

(21)申請案號：099104011

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl.: C08J3/20 (2006.01) G02F1/167 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/09 歐洲專利局 09001771.6

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：傑諾特 尼歐斯 GREINERT, NILS (DE)；費倫 路易絲 戴安 FARRAND, LOUISE DIANE (GB)；詹姆士 馬克 JAMES, MARK (GB)；史密斯 艾許莉 娜珊 SMITH, ASHLEY NATHAN (GB)；古汀 馬克 約翰 GOULDING, MARK JOHN (GB)；華克 丹尼爾 WALKER, DANIEL (GB)；科漢 薩芙燕 KHAN, SAFYAN (PK)；雷諾資 保羅 REYNOLDS, PAUL (GB)；霍金絲 蘇珊 HAWKINS, SUSAN (GB)；休思 羅伊 HUGHES, ROY (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 46 頁

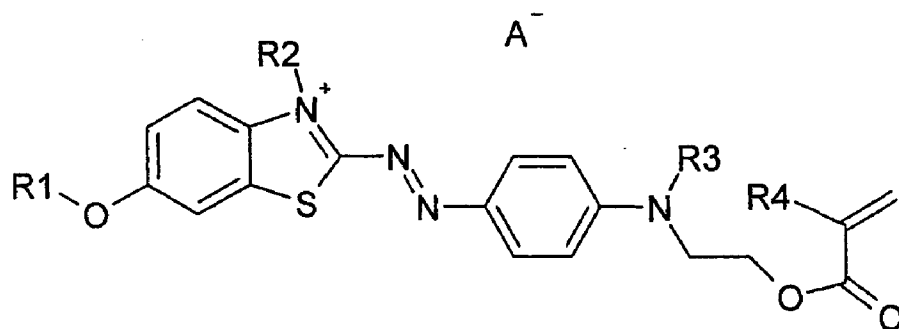
(54)名稱

用於電泳顯示器之粒子

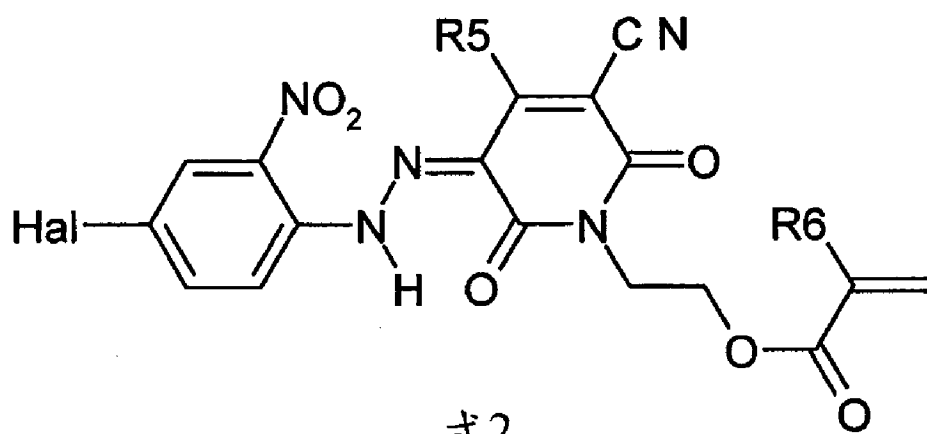
PARTICLES FOR ELECTROPHORETIC DISPLAYS

(57)摘要

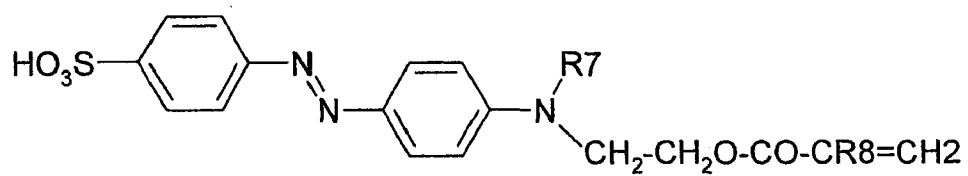
本發明係關於一種較佳具有用於保留電荷之表面官能基的著色聚合物粒子，其製備方法，此等粒子用於製備電泳裝置之用途，包含此類粒子及新穎水溶性染料之彩色電泳顯示器。



式 1



式2



式3

(21)申請案號：099104011

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl.: C08J3/20 (2006.01) G02F1/167 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/09 歐洲專利局 09001771.6

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：傑諾特 尼歐斯 GREINERT, NILS (DE)；費倫 路易絲 戴安 FARRAND, LOUISE DIANE (GB)；詹姆士 馬克 JAMES, MARK (GB)；史密斯 艾許莉 娜珊 SMITH, ASHLEY NATHAN (GB)；古汀 馬克 約翰 GOULDING, MARK JOHN (GB)；華克 丹尼爾 WALKER, DANIEL (GB)；科漢 薩芙燕 KHAN, SAFYAN (PK)；雷諾資 保羅 REYNOLDS, PAUL (GB)；霍金絲 蘇珊 HAWKINS, SUSAN (GB)；休思 羅伊 HUGHES, ROY (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 46 頁

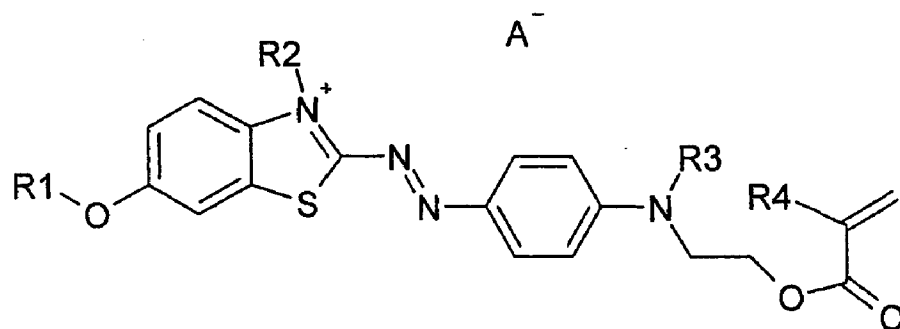
(54)名稱

用於電泳顯示器之粒子

PARTICLES FOR ELECTROPHORETIC DISPLAYS

(57)摘要

本發明係關於一種較佳具有用於保留電荷之表面官能基的著色聚合物粒子，其製備方法，此等粒子用於製備電泳裝置之用途，包含此類粒子及新穎水溶性染料之彩色電泳顯示器。



式 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種較佳具有用於保留電荷之表面官能基的著色聚合物粒子，其製備方法，此等粒子用於製備電泳裝置之用途，包含該等粒子及新穎水溶性染料之彩色電泳顯示器。

【先前技術】

近年來，對低功率、低成本及輕質顯示器裝置存在需求。EPD(電泳顯示器)可滿足此需求。EPD之一種用途係用於電子紙。重要的是，一旦顯示影像，則該影像可在無進一步電壓施加之情況下保留較長時段。因此，其滿足低功率使用之需求，且意謂影像為可見的，直至需要另一影像為止。

EPD一般包含帶電電泳粒子分散於2個基板之間，各基板包含一或多個電極。電極之間的空間填充有顏色與粒子顏色不同之分散介質。若在電極之間施加電壓，則帶電粒子朝具有相反極性之電極移動。該等粒子可覆蓋觀察者一側之電極，以致當自觀察者一側觀察影像時，顯示與粒子顏色相同之顏色。可使用多個像素來觀察任何影像。

可用之EPD技術包括商業上用於電子書中之電子紙。此應用使用黑色及白色或淺色。然而，當前技術水平之EPD的主要缺點在於缺乏明亮全色系統。

新近專利文獻(US 7,304,634、GB 2 438 436、US 2007/0268244)中已例示在單一像素中使用不同著色粒子，但此等方法皆需要使用複雜單元結構及驅動機制。

用於EPD之特定著色粒子及其製備方法係揭示於US 2007/0297038、US 2008/0013156、US 6,822,782、WO 2007/048721、WO 2008/003619、WO 2008/003604、US 2005/0267263、WO 2006/126120及J. Nanosci. Nanotechn. 2006, 第6卷, 第11期, 第3450-3454頁中。亦已知包含無機及樹脂粒子之雙粒子系統(EP 1 491 941)。此等著色粒子僅可由複雜方法獲得, 及/或其僅適用於特定應用。類似之著色粒子及其製備方法已知用於分析技術(US 5,607,864及US 5,716,855)及用作噴墨印刷之調色劑粒子(US 4,613,559)。

需要一種製備可易於分散於非極性介質中、展示電泳遷移且在分散劑中不浸析顏色之帶電著色粒子的簡單方法。

【發明內容】

因此, 本發明之目的在於提供用於彩色電泳顯示器之電光學活性介質, 以及用於此類介質中之經特定工程改造之著色粒子。

此目的係由以下來達成: 一種製備用於電泳裝置中之著色聚合物粒子的方法, 其包含以下步驟: a)使至少一種可聚合染料、至少一種單體、至少一種引發劑、較佳地至少一種空間穩定劑及視情況選用之至少一種帶電共聚單體在非水性溶劑中發生反應, 及較佳地, b)洗滌著色聚合物粒子; 此等粒子本身; 此等粒子用於製備電泳裝置之用途; 包含該等粒子及新穎水溶性染料之彩色電泳顯示器。

本發明之標的特定言之係關於經特定工程改造之聚合物粒子及其於介電有機介質中之分散液的用途, 其用於製備

較佳適用作全色電子紙或電泳顯示器之可電切換組件之組合物。

其更特定言之係關於合成聚合物粒子，使該等粒子之表面經共價鍵結之取代基改質以促進可分散性及電荷保持，且以物理學不可逆方式截留可聚合染料以給與粒子顏色。

其亦特定言之係關於上述聚合物粒子於介電有機介質中之分散液，其使得能夠在所施加之電場中以電泳方式切換該等粒子。

詳言之，本發明之聚合物粒子的優勢可為：

- 針對影像品質，對粒子尺寸、單分散性尺寸分布(具有50 nm至500 nm，較佳150 nm至400 nm之小直徑範圍)具有良好控制，及/或
- 針對光學透明度及色彩相容性，具有玻璃狀聚合物性質，及/或
- 針對耐溶劑性，具有均質交聯網狀結構，及/或
- 具有分散於EPD溶劑介質中時不溶脹之性質、衝擊強度、硬度，及/或
- 可分散於非極性連續相中，該非極性連續相為最常用於EPD之介質，及/或
- 在介電介質中具有高電泳遷移率，及/或
- 技術普遍適用於所有顏色之染料併入，及/或
- 有可能存在精確 ζ 電位，及/或
- 所有顏色均具有相同密度(沈降/附聚效能良好)，及/或
- 具有優良切換特性，在可比電壓下反應時間較快，及/或

- 具有一致表面特性，及/或
- 具有良好再現性，及/或
- 密度接近載劑流體之密度。

本發明之主要優勢在於有可能製備具有適當顏色(諸如紅色、綠色及藍色，或青色、洋紅色及黃色之組合)的粒子，且能夠製備具有所需尺寸且具有高度單分散性且較佳併有電荷使得能夠進行電泳移動之著色粒子。

尤其有利的是，本發明方法為提供適用於EPD之著色粒子之單步驟反應，使得該方法能成為具有成本效益之製造方法。

在粒子形成階段中使用可聚合染料使得染料能夠與共聚單體不可逆結合且成為粒子之內在部分。因為染料與粒子中之共聚單體共價結合，故極不可能浸析至任何適用於EPD之溶劑中。

