



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C09B 62/00 (2006.01)

C09D 5/44 (2006.01)

C09C 3/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년08월31일

(11) 등록번호

10-0753487

(24) 등록일자

2007년08월23일

(21) 출원번호

10-2006-0044394

(65) 공개번호

(22) 출원일자

2006년05월17일

(43) 공개일자

심사청구일자

2006년05월17일

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

권용구

서울시 동작구 대방동 508 대림e편한세상아파트 104-2002

김태희

서울시 강서구 가양1동 한강타운아파트 101동 702호

(74) 대리인

김홍균

(56) 선행기술조사문헌

KR100589125 B1

US4017476 A

US20050271970 A1

US5597485 A

심사관 : 이순국

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 전자종이 컬러 구현 다색 나노입자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자종이(e-paper)에 컬러를 구현할 수 있는 다색 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 무유화 공중합법으로 제조된 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자는 표면에 전하를 띠고 있는 하이드록시기에 의하여 반응염료에 염색이 용이하게 되어 선명한 컬러를 구현할 수 있는 다색 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자가 제공된다

대표도

도 1b

특허청구의 범위

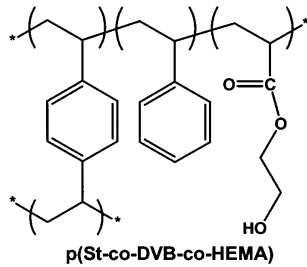
청구항 1.

전자종이용 다색 나노입자에 있어서,

상기 나노입자는 나노입자 전체 중량 대비 2.5중량%의 2-하이드록시메타크릴레이트를 포함하고 그리고 하기 화학식 1로 나타낸 하이드록시기가 표면에 도입된 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자이고,

상기 나노입자에 반응염료가 공유결합으로 염착된 것을 특징으로 하는 전자종이용 다색 나노입자.

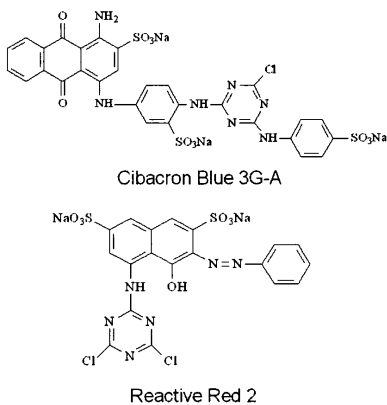
[화학식 1]



청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 반응염료는 아래 화학식 2로 나타내어지는 시바크론 블루(Cibacron Blue) 3G-A와 C. I. 반응성 빨강염료 2가 되는 것을 특징으로 하는 전자종이용 다색 나노입자.

[화학식 2]



청구항 3.

전자종이용 다색 나노입자의 제조방법에 있어서,

스티렌, 디비닐벤젠 및 2-하이드록시메타크릴레이트를 개시제로 과황산암모늄을 사용하여 무유화 중합법으로 중합하여 하이드록시기가 도입된 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자를 제조하는 단계; 및

상기 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자를 분산염료로 염색하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다색 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자종이(e-paper)에 컬러를 구현할 수 있는 다색 나노입자 및 그 제조방법, 특히 염색 방법에 관한 것이다.

일반적으로 전자종이 디스플레이 또는 전기영동 디스플레이(Electrophoretic display)로 불리는 새로운 디스플레이는 종이와 현대적인 디스플레이의 장점을 겸비한 표시장치로 알려져 있다.

