



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월24일  
(11) 등록번호 10-2721899  
(24) 등록일자 2024년10월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 5/44 (2006.01) C09C 1/36 (2006.01)  
G02F 1/167 (2019.01)
- (52) CPC특허분류  
C09D 5/4411 (2013.01)  
C09C 1/3661 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7033057
- (22) 출원일자(국제) 2020년04월09일  
심사청구일자 2021년10월13일
- (85) 번역문제출일자 2021년10월13일
- (65) 공개번호 10-2021-0128033
- (43) 공개일자 2021년10월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/027461
- (87) 국제공개번호 WO 2020/219274  
국제공개일자 2020년10월29일
- (30) 우선권주장  
62/837,760 2019년04월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
US20050168799 A1\*  
KR1020160020490 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
이 잉크 코포레이션  
미국 01821 매사추세츠주 빌레리카 테크놀로지 파  
크 드라이브 1000
- (72) 발명자  
우 지안  
미국 01821-4165 매사추세츠주 빌레리카 테크놀로  
지 파크 드라이브 1000 이 잉크 코포레이션 씨/오  
밀러 데이비드 대럴  
미국 01821-4165 매사추세츠주 빌레리카 테크놀로  
지 파크 드라이브 1000 이 잉크 코포레이션 씨/오
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

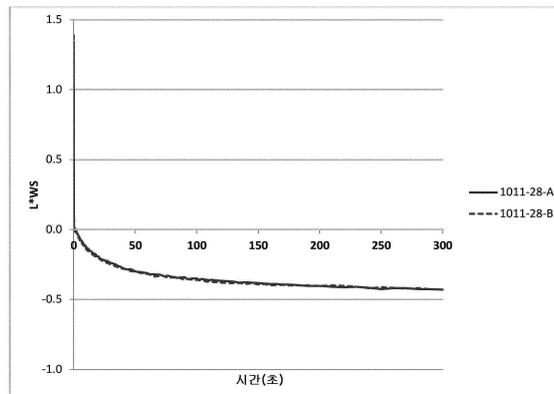
심사관 : 정상우

(54) 발명의 명칭 전기영동 입자, 매체, 디스플레이 및 그것의 제조 방법

(57) 요약

전기영동 입자로서, 안료 입자의 표면에 공유 결합된 중간 잔기 및 상기 중간 잔기에 결합된 중합체를 갖는 상기 안료 입자를 포함하고, 중합체는 하나 이상의 유형의 단량체로부터 유도될 수 있고, 단량체 중 적어도 하나는 할로젠화 스티렌계 단량체를 포함하는 치환 또는 비치환된 스티렌 단량체이다. 전기영동 입자는 현탁 유체에 입자가 분산된 것을 포함하는 전기영동 매체에서 사용될 수 있다. 전기영동 매체는 전기 광학 디스플레이에 통합될 수 있습니다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C09D 5/448* (2013.01)

*G02F 1/167* (2022.01)

---

**명세서**

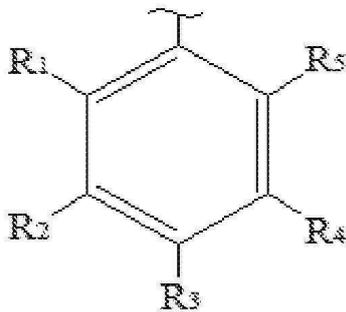
**청구범위**

**청구항 1**

전기영동 입자로서,

안료 입자의 표면에 공유 결합된 중간 잔기 및 상기 중간 잔기에 결합된 중합체를 갖는 상기 안료 입자를 포함하고,

상기 중합체는 하나 이상의 단량체들로부터 유도되고, 상기 단량체들 중 적어도 하나는 화학식 I 에 따른 페닐기를 갖는 스티렌계 단량체이며:



(화학식 I)

여기서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 스티렌계 단량체는 4-플루오로스티렌, 2-플루오로스티렌, 4-클로로스티렌, 2-클로로스티렌, 4-브로모스티렌, 2-브로모스티렌, 4-요오도스티렌, 2-요오도스티렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는, 전기영동 입자.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 상기 중간 잔기에 이온 결합되는, 전기영동 입자.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 상기 중간 잔기에 공유 결합되는, 전기영동 입자.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 상기 전기영동 입자의 1 중량% 내지 15 중량% 를 포함하는, 전기영동 입자.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 안료 입자는 금속 산화물 또는 수산화물을 포함하는, 전기영동 입자.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 안료 입자는 티타니아를 포함하는, 전기영동 입자.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,  
상기 티타니아는 실리카로 코팅되는, 전기영동 입자.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,  
상기 중간 잔기는 실란으로부터 유도되는, 전기영동 입자.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,  
상기 실란은 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 전기영동 입자.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,  
상기 안료 입자는 구리 크로마이트 및 망간 페라이트 중 적어도 하나를 포함하는, 전기영동 입자.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,  
상기 하나 이상의 단량체들은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 할로젠 치환된 아크릴레이트, 및 할로젠 치환된 메타크릴레이트 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 전기영동 입자.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,  
상기 하나 이상의 단량체들은 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로 부틸 아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 2-플루오로에틸 메타크릴레이트, 2-플루오로에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 및 2-브로모에틸 아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는, 전기영동 입자.

**청구항 13**

현탁 유체에 현탁된 제 1 항에 따른 복수의 전기영동 입자들을 포함하는 전기영동 매체.

**청구항 14**

제 13 항에 따른 전기영동 매체, 및 상기 매체에 인접하게 배열되고 상기 매체에 전기장을 인가할 수 있는 적어도 하나의 전극을 포함하는 전기광학 디스플레이.

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 출원은 2019 년 4 월 24 일에 출원된 미국 특허출원 제 62/837,760 호를 우선권 주장하며, 상기 출원은 그 전체가 참조에 의해 여기에 통합된다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 본 발명은 전기영동 입자(즉, 전기영동 매체에 사용하기 위한 입자) 및 이러한 전기영동 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 입자를 포함하는 전기영동 매체 및 디스플레이에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 표면이 중합체로 개질된 전기영동 입자에 관한 것이다.
- [0003] 전기 영동 디스플레이는 다년간 집중적인 연구 및 개발의 주제가 되어 왔다. 그러한 디스플레이는 액정 디스플레이와 비교할 때 양호한 휘도 및 콘트라스트, 광시야각, 상태 쌍안정성 및 저전력 소비의 속성들을 가질 수 있다. 용어 "쌍안정" 및 "쌍안정성" 은 적어도 하나의 광학적 특성이 상이한 제 1 및 제 2 디스플레이 상태들을 갖는 디스플레이 엘리먼트들을 포함하는 디스플레이들을 지칭하기 위해 당업계에서 통상의 의미로 본 명세서에서 사용되고, 따라서 임의의 소정의 엘리먼트가 구동된 후에, 유한한 지속기간의 어드레싱 펄스에 의해, 어드레싱 펄스가 종료된 후에, 제 1 또는 제 2 디스플레이 상태를 가정하기 위해, 그 상태가 적어도 수회, 예를 들어 디스플레이 엘리먼트의 상태를 변경하는데 사용된 어드레스의 최소 지속기간인, 적어도 4 회 동안 지속될 것이다.
- [0004] 전기영동 매체는 두 가지 주요 유형으로 나눌 수 있으며, 이하에서는 편의상 각각 "단일 입자" 및 "이중 입자"로 지칭된다. 단일 입자 매체는 유색 현탁 매체에 현탁된 단일 유형의 전기영동 입자만을 가지며, 그것의 적어도 하나의 광학 특성은 입자의 광학 특성과 상이하다. (단일 유형의 입자를 언급할 때, 해당 유형의 모든 입자가 절대적으로 동일하다는 의미는 아니다. 예를 들어, 그 유형의 모든 입자가 실질적으로 동일한 광학 특성과 동일한 극성의 전하를 갖는다면, 입자 크기 및 전기영동 이동성과 같은 매개변수의 상당한 변동은 매체의 유용성에 영향을 미치지 않고 허용될 수 있다.) 광학적 특성은 일반적으로 인간의 눈으로 볼 수 있는 색상이지만, 대안으로 또는 추가로 반사율, 재귀반사율, 발광, 형광, 인광 또는 보이지 않는 파장에서의 흡수 또는 반사의 차이를 의미하는 더 넓은 의미에서 색상 중 임의의 하나 이상일 수 있다. 그러한 매체가 한 쌍의 전극 사이에 위치할 때, 그 중 적어도 하나는 투명하며, 두 전극의 상대 전위에 따라 그 매체는 입자의 광학적 특성(입자가 이하 "전면" 전극이라고 불리는, 관찰자에 더 가까운 전극에 인접할 때) 또는 현탁 매체의 광학적 특성(입자가 유색 현탁 매체에 의해 숨겨지도록, 이하 "후면" 전극이라고 불리는, 관찰자로부터 멀리 떨어진 전극에 인접할 때) 을 표시할 수 있다.
- [0005] 이중 입자 매체는 적어도 하나의 광학 특성이 다른 두 가지 유형의 입자들 및 착색되지 않거나 착색될 수 있지만 일반적으로 착색되지 않는 현탁 유체를 갖는다. 두 가지 유형의 입자는 전기 영동 이동성이 상이하며; 이러한 이동도의 차이는 극성(이러한 유형은 이하 "반대 전하 이중 입자" 매체라 칭할 수 있음) 및/또는 크기에 있을 수 있다. 이러한 이중 입자 매체가 전술한 한 쌍의 전극 사이에 위치할 때, 두 전극의 상대 전위에 따라, 그 매체는 입자들의 세트 중 하나의 광학 특성을 표시할 수 있지만, 이것이 달성되는 정확한 방식은 이동성의 차이가 극성에 있는지 아니면 크기에만 있는지 여부에 따라 상이하다. 설명의 편의를 위해, 한 유형의 입자가 검은 색이고 다른 유형이 흰색인 전기영동 매체를 고려하자. 그 두 가지 유형의 입자들이 극성이 다른 경우(예: 검은 색 입자가 양전하를 띠고 흰색 입자가 음전하를 띠는 경우), 입자는 두 개의 서로 다른 전극에 끌리므로, 예를 들어 전면 전극이 후면 전극에 비해 음성인 경우, 검은색 입자는 전면 전극에, 흰색 입자는 후면 전극에 끌리므로, 매체는 관찰자에게 검은색으로 보일 것이다. 반대로, 전면 전극이 후면 전극에 비해 양성이면, 흰색 입자는 전면 전극에, 검은색 입자는 후면 전극에 끌리므로 매체는 관찰자에게 흰색으로 보일 것이다.
- [0006] 단일 및 이중 입자 유형 양자 모두의 캡슐화된 전기 영동 디스플레이의 서비스 수명은 전기 영동 입자가 캡슐 벽에 달라붙는 것, 및 입자들이 광학 상태들 간에 디스플레이를 전환하는 데 필요한 이동을 완료하는 것을 방해하는 클러스터들로 응집되는 입자들의 경향과 같은 요인에 의해 제한될 수 있다. 이와 관련하여, 반대 전하 이중 입자 전기 영동 디스플레이는 본질적으로 서로 가까이 있는 반대 전하 입자들이 정전기적으로 서로 끌어당겨져 안정적인 응집체를 형성하는 강한 경향을 나타내기 때문에 특히 어려운 문제를 제기한다. 실험적으로, 처리되지 않은 상업적으로 이용가능한 티타니아 및 카본 블랙 안료를 사용하여 이러한 유형의 흑색/백색 캡슐화된 디스플레이를 제조하기를 시도하는 경우, 그 디스플레이는 전혀 스위칭하지 않거나 상업적 목적으로 바람직하지 않을 정도로 짧은 서비스 수명을 갖는다.
- [0007] 전기영동 입자의 물리적 성질 및 표면 특성이 입자의 표면에 여러 물질을 흡착시키거나, 이러한 표면에 여러 물질을 화학 결합시킴으로써 개질될 수 있다는 것이 오래 알려져 있다. 예를 들어, US 특허 제 4,285,801 호는 입자들이 고도로 불소화된 중합체로 코팅되고, 분산제로서 작용하며, 입자들이 응집하는 것을 방지하고 그것들의 전기영동 감도를 증가시키는 것으로 진술되는 전기영동 디스플레이 조성물을 기술한다. US 특허 제 4,298,448 호는 입자들이 매체의 동작 온도에서는 고체이지만 더 높은 온도에서는 녹는 왁스와 같은 유기 물질로 코팅되는

전기영동 매체를 기술한다. 코팅은 전기영동 입자들의 밀도를 낮추는 작용을 하고 그것들의 전하들의 균일성을 증가시키는 것으로 또한 진술된다. US 특허 제 4,891,245 호는 전기영동 디스플레이들에서의 사용을 위한 입자들을 제조하는 프로세스를 기술하며, 여기서 높은 콘트라스트 또는 굴절률 특성으로 인해 선호되는 무거운, 고체의 안료가 중합체 재료로 코팅된다. 이러한 프로세스는 결과의 입자의 비밀도 (specific density) 를 상당히 감소시키고, 주어진 전기영동 캐리어 유체에서 안정성을 위해 선택될 수 있는 부드러운 중합체 표면을 갖는 입자들을 생성하고 허용가능한 전기영동 특성들을 소유하는 것으로 진술된다. US 특허 제 4,680,103 호는 4차 암모늄 기들을 함유하는 유기 실란 유도체로 코팅된 무기 안료 입자들을 사용하는 단일 입자 전기영동 디스플레이를 기술한다; 이러한 코팅은 관찰자 근처의 전극으로부터의 입자들의 빠른 릴리스 및 및 내용집성을 제공하는 것으로 진술된다.

