



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103547655 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201280022795. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 05. 03

C09K 19/60(2006. 01)

(30) 优先权数据

11003774. 4 2011. 05. 09 EP

(56) 对比文件

WO 2008061606 A1, 2008. 05. 29,

WO 2009100803 A2, 2009. 08. 20,

WO 2010089060 A2, 2010. 08. 12,

CN 1789289 A, 2006. 06. 21,

US 5942030 A, 1999. 08. 24,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/001898 2012. 05. 03

审查员 孙力力

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/152409 EN 2012. 11. 15

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 劳拉·拉蒙-吉梅内斯

乔纳森·亨利·威尔逊

欧文·列于·帕里

马克·约翰·古尔丁 罗杰·肯普

路易斯·迪亚娜·法兰德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

基于反应性介晶的聚合物粒子

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种反应性介晶的单体单元的聚合物粒子、其制备方法、这些粒子的如下用途以及电泳流体和显示器, 这些粒子用于制备光学、电光学、电子、电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和/或装置以及安全、美容、装饰和诊断应用。

1. 一种具有光学各向异性和形状各向异性的聚合物粒子,所述聚合物粒子包含如下的单体单元:至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶,至少一种可聚合染料,任选地至少一种共聚单体,和任选地至少一种可聚合稳定剂。

2. 根据权利要求1所述的聚合物粒子,其特征在于所述可聚合染料包含偶氮染料,金属化染料,蒽醌染料,酞菁染料,苯并二呋喃酮染料,亮蓝衍生物,吡咯啉染料,方酸染料,三苯二噻吩染料,或这些染料的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物粒子,其特征在于所述粒子显示形状各向异性和内部分子各向异性。

4. 一种用于制备具有光学各向异性和形状各向异性的聚合物粒子的方法,所述聚合物粒子包含至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶以及任选地至少一种共聚单体,所述方法包括

a) 形成如下的乳液,该乳液包含至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶、至少一种非极性溶剂、至少一种引发剂、至少一种表面活性剂和任选地至少一种共聚单体,

b) 使所述乳液聚合,

并且任选地

c) 分离、洗涤和/或干燥所述聚合物粒子。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于如下制备所述步骤a)的乳液:a1)通过混合至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶和任选地至少一种共聚单体并且加热至高于其熔点,形成单体熔体,a2)通过混合至少一种非极性溶剂和至少一种表面活性剂,形成非极性相,a3)合并所述单体熔体和所述非极性相,和a4)使所述合并相均质化以形成所述乳液。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于所述步骤a)的乳液包含至少一种可聚合染料、和任选地至少一种共聚单体。

7. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于所述表面活性剂是具有嵌段、支链、接枝或梳状结构的共聚物,其包含至少一个脂族部分和至少一个芳族部分。

8. 包含至少一种反应性介晶的单体单元的根据权利要求1至3中的一项所述的聚合物粒子的如下用途,所述聚合物粒子用于光学、电光学、电子电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和/或装置中,和安全、美容、装饰和诊断应用中。

9. 根据权利要求8所述的用途,其特征在于所述聚合物粒子用于制备单色、双色或多色的电泳装置。

10. 通过根据权利要求4至7中的一项所述的方法制备的包含至少一种反应性介晶的单体单元的聚合物粒子的如下用途,所述聚合物粒子用于光学、电光学、电子电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和/或装置中,和安全、美容、装饰和诊断应用中。

11. 根据权利要求10所述的用途,其特征在于所述聚合物粒子用于制备单色、双色或多色的电泳装置。

12. 一种电泳流体,其包含具有光学各向异性和任选地形状各向异性的包含如下单体单元的聚合物粒子:至少一种具有至少一个可聚合基团的反应性介晶,任选地至少一种共聚单体,任选地至少一种可聚合染料,和任选地至少一种可聚合稳定剂。

13. 根据权利要求 12 所述的电泳流体,其特征在于所述聚合物粒子包含至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶的单体单元。

14. 根据权利要求 12 至 13 中的一项所述的电泳流体,其特征在于所述聚合物粒子包含至少一种可聚合染料的单体单元。

15. 一种电泳显示装置,其包含根据权利要求 12 至 14 中的一项所述的电泳流体。

16. 根据权利要求 15 所述的电泳显示装置,其特征在于通过如下的技术来施加所述电泳流体,所述技术选自喷墨印刷、槽模喷涂、喷嘴喷涂和柔性版印刷,或任何其它接触或非接触式的印刷或沉积技术。

基于反应性介晶的聚合物粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及包含至少一种反应性介晶的单体单元的聚合物粒子、其制备方法、这些粒子的如下用途以及电泳流体和显示器,所述聚合物粒子用于制备光学、电光学、电子电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和 / 或装置以及安全、美容、装饰和诊断应用中。

背景技术

[0002] 反应性介晶(RM)当在其展现热致液晶相(通常为向列相、胆甾相或近晶相)的温度下聚合时,产生具有一定程度的光学各向异性的聚合物。这种性质已经广泛用于光学膜领域中以在平板显示器、尤其是液晶显示器中进行补偿和亮度增强。

[0003] WO 2003027761、DE 19602848、DE 19602795、JP 2001262144 和 WO 2004005425 中已经公开,一系列 RM 可用以制备粒子(有时描述成薄片)。这些粒子能够反射各种波长的颜色,并且已经证实可应用于颜料和宽带反射膜中。另外,在讨论热转换 PDLC 装置的 JP 10062739 中,公开了在电光学装置中使用含有各种量 RM 的粒子的方法。

[0004] 在 2001 年,Crawford 等(Applied Physics Letters (应用物理学快报),78 (18), (2001),2643-2645) 使用在甘油中的乳化方法,然后用紫外光进行原位光聚合步骤,从 RM257 制备粒子。这些粒子在面内电场下旋转。Shafran 等(Mater. Res. Soc. Symp. Proc(材料研讨会论文集.) 1096 (2008)) 也报道了使用模板和紫外光以固定构象从 RM257 制得的纳米棒。这些棒在 DC 电场和 AC 电场下示出旋转运动和平移运动。

[0005] Fernandez 等(Soft Matter (软物质),2, (2006),105-108) 也已描述了使用微流体在水中产生单分散粒子从而制备各向异性 LC 粒子。通过增大 PVA 的量,可以制备可伸展以获得类晶团聚体粒子的膜。可以通过在紫外光下聚合伸展膜来固定这种构象。虽然这种方法可用以获得兼备形状各向异性和内部各向异性的粒子,但因为使用的溶剂也具有极性,所以它不是一种适于制备可直接用于电子光学装置中的粒子的合成方法。

[0006] Sandomirski 等通过在水溶液中乳化和原位光聚合制备了 100nm-1 μ m 的 RM257 胶体粒子(J. Phys.:Condens. Matter (凝聚态物理杂志),16, (2004),4137-4144)。Spillmann 等(Langmuir,25, (2009),2419-2426) 已关于根据表面活性剂的 LC 胶体的形成和稳定性进行了研究,其中通过超声处理溶解于氯仿和水中的 RM 制备了 200nm 的胶体。Terentjev 等通过微乳液技术合成了由主链液晶聚合物构成的粒子(Nature Materials (自然材料),4, (2005),486-490)。他们观察到根据粒度具有不同纵横比的椭圆体粒子。

[0007] 在所述的现有技术中,因为粒子太小以致不能通过光学显微法分辨,所以未测定粒子内液晶的分子取向。

[0008] Zentel 等示出,也可以通过在乙醇 / 甲氧基乙醇的混合物(Macromolecules (大分子),39, (2006),8326-8333) 和 THF/ 硅油的混合物(Macromol. Chem. Phys (大分子化学物理),210, (2009),1394-1401 和 Soft Matter (软物质), (2010),6,4112-4119) 中进行分散聚合以制备 RM 粒子。通过这种方法获得的球形粒子示出光学各向异性并且可在电场和光镊下进行操纵。Zentel 等还通过微流体合成了示出椭圆体形状的弹性体 LC 粒子(Adv.

Mater (先进材料), (2009), 21, 4859-4862)。然而,所有这些粒子都是仅使用单丙烯酸酯 RM 合成的,从而限制了应用范围和其性质的灵活性。Zentel 等合成的微米尺寸的球形胶体展现光学各向异性。然而,不同指向矢取向的混合物存在于同一体系内部并且其不显示出形状各向异性。

[0009] 上述文献描述了不适用于粒子大规模合成、即使用微流体的粒子合成,其仅可能每天生产小体积的粒子。由非常有限范围的 RM 制备粒子,并且因此所述粒子不具有期望的性质。在现有技术中,仅描述了使用极性溶剂而非低介电溶剂进行粒子合成。对于显示器应用,特别是在 EPD 中,关键的是不引入极性杂质,极性杂质将对显示器的操作具有不利影响。已知如果在极性溶剂中制备粒子,那么非常难以除去所有痕量的溶剂。粒子表面上的痕量极性溶剂影响粒子转移至显示器中所使用最终溶剂中的能力。另外,在极性溶剂中制备并且转移至适于 EPD 的非极性溶剂例如十二烷或十六烷中的粒子,不会充分地分散并且得到不良的显示性能。因此期望在非极性溶剂中,且优选在可直接用于最终显示器应用中的溶剂例如十二烷中,制备用于显示器应用、特别是用于 EPD 的粒子;因此避免了既昂贵又费时并且可能在显示器中引入不期望的杂质的溶剂转移。

[0010] 总之,需要由反应性介晶得到的新型聚合物粒子,该聚合物粒子尤其是具有形状各向异性和光学各向异性两者。因此,本发明涉及将产生光学各向异性聚合物的能力扩展至聚合物微粒领域。在从 LC 相例如向列 LC 相、胆甾 LC 相和近晶 LC 相的反应性介晶合成聚合物微粒之后已公开一系列新的且未预料到的性质。这些性质使其成为大范围应用例如新型显示模式、电泳显示器和液晶混合物中添加剂的可能材料。在一些情况下,粒子展现形状各向异性以及内部分子各向异性。这使其对于上述应用来说尤其令人关注。

发明内容

[0011] 本发明涉及具有光学各向异性和形状各向异性的包含至少一种反应性介晶的单体单元的聚合物粒子,所述聚合物粒子的制备方法,这些粒子的如下用途,其用于制备光学、电光学、电子、电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和 / 或装置以及安全、美容、装饰和诊断应用,以及如下的电泳流体和显示器,其包含具有光学各向异性和任选地形状各向异性的包含至少一种反应性介晶的单体单元的聚合物粒子。在这种情况下,形状各向异性涉及但不限于例如红血球状形状的粒子和类晶团聚体粒子。

[0012] 特别地,本发明涉及具有光学各向异性和形状各向异性的包含如下单体单元的新型聚合物粒子:至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶,至少一种作为共聚单体的可聚合染料,任选地至少一种共聚单体,任选地至少一种交联共聚单体,任选地至少一种离子共聚单体以及任选地至少一种可聚合稳定剂。

[0013] 优选地,所述用作共聚单体的可聚合染料选自偶氮染料,优选单偶氮染料、双偶氮染料和 / 或金属化偶氮染料,金属化染料,蒽醌染料,酞菁染料,苯并二呋喃酮染料,亮蓝衍生物,吡咯啉染料,方酸染料,三苯二噻吩染料,或这些染料的混合物。根据本发明的聚合物粒子可显示形状各向异性和内部分子各向异性。

[0014] 本发明的主题具体涉及光学透明的、任选地通过共聚染料着色的并且形状各向异性的聚合物粒子,其通过乳液聚合制备。因为这些粒子在低介电介质中当经受施加的电场时展现电泳迁移率,所以这些粒子尤其是用于电泳显示器领域。

[0015] 另外,所述粒子可具有以下性质:均匀的交联网状结构以实现耐溶剂性、当分散于溶剂介质中时的不溶胀性质、冲击强度、硬度、在作为显示器应用的最常用介质的非极性连续相中的分散能力、介电介质中的高电泳迁移率、优异的转换特性、在相当的电压下更快的响应时间、亮色、使其适合用作散射性反射或溶剂匹配粒子的在一定范围内可调的折射率。另外,所述材料在连续相中的低溶解度也会减小粒子经历奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化过程的趋势。

[0016] 可从大量反应性介晶制备根据本发明的新型聚合物粒子和根据本发明的新型电泳流体中使用的聚合物粒子。原则上,具有至少一个可聚合基团、优选地具有至少两个可聚合基团的任何反应性介晶都是合适的。可由一种反应性介晶或称为反应性介晶混合物(RMM)的数种反应性介晶的共混物制备粒子。粒子也可以含有一定量的如下共聚单体,所述共聚单体可为能够与所选择 RM 或 RMM 共聚的任何合适的单体。

[0017] 可经由此处所述方法通过将可聚合二色性染料或优选地另一可聚合染料引入粒子形成步骤中来制备着色的聚合物粒子。术语二色性染料是指,该染料优选与 LC 的指向矢对准。

[0018] 如 WO 2009100803 中所述,也可如下引入染料:使所形成的粒子在含添加染料的合适溶剂中溶胀,然后借助于蒸馏或其它方法除去溶胀的溶剂以留下着色粒子。

[0019] 如 WO 2010/089058 中所述,也可如下引入染料:使所形成的粒子在含添加的预聚合染料的合适溶剂中溶胀,然后借助于蒸馏或其它方法除去溶胀的溶剂以留下着色粒子。

[0020] 如 WO 2010/089059 中所述,也可如下制备着色粒子:使所形成的粒子在含添加的染料单体和引发剂的合适溶剂中溶胀,且使这种添加的染料在所述粒子中聚合,然后除去溶胀的溶剂。