전기영동현상은 어떤 입자가 매체(분산매체)에 현탁된 경우에 입자가 전기적으로 하전되고, 또한 전계가 하전입자에 인가되는 경우에 그들이 대향 전하를 가진 전극에 분산매체를 통해서 이동하는 현상이다. 이러한 현상을 이용하는 전자 잉크 또는 전기영동 디스플레이에 사용하기 위한 전기영동입자로 백색안료로는 산화티타늄(타이타니아), 흑색안료로는 잉크에 널리 사용되는 카본블랙 등이 일반적으로 사용되고 있다. 컬러 구현을 위한 다색안료의 경우 이온성 염료와 무기화합물과의 염으로 구성된 안료 등 많은 연구 개발이 진행 중이나 아직까지 적합한 안료가 제시되지 못하고 있는 실정이다. 또, 전기영동입자의 모양과 집합체의 수가 불균일하기 때문에 분산량의 조절이 어렵고 그리고 균일하게 분산시키는 것이 어렵다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전기영동 디스플레이의 컬러 구현을 위하여 다색 나노입자, 특히 다색 가교된 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

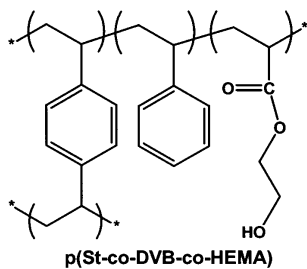
또한, 입자의 모양과 집합체의 수가 균일하여 분산량의 조절 및 분산이 용이한 다색 p(St-DVB-HEMA) 나노입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명은 섬유의 염색 시 가장 흔히 쓰이는 셀룰로오스계 섬유의 하이드록시기와 반응염료가 화학적 공유결합으로 염착되는 성질을 이용하여 p(St-DVB-HEMA) 입자를 염색하는 방법을 제공하려고 한다.

발명의 구성

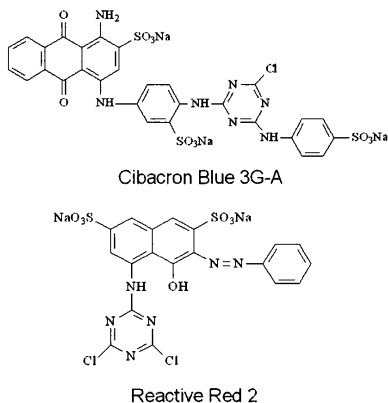
본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 하이드록시기가 표면에 도입된 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자에 반응염료가 염색된 하기 화학식 1로 나타내어지는 다색 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자가 제공된다.

[화학식 1]



본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 반응염료는 아래 화학식 2로 나타내어지는 시바크론 블루(Cibacron Blue) 3G-A와 C. I. 반응성 빨강염료 2를 사용할 수 있다.

[화학식 2]



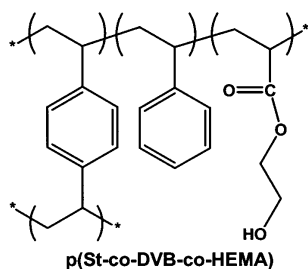
본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 스티렌, 디비닐벤젠 및 2-하이드록시메타크릴레이트를 개시제로 과황산암 모늄을 사용하여 무유화 중합법으로 중합하여 하이드록시기가 도입된 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자를 분산염료로 염색하는 단계를 포함하는 다색 폴리(스티렌/디비닐벤젠/2-하이드록시메타크릴레이트) 나노입자의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 반응염료를 사용한 염색은 50℃의 온도에서 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

이하 본 발명을 더 상세히 설명한다.

본 발명은 전자종이 컬러 구현을 위하여 무유화 에멀전 중합법을 이용하여 p(St-DVB-HEMA)나노입자의 표면에 음전하를 띠게 하고, 반응염료로 염색하여 선명한 전자종이 컬러를 구현할 수 있는 하기 화학식 1로 나타내어지는 다색 p(St-DVB-HEMA) 나노입자를 제공할 수 있다.

[화학식 1]



무유화 에멀전 중합법은 나노 규모의 직경을 가진 단분산 중합체 입자를 제조하기 위한 유용한 방법의 하나로 알려져 있다. 이 방법을 이용하면 사용하는 개시제의 전하를 띠는 그룹이 제조된 나노입자의 표면에 존재하여 입자를 안정화시킴과 동시에 전하를 부여하게 되는 효과를 얻을 수 있다.