[0008] 나중예, 개질 재료로의 전기영동 입자들의 단순한 코팅은 동작 조건들에서의 전하가 개질 재료의 일부 또는 전부가 입자들의 표면을 떠나게 하여, 입자들의 전기영동 특성에서의 바람직하지 않은 변경을 야기할 수 있으므로 완전히 만족스럽지는 않다는 것이 알려졌다; 개질 재료는 전기영동 디스플레이 내의 다른 표면들에 증착될 수 있으며, 이것은 추가의 문제를 발생시킬 수 있다. 이에 따라, 입자들의 표면에 개질 재료를 고정시키는 기법들이 개발되었다.

[0009] 예를 들어, US 특허 제 5,783,614 호는 펜타플루오로스티렌의 중합체로 개질된 디아틸리드 옐로우 안료 입자들을 사용하는 전기영동 디스플레이를 기술한다. 개질된 입자들은 비개질 입자들, 펜타플루오로스티렌 단량체 및 자유 라디칼 개시제의 혼합물을 형성하고, 그 단량체가 그 입자들의 표면에 인 시츄로 중합하도록 이러한 혼합물을 가열하고 휘저음으로써 제조된다.

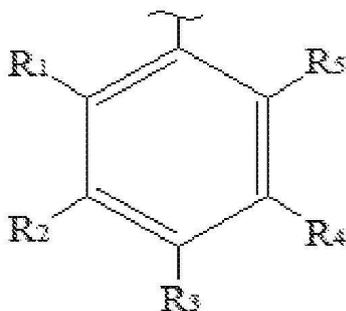
[0010] US 특허 제 5,914,806 호는 안료 입자들을 미리 형성된 중합체와 반응시켜 그 중합체가 그 입자들의 표면에 공유 결합되도록 함으로써 형성된 전기영동 입자를 기술한다. 이러한 프로세스는 물론 필요한 반응이 공유 결합을 형성하는 것을 허용하는 화학적 특성을 갖는 안료들 및 중합체들에 제한된다. 더욱이, 입자 물질과 반응할 수 있는 소수의 사이트들만을 갖는 중합체는 입자 표면의 고체 계면과 반응함에 있어서 어려움을 갖는다; 이것은 용액 중의 중합체 사슬 형태 (conformation), 입자 표면에서의 입체적 밀집, 또는 중합체와 표면 사이의 느린 반응에 기인할 수 있다. 종종, 이들 문제는 그러한 반응들을 짧은 중합체 사슬에 제한하고, 그러한 짧은 사슬은 통상 전기영동 매체에서의 입자 안정성에 대해 영향이 적다.

[0011] 전기영동 디스플레이에서, 본질적으로 중합체로 이루어진 입자들을 사용하는 것이 또한 알려져 있다; 어두운 색 입자들이 요구되는 경우, 중합체 입자들은 중금속 산화물로 착색될 수 있다. 예를 들어, US 특허 제 5,360,689 호; 제 5,498,674 호; 및 제 6,117,368 호를 참조하라. 중합체로부터 전기영동 입자들을 형성하는 것은 입자들의 화학적 조성에 대한 직접 제어를 허용하지만, 그러한 중합체 입자들은 항상 무기 안료로부터 형성된 입자보다 훨씬 더 낮은 불투명성을 갖는다.

[0012] 따라서, 전기영동 매체를 위해 의도된 안료 입자들에 대한 개선된 코팅에 대한 필요가 존재한다.

**발명의 내용**

[0013] 일 양태에서, 본 발명은 안료 입자의 표면에 공유 결합된 중간 잔기 및 그 중간 잔기에 결합된 중합체를 갖는 안료 입자를 포함하는 전기영동 입자를 제공한다. 중합체는 하나 이상의 단량체들로부터 유도되고 단량체들 중 적어도 하나는 화학식 I 에 따른 페닐기를 갖는 스티렌 단량체이다:



[0014] .  
 [0015] (화학식 I)

[0016] 여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5 중 적어도 하나는 수소 및 할로겐으로 이루어진 그룹에서 선택된다. 전기영동 입자들은 현탁 유체 중에 그 입자들의 분산을 포함하는 전기영동 매체에 포함될 수 있다. 전기영동 매체는 전기 광학 디스플레이로 통합될 수 있다.

[0017] 본 발명의 이들 및 다른 양태들은 다음의 설명의 관점에서 명백할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 본 발명의 바람직한 실시형태들이 첨부하는 도면을 참조하여 예시로만 이제 기술될 것이다.

도 1 은 중합체 코팅으로 코팅된 여러 안료 입자들에 대한 중합체 코팅 내의 스티렌 단량체 유닛들의 제타 전위 대 몰 백분율의 플롯이다.

도 2a 는 내지 도 2e 및 도 3a 내지 도 3e 는 중합체 코팅으로 코팅된 안료 입자들을 포함하는 여러 디스플레이 샘플들에 대한 5 분 간격에 걸쳐 취해진 반사율 측정으로부터 계산된 백색 상태 L\* 값들의 플롯들이다.

도 4 는 할로 스티렌 공단량체 유닛들을 특징으로 하는 여러 안료들의 제타 전위 (ZP) 를 보고하는 테이블이다. Mw: 분자량; Mn: 수 평균 분자량; PDI: 분산도; Mz: Z-평균 분자량; Mp: 피크 분자량.

도 5 및 도 6 은 예시의 안료들을 특징으로 하는 픽셀들에 대해 행해진 전기 광학 측정들의 결과들을 보고하는 테이블들이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 정의들

[0020] 여기서 사용된 용어 “중합체” 는 동일 타입이든지 2 개 이상의 상이한 타입이든 지 관계없이, 단량체들을 중합함으로써 제조되는 중합체 화합물을 지칭한다. 일반적인 명칭 중합체는 따라서 이하에 여기에 정의되는 바와 같은 용어 “동종 중합체” 및 용어 “혼성 중합체” 를 포함하는 것으로 의도된다. 극미량의 불순물들이 중합체 구조 내로 및/또는 그것 내에 포함될 수 있다.

[0021] 여기서 사용된 용어 “혼성 중합체” 는 적어도 2 개의 상이한 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 일반적인 명칭 혼성 중합체는 (2 개의 상이한 유형들의 단량체들로부터 제조된 중합체들을 지칭하는데 사용되는) 코폴머 및 3 개 이상의 상이한 유형들의 단량체들로부터 제조되는 중합체를 포함한다. 이리하여, 하나 이상의 단량체들로부터 유도된 중합체” 는 단량체가 하나인 경우 동종 중합체, 단량체들이 2 개인 경우 공중합체, 및 단량체들이 3 개 이상인 경우 다른 유형들의 혼성 중합체들로 지칭된다.

[0022] 용어 “단량체성 유닛”, “단량체 유닛”, “단량체 잔기”, 또는 “단량체성 잔기” 는 대응하는 모노머의 중합으로부터 야기된 잔기를 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 스티렌 단량체들의 중합으로부터 유도된 중합체는 반복 스티렌 단량체 유닛들, 즉 “-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>-” 를 포함하는 중합체 세그먼트를 제공할 것이다.

[0023] 상세한 설명

[0024] 본 발명의 여러 실시형태들은 전기영동 디스플레이에 통합될 수 있는 전기영동 매체를 제공한다. MIT (Massachusetts Institute of Technology), E Ink Corporation, E Ink California, LLC 및 관련 회사들에 양도되거나, 이들의 이름으로된 다수의 특허들 및 출원들은 캡슐화된 및 마이크로셀 전기영동 및 다른 전기-광학 매체에 사용되는 여러 기술들을 기술한다. 캡슐화된 전기영동 매체는 다수의 작은 캡슐들을 포함하며, 이들 각각은 유체 매체에 전기영동적으로 이동가능한 입자들을 함유하는 내상 (internal phase), 및 그 내상을 둘러싸는 캡슐 벽을 포함한다. 통상적으로, 캡슐들 자신은 2 개의 전극들 사이에 위치된 코히어런트 층을 형성하기 위해 중합체 바인더 내에 유지된다. 마이크로셀 전기영동 디스플레이에서, 하전된 입자들 및 유체가 마이크로캡슐 내에 캡슐화되지 않고, 대신에 캐리어 매체, 통상 중합체 필름 내에 형성된 복수이 캐비티들 내에 보유된다. 이들 특허 및 출원에 기술된 기술들은:

- [0025] (a) 전기영동 입자, 유체 및 유체 첨가제; 예를 들어 US 특허 제 7,002,728 호 및 제 7,679,814 호 참조;
- [0026] (b) 캡슐, 바인더 및 캡슐화 프로세스; 예를 들어 US 특허 제 6,922,276 호 및 제 7,411,719 호 참조;
- [0027] (c) 마이크로셀 구조, 벽 재료, 및 마이크로셀을 형성하는 방법; 예를 들어 US 특허 제 7,072,095 호 및 제 9,279,906 호 참조;