[0021] 术语“液晶”、“介晶化合物(mesomorphic compound)”或“介晶性化合物(mesogenic compound)”(也简称为“介晶”(mesogen))是指在适合的温度、压力和浓度条件下可作为介晶相存在或特别是作为 LC 相存在的化合物。非两亲性介晶化合物包含例如一个或多个杆状、香蕉状或碟状介晶基团。

[0022] 术语“杆状”是指棒或板/板条状化合物或基团。术语“香蕉状”是指弯曲基团,其中两个通常为杆状的介晶基团通过半刚性基团以非共线的方式连接。

[0023] 术语“碟状”是指盘状或片状的化合物或基团。

[0024] 术语“介晶基团”是指具有诱导液晶(LC)相特性的能力的基团。介晶基团尤其非两亲型介晶基团通常是杆状或碟状的。包含介晶基团的化合物本身未必展现 LC 相。其也可能仅在与其它化合物的混合物中,或当将介晶化合物或其混合物聚合时,才示出 LC 相特性。为了简单起见,术语“液晶”在下文中用于介晶材料和 LC 材料两者。

[0025] 杆状液晶化合物通常包含杆状,即棒状或板条状的介晶基团,所述基团由一个或多个彼此直接连接或通过连接基团连接的芳族或脂环族基团组成,其任选地包含连接至棒的短端的端基,并且任选地包含一个或多个连接至棒的长侧的侧基,其中这些端基和侧基通常例如选自二价碳基或烃基基团,极性基团如卤素、硝基、羟基等,或可聚合基团。

[0026] 碟状介晶化合物通常包含碟状,即相对平坦的盘状或片状介晶基团,所述基团由例如一个或多个稠合芳族或脂环族基团组成,例如三亚苯,且任选地包含一个或多个如下的端基,其连接至该介晶基团并且选自上述端基和侧基。

[0027] 术语“反应性介晶”(RM)是指可聚合的介晶或液晶化合物,优选是单体化合物。

[0028] 具有一个可聚合基团的可聚合化合物也称为“单反应性”化合物,具有两个可聚合基团的化合物称为“二反应性”化合物,并且具有超过两个可聚合基团的化合物称为“多反应性”化合物。没有可聚合基团的化合物也称为“非反应性”化合物。

[0029] 下文还称为“Sp”的术语“间隔基”或“间隔基团”为本领域普通技术人员所知并且描述于文献中。除非另有说明,否则术语“间隔基”或“间隔基团”在上下文表示柔性有机基团,其在可聚合介晶化合物(“RM”)中连接介晶基团和一个或多个可聚合基团。

[0030] 根据本发明的反应性介晶优选含有至少一个可聚合基团,例如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、丙烯腈、 α -取代的丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基、取代的乙烯基。尤其优选甲基丙烯酸酯基团和/或丙烯酸酯基团。RM 优选含有至少两个可聚合基团,尤其含有两个甲基丙烯酸酯基团和/或丙烯酸酯基团。还优选具有一个可聚合基团的 RM 和具有至少两个可聚合基团的 RM 的混合物。

[0031] 还可以使用具有至少两个可聚合基团的 RM 的混合物。也可使用具有一个可聚合基团的 RM 和具有至少两个可聚合基团的 RM 的混合物。

[0032] 可优选使用具有两个可聚合基团的 RM 和具有至少三个可聚合基团的 RM 的混合物。

[0033] 在本发明的另一优选变体中,使用具有两个可聚合基团的 RM 和手性 RM 的混合物。

[0034] 根据本发明的具有至少两个可聚合基团的 RM 优选选自式 I 化合物

[0035] $P-Sp-A-Sp-P$ (I)

[0036] 其中 P 是可聚合基团, Sp 是间隔基团,并且 A 是介晶基团。

[0037] 根据本发明的 RM 优选选自式 II 化合物

[0038] $P-Sp-Ar-Sp-Ar-Sp-P$ (II)

[0039] 其中 P 是可聚合基团, Sp 是间隔基团,并且 Ar 是芳族基团。

[0040] 优选的间隔基团是亚烷基链、聚醚、聚二烷基硅氧烷。间隔基团 R 可例如为基团 $-(A-B)_m-$, 其中 A= 直链或支链的亚烷基, 优选地具有 1 至 12 个碳原子、尤其具有 1 至 4 个碳原子, B=O 或 S、优选为 O, 并且 m=0 至 5、优选为 1 至 3。特别地, 间隔基团 R 是基团 $-(CH_2CHR-O)_m-$, 其中 m=0 至 5、优选为 1 至 3, 并且 R=H 或 C_{1-4} 烷基、尤其为 H 或 CH_3 。

[0041] 另外优选式 III 化合物

[0042] $P-Sp-MG-Sp-P$ III

[0043] 其中 P 和 Sp 彼此独立地具有式 I 中给出的含义或在上下文给出的优选含义之一, 并且 MG 是棒状介晶基团, 其优选地选自式 IV

[0044] $-(A^3-Z^3)_n-A^4-$ IV

[0045] 其中

[0046] A^3 和 A^4 在多次出现的情况下彼此独立地为芳族或脂环族基团, 其任选地含有一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子, 并且任选地被如上定义的 L 单取代或多取代,

[0047] Z^3 在多次出现的情况下彼此独立地表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^{00}$ 、 $-NR^0-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^0-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键, 优

选 -COO-、-OCO- 或单键,

[0048] R^0 和 R^{00} 彼此独立地表示 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基,

[0049] Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示 H、F、Cl 或 CN,

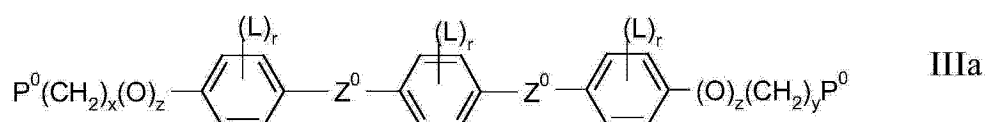
[0050] n 为 1、2、3 或 4, 优选 1 或 2, 最优选 2。

[0051] 优选的基团 A^3 和 A^4 包括但不限于呋喃、吡咯、噻吩、噁唑、噻唑、噻二唑、咪唑、亚苯基、亚环己基、亚双环辛基、亚环己烯基、吡啶、嘧啶、吡嗪、萘、二氢化茚、萘、四氢化萘、蒽和菲, 所有这些都没有被取代或被 1、2、3 或 4 个如上定义的基团 L 取代。

[0052] 特别优选的基团 A^3 和 A^4 选自 1, 4- 亚苯基、吡啶 -2, 5- 二基、嘧啶 -2, 5- 二基、噻吩 -2, 5- 二基、萘 -2, 6- 二基、1, 2, 3, 4- 四氢萘 -2, 6- 二基、二氢化茚 -2, 5- 二基、亚双环辛基或 1, 4- 亚环己基, 其中一或两个不相邻的 CH_2 基团任选地被 O 和 / 或 S 代替, 其中这些基团没有被取代或被 1、2、3 或 4 个如上定义的基团 L 取代。

[0053] 优选的式 III 化合物选自式 IIIa

[0054]



[0055] 其中

[0056] Z^0 为 -COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=C H-COO- 或单键,

[0057] P^0 在多次出现的情况下彼此独立地为可聚合基团, 优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、氧杂环丁烷、环氧基、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚或苯乙烯基团,

[0058] L 具有式 I 中给出的含义并且优选地在多次出现的情况下彼此独立地选自 F、Cl、CN 或任选卤代的具有 1 至 5 个 C 原子的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,

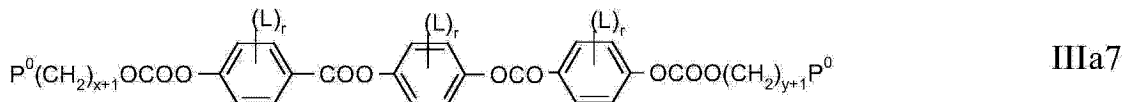
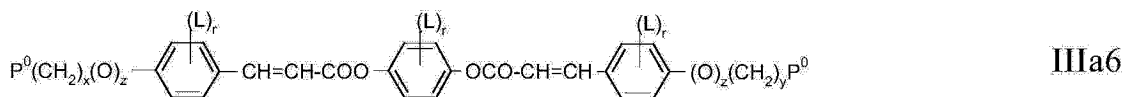
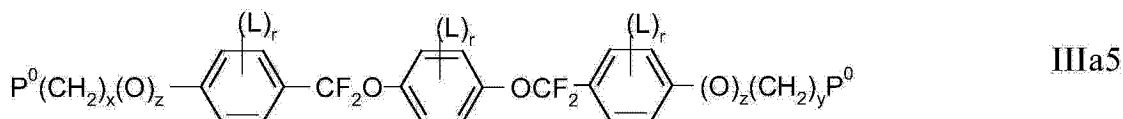
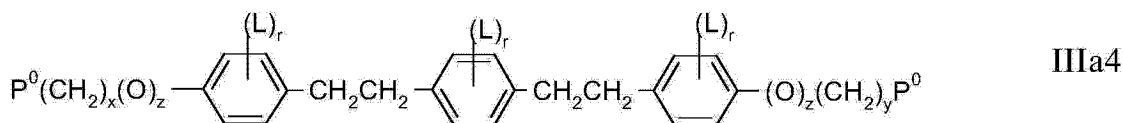
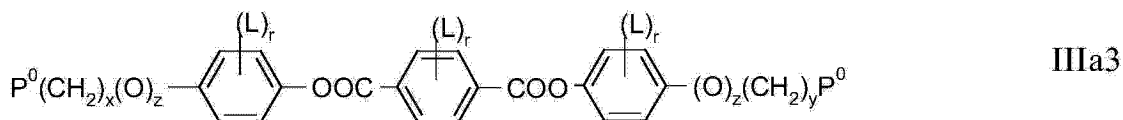
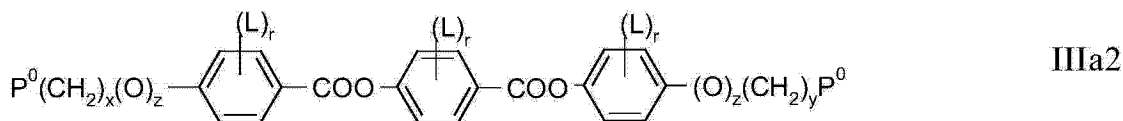
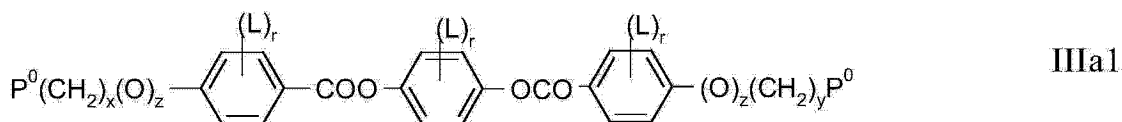
[0059] r 为 0、1、2、3 或 4,

[0060] x 和 y 彼此独立地为 0, 或 1 至 12 的相同或不同的整数,

[0061] z 为 0 或 1, 如果相邻的 x 或 y 为 0, 那么 z 为 0。

[0062] 非常优选的式 III 化合物选自下式:

[0063]



[0064] 其中 P^0 、 L 、 r 、 x 、 y 和 z 具有式 IIIa 中给出的含义或在上下文给出的优选含义之一。尤其优选式 IIIa1、式 IIIa2 和式 IIIa3 的化合物，特别是式 IIIa1 的化合物。

[0065] 除式 I、式 II、式 III、式 IIIa 和式 IIIa1 至式 IIIa7 化合物以外，RM 混合物还可含有一种或多种另外的 RM。这些另外的 RM 优选为杆状单体。非常优选地，这些另外的 RM 选自下式：



[0067] 其中 P 、 Sp 和 MG 具有式 I、式 III 和式 IV 中给出的含义，

[0068] R^2 表示 $P-\text{Sp}-$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SF}_5$ ，任选取代的甲硅烷基，具有 1 至 12 个、优选地 1 至 6 个 C 原子的直链或支链的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中一个或多个 H 原子任选被 F 或 Cl 代替，

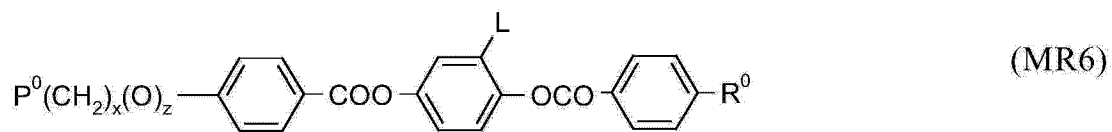
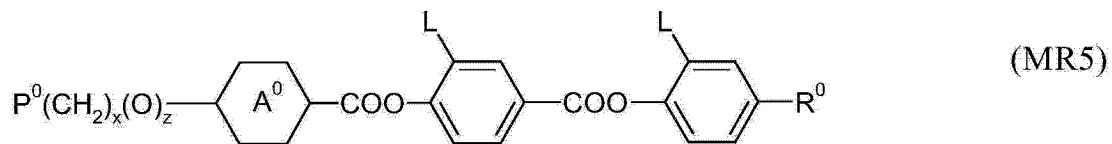
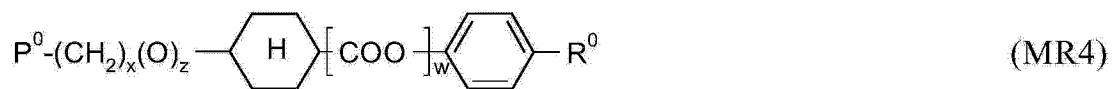
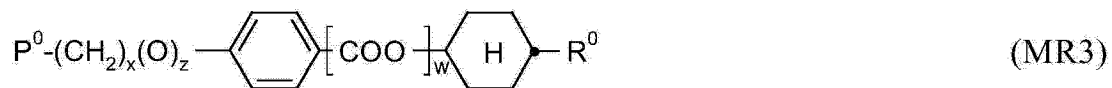
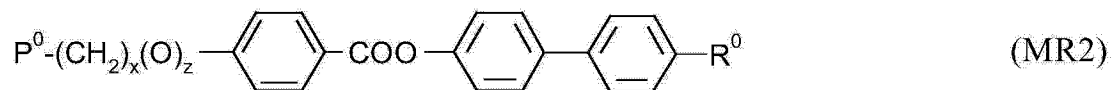
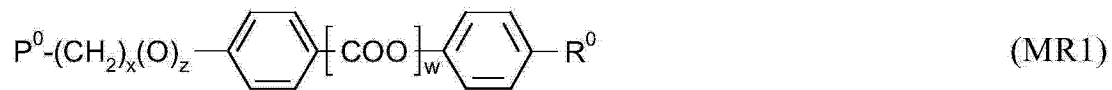
[0069] X 为卤素，并且