반응염료는 화학구조상 트리아진기에 클로라이드를 포함하고 있기 때문에 알칼리 조건에서 친핵성 치환 반응에 의해 입자의 하이드록시기와 공유결합이 가능하다. 그러므로 물리적인 흡착으로 염색하는 것과 비교할 때 탈착의 위험이 없다. 또한 반응염료의 경우 $-SO_3Na$ 기와 같은 여러 개의 음이온성 수용화기를 가지고 있으므로 음이온성 표면 전하를 띠는 입자에 고착할 경우 입자의 표면 전하를 증가시키는 효과도 기대할 수 있어서, 폴리머 입자를 합성할 때 반응염료와 반응 가능한 관능기의 도입이 필요하다. 본 발명의 경우는 2-하이드록시메타크릴레이트(2-hydroxymethacrylate)를 단량체로 첨가하여, 처음 중합할 때부터 입자의 표면에 하이드록시기를 도입하여 제조공정을 축소하고 반응염료의 염색성 향상을 도모하였다.

본 발명의 p(St-DVB-HEMA) 나노입자를 제조하기 위하여, 단량체로는 스티렌, 디비닐벤젠 및 2-하이드록시메타크릴레이트를, 개시제는 음이온을 띠는 과황산암모늄(APS, ammonium persulfate)을 사용하였다. 이때 중합온도는 60 내지 80℃, 바람직하게는 70℃로 하고, 중합시간은 13 내지 15시간, 바람직하게는 14시간으로 한다.

가교된 입자를 중합하기 위해 DVB는 전체 단량체 대비 18 내지 22중량%로 첨가하면 되고, 바람직하게는 20중량%의 중량비로 첨가한다.

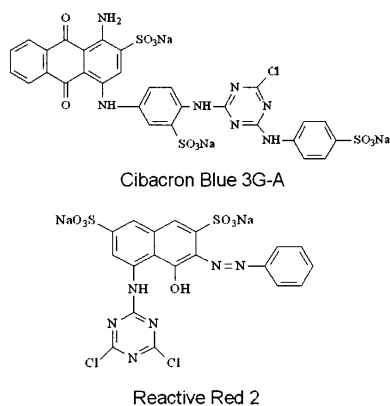
본 발명의 가교된 p(St-DVB-HEMA)입자는 입자 제조 후 유독한 유기용매에서 실시되는 반응과정이 없이 중합하면서 표면에 하이드록시기의 도입이 가능하다. 이 경우에도 HEMA는 OH기로 인해 물과 친화성이 있으므로 중합하는 동안 물과 인접한 입자의 표면에 위치한다.

HEMA 사용량은 나노입자 전체 중량 대비 2.5중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 이는 HEMA를 도입하는 양이 많을수록 입자의 표면이 거칠어지고, 2.5 wt%를 넘어설 경우 안정한 입자의 형성이 불가능하기 때문이다.

무유화 중합법으로 중합된 전하를 띠고 있는 입자를 반응염료로 염색을 하여, 반응염료가 가진 전하가 더 부가되어 전기영도 이동도가 향상된 다색 p(St-DVB-HEMA) 나노입자를 제조한다.

본 발명에서 반응염료는 시바크론 블루(Cibacron Blue) 3G-A와 C. I. 반응성 빨강염료 2를 사용하였다. 이들 염료는 아래 화학구조식 2로 나타낸 바와 같이 공통적으로 트리아진기에 클로라이드와 같은 반응성기를 가지고 있다. p(St-DVB-HEMA) 나노입자의 표면에 생성된 하이드록시기와 클로라이드 반응기가 공유결합하여 염착이 이루어진다.

