



- (51) 국제특허분류:
G02F 1/167 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002815
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 13일 (13.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0034890 2011년 4월 14일 (14.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시
서북구 입장면 홍천리 35-3, 331-825 Chungcheongnam-
do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이상국 (LEE, Sang
Kug) [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 상현 1동 843 현
대성우 5차 APT. 101동 1701호, 448-131 Gyeonggi-do
(KR). 최경호 (CHOI, Kyung Ho) [KR/KR]; 경기도 화
성시 능동 숲속마을 모아미래도 2단지아파트 881동
1002호, 445-815 Gyeonggi-do (KR). 신교직 (SHIN, Gyo
Jic) [KR/KR]; 경기도 화성시 동탄면 시범한빛마을 현
대아파트 224동 102호, 445-810 Gyeonggi-do (KR).

김은경 (KIM, Eun Kyoung) [KR/KR]; 대전광역시 대덕
구 범동 주공아파트 207동 206호, 306-060 Daejeon
(KR). 정승용 (JEONG, Seung Yong) [KR/KR]; 서울특
별시 동작구 사당 4동 316-81번지 102호, 156-823
Seoul (KR).

(74) 대리인: 김원식 (KIM, Won-Sik); 서울특별시 강남구
논현동 268-7 썬라이더빌딩 5층, 135-010 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

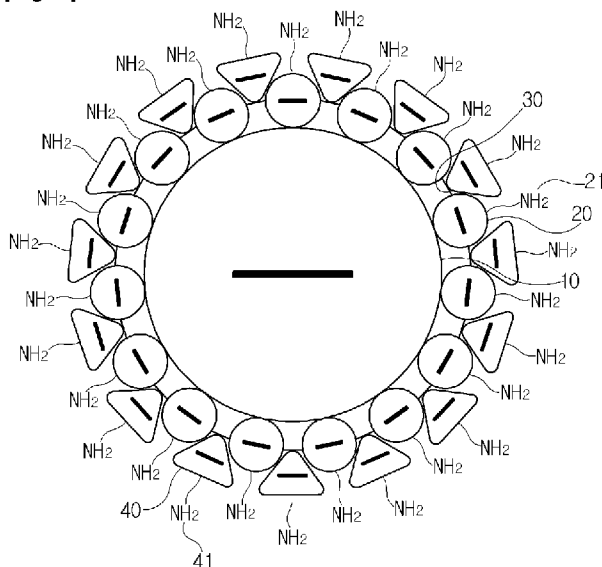
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: EXTERNAL ADDITIVE FOR ELECTRONIC PAPER PARTICLE FOR DUPLEX SURFACE TREATMENT USING TITANIUM DIOXIDE AND SILICON DIOXIDE, AND ELECTRONIC PAPER DUPLEX SURFACE-TREATED BY USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to an external additive for electronic paper particles for duplex surface-treating using titanium dioxide and silicon dioxide, and comprises: a bare particle; a plurality of titanium dioxide particles which are externally added to the bare particle; and a plurality of silicon dioxide particles which are externally added to the titanium dioxide particles. According to the present invention, unlike in the past, clumping of particles can be suppressed, and particle mobility can be significantly enhanced. Also, unlike existing external additives, pores of the external additive disappear from the surface of the particles, thereby providing the advantage of preventing clumping between particles due to an amino group, and of maximizing particle mobility.

(57) 요약서: 본 발명은 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제에 관한 것으로서, 베어입자; 상기 베어입자에 외첨된 복수의 이산화티타늄입자; 및 상기 이산화티타늄입자에 외첨된 복수의 이산화규소입자;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 종래와 달리, 아미노기를 갖는 이산화티타늄과 이산화규소를 복합하여 입자표면에 외침시킴으로써, 입자간 뭉침현상을 억제하고 유동성을 현저히 향상시킬 수 있으며, 종래 외첨제와는 달리, 입자표면에 외첨제의 공극이 없어지므로, 아미노기로 인한 입자간 뭉침현상 및 유

동성 향상효과를 극대화할 수 있는 장점이 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 공개:
국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자