[0070] R^0 和 R^{00} 彼此独立地表示 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基。

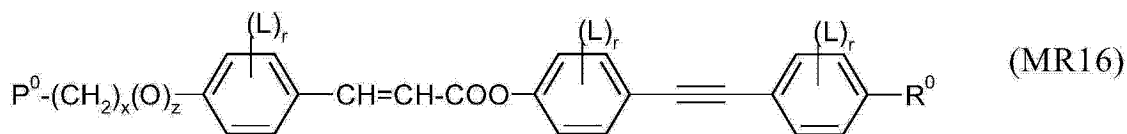
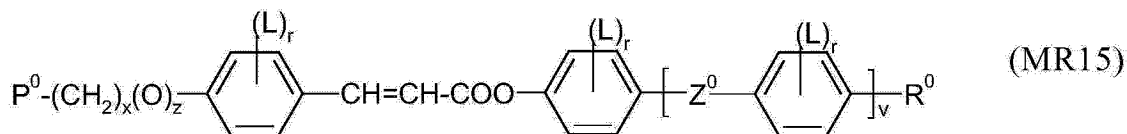
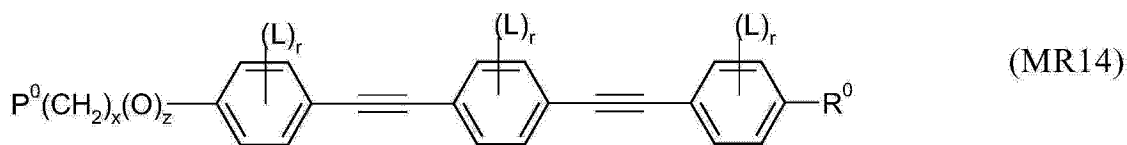
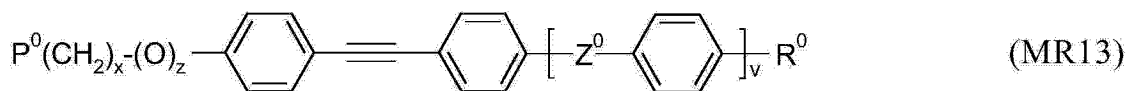
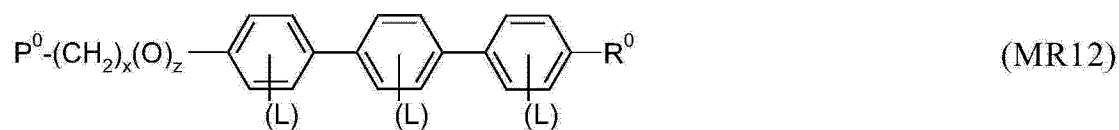
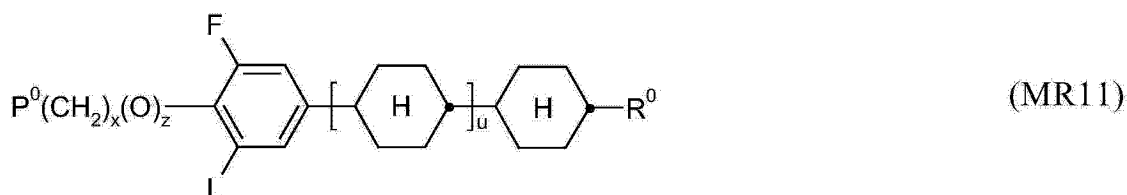
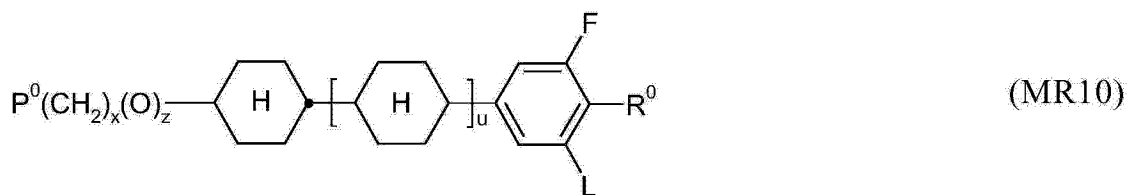
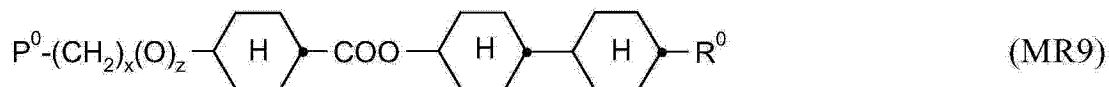
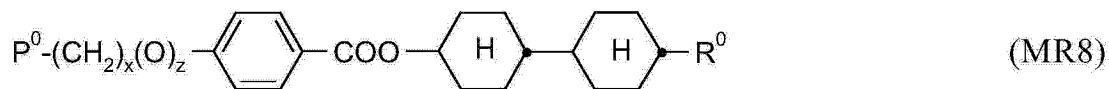
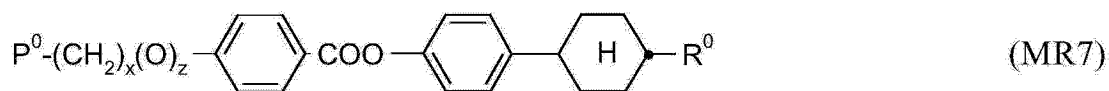
[0071] 可通过本身已知的方法和有机化学标准著作如 Houben-Weyl、Methoden der organischen Chemie、Thieme-Verlag、Stuttgart 中所述的方法制备另外的 RM。例如在 WO 93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 224、WO 95/22586、WO 97/00600、US 5,518,652、US

5, 750, 051、US 5, 770, 107 和 US 6, 514, 578 中公开了合适的 RM。下表中示出特别合适且优选的 RM 的实例。

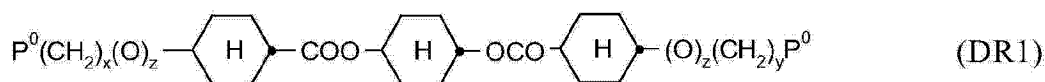
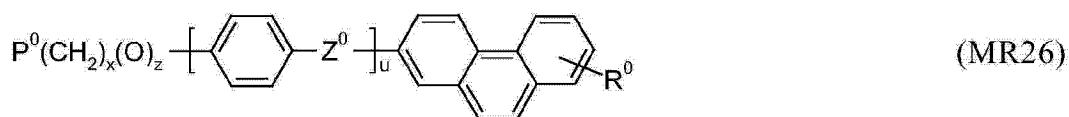
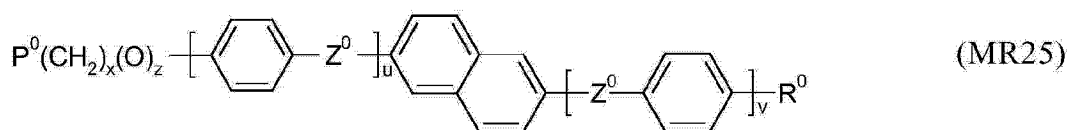
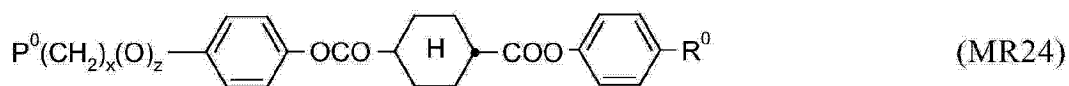
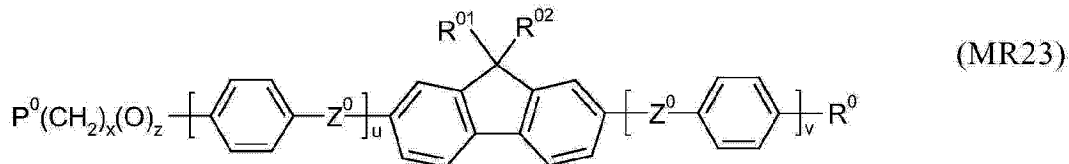
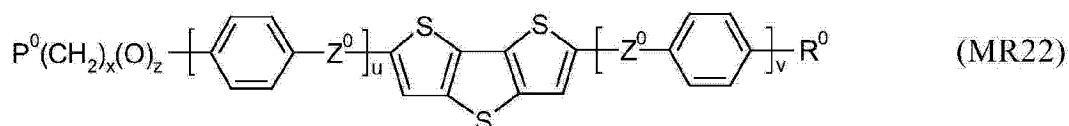
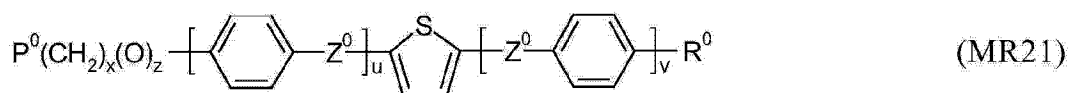
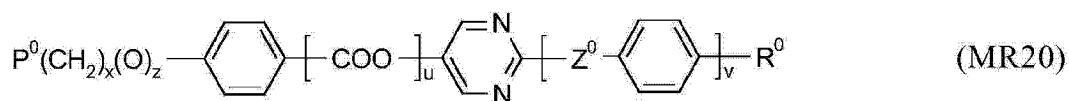
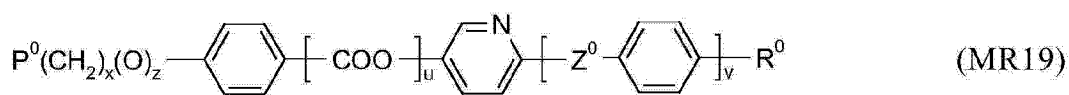
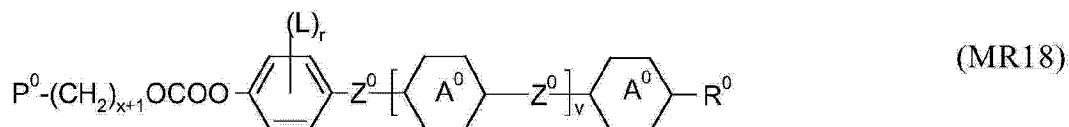
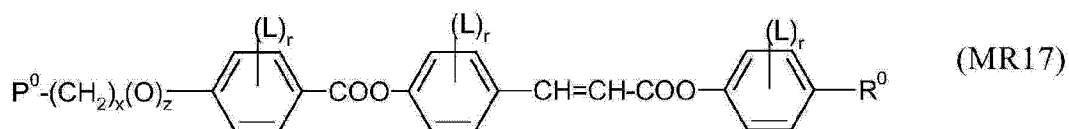
[0072]



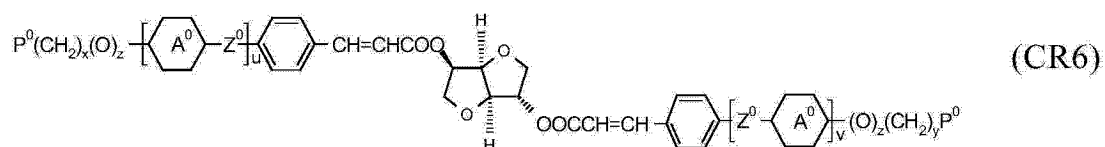
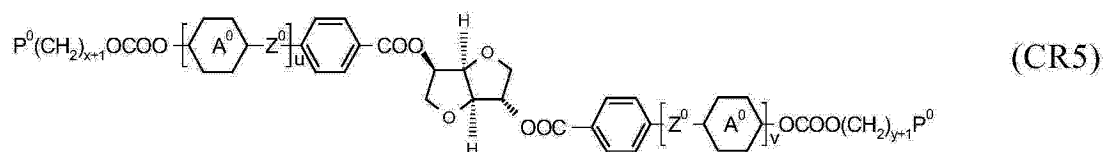
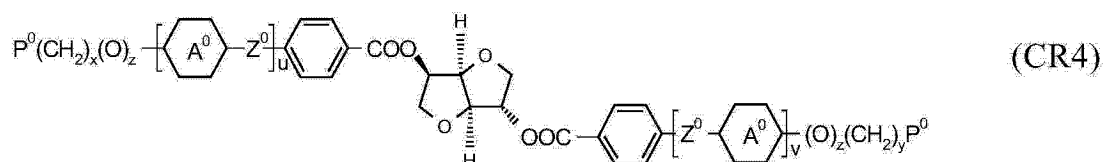
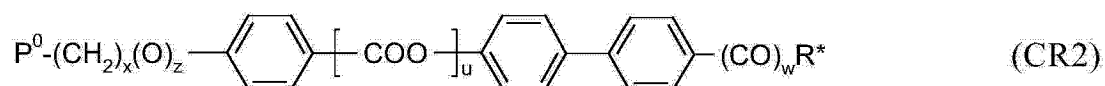
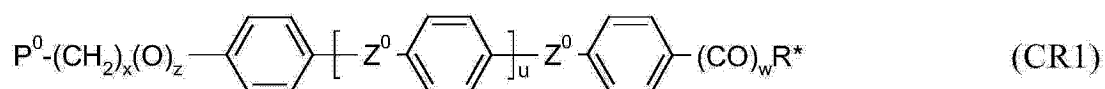
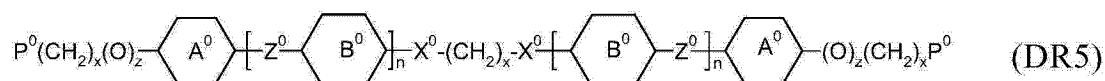
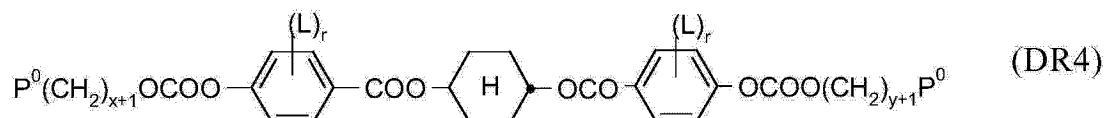
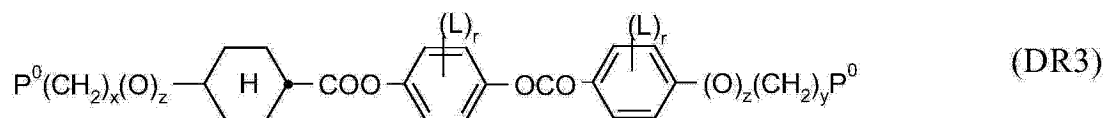
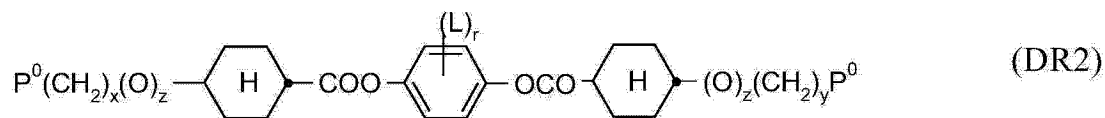
[0073]