[화학식 2]



아래에서 실시 예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시 예

실시 예1

나노입자의 제조

스티렌, 디비닐벤젠 및 2-하이드록시메타크릴레이트를 개시제 과황산암모늄(APS, ammonium persulfate)를 사용하여 무유화 공중합법으로 가교된 공중합체 나노입자를 제조한다. 이때, 물 285 ml에 단량체의 조성은 스티렌 9g, 디비닐벤젠 3g, 2-하이드록시메타크릴레이트 3g이며 개시제 APS는 0.392g을 이용하였다. 염의 농도는 NaCl 0.05 g으로 맞추었다. 교반기, 환류 콘덴서 및 질소 주입 시스템이 장착된 250ml 둥근 플라스크를 이용하였고 APS 개시제를 300 rpm 속도로 교반하면서 반응기에 첨가했다. 그리고나서 70℃온도에서 14시간 동안 중합했다. 중합 후, 입자를 증류수에서 원심분리/재분산을 세 번 이상 순환 실시하여 정제하였다. 마지막으로 동결건조하여 나노입자를 얻었다.

p(St-DVB-HEMA) 입자의 염색

표면에 하이드록시기가 도입된 p(St-DVB-HEMA) 나노입자 0.5 g을 4 g/L의 반응염료 수용액에 분산시켰다. 이후, 1M NaOH 수용액을 이용하여 pH 12로 조절하였고, 50 °C에서 24시간 염색하였다. 염색 후, 수 회 원심분리하여 세척하고, 동결건조하여 입자를 얻었다.

제조된 입자의 평가

본 발명에 따라 제조된 나노입자의 모양 및 분산 상태를 전자주사현미경(SEM)으로 검사하였다. 열전이온도는 열 분석기 DSC 2920을 사용하여 10°C/min 속도로 가온하면서 질소분위기하에서 측정했다. US/VIS 스펙트로미터를 사용하여 흡광도를 측정하였다. FTIR 스펙트럼을 실시했다. 전기영동 이동도는 ELS-8000으로 동적 빛 산란(dynamic light scattering, DSC)로 결정했다.

본 발명에 따라 제조된 p(St-DVB-HEMA) 나노입자의 크기 및 분산 상태는 주사전자현미경으로 검사하였고, 그 결과를 도 1a 및 도 1b에 나타내었다.

p(St-DVB-HEMA)에 염색된 입자의 색깔은 도 2에 나타난 바와 같다. 반응염료로 염색된 칼라입자는 입자를 중합할 때부터 음이온성 개시제(APS)를 사용했기 때문에 무유화 중합 후 (-)전하를 나타낸다. 물에 분산된 입자가 나타내는 표면 전하 값을 제타 분석기(zeta analyzer)를 이용하여 측정하였으며 염색 후 제타 전위(zeta potential)는 41.7 mV, 이동도(mobility)는 $3.021 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 보였다.

발명의 효과

본 발명에 따라 제조된 나노입자는 색깔이 선명하고, 전기영동 이동도가 높아서, 전자종이에서 선명한 컬러를 구현할 수 있다.

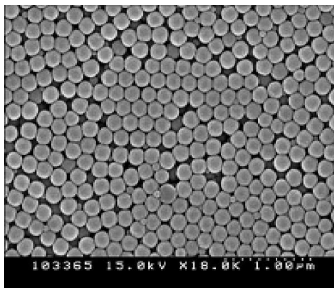
도면의 간단한 설명

도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따라 제조된 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠-co-2-하이드록시에틸렌메타크릴레이트)(이하, 'p(St-DVB-HEMA)'라 한다)의 염색 전후의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

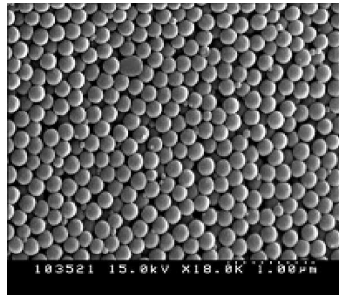
도 2는 본 발명에 따라 제조된 p(St-DVB-HEMA) 나노입자를 파랑, 빨강으로 염색한 것을 나타낸 사진이다.

도면

도면1a



도면1b



도면2