另外，染料可經特定設計以提供所需之適合顏色，例如青色或紅色。染料上之可聚合基團可易於改質(例如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯等)，以致適當染料單體可與其他單體反應形成粒子。

本發明避免使用如先前所報導之水性介質來合成用於EPD之著色聚合物粒子。然而，就健康、安全性及環境項目而言，在水性介質中進行製備具有明顯優勢，著色聚合物粒子最終須再分散於用於EPD中之非水性、非極性介質中。若在水中製備粒子，則通常需要諸如冷凍乾燥或噴霧乾燥之時間較長且消耗功率之製程來移除水。本發明避免

該等耗時步驟，且著色聚合物粒子無須再分散於適用於EPD之非極性溶劑中。此途徑亦避免將不合需要之痕量水引入至EPD分散液中。因此，本發明方法提供製備適用於EPD之著色粒子，而無需冷凍或噴霧乾燥的單步驟反應，使得該方法能成為具有成本效益之製造方法。無需轉移溶劑。

本發明提供一種製造著色聚合粒子之簡易方法，其中電荷及顏色可彼此獨立地受到控制。尤其有利的是，本發明粒子即使歷經較長時段亦不會將任何顏色浸析至用作EPD中之載劑流體的非極性溶劑中。

在設計及合成用於EPD之粒子時，本發明提供獨立操控顏色、電荷、尺寸、單分散性等以製造具有彩色EPD所需之所有特徵的粒子之機會。

本發明之一必需組份為可聚合染料。一般而言，可聚合染料可具有溶劑可溶性或水溶性，且其可為陰離子、陽離子或中性的。在一種情況下，使用共價鍵結至粒子中且可優先溶於粒子中之染料。此方法提供可能出現之最大色牢度。

可聚合染料之功能在於使粒子著色。可聚合染料由發色團、一或多種可聚合基團、視情況選用之連接基團(間隔基)及視情況選用的改變物理特性(如溶解度、耐光牢度等)之基團及視情況選用之帶電基團組成。

可聚合染料較佳包含發色基，及選自以下可聚合基團之一種官能基或複數種官能基：例如，甲基丙烯酸酯、丙烯

酸酯、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、 α 取代之丙烯酸酯、苯乙烯及乙烯醚、乙烯酯、丙烯醚、氧雜環丁烷及環氧基等，尤其為甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。

可聚合基團可直接連接至發色基，或可經由連接基團連接。適合的連接基團之實例為視情況經取代之烷基鏈、聚醚烷基鏈、環烷基環或芳環、雜芳環或其組合。

發色基較佳包含共軛芳族(包括雜芳族)鍵及/或複鍵，包括偶氮基(包括單偶氮基、雙偶氮基、參偶氮基(trisazo)、連接之偶氮基等)、金屬化偶氮基、蔥醌、吡咯啉、酞菁、聚次甲基、芳基鏷、三苯二噁嗪、二芳基甲烷、三芳基甲烷、蔥醌、酞菁、次甲基、聚次甲基、靛苯胺、靛酚、芪、方形酸鎗(squarilium)、胺基酮、二苯并呋喃、螢光酮(fluorone)、吡啶、喹啉、噻唑、吡嗪、對氮蔥藍(induline)、苯胺黑(nigrosine)、噁嗪、噻嗪、靛藍類染料(indigoid)、類醌(quinonoid)、喹吡啶酮、內酯、苯并二呋喃酮、黃酮醇、抑素、多烯、色滿、硝基、萘內醯亞胺(naphtholactam)、甲臍(formazene)或吲哚啉(indolene)基，或兩種或兩種以上此類基團之組合。

較佳之發色基為偶氮基(尤其單偶氮基及雙偶氮基)、蔥醌及酞菁基團。

較佳地，可聚合染料包含發色基及一或多種選自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯主鏈之官能基。

可聚合染料可含有例如具有鮮黃色、洋紅色或青色及單一黑色調之單一發色團。然而，其亦可含有混合之共價連

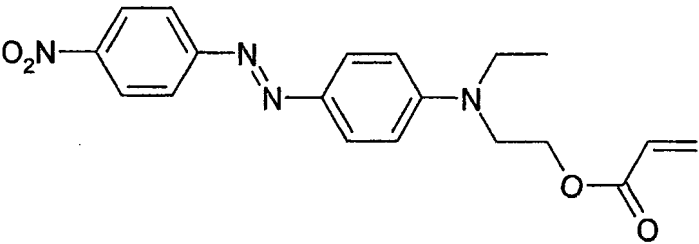
接之發色團，例如利用共價連接之棕色及藍色或黃色、洋紅色及青色來獲得黑色。綠色可利用黃色及青色等獲得。亦可使用延長之共軛發色團來獲得某些色調。舉例而言，可使用雙偶氮及參偶氮化合物來獲得黑色及其他較暗之色調(藏青色、棕色、橄欖綠等)。

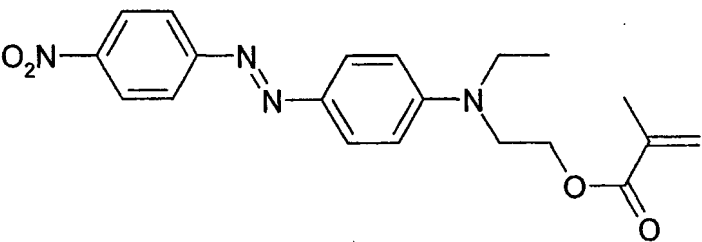
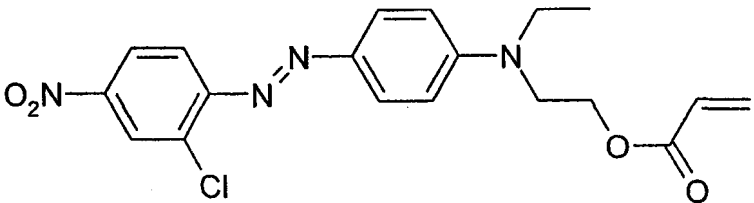
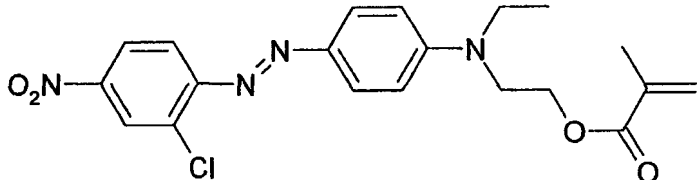
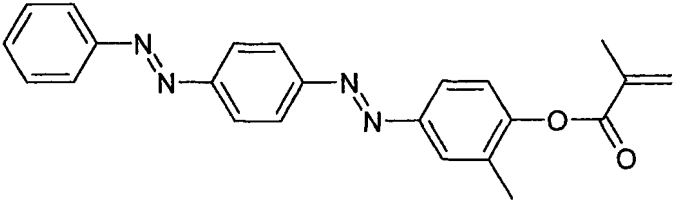
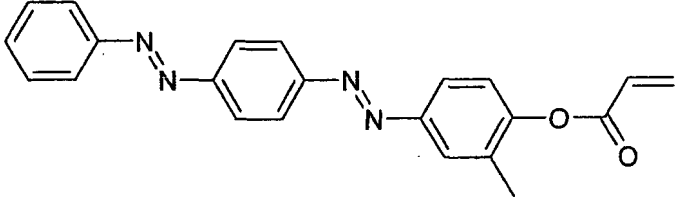
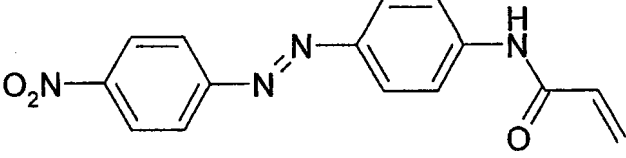
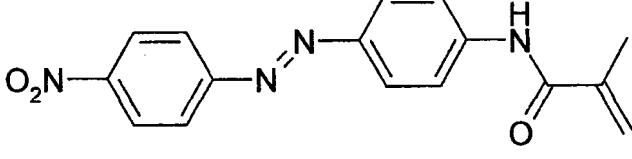
亦可使用可聚合染料之混合物來獲得準確粒子色調；舉例而言，可自棕色及藍色或黃色、洋紅色及青色預聚合染料之單組份混合物獲得黑色。同樣，可例如添加少量各別可聚合染料來改變粒子顏色，藉此調整色調(例如95%黃色及5%青色，得到較綠之黃色調)。

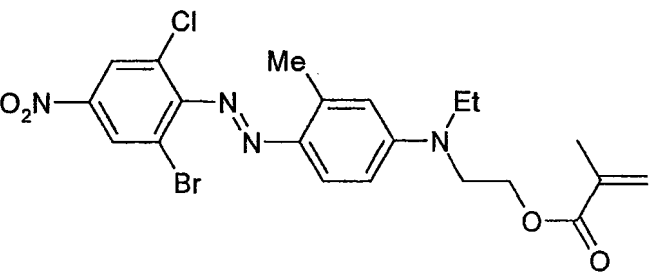
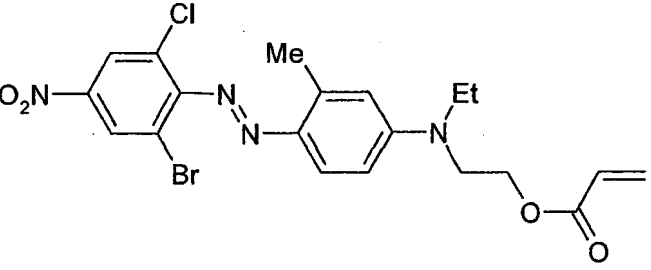
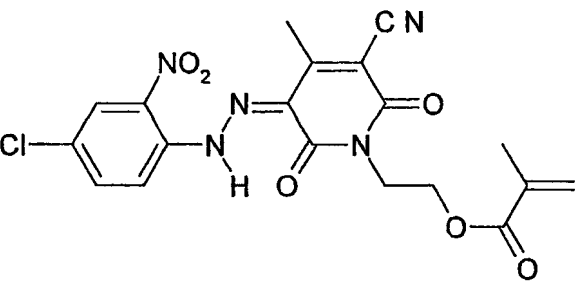
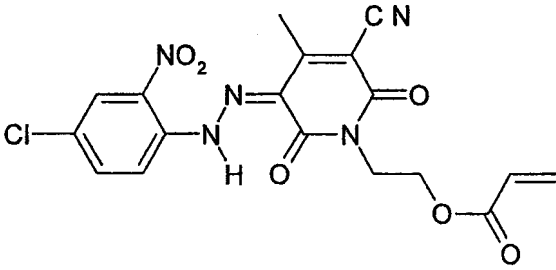
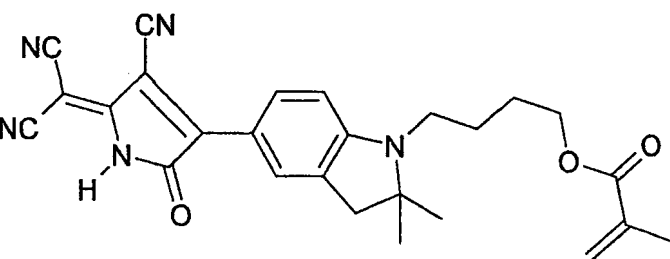
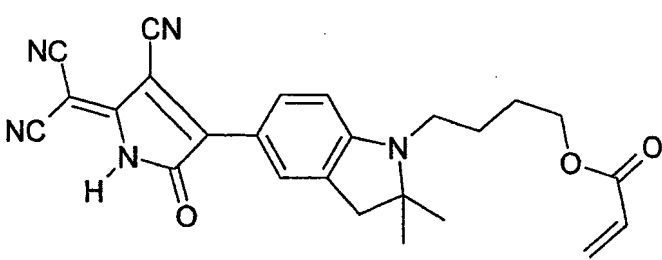
來自如色彩索引(Colour Index，由英國染料及色彩師學會(Society of Dyers and Colourists)及美國紡織化學師與色彩師協會(American Association of Textile Chemists and Colorists)出版，例如第3版(1982))所指定之反應性(陰離子)、直接(陰離子)、酸性(陰離子)及鹼性(陽離子)染料的應用群組之經改質可聚合染料(具有反應性基團)為較佳的。

