剂液体中以反向散射未被着色剂液体吸收的光时,获得彩色状态。通过结合彩色液体中的白色颗粒与显示单元的后面的不同颜色的树脂而提供三态显示单元。

[0019] 电泳显示单元可包括三维结构以提供透明的光学状态。在该结构中,显示单元的几何形状具有变窄的部分,其中根据被施加到显示单元的相对侧的驱动电极的合适的偏移条件而收集和压缩电泳 / 电动力学转移的着色剂颗粒。显示单元的三维结构引入对电泳 / 电动力学移动的着色剂颗粒的额外控制。结果,可通过防止颗粒的不可逆聚集的更稳定的电泳 / 电动力学油墨但保持其分散和收集及压缩颗粒的能力而获得期望的功能。用介质层钝化驱动电极,从而消除通过驱动电极与电泳油墨直接接触而产生的电化学相互作用的可能性。在其它实例中,不钝化驱动电极,从而允许与电泳 / 电动力学油墨的相互作用。

[0020] 图 1 显示了堆叠的装置结构的实例。该结构允许堆叠用于电泳 / 电动力学显示器的彩色层。

[0021] 图 1 描述了堆叠电光显示器 100 的一个实例的截面视图。电光显示器 100 包括第一显示元件 102a、第二显示元件 102b 和第三显示元件 102c。第三显示元件 102c 在第二显

示元件 102b 上堆叠,并且第二显示元件 102b 在第一显示元件 102a 上堆叠。

[0022] 每个显示单元包括第一基板 104、第一电极 106、包括储存区或凹槽区 110 的介电层 108、薄层 112、显示单元 114、第二电极 116 和第二基板 118。用具有着色剂颗粒 122 的载液 120 填充显示单元 114。在一些实例中,薄层 112 可为不透明。在其它实例中,薄层 112 可为透明。

[0023] 第一显示元件 102a 包括在凹槽区 110 内自对齐的薄层 112a。第一显示元件 102a 还包括用于全色电光显示器的具有第一种颜色(例如青色)的着色剂颗粒 122a。

[0024] 第二显示元件 102b 包括在凹槽区 110 内自对齐的薄层 112b。第二显示元件 102b 还包括用于全色电光显示器的具有第二种颜色(例如品红)的着色剂颗粒 122b。

[0025] 第三显示元件 102c 包括在凹槽区 110 内自对齐的薄层 112c。第三显示元件 102c 还包括用于全色电光显示器的第三种颜色(例如黄色)的着色剂颗粒 122c。在其它实例中,着色剂颗粒 122a、122b 和 122c 可包括其它用于提供加色或减色的全色电光显示器的合适的颜色。

[0026] 在图 1 中描述的实例中,在电光显示器 100 中,第一显示元件 102a、第二显示元件 102b 和第三显示元件 102c 彼此对齐。因此,薄层 112a、112b 和 112c 同样彼此对齐。在这个实例中,由于凹槽区 110 分别和各显示元件 102a、102b、和 102c 的自对齐薄层 112a、112b 和 112c 对齐,与不具有该种对齐的堆叠电光显示器相比,改善了堆叠电光显示器 100 的通光孔径。

[0027] 在备选的实例(未显示)中,第一显示元件 102a、第二显示元件 102b 和第三显示元件 102c 可彼此补偿。因此,薄层 112a、112b 和 112c 也可彼此补偿。在该实例中,由于凹槽区 110 和自对齐薄层 112a、112b 和 112c 分别仅为每个显示元件 102a、102b 和 102c 的全部区域的一部分,无论显示元件 102a、102b 和 102c 之间是否对齐,堆叠电光显示器 100 都保持较高的通光孔径。因此,简化了制造堆叠电光显示器 100 的方法。自对齐的薄层 112a、112b 和 112c 防止在透明光学状态下各显示元件分别由于着色剂颗粒 122a、122b 和 122c 而被染色。因此,提供了具有明亮、中性的白色状态和精确的颜色控制的堆叠全色电光显示器。

[0028] 如上面表明,该结构允许透明和彩色状态。然而,开发在该结构中起作用的电子油墨是有挑战性的。用在目前可商购的产品中的材料在该结构中不起作用,因为它们不提供透明状态。针对开发用于该结构的可行电子油墨已经取得显著的进步,参见例如 PCT/US2009/060971(“电子油墨”);PCT/US2009/060989(“双色可电寻址油墨”)和 PCT/US2009/060975(“电子油墨”),它们都在 2009 年 10 月 16 日申请。

[0029] 上述讨论主要涉及电光显示器中的堆叠单元。然而,文中公开的官能化颜料还可用在电光显示器的横向单元中。

[0030] 图 2 描述了横向电光显示器 200 的一个实例的截面视图。电光显示器 200 包括显示元件 202。其它显示元件可作为并排的子像素或片段横向布置在 x 和 y 方向,每个显示元件包括具有不同颜色的着色剂颗粒 122 或具有黑色着色剂颗粒的油墨,所述黑色着色剂颗粒被收集以显示下面的有图案的滤色片或波长选择性反射器。

[0031] 每个显示元件 202 与前面描述并参照图 1 描述的电光显示器 100a 相似。每个显示器元件 202 可包括在凹槽区 108 内自对齐的圆形薄层 110a。每个显示元件 202 还可包括

用于全色电光显示器的具有颜色（例如青色、品红、黄色、黑色或白色）的着色剂颗粒 122。在其它实例中，着色剂颗粒 122 可包括用于提供加色或减色的全色电光显示器的其它合适的颜色。

[0032] 根据文中的教导，提供了引入嵌段共聚物（两嵌段或三嵌段）到四氟代苯基叠氮部分上，然后将其接枝到颜料表面的新方法。该表面改性技术可同时应用于有机颜料和无机颜料。

[0033] ATRP（原子转移自由基聚合）和 RAFT（可逆加成—断裂链转移）为两种表面引发的活性聚合方法，也称为活性聚合方法，由此可形成聚合物。在这方法中，只能在引发基团上发生聚合，然后转移到刚添加的聚合物链的末端。在科学文献中有关于应用这些方法以制造新的聚合物的公开，但是它们都不涉及在颜料表面接枝官能嵌段共聚物。

[0034] 在聚合物化学中，活性聚合为其中去除了生长聚合物链至终止的能力的加成聚合反应的形式。这可通过各种方式实现。不存在链终止和链转移反应，并且链引发的速度也远大于链增殖的速度。结果为，相比于在传统链聚合物中所见的速度，聚合物链以更恒定的速度生长，并且它们的长度保持非常相似（即，它们具有非常低的多分散性系数）。由于可在多个阶段合成聚合物，其中每个阶段包含不同的单体，所以活性聚合是用于合成嵌段共聚物的常见方法。另外的优点为预定的摩尔质量，及控制末端基团。

[0035] 在 ATRP 中，导致低的多分散性的均聚物链的生长起始于过渡金属类催化剂的使用。该催化剂提供了活性聚合物（并因此为增殖聚合物）和聚合物的非活性形式之间的平衡。由于在该平衡中特别优选聚合物的休止状态，所以抑制了副反应。该平衡随后减小了增殖自由基的浓度，所以抑制了不期望的终止，并控制了分子量。ATRP 反应由于耐受多种存在于单体或引发剂中的官能团，例如烯丙基、氨基、环氧基、羟基和乙烯基，所以它们非常具有鲁棒性。ATRP 方法还先进在于易于制备、可商购且便宜的催化剂（铜络合物）、吡啶类配体和引发剂（烷基卤化物）。

[0036] RAFT 为一类在可逆链转移试剂的存在下包括常规自由基聚合的活性聚合。类似于其它活性聚合，在 RAFT 方法中没有终止步骤。它对于从能够自由基聚合的单体形成低的多分散性的聚合物是非常通用的方法。通常用二硫酯进行反应。二硫化合物必须具有良好的均裂离去基团 R，所述基团的自由基能够引发聚合反应。在 RAFT 聚合中有四个步骤：引发、加成—断裂、再引发和平衡。

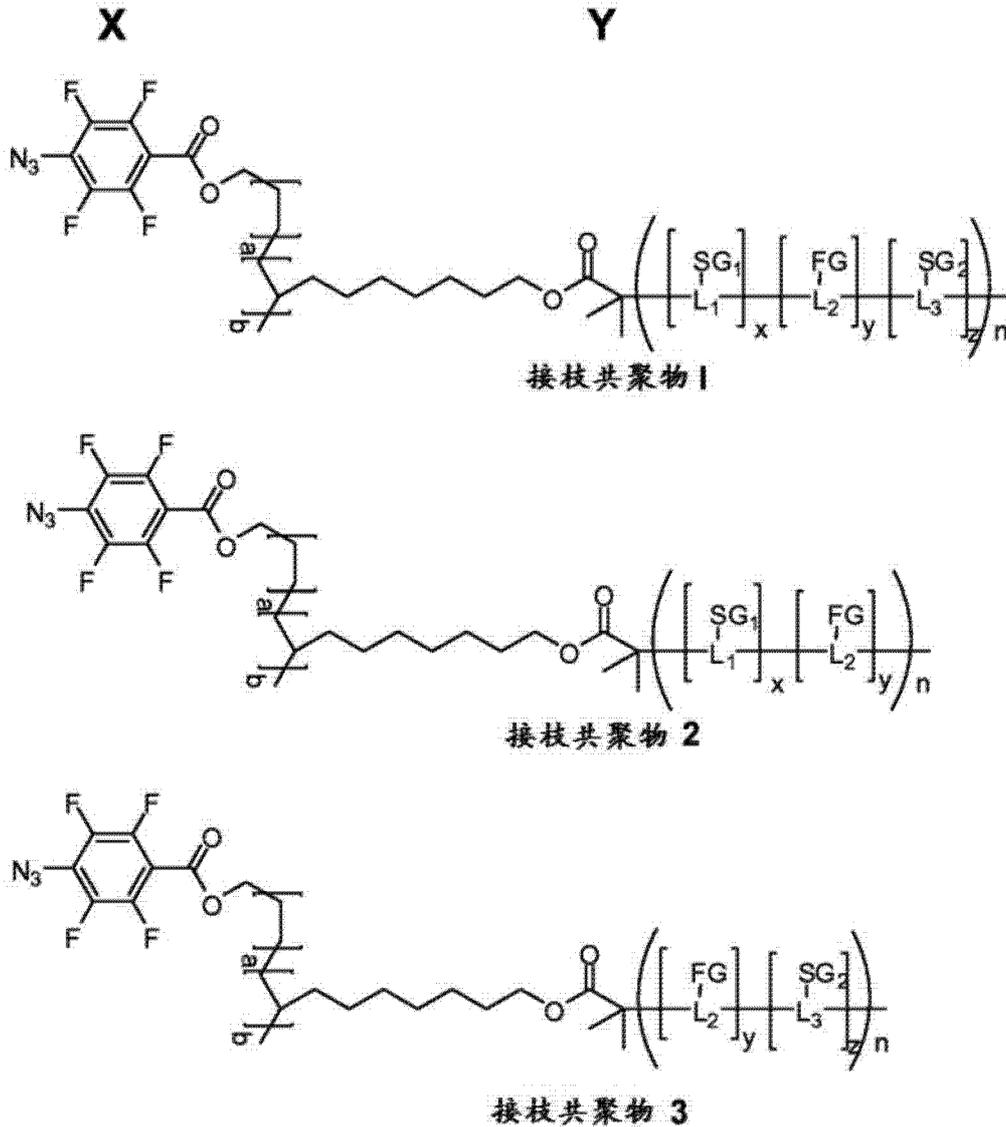
[0037] 根据这里的教导，提供了通过叠氮化学作用将新的官能化接枝共聚物附着到颗粒或颜料表面上的方法，以及基于该表面改性颜料的稳定的电子油墨的制剂。