기술분야

- [1] 본 발명은 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 종래와 달리, 전자종이용 입자의 표면을 복합물질을 이용하여, 다층구조로 형성함으로써, 입자간의 뭉침현상을 방지할 뿐만 아니라, 내구성 및 유동성을 현저히 향상시키며, 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 종래부터 액정표시장치(LCD)를 대체하는 화상표시장치로서, 전기영동방식, 일렉트로크로믹 방식, 서멀 방식, 2색 입자 회전방식 등의 기술을 활용한 전자종이가 제안되어 있다. 이들 종래 기술은 LCD에 비하여 통상의 인쇄물에 가까운 넓은 시야각이 얻어지고, 소비전력이 작으며, 메모리 기능을 가지고 있는 등의 장점으로부터 저렴한 화상표시장치에 사용할 수 있는 기술로 여겨져, 휴대단말용 화상표시, 전자종이 등으로의 전개가 기대되고 있다.
- [4] 이중 전자종이 기술은, 전기장에 의한 마이크로 입자의 빠른 이동을 이용하여, 일정한 공간 내에 부유하는 대전된 입자를 정전기적으로 이동시켜 색을 표시하는 기술로서, 어떠한 극에서든 이동이 일어난 후에는 메모리 효과로 인해 전압을 제거해도 입자들의 위치변화가 없기 때문에 이미지가 사라지지 않아, 마치 종이에 잉크로 인쇄된 것과 같은 효과를 얻을 수 있다. 즉, 자체적인 발광은 하지 않지만, 시각피로도가 대단히 낮아 실제 책을 보는 것과 같은 편안한 감상이 가능하며, 패널의 유연성이 뛰어나, 구부릴 수 있는 정도가 높으며, 그 두께 역시 대단히 얇게 형성할 수 있어 미래형 평판 표시장치 기술로서 큰 기대를 모으고 있다. 또한, 언급한 바와 같이, 한번 표시된 이미지가 패널을 리셋하지 않는 한 오랜 시간 유지되기 때문에 소비전력이 극히 낮아 휴대용 표시장치로서의 활용성이 뛰어나다. 특히, 간단한 공정 및 저가 재료에 의한 낮은 가격은 전자종이의 대중화에 기여할 것으로 예상되고 있다.
- [5] 일반적으로 사용되고 있는 전자종이 기술로는, 분산입자와 착색용액으로 이루어지는 분산액을 마이크로 캡슐화하여, 이것을 대향하는 기판 사이에 배치하여, 액 속을 입자가 영동하도록 하는 전기영동방식과; 용액을 사용하지 않고, 적어도 일방이 투명한 2장의 기판 사이에 색 및 대전 특성이 다른 2종류

이상의 입자를 봉입하고, 상기 기관의 일방 또는 양방에 형성한 전극으로 이루어지는 전극 쌍으로부터 상기 입자에 전계를 가하고 쿨롱력에 의하여 극성이 다른 대전 입자를 서로 다른 방향으로 비상·이동시켜 화상을 표시하는 충돌 대전 방식이 제안되어 있다.