- [0028] (d) 마이크로셀을 충전 및 밀봉하는 방법; 예를 들어 US 특허 제 7,144,942 호 및 제 7,715,088 호 참조;
- [0029] (e) 전기-광학 재료를 함유하는 필름 및 서브어셈블리; 예를 들어 US 특허 제 6,982,178 호 및 제 7,839,564 호 참조;
- [0030] (f) 백플레인, 접착층 및 다른 보조층 및 디스플레이에 사용되는 방법; 예를 들어 US 특허 제 7,116,318 호 및 제 7,535,624 호 참조;
- [0031] (g) 발색 및 컬러 조정; 예를 들어 US 특허 제 7,075,502 호 및 제 7,839,564 호 참조;
- [0032] (h) 디스플레이를 구동하는 방법; 예를 들어 US 특허 제 7,002,728 호 및 제 7,679,814 호 참조;
- [0033] (i) 디스플레이의 적용; 예를 들어 US 특허 제 7,312,784 호 및 제 8,009,348 호 참조;
- [0034] (j) US 특허 제 6,241,921 호 및 US 특허 출원 공개 제 2015/0277160 호에 기술된 비전기영동 디스플레이; 및 디스플레이 이외의 캡슐화 및 마이크로셀 기술의 적용; 예를 들어, US 특허 출원 공개 제 2015/0005720 호 및 제 2016/0012710 호 참조.
- [0035] 다수의 상술된 특허들 및 출원들은 캡슐화된 전기영동 매체 내의 이산 마이크로캡슐들을 둘러싸는 벽들이 연속 상 (continuous phase) 에 의해 대체되어, 소위 중합체 분산형 전기영동 디스플레이를 생성하며, 여기서 전기영동 매체는 전기영동 유체의 복수의 이산 액적들 (droplets) 및 중합체 재료의 연속 상을 포함한다는 것, 및 그러한 중합체 분산형 전기영동 디스플레이 내의 전기영동 유체의 이산 액적들은 이산 캡슐 막이 각각의 개개의 액적과 연관되지 않더라도 캡슐 또는 마이크로캡슐로서 간주될 수 있다는 것을 인식한다; 예를 들어 US 특허 제 6,866,760 호 참조. 이에 따라, 본 출원의 목적 상, 그러한 중합체 분산형 전기영동 매체는 캡슐화된 전기영동 매체의 하위 중등로서 간주된다.
- [0036] 캡슐화된 전기영동 디스플레이는 통상 전통적인 전기영동 디바이스의 클러스터링 및 세틀링 실패 모드를 겪지 않고 광범위한 유연성 및 강성 기관들에 디스플레이를 프린팅 또는 코팅하는 능력과 같은 추가의 이점들을 제공한다. (단어 “프린팅”의 사용은 패치 다이 코팅, 슬롯 또는 압출 코팅, 슬라이드 또는 케이스케이드 코팅, 커튼 코팅과 같은 미리 계량된 코팅; 나이프 오버 롤 코팅, 포워드 및 리버스 롤 코팅과 같은 롤 코팅; 그라비아 코팅; 딥 코팅; 스프레이 코팅; 메니스커스 코팅; 스핀 코팅; 브러시 코팅; 에어 나이프 코팅; 실크 스크린 프린팅 프로세스; 정전 프린팅 프로세스; 열 프린팅 프로세스; 잉크젯 프린팅 프로세스; 전기영동 증착 (예를 들어 US 특허 제 7,339,715 호 참조); 및 다른 유사한 기법들을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는 모든 형태의 프린팅 및 코팅을 포함하도록 의도된다.) 따라서, 결과의 디스플레이는 유연할 수 있다. 또한, 디스플레이 매체가 (다양한 방법을 사용하여) 프린팅될 수 있기 때문에, 디스플레이 자체가 저렴하게 제조될 수 있다.
- [0037] 전기영동 디스플레이는 보통 전기영동 재료의 층 및 그 전기영동 재료의 대향 측면들에 배치된 적어도 2 개의 다른 층들을 포함하며, 이들 2 개의 층들 중 하나는 전극층이다. 대부분의 그러한 디스플레이에서, 양자의 층들이 전극층이며, 전극 층들 중 하나 또는 양자는 디스플레이의 픽셀들을 정의하도록 패터닝된다. 예를 들어, 하나의 전극층은 기다란 행 전극들로 패터닝되고 다른 전극층은 그 행 전극들에 직각으로 연장되는 기다란 열 전극들로 패터닝될 수 있으며, 픽셀들은 행 및 열 전극들의 교차들에 의해 정의된다. 대안적으로, 및 더욱 통상적으로, 하나의 전극 층은 단일의 연속 전극의 형태를 갖고 다른 전극 층은 각각이 디스플레이의 하나의 픽셀을 정의하는 픽셀 전극들의 매트릭스로 패터닝된다. 스타일러스, 프린트 헤드 또는 디스플레이로부터 분리된 유사한 가동 전극과 함께 사용하도록 의도되는 다른 유형의 전기영동 디스플레이에서, 전기영동 층에 인접한 층들 중 하나만이 전극을 포함하며, 전기영동 층의 대향 측면상의 층은 통상적으로 가동 전극이 전기영동 층에 손상을 입히는 것을 방지하도록 의도된 보호층이다.
- [0038] 3층 전기영동 디스플레이의 제조는 보통 적어도 하나의 적층 동작을 수반한다. 예를 들어, 상술된 MIT 및 E Ink 특허들 및 출원들 중 몇 개에서, 바인더에 캡슐들을 포함하는 캡슐화된 전기영동 매체가 플라스틱 필름상에 (최종 디스플레이의 하나의 전극으로서 작용하는) 인듐-주석-산화물 (ITO) 또는 유사한 전도성 코팅을 포함하는 유연성 기관에 코팅되는 캡슐화된 전기영동 디스플레이를 제조하는 프로세스가 기술되어 있으며, 캡슐/바인더 코팅은 기관에 확실하게 부착된 전기영동 매체의 코히어런트 층을 형성하기 위해 건조된다. 별도로, 픽셀 전극들의 어레이 및 그 픽셀 전극들을 구동 회로에 연결하는 전도체들의 적절한 배열을 함유하는 백플레인이 제조된다. 최종 디스플레이를 형성하기 위해, 그 위에 캡슐/바인더 층을 갖는 기관이 적층 접착제를 사용하여 백플레인에 적층된다. (매우 유사한 프로세스가 스타일러스 또는 다른 가동 전극이 슬라이딩할 수 있는 플라스틱 필름과 같은 간단한 보호층으로 백플레인을 대체함으로써 스타일러스 또는 유사한 가동 전극과 함께 사용가

능한 전기영동 디스플레이를 제조하는 데 사용될 수 있다.) 그러한 프로세스의 하나의 바람직한 형태에서, 백플레인은 자체가 유연하고 플라스틱 필름 또는 다른 유연성 기판 상에 픽셀 전극들 및 전도체들을 프린팅함으로써 제조된다. 이러한 프로세스에 의한 디스플레이의 대량 생산을 위한 명확한 적층 기법은 적층 접착제를 사용하는 롤 적층이다.

[0039] 본 발명은 전술한 캡슐화된 전기영동 매체의 임의의 형태에 적용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 캡슐화된 매체에 한정되지 않고, 캡슐화되지 않은 매체에도 적용될 수 있다.

[0040] 본 발명은 전기영동 매체에 사용 가능한 모든 종류의 입자에 적용될 수 있으며, 이러한 입자의 선택에 많은 유연성이 있다. 본 발명의 목적을 위해, 입자는 대전되거나 전하를 획득할 수 있는 (즉, 전기영동 이동도를 갖거나 획득할 수 있는) 임의의 성분이고, 일부 경우에, 이 이동도는 0 이거나 또는 0 에 가까울 수도 있다 (즉, 입자는 이동하지 않을 것이다). 입자는 예를 들어 순 안료 (neat pigment), 염색 (레이크화) 안료, 또는 대전되거나 전하를 획득할 수 있는 임의의 다른 성분일 수도 있다. 전기영동 입자의 통상적인 고려사항은 그의 광학 특성, 전기 특성 및 표면 화학 성질이다. 입자는 유기 또는 무기 화합물일 수 있으며 빛을 흡수하거나 빛을 산란시킬 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 입자는 산란 안료, 흡수 안료 및 발광 입자를 추가로 포함할 수 있다. 입자는 코너 큐브와 같은 재귀반사성일 수 있거나 AC 필드에 의해 여기될 때 빛을 방출하는 황화아연 입자와 같은 전계발광성일 수 있거나 광발광성일 수 있다. 황화아연 전계발광 입자는 전기 전도를 줄이기 위해 절연 코팅으로 캡슐화될 수 있다.

[0041] 전기영동 입자는 일반적으로 안료, 레이크 안료 또는 위의 일부 조합이다. 순 안료는 임의의 안료일 수 있으며, 일반적으로 밝은 색상 입자의 경우, 루틸(티타니아), 아나타제(티타니아), 황산 바륨, 카올린 또는 산화아연과 같은 안료가 유용하다. 일부 일반적인 입자는 굴절률이 높고 산란 계수가 높으며 흡수 계수가 낮다. 페인트 및 잉크에 사용되는 카본 블랙 또는 유색 안료와 같은 다른 입자는 흡수성이 있다. 안료는 또한 현탁 유체에 불용성이어야 한다. 디아릴리드 옐로우, 한자 옐로우, 벤지딘 옐로우와 같은 노란색 안료도 유사한 디스플레이에 사용되었다. 금속 입자와 같은 비안료 재료를 포함하는 임의의 다른 반사성 재료가 밝은 색상 입자에 대해 사용될 수 있다.

[0042] 입자는 또한 레이크 안료 또는 염색된 안료를 포함할 수 있다. 레이크화 안료는 그 위에 염료가 침전되거나 착색된 입자이다. 레이크 (lake) 는 쉽게 용해될 수 있는 음이온성 염료의 금속염이다. 이들은 하나 이상의 술포 또는 카르복실 산 기 (carboxylic acid grouping) 를 함유하는 아조, 트리페닐메탄 또는 안트라퀴논 구조의 염료이다. 그들은 일반적으로 기판 상에 칼슘, 바륨 또는 알루미늄 염에 의해 침전된다. 전형적인 예들은 피콕 블루 레이크 (Cl Pigment Blue 24) 및 Persian orange (Cl Acid Orange 7 의 레이크), Black M Toner (GAF) (레이크 상에 침전된 흑색 염료와 카본 블랙의 혼합물) 이다.

[0043] 염색된 유형의 어두운 입자는 카본 블랙 또는 무기 흑색 재료와 같은 임의의 광 흡수 재료로부터 구성될 수도 있다. 어두운 재료는 또한 선택적으로 흡수성일 수도 있다. 예를 들어, 어두운 녹색 안료가 사용될 수도 있다.

[0044] 입자의 광학적 목적은 빛을 산란시키거나, 빛을 흡수하거나, 또는 둘 다일 수 있다. 유용한 사이즈들은 1 nm 로부터 약 100 μm 까지의 범위에 이를 수도 있다. 전기영동 입자의 밀도는 현탁 (즉, 전기영동) 유체의 밀도와 실질적으로 일치될 수도 있다. 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 현탁 유체는, 그 개별 밀도들에서의 차이가 약 0 내지 약 2 그램/밀리리터 ("g/ml") 이면, 입자의 밀도에 "실질적으로 일치"되는 밀도를 갖는다. 이 차이는 바람직하게는 약 0 내지 약 0.5 g/ml 이다.

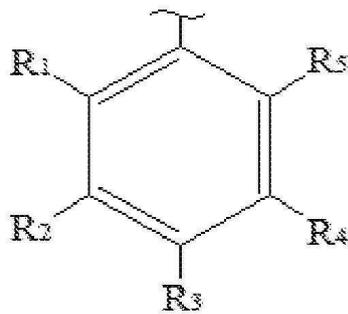
[0045] 새롭고 유용한 전기영동 입자가 여전히 발견될 수 있지만, 전기영동 디스플레이 및 액상 토너 분야의 당업자에게 이미 알려진 많은 입자도 유용할 수 있다.

[0046] 백색 전자 입자 (electroparticle) 를 형성하기 위한 현재 바람직한 물질은 금속 산화물(및/또는 수산화물), 특히 티타니아이다. 티타니아 입자는 예를 들어 알루미늄이나 또는 실리카와 같은 산화물로 코팅될 수 있고; 이러한 코팅의 존재는 아마도 노출된 티타니아 표면과 현탁 유체 사이의 계면에서 발생할 수 있는 광화학 반응과 같은 반응을 억제함으로써 전기영동 매체에서 티타니아의 안정성을 향상시키는 것으로 보인다. 티타니아 입자는 하나, 둘 또는 그 이상의 금속 산화물 코팅층을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 전기영동 디스플레이에 사용하기 위한 티타니아 입자는 알루미늄의 코팅 및 실리카의 코팅을 가질 수 있다. 코팅은 임의의 순서로 입자에 추가될 수 있다. 대안적으로, 티타니아 입자는 티타니아 입자의 표면이 실리카 및 알루미늄의 개별 영역을 포함하는 실리카/알루미늄 코팅을 가질 수 있다. 이러한 코팅된 티타니아는 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E.I. du Pont de Nemours and Company 로부터 상표명 R960으로 상업적으로 입수가능하다. 이러한 코팅된 입자에서 코팅은 티

타니아를 완전히 덮기 때문에 입자의 표면에 개시제 또는 중합성 기를 부착하는 데 사용되는 임의의 시약은 코팅과 반응해야 하며 티타니아와 반응할 수 있어야 할 필요는 없음을 이해해야 한다. 안료 상에 실리카 코팅을 형성하기 위한 기법이 문헌에 기재되어 있고 (예를 들어, 미국 특허 제 3,639,133 호 참조), 이러한 기법은 매우 다양한 재료에 실리카 코팅을 생성하도록 쉽게 적용될 수 있기 때문에, 본 공정은 먼저 그 위에 실리카 코팅을 제공함으로써 이들 재료 중 임의의 것을 이용하도록 쉽게 적용될 수 있다는 것은 본 발명의 한 가지 중요한 이점이다. 입자의 표면에 실리카 코팅을 생성하는 또 다른 바람직한 기법은 미국 특허 제 6,822,782 호에 기술되어 있다. 일단 실리카 코팅이 적용되면, 중합체 코팅 입자를 형성하는 나머지 단계는 본질적으로 유사하며, 이는 사용된 시약은 실리카 코팅만 "보기" 때문에 화학 공정 단계가 본질적으로 실리카 코팅 아래에 놓인 안료의 화학적 성질과 독립적이기 때문이다. 입자 표면은 실리카와 반응하고 입자 표면과 중합체 코팅 사이에 연결을 형성하는 이작용성 (bifunctional) 시약, 바람직하게는 아래에서 논의되는 실란 커플링제와 반응하기 위해 노출된 실리카의 적어도 일부 영역을 가져야 한다.

[0047] 어두운 색의 전자 입자를 형성하기 위한 바람직한 재료는 오하이오주 신시내티 소재의 The Shepherd Color Company 에 의해 Black 20C920 으로서 상업적으로 판매되는 C.I. Pigment Black 28 와 같은 구리 크로마이트 블랙 스피넬, 또는 The Shepherd Color Company 에 의해 Black 444 로서 상업적으로 또한 판매되는 C.I. Pigment Black 26 와 같은 망간 페라이트 블랙 스피넬을 포함한다.