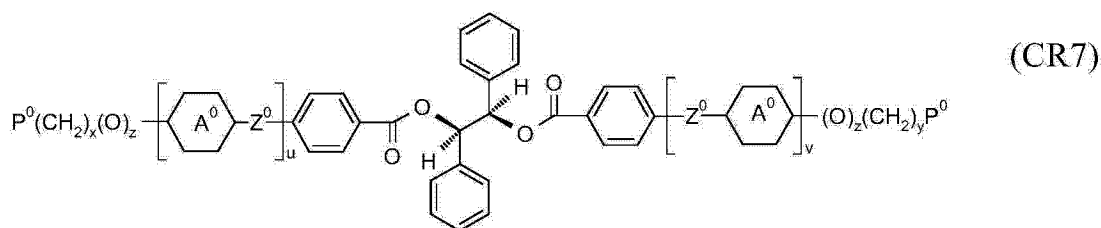
[0074]



[0075]



[0076]



[0077] 其中

[0078] P^0 在多次出现的情况下彼此独立地为可聚合基团,优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、氧杂环丁烷、环氧基、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚或苯乙烯基团,

[0079] A^0 和 B^0 在多次出现的情况下彼此独立地为没有被取代或被 1、2、3 或 4 个基团 L 取代的 1,4-亚苯基,或反式 1,4-亚环己基,

[0080] Z^0 在多次出现的情况下彼此独立地为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键,

[0081] R^0 为具有 1 个或多个、优选 1 至 15 个 C 原子的烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其任选地被氟化,或者为 Y^0 或 $P-(CH_2)_y-(O)_z-$,

[0082] X^0 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^{01}-$ 、 $-NR^{01}-CO-$ 、 $-NR^{01}-CO-NR^{01}-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^{01}-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键

[0083] Y^0 为 F, Cl, CN, NO_2 , OCH_3 , OCN , SCN , SF_5 , 具有 1 至 4 个 C 原子的任选氟化的烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,或具有 1 至 4 个 C 原子的单氟化、低氟化或多氟化的烷基或烷氧基,

[0084] $R^{01,02}$ 彼此独立地为 H、 R^0 或 Y^0 ,

[0085] R^* 为具有 4 个或多个、优选 4 至 12 个 C 原子的手性烷基或烷氧基基团,例如 2-甲基丁基、2-甲基辛基、2-甲基丁氧基或 2-甲基辛氧基,

[0086] Ch 为如下的手性基团,其选自胆甾烯基、雌二醇或萜类化合物基团例如薄荷基或香茅基,

[0087] L 在多次出现的情况下彼此独立地为 H, F, Cl, CN, 或任选卤代的具有 1 至 5 个 C 原子的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,

[0088] r 为 0、1、2、3 或 4,

[0089] t 在多次出现的情况下彼此独立地为 0、1、2 或 3,

[0090] u 和 v 彼此独立地为 0、1 或 2,

[0091] w 为 0 或 1,

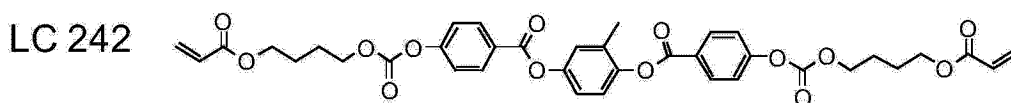
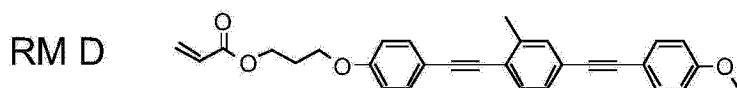
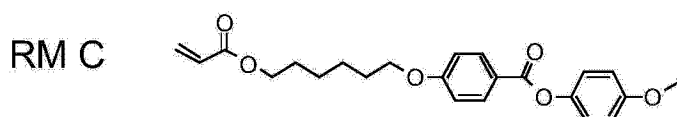
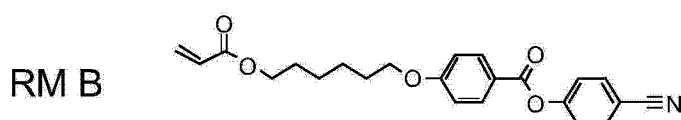
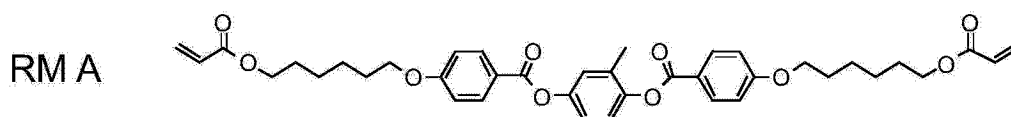
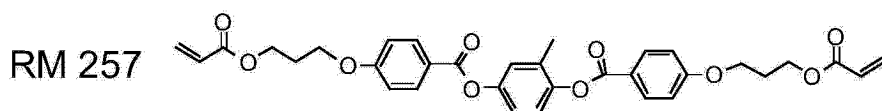
[0092] x 和 y 彼此独立地为 0, 或 1 至 12 的相同或不同的整数,

[0093] z 为 0 或 1, 如果相邻的 x 或 y 为 0, 那么 z 为 0,

[0094] 并且其中苯环和萘环可另外被一个或多个相同或不同的基团 L 取代。

[0095] 在本发明的最优选的变体中,使用选自 RM257、RMA、RMB、RMC 和 RMD(所有都可获自默克(Merck))、和 LC242 以及 LC1057(所有都可获自巴斯夫(BASF))的 RM 中的至少一种。

[0096]



[0097] 当在反应性介晶的两个折射率(普通的和特别的)中存在大的差异时,如果其聚合以维持液晶有序,那么可在粒子中实现高的双折射率值。这种性质可产生有利的散射性反射或极化作用,且因此使得粒子适用于装饰应用和安全应用中。优选地,反射粒子的折射率>1.5、更优选>1.7并且甚至更优选>2.0。尤其可使用RMD、LC242(可获自巴斯夫)和RM257。公知这些材料在某些条件下会具有液晶性质。

[0098] 各向异性液滴材料在其最低能态下呈球形,并且看来如果在所公开的条件下聚合反应性介晶材料,那么聚合微滴的形状可从球体变至可控制的各向异性形状。这种新的形状取决于液晶性质(尤其是在乳液界面处的液晶排列性质)和原料的形态。通常,仅从二丙烯酸酯制备的RM粒子倾向于示出各向异性形状,而仅从单丙烯酸酯制备的RM粒子展现球面几何形状。这些RM粒子的形状可通过温度、热引发剂的性质以及单丙烯酸酯和二丙烯酸酯的比率进行调整。用这种方法,可获得如下的RM粒子,其展现各向异性形状,例如球形、环形(圆环状)或甚至具有不同纵横比的红血球状和类晶团聚体状。

[0099] 本发明的聚合物粒子可另外包含至少一种共聚单体。可从大多数单体类型,特别是甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、 α 取代的丙烯酸酯、苯乙烯和乙烯基醚、乙烯酯和丙烯基醚,制备所述粒子。也可使用单体的混合物。

[0100] 以下为可使用的并且可自西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich chemical company)商购获得的所有实例。也可使用单体的混合物。

[0101] 甲基丙烯酸酯:

[0102] 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-氨基乙酯盐酸盐、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-(叔丁基氨基)乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、己内酯 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、甲基丙烯酸 3-氯代-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯、二(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、乙二醇双环戊烯基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯、乙二醇苯基醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸糠醇酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、糖基氧乙基甲基丙烯酸酯(Glycosyloxyethyl methacrylate)、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯和甲基丙烯酸羟基异丙酯的混合物、邻苯二甲酸 2-羟基丙酯 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2-异氰酰乙酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2-(甲硫基)乙酯、马来酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)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-羟基乙酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸 3-磺丙酯钾盐、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸 3-(三氯甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、甲基丙烯酸三甲基甲硅烷酯、甲基丙烯酸乙烯酯。

[0103] 优选使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙酯(EMA)和/或甲基丙烯酸正丁酯(BMA)。

[0104] 丙烯酸酯：

[0105] 丙烯酸、4-丙烯酰基吗啉、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸 2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙酯、2-丙基丙烯酸苯甲酸酯、丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-[(丁基氨基)羰基]氧基]乙酯、2-溴丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 4-叔丁基环己酯、丙烯酸 2-羧乙酯、无水丙烯酸 2-羧乙酯低聚物、丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯、二(乙二醇)乙醚丙烯酸酯工业级、二(乙二醇)2-乙基己基醚丙烯酸酯、丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯、丙烯酸 3-(二甲基氨基)丙酯、二季戊四醇五/六丙烯酸酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙酯、2-乙基丙烯酰氯、2-(溴乙基)丙烯酸乙酯、顺式(β -氰基)丙烯酸乙酯、乙二醇双环戊烯基醚丙烯酸酯、乙二醇甲醚丙烯酸酯、乙二醇苯基醚丙烯酸酯、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-(三甲基甲硅烷基甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、2-乙酰氨基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、 α -溴丙烯酸甲酯、2-(溴甲基)丙烯酸甲酯、3-羟基-2-亚甲基丁酸甲酯、丙烯酸十八烷酯、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)甲醚丙烯酸酯豆油、环氧化丙烯酸酯、丙烯酸 3-磺丙酯钾盐、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、丙烯酸 3,5,5-三甲基己酯。

[0106] 优选使用丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸乙酯(EMA)和/或丙烯酸正丁酯(BMA)。

[0107] 丙烯酰胺：

[0108] 2-丙烯酰氨基乙醇酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲

基-1-丙磺酸钠盐溶液、(3-丙烯酰氨基丙基)三甲基氯化铵溶液、3-丙烯酰基氨基-1-丙醇溶液丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-(羟甲基)丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-[三(羟甲基)甲基]丙烯酰胺。

[0109] 苯乙烯

[0110] 苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-苯甲氧基 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-叔丁氧基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、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、1,3-二异丙烯基苯、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-二甲基乙烯基苯甲胺、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-异丙烯基苯胺、异氰酸 3-异丙烯基- 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。优选使用苯乙烯和/或二乙烯基苯。

[0111] 乙烯基类

[0112] 3-乙烯基苯胺、4-乙烯基苯胺、4-乙烯基吡啶、4-乙烯基苯甲醚、9-乙烯基蒽、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲基氯、4-乙烯基苯甲基氯、(乙烯基苯甲基)三甲基氯化铵、4-乙烯基联苯、2-乙烯基萘、2-乙烯基吡啶、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基萘、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、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、新戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯。

[0113] 可使用的其它单体为具有帮助粒子稳定的基团的单体,例如聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚丙烯酸酯、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、丙烯酸月桂酯和上述物质的氟化单体。

[0114] 一些单体具有用于所期望的进一步反应的基团,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯。

[0115] 可将以下化合物用作粒子内交联共聚单体单体以实现溶解度控制和耐溶剂溶胀性: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、己二酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、1,6-己烷二基双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、间苯二酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、(亚甲基二-4,1-亚苯基)双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、琥珀酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、对苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯、戊二酸双[4-(乙烯氧基甲基)环己基甲基]酯、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇乙烯基醚、丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇乙烯基醚、二(乙二醇)二乙烯基醚、二(乙二醇)乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、乙二醇乙烯基醚、偏苯三酸三[4-(乙烯氧基)丁基]酯、甲基丙烯酸 3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙酯、磷酸双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]酯、双酚 A 丙氧基二丙烯酸酯、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'-(1,2-二羟基亚乙基)双丙烯酰胺、二(三羟甲基丙