- [6] 상기 전기영동방식과 충돌 대전방식 중 어떠한 방식을 사용하더라도, 유동성을 갖춘 대전입자(이하 '유동성 입자'라고 한다)의 형성을 위한 기술이 동반되어야 하며, 이러한 유동성 입자는 입자의 표면에 커플링제 등과 같은 외첨제를 코팅함으로써 유동성을 부여하는 구조를 나타낸다.
- [7] 상기 유동성 입자는 입자를 포함하는 분산용제에 외첨제를 첨가시켜 믹서 등으로 외첨 혼합(external blending)하는 방식이 사용되고 있다. 이러한 방식에 의한 유동성 입자는, 입자와 외첨제가 물리적으로 결합되는데, 이러한 물리적 결합의 내구성의 한계로 인하여 외첨된 성분이 쉽게 떨어지는 문제점이 있다.
- [8] 이와 같이 외첨제가 쉽게 떨어지면, 대전입자는 동일한 인가 전압에 대하여 충분히 응답할 수 없으며, 대전 특성도 쉽게 변하기 때문에, 화질이 저하되는 문제점이 발생한다. 아울러, 이러한 외첨제 이탈로 인하여 사용시간이 길어질수록 입자 상호 간 응집 발생 확률이 높아지는 문제점이 발생한다.
- [9] 또한, 물리적 결합이므로, 입자와 외첨제간의 정전기적 인력 등으로 인해, 정량적이고 균일하게 입자와 외첨제간의 결합이 이루어지지 못 하는 문제점이 있다.
- [10] 또한, 상기 유동성 입자에 사용되는 고분자 입자의 경우, 유화중합, 분산중합 또는 현탁중합에 따른 중합방법을 이용하는데, 이렇게 제조된 고분자 입자는 대부분 친유성 표면 특성을 나타내기 때문에, 친수성 작용기가 표면에 결합된 고분자 입자를 얻기 위해서는 상기 친수성 작용기의 도입을 위한 새로운 중합방법을 적용하여야 하는 어려움이 있으며, 대부분의 상업화된 친유성 고분자 입자와는 달리, 상기 친수성 작용기가 도입된 고분자 입자를 얻기 위해서는 매우 높은 비용이 소요될 뿐 아니라, 계면 활성제를 활용하는 등 번거롭고, 비경제적인 제조방법을 사용하여야 하는 문제점이 있다.
- [11] 또한, 이러한 입자와 외첨제간의 결합문제는 외첨제와 외첨제에 첨가되는 물질과의 결합에도 상기와 같은 동일한 문제가 발생한다.
- [12] 따라서, 유동성 입자의 유동성, 내구성 및 입자뭉침현상 방지 등 다양한 문제를 해결하기 위해, 외첨제 자체를 개질하는 방법으로 이러한 문제를 해결하는 방법의 개발이 요구되고 있다.
- [13] 뿐만 아니라, 유동성 입자의 표면에 다층의 외첨제를 효과적으로 구성하고, 이들을 물리적 결합이 아닌 화학적으로 균일하게 결합시키며, 다층의 외첨제를 첨가하는 등 입자구조를 최적화함으로써, 입자성능을 향상시키는 기술에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래와 달리, 아미노기를 갖는 이산화티타늄과 이산화규소를 복합하여 입자표면에 외첨시킴으로써, 입자간 뭉침현상을 억제하고 유동성을 현저히 향상시킬 수 있는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 또한, 이산화티타늄과 이산화규소가 복합되어 입자표면에 위치함으로써, 종래 외첨제와는 달리, 입자표면에 외첨제의 공극이 없어지므로, 아미노기로 인한 입자간 뭉침현상 및 유동성 향상효과를 극대화할 수 있는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [16] 또한, 이산화티타늄과 이산화규소를 복합사용함으로써, 양 물질의 외첨특성으로 인해 전자종이용 장치에서의 입자성능을 전반적으로 향상시킬 수 있는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [17] 또한, 입자표면에 공극없이 외첨제가 분포되는 입자구조로써, 외첨제로 인해 원래 입자색상이 극대화되어, 전자종이용 장치에서의 콘트라스트비를 향상시킬 수 있는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [18] 뿐만 아니라, 암모니아수를 외첨물질과 반응시켜, 외첨제에 전하를 충분히 부여함으로써, 입자전반에 강한 전하가 형성되고, 이를 통해 입자의 유동성이 증가하고, 입자간 간섭현상을 현저히 감소시킬 수 있는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [19] 또한, 최적의 물질 및 그 함량을 통해 외첨제를 효과적으로 제조함으로써, 간단하면서도 경제적으로 입자와의 화학적 결합 형성이 가능한 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [20] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제는, 아미노기를 갖는 이산화티타늄 및 아미노기를 갖는 이산화규소를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하며, 암모니아수 또는 용매 중 적어도 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [21] 또한, 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기

아미노기를 갖는 이산화규소는 50 내지 200중량부를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기 암모니아수는 300 내지 1500중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[22] 또한, 상기 용매는 상기 차아황산나트륨 5중량% 내지 20중량%와 물 80중량% 내지 95중량%를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하며, 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기 용매는 1000 내지 5000중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[23] 다음으로, 본 발명에 따른 복합표면처리된 전자종이용 입자는, 베어입자; 상기 베어입자에 외첨된 복수의 이산화티타늄입자; 및 상기 이산화티타늄입자에 외첨된 복수의 이산화규소입자;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[24] 상기 이산화티타늄입자는 상기 베어입자의 표면에 고르게 분포하는 것을 특징으로 하며, 상기 이산화규소입자는 상기 이산화티타늄입자 표면에 고르게 분포하며, 상기 베어입자와는 접하지 않고, 상기 이산화티타늄입자들 사이에 위치하는 것을 특징으로 한다.