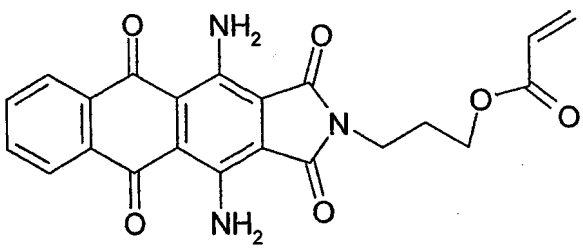
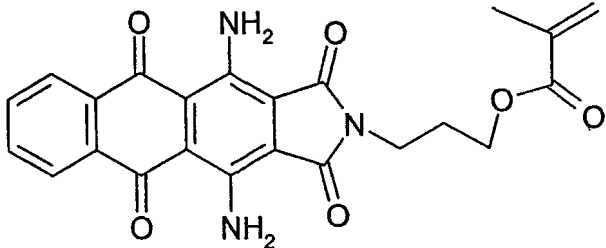
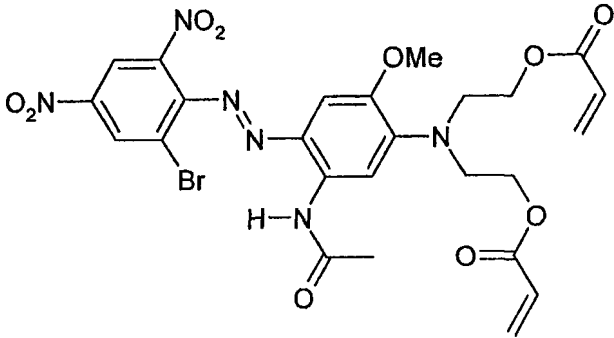
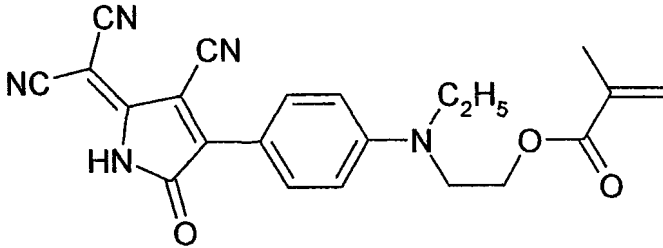
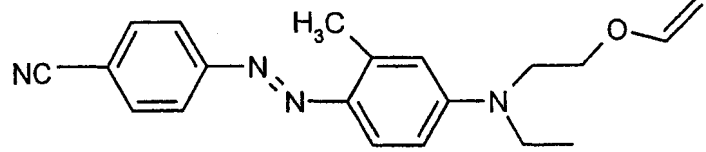
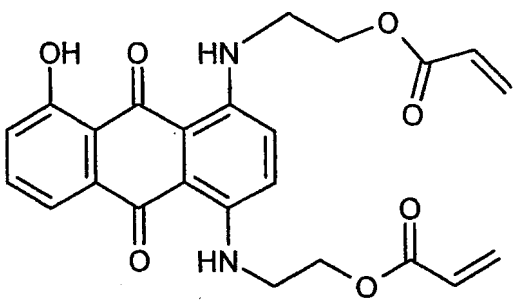
可聚合染料之較佳實例概述於以下各表中：

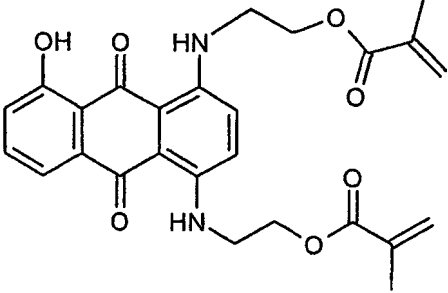
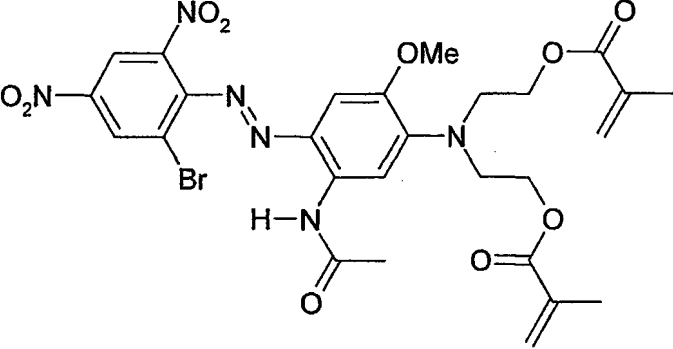
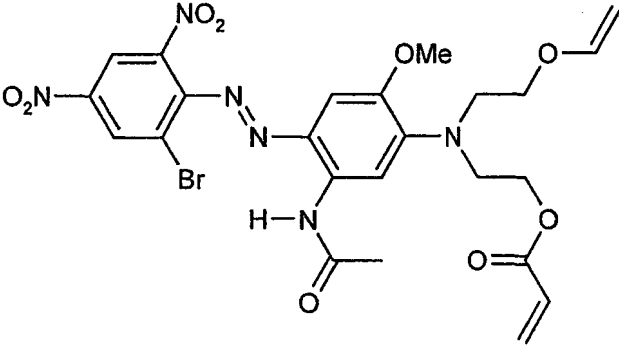
表1溶劑可溶性反應性染料之實例，染料實例1-8可自Sigma-Aldrich化學公司購得

1	分散紅1丙烯酸酯	
---	----------	--

2	分散紅1 甲基丙烯酸酯	
3	分散紅13 丙烯酸酯	
4	分散紅13 甲基丙烯酸酯	
5	分散黃7 甲基丙烯酸酯	
6	分散黃7 丙烯酸酯	
7	分散橙3 丙烯醯胺	
8	分散橙3 甲基丙烯醯胺	

9		 <chem>CC(=C)C(=O)OCCN(CC)c1ccc(cc1)/N=[N]/c2cc(Cl)c(Br)cc2[N+](=O)[O-]</chem>
10		 <chem>C=CC(=C)C(=O)OCCN(CC)c1ccc(cc1)/N=[N]/c2cc(Cl)c(Br)cc2[N+](=O)[O-]</chem>
11		 <chem>CC(=C)C(=O)OCCN1C(=O)C(=C(C)C#N)C(=O)N1C2=CC(=CC=C2)C(=O)N2C(=O)N(C2)C3=CC(Cl)=CC(=C3)[N+](=O)[O-]</chem>
12		 <chem>C=CC(=C)C(=O)OCCN1C(=O)C(=C(C)C#N)C(=O)N1C2=CC(=CC=C2)C(=O)N2C(=O)N(C2)C3=CC(Cl)=CC(=C3)[N+](=O)[O-]</chem>
13		 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCN1Cc2ccc(cc2C1)C3=C(C#N)C(=C(C#N)C(=C3C#N)C(=O)N3C(=O)N(C3)C4=CC(Cl)=CC(=C4)[N+](=O)[O-]</chem>
14		 <chem>C=CC(=C)C(=O)OCCCN1Cc2ccc(cc2C1)C3=C(C#N)C(=C(C#N)C(=C3C#N)C(=O)N3C(=O)N(C3)C4=CC(Cl)=CC(=C4)[N+](=O)[O-]</chem>

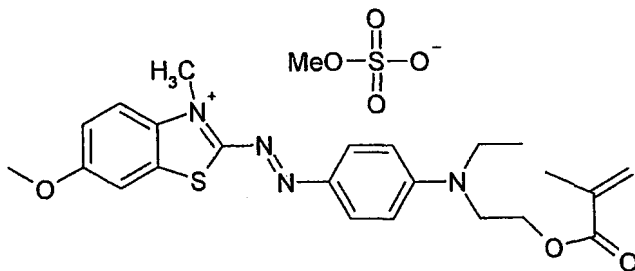
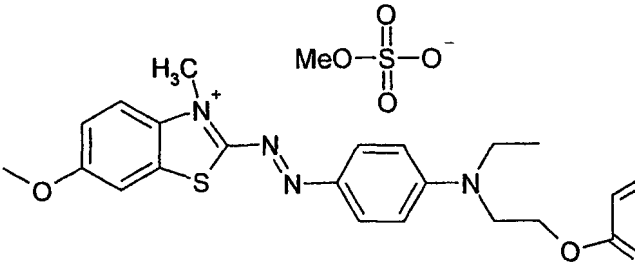
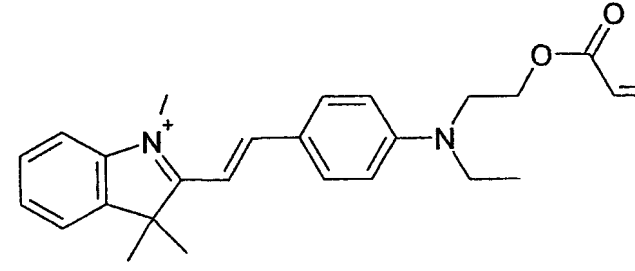
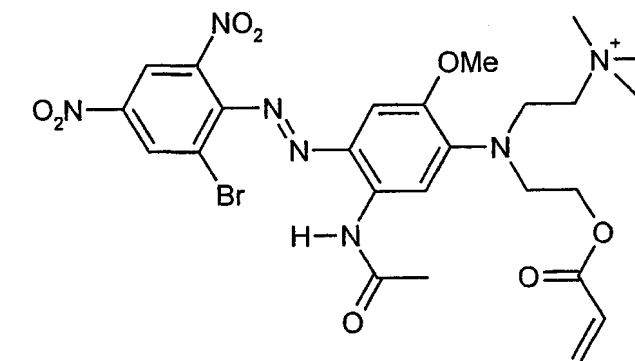
15		
16		
17		
18		
19		
20		

21		
22		
23		

陽離子型可聚合染料含有在應用中具有正電荷之共價連接基團，或在發色基團中含有正電荷。其可藉由氮、磷、氧或硫原子或含有該等原子之基團(例如雜芳族(噻唑、咪唑)非定域氮鹼(胍等))之質子化或四級胺化獲得。相關陰離子較佳具有單電荷，且可為鹵素(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、一元酸(側氧基(oxo))陰離子(乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲烷磺酸根、對甲苯磺酸根、氫氧根、硝酸根等)。

水溶性陽離子型可聚合染料之較佳實例列於表2中(相對離子為 MeOSO_3^- ； F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、乙酸根亦較佳為適合的)。