[0038] 这里描述的方法使用四氟代苯基叠氮类引发剂。如图 3 中显示，可通过使可商购的五氟代苯甲酸甲酯 (1) 与叠氮化钠反应以产生化合物 (2)，其中叠氮官能团取代对位。用氢氧化钠水解化合物 (2) 产生四氟代苯基叠氮酸 (3)。四氟代苯基叠氮酸 (3) 与氯化亚砷反应产生四氟代苯基叠氮酸氯化物 (4)，其随后与 2-溴-N-(3-羟丙基)-2-甲基丙酰胺 (5) 反应，以产生四氟代苯基叠氮类引发剂 (6)。如下面更详细描述，叠氮类引发剂可用于形成三嵌段（或两嵌段）共聚物。

[0039] 本文教导中所用的接枝共聚物的结构的实例作为接枝共聚物 1、2 和 3 显示在以下方案 1 中，其中每种都具有稍微不同的接枝链。

[0040] 方案 1

[0041]



[0042] 其中,

[0043] L_1 、 L_2 和 L_3 各自独立地为共价键或提供在不同嵌段之间的共价键的化学结构,例如 C-C、C=C、C=N、C≡C 或 N≡N 的。

[0044] SG_1 和 SG_2 各自独立地表示增溶的和空间位阻大的基团,所述基团有助于改善聚合物的溶解度,并稳定着色剂颗粒;它们可为任何烷基、烷氧基、支链烷基、支链烷氧基、脂族酯、支链脂族酯,和取代的苯基。

[0045] FG 表示提供为颜料表面带电荷的位点的官能团;它可为酸性官能团,例如羟基、羧酸盐、磺酸、磷酸或亚磷酸,或者,它可为例如碱性基团,例如伯胺、仲胺、叔胺、吡啶、咪唑啉。

[0046] 字母 x、y 和 z 各自独立地为 1 至约 5,000 之间的整数。

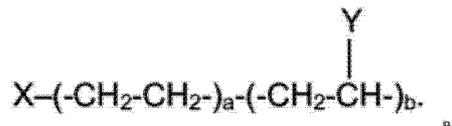
[0047] 字母 n 为 1 与约 100 之间的整数。

[0048] 字母 a 为 0 和约 5,000 之间的整数,而确定接枝数目的字母 b 为 2 或更大的整数。在一些实例中,a 在 1 至约 5,000 的范围内。在一些实例中,b 在 2 至约 5,000 的范围内。

[0049] 对上述接枝共聚物化学式的检查表明,如果指定四氟代苯基叠氮部分表示名称为

X, 并且嵌段共聚物表示名称为 Y, 则如下烷基链插入 X 和 Y 之间:

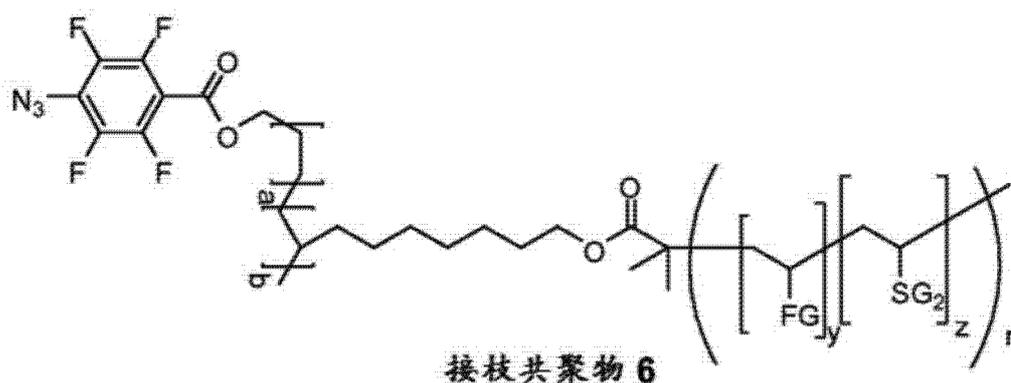
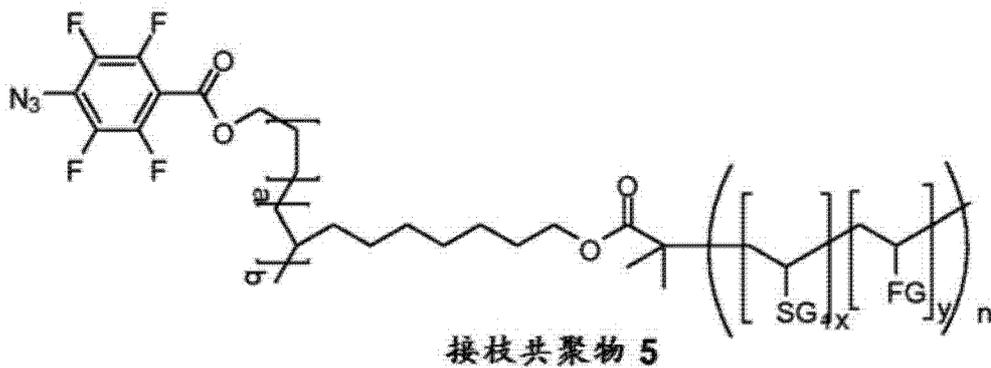
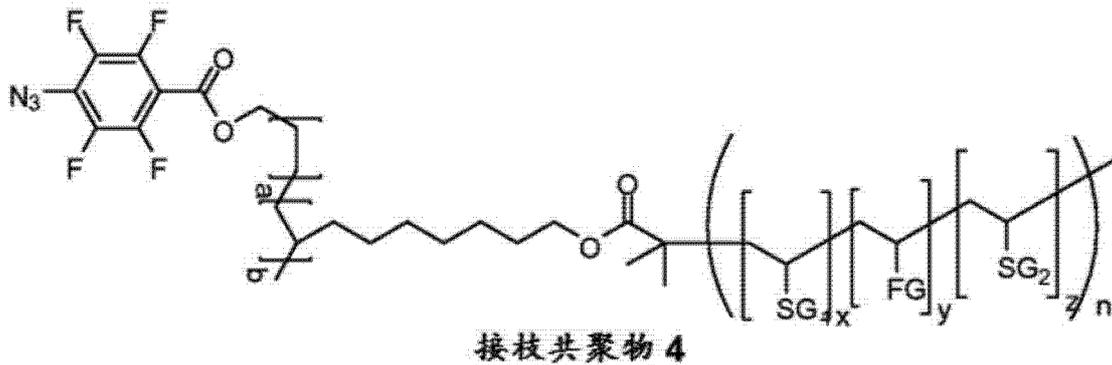
[0050]



[0051] 方案 2 显示了可附着到颜料表面上的接枝共聚物 4、5 和 6 的一般实例, 其中接枝链中的不同的部分用碳 - 碳单键 (L = C-C) 连接。

[0052] 方案 2

[0053]



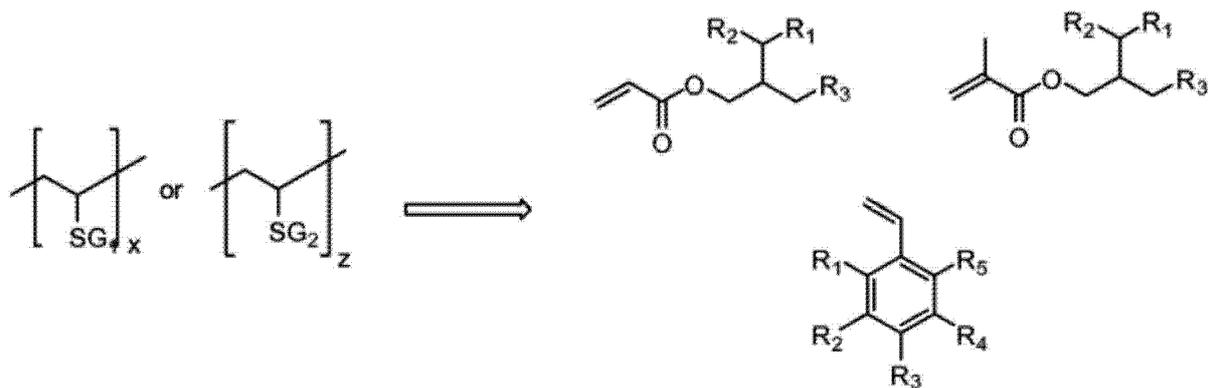
[0054] 其中,

[0055] SG_1 和 SG_2 、FG, 以及 x、y 和 z, 以及 a 和 b 与方案 1 描述的相同。

[0056] 方案 3 显示了可接枝到颜料表面上以提供稳定功能的含乙烯基小分子单体的一些潜在的实例,。

[0057] 方案 3

[0058]