[25] 또한, 상기 베어입자의 크기는 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하며, 상기 베어입자는, 모노머, 중합개시제 및 이온성 모노머를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[26] 상기 모노머는 메틸메타크릴레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 스티렌술포네이트, 비닐아세테이트, 메틸스티렌, 아크릴산, 부틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 N-비닐카프로락탐 중 적어도 하나이며, 상기 중합개시제는 퍼옥시드화합물 또는 아조화합물 중 적어도 하나이고, 상기 이온성 모노머는 스티렌설포산(Styrene sulfonic acid) 또는 [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸 암모늄 클로라이드 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[27] 또한, 상기 이산화티타늄입자 또는 상기 이산화규소입자 중 적어도 하나는 아미노기가 결합된 것을 특징으로 하며, 상기 이산화티타늄입자 및 상기 이산화규소입자의 크기는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $0.7\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하고, 상기 베어입자와 상기 이산화티타늄입자 및 상기 이산화규소입자는 동일한 전하를 띠는 것을 특징으로 한다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명의 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자에 따르면, 종래와 달리, 아미노기를 갖는 이산화티타늄과 이산화규소를 복합하여 입자표면에 외첨시킴으로써, 입자간 뭉침현상을 억제하고 유동성을 현저히 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[30] 또한, 이산화티타늄과 이산화규소가 복합되어 입자표면에 위치함으로써, 종래

외침제와는 달리, 입자표면에 외침제의 공극이 없어지므로, 아미노기로 인한 입자간 뭉침현상 및 유동성 향상효과를 극대화할 수 있는 장점이 있다.

[31] 또한, 이산화티타늄과 이산화규소를 복합사용함으로써, 양 물질의 외침특성으로 인해 전자종이장치에서의 입자성능을 전반적으로 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[32] 또한, 입자표면에 공극없이 외침제가 분포되는 입자구조로써, 외침제로 인해 원래 입자색상이 극대화되어, 전자종이장치에서의 콘트라스트비를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[33] 뿐만 아니라, 암모니아수를 외침물질과 반응시켜, 외침제에 전하를 충분히 부여함으로써, 입자전반에 강한 전하가 형성되고, 이를 통해 입자의 유동성이 증가하고, 입자간 간섭현상을 현저히 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

[34] 또한, 최적의 물질 및 그 함량을 통해 외침제를 효과적으로 제조함으로써, 간단하면서도 경제적으로 입자와의 화학적 결합 형성이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 본 발명에 의해 복합표면처리된 전자종이용 입자를 나타낸 단면도

발명의 실시를 위한 형태

[36] 이하, 본 발명에 의한 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제 및 이를 이용하여 복합표면처리된 전자종이용 입자에 대하여 본 발명의 바람직한 하나의 실시형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적만을 위한 것이고, 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[37] 먼저, 본 발명에 의한 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제는, 아미노기를 갖는 이산화티타늄 및 아미노기를 갖는 이산화규소를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[38] 여기에, 암모니아수 또는 용매 중 적어도 하나를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[39] 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄과 아미노기를 갖는 이산화규소는, 결합된 아미노기로 인하여 입자의 뭉침현상 방지효과 및 유동성이 우수한 특징이 있으며, 이는 부단한 연구를 통해, 아미노기를 갖는 입자들간의 화학작용으로 인해 입자간 뭉침이 억제되고, 유동특성이 증가함을 밝혀내어, 이를 본 발명에 적용한 것이다.

[40] 또한, 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기 아미노기를 갖는 이산화규소는 50 내지 200중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80 내지 120중량부, 가장 바람직하게는 100중량부를 포함하는 것이 효과적이다.

[41] 50중량부 미만인 경우에는 이산화티타늄입자 대비 이산화규소입자간의 함량이 적어, 입자표면을 전부 커버하지 못 하여, 유동성 등의 입자특성이

현저히 저하되는 문제가 있으며, 200중량부를 초과하는 경우에는 과도한 이산화규소함량으로 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 입자크기가 증가하여 오히려 유동성이 저하되는 문제가 있다.

[42] 또한, 상기 암모니아수는 외첨제에 전하를 부여함으로써, 입자의 유동성을 보다 강화하는 역할을 하며, 상기 암모니아수는, 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 300 내지 1500중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 600 내지 1000중량부를 포함하는 것이 효과적이다. 300중량부 미만인 경우에는 외첨제에 충분한 전하를 부여하기 어려운 문제가 있으며, 1500중량부를 초과하는 경우에는 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 입자와 외첨제간의 전하불균형이 발생하는 문제가 있다.

[43] 상기 용매는 상기 차아황산나트륨 5중량% 내지 20중량%와 물 80중량% 내지 95중량%를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 차아황산나트륨 15중량%와 물 85중량%를 포함하여 이루어지는 것이 효과적이다. 상기 함량비율 범위를 벗어나는 경우에는 이산화티타늄과 이산화규소를 효과적으로 분산시키기 어려우며, 암모니아수와의 반응성 또한 저하되는 문제가 있다.