[0048] 본 발명의 다양한 실시양태에 따르면, 전기영동 입자는 안료 입자가 비치환 또는 치환된 스티렌 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 중합체로 코팅될 때 개선된 전기영동 분산액을 제공할 수 있다. 스티렌 단량체는 하기 화학식 I 에 따른 페닐기를 포함할 수 있다:



[0049] (화학식 I)

[0051] 여기서 R1, R2, R3, R4, 및 R5 중 적어도 하나는 수소 및 할로젠으로 이루어진 군에서 선택된다. 치환된 스티렌 단량체의 예는 4-플루오로스티렌, 2-플루오로스티렌, 4-클로로스티렌, 2-클로로스티렌, 4-브로모스티렌, 2-브로모스티렌, 4-요오도스티렌, 2-요오도스티렌, 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0052] 아래 실시예에서 알 수 있듯이, 전기영동 디스플레이에 사용되는 입자의 중합체 쉘을 형성하는 스티렌계 단량체의 사용은 음전하를 띤 입자의 제타 전위를 증가시킨다. 제타 전위는 중합체 쉘에서 스티렌계 단량체 단위의 비율이 증가함에 따라 점점 더 음이 된다. 치환된 스티렌계 단량체와 관련하여, 할로겐화 단량체 단위의 최적 비율은 사용된 특정 할로겐화 스티렌 단량체, 사용된 다른 단량체 및 전기영동 매체에 존재하는 다른 입자를 비롯한 기타 요인에 따라 다소 달라질 수 있음을 이해할 것이다.

[0053] 본 발명의 전기영동 매체에 사용되는 중합체 코팅 입자는 전체 내용이 본 명세서에 참고로 포함되는 전술한 미국 특허 제6,822,782호에 기재된 임의의 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0054] 하나의 이러한 공정에서, 중합체 코팅이 형성될 입자는 입자 표면 및 중합성 기와 반응할 수 있고 이에 결합할 수 있는 작용기를 갖는 이작용성 시약, 예를 들어 펜던트 비닐 또는 스티렌계 단량체를 포함하는 다른 중합성 단량체와 중합될 수 있는 다른 에틸렌계 불포화 기와 반응된다. 따라서 이작용성 시약은 안료 입자의 표면과 중합체 코팅 사이에 연결을 형성하는 중간 잔기로 변환된다. 티타니아 및 유사한 실리카 코팅된 안료들에 결합하기 위한 이작용성 시약의 선호된 부류의 작용기들은 실란 커플링기, 특히, 트리알콕시 실란 커플링기이다. 중합성 기를 티타니아 및 유사한 안료들에 부착시키기 위한 하나의 특히 선호된 시약은 전술된 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트이며, 이는 델라웨어주 월밍턴 소재의 Dow Chemical Company 로부터 상표명 Z6030 으로 상업적으로 입수가 가능하다. 대응하는 아크릴레이트가 또한 사용될 수도 있다.

- [0055] 또 다른 공정에서, 이작용성 시약은 입자 표면과 반응하고 이에 결합할 수 있는 제 1 작용기 및 예를 들어 산-염기 반응을 통해 중합성 단량체와 이온 결합을 형성할 수 있는 제 2 작용기를 갖는다. 예를 들어, 이작용성 시약은 염기성 기, 바람직하게는 N-트리메톡시실릴프로필-N,N,N-트리메틸암모늄 클로라이드와 같은 치환된 암모늄 기를 함유하여 실리카 코팅된 입자 표면에 아미노 기를 제공하는 실란 커플링제일 수 있다. 생성된 아미노-관능화된 입자는 그 후 바람직하게는 4-스티렌 술폰산 클로라이드 이수화물과 같은 원하는 중합성 기를 함유하는 산으로 처리되어 4차 암모늄 기와 이온적으로 연관된 스티렌 관능기를 갖는 안료를 얻는다. 그 다음, 스티렌 작용기는 치환 또는 비치환된 스티렌 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체와 중합될 수 있다.
- [0056] 또 다른 공정에서, 이작용성 시약은 입자 표면과 반응하고 이에 결합할 수 있는 제 1 작용기 및 원자 이동 라디칼 중합을 위한 개시 부위를 제공하는 제 2 작용기를 갖는다. 치환 또는 비치환된 스티렌 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체는 이어서 그 개시 부위에서 중합될 수 있다.
- [0057] 그 다음 중합성 기는 중합을 수행하기 위한 조건 하에 치환 또는 비치환된 스티렌 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체와 반응된다. 안료 입자 주위에 중합체 코팅을 형성하기 위해 치환 또는 비치환된 스티렌 단량체와 중합될 수 있는 추가의 단량체는 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로 부틸 아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5, 6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 2-플루오로에틸 메타크릴레이트, 2-플루오로에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 아크릴레이트 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는다. 대안적으로, 이전에 인용된 단계가 역전되어, 치환 또는 비치환된 스티렌 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체가 미리 중합되어 후속적으로 안료 입자에 결합될 수 있는 올리고머 및/또는 중합체를 형성할 수 있다.
- [0058] 안료 입자 상에 중합체를 제공하는 것과는 별개로, 본 발명의 전기영동 매체는 전술한 매사추세츠 공과대학 및 E Ink Corporation 특허 및 출원에서와 동일한 성분 및 제조 기법을 사용할 수 있다. 다음 섹션들은 본 발명의 캡슐화된 전기영동 디스플레이의 다양한 컴포넌트들에 사용하기 위한 유용한 재료를 설명합니다.
- [0059] A. 현탁 유체
- [0060] 입자를 포함하는 현탁 유체는 밀도, 굴절률 및 용해도와 같은 특성을 기반으로 선택되어야 한다. 바람직한 현탁 유체는 낮은 유전 상수 (약 2), 높은 부피 저항률 (약 1015 ohm-cm), 낮은 점도 (5 센티스토크 ("cst") 미만), 낮은 독성 및 환경적 영향, 낮은 수용해도 (10 백만분율 ("ppm") 미만), 높은 끓는점 (90 ° C 이상), 및 낮은 굴절률 (1.2 미만) 을 갖는다.
- [0061] 현탁 유체의 선택은 화학적 비활성, 전기영동 입자에 매칭되는 밀도, 또는 전기영동 입자 및 바운딩 캡슐 (bounding capsule) (캡슐화된 전기영동 디스플레이의 경우) 양자 모두와의 화학적 상용성의 관심에 기초할 수도 있다. 입자의 이동이 요망될 때 유체의 점도는 낮아야 한다.
- [0062] 현탁 유체는 단일 유체를 포함할 수도 있다. 그러나, 그 유체는 종종, 그의 화학적 및 물리적 특성을 조정하기 위해 하나보다 많은 유체의 블렌드일 것이다. 또한, 그 유체는 전기영동 입자 또는 바운딩 캡슐의 표면 에너지 또는 전하를 개질시키기 위한 표면 개질제를 함유할 수도 있다. 마이크로캡슐화 공정을 위한 반응물 또는 용매 (예를 들어, 오일 가용성 단량체) 가 또한 현탁 유체에 함유될 수 있다. 전하 제어제는 또한 현탁 유체에 첨가될 수 있다.
- [0063] 그 유체는 캡슐이 형성되기 전에 작은 액적으로 형성될 수 있어야 한다. 작은 액적을 형성하는 공정은 유동-관통 (flow-through) 제트, 멤브레인, 노즐 또는 오리피스뿐만 아니라 전단 기반 유화 방식을 포함한다. 작은 액적의 형성은 전기장 또는 음파장의 도움을 받을 수 있다. 예멸전 유형 캡슐화의 경우 액적의 안정화 및 유화를 돕기 위해 계면활성제 및 중합체를 사용할 수 있다.
- [0064] 현탁 유체가 광학적으로 흡수하는 염료를 함유하는 것이 일부 디스플레이에서 유리할 수 있다. 이 염료는 유체에 가용성이어야 하지만, 일반적으로 캡슐의 다른 성분에는 불용성일 것이다. 염료 재료의 선택에는 많은 유연성이 있다. 염료는 순수한 화합물일 수도 있고, 흑색을 포함한 특정 컬러를 얻기 위한 염료의 블렌드일 수 있다. 염료는 형광성일 수 있으며, 이는 형광 특성이 입자의 위치에 의존하는 디스플레이를 생성할 것이다. 염료는 광활성일 수 있는데, 이는 가시 또는 자외선 광의 조사 시 무색이 되거나 다른 컬러로 변하며, 광학 응답을 얻기 위한 또 다른 수단을 제공할 수 있다. 염료는 또한 예를 들어, 바운딩 셀 내부에 고체 흡수 중합체를 형성하는, 열적, 광화학적 또는 화학적 확산 공정에 의해 중합 가능할 수 있다.

- [0065] 캡슐화된 전기 영동 디스플레이에 사용될 수 있는 많은 염료가 있다. 여기서 중요한 특성은 내광성, 현탁액에서의 용해도, 색상 및 비용을 포함한다. 이들 염료는 일반적으로 아조, 안트라퀴논 및 트리페닐메탄 유형 염료의 부류에서 선택되며 오일 상에서 그들의 용해도를 증가시키고 입자 표면에 의한 그들의 흡착을 감소시키도록 화학적으로 개질될 수 있다.
- [0066] B. 전하 조절제 및 입자 안정제
- [0067] 전하 조절제들은 전기영동 입자들에 양호한 전기영동 이동성을 제공하기 위해 중합체 코팅들에서 하전된 그룹들을 갖거나 갖지 않고 사용될 수도 있다. 전기영동 입자들의 응집을 방지할 뿐 아니라 전기영동 입자들이 캡슐 벽 상으로 비가역적으로 퇴적하는 것을 방지하기 위하여 안정제들이 사용될 수도 있다. 어느 하나의 컴포넌트는 광범위한 분자량들 (저 분자량, 올리고머 또는 중합체) 에 걸친 재료들로부터 구성될 수 있고, 단일의 순수 화합물 또는 혼합물일 수도 있다. 입자 표면 전하를 변형 및/또는 안정화시키는데 사용되는 전하 조절제는 습식 토너들, 전기영동 디스플레이들, 비-수성 페인트 분산물들, 및 엔진 오일 첨가제들의 기술들에서 일반적으로 공지된 바와 같이 적용된다. 이들 기술들 모두에서, 전기영동 이동성을 증가시키거나 정전기 안정성을 증가시키기 위하여 하전 종들이 비-수성 매질들에 부가될 수도 있다. 재료들이 입체적 안정성도 물론 개선할 수 있다. 선택적인 이온 흡착, 양성자 이동, 및 접촉 대전을 포함하여, 상이한 하전 이론들이 상정된다.
- [0068] 옵션적인 전하 조절제 또는 전하 디렉터가 사용될 수도 있다. 이들 구성성분들은 통상적으로 저 분자량 계면 활성제들, 중합체 제제들, 또는 하나 이상의 컴포넌트들의 블렌드로 이루어지고, 전기영동 입자들 상의 전하의 부호 및/또는 크기를 안정화시키거나 그렇지 않으면 변형시키는 역할을 한다. 적절할 수도 있는 추가적인 안료 특성들은 입자 사이즈 분포, 화학적 조성, 및 내광성이다.
- [0069] 전하 보조제들이 또한 부가될 수도 있다. 이들 재료들은 전하 조절제들 또는 전하 디렉터들의 효과를 증가시킨다. 전하 보조제는 폴리히드록시 화합물 또는 아미노알코올 화합물일 수 있고, 바람직하게는 적어도 2 중량%의 양으로 현탁 유체에 가용성이다. 전하 보조제는 바람직하게는 입자 질량의 약 1 내지 약 100 밀리그램/그램 ("mg/g"), 더 바람직하게는 약 50 내지 약 200 mg/g 의 양으로 현탁 유체에 존재한다.
- [0070] 일반적으로, 하전은 연속상에 존재하는 일부 잔기와 입자 표면 사이의 산-염기 반응으로서 발생한다고 믿어진다. 따라서, 유용한 재료들은, 당업계에 공지된 바와 같은 반응 또는 임의의 다른 하전 반응에 참여 가능한 재료들이다.
- [0071] 입자 분산 안정제들이 캡슐 벽에의 부착 또는 입자 응집을 방지하기 위해 부가될 수도 있다. 전기영동 디스플레이들에서 현탁 유체들로서 사용되는 통상적인 고 저항률 액체들에 대해, 비-수성 계면 활성제들이 사용될 수도 있다.
- [0072] 쌍안정성 전기영동 매질이 요구되면, 약 20,000 을 초과하는 수 평균 분자량을 갖는 중합체를 현탁 유체에 포함시키는 것이 바람직할 수도 있으며, 이 중합체는 전기영동 입자들에 대해 본질적으로 비-흡수성이고; 폴리(이소부틸렌) 이 이러한 목적으로 선호된 중합체이다. 예를 들어, 미국 특허 제 7,170,670 호를 참조하라.
- [0073] C. 캡슐화
- [0074] 전기영동 매체를 포함하는 캡슐은 임의의 크기나 모양일 수 있다. 캡슐은 예를 들어 구형일 수 있고 밀리미터 범위 또는 마이크로 범위의 직경을 가질 수 있지만, 바람직하게는 약 10 내지 약 수백 마이크로미터이다.
- [0075] 내부 상의 캡슐화는 다수의 상이한 방식으로 달성될 수도 있다. 마이크로캡슐화를 위한 다수의 적합한 절차들은 Microencapsulation, Processes and Applications, (IE Vandegaer, ed.), Plenum Press, New York, N.Y. (1974) 및 Gutcho, Microcapsules and Microencapsulation Techniques, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J. (1976) 양자에 상세히 설명되어 있다. 공정은 다음의 몇 가지 일반적인 카테고리로 분류된다 (이들 모두는 본 발명에 적용될 수 있다): 계면 중합, 인시츄 중합, 물리적 공정, 이를테면 공압출 및 다른 상분리 공정, 액체내 경화 및 단순/복합 코아세르베이션 (coacervation). 본 발명의 맥락에서, 당업자는 원하는 캡슐 특성에 기초하여 캡슐화 절차 및 벽 재료를 선택할 것이다. 이러한 특성은 캡슐 반경 분포; 캡슐 벽의 전기적, 기계적, 확산 및 광학 특성; 및 캡슐의 내부 상과의 화학적 상용성을 포함한다.
- [0076] 캡슐 벽은 일반적으로 높은 전기 저항률을 갖는다. 저항률이 비교적 낮은 벽을 사용할 수 있지만, 이것은 비교적 더 높은 어드레싱 전압을 요구한다는 점에서 성능을 제한할 수도 있다. 캡슐 벽은 또한 기계적으로 강해야 한다 (하지만, 완성된 캡슐들이 코팅용 경화성 중합체성 바인더에 분산되는 경우에, 기계적 강도는 그다지 중요하지 않다). 캡슐 벽은 일반적으로 다공성이 아니어야 한다. 그러나, 다공성 캡슐을 생성하는 캡슐화 절차를 사