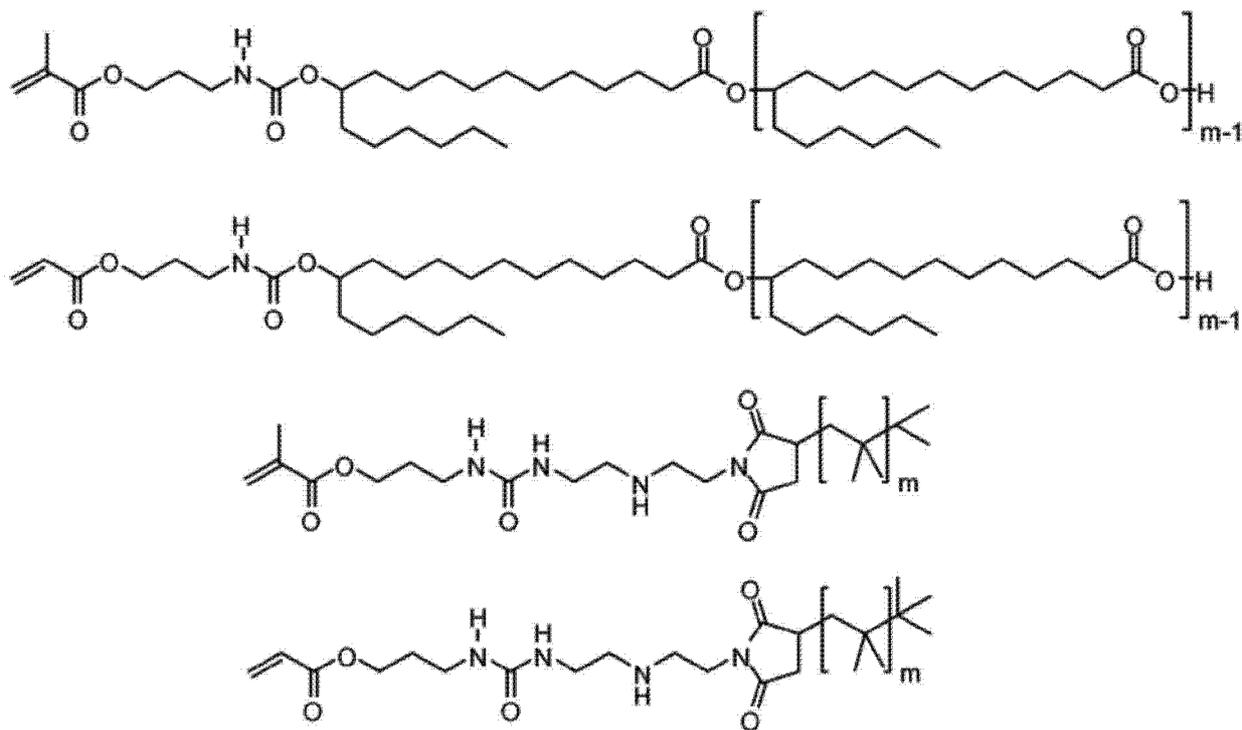


[0059] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自由 C1 至 C30 烷基、C1 至 C30 烯基、C1 至 C30 炔基、C1 至 C30 芳基、C1 至 C30 烷氧基、C1 至 C30 苯氧基、C1 至 C30 硫烷基、C1 至 C30 硫芳基、 $C(O)OR_6$ 、 $N(R_7)$ (R_8)、 $C(O)N(R_9)$ (R_{10})、F、Cl、Br、 NO_2 、CN、酰基、羧酸酯和羟基组成的组中, 其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地选自由氢、C1 至 C30 烷基和 C1 至 C30 芳基等组成的组中。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可相同或不同。

[0060] 方案 3A 显示了可用于制造 SG_1 或 SG_2 的一些更具体的实例。

[0061] 方案 3A

[0062]



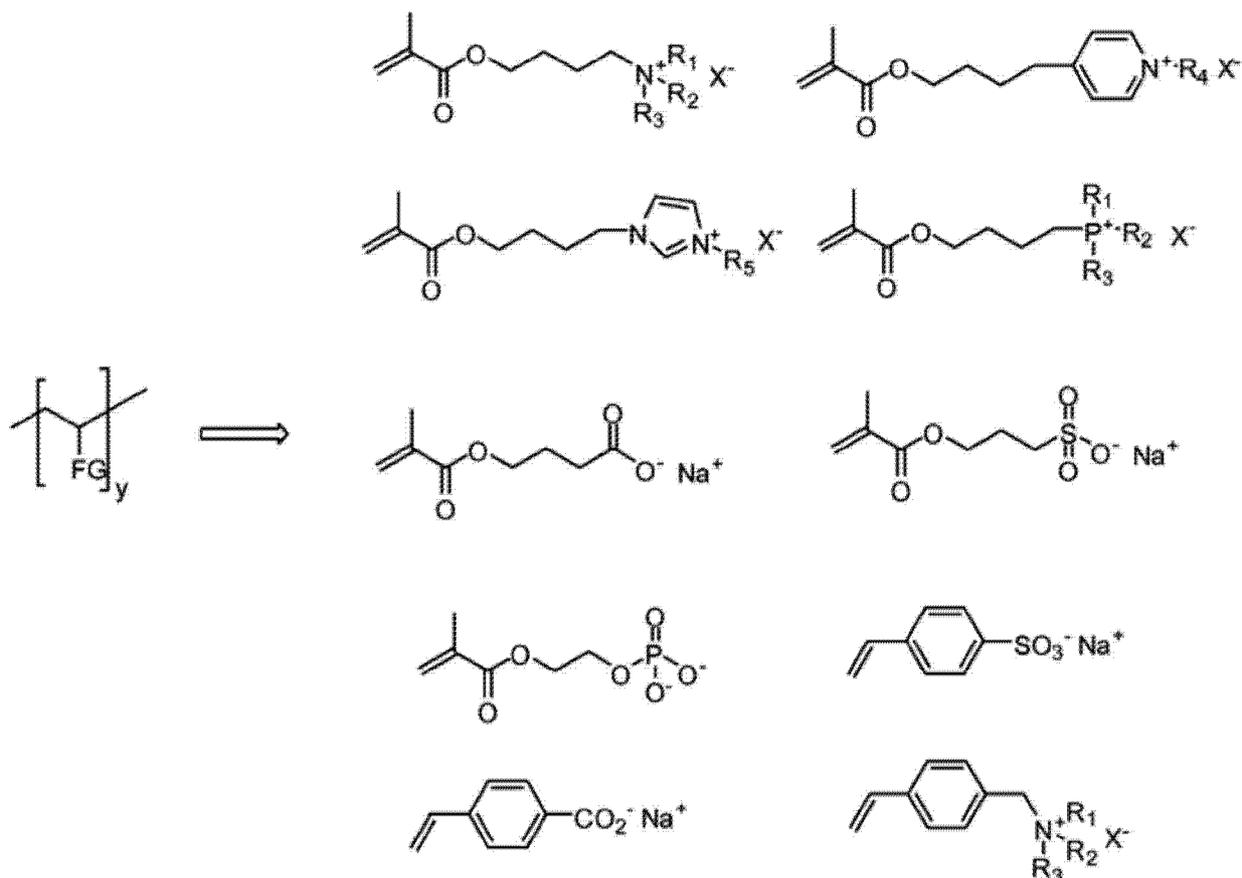
[0063] 其中, $m = 1$ 至约 5,000。

[0064] 方案 3A 显示的实例为表面活性剂分子, 并可被称为大分子单体。如这里使用, 大分子是指具有可聚合基团 (例如苯乙烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分) 的低聚物或聚合物。

[0065] 方案 4 显示了可接枝到颜料表面上以为颜料表面提供电荷位点 / 电荷的单体的一些实例。

[0066] 方案 4

[0067]



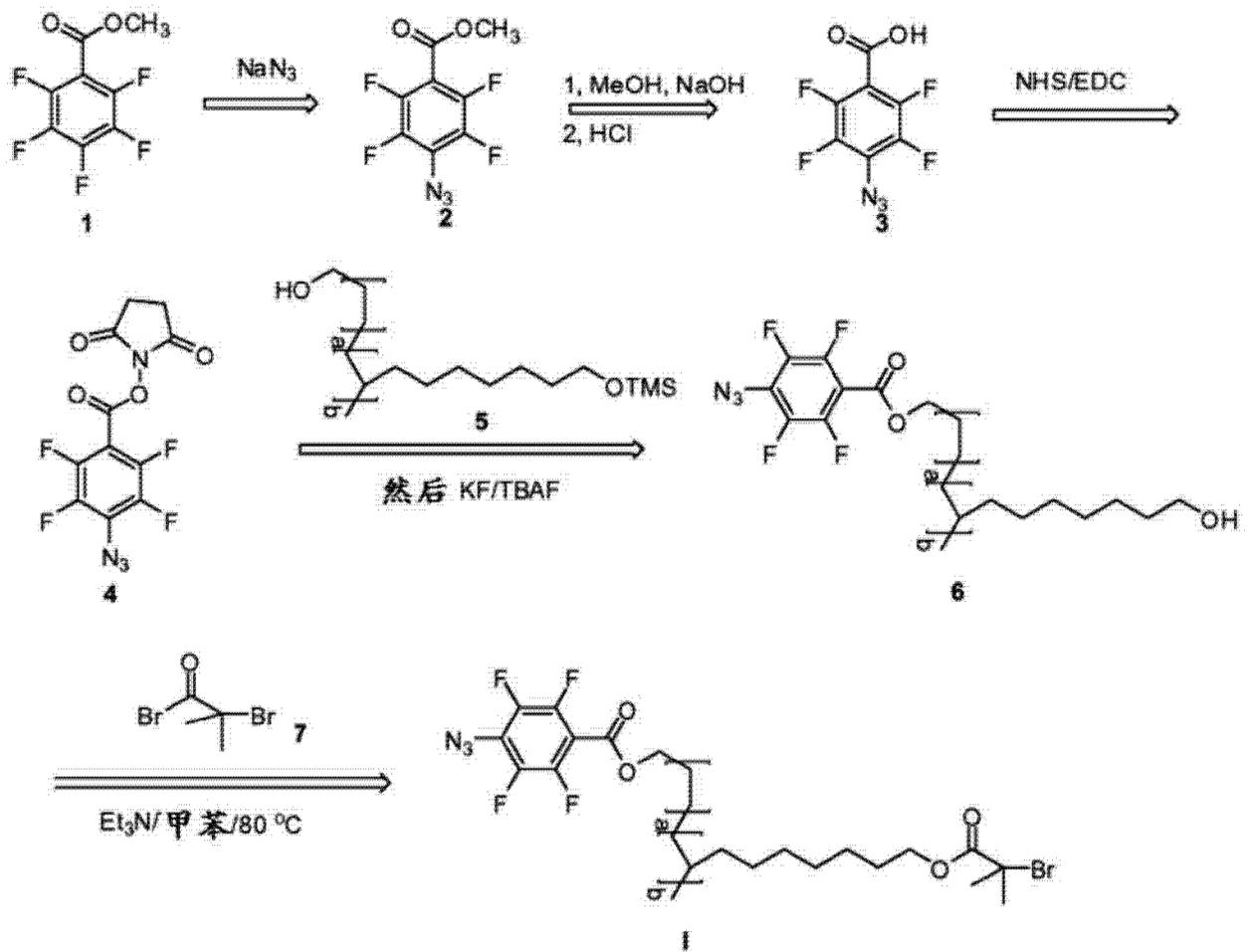
[0068] 其中,

[0069] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自由 C1 至 C30 烷基、C1 至 C30 烯基、C1 至 C30 炔基、C1 至 C30 芳基、C1 至 C30 烷氧基、C1 至 C30 苯氧基、C1 至 C30 硫烷基、C1 至 C30 硫芳基、 $C(O)OR_6$ 、 $N(R_7)(R_8)$ 、 $C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、F、Cl、Br、 NO_2 、CN、酰基、羧酸酯和羟基组成的组中, 其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地选自由氢、C1 至 C30 烷基和 C1 至 C30 芳基等组成的组中。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可相同或不同。