[44] 또한, 상기 용매는, 상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 1000 내지 5000중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2000 내지 3000중량부를 포함하는 것이 효과적이다. 1000중량부 미만인 경우에는 이산화티타늄과 이산화규소입자들의 분산성이 떨어져 균일하게 입자표면에 결합되기 어려운 문제가 있으며, 5000중량부를 초과하는 경우에는 과도한 양으로 이산화티타늄과 이산화규소입자들이 희석되어, 입자표면에 균일하게 분포하지 않고 뭉치는 현상이 발생하는 문제가 있다.

[45]

[46] 다음으로, 본 발명에 의한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외첨제의 제조방법은, 아미노기를 갖는 이산화티타늄을 제조하는 방법과 아미노기를 갖는 이산화규소를 제조하는 방법을 포함하여 이루어진다. 아미노기를 갖는 이산화티타늄을 제조하는 방법과 아미노기를 갖는 이산화규소를 제조하는 방법은 동일하게 진행되므로, 이하에서는 아미노기를 갖는 이산화티타늄을 제조하는 방법에 대해서만 설명하도록 한다.

[47] 본 발명에 의한 이산화티타늄을 이용한 전자종이용 입자 외첨제의 제조방법은, 정제단계(S10) 및 아미노기치환단계(S20)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[48] 상기 정제단계(S10)는 이산화티타늄을 300 내지 500°C에서 15 내지 30시간동안 열처리하여 정제시키는 단계이다. 이는 이산화티타늄 내의 수분과 불순물을 이산화티타늄의 손상없이 효과적으로 제거하여 정제하는 열처리공정이다.

[49] 또한, 열처리온도는 300 내지 500°C인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 350 내지 450°C인 것이 효과적이다. 300°C미만인 경우에는 수분 및 불순물이 충분히

정제되지 못 하는 문제가 있으며, 500°C를 초과하는 경우에는 이산화티타늄 자체에 손상이 발생할 수 있는 문제가 있다.

[50] 열처리시간은 15 내지 30시간인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 25시간인 것이 효과적이다. 15시간 미만인 경우에는 충분히 정제되지 못 하는 문제가 있으며, 30시간을 초과하는 경우에는 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 이산화티타늄에 손상이 발생할 수 있는 문제가 있다.

[51] 여기서, 이산화티타늄을 전자종이용 입자의 외침제로 사용함으로써, 이산화티타늄이 백색이므로, 백색입자에 대한 콘트라스트비를 높일 수 있는 장점이 있으며, 전자종이용 입자와의 결합이 용이하고, 내구성이 강하여 외침제로써 효과적이다.

[52] 다음으로, 아미노기치환단계(S20)는 용매에 상기 이산화티타늄을 첨가하여 반응시켜 아미노기를 갖는 이산화티타늄을 제조하는 단계이다. 이는 이산화티타늄에 아미노기를 부여함으로써, 입자의 유동성을 현저히 향상시키고, 뭉침현상을 방지하기 위한 공정이다.

[53] 상기 아미노기치환단계(S20)에서, 상기 용매는 아미노기치환반응을 방해하지 않고, 도움을 줄 수 있는 용매이면 어느 것이든 무방하나, 본 발명에서는 수차례 실험결과, 톨루엔을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[54] 또한, 상기 아미노기치환단계(S20)는, 반응용액 제조단계(S21), 가열단계(S22), 에톡시실란 첨가단계(S23) 및 교반단계(S24)를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[55] 먼저, 반응용액 제조단계(S21)는 상기 용매에 상기 이산화티타늄을 첨가한 후, 분산시켜 반응용액을 제조하는 단계이다. 이는 용매에 이산화티타늄을 최적의 양으로 혼합한 후, 분산시켜 반응을 용이하게 하는 반응준비공정이다.

[56] 상기 반응용액 제조단계(S21)에서, 상기 용매 100중량부에 대하여, 상기 이산화티타늄은 20 내지 50중량부를 첨가하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30 내지 40중량부를 첨가하는 것이 효과적이다. 이산화티타늄이 20중량부 미만인 경우에는 용매내에 함유된 양이 너무 적어, 이후 아미노기의 치환반응성이 떨어지는 문제가 있으며, 50중량부를 초과하는 경우에는 용매내에 이산화티타늄이 충분히 분산되지 않아 효과적인 반응이 어려울 뿐만 아니라, 이산화티타늄에 충분한 아미노기가 부여되기 어려운 문제가 있다.