용하는 것이 바람직하다면, 이들은 후 처리 단계 (즉, 제 2 캡슐화) 에서 오버코팅될 수 있다. 또한, 캡슐이 경화성 바인더에 분산되는 경우, 바인더는 기공을 폐쇄시키는 역할을 할 것이다. 캡슐 벽은 광학적으로 투명 (clear) 해야 한다. 그러나, 벽 재료는 캡슐의 내부 상 (즉, 현탁 유체) 또는 캡슐이 분산되는 바인더의 굴절률과 매칭하도록 선택될 수도 있다. 일부 응용 (예를 들어, 2 개의 고정 전극 사이의 개재) 의 경우, 단분산 캡슐 반경이 바람직하다.

[0077] 본 발명에 적합한 캡슐화 기술은 음으로 대전된 카르복실-치환된 선형 탄화수소 고분자전해질 재료의 존재하에 오일/물 에멀전의 수성 상에서 우레아와 포름알데히드 사이의 중합을 포함한다. 얻어지는 캡슐 벽은 우레아/포름알데히드 공중합체이며, 이는 내부 상을 따로따로 둘러싸고 있다. 캡슐은 투명하고, 기계적으로 강하며, 우수한 저항률 특성을 갖는다.

[0078] 인시츄 중합의 관련 기술은 수성 환경에서 전기영동 유체 (즉, 안료 입자의 현탁액을 함유하는 유전체 액체) 를 분산시킴으로써 형성되는 오일/물 에멀전을 이용한다. 단량체는 중합하여 수성 상에 대한 것보다 내부 상에 대해 더 높은 친화성을 갖는 중합체를 형성하여, 유화된 유적 (oily droplet) 주위에서 응축된다. 하나의 인시츄 중합 공정에서, 우레아 및 포름알데히드는 폴리(아크릴 산) 의 존재하에 축합된다 (예를 들어, 미국 특허 제 4,001,140호 참조). 미국 특허 제 4,273,672호에 기재된 다른 공정에서, 수용액에 담지된 다양한 가교제 중 어느 것이 미시적인 유적 주위에 침착된다. 이러한 가교제는 알데히드, 특히 포름알데히드, 글리옥살, 또는 글루타르알데하이드; 명반; 지르코늄 염; 및 폴리이소시아네이트를 포함한다.

[0079] 코아세르베이션 접근법은 오일/물 에멀전을 이용한다. 하나 이상의 콜로이드는, 온도, pH 및/또는 상대 농도의 제어를 통해, 수성 상으로부터 코아세르베이트 (즉, 응집) 되고 유적의 주위에 셀로서 침착되어, 마이크로 캡슐을 생성한다. 코아세르베이션에 적합한 재료에는 젤라틴과 아라비아 고무를 포함한다. 예를 들어, U.S. 특허 제 2,800,457호를 참조하라.

[0080] 계면 중합 접근법은, 다시 한번 수성 상에 에멀전으로서 존재하는, 전기영동 조성물 내 오일 가용성 단량체의 존재에 의존한다. 극히 작은 소수성 액적 내의 단량체는 수성 상에 도입된 단량체와 반응하여, 액적과 주위 수성 매질 사이의 계면에서 중합하고 액적 주위에 셀을 형성한다. 생성된 벽은 비교적 얇고 투과성일 수도 있지만, 이 공정은 어떤 다른 공정의 고온 특성을 필요로 하지 않으므로, 유전체 액체를 선택하는 측면에서 보다 큰 유연성을 제공한다.

[0081] 상기 설명된 바와 같이, 대안적인 기법은 본 발명의 다양한 실시양태에 따른 분산액을 중합체 필름에 형성된 복수의 마이크로셀에 충전 및 밀봉하거나 중합체 분산 필름에 분산액을 혼입하는 것을 포함할 수 있다.

[0082] D. 바인더 재료

[0083] 제조된 캡슐은 바인더 재료와 같은 경화성 담체에 분산되어, 종래의 인쇄 및 코팅 기술을 사용하여 크고 임의의 형상이거나 또는 곡면인 표면에 인쇄 또는 코팅될 수도 있는 잉크를 생성할 수도 있다. 바인더는 일반적으로 캡슐을 지지하고 보호할 뿐만 아니라 전극 물질을 캡슐 분산액에 결합하는 접착 매체로 사용된다. 바인더는 비전도성, 반전도성 또는 전도성일 수 있다. 바인더는 다양한 형태와 화학적 유형으로 이용가능하다. 이들 중에는 수용성 중합체, 수계 중합체, 지용성 중합체, 열경화성 및 열가소성 중합체, 방사선 경화 중합체가 있다.

[0084] 코팅 보조제가 코팅 또는 인쇄된 전기영동 잉크 재료의 균일성과 품질을 향상시키는 데 사용될 수 있다. 습윤제는 통상적으로 코팅/기관 계면에서 계면 장력을 조정하고 액체/공기 표면 장력을 조정하기 위해 첨가된다. 습윤제는 음이온성 및 양이온성 계면 활성제, 및 실리콘 또는 플루오로중합체계 재료와 같은 비이온성 중을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 분산제는 캡슐과 바인더 사이의 계면 장력을 개질시켜 영집 (flocculation) 및 입자 침강에 대한 제어를 제공하는데 사용될 수도 있다.

[0085] 표면 장력 개질제는 공기/잉크 계면 장력을 조정하기 위해 첨가된다. 폴리실록산은 일반적으로 코팅 내의 다른 결합을 최소화하면서 표면 평탄화를 개선하기 위해 이러한 응용 분야에서 사용된다. 실리콘 및 무실리콘 중합체 재료와 같은 소포제는 잉크 내부에서 표면으로의 공기 이동을 향상시키고 코팅 표면에서 기포의 파열을 촉진하기 위해 추가될 수 있다. UV 흡수제 및 산화 방지제와 같은 안정화제가 또한 잉크의 수명을 향상시키기 위해 추가될 수 있다.

[0086] 다른 캡슐화된 전기영동 디스플레이와 마찬가지로, 본 발명의 캡슐화된 전기영동 디스플레이는 쉽게 제조될 수 있고 전력을 거의 소비하지 않는(또는 특정 상태에서 쌍안정 디스플레이의 경우 전력을 소비하지 않는) 유연한 반사형 디스플레이를 제공한다. 따라서 이러한 디스플레이는 다양한 애플리케이션에 통합될 수 있으며 다양한 형태를 취할 수 있다. 일단 전기장이 제거되면, 전기영동 입자는 일반적으로 안정할 수 있다. 또한, 후속 전하

를 제공하는 것은 입자의 이전 구성을 변경할 수 있다. 그러한 디스플레이는, 예를 들어, 현탁 유체 내의 복수의 이방성 입자 및 복수의 제2 입자를 포함할 수 있다. 제1 전기장의 인가는 이방성 입자가 특정 배향을 취하고 광학적 특성을 제시하게 할 수 있다. 그 다음, 제2 전기장의 인가는 복수의 제2 입자가 병진운동하게 하여 이방성 입자를 탈배향 (disorienting) 시키고 광학 특성을 교란시킬 수 있다. 대안적으로, 이방성 입자의 배향은 복수의 제2 입자의 더 쉬운 병진을 허용할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 입자는 현탁 유체의 굴절률과 실질적으로 일치하는 굴절률을 가질 수 있다.

[0087] 실시예들

[0088] 다음의 실시예가 이제, 본 발명의 여러 실시형태들에 따른 전기영동 매체를 제조하기 위해 사용되는 특히 바람직한 시약, 조건 및 기술의 상세를 보여주기 위해 제공되지만, 이는 단지 예시일 뿐이다.

[0089] 샘플의 제조

[0090] 1L 플라스틱 병에서, 3-(트리메톡시실릴) 프로필 메타크릴레이트(Dow Z-6030)로 표면 기능화된 DuPont R-794 티타니아 300g을 톨루엔 290.0g에 분산시킨 다음, 단량체를 원하는 양에 따라 안료 톨루엔 혼합물에 첨가했다. 단량체는 각각의 스티렌계 단량체의 원하는 몰 농도 (1, 2, 및 5) 몰% 를 산출하기 위해, 라우릴 메타크릴레이트와 4-클로로스티렌, 4-브로모스티렌, 4-플루오로스티렌 및 펜타플루오로스티렌 중 하나와 스티렌 단량체로 제조된 샘플 사이에 나누어진 총 0.912몰의 전구체 내에 있었다.

[0091] 안료 및 단량체 혼합물을 1L 재킷형 유리 반응기에 첨가되었고, 반응기는 질소로 퍼징되고, 격렬하게 혼합되면서 65°C로 가열되었다. 미리 톨루엔 43g에 용해된 자유 라디칼 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, Aldrich) 2.00g 이 15분에 걸쳐 적가되었다. 중합의 첫 번째 단계는 AIBN 첨가 후 60분 동안 질소 하에 65°C에서 가열되었다. 이어서, 라우릴 메타크릴레이트를 중합의 제2 단계 동안 30분에 걸쳐 계량하였다. 라우릴 메타크릴레이트를 첨가한 후, 용기를 질소 하에 8시간 동안 65°C에서 계속 교반하면서 가열하였다. 그런 다음 용기를 대기에 노출시켰다. 그런 다음 혼합물을 3개의 1L 플라스틱 병으로 나누고 각 병에 약 500mL의 톨루엔을 첨가했다. 병을 격렬하게 혼합했다. 안료는 3500 rpm 에서 20 분 동안 원심분리에 의해 분리되었다. 상층액을 버리고 각 병에 약 500mL의 톨루엔을 첨가하고 세게 교반하여 안료를 분산시키고 3500rpm에서 20분 동안 원심분리하여 안료를 2회 세척하였다. 안료를 90°C의 컨백션 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0092] 샘플의 분석

[0093] 샘플을 THF(세척 TGA)로 세척하기 전과 후에 코팅된 안료 입자에 대해 열중량 분석(TGA)을 수행했다. 세척 TGA는 6.8 내지 7.8중량%인 백색 안료 입자에 그래프된 중합체의 표시이다. 제타 전위(ZP) 측정은 Isopar E에 계면활성제(Solsperse 17000)가 분산된 샘플에 대해 Colloidal Dynamics ZetaProbe를 사용하여 수행되었다.

[0094] 도 4 의 표에 나타난 바와 같이, 할로 스티렌 공단량체 단위를 갖는 모든 안료는 기준 안료보다 훨씬 더 음의 제타 전위를 나타냈다. 도 1 은 또한 더 많은 양의 할로 스티렌 공단량체를 사용함에 따라 생성된 안료가 더 많은 음의 제타 전위 값을 가짐을 보여준다. 2,3,4,5,6-펜타플루오로스티렌의 더 많은 플루오로 기를 가진 단량체는 백색 안료의 제타 전위에 더 많은 영향을 미치지 않았다.

