



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104040418 B

(45)授权公告日 2016.11.23

(21)申请号 201280066226.0

(22)申请日 2012.10.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104040418 A

(43)申请公布日 2014.09.10

(30)优先权数据

11188130.6 2011.11.07 EP

61/556,457 2011.11.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/069769 2012.10.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/068185 EN 2013.05.16

(73)专利权人 阿克里奥瑞典ICT公司

地址 瑞典基斯塔

(72)发明人 P.安德森厄斯曼 M.桑德伯格

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

G02F 1/153(2006.01)

G02F 1/15(2006.01)

G02F 1/155(2006.01)

G02F 1/163(2006.01)

G09F 9/302(2006.01)

(56)对比文件

WO 2008062149 A1, 2008.05.29, 说明书第17页第8行至第24页第8行.

US 2009052006 A1, 2009.02.26, 说明书0033-0044段、图1-3, 8A-8B.

WO 2008062149 A1, 2008.05.29, 说明书第17页第8行至第24页第8行.

US 2010157409 A1, 2010.06.24, 说明书0025段.

(续)

审查员 李俊峰

权利要求书3页 说明书37页 附图9页

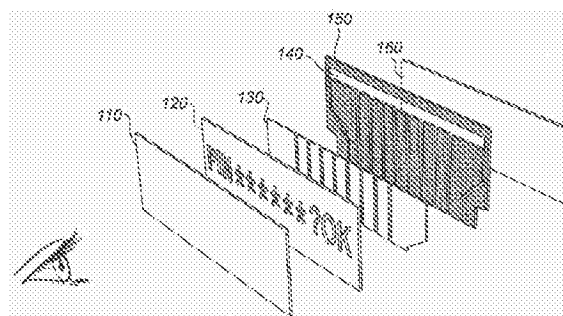
(54)发明名称

垂直型电致变色显示器

(57)摘要

能直接寻址显示装置,其包括至少一个像素单元(1-9),各像素单元(1-9)布置用于显示符号,所述符号是在接通状态和断开状态之间能重复地切换的,其中各像素单元(1-9)包括:电致变色层(110),其包括在两种不同的视觉上能检测的着色状态之间能电化学切换的电致变色和电化学活性的有机聚合物材料;对电极层(140),其包括电子传导性材料,其中在所述显示装置的观察方向上的所述对电极层(140)布置在所述电致变色层(110)后面;电解质层(130),所述电解质层(130)为固体并在空间上布置在所述电致变色层(110)和所述对电极层(140)之间且与所述电致变色层(110)和所述对电极层(140)进行离子接触;符号限定层(120),其是电子和离子绝缘

的,布置成与所述电致变色层(110)直接离子接触,且其包括包围所述电解质层(130)且限定所述符号的形状的一个或多个开口(121-129);其中所述电解质层(130)包括包含选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质的组合物,其中所述电解质基本上不含小的阳离子。



[接上页]

(56)对比文件

JP 2010054597 A, 2010.03.11, 全文.

US 2009052006 A1, 2009.02.26, 说明书
0033-0044段、图1-3, 8A-8B.

1. 用于能直接寻址显示装置的部件,其包括至少一个像素单元(2,3),各像素单元(2,3)布置用于显示符号,所述符号是在接通状态和断开状态之间能重复地切换的,其中各像素单元(2,3)包括:

-导电的电致变色层(110),其包括在两种不同的视觉上能检测的着色状态之间能电化学切换的电致变色和电化学活性有机聚合物材料;

-对电极层(140),其包括电子传导材料,其中在观察方向上的所述对电极层(140)布置在所述电致变色层(110)后面;

-电解质层(130),所述电解质层(130)是凝固的并在空间上布置在所述电致变色层(110)和所述对电极层(140)之间且与所述电致变色层(110)和所述对电极层(140)进行离子接触;

其中

-各像素单元(2,3)进一步包括符号限定层(120),其是电子和离子绝缘的,布置成与所述电致变色层(110)直接离子接触,且所述符号限定层(120)包括包围所述电解质层(130)并限定所述符号的形状的一个或多个开口(121-129);

-在所述符号限定层(120)和所述对电极层(140)之间的所述电解质层(130)覆盖并延伸到所述符号限定层(120)的所述一个或多个开口(121-129)的侧面,其中所述离子接触延伸贯穿所述符号限定层(120)的开口;和

-所述电解质包括组合物,所述组合物包括:

a)选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质,其中所述电解质包括具有如下的分子量分布的阳离子:其中所述阳离子的小于20重量%具有低于1000克/摩尔的分子量。

2. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中各对电极层(140)是通过独立的电导体能连接到外部电源的,以使得实现施加到各对电极层(140)的电位的单独控制。

3. 根据权利要求1或2中任一项的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述至少一个像素单元(2,3)不含当在所述观察方向上观察时布置在所述一个或多个开口(121-129)的前面和/或在所述电致变色层(110)的前面的任何电极。

4. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述至少一个像素单元(2,3)不含当在所述观察方向上观察时布置在所述对电极层(140)后面的任何电极。

5. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述显示装置包括至少两个像素单元(2,3),其中所述电解质层(130)在相邻的像素单元(2,3)之间是离子分离的,和所述对电极层(140)在相邻的像素单元(2,3)之间是电子分离的。

6. 根据权利要求4的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述电致变色层(110)在相邻的像素单元(2,3)之间连续地延伸。

7. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述符号限定层(120)是连续的且包括形成所述符号的开口(121-129)。

8. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述对电极层(140)包括导电性的碳。

9. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述电解质层(130)的颜色和所述符号限定层(120)的颜色基本上相同,使得处于断开状态的所述显示器的视觉外观导致:与如果所述电解质层(130)的颜色和所述符号限定层(120)的颜色实质上不同相比,

将显示的符号是不太能辨别的。

10. 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件,其中所述显示装置为布置以显示至少两个具有不同形状的符号的固定图像显示装置。

11. 能直接寻址显示装置,包括:

- 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件;和
- 布置以接收电源的连接器;

其中所述用于能直接寻址显示装置的部件的所述对电极层(140)通过独立的电导体电连接到布置以接收所述电源的所述连接器以使得实现施加到所述对电极层(140)的电位的单独控制。

12. 能直接寻址显示装置,包括:

- 根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件;
- 寻址电路;和
- 布置以接收电源的连接器,所述连接器电连接到所述寻址电路;和

其中所述用于能直接寻址显示装置的部件的所述对电极层(140)通过独立的电导体电连接到所述寻址电路以使得实现施加到所述对电极层(140)的电位的单独控制。

13. 制造用于布置以选择性地显示至少一个符号的能直接寻址显示装置的部件的方法,所述符号是在断开状态和接通状态之间能重复地切换的,所述方法包括下列步骤:

- 提供由透明塑料基板负载的电致变色层(110),其中所述电致变色层(110)包括在不同的视觉上能检测的着色状态之间能电化学切换的电致变色和电化学活性有机聚合物材料;

- 选择所述电致变色层(110)的有源部分;

- 提供电解质溶液;

- 使用电解质组合物直接在所述电致变色层(110)的所述有源部分上印刷电解质层(130),其中所述电解质层(130)的各部分布置成与所述电致变色层(110)的一个有源部分进行离子接触,且在空间上是和所述电解质的与所述电致变色层(110)的任何其它有源部分进行离子接触的部分分离地布置的;

- 在所述电致变色层(110)的各有源部分处在所述电解质层(130)之上且与所述电解质层(130)直接离子接触地印刷对电极层(140);