表 2

1	鹼性藍41甲基丙烯酸酯	
2		
3		
4		

陰離子型可聚合染料含有在應用中具有負電荷之共價連接基團，且可藉由例如磺酸、羧酸、膦酸之酸性基團的去質子化獲得。相關陽離子較佳具有單電荷，且可為金屬 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等)、帶電氮 (NH_4^+ 、 NEt_3H^+ 、 NEt_4^+ 、 NMe_4^+ 、咪唑鎗陽離子等)、帶正電之磷、硫等。水溶性陰離子型染

料之較佳實例為酸之 Na^+ 、 NH_4^+ 、 NEt_4^+ 鹽。

另一較佳實例為 $\text{CuPc}(\text{SO}_3^-)_n(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCMe}=\text{CH}_2)_m$ ，其中CuPc為銅酞菁且 $m>1$ ， $n>1$ ， $2<m+n<16$ 且較佳介於2至5之範圍內。

較佳之染料酸列於表3中。較佳之水分散性中性染料列於表4中。

表 3

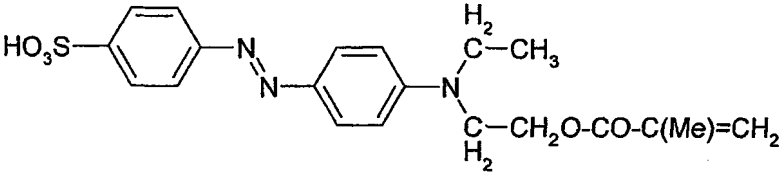
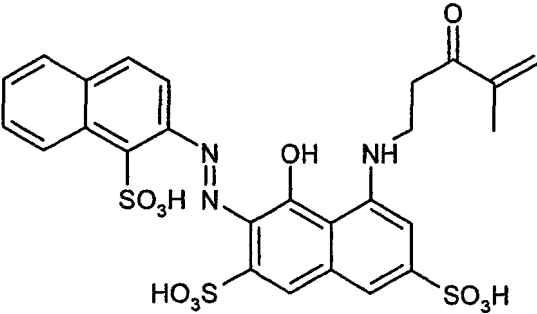
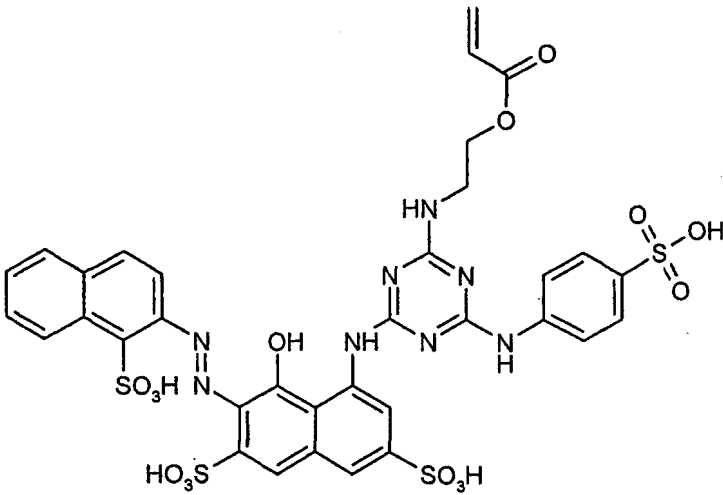
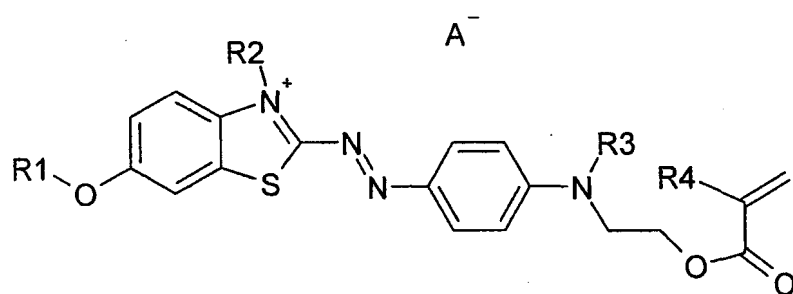
1	
2	
3	

表 4

1		
2		

較佳使用可聚合水溶性染料單體。此為有利的，因為該等染料不會溶解於非水性介質中，而是強有力地固定於聚合物粒子中。因此，若粒子形成後其中存在痕量之未聚合染料，則染料應不會浸析至EPD流體中。

較佳可使用可聚合水溶性染料單體，諸如根據式1，陽離子型鹼性藍41之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物(表2中以編號1及2列出)及類似染料。



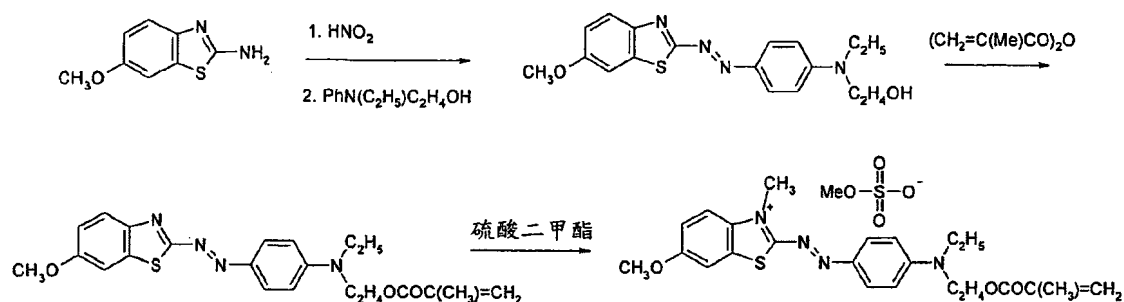
式 1

其中R1、R2、R3為烷基，較佳為C1-C4烷基，

R4為H或CH₃，

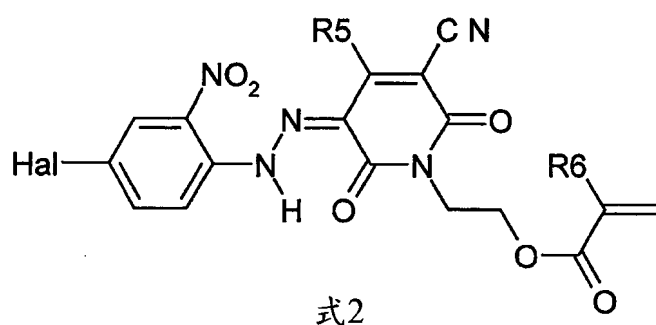
A⁻為鹵素；一元酸(側氧基)陰離子，較佳為乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲磺酸根、對甲苯磺酸根、氫氧根或硝酸根，其中較佳地，R1、R2、R4為CH₃，且R3為C₂H₅，且A⁻為甲磺酸根。尤其較佳之可聚合水溶性染料為陽離子型鹼性藍41之甲基丙烯酸酯衍生物。

該等可聚合染料之製備係以陽離子型鹼性藍41之甲基丙烯酸酯衍生物來例示，該衍生物可由如以下流程中所示之3步驟反應來製備：



本發明方法之另一意外優勢在於若使用陽離子型或陰離子型染料，則同時將電荷引入至粒子中，若使用中性染料則無此優勢。此對於EPD單元中之 ζ 電位及遷移性而言為較佳的。

然而，亦有可能使諸如市售分散紅1甲基丙烯酸酯之溶劑可溶性染料聚合。如式2中所示具有類似表1之染料11或12之結構的染料或類似染料亦為較佳的。

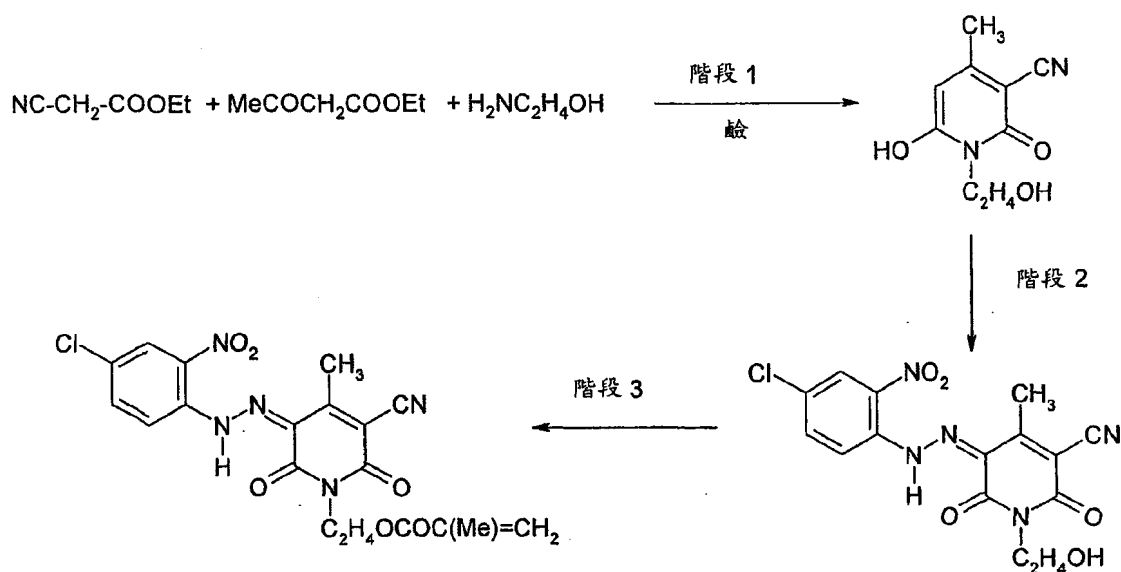


其中 R5 為 C1-C4 烷基，較佳為 CH₃，

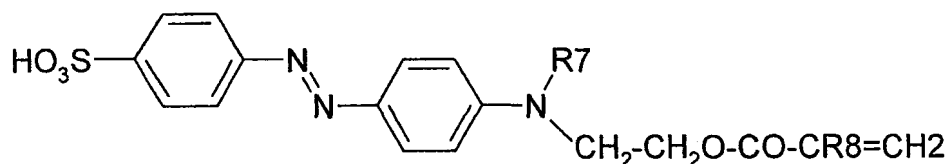
R6 為 H 或 CH₃，較佳為 CH₃，

Hal 為鹵素，較佳為 Cl。

該等可聚合染料之製備係以甲基丙烯酸酯衍生物(表 1 之染料 11)來例示，該衍生物可由如以下流程中所示之 3 步驟反應來製備：



亦有可能使如式 3 中所示具有類似表 3 之染料 1 之結構的染料聚合。



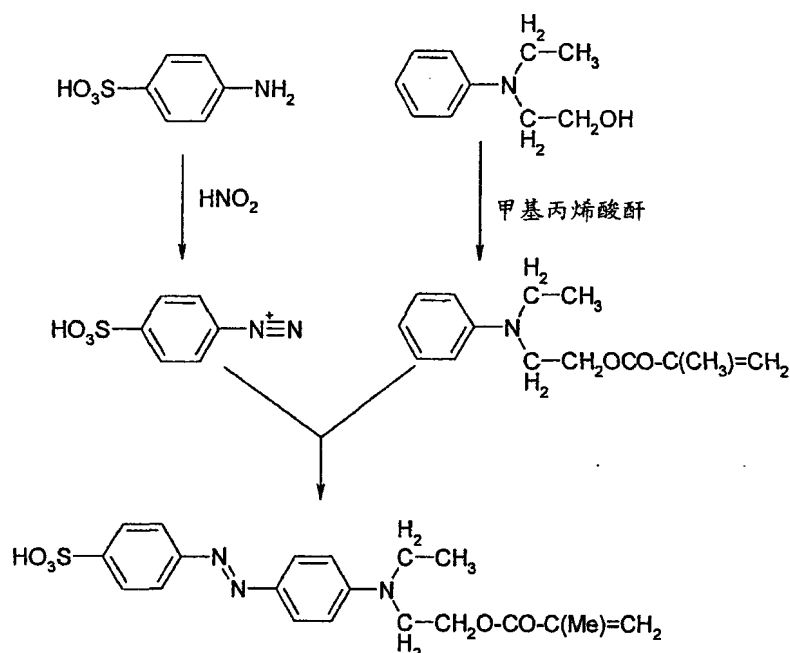
式 3

其中 R7 為烷基，較佳為 C1-C4 烷基，尤其為 CH₃，

R8 為 H 或 CH₃，較佳為 CH₃。

該等可聚合染料之製備係以甲基丙烯酸酯衍生物(表 3 之染料 1)來例示，該衍生物可由如以下流程中所示之 3 步驟反

應來製備：



較佳使用分散紅1之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物、式1之染料(尤其陽離子型鹼性藍41之甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯衍生物)、式2之染料(尤其其中R5及R6為CH₃且Hal為Cl)及式3之染料(尤其其中R7及R8為CH₃)作為用於本發明之可聚合染料。分散紅1甲基丙烯酸酯、陽離子型鹼性藍41之甲基丙烯酸酯衍生物及式3之染料(其中R7及R8為CH₃)為尤其較佳的。