[57] 다음으로, 가열단계(S22)는 상기 반응용액을 질소분위기하에서 가열하는 단계이다. 이는 질소분위기하에서 높은 온도를 일정하게 유지함으로써, 아미노기치환에 효과적인 반응환경을 조성하는 공정이다.

[58] 상기 가열단계(S22)는, 상기 반응용액의 온도를 60°C 내지 90°C의 온도로 유지시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70°C 내지 80°C의 온도로 유지시키는 것이 효과적이다. 60°C미만인 경우에는 질소와 반응용액간의 반응이 일어나기 어려운 문제가 있으며, 90°C를 초과하는 경우에는 고온으로 인해 반응용액이 증발하여 최적의 함량비율을 유지하기 어려운 문제가 있다.

- [59] 또한, 에톡시실란 첨가단계(S23)는 상기 반응용액에 (3-아민프로필)트리에톡시실란((3-aminopropyl) triethoxysilane)을 첨가하는 단계이다. 이는 아미노기를 이산화티타늄입자에 부여하기 위해, 치환반응의 반응물질을 투입하는 공정이다.
- [60] 상기 에톡시실란첨가단계(S23)에서, 상기 용매 100중량부에 대하여, 상기 (3-아민프로필)트리에톡시실란은 20 내지 50중량부인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30 내지 40중량부인 것이 효과적이다. 20중량부 미만인 경우에는 충분한 아미노기가 이산화티타늄상에 부여되기 어려운 문제가 있으며, 50중량부를 초과하는 경우에는 이산화티타늄상에 부여된 아미노기가 균일하게 적절한 양이 분포되기 어려워, 오히려 입자의 유동성이 저하되는 문제가 있다.
- [61] 마지막으로, 교반단계(S24)는 상기 반응용액을 교반시키는 단계이다. 이는 질소분위기하에서 (3-아민프로필)트리에톡시실란과 이산화티타늄을 반응시키는 공정이다.
- [62] 상기 교반단계(S24)는, 상기 반응용액을 60°C 내지 90°C의 온도하에서 15 내지 30시간동안 교반시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70°C 내지 80°C의 온도하에서 20 내지 25시간동안 교반시키는 것이 효과적이다. 70°C미만인 경우에는 온도가 낮아, 반응성이 저하됨으로써, 이산화티타늄에 아미노기가 충분히 결합되기 어려운 문제가 있으며, 90°C를 초과하는 경우에는 반응속도는 빨라지나, 그로 인해 이산화티타늄에 아미노기가 균일하게 결합되기 어려우며, 반응물질이 손상되는 문제가 있다.
- [63] 또한, 필수적인 단계는 아니라, 교반단계(S24) 이후에, 건조단계(S25)를 추가하는 것이 바람직하다.
- [64] 건조단계(S25)는 반응종료된 아미노기를 갖는 이산화티타늄을 톨루엔으로 세척하는 단계와 세척후에, 15 내지 30°C에서 24시간 내지 48시간동안 충분히 건조시키는 단계로 구분된다. 먼저, 세척을 통해, 미반응물질을 제거함으로써, 이후 입자에의 외첨반응성을 향상시키며, 건조과정을 통해, 이후의 입자표면처리공정을 용이하게 하는 역할을 한다.
- [65]
- [66] 다음으로, 본 발명의 복합표면처리된 전자종이용 입자는, 도 1에 나타난 바와 같이, 베어입자(Bare particle, 10)와, 상기 베어입자(10)의 외첨된 복수의 이산화티타늄입자(20) 및 상기 이산화티타늄입자(20)에 외첨된 복수의 이산화규소입자(40)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [67] 상기 베어입자(10)는 백색입자인 것이, 본 발명의 이산화티타늄입자와 색상이 일치하여 바람직하나, 반드시 백색입자로 한정되는 것은 아니며, 안료 등으로 색상은 외첨제와 일치시킬 수 있으므로 어느 색상이든 무방하다.
- [68] 또한, 상기 베어입자(10)의 크기는 5 μ m 내지 20 μ m인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 7 μ m 내지 10 μ m인 것이 효과적이다. 5 μ m미만인 경우에는 입자의 크기가 작아, 전자종이장치에서의 입자구동효율성이 저하되는 문제가 있으며,

20 μ m를 초과하는 경우에는 입자의 유동성이 현저히 떨어질 뿐만 아니라, 전자종이장치의 해상도가 저하되는 문제가 있다.