其中所述提供电解质组合物的步骤包括提供包括如下的电解质组合物:

a) 选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质,其中所述电解质包括具有如下的分子量分布的阳离子:其中所述阳离子的小于20重量%具有低于1000克/摩尔的分子量,

b) 形成所述电解质组合物的胶态分散体的颗粒相,

c) 形成交联网络的粘合剂体系;和

其中所述选择所述电致变色层(110)的有源部分的步骤进一步包括直接在所述电致变色层(110)上印刷符号限定层(120),所述符号限定层(120)包围所述电致变色层(110)的所述有源部分并限定所述至少两个符号的各自形状。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述印刷符号限定层(120)的步骤进一步包括提供连续的符号限定层(120)的步骤,所述连续的符号限定层(120)包括形成所述至少两个符号的开口(121-129)。

15. 根据权利要求14的方法, 其中所述印刷电解质层(130)的步骤进一步包括如下步骤: 在所述符号限定层(120)和所述对电极层(140)之间印刷所述电解质层(130), 使得所述电解质层(130)覆盖且延伸到所述符号限定层(120)的所述一个或多个开口(121-129)的侧面。

16. 电解质和符号限定层(120)用于在根据权利要求1-10中任一项布置的用于能直接寻址显示装置的部件中限制电化学反应的用途, 所述电解质为包括具有如下的分子量分布的阳离子的聚阳离子电解质: 其中所述阳离子的小于20重量%、或小于15重量%、或小于10重量%、或小于5重量%、或小于3重量%具有低于1000克/摩尔的分子量。

17. 根据权利要求11或12的能直接寻址显示装置的运行方法, 所述能直接寻址显示装置进一步包括电源, 所述电源电连接到所述布置以接收电源的连接器, 所述运行方法包括如下步骤: 在所述电致变色层(110)和所述对电极层(140)之间提供电位差, 所述电位差导致在所述电致变色层(110)的还原时的变色。

垂直型电致变色显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及直接寻址或能直接寻址显示装置,其包括与电致变色层和对电极进行离子接触并夹在电致变色层和对电极之间的电解质,其中所述显示器布置成在所述电致变色层的还原时改变颜色。本发明进一步涉及这样的显示装置的制造和运行(操作)。

背景技术

[0002] 在直接寻址电致变色显示器或能直接寻址电致变色显示器中,各像素通过独立的电导线连接到外部驱动电压源,促进所述显示器中所有像素的的同时的单独的电控制。而且,当运行直接寻址电致变色显示器或能直接寻址电致变色显示器时,同时开启所有像素或发动所有像素的切换是可能的。应注意,表述直接寻址和能直接寻址在本申请中始终可互换地使用,且两者都是指将通过直接寻址而寻址的显示装置。当显示器中的像素的数量大时,将一根独立的线连接到各像素是物理上不可能的或不切实际的。为了克服该问题,将像素共同地以矩阵结构布置,其中它们经由从矩阵边缘开始的行和列线通过时分多路复用技术寻址。对它们进行寻址的这样的显示器和方法分别称作矩阵显示器和矩阵寻址。

[0003] 电致变色电极材料的切换是法拉第反应,即,离子必须能够移动到所述电极中或者从所述电极移出以补偿在所述电极材料的氧化水平方面的变化。这也意味着电解质中的至少一种离子型物质在所述电极材料中必须是可移动的。在其中电致变色电极材料也用作导体,提供针对去往电压源的电流的引线的电致变色装置中,可移动的离子也可在电极材料中迁移。该迁移可导致颜色切换的降低的清晰度,因为切换的面积可从由对电极的位置或由电解质的位置限定的区域延伸。

[0004] WO2008/062149描述了包括PEDOT:PSS作为电致变色材料的横向电致变色显示器,其说明于例如图1-3中。在运行中,在通过电解质桥接的两个像素部分之间施加电压差,如可在图3中看到的。该电压差引起电致变色材料的变色(colouring),所述变色在电致变色材料的位于在两个像素部分之间的间隙处的第一边缘处开始。当施加电压时,所述变色传播(蔓延)跨越所述材料且在已切换颜色的材料和尚未切换颜色的材料之间形成边界。已看到,切换的和未切换的材料之间的边界不总是如可期望的那样清晰,以能够显示,例如,具有更复杂的形状的符号。

[0005] 当期望通过该或垂直类型的显示器产生清晰的图像或符号时的内在问题源自如下事实:离子在电致变色材料本身和电解质两者中都必须是可移动的以引起颜色变化。因此,最初,将仅在电致变色材料的被电解质覆盖的区域处看见颜色变化。然而,离子将既垂直地又横向地在电致变色材料中且因此也在电解质覆盖的区域的外部迁移。该离子迁移导致切换的区域的模糊,以及因此也导致所显示的符号的模糊。

[0006] 然而,存在对于找到制造能够显示较清晰的图像的 direct寻址显示装置的方式的需要。

发明内容

[0007] 本发明的目标是克服或减轻以上提及的缺点。这些和其它目标通过独立权利要求中提供的主题实现。本发明的优选实施方式提供在独立权利要求中。

[0008] 根据其第一方面,本发明提供用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件,其包括至少一个像素单元,所述至少一个像素单元的每一个布置用于显示符号,所述符号是在接通状态和断开状态之间能重复地切换的,

[0009] 其中各像素单元包括:

[0010] -导电的电致变色层,其包括在两种不同的视觉上能检测的着色状态之间能电化学切换的电致变色和电化学活性的有机聚合物材料;

[0011] -对电极层,其包括电子传导性材料,其中在观察方向上的所述对电极层布置在所述电致变色层后面;

[0012] -电解质层,所述电解质层是凝固的(固体的)并在空间上布置在所述电致变色层和所述对电极层之间且与所述电致变色层和所述对电极层进行离子接触;

[0013] 其中

[0014] -各像素单元进一步包括符号限定层,其是电子和离子绝缘的(insulating),布置成与所述电致变色层直接离子接触,且所述符号限定层包括包围所述电解质层并限定所述符号的形状的一个或多个开口;

[0015] -在所述符号限定层和所述对电极层之间的所述电解质层覆盖且延伸到所述符号限定层的所述一个或多个开口的侧面;和

[0016] -所述电解质包括包含如下的组合物:

[0017] a)选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质,其中所述电解质基本上不含小的阳离子。

[0018] 上述显示装置是有利的,因为与其中阳离子的迁移/扩散未被限制到相同程度的类似装置相比,其提供更清晰的图像。

[0019] 关于本发明,基本上不含小的阳离子的电解质或电解质组合物通常包括具有如下分子量分布的阳离子:其中所述阳离子的小于20重量%、或小于15重量%、或小于10重量%、或小于5重量%、或小于3重量%具有低于1000克/摩尔的分子量。即,所述阳离子的超过80重量%、或超过85重量%、或超过90重量%、或超过95重量%、或超过97重量%具有高于1000克/摩尔的分子量。

[0020] 此外,根据一个实例,所述电解质组合物的阳离子具有10000-100000克/摩尔、和更优选20000-75000克/摩尔的分子量(Mw)。

[0021] 根据其第二方面,本发明提供能直接寻址显示装置,包括:

[0022] -根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件;和

[0023] -布置以接收电源的连接器;

[0024] 其中所述用于能直接寻址显示装置的部件的对电极层(140)通过独立的电导体电连接到所述布置以接收所述电源的连接器以使得实现施加到对电极层(140)的电位的单独控制。

[0025] 根据其第三方面,本发明提供能直接寻址显示装置,包括:

[0026] -根据权利要求1的用于能直接寻址显示装置的部件;

[0027] -寻址电路;和

[0028] -布置以接收电源的连接器,所述连接器电连接到所述寻址电路;和

[0029] 其中所述用于能直接寻址显示装置的部件的对电极层(140)通过独立的电导体电连接到所述寻址电路以使得实现施加到对电极层(140)的电位的单独控制。

[0030] 根据一个实施方式,根据本发明的所述第二或第三方面的能直接寻址显示装置进一步包括电源,其电连接到所述布置以接收电源的连接器。换句话说,所述连接器可例如为电池连接器,即布置以接收和固定电池的工具,或者布置以接收电连接到(比家用电池)大的电源的固定用工具的刀形连接器(blade connector),连接器的列表不是穷举的,因为存在许多将电源连接到电极的方式,其全部是本领域技术人员公知的。

[0031] 根据本发明的所述第二或第三方面的一个实例,根据所述第一方面的用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件连接到,例如,包括用于接收电源的连接器和任选地包括寻址电路的电路板。

[0032] 根据其第四方面,本发明提供至少制造布置以选择性地显示至少一个符号的直接寻址或能直接寻址显示装置的部件的方法,所述符号是在断开状态和接通状态之间能重复地切换的,所述方法包括如下步骤:

[0033] -提供由透明塑料基板负载的电致变色层,其中所述电致变色层包括在不同的视觉上能检测的着色状态之间能电化学切换的电致变色和电化学活性的有机聚合物材料;

[0034] -选择所述电致变色层的有源(active,活性)部分;

[0035] -提供电解质溶液;

[0036] -使用电解质组合物直接在所述电致变色层的所述有源部分上印刷电解质层,其中所述电解质层的各部分布置成与所述电致变色层的一个有源部分进行离子接触,且在空间上是和所述电解质的与所述电致变色层的任何其它有源部分进行离子接触的部分分离地布置的;

[0037] -在所述电致变色层的各有源部分处在所述电解质层之上且与所述电解质层直接离子接触地印刷对电极层;

[0038] 其中所述提供电解质组合物的步骤包括提供包括如下的电解质组合物:

[0039] a)选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质,其中所述电解质基本上不含小的阳离子,

[0040] b)形成所述电解质组合物的胶态分散体的颗粒相,

[0041] c)形成交联网络的粘合剂体系;和

[0042] 其中所述选择所述电致变色层的有源部分的步骤进一步包括直接在所述电致变色层上印刷符号限定层,所述符号限定层包围所述电致变色层的所述有源部分并限定所述至少两个符号的各自形状。

[0043] 上述制造方法是有利的,因为与其中阳离子的迁移/扩散未被限制到相同程度的类似装置相比,其制造了用于提供更清晰的图像的显示装置的部件。所述制造方法还是有利的,因为其提供用于大规模制造所述显示装置而不是必须在例如昂贵的洁净室设备方面进行投资的便宜方式。

[0044] 根据其第五方面,本发明涉及电解质和符号限定层用于在如关于本发明的所述第一方面所描述的那样布置的用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件中限制电化学反应的用途。

[0045] 根据其第六方面,本发明涉及如关于本发明的所述第一方面所描述的那样布置的用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件的运行,包括如下步骤:在所述电致变色层和所述对电极层之间提供电位差,所述电位差导致像素单元的所述电致变色层在所述电致变色层的还原时的颜色切换。

[0046] 多年以来,本发明人一直努力去设计具有比迄今为止获得的那些更清晰的像素的直接寻址显示装置。已尝试了许多解决方案而没有成功。在这里提到它们中的几个:在电解质和电致变色层之间施加离子绝缘性(isolative)的箔;施加可印刷的层,其是基本上离子绝缘性的且布置在对电极和电解质之间;电致变色层的改性等。

[0047] 总之,本发明基于本发明人的如下令人惊讶的洞察:通过将聚阳离子电解质和是充分地离子绝缘性的或离子绝缘的可印刷的层组合,可获得能够显示令人惊讶地清晰的符号或图像的全可印刷显示装置。

[0048] 不受任何特定理论解释的束缚,认为以下是在改善的结果背后的原因。本发明人认为,提升的清晰度、尤其是在(与电解质层直接电子接触的)可切换的显示区域和相邻的区域(即背景)之间的边界处的提升的清晰度是通过防止或至少抑制电致变色层中的离子迁移和/或扩散实现的。电致变色层中的离子迁移和/或扩散的该防止优选通过如下实现:布置电解质层和所施加的电位,使得大型的离子络合物被朝向电致变色层吸引,而且可能也进入所述电致变色层。在进入所述电致变色层时,认为所述大型的离子络合物主要沿着贯穿所述电致变色材料的厚度的垂直轴(即与观察方向平行的轴、或与通过其观察显示器的基板表面垂直的轴)渗透,所述电致变色材料的厚度典型地小于10 μ m。电荷在所述符号限定层下面和在整个所述电致变色材料中的横向传播看上去是受限的,部分地是由于垂直电场且部分地是由于所述离子络合物的尺寸。然而,即使横向传播可在数十微米的长度尺寸上发生,颜色对比度也仍将对于人眼保持清晰。

[0049] 除此之外,如下也似乎是合理的:在形成所述符号限定层的可辐射固化的组合物中可利用的小的可聚合分子在印刷期间渗透到所述电致变色材料中,且随着在固化时它们聚合而固定在电致变色基体中,这又意味着在其中印刷所述符号限定层的区域中的电致变色材料中高分子量离子的扩散被进一步限制。换句话说,通过施加包括例如漆(lacquer)和/或清漆和/或树脂的符号限定层,颜色对比度提升,所述符号限定层画出在所述电解质层和所述电致变色层之间的接触区域的轮廓。

[0050] 在使用中,在所述电致变色层和所述对电极层之间布置电位差,这引起所述电致变色层的氧化或还原。如果布置电位差,使得所述电致变色层在还原时变色,则所述电解质层优选包括大的阳离子络合物和较小的阴离子。

[0051] 下面给出可如何布置直接寻址显示装置的不同实施方式的更多细节。

[0052] 根据一个实施方式,各至少一个像素的各对电极层是可通过独立的电导体连接到外部电源的,以使得实现施加到各对电极层的电位的单独控制。这是有利的,因为其使得实现以简单的方式的所有像素的同时切换。根据一个实施方式,所述至少一个像素单元可不含当在观察方向上观察时既在所述符号限定层中的所述一个或多个开口前面、又在所述电致变色层前面布置的任何电极和/或电子导体。而且,所述至少一个像素单元可不含布置在所述电致变色层和所述符号限定层之间的任何电极和/或电子导体。这是有利的,因为其提供较简单的制造方法。此外,额外的电极和/或电子导体可损害电化学反应和/或引起电化

学寄生反应、泄漏电流和/或不想要的离子迁移。

[0053] 根据一个实施方式,所述至少一个像素单元不含当在所述观察方向上观察时在所述对电极后面布置的任何电极和/或电子导体。这是有利的,因为这样的额外的电极和/或电子导体可损害电化学反应和/或引起电化学寄生反应,泄漏电流和/或不想要的离子迁移。

[0054] 而且,根据一个实施方式,当在所述观察方向上观察时布置在所述符号限定层中的所述开口前面、或后面的仅有的电子导体分别为所述电致变色层和所述对电极层。

[0055] 根据替代性实施方式,存在当在所述观察方向上观察时布置在所述符号限定层中的开口前面或后面的额外的电极或电子导体,例如ITO。

[0056] 根据一个实施方式,所述用于直接寻址或能直接寻址显示器的部件包括至少两个像素单元,且所述电解质层在相邻的像素单元之间是离子分离的,且所述对电极层在相邻的像素单元之间是电子分离的。这是有利的,因为其使得能够在显示器中彼此独立地显示两个符号。