烷) 四丙烯酸酯、二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯、N,N'-亚乙基双(丙烯酰胺)、1,3-二甘油醇酸甘油酯、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-己烷二基双[氧基(2-羟基-3,1-丙烷二基)]双丙烯酸酯、羟基新戊酰基羟基新戊酸酯双[6-(丙烯酰氧基)己酸酯]、新戊二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、三环[5.2.1.0]癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷苯甲酸酯二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基甲基醚二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三[2-(丙烯酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯。

[0116] 任选地,所述单体组合物包含至少一种离子(带电荷的)共聚单体。

[0117] 用于粒子稳定性和粒度控制的阳离子单体的实例为2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MOTAC)、丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(AOTAC)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]三甲基铵硫酸甲酯溶液、四烯丙基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、(乙烯基苯甲基)三甲基氯化铵。优选使用2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MOTAC)和丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(AOTAC)。

[0118] 阴离子单体的实例为以下物质的钠盐、钾盐或三乙胺盐: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)钾盐、聚(丙烯酸)钠盐、聚(丙烯酸)、聚(丙烯酸,钠盐)溶液、反式3-(4-甲氧基苯甲酰基)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)、二羧基封端的聚(丙烯腈-共-丁二烯-共-丙烯酸)、二羧基封端的甲基丙烯酸缩水甘油二酯、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酰基)丙烯酸、3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸、3-(4-吡啶基)丙烯酸、3-对甲苯基-丙烯酸、5-降冰片烯-2-丙烯酸、反式3-(2,5-二甲苯甲酰基)丙烯酸、反式3-(4-乙氧基苯甲酰基)丙烯酸、反式3-(4-甲氧基苯甲酰基)丙烯酸、2,2'-(1,3-亚苯基)双(3-(2-氨基苯基)丙烯酸)、2,2'-(1,3-亚苯基)双(3-(2-氨基苯基)丙烯酸)盐酸盐、2,2'-(1,3-亚苯基)双(3-(2-硝基苯基)丙烯酸)、2-[2-(2',4'-二氟[1,1'-联苯]-4-基)-2-氧代乙基]丙烯酸、2-(2-(2-氯苯胺基)-2-氧代乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸、2-(2-((2-羟基乙基)氨基)-2-氧代乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸、2-(2-(环己氨基)-2-氧代乙基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸。

[0119] 优选的共聚单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸、丙烯酸、乙烷-1,2二丙烯酸酯、丁烷-1,4二丙烯酸酯、己烷-1,6二丙烯酸酯。此外,可以使用前文描述的共聚单体的混合物。优选的共聚单体混合物包含甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、乙烷-1,2二丙烯酸酯、丁烷-1,4二丙烯酸酯、己烷-1,6二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MOTAC)和/或丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(AOTAC)。

[0120] 在本发明的优选变体中,所述聚合物粒子包含至少一种可聚合染料作为共聚单体。所述可聚合染料的功能在于将粒子着色。该可聚合染料由以下组成:生色团、一个或多个可聚合基团、任选的连接基团(间隔基)和任选的物理性质(如溶解度、耐光性等)改性基

团和任选地一个或多个带电荷的基团。

[0121] 所述可聚合染料优选包含生色基团和一个或多个官能团,所述官能团选自可聚合基团,例如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、 α 取代的丙烯酸酯、苯乙烯和乙烯基醚、乙烯酯、丙烯基醚、氧杂环丁烷和环氧树脂等,特别是甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。在本发明的优选变体中,所述可聚合染料包含至少两个选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯骨架的可聚合基团。

[0122] 所述可聚合基团可直接连结至所述生色基团或可通过连接基团连结。合适的连接基团的实例为任选取代的烷基链、聚醚烷基链、环烷基或芳族环、杂芳族环或其组合。

[0123] 所述生色基团优选包含共轭芳族(包括杂芳族)和/或多重的键,包括:偶氮(包括单偶氮、双偶氮、三偶氮、连接的偶氮等)、金属化偶氮、蒽醌、吡咯啉、酞菁、聚甲炔、芳基-碳硼烷、三苯二噁嗪、二芳基甲烷、三芳基甲烷、蒽醌、酞菁、次甲基、聚甲炔、酞苯胺、酞酚、芪、方酸硼、氨基酮、氧杂蒽、荧光酮、吡啶(acridene)、喹啉、噻唑、吡嗪、对氮蒽蓝、苯胺黑、噻嗪、噻嗪、酞蓝、类醌(quinonoid)、喹吡啶酮、内酯、苯并二呋喃酮、黄酮醇、查耳酮、多烯、色满、硝基、萘内酰亚胺、甲臍(formazene)或吲哚美辛(indolene)基团或者两个或更多个这些基团的组合。优选的生色基团为偶氮基团(尤其是单偶氮,以及双偶氮)、蒽醌和酞菁基团。

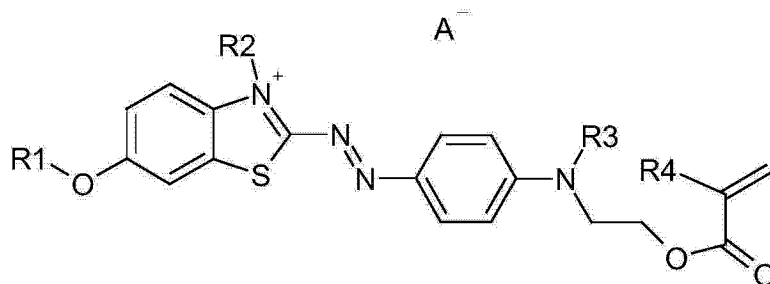
[0124] 优选地,所述可聚合染料包含生色基团和一个或多个选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯骨架的官能团。

[0125] 可聚合染料可含有单生色团,例如亮黄色、洋红色或青色和自色调黑色。然而,它也可含有混合的共价连结的生色团,例如通过共价连结褐色和蓝色或黄色、洋红色和青色来获得黑色。可通过黄色和青色等获得绿色。扩展的共轭生色团也可用以获得一些色调。例如,可使用双偶氮和三偶氮化合物以获得黑色和其它较暗的色调(海军蓝、褐色、橄榄绿等)。

[0126] 也可使用可聚合染料的混合物以获得恰当的粒子色调;例如从褐色和蓝色或黄色、洋红色和青色预聚合染料的单组分混合物获得黑色。类似地,可例如通过添加少量单独的可聚合染料以改进粒子颜色(例如 95% 黄色和 5% 青色以获得较绿的黄色调)来调节色调。

[0127] 尤其地,WO 2010/089057、WO 2010/089060 和 WO 2012/019704 中所述的可聚合染料适合引入本发明的聚合物粒子中。优选地,将式 1 的分散红 1 染料的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物、尤其是阳离子碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯衍生物,和式 2 染料尤其是其中 R5 和 R6=CH₃并且 Ha1=C1 的式 2 染料以及式 3 染料尤其是其中 R7 和 R8=CH₃的式 3 染料,用作本发明的可聚合染料。

[0128]

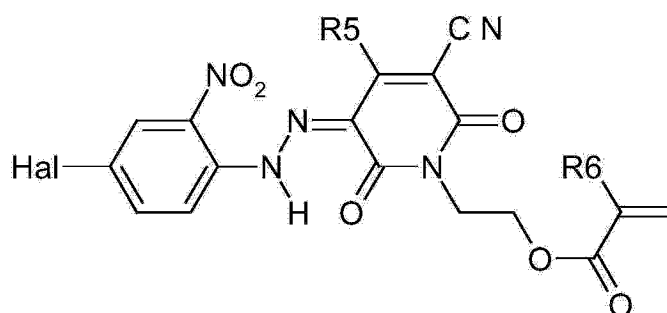


式1

[0129] 其中 R1、R2、R3= 烷基, 优选 C1-C4 烷基, R4=H 或 CH₃

[0130] A⁻= 卤素、一元酸(氧代)阴离子, 优选乙酸根、丙酸根、乳酸根、甲烷磺酸根、对甲苯磺酸根、氢氧根或硝酸根, 优选地, R1、R2、R4=CH₃并且 R3=C₂H₅并且 A⁻= 甲烷磺酸根;

[0131]



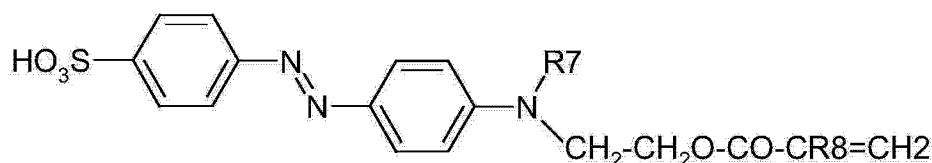
式2

[0132] 其中 R5=C1-C4 烷基, 优选 CH₃,

[0133] R6=H 或 CH₃, 优选 CH₃,

[0134] Hal= 卤素, 优选 Cl;

[0135]



式3

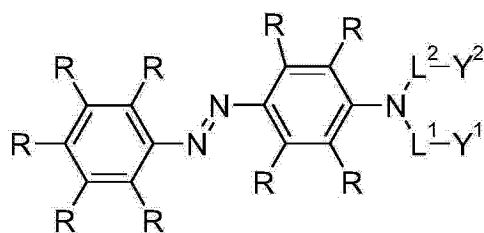
[0136] 其中 R7= 烷基, 优选 C1-C4 烷基, 尤其为 CH₃,

[0137] R8=H 或 CH₃, 优选 CH₃。

[0138] 尤其优选的是分散红 1 甲基丙烯酸酯、阳离子碱性蓝 41 的甲基丙烯酸酯衍生物, 以及其中 R7 和 R8=CH₃的式 3 染料。WO 2010/089057 和 WO 2010/089060 中描述了这些染料和其制备。

[0139] WO 2012/019704 中公开了优选的具有至少两个可聚合基团的可聚合染料, 并且所述可聚合染料可例如选自式 4 化合物:

[0140]



式 4

[0141] 其中

[0142] 芳族环或杂芳族环被一个或多个选自以下的不同或相同的基团 R 取代：H，烷基，优选 C1-C6 烷基，取代的或未取代的芳基，-F，-Cl，-Br，-I，-OR'，-SR'，-C(O)R'，-C(O)OR'，-NHCOR'，-NO₂，-CN，-SO₃H，-NR' R''，优选 -CH₃，-NO₂，-CN，-COCH₃，-CO₂CH₂CH₃，-NHCOCH₃，其中 R' 和 R'' 彼此独立地等于 H 或烷基、优选 C1-C6 烷基，

[0143] 并且 L¹和 L²彼此独立地为单键，任选取代的环烷基或芳族环，直链或支链的任选取代的亚烷基，其中一个或多个不相邻的 C 原子可被 O、S 和 / 或 N 代替，和 / 或一个或多个双键和 / 或三键可存在于链和 / 或侧链或其组合中，优选亚苯基或 C1-C6 烷基，优选相同，并且

[0144] Y¹和 Y²彼此独立地为可聚合基团、优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，优选相同。优选地，基团 R 选自 H，C1-C6 烷基、优选 CH₃，-C(O)R'，-C(O)OR'，-NO₂，-CN，-NHCOR'，其中 R' 彼此独立地等于 C1-C6 烷基、优选 C1 或 C2 烷基。

[0145] 优选地，基团 L¹和 L²选自亚苯基或 C1-C6 烷基、聚醚烷基链或其组合，优选 C2-C4 烷基，尤其 C2 和 C4 烷基。尤其优选相同的基团 L¹和 L²。

[0146] 优选地，基团 Y¹和 Y²选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。尤其优选相同的基团 Y¹和 Y²。

[0147] 尤其优选 N,N'-双(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-4-(4-硝基苯偶氮基)-苯胺(MR3)。可通过使商业 CI 分散红 19 与甲基丙烯酰氯在三乙胺存在下反应制备这种染料。因此可制备类似的染料。

[0148] 优选地，将油性引发剂用于非水共聚中以控制尺寸、粒子形态并且减少反应结束时残留的单体。优选地，在本发明的方法的步骤 c) 中添加油性热引发剂。实例为 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸甲酯)、也称作 Vazo 67 (杜邦(DuPont))的 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)(都可获自和光(Wako)); Vazo 52 和 Vazo 64 (可获自杜邦)、Luperox 331。

[0149] 优选使用 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸甲酯)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)或 Vazo 67。

[0150] 低折射率单体和 RM 可用以形成具有低折射率或双折射率的聚合物粒子，并且如果需要在粒子和连续相介质之间具有较接近的光学匹配，这意味散射程度较低，那么能够用于例如显示器中的涂布材料或填料粒子。WO 2008061606 中描述了具有这些性质的典型 RM。

[0151] 在粒子的形成阶段,通过使用优选连接至可聚合基团的带电荷的或可带电荷的物质,可将电荷引入粒子中。如果需要,那么可通过在已经制得粒子之后使用合适的表面活性剂将电荷置于粒子上。可商购获得的典型阳离子带电荷单体为[2-(甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基氯化铵、丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵硫酸甲酯、四烯丙基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、(乙烯基苯甲基)三甲基氯化铵,阴离子单体的实例为甲基丙烯酸、丙烯酸、2-(三氟甲基)丙烯酸的钠盐、钾盐或三乙胺盐。

[0152] 描述的所有反应性介晶和共聚单体都可以以任何组合进行组合。特别地,优选的反应性介晶和优选的共聚单体可以以任何组合使用。

[0153] 优选将具有光学各向异性和形状各向异性的包含如下单体单元的聚合物粒子用于光学、电光学、电子电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和/或装置中,以及安全、美容、装饰和诊断应用中:至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶、至少一种可聚合染料、任选地至少一种共聚单体、任选地至少一种交联共聚单体、任选地至少一种离子共聚单体以及任选地至少一种可聚合稳定剂。尤其将这些聚合物粒子用于制备单色、双色或多色的电泳装置。优选地,使用具有光学各向异性和形状各向异性的包含以下单体单元的新型聚合物粒子:至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶以及至少一种可聚合染料,其中所述聚合物粒子包含反应性介晶和共聚单体的优选变体和组合。