本發明之著色聚合物粒子可在非水性、較佳為非極性之介質中以簡單單步驟反應製備。較佳溶劑為非極性烴溶劑，尤其為用於EPD流體中之溶劑，亦即Isopar系列(Exxon-Mobil)、Norpar、Shell-Sol(Shell)、Sol-Trol(Shell)、石腦油及其他石油溶劑，以及長鏈烷烴(諸如十二烷、十四烷、癸烷及壬烷)。尤其較佳為十二烷。較佳地，著色聚合物粒子係簡單地藉由過濾，較佳藉由傾倒懸浮液使其穿過

微孔尺寸過濾器(亦即0.1 μm 微孔尺寸過濾器)而自反應懸浮液分離，或該等粒子可藉由離心進行清潔。

聚合條件視所需之粒子尺寸及尺寸分布來選擇。對聚合條件之調節為熟習此項技術者所熟知。

較佳使用分批聚合方法，其中在聚合過程開始時，完全添加所有反應物。在該方法中，對於既定調配物，僅須調節相對較少之變數。在該等狀況下，較佳可改變反應溫度、反應器設計及攪拌類型及速度。因此，相對於半連續分批法，分批聚合方法由於反應調配物之易變性受限及評估簡單而用於製造。

本發明方法之另一優勢在於其不使用界面活性劑。保護性膠體(水溶性聚合物)及界面活性劑由於會對粒子內穩定性及粒子尺寸控制產生影響而通常為乳液聚合中之關鍵調配變數，但其可能對電泳反應產生不利影響。

較佳地，本發明之聚合為自由基聚合。

通常，本發明之單體組合物包含非水性溶劑中之至少一種可聚合染料、至少一種單體、至少一種引發劑、較佳地至少一種空間穩定劑及視情況選用之至少一種帶電共聚單體。

較佳地，本發明之單體組合物包含可聚合染料、至少一種單體、空間穩定劑、引發劑及非水性非極性溶劑。

以下聚合粒子製備中所述之單體可與可聚合染料組合產生可聚合染料/單體混合物，及/或該等單體可逐步併入至可聚合混合物中以產生特定效應，例如核-殼效應，使得更多

染料存在於粒子外殼上。尤其較佳為與可聚合染料相似之單體，諸如甲基丙烯酸甲酯與分散紅1丙烯酸酯。

粒子可由大多數單體類型製備，詳言之由甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、 α 取代之丙烯酸酯、苯乙烯及乙烯醚、乙烯酯、丙烯醚、氧雜環丁烷及環氧化物製備，但通常將在單體佔最大百分比，交聯劑其次之情況下製備，且包括帶電單體(例如四級胺化單體)。

以下為可自 Sigma-Aldrich 化學公司購得之所有可使用之實例。亦可使用單體混合物。

甲基丙烯酸酯：

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、甲基丙烯酸2-胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸2-(第三丁基胺基)乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、己內酯2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-(二乙基胺基)乙酯、二(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-(二甲基胺基)乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、乙二醇二環戊烯醚甲基丙烯酸酯、乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯、乙二醇苯醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸呋喃甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸糖基氧基乙酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯，甲基丙烯酸羥基丙酯與甲基丙烯酸羥基異丙

酯之混合物，鄰苯二甲酸2-羥基丙酯2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸醯氯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸2-(甲硫基)乙酯、順丁烯二酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、丁二酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、甲基丙烯酸五溴苯酯、甲基丙烯酸苯酯、磷酸甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸硬脂醯酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯鉀鹽、甲基丙烯酸四氫呋喃甲酯、甲基丙烯酸3-(三氯甲矽烷基)丙酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲矽烷基)丙酯、甲基丙烯酸3,3,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸三甲基甲矽烷酯、甲基丙烯酸乙烯酯。較佳使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙酯(EMA)及/或甲基丙烯酸正丁酯(BMA)。

丙烯酸酯：

丙烯酸、4-丙烯醯基嗎啉、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲銨、丙烯酸2-(4-苯甲醯基-3-羥基苯氧基)乙酯、2-丙基丙烯酸苯甲酯、丙烯酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸2-[(丁基胺基)羰基]氧基]乙酯、2-溴丙烯酸第三丁酯、丙烯酸4-第三丁基環己酯、丙烯酸2-羧基乙酯、無水丙烯酸2-羧基乙酯寡聚物、丙烯酸2-(二乙基胺基)乙酯、二(乙二醇)乙醚丙烯酸酯(工業級)、二(乙二醇)2-乙基己醚丙烯酸酯、丙烯酸2-(二甲基胺基)乙酯、丙烯酸3-(二甲基胺基)丙酯、二異戊四醇五丙烯酸酯/六丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙酯、2-乙基丙烯醯氯、2-(溴甲

基)丙烯酸乙酯、順(β -氯基)丙烯酸乙酯、乙二醇二環戊烯醚丙烯酸酯、乙二醇甲醚丙烯酸酯、乙二醇苯醚丙烯酸酯、2-乙基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、2-丙基丙烯酸乙酯、2-(三甲基甲矽烷基甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸4-羥基丁酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸月桂酯、2-乙醯胺基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、 α -溴丙烯酸甲酯、2-(溴甲基)丙烯酸甲酯、3-羥基-2-亞甲基丁酸甲酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸五溴苯甲酯、丙烯酸五溴苯酯、聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(丙二醇)丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲醚丙烯酸酯大豆油、環氧化丙烯酸酯、丙烯酸3-磺基丙酯鉀鹽、丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸3-(三甲氧基甲矽烷基)丙酯、丙烯酸3,5,5-三甲基己酯。較佳使用丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸乙酯(EMA)及/或丙烯酸正丁酯(BMA)。

丙烯醯胺：

2-丙烯醯胺基乙醇酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸鈉鹽溶液、氯化(3-丙烯醯胺基丙基)三甲胺溶液、3-丙烯醯基胺基-1-丙醇溶液(純)、N-(丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-異丙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、

N-[參(羥基甲基)甲基]丙烯醯胺。

苯乙烯：

苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-苄氧基-3-甲氧基苯乙烯、2-溴苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、 α -溴苯乙烯、4-第三丁氧基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-氯- α -甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯、1,3-二異丙烯基苯、3,4-二甲氧基苯乙烯、 α ,2-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、N,N-二甲基乙炔基苄胺、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、4-乙氧基苯乙烯、2-氟苯乙烯、3-氟苯乙烯、4-氟苯乙烯、2-異丙烯基苄胺、異氰酸3-異丙烯基- α , α -二甲基苯甲酯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、3-硝基苯乙烯、2,3,4,5,6-五氟苯乙烯、2-(三氟甲基)苯乙烯、3-(三氟甲基)苯乙烯、4-(三氟甲基)苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯。較佳使用苯乙烯及/或二乙烯基苯。

乙烯基：

3-乙基基苯胺、4-乙基基苯胺、4-乙基基苯甲醚、9-乙基基蒽、3-乙基基苯甲酸、4-乙基基苯甲酸、氯甲基苯乙烯、4-氯甲基苯乙烯、氯化(乙基基苯甲基)三甲銨、4-乙基基聯苯、2-乙基基萘、2-乙基基萘、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-第三丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙

酸乙烯酯。

其他可用單體為具有有助於粒子穩定之基團的單體，例如聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯醚丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲醚丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯及上述物質之氟化單體。

某些單體具有必要時用於進一步反應之基團，例如乙基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯。

下列化合物可用作粒子內交聯單體供實現溶解度控制及耐溶劑溶脹性：乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、二乙烯基苯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]己二酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]1,6-己二基雙胺基甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]間苯二甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基](亞甲基二-4,1-伸苯基)雙胺基甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]丁二酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]對苯二甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基甲基)環己基甲基]戊二酸酯、1,4-丁二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇乙基醚、丁基乙基醚、第三丁基乙基醚、2-氯乙基乙基醚、1,4-環己烷二甲醇二乙基醚、1,4-環己烷二甲醇乙基醚、二(乙二醇)二乙基醚、二(乙二醇)乙基醚、乙二醇丁基乙基醚、乙二醇乙基醚、參[4-(乙烯氧基)丁基]苯偏三酸酯、甲基丙烯酸3-(丙烯醯氧基)-2-羥基丙酯、雙[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]磷酸酯、丙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-(1,2-二羥基伸乙基)雙丙烯醯胺、二(三羥甲基丙烷)四

丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二胺基甲酸酯、*N,N'*-伸乙基雙(丙烯醯胺)、甘油1,3-二甘油酯、二甲基丙烯酸甘油酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二基雙[氧基(2-羥基-3,1-丙二基)]雙丙烯酸酯、羥基特戊醯羥基特戊酸酯雙[6-(丙烯醯氧基)己酸酯]、新戊二醇二丙烯酸酯、異戊四醇二丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三嗪、三環[5.2.1.0]癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷苯甲酸酯二丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷甲醚二丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、參[2-(丙烯醯氧基)乙基]異氰尿酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯。

單體組合物視情況包含至少一種帶電共聚單體。

供實現粒子穩定性及粒子尺寸控制之陽離子型單體之實例為氯化2-甲基丙烯醯氧基乙基三甲銨(MOTAC)、氯化丙烯醯氧基乙基三甲銨(AOTAC)、氯化[3-(甲基丙烯醯基胺基)丙基]三甲銨、甲基硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲銨溶液、氯化四烯丙銨、氯化二烯丙基二甲銨、氯化(乙烯基苯甲基)三甲銨。較佳使用氯化2-甲基丙烯醯氧基乙基三甲銨(MOTAC)及氯化丙烯醯氧基乙基三甲銨(AOTAC)。