[0057] 根据一个实施方式,所述用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件的所述电致变色层在相邻的像素单元之间连续地延伸。这是有利的,因为其促进所述显示器的制造(由于需要较少的加工步骤),以及可改善所述显示器的视觉感知(因为不存在标记所述像素单元的边缘的遮断物(interruption))。

[0058] 根据一个实施方式,所述用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件的所述符号限定层是连续的且包括形成所述符号的开口。这是有利的,因为其促进所述显示器的制造(由于需要较少的加工步骤),以及可改善所述显示器的视觉感知(因为不存在标记所述像素单元的边缘的遮断物)。

[0059] 根据一个实施方式,所述用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件的所述对电极层包括导电性的碳。这是有利的,因为其提供所述显示器的较长的寿命以及改善的保持时间。认为延长的寿命是由于所述碳材料的惰性,即与包括导电聚合物例如PEDOT:PSS的对电极相比,其不是电化学过度氧化的。认为改善的保持时间是由于在电极材料之间的内建电压,使得着色的显示装置通过短路而引起的脱色(bleach)是不充分的。因此,保持时间增加且对于脱色循环需要相反的电压极性。

[0060] 根据一个实例,向所述电致变色层在所述层的至少一个点处施加接地电位。因此在使用中,一个像素单元的电致变色层的氧化或还原可通过在一个像素单元的电致变色层和对电极之间布置充足的、非零的电位差而实现。可如下防止另一像素单元反应:通过切断该像素的对电极,例如通过物理切断或通过对寻址电路的相应输出端使用高阻抗状态。换句话说,各像素单元可通过在所关心的像素单元的电致变色层和对电极之间施加电位差通过所述电致变色层的氧化或还原而单独地切换。对于已由于在电致变色层和对电极之间的施加的非零电位差而经历颜色变化的像素单元,使电位反向(即在所述电致变色层和所述对电极之间施加足够大小的反向电位差)将导致所述像素单元的脱色。

[0061] 根据一个实施方式,所述电解质层的颜色和所述符号限定层的颜色基本上相同,使得处于断开状态的所述显示器的视觉外观导致:与如果所述电解质层的颜色和所述符号限定层的颜色实质上(substantially)不同相比,将显示的符号是不太能辨别的。这是有利的,因为其改善处于断开状态的显示器的视觉外观,因为与如果颜色差异较大时相比将显

示的符号是不太能辨别的。此外,由正常的观察者所感知的所述电解质层的颜色的外观和所述符号限定层的颜色的外观是相同的、或基本上相同的、或接近于相同的颜色。换句话说,所述电解质层的颜色和所述符号限定层的颜色被正常的观察者感知为相同的、或接近于相同的颜色。例如,可被正常的观察者感知为相同的颜色可为同一颜色的或者在色空间中彼此接近的颜色的不同的色调。因此,浅灰色和灰色、以及浅绿色和浅蓝色可被感知为基本上相同的颜色。

[0062] 根据一个实施方式,所述用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件为布置以显示至少两个具有不同形状的符号的固定图像显示装置。

[0063] 根据一个实施方式,在根据本发明的第三方面的方法中的印刷符号限定层的步骤进一步包括如下步骤:提供连续的符号限定层,其包括形成所述至少两个符号的开口。

[0064] 根据一个实施方式,在根据本发明的第三方面的方法中的印刷电解质层的步骤进一步包括如下步骤:在所述符号限定层和所述对电极层之间印刷所述电解质层,使得所述电解质层覆盖且延伸到所述符号限定层的所述一个或多个开口的侧面。

[0065] 而且,根据本发明的显示装置构造容许使用常规的印刷技术和很少的层的有效的且低成本的制造。所述符号限定层可在所述电致变色层和电解质层之间提供界面,且因此提供所显示的符号、任何形状例如正方形、三角形、圆形等。其也可作为象征性的符号例如花或商标、或者作为在任意字母表中的一个或若干个字母、或者作为在7段(segment)或14段显示器中的一个段或者作为签名、或者作为以上的组合布置。所述界面的形状不限于以上提到的实例,而是被自由地赋予任何形状或形状的组合(优选由所述符号限定层限定的)。

[0066] 而且,本发明的固定图像显示装置有利地使得实现使用常规的印刷技术和设备例如丝网印刷、柔版印刷、凹版印刷、平版印刷和喷墨印刷的有效制造。特别地,有利地实现低成本印刷,其可定义为使用常规的印刷方法在标准的平常的环境条件例如室温中的制造。低成本印刷可例如包括在15-30摄氏度的室温附近的温度区间例如10-60摄氏度、或10-35摄氏度或15-30摄氏度中制造。换句话说,所述显示装置的不同层中的一个或若干个的布置或印刷在室温附近的温度区间中进行。所述制造可进一步包括烘烤过程,其涉及较高的温度,例如用于提高使所述固定图像显示装置的层和段例如电解质段干燥、沉降和/或固化的速度。另外,低成本印刷制造可进一步有利地带来在标准压力条件例如约100kPa或1atm中、或在80kPa-120kPa的压力条件中、以及在环境空气条件中的制造,例如不同层中的一个或若干个的布置或印刷。因此,在低成本印刷制造中,不需要或者可显著减少昂贵的和麻烦的设备和/或制造条件,例如真空和/或洁净室设备、或类似的设备。

[0067] 根据本发明的固定图像显示装置的垂直的和像素化的(pixelated)构造通过改善将显示的固定图像的颜色对比度和清晰度而进一步改善显示特性。特别地,像素化的设计,包括分离的和隔离的像素化的电解质段,将每一个的电化学反应限制到规定区域。因此,有效地减少各有源像素的电化学反应向不期望的区域中的不期望的传播效应、或迁移,其将降低图像品质和清晰度。特别是在切断电位时图像的保持时间通过像素化的电解质段延长。

[0068] 根据一个实施方式,形成所述固定图像显示装置的所有材料或所有层是柔性的,使得所得的固定图像显示装置是柔性的、和/或可卷起的。换句话说,其可重复地弯曲或卷

起而不断裂。当将所述装置弯曲或卷起时,曲率半径可小于,例如,所述显示装置的显示区域的长度的一半。

[0069] 根据示例性实施方式,所述固定图像显示装置进一步包括在观察方向上布置在所述电致变色层前面的透明基板,其中所述基板连续地覆盖电致变色层的有源区域。所述基板有利地保护所述固定图像显示装置并改善其寿命。顶层的提供可进一步促进有效的低成本制造,其中所述顶层可用作在其上印刷像素层的载体。而所述电致变色层可制造得更薄,这改善所述显示装置的切换性质。

[0070] 通常,如下运行根据本发明的装置:通过跨越所述电解质施加电位差,即,通过向所述电致变色层施加第一电位且向所述对电极层施加与所述第一电位不同的第二电位,使得产生在所述凝固的电解质内的电场。所述电场引发所述电致变色层的还原或氧化,该反应导致所述电致变色层的颜色变化,条件是所述电位保持得足够长。换句话说,所述变化的颜色是由跨越所述电解质的电位差导致的。

[0071] 将理解,所述像素装置的切换时间或颜色变化通常由例如如下决定:

[0072] -离子在电解质中的迁移率,迁移率越高,切换时间越短;

[0073] -电解质中的离子电流的大小,其由在电解质中的离子迁移率以及电解质体积两者决定;

[0074] -电化学活性和/或电致变色材料的选择;

[0075] -需要反应以改变电致变色材料的颜色的电化学活性和/或电致变色材料的体积;

[0076] -所施加的电压的振幅;电压越高,切换时间越短,且反之亦然。

[0077] 基本上不存在对所述显示装置的所述电致变色层的厚度的限制或约束,但其可为例如 $0.1\mu\text{m}$ – $7\mu\text{m}$,这主要是由于制造和柔性的观点,其中所选择的厚度取决于所期望的装置性质;较薄的层通常等于所述像素装置的较短的切换时间,而较厚的层通常等于较高的颜色对比度。此外,所述像素装置的所述对电极层的厚度可在一个实施方式中为 $0.1\mu\text{m}$ – $40\mu\text{m}$ 。当选择所述层的厚度时,可紧记下列内容:太薄的对电极层可使所述电致变色层的变色性能劣化且太厚的层可降低所述像素装置的抗弯曲性和/或抗机械压力性。此外,所述显示装置的所述电解质层的厚度可在一个实施方式中为 $1\mu\text{m}$ – $20\mu\text{m}$ 、或 $1\mu\text{m}$ – $100\mu\text{m}$ 。通常,所述层变得越薄,柔性越好,但同时对比度降低。沿着与各像素层垂直的观察方向测量各层的厚度。根据提供所述像素层的任选方法,它们可通过许多常规的印刷技术,例如旋涂、喷墨印刷、丝网印刷、离子自组装的多层、气溶胶喷射印刷(aerosol-jet printing)或棒涂提供。

[0078] 定义

[0079] 观察方向:观察方向为观察者沿着其正常地观察显示器的几何方向。换句话说,所述观察方向为涉及从观察者延伸的几何轴的原点的方向。换句话说,所述观察方向与电致变色层的法向矢量重合。更详细地,所述观察方向从观察者朝向显示装置的正面(前侧)行进。

[0080] 正常的观察者:正常的观察者是如由正态分布的人口所定义的具有完全正常的颜色视力的人类观察者。

[0081] 用于显示装置的部件:关于本发明,术语用于显示装置的部件,例如用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件,是指是或不是完全装配的显示装置。完全装配的显示装置可包括电源和/或寻址电路,例如逻辑电路和/或微控制器;而在尚未完全装配的显示装置

中,任选的寻址电路和/或电源可仍然未连接到所述用于显示装置的部件。而且,所述用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件可或者可不包括到寻址电路的连接工具。

[0082] 电源:电源可为小型电源例如电池或太阳能电池(例如PV电池),或者其可为大型电源例如线性DC电源、或电力网(mains)电压源。如果期望或合适,可将所述电源连接到AC/DC转换器。

[0083] 动态图像显示装置:动态图像显示装置包括用于在显示器的同一部分上显示变化的图像,使得显示的图像可变化的控制工具。

[0084] 固定图像显示器:固定图像显示装置不是布置成在显示器的同一部分上改变图像。代替地,所述固定图像显示装置布置成在激活时显示一种单一的固定图像。该单一的固定图像可交替地开启和关掉,例如通过控制电子装置进行。

[0085] 断开状态:装置的断开状态是当如下时:关掉电源,且所有像素具有基本上相同的颜色和外观,即跨越显示器施加的电压(如果有的话)对于导致显示器的像素的颜色的变化不是足够高的。此外,像素的该颜色称作显示器的背景颜色。

[0086] 接通状态:装置的接通状态是当如下时:开启电源且显示器的像素的子集具有与所示显示器的背景颜色实质上不同的颜色。该颜色称作显示器的主题(基调,motif)颜色。像素的颜色变化通过跨越电解质层施加的电压差引发和发展。

[0087] 层:根据一个实施方式,显示装置包括不同材料的“层”。这些层可为连续的或不连续的,且优选布置在塑料基板上和由塑料基板负载。此外,术语层通常包括在同一平面中的同一材料中的所有,而不管该材料是以在所述平面中形成“岛”的方式中断的或不连续的,所述“岛”彼此隔离。如上所述,一个层可为连续的且由超过一个像素单元共享。换句话说,所述显示装置可包括在多个所述像素单元中形成例如电致变色层的连续的层。再换句话说,在多个像素单元中的电致变色层可各自为连续的电致变色层的独立部分。也可发生相反的情况,即在不同的像素单元之间层是不连续的。换句话说,在两个像素单元之间,该层是隔离的或在空间上分离的。

[0088] 电致变色层:与本发明有关的“电致变色层”由一种材料或材料的组合构成。所述材料可为有机的或无机的、低分子的或聚合物型的。这样的电致变色层,与其是由一种材料构成的还是为超过一种材料的集合无关,组合了下列性质:至少一种材料在至少一种氧化状态中是导电的,且至少一种材料是电致变色的,即呈现出作为在所述材料内的电化学反应,例如在所述电致变色层中的还原反应的结果的颜色变化。任选地,所述电致变色层可包括电化学活性材料。

[0089] 电化学活性(的):根据本发明的“电化学活性”层为一块这样的材料:所述材料具有可通过所述材料的氧化还原状态的变化而电化学地改变的电子传导性。通常,电化学活性元件的至少一部分与电解质进行离子接触,和所述电化学活性元件可此外与由相同或不同的材料构成的电极一体化。所述电极还可布置在所述电化学活性材料之上。

[0090] 电致变色显示器:与本发明有关的“电致变色显示器”为包括至少一个电致变色层的装置,所述装置布置成使得电致变色层的颜色变化在反射中和/或在透射中是视觉上能检测的。

[0091] 颜色变化:当提及“颜色变化”时,这还意图包括光学密度或反射率的变化,使得“颜色变化”例如考虑从蓝色到红色、蓝色到无色、无色到蓝色、深绿色到浅绿色、浅蓝色到

蓝色、灰色到白色或深灰色到浅灰色等的变化。

[0092] 清晰度:关于本发明,当讨论图像或符号的清晰度时,这涉及图像是如何被肉眼感知的。清晰的图像的相反情况是例如模糊的图像,即在颜色切换区域和非颜色切换区域之间具有差地限定的边界的图像。

[0093] 像素部分:关于本发明,电致变色层的像素部分由在电解质和电致变色层之间的界面限定。更详细地,所述像素部分为在其一侧上被电解质覆盖的电致变色层的体积。当向所述电致变色层施加电位时,所述层的颜色变化可能未精确地对应于在所述电解质和所述电致变色层之间的界面的延伸,即未精确地对应于被限定为像素部分的。所述颜色变化可能例如在所述电解质和所述电致变色层之间的界面外部传播,以及传播通过所述电致变色层到达与被电解质覆盖的侧相反的侧。

[0094] 电极:电极或对电极可包括任何电子传导材料,例如导电聚合物、金属、导电的碳、钛、铂、石墨、石墨烯、贵金属和惰性金属或这样的电子传导性材料的组合。所述电极可进一步包括电化学惰性的金属例如金或适合用于与电化学活性层接触的其它传导材料。通常,适合用于与电化学活性层接触的传导材料是惰性的,使得它们不引起实质的电化学反应。这些材料可例如作为油墨或糊提供,所述油墨或糊在制造或预制造过程期间布置在所述绝缘膜上。