[0070] 方案 5 描述了包含四氟代苯基叠氮部分的大分子 ATRP 引发剂的合成方法。开始于可商购的五氟代苯甲酸甲酯 (1), 可使其与叠氮化钠反应, 以产生化合物 2。用氢氧化钠水解化合物 2, 以产生四氟代苯酸 3。酸 3 在 EDC(1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺 HCl) 的存在下与 NHS(N-羟基琥珀酰亚胺) 的偶联反应产生活性酯 4, 所述活性酯 4 随后与大分子单 TMS(三甲基硅烷基) 的保护醇 5 反应, 随后 TMS 裂解以产生四氟代苯基叠氮醇 6。叠氮醇 6 与 2-溴代-2-甲基丙酰溴化物 (7) 反应, 产生期望的大分子 ATRP 引发剂 I。

[0071] 方案 5

[0072]

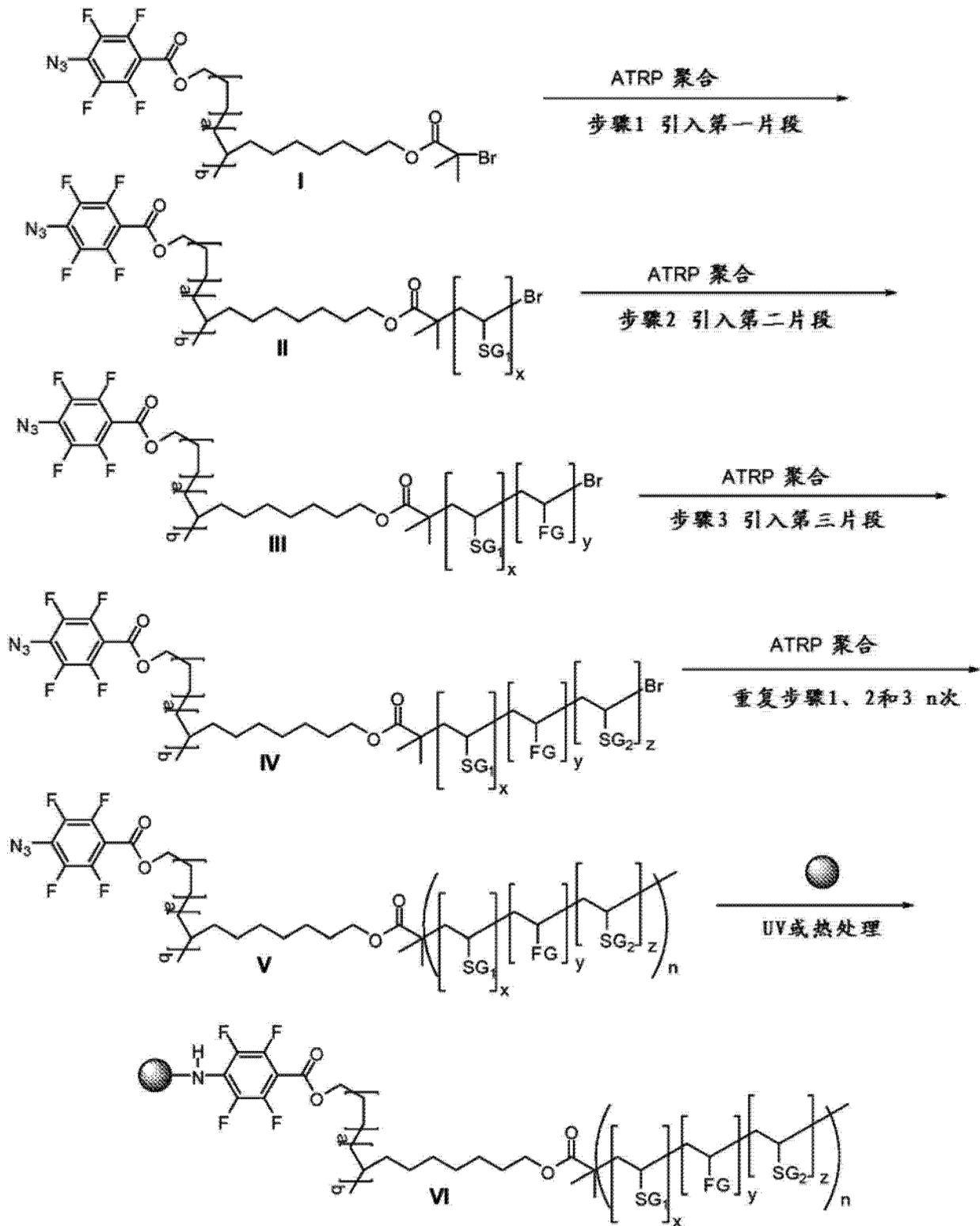


[0073] 如方案 6 显示,描述了通过叠氮化学作用将这样官能化接枝共聚物附着到颜料表面上的方法。四氟代苯基叠氮引发剂 I 引发第一单体的链生长聚合,以产生第一部分接枝四氟代苯基叠氮活性聚合物 II。向活性聚合物 II 加入第二单体以产生两部分的接枝四氟代苯基活性聚合物 III。向活性聚合物 III 加入第三单体以产生三部分的接枝四氟代苯基叠氮活性聚合物 IV。聚合物 IV 可直接用于颜料表面改性。或者可重复 n 次步骤 1、2 和 3 以形成接枝共聚物 V。在 UV 照射下的无机或有机颜料与三接枝聚苯乙烯、聚丙烯酸和聚苯乙烯四氟代苯基叠氮聚合物 IV 或 V 的偶联反应产生官能化接枝共聚物改性的颜料 VI。该接枝共聚物改性的颜料可与其它表面活性剂或电荷导引剂混合,以形成用于电子油墨应用的带电荷且稳定的颜料分散体。

[0074] 方案 6

[0075] 通过叠氮化学作用对接枝共聚物颜料表面改性的化学方法

[0076]



[0077] 其中，

[0078] FG 表示为颜料表面提供带电荷的位点 / 电荷的官能团。它可为酸性官能团，例如羟基、羧酸盐、磺酸、膦酸和亚磷酸等。它也可为碱性基团，例如伯胺、仲胺、叔胺、吡啶、咪唑啉等。

[0079] SG_1 和 SG_2 表示增溶的和空间位阻大的基团，有助于改善所述聚合物的溶解度，并稳定着色剂颗粒。它可为任何烷基、烷氧基、支链烷基、支链烷氧基、脂族酯、支链脂族酯，以

及如取代的苯基的这样的基团。

[0080] 字母 x、y 和 z 各自独立地为 1 与约 5,000 之间的整数。

[0081] 字母 n 为 1 与约 100 之间的整数。

[0082] 字母 a 为 0 和约 5,000 之间的整数,而确定接枝数目的字母 b 为 2 或更大的整数。在一些实例中, a 在 1 至约 5,000 的范围内。在一些实例中, b 在 2 至约 5,000 的范围内。

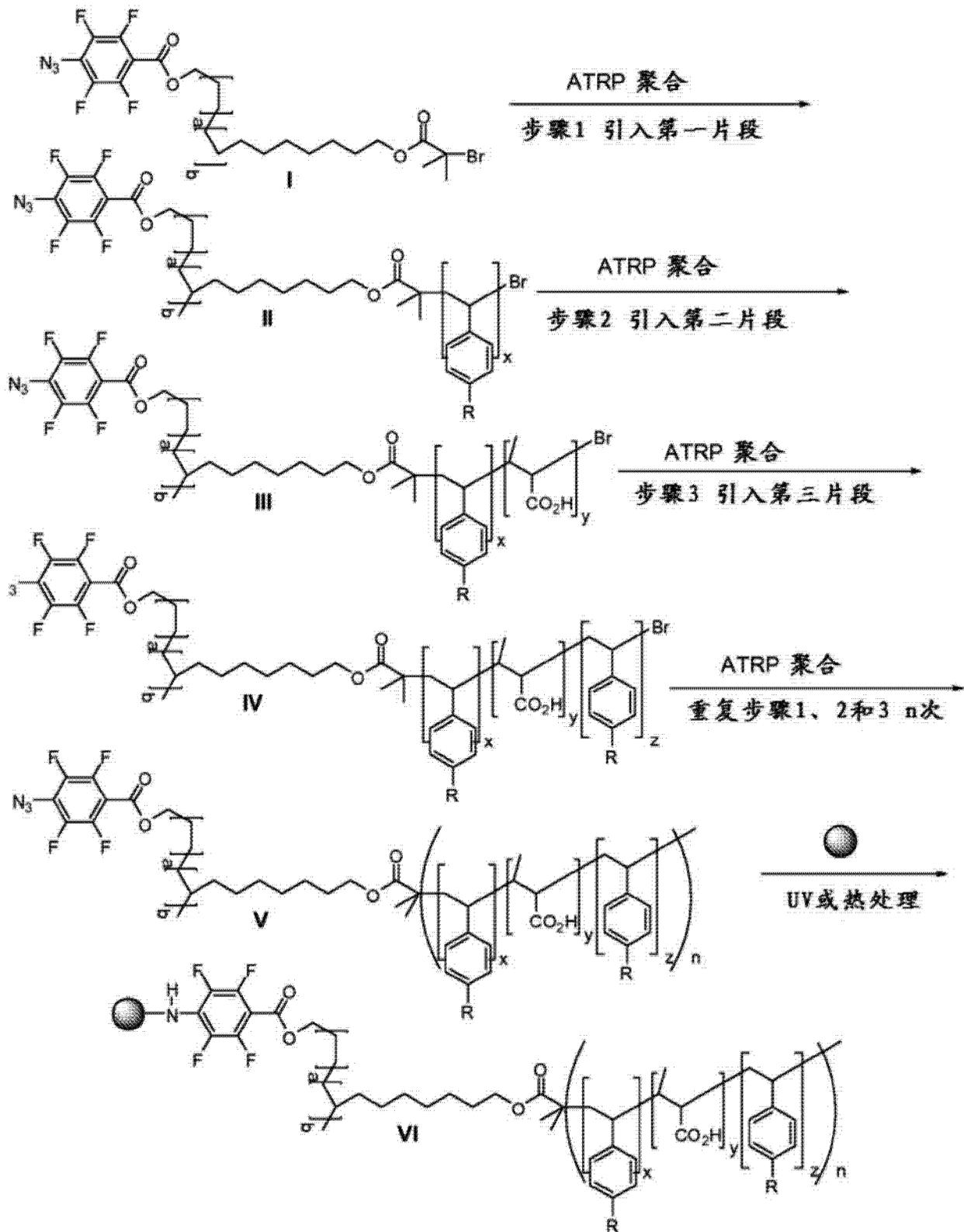
[0083] 球体表示具有全部可能颜色的任何可能的电泳颗粒,例如 RGB 或 CYMK。它可为彩色颜料或彩色聚合物颗粒,具有约 50nm 至 1 μ m 范围内的粒径。它可为有机颗粒或无机颗粒。