[0154] 此外,本发明涉及制备具有光学各向异性和形状各向异性的包含以下物质的聚合物粒子的方法:至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶,以及任选地至少一种共聚单体,所述方法包括步骤a)形成如下的乳液,该乳液包含至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶、至少一种非极性溶剂、至少一种引发剂、任选地至少一种共聚单体和至少一种表面活性剂,b)将所述单体聚合,以及任选地c)分离、洗涤和/或干燥聚合物粒子。

[0155] 步骤b)中可使用常规的聚合方法。优选地,根据本发明的聚合为自由基聚合、优选热聚合。

[0156] 在本发明的方法中,优选如下制备步骤a)的乳液:a1)通过混合至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶和任选地至少一种共聚单体并且加热至高于其熔点,从而形成单体熔体,a2)通过混合至少一种非极性溶剂和至少一种表面活性剂形成非极性相,a3)合并单体熔体和非极性相,以及a4)使合并相均质化以形成乳液。

[0157] 在本发明的另外的优选变体中,步骤a)的乳液包含作为共聚单体的至少一种可聚合染料、至少一种交联剂和/或至少一种离子单体。

[0158] 尤其优选地,步骤a)中使用的表面活性剂为具有嵌段、支链、接枝或梳状结构的共聚物,其包含至少一个脂族嵌段和至少一个芳族嵌段。

[0159] 优选将如前文所述的反应性介晶和共聚单体的优选变体和组合用于根据本发明的方法中。

[0160] 此处所开发的方法优于现有技术所述方法的优势在于,其具有工业实用性并且能够生产如下的粒子,其具有如下性质的一种或的组合,这些性质适用于电泳和液晶的显示器中:

[0161] ●在可调形状范围内的形状各向异性

[0162] ●折射率可调的粒子

[0163] ●多域液晶粒子

[0164] ●具有球形指向矢构型的液晶粒子

[0165] ●着色粒子。

[0166] 本发明的方法优选提供双峰粒度分布：小的优选为球形粒子，并且较大的任选地为非球形粒子。这两个粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0167] 较大粒子优选在 1-20 微米的范围内并且可为类晶团聚体粒子、红血球状粒子或球形粒子。

[0168] 根据本发明的小聚合物粒子可具有在范围 50-1000nm 内的尺寸并且优选地具有单分散粒度分布。优选粒度为 100-1000nm、尤其为 50-300nm。通过常规设备例如 Malvern NanoZS 粒子分析器或通过电子显微镜和图像分析，通过非水粒子分散的光子相关谱法进行粒度测定。

[0169] 在整个说明书中，乳液是指溶剂（优选为十二烷，或相当的脂族烃）形成连续相并且任选地含有溶剂的不混溶单体形成非连续相。

[0170] 本发明的方法的主要优势在于，在非常适于例如 EPD 流体或其它电光学显示器的应用的溶剂中直接形成粒子，其中使用电场使粒子旋转或平移（或两者）。因此，不想要的溶剂污染不会出现于最终的制剂中。如果需要，那么还可容易地转移至适于这种类型的应用的其它溶剂。

[0171] 如下制备步骤 a) 的乳液：a1) 通过混合至少一种反应性介晶并且加热至高于其熔点，从而形成单体熔体，a2) 通过混合至少一种非极性溶剂和至少一种表面活性剂形成非极性相，a3) 合并单体熔体和非极性相，以及 a4) 使合并相均质化以形成乳液。

[0172] 优选地使用一些剪切形式形成乳液。这种剪切的形式可为通过例如 Silverson 匀浆器进行高剪切均质化或通过例如 Branson 超声波降解器进行超声处理。通常有利的是使用低剪切然后较高剪切形成期望的粒度从而形成预乳液。一旦非极性连续相和基于反应性介晶的非连续相已经形成，便优选地施加剪切，分别混合直到均质化为止，然后合并以形成 2 相系统。

[0173] 也可通过在粒子制备中使用带电荷引发剂来促成聚合物带荷电，所述带荷电引发剂使所述电荷作为端基留在聚合物上。这样的实例为 2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丙脒) 二盐酸盐 (V-50) (和光化学)、过硫酸钾 (KPS)、过硫酸铵 (APS)、过硫酸钠 (SPS)、2, 2' - 偶氮双氰基戊酸 (ACVA) (和光化学)、2, 2' - 偶氮双 [2-(2- 咪唑啉 -2- 基) 丙烷] 二盐酸盐 (VA044) (和光化学)。

[0174] 然而，带电荷不必来自引发剂片段，因此也可使用的引发剂为以下引发剂，例如 2, 2' - 偶氮双 (异丁腈) (AIBN) (和光化学)、2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈) (Vazo 67) (和光化学)、过氧化苯甲酰、偶氮双环己基甲腈、过氧化二异丙苯、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、2, 5- 双 (叔丁基过氧) -2, 5- 二甲基 -3- 己烷 (西格玛 - 奥德里奇)。

[0175] 本发明的方法的其它必需组分为表面活性剂。在这种情况下，表面活性剂必须含有脂族嵌段以将粒子分散于十二烷或其它合适的脂族溶剂中，并且含有芳族嵌段以吸附至反应性介晶分散相并且与其缔合。重要地，表面活性剂不能破坏粒子在聚合前后的液晶相，但必须具有足够的缠结或吸附性以促进稳定性。这可通过使用表面活性剂的共混物或单一表面活性剂实现。

[0176] 优选的表面活性剂添加剂具有一些形式的嵌段、支链、接枝或梳状结构以最大化对粒子表面的物理或化学吸附。长的或支链的疏水尾部优选最大化表面活性剂的空间稳定。

[0177] 典型的表面活性剂(通过空间稳定或通过用作带电剂)为所述领域的专家所知并且包括(但不限于)A-B 或 A-B-A 型嵌段共聚物,其中所述嵌段之一优选为芳族嵌段,例如聚苯乙烯或聚乙烯基萘,而另一个为聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚丁二烯。可商购获得的 Kraton G 1701 和 Septon 1001 为合适的实例。

[0178] 需要连续相(优选为十二烷)作为所使用的一种或多种表面活性剂的良好溶剂。

[0179] 可主要根据介电常数、折射率、密度和粘度选择连续相溶剂。优选的溶剂选择将显示低介电常数(<10、更优选 <5)、高体积电阻率(约 10^{15} ohm-cm)、低粘度(小于 5cst)、低水溶性、高沸点(>80℃)以及与未染色粒子密度类似的密度。调节这些变量可用以改变最终应用的特性。优选的溶剂通常为非极性烃溶剂,例如 Isopar 系列(艾克森-美孚(Exxon-Mobil))、Norpar、Shell-Sol (壳牌(Shell))、Sol-Trol (壳牌)、石脑油和其它石油溶剂,以及长链烷烃,例如十二烷、十四烷、癸烷和壬烷。这些溶剂倾向于为低介电、低粘度和低密度的溶剂。优选使用十二烷、十四烷、癸烷、壬烷和其混合物。密度匹配的粒子/溶剂混合物将得到改善很多的沉淀/沉降特征并且因此是合乎期望的。为此,通常可适用的是添加卤化溶剂以实现密度匹配。这些溶剂的典型实例为卤代烃油系列(卤代烃产品)或四氯乙烯、四氯化碳、1,2,4-三氯苯和类似溶剂。许多这些溶剂的消极方面为毒性和不环保,因此在一些情况下也可能有益的是添加添加剂以增强沉降稳定性而非使用这些溶剂。

[0180] 描述的所有工艺条件和手段都可以以任何组合进行组合。特别地,优选的工艺条件和手段可以以任何组合使用。

[0181] 优选将通过本发明方法制备的聚合物粒子用于光学、电光学、电子电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和/或装置中,以及安全、美容、装饰和诊断应用中。尤其将这些聚合物粒子用于制备单色、双色或多色的电泳装置。

[0182] 因为需要如下的新型显示模式,其提供良好的明亮状态和黑暗状态以及在低于当前显示器电压下在两种状态之间更快速转换的能力,所以通过本发明的方法制备的聚合物粒子尤其适于光学显示器领域。

[0183] 通过本发明的方法制备的聚合物粒子优选适于低功率、低成本和轻质的显示装置。EPD(电泳显示器)可满足这个要求。

[0184] 本发明此外涉及电泳流体,其包含具有光学各向异性和任选地形状各向异性的包含如下单体单元的聚合物粒子:至少一种具有至少一个可聚合基团的反应性介晶、任选地一种共聚单体、任选地至少一种可聚合染料、任选地至少一种交联共聚单体、任选地至少一种离子共聚单体以及任选地至少一种可聚合稳定剂。

[0185] 优选地,所述电泳流体包含如下的聚合物粒子,其具有至少一种具有至少两个可聚合基团的反应性介晶的单体单元。尤其优选包含具有至少一种可聚合染料的单体单元的聚合物粒子的电泳流体。

[0186] 所述反应性介晶以及其它单体,即共聚单体、可聚合染料、交联共聚单体、离子共聚单体和可聚合稳定剂,和反应性介晶的混合物以及反应性介晶和单体的混合物,可选自前文描述的化合物。可将尤其优选的变体和组合用于根据本发明的电泳流体。

[0187] EPD 的一种用途为用于电子纸。至关重要的是,一旦显示图像,图像便可在不进一步施加电压下保持一长段时间。因此,这满足了低功率用途的要求,并且意味着图像在需要另一图像之前都是可见的。

[0188] EPD 通常包含如下的带电荷的电泳粒子,其分散于流体中并且束缚在两种各自包含一个或多个电极的基底之间。用无色或颜色不同于粒子颜色的分散介质填充电极之间的空间。如果在电极之间的施加电压,那么带电荷的粒子移到相反极性的电极。所述粒子可覆盖观察者侧的电极,因此当从观察者侧观察图像时,显示与粒子颜色相同的颜色。使用多个像素可观察到任何图像。

[0189] 可用的 EPD 技术包括商业上用于电子书的电子纸。这种应用使用黑色和白色或浅色。最近的专利文献(US 7,304,634、GB 2 438 436、US 2007/0268244)中已经示例了单像素中不同着色粒子的用途。

[0190] 让然需要改进电泳流体和简单地制备可容易地分散于非极性介质中的粒子。现已发现提供聚合物粒子和新型电泳流体的改进的途径。

[0191] 本发明提供得到适于 EPD 的具有光学各向异性和任选地形状各向异性的着色或未着色聚合物粒子的简单方式,并且可分别操纵电荷、尺寸、多分散性、空间稳定性、形状形式、纵横比等,以制备具有 EPD 所需的所有特征的粒子。这种先前未知的方法有利地是,使用其它应用领域中熟知的材料单步单锅合成,并且优选使用基本上无害的材料。

[0192] 本发明的粒子适用于电泳显示器,尤其适用于单色、双色或多色的电泳装置。典型的电泳显示器包含电泳流体,所述电泳流体包含分散于低极性或非极性溶剂中的粒子以及改善电泳性质例如稳定性和电荷的添加剂。此类电泳流体的实例充分描述于文献中,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。

[0193] 本发明的反应性介晶聚合物粒子也可与着色聚合物或白色反射性 EPD 粒子组合使用。优选地,该着色聚合物粒子包含聚合或共聚合染料。尤其优选包含如下的单体单元的着色共聚物:至少一种单体、至少一种可聚合染料、任选地至少一种带电荷的共聚单体和任选地至少一种交联共聚单体。所述可聚合染料优选地包含生色团,优选地偶氮基团、蒽醌基团或酞菁基团,一个或多个可聚合基团和任选的连接基团。为了增强非极性连续相中着色聚合物粒子的表面稳定或空间排斥力,优选地将空间稳定剂引入该着色聚合物粒子中。

[0194] 通过用如 WO 2009/100803 中所述的染料或用如先前专利申请 WO 2010/089058 中所述的预聚合染料将聚合物粒子着色以制备合适的着色聚合物粒子。如先前专利申请 WO 2010/089059 中所述的,通过用可聚合染料将聚合物粒子着色并且随后进行染料聚合所制备的着色聚合物粒子也是合适的。

[0195] 优选地通过乳液聚合、尤其通过如先前专利申请 WO 2010/089060 中所述的无乳化剂分批乳液聚合方法,制备合适的着色聚合物粒子。优选的乳液聚合组合包含可聚合染料,甲基丙烯酸甲酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯,其作为交联剂,以及 2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MOTAC),其作为反应性带电荷单体。

[0196] 如先前专利申请 WO 2010/089057 中所述的,也尤其优选地通过非水非极性溶剂中的共聚,尤其通过可聚合染料、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸、稳定剂和引发剂的共

聚,制备合适的着色聚合物粒子。

[0197] 来源于先前专利申请 WO 2010/089057、WO 2010/089059 和 WO 2010/089060、优选地 WO 2010/089057 中所述可聚合染料的着色聚合物粒子尤其适用于与本发明白色反射性粒子组合。

[0198] 也可组合本发明聚合物粒子与通过 RESR 方法制备的粒子,所述 RESR 方法包括步骤 a)形成如下的反相乳液,其包含至少一种聚合物、至少一种白色反射性粒子、至少一种极性溶剂、至少一种非极性溶剂和至少一种表面活性剂,和 b)通过蒸发方法除去一种或多种极性溶剂。

[0199] 本发明的方法提供可调地各向异性的成形粒子的途径。EPD 的形状各向异性是有利的。电泳装置中的重要参数是转换速度,而转换速度又与粒子的电荷和形状系数有关。在这种情况下,保持相同体积但在一个特殊取向中阻力低的粒子在装置中将比相同体积的等价球形粒子移动得更快。