[0095] 所述电极优选为伸长的且可例如为带状的或作为丝(thread)布置或为丝状的。所述电极可例如由导电聚合物的层布置或者由金属丝或线布置。此外,所述电极可以平行的直线布置,还可为弯曲的和具有不规则的形状。换句话说,以矩阵布置的像素单元不一定以直的行和列布置,而是可以更不规则的方式布置,只要各电极与其它的像素单元电极是电子绝缘的。

[0096] 电子导体:关于本发明,电子导体具有与电极相同的含义。

[0097] 电导体:关于本发明,电导体为可传导电子和/或离子的结构体。电导体可等于电极或电子导体;或者为纯的离子导体。电导体还可包括两个顺序布置的部分,其中所述部分之一布置成完全或主要传导离子,且另一部分布置成完全或主要传导电子。电导体还可包括若干个交替的离子和电子传导性部分。换句话说,在一端与电压源直接接触且在另一端与对电极之一直接接触的电导体可用于向对电极施加电位。

[0098] 符号限定层:符号限定层是电绝缘的,且具有对水和离子型物质的低的渗透性。所述符号限定层通过印刷合适的形成所述层的组合物、在固化之后形成。所述可印刷的组合物是通过辐射或者通过溶剂蒸发可固化的,其可为透明的或不透明的且其可为无色的或有色的。用于具有基本上电和离子绝缘性质的符号限定层的材料的实例为基于溶剂的印刷油墨或清漆,例如Plastijet XG383(其为清漆)、或Plastijet XG025(其为白色的不透明印刷油墨),两者都由Fujifilm Sericol Ltd出售。另外,在本发明中可使用一系列漆、清漆和树脂。这样的树脂或漆可基于虫漆、醇酸树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酯和低分子聚烯烃。进一步的实例为从DuPont购买的UV可固化的电介质5018A、来自Fujifilm Sericol的Uviplast UV固化油墨Omniplus UL-025、来自Marabu Printing Inks的Ultragraph UVAR。所述列表是非穷举的,因为存在许多其它可利用的合适的材料。

[0099] 基本上电和离子绝缘性的:应理解,其中材料是基本上电和离子绝缘性的用语表示所述材料是接近于完全地、或完全地电和离子绝缘的。因此,措词绝缘性的和绝缘的在整

个申请中可互换地使用。对于是基本上电和离子绝缘性的、或者电和离子绝缘的材料,没有、或者非常少的电子或离子被容许通过所述材料。用于提供基本上电和离子绝缘性/绝缘的所述符号限定层的材料的实例在刚好在本段之前的段中给出,所述列表是非穷举的。

[0100] 用于所述符号限定层的可辐射固化的印刷组合物可选自商业印刷油墨和可印刷的清漆例如来自Henkel GmbH的Electrodag PD-011BTM、来自Fujifilm Sericol Ltd.的UVIJET Omniplus UL-025、来自DuPont的DuPont5018A(其为透明清漆)、Ultragraph UVAR från Spacio。此外,可添加单体和其它化合物以调节商业油墨的表面张力以赋予符号限定层以良好的覆盖率和很少的针孔。

[0101] 用于所述符号限定层的可辐射固化的印刷组合物还可由可聚合分子、光引发剂以及用于控制所述组合物的润湿、流动和流变学的试剂的合适的共混物制备。可聚合分子可为通过自由基机理聚合的类型,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和其它乙烯基化合物。所述可聚合分子可含有一个、两个或更多个可聚合基团。

[0102] 可自由基聚合的分子

[0103] 单官能单体

[0104] 在可在本发明中利用的(甲基)丙烯酸酯单体之中有例如丙烯酸酯:在可在本发明中利用的(甲基)丙烯酸酯单体之中有例如如下丙烯酸酯:丙烯酸异戊酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异肉豆蔻基酯、丙烯酸异硬脂基酯、2-乙基己基二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基丁酯、丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基3-苯氧基丙酯和丙烯酸叔丁基环己酯。

[0105] 二官能单体

[0106] 可在本发明中起作用的二官能(甲基)丙烯酸酯例如三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯和聚四亚甲基二醇二丙烯酸酯。

[0107] 多官能单体

[0108] 在多官能(甲基)丙烯酸酯之中,在本发明中可使用下列:二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯、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、和1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪。

[0109] 光引发剂为在照射时分解以产生可引发聚合反应的自由基物质的分子。产生自由基的光引发剂可为如下类型:芳基酮例如二芳基酮,苯醌例如单芳基酮,例如1-羟基-环己基苯基酮(IrgacureTM184)及其衍生物,苄基-和安息香化合物,噻吨酮,苯醌例如蒽醌衍生物,磷氧化物例如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷(LucerinTMTPO),或噻吨酮例如ITX。

[0110] 通过溶剂蒸发固化的用于所述符号限定层的印刷组合物可在商业印刷油墨之中选择。可在本发明中应用的基于溶剂的印刷油墨或清漆的实例为Plastijet XG383(其为清漆)、或Plastijet XG025(其为白色的不透明印刷油墨),两者都由Fujifilm Sericol Ltd.

出售。

[0111] 另外,在本发明中可使用一系列漆、清漆和树脂。这样的树脂或漆可基于虫漆、醇酸树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酯和低分子聚烯烃。

[0112] 更详细地,在电解质段和电致变色像素层之间的中间区域中提供绝缘材料以防止短路,同时在所述绝缘材料中的开口容许所述电解质段和所述电致变色像素层之间的离子接触,因此,所述开口的形状限定显示装置的图像。所述绝缘材料是优选可由溶液加工的,使得印刷或涂覆技术可用于所述符号限定层的沉积,例如丝网印刷、喷墨印刷、气溶胶喷射印刷、柔版印刷、凹版印刷、平版印刷、棒涂。在所述沉积之后所述绝缘层的凝固或固化优选通过经由暴露于紫外光或者经由热手段引发的交联反应进行。从审美的观点来看,为了改善颜色对比度,被感知为背景的所述绝缘材料优选被感知为具有与所述电致变色像素层和所述电解质层的叠加颜色相同的颜色。

[0113] 直接电接触:两相之间的(例如电化学活性有机材料和电解质之间的)直接物理接触(共同界面),其容许通过所述界面的电荷交换。通过所述界面的电荷交换可包括在电传导相之间的电子转移、在离子传导相之间的离子转移、或者在电子电流和离子电流之间的转变,所述在电子电流和离子电流之间的转变如下产生:通过在例如对元件(counter element)与电解质或者电解质与电致变色元件之间的界面处的电化学反应、或者通过由于在这样的界面处的亥姆霍兹层的带电引起的电容性电流的发生。

[0114] 通过至少一种能够在两个元件之间传输离子的材料提供所述两个元件之间的离子接触。与第一和第二电化学活性层直接接触(共同界面)的电解质是可在两个电化学活性层之间提供离子接触的材料的一个实例。所述电解质可因此称作与所述两个电化学活性层进行离子接触。

[0115] 两种材料可彼此电子接触,例如经由第三种材料。通过至少一种能够在两个元件之间传输电子的材料提供所述两个元件之间的电子接触。与第一和第二电化学活性层直接接触(共同界面)的碳层是可在所述两个层之间提供电子接触的材料的一个实例。所述碳层可因此称作电子导体或电子传导性的。