[0084] 方案 7 描述了通过叠氮化学作用带有负电荷的该接枝共聚物改性的颜料的具体实例。该实例描述了聚丙烯酸和聚苯乙烯类接枝共聚物。四氟代苯基叠氮引发剂 I 经与第一接枝单体(例如取代的苯乙烯)的第一链生长聚合产生第一部分,即聚苯乙烯四氟代苯基叠氮接枝活性聚合物 II。活性聚合物 II 经与第二单体(例如丙烯酸)的第二链生长聚合产生两部分的活性聚合物 III,即聚苯乙烯和聚丙烯酸四氟代苯基接枝活性聚合物 III。活性聚合物 III 经与第三单体(例如取代的苯乙烯)的第三链生长聚合产生三部分的活性聚合物 IV,即聚苯乙烯、聚丙烯酸和聚苯乙烯四氟代苯基叠氮聚合物 IV。聚合物 IV 可直接用于颜料表面改性。或者可重复 n 次步骤 1、2 和 3,以形成接枝共聚物 V。UV 照射下的无机或有机颜料与三接枝聚苯乙烯、聚丙烯酸和聚苯乙烯四氟代苯基叠氮聚合物 IV 或 V 的偶联反应产生官能化接枝共聚物改性的颜料 VI。该接枝共聚物改性的颜料可与其它表面活性剂或电荷导引剂混合以形成用于电子油墨应用的带负电荷且稳定的颜料分散体。

[0085] 方案 7

[0086] 通过叠氮化学对接枝共聚物颜料表面改性的化学方法。

[0087]



[0088] 其中，

[0089] R 表示空间大基团，所述基团有助于改善聚合物的溶解度，并稳定着色剂颗粒。它可为任何烷基、烷氧基、支链烷基和支链烷氧基。

[0090] 字母 x、y 和 z 各自独立地为 1 与约 5,000 之间的整数。

[0091] 字母 n 为 1 与约 100 之间的整数。

[0092] 字母 a 为 0 和约 5,000 之间的整数,而确定接枝数目的字母 b 为 2 或更大的整数。在一些实例中, a 在 1 至约 5,000 的范围内。在一些实例中, b 在 2 至约 5,000 的范围内。

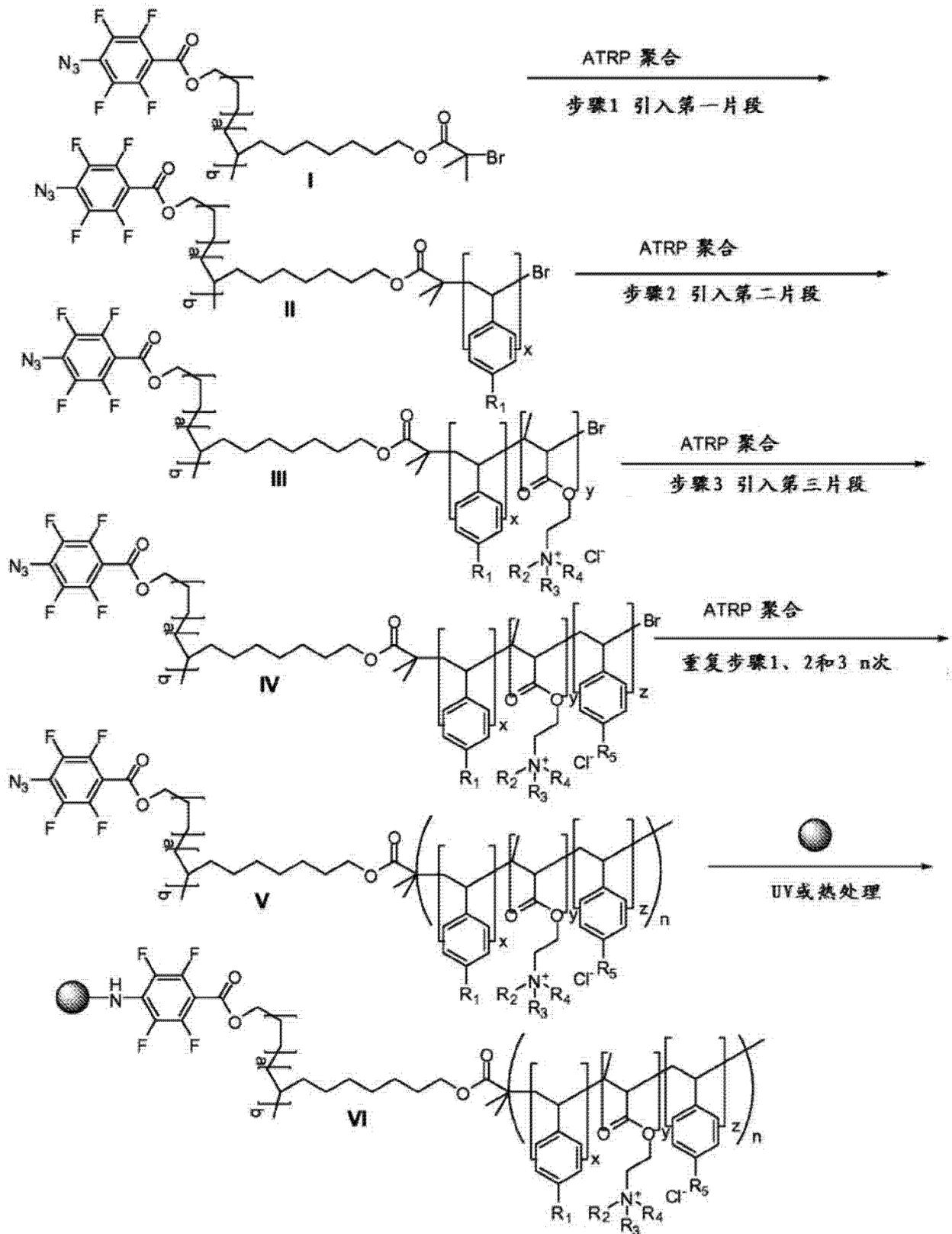
[0093] 球体表示具有全部可能颜色的任何可能的电泳颗粒,例如 RGB 或 CYMK。它可为彩色颜料或彩色聚合物颗粒,具有约 50nm 至 1 μ m 范围内的粒径。它可为有机颗粒或无机颗粒。

[0094] 方案 8 描述了带有正电荷的该三部分的接枝共聚物改性的颜料的具体实例。它描述了聚丙烯酸铵盐和聚苯乙烯类接枝共聚物。四氟代苯基叠氮引发剂 I 经与第一单体(例如取代的苯乙烯)的第一链生长聚合产生第一部分,即聚苯乙烯四氟代苯基叠氮接枝活性聚合物 II。活性聚合物 II 经与第二单体(例如丙烯酸铵盐)的第二链生长聚合产生两部分的聚苯乙烯和聚丙烯酸铵盐四氟代苯基接枝活性聚合物 III。活性聚合物 III 经与第三单体(例如取代的苯乙烯)的第三链生长聚合产生三部分的聚苯乙烯、聚丙烯酸铵盐和聚苯乙烯四氟代苯基叠氮接枝聚合物 IV。聚合物 IV 可直接用于颜料表面改性。或者可重复 n 次步骤 1、2 和 3,以形成接枝共聚物 V。UV 照射下的无机或有机颜料与三接枝聚苯乙烯、聚丙烯酸和聚苯乙烯四氟代苯基叠氮聚合物 IV 或 V 的偶联反应产生官能化接枝共聚物改性的颜料 VI。该接枝共聚物改性的颜料可与其它表面活性剂或电荷导引剂混合以形成用于电子油墨应用的带负电荷且稳定的颜料分散体。

[0095] 方案 8

[0096] 通过叠氮化学对接枝共聚物颜料表面改性的化学方法。

[0097]



[0098] 其中，

[0099] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自由 C1 至 C30 烷基、C1 至 C30 烯基、C1 至 C30 炔基、C1 至 C30 芳基、C1 至 C30 烷氧基、C1 至 C30 苯氧基、C1 至 C30 硫烷基、C1 至 C30 硫芳基、 $C(O)OR_6$ 、 $N(R_7)$ (R_8)、 $C(O)N(R_9)$ (R_{10})、F、Cl、Br、 NO_2 、CN、酰基、羧酸酯和羟基组成的组中，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地选自由氢、C1 至 C30 烷基和 C1 至 C30 芳基等组成的组

中。残基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 可相同或不同。

[0100] 字母 x 、 y 和 z 各自独立地为 1 与约 5,000 之间的整数。

[0101] 字母 n 为 1 与约 100 之间的整数。

[0102] 字母 a 为 0 与约 5,000 之间的整数,而确定接枝数目的字母 b 为 2 或更大的整数。在一些实例中, a 在 1 至约 5,000 的范围内。在一些实例中, b 在 2 至约 5,000 的范围内。

[0103] 球体表示具有全部可能颜色的任何可能的电泳颗粒,例如 RGB 或 CYMK。它可为彩色颜料或彩色聚合物颗粒,具有约 50nm 至 $1\ \mu\text{m}$ 范围内的粒径。它可为有机颗粒或无机颗粒。