陰離子型單體之實例為以下之鈉、鉀或三乙胺鹽：甲基丙烯酸、丙烯酸、2-(三氟甲基)丙烯酸、3-(2-呋喃基)丙烯酸、3-(2-噻吩基)丙烯酸、3-(苯硫基)丙烯酸、聚(丙烯酸)

鉀鹽、聚(丙烯酸)鈉鹽、聚(丙烯酸)、聚(丙烯酸，鈉鹽)溶液、反3-(4-甲氧基苯甲醯基)丙烯酸、2-甲氧基肉桂酸、3-吡啶丙烯酸、3-甲氧基肉桂酸、4-咪唑丙烯酸、4-甲氧基肉桂酸、聚(苯乙烯)-嵌段-聚(丙烯酸)、聚(丙烯腈-共-丁二烯-共-丙烯酸)(二羧基封端)、聚(丙烯腈-共-丁二烯-共-丙烯酸)(二羧基封端)、甲基丙烯酸縮水甘油二酯、2,3-二苯基-丙烯酸、2-Me-丙烯酸、3-(1-萘基)丙烯酸、3-(2,3,5,6-四甲基苯甲醯基)丙烯酸、3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸、3-(4-吡啶基)丙烯酸、3-對甲苯丙烯酸、5-降冰片烯-2-丙烯酸、反3-(2,5-二甲基苯甲醯基)丙烯酸、反3-(4-乙氧基苯甲醯基)丙烯酸、反3-(4-甲氧基苯甲醯基)丙烯酸、2,2'-(1,3-伸苯基)雙(3-(2-胺基苯基)丙烯酸)、2,2'-(1,3-伸苯基)雙(3-(2-胺基苯基)丙烯酸)鹽酸鹽、2,2'-(1,3-伸苯基)雙(3-(2-硝基苯基)丙烯酸)、2-[2-(2',4'-二氟[1,1'-聯苯]-4-基)-2-側氧基乙基]丙烯酸、2-(2-(2-氯苯胺基)-2-側氧基乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸、2-(2-((2-羥基乙基)胺基)-2-側氧基乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸、2-(2-(環己基胺基)-2-側氧基乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸。

較佳之單體組合物包含甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸。

較佳在無界面活性劑之乳液共聚合中使用油溶性引發劑，以控制尺寸、粒子形態且減少反應結束時殘餘之單體。較佳在本發明方法之步驟c)中添加油溶性熱引發劑。實例為2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-

偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(亦稱作 Vazo 67(DuPont))、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙醯胺]、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮基]甲醯胺、2,2'-偶氮雙(N-環己基-2-甲基丙醯胺)(皆可購自 Wako)；Vazo 52及 Vazo 64(可購自 DuPont)、Luperox 331。

較佳使用 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)或 Vazo 67。

本發明之可聚合組合物通常包含 0.1 重量%-15 重量%，較佳 1 重量%-10 重量%之染料；50 重量%-95 重量%，較佳 70 重量%-90 重量%之單體；1 重量%-40 重量%，較佳 1 重量%-10 重量%之交聯單體；1 重量%-30 重量%，較佳 1 重量%-10 重量%之離子型單體；及 0.1 重量%-10 重量%，較佳 0.1 重量%-5 重量%之引發劑，所有百分比皆以可聚合組合物(不包括溶劑)之總重量計。

根據本發明製備之聚合物粒子較佳為球狀粒子，其尺寸(直徑)介於 50 nm-1000 nm 之範圍內且較佳具有單分散性尺寸分布。較佳之粒子尺寸為 50 nm-600 nm，較佳為 50 nm-560 nm，尤其為 50 nm-500 nm，甚至更佳為 100 nm-400 nm。粒子尺寸為 150 nm-400 nm、尤其為 150 nm-350 nm 之粒子為尤其較佳的。粒子尺寸係利用由諸如 Malvern NanoZS 粒子分析器之常見設備測得的粒子水性分散液之光子相關光譜來確定。

電泳流體中聚合物粒子之尺寸可能由於受到溶劑及/或

界面活性劑影響而與在水性分散液中量測到之尺寸不同。在電泳流體中，本發明之聚合物粒子的粒子尺寸較佳為100 nm-800 nm，尤其為100 nm-700 nm，較佳為150 nm-700 nm。粒子尺寸為150 nm-600 nm之聚合物粒子為尤其較佳的。

為增強聚合粒子在非極性連續相中之表面穩定化或空間排斥，較佳將空間穩定劑併入著色聚合物粒子中。較佳將非水性分散(NAD)穩定劑吸附至粒子中。

適合之NAD穩定劑為具有梳狀結構之嵌段共聚物。尤其可使用分子量約為10,000-100,000之嵌段共聚物。主鏈與鏈段(hair)之分子量比可為約1:1。粒子分散介質(非極性溶劑)對於主鏈較佳為不良溶劑。主鏈化學性質較佳與粒子相似。鏈段較佳為剛性的且鏈段長度較佳約為使粒子空間穩定所需之距離。粒子分散介質對於鏈段較佳為良好溶劑。有可能使發色團及/或帶電基團連接至主鏈及/或鏈段。NAD穩定劑為市售的，或可以已知方法製備，該等方法(例如)如『Dispersion Polymerization in Organic Media』，ISBN 0471 054186, K.E.J. Barrett編輯，John Wiley and Sons出版，版權1975, Imperial Chemical Industries Ltd.中所述。較佳之NAD穩定劑為例如聚(羥基硬脂酸)、及聚(羥基硬脂酸)接枝(聚)甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸共聚物、Solsperse 3000、Solsperse 11,200、Solsperse 13,300及Solsperse 13,240(購自Lubrizol Ltd., UK)。另外包含共聚合甲基丙烯酸縮水甘油酯之穩定劑宜永久鎖定於聚合物粒子中。此係簡單地藉由在同一容器中升高溫度及添加二乙醇胺來進

行。此打開縮水甘油基環，該環接著可用於與甲基丙烯酸單體之未反應羧酸基團聚合。

較佳可使用偶氮雙異丁腈(AIBN)或2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(Vazo 67)作為引發劑使甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸、染料單體、1-辛硫醇及NAD穩定劑進行無乳化劑之共聚合，藉此製備交聯共聚物奈米粒子。較佳地，使用分批法進行聚合。

本發明之粒子主要設計用於電泳顯示器中。典型電泳顯示器較佳由分散於低極性或非極性溶劑中之粒子以及改良電泳特性(諸如穩定性及電荷)之添加劑組成。該等分散液之實例充分描述於以下文獻中：例如，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。

改良流體穩定性(藉由空間穩定作用，或藉由用作帶電劑(charging agent))之典型添加劑為此領域中之專家所知，且包括(但不限於)Brij、Span及Tween系列之界面活性劑(Aldrich)；Solsperse、Ircospense及Colorburst系列(Lubrizol)；OLOA帶電劑(Chevron Chemicals)；及氣溶膠-OT(Aldrich)。

亦可併入任何其他改良電泳特性之添加劑，只要其可溶於調配介質中即可，詳言之為經設計使得沈降效應降至最低之增稠劑或聚合物添加劑。

分散溶劑主要可基於介電常數、折射率、密度及黏度來選擇。較佳之溶劑選擇應展現低介電常數(<10 ，更佳 <5)、高體積電阻率(約 10^{15} ohm-cm)、低黏度(小於5 cst)、低水溶性、高沸點($>80^{\circ}\text{C}$)及與粒子相似之折射率及密度。調節此等變數可適用於改變最終應用之狀態。舉例而言，在緩慢切換之應用(諸如招貼顯示器或貨架標籤)中，宜增加黏度來改良影像持續時間，但代價為切換速度減慢。然而，在需要快速切換之應用(例如電子書及顯示器)中，較低黏度將使得能夠較快進行切換，但代價為影像保持穩定之持續時間縮短(且由於將需要更頻繁地顯示，因此增加功率消耗)。較佳溶劑通常為非極性烴溶劑，諸如 Isopar 系列(Exxon-Mobil)、Norpar、Shell-Sol(Shell)、Sol-Trol(Shell)、石腦油及其他石油溶劑，以及長鏈烷烴(諸如十二烷、十四烷、癸烷及壬烷)。此等溶劑傾向於為低介電常數、低黏度及低密度溶劑。密度匹配之粒子/溶劑混合物應較大幅度地改良沈降特徵且因此為合乎需要的。為此，通常可適於添加鹵化溶劑以使密度能夠匹配。該等溶劑之典型實例為鹵烴油系列(鹵烴產品)或四氯乙烯、四氯化碳、1,2,4-三氯苯及類似溶劑。此等溶劑中多者之負面態樣體現在毒性及環境友好性方面且因此，在一些狀況下，亦宜添加增強沈降穩定性之添加劑而不使用該等溶劑。

用於本發明粒子之調配物中之較佳添加劑及溶劑為 OLOA11000(Chevron Chemicals)、Ircosperse 2153(Lubrizol Ltd)及十二烷(Sigma Aldrich)。

通常，電泳流體包含帶電無機奈米粒子，諸如二氧化鈦、氧化鋁或硫酸鋇，此類粒子塗有表面層以促進介電介質及介電流體介質中之良好分散性。用於分散粒子之溶劑及添加劑不限於本發明實例中所用之溶劑及添加劑，且可使用多種其他溶劑及/或分散劑。適用於電泳顯示器之溶劑及分散劑之清單可見於現有文獻(詳言之為WO 99/10767及WO 2005/017046)中。電泳流體接著藉由多種像素架構併入至電泳顯示元件中，該等像素架構諸如可見於由Elsevier B.V., Amsterdam出版之C. M. Lampert, Displays; 2004, 25(5)中。

電泳顯示器通常包含電泳顯示介質與單體或圖案化背板電極結構緊密組合，該電極結構適用於在黑色與白色光學狀態或其中間灰階狀態之間切換像素或圖案化元件。

本發明之電泳粒子適用於所有已知之電泳介質及電泳顯示器，例如可撓性顯示器、單粒子系統、雙粒子系統、染色流體、包含微囊之系統、微杯(microcup)系統、氣隙系統及如由Elsevier B.V., Amsterdam出版之C. M. Lampert, Displays; 2004, 25(5)中所述的其他系統。可撓性顯示器之實例為動態小鍵盤、電子紙製成的表、動態標價及廣告、電子閱讀器、可捲式顯示器、智慧卡媒體、產品包裝、行動電話、膝上型電腦、顯示卡、數位標牌。

除發明內容中所提及之較佳化合物、其用途、組合物及方法以外，申請專利範圍進一步揭示本發明標的之較佳組合。

因此，所引用之參考文獻中的揭示內容亦明確作為本申

請案之揭示內容之一部分。

下列實例更詳細地說明本發明，而不限制本發明之保護範疇。詳言之，除非另作說明，否則實例中所述之派生相關實例之化合物特徵、特性及優勢亦適用於其他未詳細描述但屬於保護範疇內之物質及化合物。另外，本發明可在完整主張範圍內執行且不限於本文中所提及之實例。

【實施方式】

實例

使用 Malvern NanoZS 粒子分析器對調配物進行表徵。此儀器量測呈分散狀態之粒子之尺寸及電泳流體之 ζ 電位。 ζ 電位(ZP)係藉由即時量測電泳遷移率而獲得，因此指示流體是否適用於電泳應用。