[0095] 탄화수소 용매에서 백색 안료의 샘플을 흑색 안료와 조합하여 분산액을 제조하였다. 분산액을 젤라틴/아카시아 마이크로캡슐에 캡슐화한 다음 중합체 바인더와 혼합하여 슬러리를 생성했다. 슬러리를 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅된 중합체 필름에 바 코팅하고 건조시켰다. 생성된 시트를 조각으로 절단하였다. 별도로, 이형 시트를 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트가 도핑된 맞춤형 폴리우레탄 적층 접착제 층으로 코팅하고, 마이크로캡슐/중합체 필름 조각보다 약간 작은 크기로 절단하였다. 마이크로캡슐로 코팅된 필름을 코팅된 이형 시트에 적층하였다. 최종 단계에서 이형 시트를 제거하고 전도성 층을 포함하는 2인치(51mm) 정사각형 중합체 필름에 접착면을 적층하여 전기 연결이 적용된 단일 픽셀 디스플레이를 생성했다.

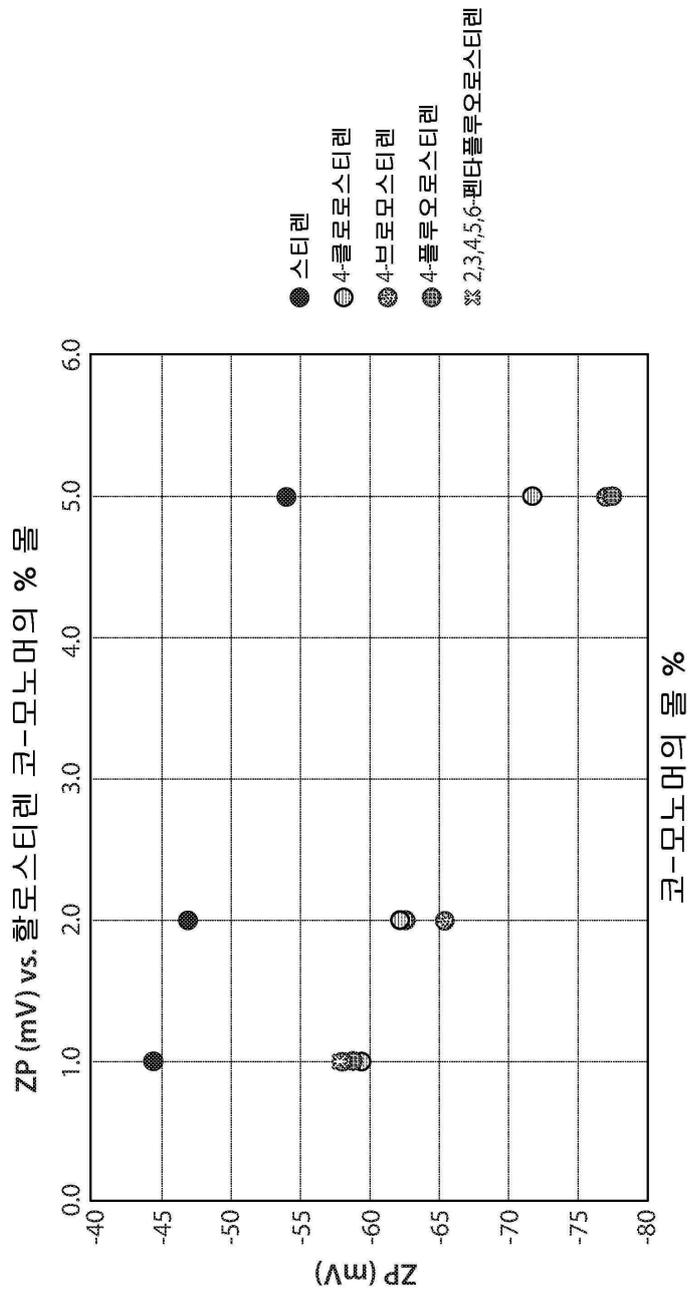
[0096] 단일 픽셀 디스플레이의 전기 광학 측정은 광 보정된 포토 다이오드를 사용하여 얻었다. 이 테스트에서 디스플레이는 240밀리초 15V 펄스를 사용하여 흑색 및 백색 극단 광학 상태들로 반복적으로 구동된 다음 흑색 또는 백색 극단 광학 상태 중 하나로 구동되었다. 광학 상태의 반사율은 5분 동안 구동 펄스의 끝에서 20밀리초 간격으로 측정되었다. 그런 다음 반사율 값을 사용하여 샘플의 백색 상태(WS) 및 어두운 상태(DS)에 대한 L\*을 계산했으며, 여기서 L\*은 일반적인 CIE 정의를 갖는다:  $L^* = 116(R/R_0)^{1/3} - 16$ , 여기서 R 은 반사율이고 R<sub>0</sub> 표준 반사율 값이다. 5분 동안의 백색 상태 L\* 값이 플로팅되어 도 2a 내지 2e 및 도 3a 내지 3e 에 제공된다. 또한 동적 범위("DR")는 구동 펄스 종료 후 30초에 기록된 반사율 값에서 계산된 WS 및 DS L\* 값들 간의 차이와 동일하게 계산되었을 뿐만 아니라, 명암비("CR")은 32번째 상태에서 백색 상태 대 어두운 상태의 반사율의 비율과

같이 계산되었다. 5분 동안 획득한 반사율 측정값에서 계산된 최대 및 최소 L\* 간의 차이와 동일한 WS 범위 및 DS 범위를 계산하여 5분 이미지 안정성을 결정했다. 결과가 도 5 및 도 6의 표들에서 제공된다.

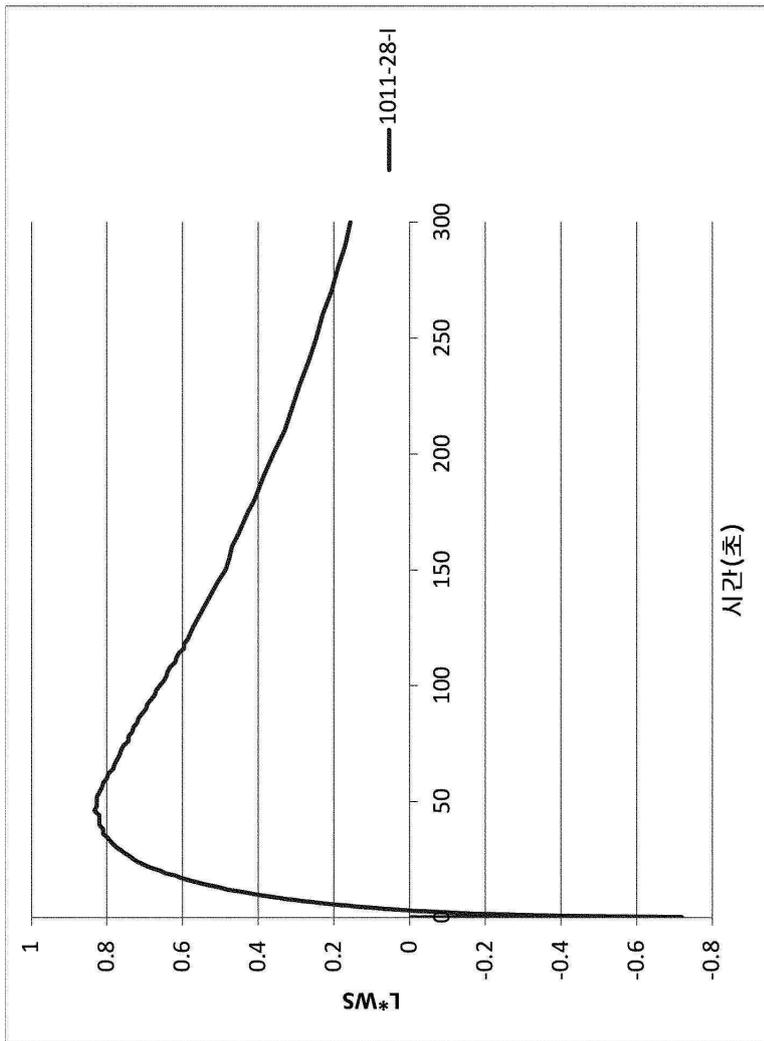
- [0097] 도 5 및 도 6을 참조하면, 모든 안료는 유사한 30초 WS/DS 값을 나타내었지만, 1% 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEM) 공단량체로 제조된 대조군 샘플은, 1% 할로겐 치환 및 비치환된 스티렌으로 제조된 중합체 코팅을 갖는 입자와 달리, 5분 WS 및 DS 범위 모두에 대해 높은 범위를 나타내었다. 따라서, 본 발명의 다양한 실시양태에 따라 제조된 중합체는 입자가 혼입된 디스플레이의 이미지 안정성에 악영향을 미치지 않으면서 전기영동 입자의 제타 전위를 증가시키는 방법을 제공한다.
- [0098] 다수의 변경들 및 수정들이 본 발명의 범위로부터 일탈함 없이 상기 설명된 본 발명의 특정 실시형태들에서 이루어질 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 이에 따라, 전술한 설명의 전부는 한정적인 의미가 아닌 예시적인 의미로 해석되어야 한다.
- [0099] 전술된 특허들, 출원들, 및 공보들의 모든 내용들은 본 명세서에 전부 참조로 통합된다. 본 출원의 내용과 여기에 참조로 포함된 특허 및 출원 사이에 불일치가 있는 경우, 이러한 불일치를 해결하는 데 필요한 범위 내에서 이 출원의 내용이 우선한다.