- [69] 상기 베어입자(10)는 전자종이용 베어입자 어느것이든 사용가능하나, 본 발명과 가장 적합한 것은 모노머, 중합개시제 및 이온성 모노머를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다. 즉, 베어입자의 제조방법은, 용매에 모노머와 중합개시제, 그리고 이온성모노머를 투입하여 교반함으로써, 반응시켜, 베어입자(10)를 합성시키는 것이 바람직하다.
- [70] 여기서, 상기 용매는 입자합성에 방해되지 않고, 반응을 도울 수 있는 물질이면 어느 것이든 무방하나, 메탄올을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [71] 또한, 상기 모노머는 메틸메타크릴레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 스티렌술포네이트, 비닐아세트테이트, 메틸스티렌, 아크릴산, 부틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 N-비닐카프로락탐 중 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 물질들을 공중합하여 사용할 수도 있다.
- [72] 상기 중합개시제는 무유화 중합을 촉발할 수 있는 모든 자유 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 퍼옥시드화합물 또는 아조화합물 중 적어도 하나인 것이 바람직하며, 상기 퍼옥시드화합물은 원칙적으로 무기 퍼옥시드, 예컨대 알킬 하이드로퍼옥시드일 수 있고, 예로는 tert-부틸, p-멘틸 및 쿠밀 하이드로퍼옥시드, 및 또한 디알킬 또는 디아릴 퍼옥시드, 예컨대 di-tert-부틸 퍼옥시드 또는 디쿠밀 퍼옥시드가 있으며, 아조화합물로는 주로 2,2'-아조비스(이소부틸로니트릴), 2,2'-아조비스(아이소부티라미딘) 하이드로클로라이드(2,2'-azobis(isobutyramidine)hydrochloride)(이하 'AIBN'라 한다)를 중합개시제로 사용하는 것이 가장 효율적이다.
- [73] 또한, 상기 이온성 모노머는 스티렌설포산(Styrene sulfonic acid) 또는 [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸 암모늄 클로라이드 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 여기서, 스티렌설포산은 베어입자에 (-)전하를 부여하는 역할을 하며, [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸 암모늄 클로라이드는 베어입자에 (+)전하를 부여하는 역할을 한다. 스티렌설포산(Styrene sulfonic acid) 또는 [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸 암모늄 클로라이드는 본 발명에서 입자합성이 용이하면서도 적절한 양의 전하를 부여할 수 있어 매우 효과적이다.
- [74] 또한, 상기 이산화티타늄입자(20)는 상기 베어입자(10)의 표면에 고르게 분포하는 것이 바람직하다. 베어입자(10)전반에 고르게 외첨하여 분포해야 아미노기의 효과 및 외첨제로 인한 성능향상효과가 극대화될 수 있다.
- [75] 또한, 상기 이산화규소입자(40)는 상기 이산화티타늄입자(20) 표면에 고르게 분포하며, 상기 베어입자(10)와는 접하지 않고, 상기 이산화티타늄입자들(20) 사이에 위치하는 것이 바람직하다. 즉, 도 1에 나타난 바와 같이, 이산화티타늄입자(20)간의 공극부분에 이산화규소입자(40)가 효과적으로 결합된 구조로 인하여, 베어입자(10)와 외부사이에 빈 공간없이 외첨제가

분포함으로써, 아미노기의 효과 및 외침제로 인한 성능향상효과를 극대화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 베어입자(10), 이산화티타늄입자(20) 및 이산화규소입자(40) 모두 동일한 색상으로 구성됨으로써, 전자종이장치의 콘트라스트비 또한 종래 외침제를 첨가했을 때와 달리 현저히 높일 수 있는 장점이 있다.

[76] 또한, 상기 이산화티타늄입자(20) 또는 상기 이산화규소입자(40) 중 적어도 하나는 아미노기가 결합된 것이 바람직하다. 상기에서 설명한 바와 같이, 아미노기가 결합됨으로써, 입자의 전자종이 내에서의 특성이 현저히 향상되는 장점이 있다.

[77] 또한, 상기 이산화티타늄입자(20) 및 상기 이산화규소입자(40)의 크기는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $0.7\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $0.3\mu\text{m}$ 인 것이 효과적이다. $0.01\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 입자표면에서의 분포를 고르게 컨트롤하기 어려운 문제가 있으며, $0.7\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 베어입자(10)의 크기에 대비하여 과도하게 커서, 오히려 입자의 거동을 방해하는 문제가 있을 뿐만 아니라, 전자종이장치의 해상도를 저하하는 문제가 있다.