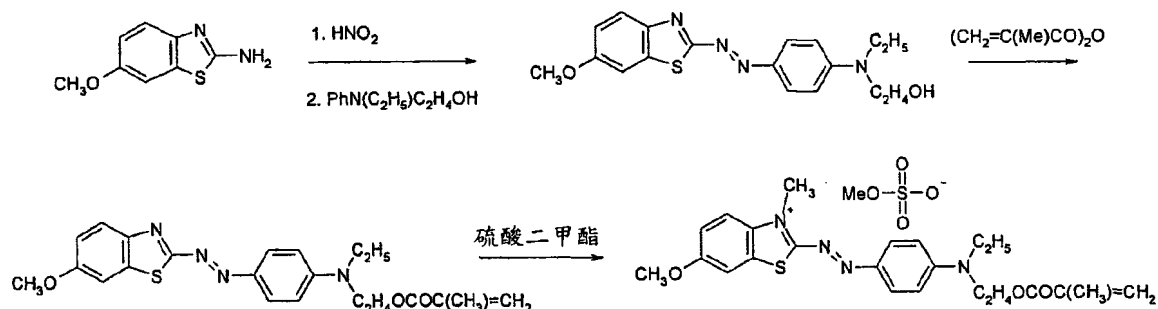
實例1：利用分散聚合製備含有分散紅甲基丙烯酸酯之紅色粒子

使以溶劑重量計為33.8%之裝飾性NAD穩定劑(獲自ICI Ltd.，產品代碼：X190-442)在冷甲醇中沈澱，乾燥且溶解於乙酸乙酯(Aldrich)與乙酸丁酯(Aldrich)之50:50混合物中。

混合甲基丙烯酸甲酯(25.5 g)、甲基丙烯酸(0.5 g)、分散紅1甲基丙烯酸酯(0.53 g)、AIBN(0.23 g)、1-辛硫醇(0.14 g)、十二烷(23.63 g)及NAD穩定劑(4.25 g，50:50乙酸乙酯/乙酸丁酯中之30重量%)，且在燒瓶中在80℃下加熱2小時。使溫度升高至120℃。添加二乙醇胺(0.2 g)。12小時後，使反應混合物冷卻至室溫。向布赫納燒瓶(Buchner flask)施加

真空，經由不鏽鋼固持器中之47 mm盤式過濾器過濾分散液。使用0.1 μm 微孔尺寸之Durapore膜作為過濾介質。用十二烷洗滌粒子。在洗滌液變成無色時，將粒子再分散於十二烷中。產量：23 g。

實例2：製備CI鹼性藍41之甲基丙烯酸酯衍生物



階段 1

在50°C下，在乙酸(70 ml)與丙酸(50 ml)之混合物中攪拌2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑(18.0 g)。將所得溶液冷卻至-10°C。逐滴添加亞硝鹽硫酸溶液(40重量%，於硫酸中，32.0 g)。添加此混合物至N-乙基-N-(2-羥基乙基)苯胺及胺基磺酸(1.0 g)於乙酸(25 ml)及冰/水(100 ml)中之經攪拌溶液中。20分鐘後，逐滴添加氫氧化鉀溶液使pH值升至4。形成焦油狀殘餘物；再攪拌混合物2小時直至焦油狀物凝固為止。收集此固體，用水洗滌且接著溶解於乙醇及丙酮中，得到深紅色溶液。添加熱水使固體沈澱，過濾移除該固體。用冷乙醇洗滌固體且乾燥(29.5 g，產率：83%)。熔點：178°C-179°C。

階段 2

在二氯甲烷(100 ml)及吡啶(20 ml)中攪拌上述羥乙基分

散性染料(10.7 g)。添加甲基丙烯酸酐(10 ml)且在回流下加熱混合物24小時。冷卻至室溫，隨即添加水(5 ml)且攪拌混合物2小時。在減壓下移除揮發性物質，留下焦油狀殘餘物，在5重量%碳酸氫鈉水溶液中攪拌該殘餘物16小時。所得粗產物溶解於二氯甲烷/己烷(60/40)中且通過矽膠。移除溶劑後，固體殘餘物(9.7 g)自丙-2-醇中結晶，得到玉紅色結晶固體。

產量：7.0 g，55%。熔點：123°C-125°C。

階段3

在100°C下，逐滴添加硫酸二甲酯(1 ml)至甲基丙烯酸酯(1.06 g)於甲苯(25 ml)中之經攪拌溶液中。10分鐘後，焦油狀物開始沈積於燒瓶壁上，使混合物冷卻至室溫。用冷甲苯洗滌焦油狀物且在乙酸乙酯(25 ml)中攪拌隔夜。收集所得半固體殘餘物，添加至丙-2-醇中，且加熱混合物至沸騰。冷卻後，固體隨即沈積，用冷丙-2-醇洗滌且乾燥。

產量：1.22 g，89%。熔點：140°C-142°C (hplc測得97.3%主要組份)。

$C_{23}H_{27}N_4OS$ 之離子質量為439。

樣品之質譜以正離子模式提供譜圖。(EI+)

譜圖展示離子位於m/z 439處，其對應於所建議結構之陽離子。

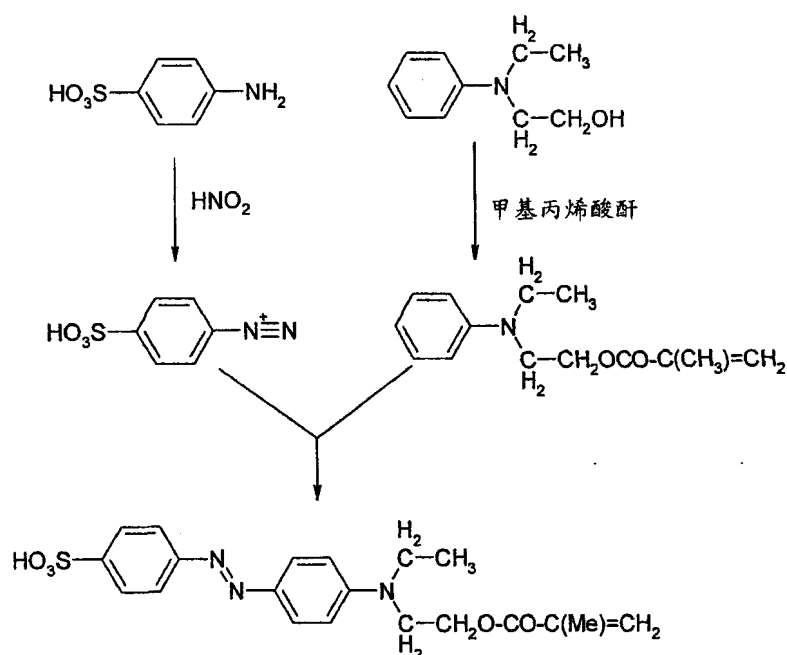
實例3：製備含有鹼性藍41甲基丙烯酸酯之藍色粒子

在100 ml錐形燒瓶中，添加25.5 g甲基丙烯酸甲酯及0.5 g甲基丙烯酸、0.53 g鹼性藍41甲基丙烯酸酯、0.23 g AIBN、

0.14 g 1-辛硫醇、23.63 g 十二烷及 4.25 g 如實例 1 中所用之 NAD 穩定劑 (50:50 乙酸乙酯 / 乙酸丁酯 中之 30 重量%)。在 80°C 水浴中加熱反應混合物 2 小時，同時震盪。使溫度升高至 120°C。添加二乙醇胺 (0.2 g)。12 小時後，使反應混合物冷卻至室溫。向布赫納燒瓶施加真空，經由不鏽鋼固持器中之 47 mm 盤式過濾器過濾分散液。使用 0.1 μm 微孔尺寸之 Durapore 膜作為過濾介質。用十二烷洗滌粒子。在洗滌液變成無色時，將粒子再分散於十二烷中。產量：約 20 g。

藉由用少量水洗滌粒子分散液來測試粒子之色牢度，在水相中未偵測到顏色。當用含有少量鹼性藍 41 甲基丙烯酸酯之十二烷重複實驗時，在水相中可清楚地偵測到染料。此為染料併入至粒子中及色牢度的強有力實驗證據。

實例 4：製備用於實例 5 之粒子製備中之黃色染料



階段 1

添加甲基丙烯酸酯 (7.7 g, 0.05 mol) 至 N-(2-羥乙基)-N-

乙基苯胺(6.6 g, 0.04 mol)於吡啶(25 ml)中之溶液中且在55°C下攪拌混合物2小時。冷卻後，隨即使混合物通過矽膠，得到呈淺黃色油狀之N-(2-丙烯醯氧基乙基)-N-乙基苯胺。5.3 g, 65%。

階段2

添加2 N亞硝酸鈉(10.2 ml, 0.0204 mol)之冷溶液及對胺基苯磺酸(3.46 g, 0.02 mol)至冰/稀鹽酸之經攪拌混合物中。在0°C至5°C下1小時後，藉由添加胺基磺酸來消除過量亞硝酸，且添加所得重氮鹽至N-(2-丙烯醯氧基乙基)-N-乙基苯胺(4.06 g, 0.02 mol)於乙酸水溶液中之溶液中。藉由逐滴添加氨水使冷溶液之pH值緩慢升高至4.5。2小時後，使混合物溫熱至室溫且在攪拌下緩慢添加硫酸銨(5%)。收集所得黏性固體(4)，用丙酮濕磨且乾燥。7.1 g, 82%。¹H NMR展示預期信號。

實例5：製備含有實例4之酸性黃甲基丙烯酸酯染料之黃色粒子

在250 ml 3頸燒瓶中，添加甲基丙烯酸甲酯(8.5 g, 0.085 mol)及甲基丙烯酸(0.17 g, 1.93 mmol)、酸性黃染料甲基丙烯酸酯(4)(0.18 g)、Vazo 67(0.8 g)、1-辛硫醇(0.5 g, 0.319 mmol)、十二烷(7.87 g)及如實例1中所用之NAD穩定劑(1.42 g, 50:50乙酸乙酯/乙酸丁酯中之30重量%)。在80°C油浴中攪拌反應混合物2小時。使溫度升高至120°C。添加二乙醇胺(0.2 g)。12小時後，使反應混合物冷卻至室溫。經由50微米濾布過濾分散液。用十二烷洗滌粒子。在洗滌液變成

無色後，將粒子再分散於十二烷中。

使經洗滌之黃色分散液離心且再分散若干次，以驗證黃色染料是否自粒子浸析。

上清液看來無色且透明，展示染料未浸析至十二烷中。

另外，藉由在適當範圍內(通常為350 nm-700 nm)進行紫外/可見光分光光度分析來分析上清液，以確定染料是否浸析。未偵測到浸析。

實例6：含有實例1之紅色粒子的電泳調配物

添加0.00643 g 氣溶膠-OT(Sigma-Aldrich)至十二烷中之2.13900 g實例1之紅色粒子(約25%固體含量)中，且渦旋混合。接著滾筒式混合分散液隔夜。

尺寸(438 nm)，電泳遷移率($0.04175 \mu\text{mcm/Vs}$)，ZP(-47.3 mV)。

實例7：含有實例1之紅色粒子的電泳調配物

添加0.00616 g OLOA-11000(Chevron Chemicals)至十二烷中之2.00151 g實例1之紅色粒子(約25%固體含量)中，且渦旋混合。接著滾筒式混合分散液隔夜。