[0104] 图 4 中描述了用于制造氮连接的表面官能化颜料颗粒的示例方法 400。所述方法 400 包括 402 提供四氟代叠氮苯甲酸的活性酯。所述方法然后进一步包括 404 向四氟代叠氮苯甲酸中加入烷基链

$-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_a-(\text{CH}_2\text{-CH})_b$ 以形成中间体。所述方法 400 然后包

括 406 转化所述中间体以形成叠氮引发剂。然后,所述方法 400 包括 408 促进所述叠氮引发剂引发第一嵌段单体的聚合,以产生第一嵌段叠氮活性聚合物,所述第一嵌段单体被加入所述烷基链。接下来,所述方法 400 包括 410 向所述第一嵌段活性聚合物加入第二单体,以产生两嵌段叠氮活性接枝共聚物。然后,所述方法包括 412 使无机或有机颜料经与所述两嵌段活性聚合物上的叠氮的偶联反应形成通过氮连接而接枝到颜料的官能化接枝共聚物。

[0105] 上述方法形成了两嵌段接枝共聚物。为形成三嵌段接枝共聚物,可通过向所述两嵌段活性叠氮聚合物加入第三单体而继续该方法,以产生三嵌段叠氮活性接枝共聚物,并使无机或有机颗粒经与三嵌段活性接枝共聚物上的叠氮的偶联反应形成通过氮连接而接枝到颜料的官能化三嵌段接枝共聚物。

[0106] 现转向使用上述官能化颜料的电子油墨,这样的电子油墨的实例通常包括非极性载液(即具有例如小于约 20 或在一些情况下小于约 2 的低介电常数的液体)。当驱动显示器时,这样的液体趋于减小电流的泄露,以及提高液体中存在的电场。如这里使用,“载液”为填充在电子油墨显示器中限定的观察区的液体或介质,并且通常配置为载体,以在其中携带着色剂颗粒。在驱动显示器的电极的同时,响应于施加到着色剂颗粒的充足的电位或电场,着色剂颗粒趋于向在观察区内的各个点移动和/或转动,以在显示单元中产生期望的视觉效果,以显示图像。非极性载液包括,例如,选自烃类、卤化的或部分卤化的烃类、和/或硅氧烷的一种或多种非极性载液。非极性载液的一些具体的实例包括全氯乙烯、环己烷、十二烷、矿物油、异链烷烃液体、环五硅氧烷、环六硅氧烷、八甲基环硅氧烷和它们的组合。

[0107] 着色剂颗粒分散在载液中。如文中使用,术语“着色剂颗粒”是指产生颜色的颗粒。合适的着色剂颗粒的一些非限制性实例包括上述表面改性的颜料颗粒,由于附着到颜料表面的两嵌段或三嵌段接枝共聚物的存在,它们可分散在非极性载液中。然而,可能不需要彻底消除例如通常用于在非极性载液分散的颜料颗粒的那些分散剂。在那个情况下,电子油墨可包括一种或多种合适的分散剂。这样的分散剂包括超分散剂,例如 Lubrizol Corp., Wickliffe, OH 制造的 SOLSPERSE® 系列的那些(例如, SOLSPERSE® 3000、SOLSPERSE® 8000、SOLSPERSE® 9000、SOLSPERSE® 11200、SOLSPERSE® 13840、SOLSPERSE® 16000、SOLSPERSE® 17000、SOLSPERSE® 18000、

SOLSPERSE® 19000、SOLSPERSE® 21000 和 SOLSPERSE® 27000) ; BYK-chemie, Gmbh, Germany 制造的各种分散剂 (例如 DISPERBYK® 110、DISPERBYK® 163、DISPERBYK® 170 和 DISPERBYK® 180) ;Evonik Goldschmidt GMBH LLC, Germany 制造的各种分散剂 (例如 TEGO® 630、TEGO® 650、TEGO® 651、TEGO® 655、TEGO® 685 和 TEGO® 1000) ;和 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO 制造的各种分散剂 (例如 SPAN® 20、SPAN® 60、SPAN® 80 和 SPAN® 85)。

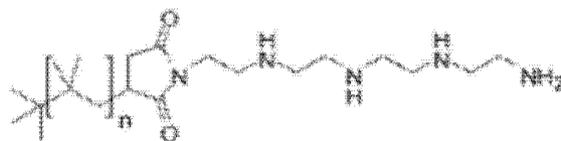
[0108] 在一些实例中,颜料在电子油墨中的浓度在约 0.01 至 20 重量百分比 (wt%) 的范围内。在其它实例中,颜料的浓度在约 1 至 10wt% 的范围内。在一些实例中,分散剂在电子油墨的浓度从约 0.5 至 20 重量百分比 (wt%) 的范围内。在其它实例中,分散剂的浓度在约 1 至 10wt% 的范围内。载液补足油墨的平衡。

[0109] 在电子油墨中通常使用有电荷导引剂。如文中使用,术语“电荷导引剂”是指使用时促进着色剂颗粒带电的材料。在实例中,电荷导引剂为碱性,并与酸改性的着色剂颗粒反应,以使颗粒带负电荷。换句话说,通过电荷导引剂和酸改性的颗粒表面之间的酸碱反应而实现颗粒的带电。应理解,电荷导引剂还可用在电子油墨中,以防止着色剂在载液中非期望的聚集。在其它情况下,电荷导引剂为酸性,并与碱改性的着色剂颗粒反应,以使颗粒带正电荷。同样,通过电荷导引剂和碱改性的颗粒表面之间的酸碱反应或吸附带电的胶束而实现颗粒的带电。

[0110] 电荷导引剂可选自能够在非极性载液中形成反胶束的小分子或聚合物。这样的电荷导引剂通常无色,并且在载液中趋于分散或溶解。

[0111] 在非限制性实例中,电荷导引剂选自中性和不可解离的单体或聚合物,例如,如具有如下分子结构的聚异丁烯琥珀酰亚胺酰胺:

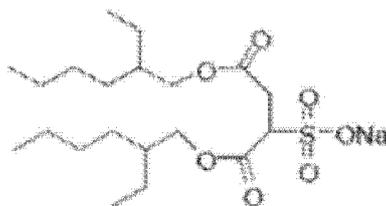
[0112]



[0113] 其中, n 选自 15 至 100 整数。

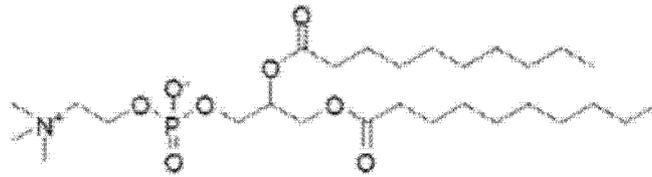
[0114] 电荷导引剂的另一个实例包括能够解离以形成电荷的可电离分子。这样的电荷导引剂的非限制性实例包括 2-乙基己基酯磺基琥珀酸钠和磺基琥珀酸二辛酯。所述磺基琥珀酸二辛酯的分子结构如下:

[0115]



[0116] 电荷导引剂的再一个实例包括两性离子电荷导引剂,例如,如卵磷脂。卵磷脂的分子结构如下:

[0117]



[0118] 上述讨论涉及 TiO₂ 颜料颗粒（白色）的官能化。然而，文中公开的技术同样可应用于其它颜料，无论是无机颜料或有机颜料，并且无论任何颜色。下面进一步描述了这样的无机和有机颜料，以及不同颜色的实例。

[0119] 颜料颗粒可选自有机颗粒或无机颗粒，并可具有约 1nm 至约 10 μm 范围内的平均粒径。在一些实例中，平均粒径可在 10nm 至约 1 μm 的范围内。在其它实例中，平均粒径在约 30nm 至 500nm 的范围内。在另一些其它实例中，平均粒径在约 50nm 至 1 μm 的范围内。这样的有机或无机颜料颗粒可选自黑色颜料颗粒、黄色颜料颗粒、品红颜料颗粒、红色颜料颗粒、紫色颜料颗粒、青色颜料颗粒、蓝色颜料颗粒、绿色颜料颗粒、橙色颜料颗粒、棕色颜料颗粒和白色颜料颗粒。在一些情况下，有机或无机颜料颗粒可包括由两种或更多种原色颜料颗粒以预定比组合形成的专色颜料颗粒。如果在上述列表上的一般颜料可如文中教导的被官能化，则该颜料可用于文中教导的实践中。同样地，如果在以下实例中的具体颜料可如文中教导的被官能化，则该颜料可用于文中教导的实践中。

[0120] 合适的无机黑色颜料的非限制性实例包括炭黑。炭黑颜料的实例包括日本三菱化学公司制造的那些（例如，如炭黑 2300 号、900 号、MCF88、33 号、40 号、45 号、52 号、MA7、MA8、MA100 和 2200B 号）；Columbian Chemicals 公司，Marietta, Georgia 制造的 **RAVEN®** 系列的各种炭黑颜料（例如，如 **RAVEN®** 5750、**RAVEN®** 5250、**RAVEN®** 5000、**RAVEN®** 3500、**RAVEN®** 1255 和 **RAVEN®** 700）；Cabot Corporation, Boston, Massachusetts 制造的 **REGAL®** 系列、**MOGUL®** 系列或 **MONARCH®** 系列的各种炭黑颜料（例如，如 **REGAL®** 400R、**REGAL®** 330R、**REGAL®** 660R、**MOGUL®** L、**MONARCH®** 700、**MONARCH®** 800、**MONARCH®** 880、**MONARCH®** 900、**MONARCH®** 1000、**MONARCH®** 1100、**MONARCH®** 1300 和 **MONARCH®** 1400）；和 Evonik Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey 制造的各种黑色颜料（例如，如颜色黑 FW1、颜色黑 FW2、颜色黑 FW2V、颜色黑 FW18、颜色黑 FW200、颜色黑 S150、颜色黑 S160、颜色黑 S170、**PRINTEX®** 35、**PRIN-TEX®** U、**PRINTEX®** V、**PRINTEX®** 140U、特殊黑 5、特殊黑 4A 和特殊黑 4）。有机黑颜料的非限制性实例包括苯胺黑，例如 C. I. 颜料黑 1。