[0116] 直接物理接触:在两材料或层之间的共同界面。

[0117] 所述电致变色显示装置可包括在至少一种氧化状态中是导电的聚合物作为电致变色材料和/或电化学活性材料和任选地还包括聚阴离子化合物。

[0118] 用于本发明的电致变色显示装置中的电致变色聚合物例如选自电致变色聚噻吩、电致变色聚吡咯、电致变色聚苯胺、电致变色聚异硫茛、电致变色聚亚苯基亚乙烯基及其共聚物。在一个实施方式中,所述电致变色聚合物为3,4-二烷氧基噻吩的均聚物或共聚物,在3,4-二烷氧基噻吩中,所述两个烷氧基可相同或不同或者一起表示任选地取代的氧-亚烷基-氧桥。在又一实施方式中,所述电致变色聚合物为选自如下的3,4-二烷氧基噻吩的均聚物或共聚物:聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)、聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)衍生物、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)衍生物、聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)、聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)衍生物、聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)、聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)衍生物、和与其他的共聚物。所述聚阴离子化合物则优选为聚(磺苯乙烯)。

[0119] 如本领域技术人员容易地理解的,在本发明的替代性实施方式中,所述电致变色材料包括任何非聚合物材料、不同的非聚合物材料的组合、或者聚合物材料与非聚合物材

料的组合,其呈现电致变色行为以及在至少一种氧化状态中的导电性。例如,可使用导电材料和电致变色材料的复合物,例如导电性颗粒例如氧化锡、ITO或ATO颗粒与聚合物或非聚合物电致变色材料例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、氧化镍、聚乙烯基二茂铁、聚紫精(polyviologen)、氧化钨、氧化铟、氧化钼和普鲁士蓝(亚铁氰化铁)。作为用于本发明的装置中的电致变色元件的非限制性实例,可提及:一块PEDOT-PSS,其为电致变色的以及既是电传导性的又是离子传导性的;一块具有 $\text{Fe}^{2+}/\text{SCN}^-$ 的PEDOT-PSS,PEDOT-PSS如上所述是导电的和电致变色的,且 $\text{Fe}^{2+}/\text{SCN}^-$ 是额外的电致变色组分(见下文);由在绝缘的聚合物型基体中的导电ITO颗粒的连续网络构成的块,其与电致变色 WO_3 涂层直接电接触;由在绝缘的聚合物型基体中的导电ITO颗粒的连续网络构成的块,其与溶解在电解质中的电致变色组分接触。如上所述,电致变色显示装置可包括用于实现具有超过一种颜色的显示器的进一步的电致变色材料。该进一步的电致变色材料可提供在所述电致变色像素元件或所述凝固的电解质内,其于是例如包括电致变色氧化还原体系,例如一方面的无色的 Fe^{2+} 和 SCN^- 离子以及另一方面的红色的 $\text{Fe}^{3+}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5$ 络合物的氧化还原对。作为另外的非限制性实例,这样的材料可选自不同的吩嗪类例如DMPA-5,10-二氢-5,10-二甲基吩嗪、DEPA-5,10-二氢-5,10-二乙基吩嗪和DOPA-5,10-二氢-5,10-二辛基吩嗪,选自TMPD-N,N,N',N'-四甲基亚苯基二胺、TMBZ-N,N,N',N'-四甲基联苯胺、TTF-四硫富瓦烯、菲咯琳-铁络合物、罂红A、二苯胺、对-乙氧基柯衣定、亚甲基蓝、不同的靛类和酚藏花红、及其混合物。

[0120] 凝固的电解质:对本发明来说,“凝固的电解质”意指这样的电解质:其在其被使用的温度下是充分刚硬的,使得其本体中的颗粒/薄片被所述电解质的粘度/刚度充分地固定,且使得其不流动或泄漏。在优选的情况中,这样的电解质具有合适的流变学性质以容许该材料例如通过常规的印刷方法以整体的片或者以图案在载体上的施加。在沉积之后,所述电解质配方应在溶剂蒸发时或由于化学交联反应而凝固,所述化学交联反应通过额外的化学试剂或通过物理效应例如经由紫外、红外或微波辐射的照射,冷却或任何其它这样的物理效应发生。所述凝固的电解质可例如包括含水凝胶或含有有机溶剂的凝胶,例如明胶或聚合物型凝胶。然而,固体聚合物型电解质也被考虑且落入本发明的范围内。而且,所述定义还包括浸到合适的基体材料例如纸、织物或多孔聚合物中或者以任何其它方式被所述合适的基体材料接纳的液体电解质溶液。在本发明的一些实施方式中,该材料实际上是所述电致变色装置布置于其上的载体,使得所述载体形成所述电致变色装置的运行的组成部分(integral part)。

[0121] 可用在所述电解质中的遮光剂的实例为:二氧化钛、氧化锌、氧化锆、硫化镉、硒化镉、铝硅酸钠、氧化铬(III)、炭黑。

[0122] 所述电解质优选具有使其适合用于印刷的流变学性质或粘度,所述印刷例如通过喷墨印刷或通过辊到辊方法进行。用于不同的印刷方法的电解质粘度(mPas)的示例性区间为:

[0123] 喷墨印刷:1-20

[0124] 柔版印刷:20-400

[0125] 丝网印刷:1000-100000

[0126] 平版印刷:1000-100000

[0127] 凹版印刷:20-200。

[0128] 在本发明的所有实施方式中,各像素的变色通过如下提供:所述电致变色和电化学活性有机聚合物材料的氧化还原状态的变化,其导致所述电致变色材料的颜色的变化。换句话说,所述电解质通常不含着色剂例如pH染料,即响应于周围的pH而改变颜色的染料。再换句话说,在所述像素的颜色切换期间,所述电解质的颜色通常保持不变或基本上不变。再换句话说,所述电解质的颜色是不可切换的,即,当跨越所述显示器施加电压充分长的时间以至少引起所述第一像素层的颜色切换或颜色变化时,所述电解质的颜色保持相同或保持基本上相同。除已经关于不含当在所述电致变色层和第二对电极层之间施加电位差时改变颜色的着色剂的电解质所陈述的之外,所述电解质可包括用于降低所述电解质的透明性的遮光剂或着色剂。当在所述第一和第二像素层之间施加电压差时,所述遮光剂通常不改变颜色。即,所述遮光剂的颜色通常保持相同或基本上相同。

[0129] 而且,在各像素单元中,所述电致变色层和所述对电极层通过布置在所述第一和第二像素层之间的至少一个层彼此离子连接且电子绝缘、或者基本上电子绝缘,其中所述至少一个层包括所述电解质层。根据一个实施方式,所述电解质层是离子传导性的和电子绝缘性的/绝缘的、或基本上电子绝缘性的/绝缘的,即所述电解质层不在任何实质(显著)程度上传输电子。如果第三电极层不是基本上电子绝缘性的/绝缘的,则该材料将导致所述装置电子短路,这通常阻碍或至少损害所述电致变色层的颜色变化。

[0130] 总之,根据本发明的显示装置的材料选择和垂直的构造结构容许包括常规的印刷技术的制造过程。这样的常规的印刷技术可包括棒涂、丝网印刷、旋涂、喷墨印刷、气溶胶喷射印刷、或任何其它这样的制造程序。所述显示装置的构造还容许使用可容易地升级到更大规模制造的制造程序,这进而容许更快的和低价格的制造。例如,包括多个根据本发明的显示装置的显示器布置可以辊到辊制造程序制造。

[0131] 所述显示装置的层有利地通过印刷技术提供在基板上。为了是可印刷的,材料应优选具有合适的流变学性质。包括导电性的聚合物或导电碳的油墨为这样的可印刷的材料的实例。存在许多不同的合适的印刷技术,例如棒涂、丝网印刷、喷墨印刷、气溶胶喷射印刷、旋涂等。