尺寸(438 nm)，電泳遷移率($0.02538 \mu\text{mcm/Vs}$)，ZP(-24.7 mV)。

實例8：含有實例3之藍色粒子的電泳調配物

添加0.0500 g A-OT(Sigma Aldrich)至十二烷中之0.1139 g實例3之藍色粒子(約25%固體含量)、及0.8350 g十二烷中，接著渦旋混合。接著滾筒式混合分散液隔夜。

尺寸(320 nm)，電泳遷移率($2.305 \text{ m}^2/\text{Vs} \times 10^{-10}$)，ZP(-24.8

mV)。

實例9：含有實例3之藍色粒子的電泳調配物

添加 0.0076 g 清潔劑 Infineum E (Infineum Corporation) 至十二烷中之 0.1132 g 實例 3 之藍色粒子 (約 25% 固體含量)、及 0.8789 g 十二烷中，接著渦旋混合。接著滾筒式混合分散液隔夜。

尺寸 (307 nm)，電泳遷移率 ($8.148 \text{ m}^2/\text{Vs} \times 10^{-10}$)，ZP (+87.8 mV)。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99104011

C08J 3/20 (2006.01)

※申請日：99.2.9

※IPC 分類：G02F 1/167 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電泳顯示器之粒子

PARTICLES FOR ELECTROPHORETIC DISPLAYS

二、中文發明摘要：

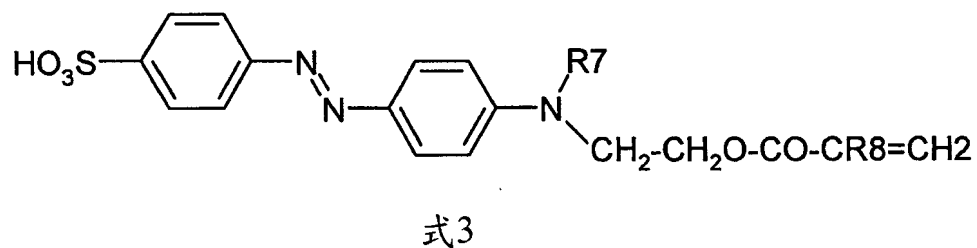
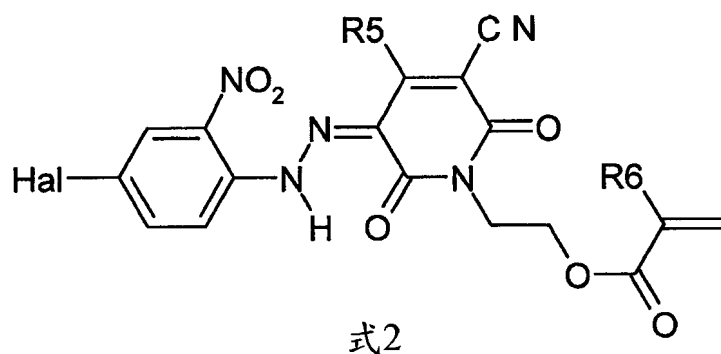
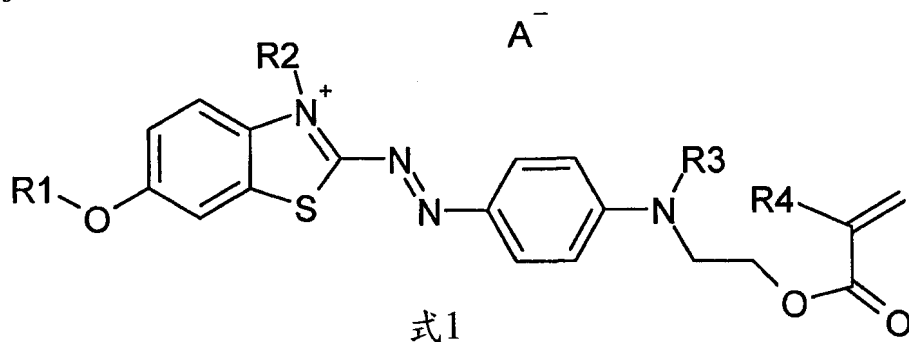
本發明係關於一種較佳具有用於保留電荷之表面官能基的著色聚合物粒子，其製備方法，此等粒子用於製備電泳裝置之用途，包含此類粒子及新穎水溶性染料之彩色電泳顯示器。

三、英文發明摘要：

This invention relates to coloured polymer particles preferably with surface functionality for charge retention, a process for their preparation, the use of these particles for the preparation of an electrophoretic device, colour electrophoretic displays comprising such particle, and new water-soluble dyes.

七、申請專利範圍：

1. 一種製備用於電泳裝置中之著色聚合物粒子之方法，其包含：
 - a)使至少一種可聚合染料、至少一種單體、較佳地至少一種空間穩定劑、至少一種引發劑及視情況選用之至少一種帶電共聚單體在非水性溶劑中發生反應，及較佳地，
 - b)洗滌該等著色聚合物粒子。
2. 如請求項1之方法，其特徵在於使用非水性非極性溶劑。
3. 如請求項1至2中任一項之方法，其特徵在於使用水不溶性染料。
4. 如請求項1至2中任一項之方法，其特徵在於使用水溶性染料。
5. 如請求項1至2中任一項之方法，其特徵在於使用共聚單體作為空間穩定劑。
6. 如請求項1至2中任一項之方法，其特徵在於該可聚合染料係由以下組成：發色團，較佳為偶氮基、蒽醌基或酞菁基；一或多種可聚合基團；視情況選用之連接基團；及視情況選用的改變物理特性之基團；及視情況選用之帶電基團。
7. 如請求項1至2中任一項之方法，其特徵在於該可聚合染料為分散紅(Disperse Red)1甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯；式1之染料，尤其為CI鹼性藍(Basic Blue)41之甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯衍生物；式2之染料，尤其其中Hal為Cl且R5及R6為CH₃；或式3之染料，尤其其中R7為C₂H₅且R8為

CH₃ ,

其中 R1、R2、R3、R5、R7 為烷基，較佳為 C1 至 C4 烷基，

R4、R6、R8 為 H 或 CH₃，

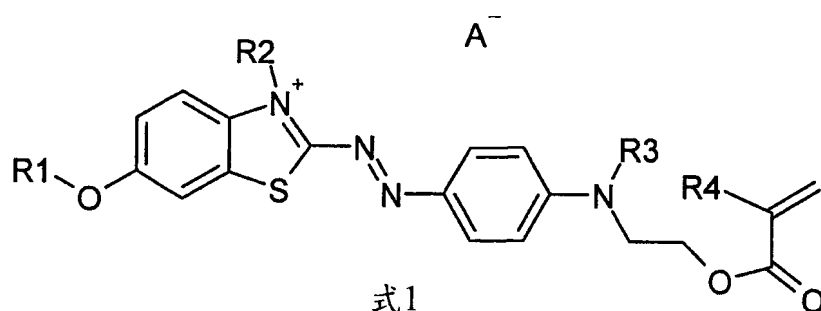
Hal 為鹵素，

A⁻ 為鹵素；一元酸(側氧基)陰離子，較佳為乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲磺酸根、對甲苯磺酸根、氫氧根或硝酸根。

8. 如請求項 1 至 2 中任一項之方法，其特徵在於該等聚合物

粒子係由包含可聚合染料、至少一種單體、空間穩定劑、引發劑及非水性非極性溶劑之組合物以分批法製得。

9. 如請求項1至2中任一項之方法，其特徵在於該等聚合物粒子之直徑為50 nm至1000 nm，較佳為150 nm至600 nm。
10. 一種著色聚合物粒子，其較佳係藉由如請求項1至9中任一項之方法獲得，該等粒子包含空間穩定劑及具有以下組份之單體單元：至少一種可聚合染料、至少一種單體、視情況選用之至少一種帶電共聚單體及視情況選用之至少一種交聯共聚單體。
11. 一種如請求項10之著色聚合物粒子之用途，其係用於製備單色、雙色或多色電泳裝置。
12. 一種電泳流體，其包含如請求項10之著色聚合物粒子。
13. 一種電泳顯示裝置，其包含如請求項10之著色聚合物粒子。
14. 一種式1化合物，

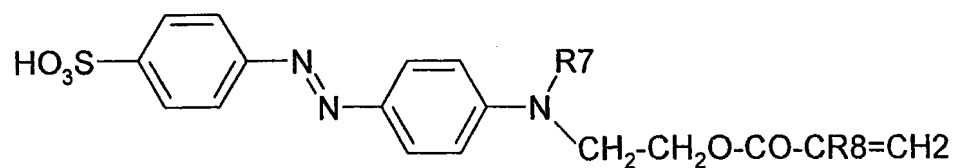


其中R1、R2、R3為烷基，較佳為C1至C4烷基，
R4為H或CH₃，

A⁻為鹵素；一元酸(側氧基)陰離子，較佳為乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲烷磺酸根、對甲苯磺酸根、氫氧根或硝酸根，其中較佳地，R1、R2、R4為CH₃，且R3為

C_2H_5 ，且 A^- 為甲磺酸根。

15. 一種式 3 化合物，



式 3

其中 R_7 為烷基，較佳為 C_1 至 C_4 烷基，

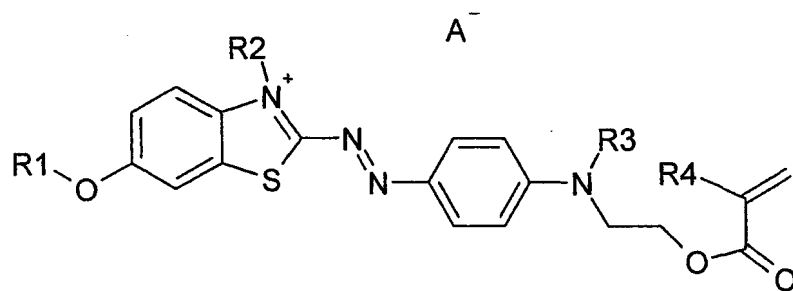
R_8 為 H 或 CH_3 ，其中較佳地， R 為 C_2H_5 且 R_8 為 CH_3 。

四、指定代表圖：

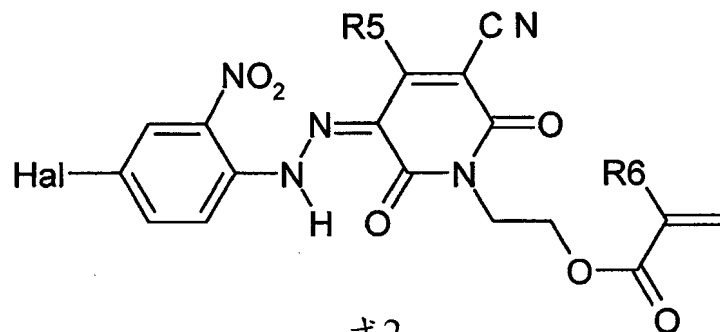
(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

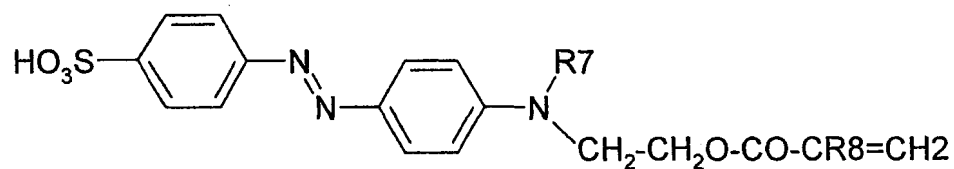
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



式 1



式 2



式 3