[0200] 本发明的方法也提供调节粒子的电荷和电荷各向异性的途径。这个参数可进一步受通过合适单体的共聚添加至粒子的电荷的影响。如果这个电荷可进一步与液晶指向矢对准,使得粒子可具有电荷各向异性,那么这可进一步提高显示器中粒子的转换速度。这可通过使用含有合适带电荷基团例如 COO^- 、 SO_3^- 、 NR_4^+ 的带电荷反应性介晶实现。

[0201] 可将本发明的粒子用于光学、电光学、电子、电化学、电子照相、电润湿和电泳的显示器和/或装置中,或可用于安全、美容、装饰或诊断应用中。

[0202] 优选地将本发明的粒子设计为用于电泳显示器。因此,本发明的其它主题是电泳流体和电泳显示器,所述电泳显示器包括如下的典型电泳显示器,其优选地由分散于低极性或非极性溶剂中的粒子以及改善电泳性质例如稳定性和电荷的添加剂组成。此类电泳分散体的实例已充分描述于文献中,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。

[0203] 改善流体稳定性的典型添加剂(通过空间稳定或通过用作带电剂)为所述领域的专家所知并且包括(但不限于)Brij、Span 和 Tween 系列的表面活性剂(奥德里奇(Aldrich)),Solspense、Ircospense 和 Colorburst 系列(留勃里佐尔(Lubrizol)),OLOA 带电剂(雪佛龙化学(Chevron Chemicals))和 Aerosol-OT (奥德里奇)。

[0204] 可引入改善电泳性质的任何其它添加剂,只要其可溶于制剂介质即可,特别是设计来最小化沉淀作用的增稠剂或聚合物添加剂。

[0205] 可主要根据介电常数、折射率、密度和粘度选择分散溶剂。优选的溶剂选择将显示低介电常数(<10 、更优选 <5)、高体积电阻率(约 10^{15}ohm-cm)、低粘度(小于 5cst)、低水溶性、高沸点($>80^\circ\text{C}$)以及类似于所述粒子密度的密度。调节这些变量可用于改变最终应用的特性。例如,在缓慢转换的应用例如海报显示器或货架标签中,可能有利的是具有增大的粘度以改善图像持续时间,代价是转换速度较慢。然而,在需要快速转换的应用例如电子书和显示器中,较低粘度将能够实现更快转换,代价是图像保持稳定的持续时间(和因此功率消耗的增加,因为显示器将需要更频繁的寻址)。优选的溶剂通常为非极性烃溶剂例如 Isopar 系列(艾克森-美孚)、Norpar、Shell-Sol (壳牌)、Sol-Trol (壳牌)、石脑油和其它石油溶

剂,以及长链烷烃例如十二烷、十四烷、癸烷和壬烷。这些溶剂倾向于为低介电、低粘度和低密度的溶剂。密度匹配的粒子 / 溶剂混合物将得到改善很多的沉淀 / 沉降特性并且因此是合乎期望的。为此,通常可适用的是添加卤化溶剂以实现密度匹配。这些溶剂的典型实例为卤代烃油系列(卤代烃产品)或四氯乙烯、四氯化碳、1,2,4-三氯苯和类似溶剂。许多这些溶剂的消极方面为毒性和不环保,因此在一些情况下也可能有益的是添加添加剂以增强沉降稳定性而非使用这些溶剂。

[0206] 在本发明粒子配制中使用的优选添加剂和溶剂是 OL0A11000 (雪佛龙化学)、Ircosperse 2153 (留勃里佐尔有限公司(Lubrizol Ltd)) 和十二烷(西格玛奥德里奇)。

[0207] 用以分散所述粒子的溶剂和添加剂不限于本发明的实施例中使用的那些,并且可使用许多其它溶剂和 / 或分散剂。适用于电泳显示器的溶剂和分散剂的列表可见于现有文献中,特别是 WO 99/10767 和 WO 2005/017046。然后通过多种像素结构将电泳流体引入电泳显示器元件中,例如可见于由 Elsevier B. V. 在阿姆斯特丹出版的 C. M. Lampert, 显示器;2004,25 (5)。

[0208] 可通过多种技术例如喷墨印刷、槽模喷涂、喷嘴喷涂和柔性版印刷,或任何其它接触或非接触式印刷或沉积技术,来施加所述电泳流体。

[0209] 描述的所有 EPD 添加剂和溶剂都可以以任何组合进行组合。特别地,优选添加剂和优选溶剂可以以任何组合使用。

[0210] 电泳显示器通常包含与单块或图案化的底板电极结构紧密组合的电泳显示器介质,从而适于在黑色和白色光学状态或其中间灰度状态之间转换像素或图案化元件。

[0211] 根据本发明的聚合物粒子适用于所有已知的电泳介质和电泳显示器,例如柔性显示器、单粒子体系、双粒子体系、染色流体、包含微胶囊的体系、微杯体系、气隙体系及其它体系,例如 Elsevier B. V. 在阿姆斯特丹出版的 C. M. Lampert, 显示器;2004,25 (5)中所述的。柔性显示器的实例是动态键盘、电子纸表、动态定价和广告、电子阅读器、可卷显示器、智能卡介质、产品包装、手机、便携式电脑、显示卡、数字标牌。

[0212] 所引用的参考文献中的公开内容因此明显也是本申请的公开内容的部分。以下实施例更详细地解释本发明,但并不限制保护范围。

具体实施方式

[0213] 实施例

[0214] 缩写列表:

[0215] V-59=Vazo 67 :2,2' - 偶氮双(2-甲基丁腈)

[0216] Luperox P :过氧苯甲酸叔丁酯

[0217] RM257 :2-甲基-1,4-亚苯基-双[4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酸酯]

[0218] RMD :丙烯酸 3-{4-[4-(4-甲氧基-苯基乙炔基)-2-甲基-苯基乙炔基]-苯氧基}-丙酯。

[0219] RMB :4-(6-丙烯酰氧基己氧基)-苯甲酸(4-氰基苯基酯)。

[0220] Kraton G 1701 EU :基于苯乙烯和乙烯 / 丙烯即 S-E/P 的具有 35 质量% 键接苯乙烯的直链二嵌段共聚物

[0221] 除非另有说明,否则所有化学品都是以可能的最高等级购自西格玛-奥德里奇,

并且不进行进一步纯化便使用。从和光化学购买 V-59 并且从杜邦购买 Vazo 67。反应性介晶是合成的并且由默克纯化。表面活性剂可获自克拉通(Kraton) 并且不进行进一步纯化便使用。自西格玛-奥德里奇购买分散红 1 甲基丙烯酸酯。

[0222] 为使乳液均质化,使用具有乳液筛的 Silverson 型 STD1。

[0223] 使用 Malvern NanoZS 粒子分析器进行制剂的表征。这种仪器测量分散体中的粒径以及电泳流体的 ζ 电位。 ζ 电位(ZP)来源于电泳迁移率的实时测量值,且因此是所述流体用于电泳应用的适合性的指标。

[0224] 实施例 1:制备具有红血球状形状的 RM257 的粒子乳液

[0225] 将 RM257 (5.0g)置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50.0g 十二烷和 500mg Kraton G 1701 EU,并且在 150°C 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150°C 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时,获得稳定乳液。将乳液转移至预热至 85°C 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为 400rpm。一旦乳液温度稳定,便将 Vazo67 (热引发剂) (250mg)溶解于十二烷(5ml)中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0226] 该反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在 100nm 的范围内,并且较大红血球状粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0227] 实施例 2:制备具有类晶团聚体形状的 RM257 的粒子乳液

[0228] 将 RM257 (5.0g)置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50.0g 十二烷和 Kraton G 1701 EU(500mg),并且在 150°C 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150°C 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时,获得稳定乳液。将乳液转移至预热至 85°C 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定,便将 Luperox P (热引发剂) (250mg)溶解于十二烷(5ml)中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0229] 这个反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在 100nm 的范围内,并且较大类晶团聚体粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0230] 实施例 3:制备 RMD 的粒子乳液

[0231] 将 RMD (5.0g)置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并十二烷(50g)和 Kraton G 1701 EU (500mg),并且在 150°C 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150°C 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时,获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85°C 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定,便将 Luperox P (热引发剂) (250mg)溶解于十二烷(5ml)中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0232] 这个反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在 100nm 的范围内,并且较大球形粒子在 1-3 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0233] 实施例 4:制备 RM257 和分散红 1 甲基丙烯酸酯的红色着色粒子乳液

[0234] 将 RM257 (5.0g)和分散红 1 甲基丙烯酸酯(0.125g)置于烧杯中并且加热到其熔

融为止。在另一烧杯中合并十二烷(50g)和KratonG 1701 EU (500mg),并且在150℃下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在150℃下用Silverson匀浆器在2000rpm下使其均质化8分钟。此时,获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至85℃的100ml的3颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为400rpm。一旦反应物温度稳定,便将Luperox P(热引发剂)(250mg)溶解于十二烷(5ml)中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续2小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过50微米布过滤乳液。

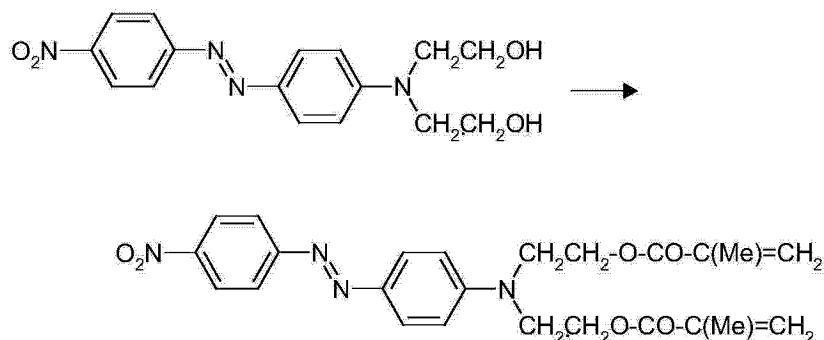
[0235] 这个反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在100nm的范围内,并且较大的类晶团聚体粒子在1-20微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0236] 实施例5:制备RM257和分散红19二甲基丙烯酸酯的红色着色粒子乳液

[0237] 步骤1:

[0238] N,N-双(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-4-(4-硝基苯基偶氮)-苯胺(MR3)

[0239]



[0240] 将含甲基丙烯酰氯(3.51ml,3.76g,0.036mol)的二氯甲烷(10ml)缓慢添加至商业CI分散红19(95%,5.0g,0.01438mol)和三乙胺(8.01ml,5.8g,0.0575mol)在二氯甲烷(75ml)中的搅拌溶液中。搅拌混合物隔夜并且添加甲醇(50ml)以得到粘性固体。从甲醇尝试结晶得到粘性固体,将所述粘性固体用其它冷的甲醇磨碎。收集所得固体(MR3)并且用其它少量甲醇洗涤。产量6.0g,85%。熔点88-90℃。

[0241] 步骤2:

[0242] 将RM257(5.0g)和分散红19二甲基丙烯酸酯(0.125g)置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并十二烷(50g)和500mg的Kraton G1701EU,并且在150℃下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在150℃下用Silverson匀浆器在2000rpm下使其均质化8分钟。此时,获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至85℃的100ml的3颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为400rpm。一旦反应物温度稳定,便将Luperox P(热引发剂)(250mg)溶解于十二烷(5ml)中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续2小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过50微米布过滤乳液。

[0243] 该反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在100nm的范围内,并且较大的类晶团聚体粒子在1-20微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0244] 实施例6:制备从RM257和阳离子单体制备的带电荷粒子

[0245] 将RM257(5.0g)和阳离子单体(0.10g)置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并十二烷(50g)和Kraton G 1701 EU (500mg),并且在150℃下搅拌直到表

面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150℃ 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时,获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85℃ 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定,便将 Luperox P (热引发剂) (250mg) 溶解于十二烷 (5ml) 中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0246] 该反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在 100nm 的范围内,并且较大的类晶团聚体粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布可容易地通过离心分离进行分离。

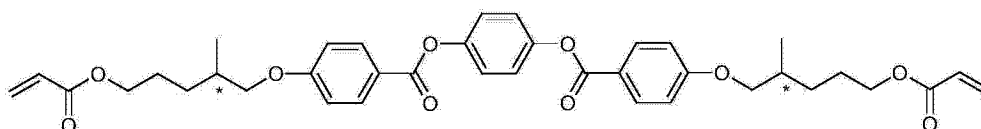
[0247] 实施例 7:制备反应性介晶混合物的粒子乳液

[0248] 将 3.75g 的 RM257 和 1.25g 的 RMB 置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50g 十二烷和 500mg 的 Kraton G 1701 EU,并且在 150℃ 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150℃ 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时,获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85℃ 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定,便将 Luperox P (热引发剂) (250mg) 溶解于十二烷 (5ml) 中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0249] 这个反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在 100nm 的范围内,并且较大的类晶团聚体粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0250] 实施例 8:从 RM257 和手性反应性介晶制备粒子乳液

[0251]



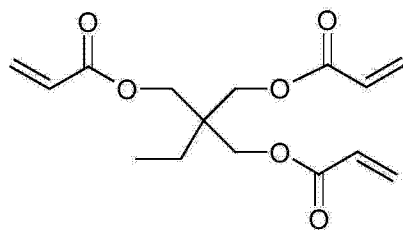
手性反应性介晶

[0252] 将 5.0g 的 RM257 和 0.150g 手性反应性介晶置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50g 十二烷和 500mg 的 Kraton G 1701 EU,并且在 150℃ 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150℃ 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时,获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85℃ 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中,并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器,叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定,便将 Luperox P (热引发剂) (250mg) 溶解于十二烷 (5ml) 中并且添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0253] 这个反应产生双峰粒度分布粒子:小球形粒子在 100nm 的范围内,并且较大球形粒子在 1-20 微米的范围内,其中可鉴别间距。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0254] 实施例 9:从 RM257 和各向同性的三丙烯酸酯共聚单体制备粒子乳液