[78] 그리고 베어입자(10), 이산화티타늄입자(20) 및 이산화규소입자(40)는 상호간에 화학적 결합으로 연결되며, 특히 베어입자(10)와 이산화티타늄입자(20)간에는 강한 화학적 결합(30)이 이루어진다.

[79] 종래와 달리, 상기에 나타난 바와 같이, 베어입자(10)와 이산화티타늄입자(20) 및 이산화규소입자(40)간의 화학반응에 의한 강한 화학적 결합으로 인해, 내구성이 현저히 향상됨으로써, 베어입자(10), 이산화티타늄입자(20) 및 이산화규소입자(40) 모두 동일한 전하를 가질 수 있다.

[80] 즉, 모두 (+)전하이거나 모두 (-)전하일 수 있다. 이렇게 종래와 달리, 동일한 전하로 구성하여도, 강한 결합으로 내구성이 저하되지 않으므로, 동일전하를 적용할 수 있다.

[81] 따라서, 베어입자(10), 이산화티타늄입자(20) 및 이산화규소입자(40)의 전하를 동일하게 구성함으로써, 전자종이용 입자들간의 뭉침현상을 현저히 방지할 수 있고, 구동성이 우수한 장점이 있다.

[82]

[83] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있다. 본 발명은 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

[84]

청구범위

- [청구항 1] 아미노기를 갖는 이산화티타늄 및 아미노기를 갖는 이산화규소를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
암모니아수 또는 용매 중 적어도 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제
- [청구항 3] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기 아미노기를 갖는 이산화규소는 50 내지 200중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제
- [청구항 4] 제 2항에 있어서,
상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기 암모니아수는 300 내지 1500중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제
- [청구항 5] 제 2항에 있어서,
상기 용매는 상기 차아황산나트륨 5중량% 내지 20중량%와 물 80중량% 내지 95중량%를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제
- [청구항 6] 제 2항에 있어서,
상기 아미노기를 갖는 이산화티타늄 100중량부에 대하여, 상기 용매는 1000 내지 5000중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 이산화규소를 이용한 복합표면처리를 위한 전자종이용 입자 외침제
- [청구항 7] 베어입자;
상기 베어입자에 외침된 복수의 이산화티타늄입자;및
상기 이산화티타늄입자에 외침된 복수의 이산화규소입자;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 이산화티타늄입자는 상기 베어입자의 표면에 고르게 분포하는 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자

- [청구항 9] 제 7항 또는 제 8항에 있어서,
상기 이산화규소입자는 상기 이산화티타늄입자 표면에 고르게 분포하며, 상기 베어입자와는 접하지 않고, 상기 이산화티타늄입자들 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 10] 제 7항 또는 제 8항에 있어서,
상기 베어입자의 크기는 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 11] 제 7항 또는 제 8항에 있어서,
상기 베어입자는, 모노머, 중합개시제 및 이온성 모노머를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 모노머는 메틸메타크릴레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 스티렌술포네이트, 비닐아세테이트, 메틸스티렌, 아크릴산, 부틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 N-비닐카프로락탐 중 적어도 하나이며, 상기 중합개시제는 퍼옥시드화합물 또는 아조화합물 중 적어도 하나이고, 상기 이온성 모노머는 스티렌설포산(*Styrene sulfonic acid*) 또는 [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸 암모늄 클로라이드 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 13] 제 7항 또는 제 8항에 있어서,
상기 이산화티타늄입자 또는 상기 이산화규소입자 중 적어도 하나는 아미노기가 결합된 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 14] 제 7항 또는 제 8항에 있어서,
상기 이산화티타늄입자 및 상기 이산화규소입자의 크기는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $0.7\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자
- [청구항 15] 제 7항 또는 제 8항에 있어서,
상기 베어입자와 상기 이산화티타늄입자 및 상기 이산화규소입자는 동일한 전하를 띠는 것을 특징으로 하는 복합표면처리된 전자종이용 입자

A schematic diagram of a circular molecule. At the center is a large circle containing a thick horizontal line. Surrounding this central circle is a ring of alternating circles and triangles. Each of these outer shapes contains a thick diagonal line. Every outer shape is also labeled with an NH_2 group. Various numerical labels are present: '30' is near the top right; '20' and '21' are on the right side; '10' is near the bottom right; '40' is at the bottom; and '41' is at the very bottom. The diagram illustrates a symmetrical, ring-like structure with functional groups.