도면

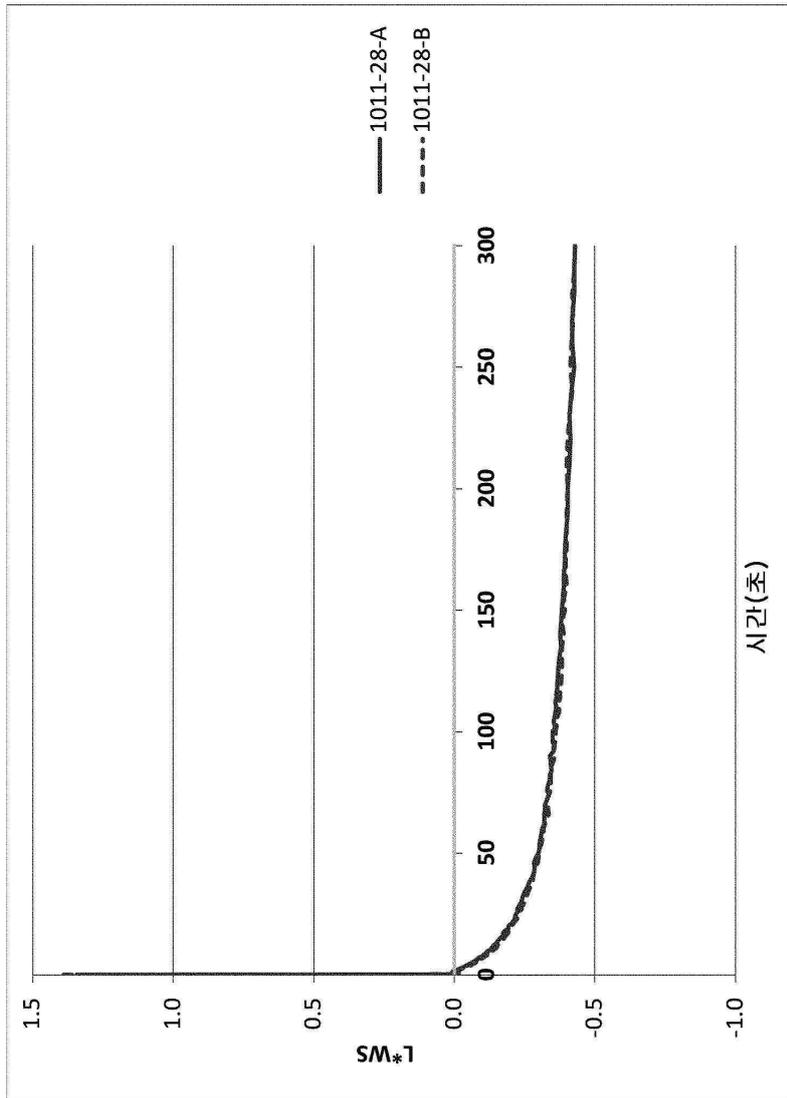
도면1



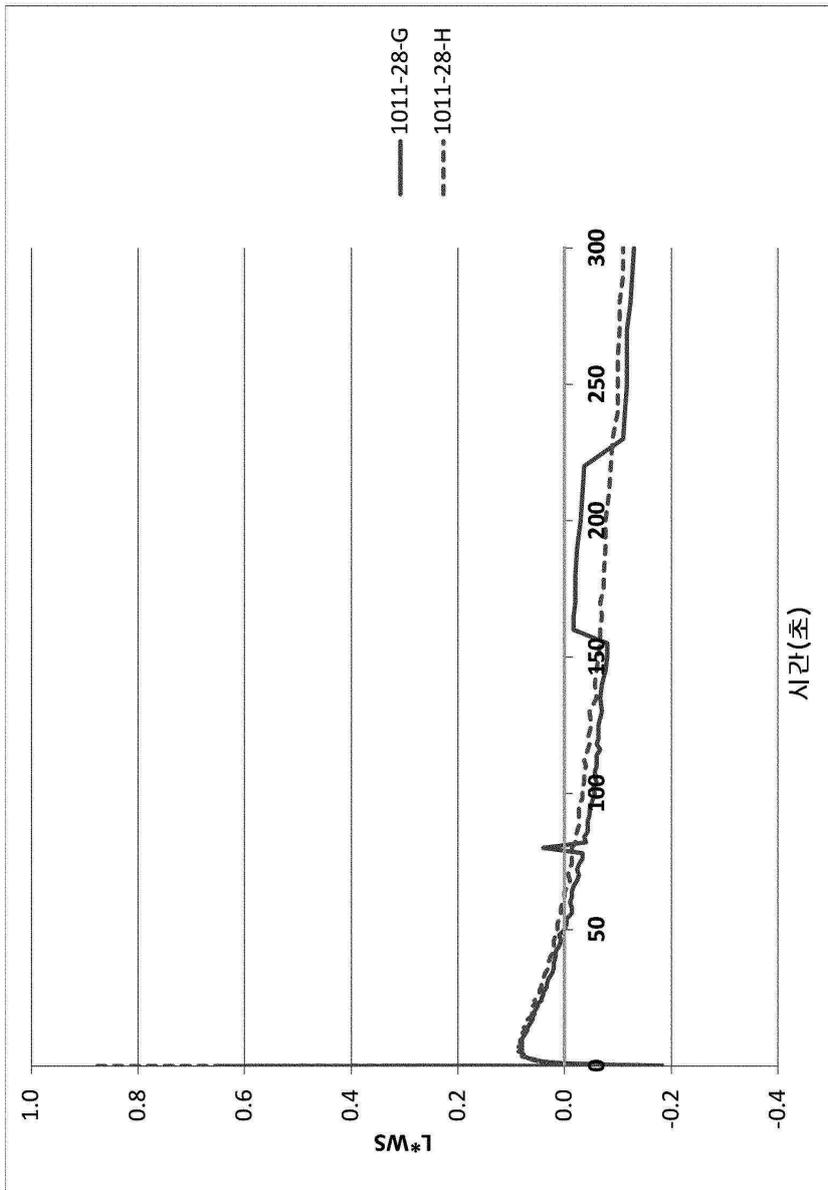
도면2a



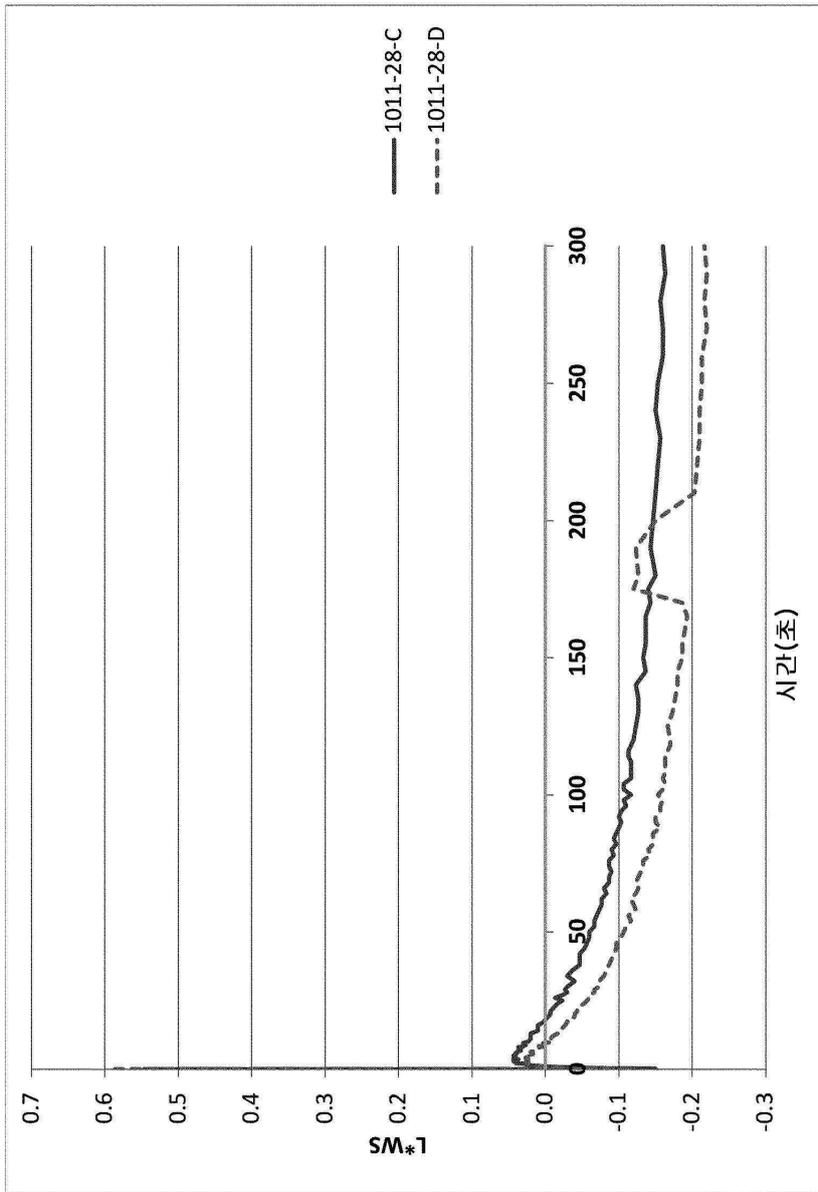
도면2b



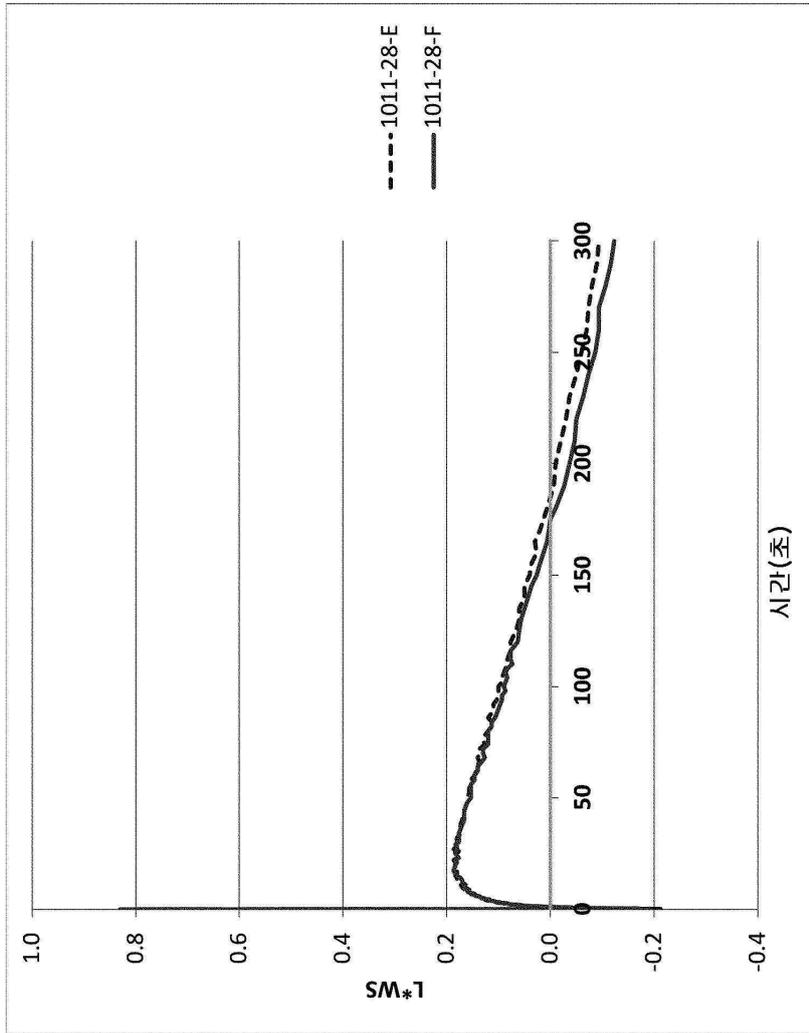
도면2c



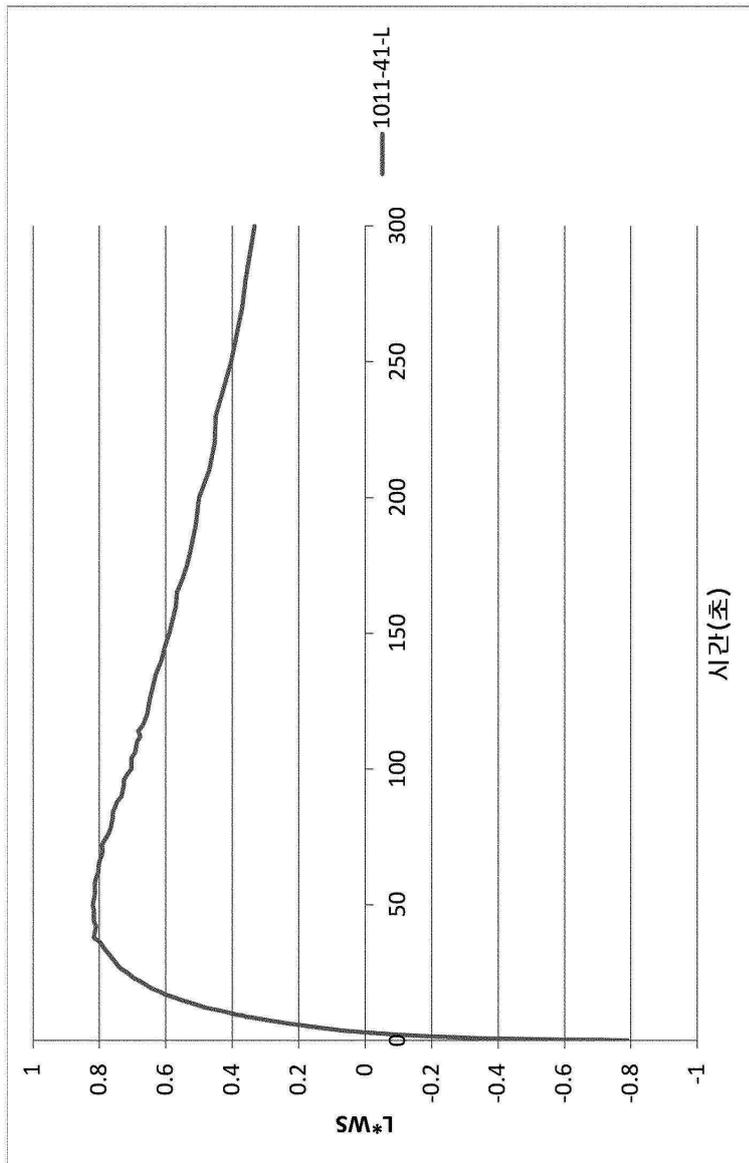
도면2d



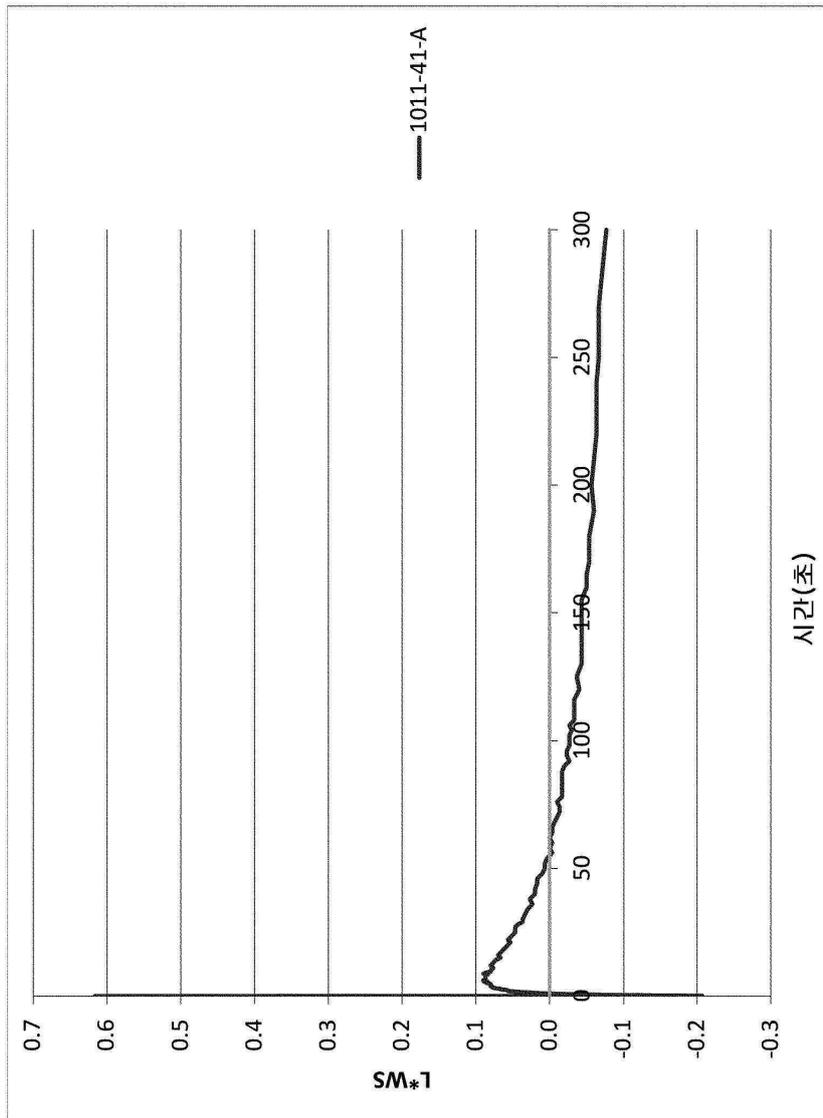
도면2e



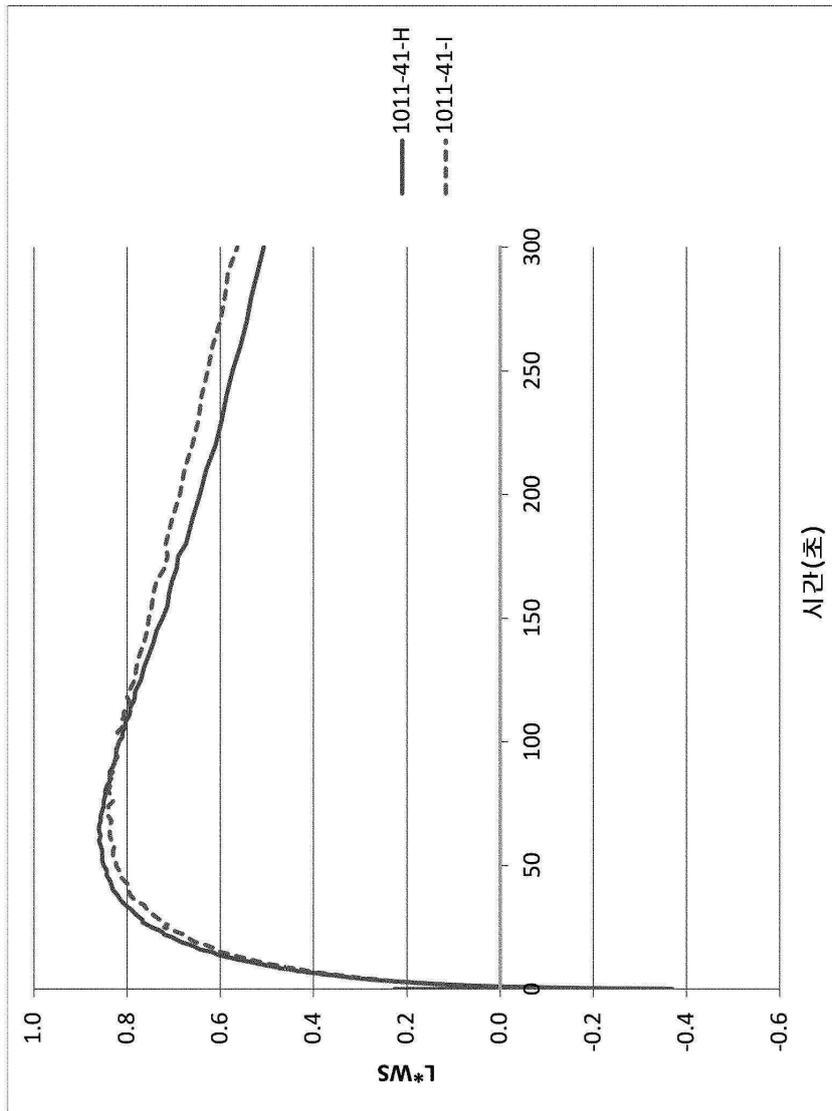
도면3a



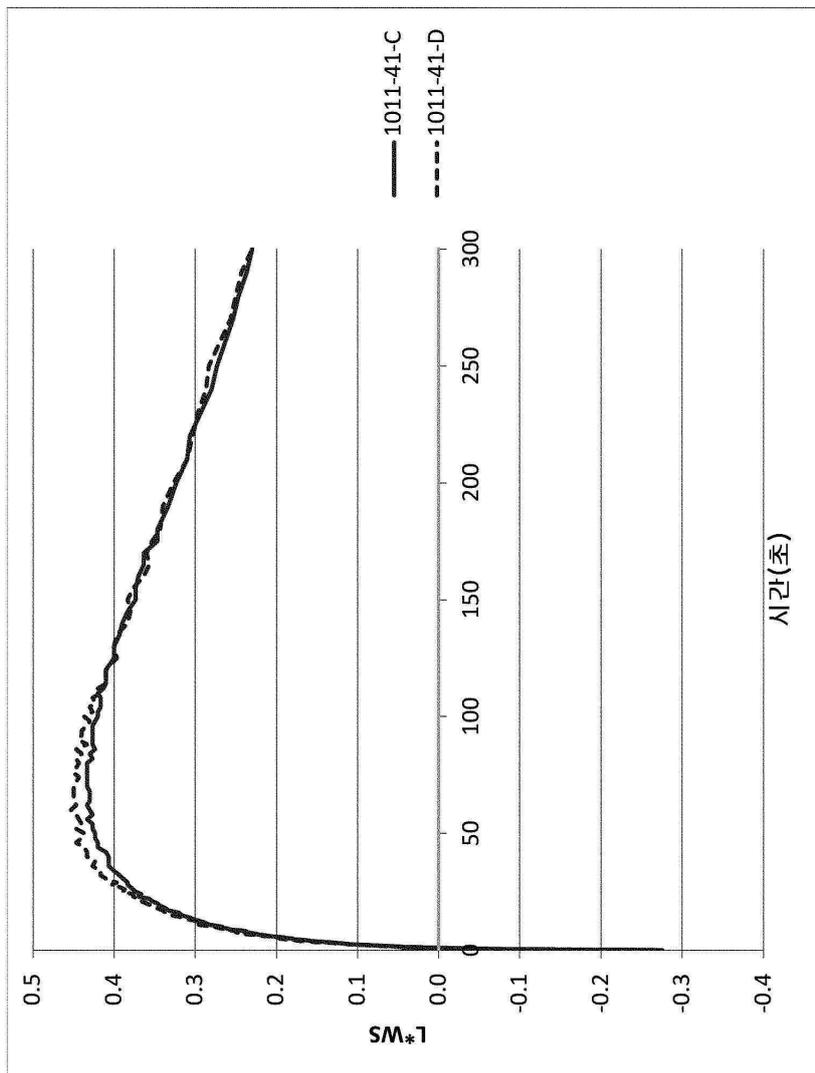
도면 3b



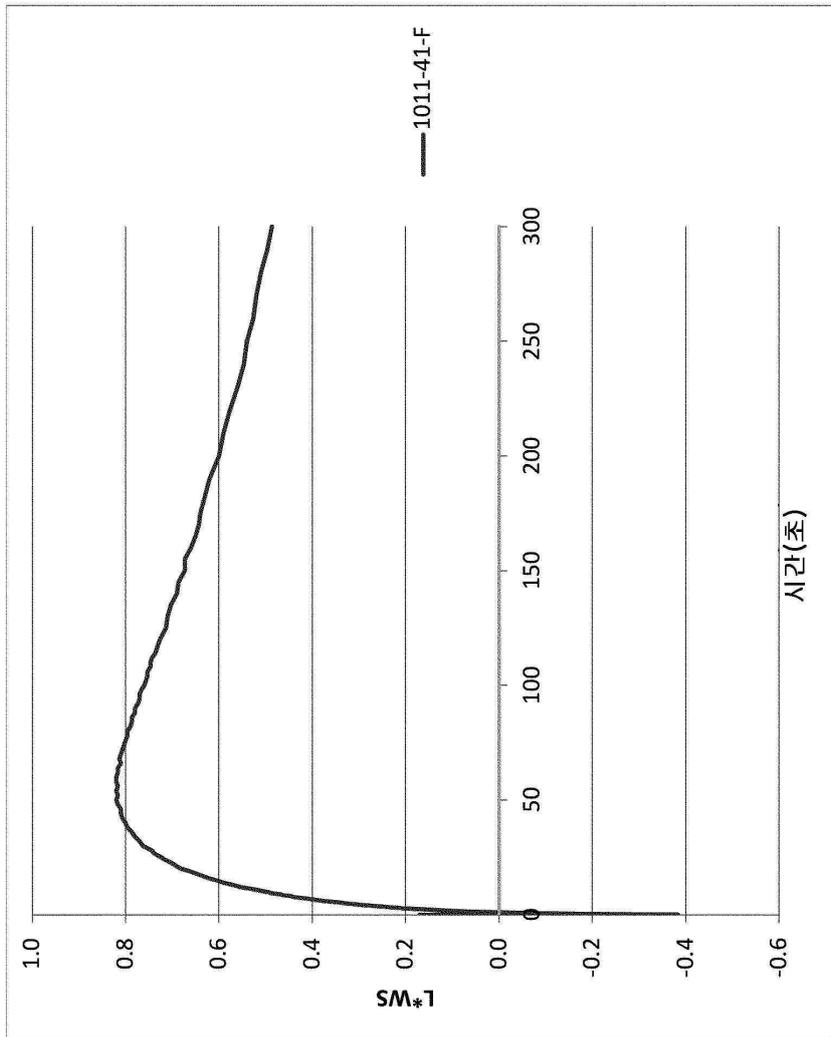
도면3c



도면3d



도면3e



도면4

코-모노머	Mw	Min	PDI	Mz	Mp	TGA	워시 TGA	ZP (mV)	F [ppm]	Cl [ppm]	Br [ppm]
1% 스티렌	179291	72297	2.48	350802	155150	7.21%	6.96%	-44.4			
1% 4-클로로스티렌	185272	76393	2.43	361198	159294	7.57%	7.34%	-59.5		685	1
1% 4-브로모스티렌	180676	75134	2.40	348384	155150	7.56%	7.26%	-58.1		428	308
1% 4-플루오로스티렌	185944	78852	2.36	362995	159294	7.69%	7.43%	-59.1	232		
1% 펜타플루오로스티렌	195184	72728	2.68	392155	172495	7.68%	7.56%	-58.1	656		
2% 스티렌	175747	79795	2.20	332432	145315	7.57%	7.31%	-47.1			
2% 4-클로로스티렌	177427	72838	2.44	347786	151129	7.89%	7.64%	-62.3		747	1
2% 4-브로모스티렌	181180	81738	2.22	349163	155150	7.81%	7.66%	-65.4		311	453