[0255]



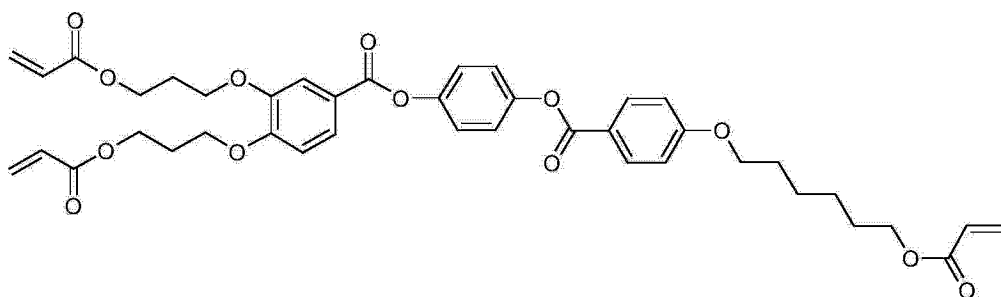
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0256] 将 4.5g 的 RM257 和 0.5g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50g 十二烷和 500mg 的 Kraton G1701EU, 并且在 150℃ 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150℃ 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时, 获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85℃ 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中, 并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器, 叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定, 便将 Vazo-67 (热引发剂) (250mg) 添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0257] 这个反应产生双峰粒度分布粒子: 小球形粒子在 100nm 的范围内, 并且较大红血球状粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0258] 实施例 10: 从 RM257 和反应性介晶三丙烯酸酯共聚单体制备粒子乳液

[0259]



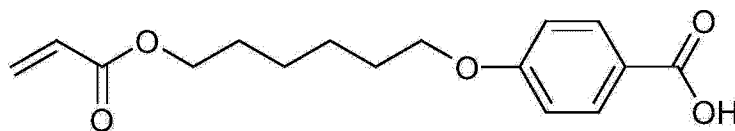
反应性介晶三丙烯酸酯

[0260] 将 4.75g 的 RM257 和 0.25g 反应性介晶三丙烯酸酯置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50g 十二烷和 500mg 的 Kraton G 1701 EU, 并且在 150℃ 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150℃ 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时, 获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85℃ 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中, 并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器, 叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定, 便将 Vazo-67 (热引发剂) (250mg) 添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0261] 这个反应产生双峰粒度分布粒子: 小球形粒子在 100nm 的范围内, 并且较大红血球状粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0262] 实施例 11: 从 RM257 和苯甲酸反应性介晶共聚单体制备粒子乳液

[0263]



4-(6-丙烯酰氧基-正己-1-基氧基)苯甲酸

[0264] 将 5.0g 的 RM257 和 0.225g 苯甲酸反应性介晶(合成纤维化学(Synthon Chemicals))置于烧杯中并且加热到其熔融为止。在另一烧杯中合并 50g 十二烷和 500mg 的 Kraton G 1701 EU, 并且在 150°C 下搅拌直到表面活性剂溶解为止。合并溶液并且在 150°C 下用 Silverson 匀浆器在 2000rpm 下使其均质化 8 分钟。此时, 获得稳定乳液。将该乳液转移至预热至 85°C 的 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中, 并且用氮气冲洗。该烧瓶配备有回流冷凝器和顶置式搅拌器, 叶轮片设为 400rpm。一旦反应物温度稳定, 便将 Vazo-67 (热引发剂) (250mg) 添加至反应中。所述反应的搅拌和加热持续 2 小时以完成聚合。将反应冷却至室温并且通过 50 微米布过滤乳液。

[0265] 这个反应产生双峰粒度分布粒子: 小球形粒子在 100nm 的范围内, 并且较大红血球状粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。

[0266] 实施例 12: 制备粒度在 200nm 下的反应性介晶的粒子乳液

[0267] 可如实施例 1 至实施例 7 中所述的合成小于 200nm 尺寸的球形粒子。

[0268] 这个反应产生双峰粒度分布粒子: 小球形粒子在 100nm 的范围内, 并且较大粒子在 1-20 微米的范围内。这两种粒度分布容易通过离心分离进行分离。微米尺寸粒子保留在离心管底部, 而纳米尺寸粒子留在上清液中。

[0269] 自数次洗涤 / 分离收集上清液, 并且通过使用孔径为 100nm 或 220nm 的 Durapore 膜滤器进行搅拌室过滤来清洁粒子。

[0270] 实施例 13: 含有红血球状粒子(参见实施例 1)的电泳制剂

[0271] 通过将 0.0300g 实施例 1 的红血球状形状的 RM 粒子、0.0511g 的 AOT 和 0.9258g 十二烷涡旋混合以制备电泳墨水。然后将分散体辊式混合 30 分钟。体电泳迁移率为 $6.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

[0272] 实施例 14: 含有包含红色染料的一类晶团聚体粒子(参见实施例 4)的电泳制剂

[0273] 通过将 0.0303g 实施例 4 着色的定向类晶团聚体 RM 粒子、0.0498g 的 AOT (西格玛-奥德里奇) 和 0.9175g 十二烷(西格玛奥德里奇)涡旋混合来制备电泳墨水。然后将分散体辊式混合 30 分钟。

[0274] 体电泳迁移率为 $8.43 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

[0275] 实施例 15: 含有尺寸在 200nm 下的 RM 粒子(参见实施例 12)的电泳制剂

[0276] 通过将 0.0600g 实施例 7a 的 RM 粒子、0.0599g 的 AOT (西格玛-奥德里奇) 和 1.8817g 十二烷(西格玛奥德里奇)涡旋混合来制备电泳墨水。然后将分散体辊式混合 30 分钟。体电泳迁移率为 $-1.482 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

[0277] 实施例 16: ITO 测试池中红血球状粒子(参见实施例 1)的电光特性

[0278] 由 RM 构成的红血球状粒子(参见实施例 1)在电场作用下显示出转换。图 1 中示出粒子形状和指向矢构型的方案。图 1 示出由 RM 构成的红血球状粒子和内部 LC 指向矢构型的方案(左)和在交叉极化下的图像(右)。

[0279] 在电光实验中,使用自合成获得而不加任何进一步处理的粒子。在室温下通过毛细管作用将粒子分散体填充至测试池中。用于这个实验的测试池由具有 ITO 层电极的顶部-底部玻璃池和 10 微米池间距组成。在测试池上施加电场(参见图 2)。图 2 示出具有存在 10 微米池间距的 ITO 顶部-底部电极的试池的方案。

[0280] 起初,粒子随着平行于测试池内部 ITO 板的长表面定位。当接通电场时,粒子翻转,使得所述长表面取向成垂直于 ITO 板。除去电场,粒子松弛并且回到原始位置。这种过程是完全可逆的。图 3 示出在交叉极化下在电场关掉时(左图)以及当电场接通(右图)时,ITO 测试池中粒子的图像。图 3 示出在交叉极化下测试池中粒子的图像。右图示出粒子的大表面与玻璃平行排列。左图示出当电场接通时的垂直排列。

[0281] 旋转粒子所需的最小电压低至 $0.5\text{V}/\mu\text{m}$ (100Hz)。图 4 中示出在 ITO 测试池中旋转单个粒子的示意图,这对应于图 3 中在交叉极化下见到的情况。图 4 示出当电场关闭时(右图)和当电场接通时(左图),ITO 测试池内部红血球状粒子的示意图。

[0282] 实施例 17:ITO 测试池中类晶团聚体粒子(参见实施例 2)的电光特性

[0283] 由 RM 构成的类晶团聚体粒子(参见实施例 2)示出液晶指向矢的良好排列,从而在交叉极化下提供良好的黑暗状态和明亮状态(参见图 5)。图 5 示出类晶团聚体粒子的示意图,其中指向矢采取双极构型(左)。在相对于分析器 0° 旋转和 45° 旋转下,类晶团聚体粒子在平行极化(右上)和交叉极化(右下)下的图像。红色箭头表示粒子内部的指向矢取向。

[0284] 在电光实验中,使用自合成获得而不加任何进一步处理的粒子。在室温下通过毛细管作用将粒子分散体填充至测试池中。用于这个实验的测试池由具有 ITO 层电极的顶部-底部玻璃池和 10 微米层厚组成。在测试池上施加电场(参见图 2)。当施加 $27\text{V}/\mu\text{m}$ (100Hz)的场时,这些粒子连续旋转,从而在黑暗状态和明亮状态之间转换。

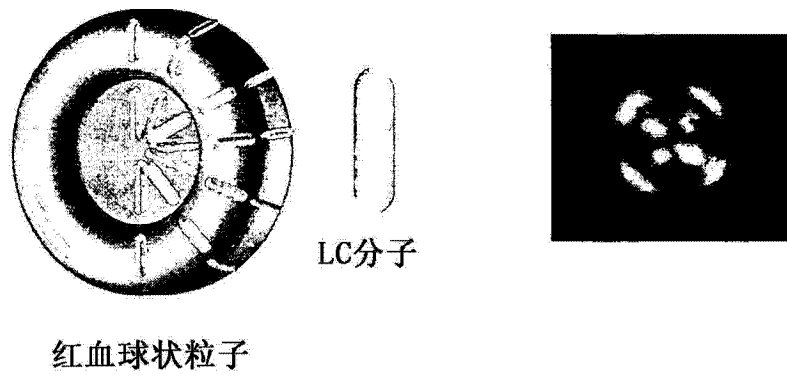


图 1

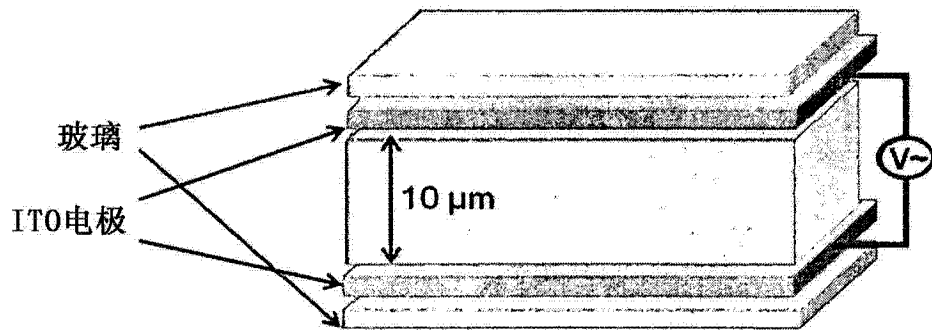


图 2

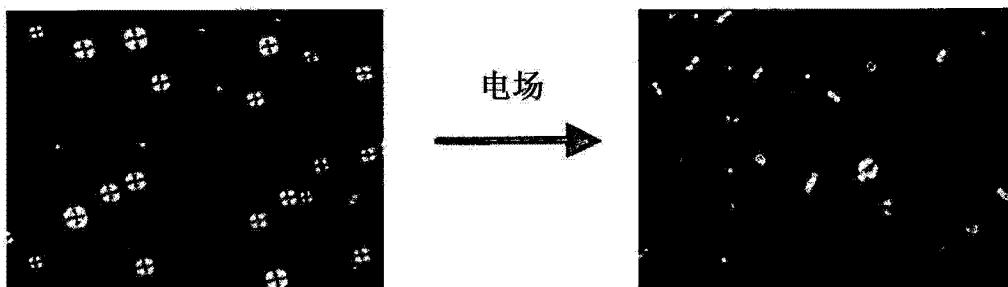


图 3

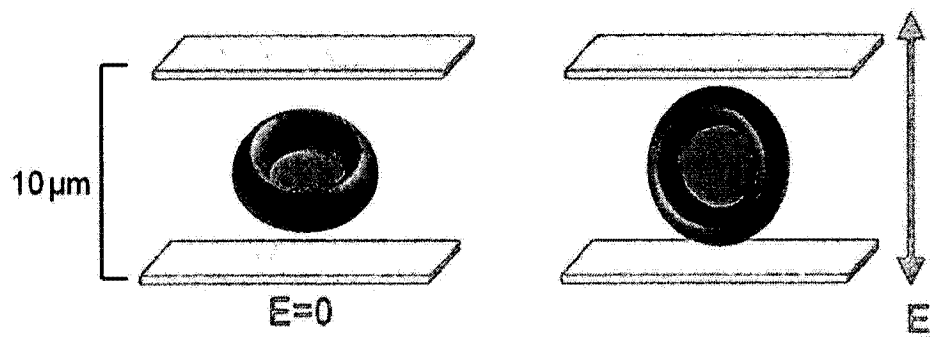


图 4

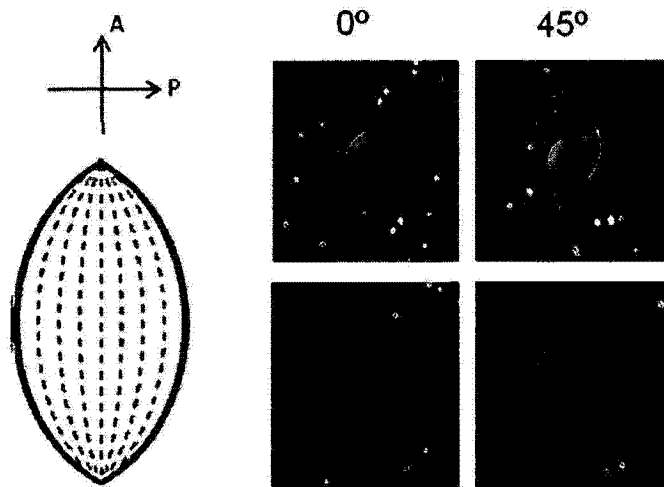


图 5