[0121] 无机颜料的其它实例包括金属氧化物和陶瓷，例如铁氧化物、锌氧化物、钴氧化物、锰氧化物、镍氧化物。合适的无机颜料的非限制性实例包括来自 Shephord Color 公司 (Cincinnati, OH) 的那些，例如黑 10C909A、黑 10P922、黑 1G、黑 20F944、黑 30C933、黑 30C940、黑 30C965、黑 376A、黑 40P925、黑 411A、黑 430、黑 444、蓝 10F545、蓝 10G511、蓝 10G551、蓝 10K525、蓝 10K579、蓝 211、蓝 212、蓝 214、蓝 30C527、蓝 30C588、蓝 30C591、蓝 385、蓝 40P585、蓝 424、棕 10C873、棕 10P835、棕 10P850、棕 10P857、棕 157、棕 20C819、绿 10K637、绿 187B、绿 223、绿 260、绿 30C612、绿 30C654、绿 30C678、绿 40P601、绿 410、

橙 10P320、星光 FL37、星光 FL105、星光 FL500、紫 11、紫 11C、紫 92、黄 10C112、黄 10C242、黄 10C272、黄 10P110、黄 10P225、黄 10P270、黄 196、黄 20P296、黄 30C119、黄 30C236、黄 40P140、黄 40P280。

[0122] 除了上述无机颜料,相同的教导可应用于有机颜料。以下为可根据文中的教导处理的一系列的有机颜料。

[0123] 合适的黄色颜料的非限制性实例包括 C. I. 颜料黄 1、C. I. 颜料黄 2、C. I. 颜料黄 3、C. I. 颜料黄 4、C. I. 颜料黄 5、C. I. 颜料黄 6、C. I. 颜料黄 7、C. I. 颜料黄 10、C. I. 颜料黄 11、C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14、C. I. 颜料黄 16、C. I. 颜料黄 17、C. I. 颜料黄 24、C. I. 颜料黄 34、C. I. 颜料黄 35、C. I. 颜料黄 37、C. I. 颜料黄 53、C. I. 颜料黄 55、C. I. 颜料黄 65、C. I. 颜料黄 73、C. I. 颜料黄 74、C. I. 颜料黄 75、C. I. 颜料黄 81、C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 93、C. I. 颜料黄 94、C. I. 颜料黄 95、C. I. 颜料黄 97、C. I. 颜料黄 98、C. I. 颜料黄 99、C. I. 颜料黄 108、C. I. 颜料黄 109、C. I. 颜料黄 110、C. I. 颜料黄 113、C. I. 颜料黄 114、C. I. 颜料黄 117、C. I. 颜料黄 120、C. I. 颜料黄 124、C. I. 颜料黄 128、C. I. 颜料黄 129、C. I. 颜料黄 133、C. I. 颜料黄 138、C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 147、C. I. 颜料黄 151、C. I. 颜料黄 153、C. I. 颜料黄 154、颜料黄 155、C. I. 颜料黄 167、C. I. 颜料黄 172 和 C. I. 颜料黄 180。

[0124] 合适的品红或红色或紫色有机颜料的非限制性实例包括 C. I. 颜料红 1、C. I. 颜料红 2、C. I. 颜料红 3、C. I. 颜料红 4、C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 6、C. I. 颜料红 7、C. I. 颜料红 8、C. I. 颜料红 9、C. I. 颜料红 10、C. I. 颜料红 11、C. I. 颜料红 12、C. I. 颜料红 14、C. I. 颜料红 15、C. I. 颜料红 16、C. I. 颜料红 17、C. I. 颜料红 18、C. I. 颜料红 19、C. I. 颜料红 21、C. I. 颜料红 22、C. I. 颜料红 23、C. I. 颜料红 30、C. I. 颜料红 31、C. I. 颜料红 32、C. I. 颜料红 37、C. I. 颜料红 38、C. I. 颜料红 40、C. I. 颜料红 41、C. I. 颜料红 42、C. I. 颜料红 48 (Ca)、C. I. 颜料红 48 (Mn)、C. I. 颜料红 57 (Ca)、C. I. 颜料红 57:1、C. I. 颜料红 88、C. I. 颜料红 112、C. I. 颜料红 114、C. I. 颜料红 122、C. I. 颜料红 123、C. I. 颜料红 144、C. I. 颜料红 146、C. I. 颜料红 149、C. I. 颜料红 150、C. I. 颜料红 166、C. I. 颜料红 168、C. I. 颜料红 170、C. I. 颜料红 171、C. I. 颜料红 175、C. I. 颜料红 176、C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 178、C. I. 颜料红 179、C. I. 颜料红 184、C. I. 颜料红 185、C. I. 颜料红 187、C. I. 颜料红 202、C. I. 颜料红 209、C. I. 颜料红 219、C. I. 颜料红 224、C. I. 颜料红 245、C. I. 颜料紫 19、C. I. 颜料紫 23、C. I. 颜料紫 32、C. I. 颜料紫 33、C. I. 颜料紫 36、C. I. 颜料紫 38、C. I. 颜料紫 43 和 C. I. 颜料紫 50。

[0125] 蓝色或青色有机颜料的非限制性实例包括 C. I. 颜料蓝 1、C. I. 颜料蓝 2、C. I. 颜料蓝 3、C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:34、C. I. 颜料蓝 15:4、C. I. 颜料蓝 16、C. I. 颜料蓝 18、C. I. 颜料蓝 22、C. I. 颜料蓝 25、C. I. 颜料蓝 60、C. I. 颜料蓝 65、C. I. 颜料蓝 66、C. I. 瓮蓝 4 和 C. I. 瓮蓝 60。

[0126] 绿色有机颜料的非限制性实例包括 C. I. 颜料绿 1、C. I. 颜料绿 2、C. I. 颜料绿 4、C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 8、C. I. 颜料绿 10、C. I. 颜料绿 36 和 C. I. 颜料绿 45。

[0127] 棕色有机颜料的非限制性实例包括 C. I. 颜料棕 1、C. I. 颜料棕 5、C. I. 颜料棕 22、C. I. 颜料棕 23、C. I. 颜料棕 25 和 C. I. 颜料棕、C. I. 颜料棕 41 和 C. I. 颜料棕 42。

[0128] 橙色有机颜料的非限制性实例包括 C. I. 颜料橙 1、C. I. 颜料橙 2、C. I. 颜料橙 5、

C. I. 颜料橙 7、C. I. 颜料橙 13、C. I. 颜料橙 15、C. I. 颜料橙 16、C. I. 颜料橙 17、C. I. 颜料橙 19、C. I. 颜料橙 24、C. I. 颜料橙 34、C. I. 颜料橙 36、C. I. 颜料橙 38、C. I. 颜料橙 40、C. I. 颜料橙 43 和 C. I. 颜料橙 66。

[0129] 有益地,这里公开的用新的官能化接枝共聚物接枝颗粒的方法及它们在非极性溶剂中的分散体导致对额外的表面活性剂或电荷导引剂的需求最小化。该方法对两种或三种不同的化学官能化的聚合物使用逐步过程,所述聚合物被顺序接枝到颗粒/聚合物表面上。可设计这些官能化接枝共聚物的每个嵌段,以在根据具体的颗粒化学品 (particle chemistry)、溶剂选择和体系需要优化它们体系中的预期功能。例如,对于三嵌段共聚物,可设计内嵌段以在非极性溶剂中呈现足够的溶解度的同时提供对颗粒表面化学的最优相容性。可设计中嵌段,以获得与颗粒化学品和其它添加剂的合适的电荷官能性。可设计外嵌段以提供足够的空间稳定性,以基于体系需要防止凝聚。例如,与双种类/电荷体系相比,外部的嵌段可不同于在单个种类油墨的相同颗粒种类。使用这个新技术,还可根据带正电荷颗粒和带负电荷颗粒制造稳定的双色电子油墨,因为电荷被空间稳定基团隔开,这防止由于相反电荷的吸引造成两种颗粒种类的凝聚和沉积。

[0130] 由于产生电荷的基团和立体稳定化基团被共价键合到颜料的表面,所以基于被接枝到颜料颗粒上的该接枝共聚物的电子油墨非常稳定。该方法有助于颗粒的鲁棒性。因为对加入额外的表面活性剂以稳定油墨的需要被最小化,最终的电子油墨将具有低背景电荷,结果将呈现较小的场屏蔽效应,而所述场屏蔽效应限制电子油墨的透明性能。该表面改性技术可应用于有机颜料和无机颜料两者。

[0131] 已经描述了特定应用于电子油墨的上述官能化颜料。然而,可在其它使用无水油墨的油墨技术中发现所述官能化颜料的应用。这样的其它油墨技术的实例为用于商业数字印刷机中的液体电泳油墨 (LEP)。