2% 4-플루오로스티렌	184146	73211	2.52	370185	153125	7.64%	7.47%	-62.6	267	296	2
5% 스티렌	145929	73944	1.97	254301	127693	7.02%	6.81%	-54.0			
5% 4-클로로스티렌	139962	63616	2.20	249823	122890	7.61%	7.50%	-71.7		890	1
5% 4-브로모스티렌	149490	66241	2.26	275041	132711	7.55%	7.44%	-77.2		298	671
5% 4-플루오로스티렌	154074	70811	2.18	283267	131014	7.80%	7.70%	-77.5	535	312	1

도면5

코-모노머	샘플	30 초 상태들				5 분 이미지 안정성	
		WS	DS	DR	CR	WS 범위	DS 범위
1% TFEM	1011-28-I	75	20	56	17	0.8	1.1
	1011-28-A	74	20	54	16	0.4	0.4
1% 스티렌	1011-28-B	73	20	53	15	0.4	0.3
	1011-28-G	74	20	55	16	0.3	0.4
1% F-스티렌	1011-28-H	74	20	54	16	0.2	0.4
	1011-28-C	73	20	54	16	0.2	0.4
1% Cl-스티렌	1011-28-D	72	20	52	15	0.3	0.4
	1011-28-E	74	19	55	17	0.3	0.6
1% Br-스티렌	1011-28-F	74	19	55	17	0.3	0.6

도면6

코-모노머	샘플	30 초 상태들				5 분 이미지 안정성	
		WS	DS	DR	CR	WS 범위	DS 범위
1% TFEM	1011-41-L	76	21	55	16	0.8	0.9
	1011-41-A	76	18	58	20	0.2	0.4
2% F-스티렌	1011-41-H	76	21	55	15	0.6	0.8
	1011-41-I	76	22	55	15	0.6	0.7
2% Cl-스티렌	1011-41-C	75	20	55	16	0.3	0.9
	1011-41-D	75	19	55	17	0.3	1.0
2% Br-스티렌	1011-41-F	76	21	55	15	0.6	0.8