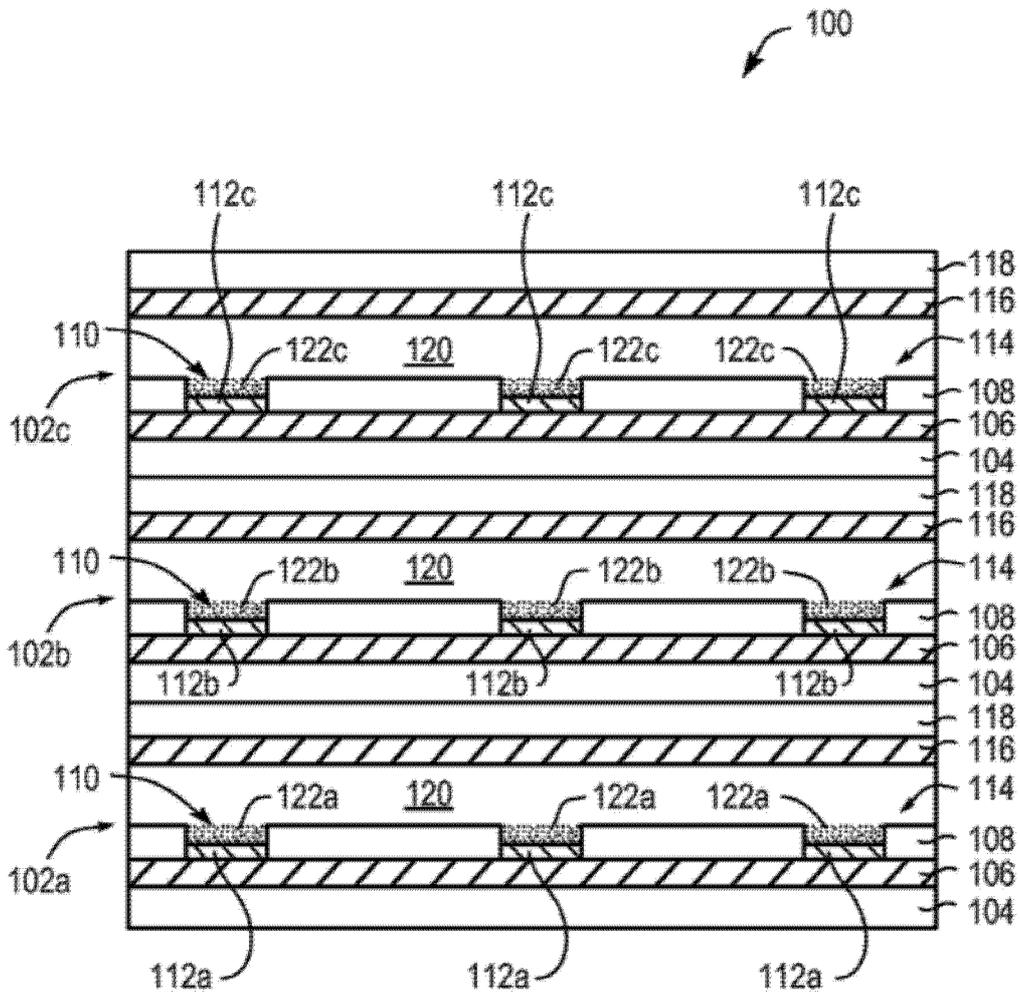


图 1

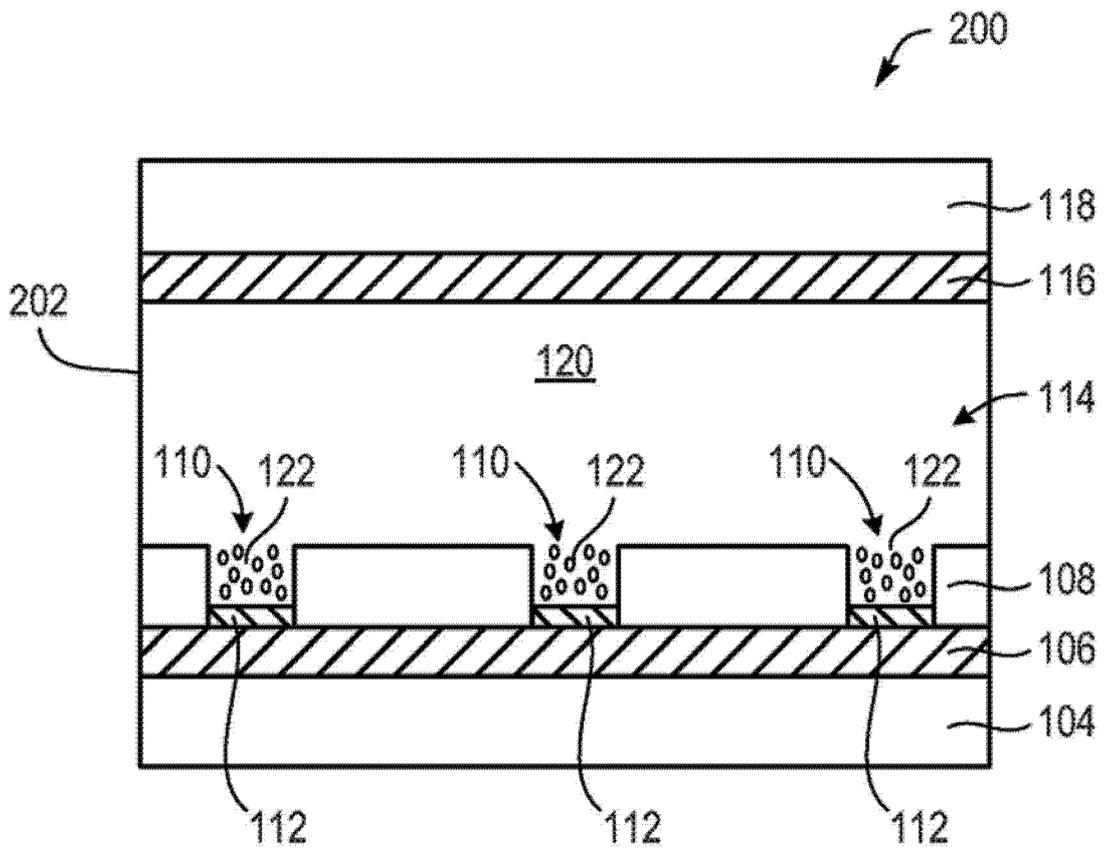


图 2

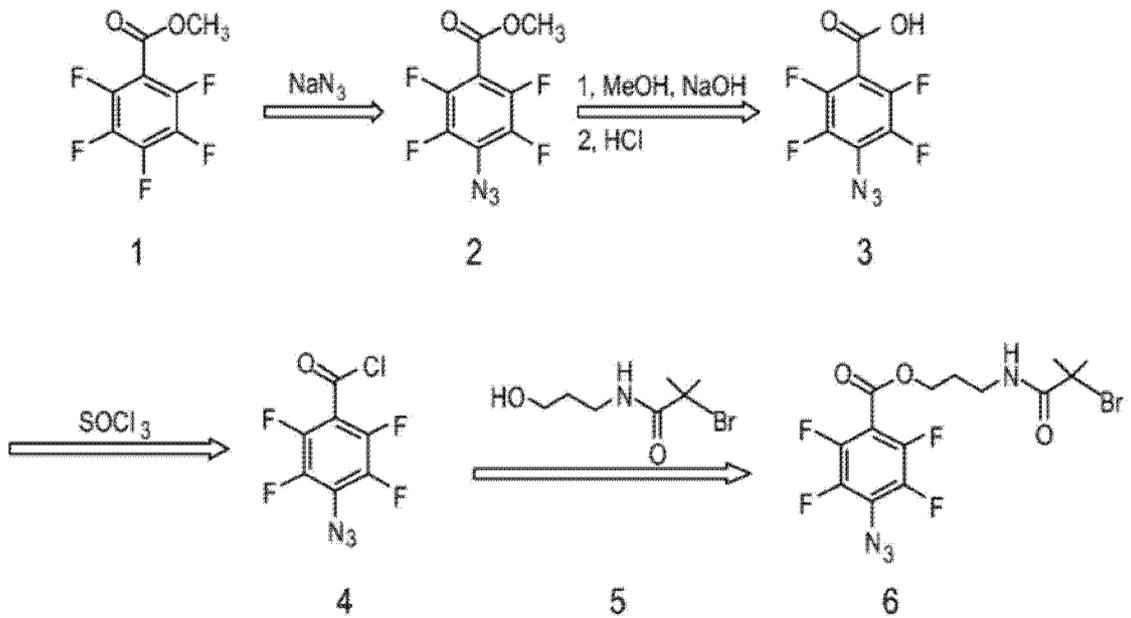


图 3

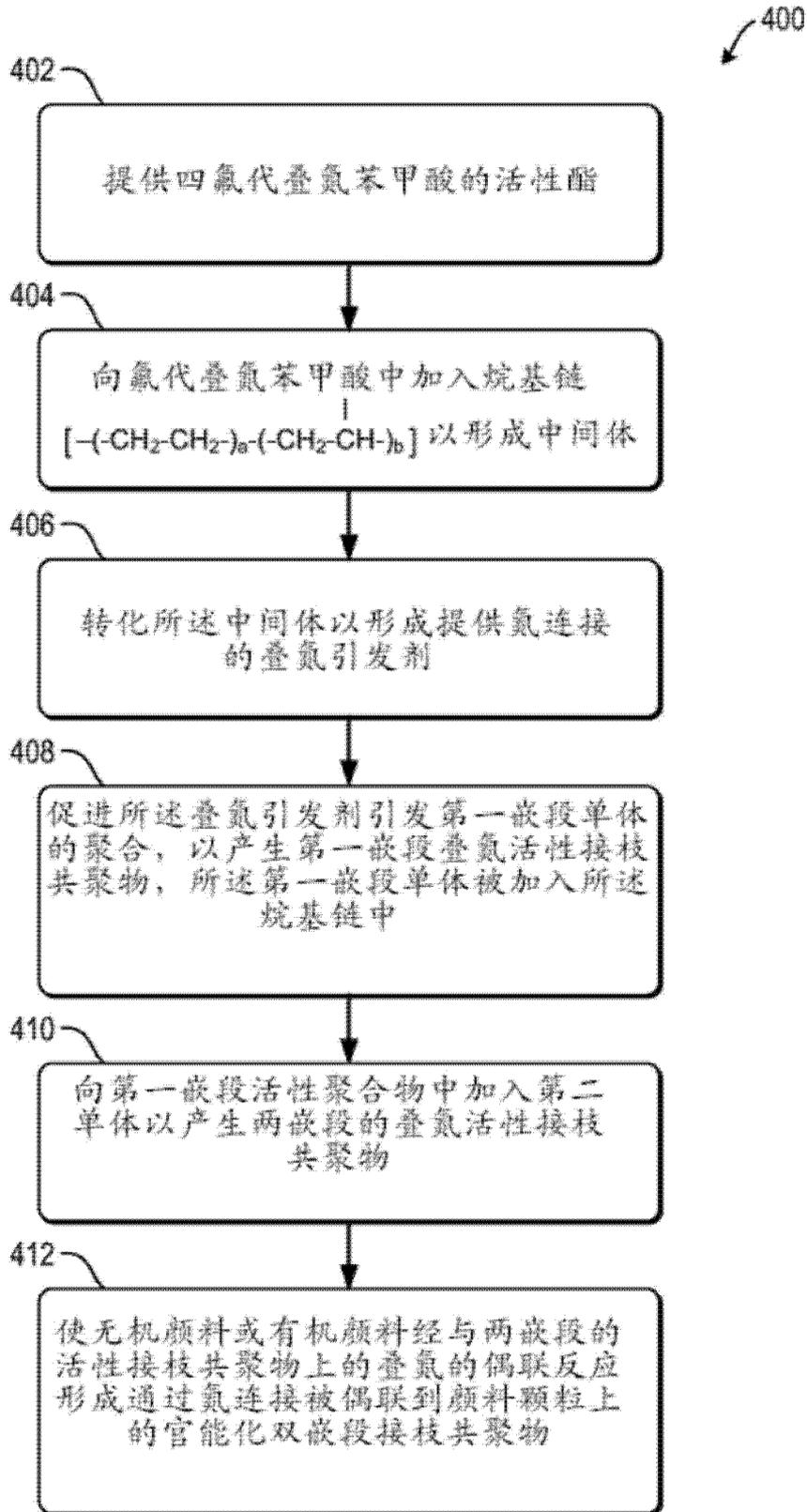


图 4