[0132] 通常,本发明的其它目标、特征和优点将从下列详述的公开内容、从所附的从属权利要求和从附图显现。现在将参考附图通过实例描述本发明的实施方式。应理解,附图不是真实地按比例,且如本领域技术人员容易地理解的,不同于在附图中说明的那些的尺寸在本发明的范围内是同样可能的。

附图说明

[0133] 现在将参考附图通过实例描述本发明的实施方式,其中:

[0134] 图1a为根据本发明的用于显示装置的部件的示意性分解透视图。

[0135] 图1b说明根据本发明的用于显示装置的部件的各层的示意性顶视图,所述各层以与它们面对观察者的相同的顺序从顶部到底部布置。

[0136] 图1c说明图1b中所示的层当它们逐一地、一层叠一层地布置时的示意性顶视图。

[0137] 图1d为根据本发明的且如例如图1a和1c中说明的用于显示装置的部件的示意性横截面图。

[0138] 图1e为完成的或装配的显示装置的示意图。

- [0139] 图2-6为具有不同构造的显示装置的部分的照片。
- [0140] 图7a-7d为在根据本发明的7段显示器中的层的顶视图。
- [0141] 图8a为如在下方的实施例7中描述的那样印刷的电致变色测试结构(1001)的图。第一电极(1010)、第二电极(1020)和电解质(1030)、以及基板(1040)示于所述图中。
- [0142] 图8b说明作为示意性侧视图的电致变色测试结构的电化学单元(electrochemical cell)。
- [0143] 图9a-9d说明将从图8中描绘的测试结构切出的测试像素。在图9a中,示出了如图9b中的层,产生如图9b中的测试像素。图9c为在施加电压之前的测试像素(白色的),且在图9d中其在切换像素之后显示(有阴影的),如实施例8中所描述的。
- [0144] 图10为显示在施加3V的电压之后流动通过测试像素的电流对时间的图。
- [0145] 图11为显示在施加3V的电压之后流动通过测试像素的电流对时间的图。
- [0146] 附图不是按比例绘制的。

具体实施方式

- [0147] 在附图中,类似的或相同的要素通过相同的附图标记提及。所述图不是按比例绘制的。
- [0148] 图1a、1b和1c是说明用于直接寻址或能直接寻址显示装置的部件的一个实例的示意图。图1a逐一地说明层,图1b说明当层逐一地堆起时的所述层,且图1c为在图1a和1b中说明的层的横截面图。图1d为所述装置的顶视图。
- [0149] 更详细地,图1a-1c说明包括九个像素单元的直接寻址或能直接寻址显示装置,各像素单元布置用于显示符号,其为在接通状态和断开状态之间可切换的。在图1e中,所有像素处于其接通状态。所述像素单元从左到右被编号为1-9。通过像素单元编号1显示符号‘PIN’,即最左边的像素单元为PIN。通过像素单元编号2-7的每一个显示星符号‘*’。通过像素单元编号8显示问号符号‘?’ ,且通过像素单元编号9显示符号‘OK’。通过各自的像素单元可显示的符号可与其它像素单元的状态无关地开启和关闭。在运行中,通常符号‘PIN’在显示器接通时显示,对于使用者输入的每个字符/使用者按的每个按钮,一个星被点亮,且在PIN编码的验证时,如果发现匹配,则显示OK符号,且如果发现不匹配,则显示问号。
- [0150] 此外,所述显示装置连接到寻址电路64,其又连接到电源66。像素单元1-9的各个对电极140借助于夹具或夹子68通过电子导体62连接到寻址电路64的各自的输出端。电源66可任选地经由寻址电路64为所述显示装置提供动力。所述电源和任选的寻址电路由此通过向对电极层140和像素电极层150施加不同的电位而对于各像素单元1-9提供电位差的单独控制。换句话说,一个或多个电源可直接电子连接到所述对电极的分别一个和外电极150。根据一个实例,夹具68为由Molex[®]提供的1.25mm FPC/FFC BackFlip[™]Housing,部件号49597-2017。然而,存在许多不同的用于将对电极连接到电路板的电导体的替代物,其是本领域技术人员公知的。
- [0151] 如图1c中所说明的,各像素单元2、3包括:
- [0152] -电致变色层110,其包括在两种不同的视觉上能检测的着色状态之间是能电化学切换的电致变色和电化学活性有机聚合物材料;
- [0153] -对电极层140,其包括电子传导性材料,其中在观察方向上的所述对电极层布置

在所述电致变色层后面；

[0154] -电解质层130,所述电解质层是凝固的并且在空间上布置在所述电致变色层和所述对电极层之间且与所述电致变色层和所述对电极层进行离子接触；

[0155] -符号限定层120,其布置成与所述电致变色层110直接接触,且所述符号限定层120包括包围所述电解质层130的一个或多个开口121、122,且所述开口121、122限定所述符号的形状。

[0156] 更详细地,电解质层130在相邻的像素单元2、3之间是离子分离的,且所述电解质为包括具有如下分子量分布的阳离子的聚阳离子电解质:其中所述阳离子的小于20重量%、或小于15重量%、或小于10重量%、或小于5重量%、或小于3重量%具有低于1000克/摩尔的分子量。

[0157] 此外,电解质组合物的阳离子可具有10000-100000克/摩尔且更优选20000-75000克/摩尔的分子量(Mw)。

[0158] 参照图1a和1b,现在逐层地描述能直接寻址显示器。首先提供透明基板105,并在其上布置电致变色层110。在不同的像素单元之间所述电致变色层优选为连续的,使得在不同的像素单元中的电致变色层各自是所述连续的电致变色层的独立部分。或者,在不同的像素单元之间所述电致变色层可为不连续的。在这种情况下,隔离的电致变色层各自配有用于施加电位的独立的电极。

[0159] 第二,在电致变色层110上印刷符号限定层120,所述符号限定层120包括开口或通孔121-129,其对应于将显示的符号的形状。

[0160] 第三,在符号限定层120之上印刷电解质层130。所述电解质层包括九个部分131-139,其彼此离子绝缘,使得一个电解质131中的电场不影响相邻的像素单元中的另一电解质132中的电场;对于每个像素单元有一个部分。印刷电解质131-139的各部分,使得其覆盖在下面的符号限定层120中的各自开口121-129。所印刷的符号限定层可具有任何形状,只要所述电解质部分彼此是离子绝缘的。优选所述电解质层仅在其中期望所述电致变色材料的颜色切换的部分处与所述电致变色层直接离子接触。

[0161] 所述符号限定层由离子绝缘性的/绝缘的材料布置,且有利地,检验符号限定层120和电致变色层110之间的粘附,使得在所述符号限定层和所述电致变色层中间的电解质的迁移和/或扩散被防止或最小化。所述电解质的迁移可使所显示的图像的对比度劣化。

[0162] 第四,在电解质层130之上印刷对电极层140。所述对电极层包括九个部分141-149,其彼此电子绝缘,使得施加到一个电极141的电位不影响属于相邻的像素单元的电解质132中的电场。印刷各对电极部分141-149,使得其与电解质部分131-139中的相应一个进行离子接触。所述对电极层可具有任何形状,只要可在所述电解质中产生合适的电场。

[0163] 有利地,与所述电致变色层直接电子接触地提供一个或多个像素电极以向所述像素单元的所述电致变色层供应电位。在所述电致变色层包括离子绝缘的部分的情况下,这些部分的每一个配有各自的像素电极。在所述电致变色层代替地是连续的情况下,布置与所述电致变色层的仅一个部分进行电子接触的像素电极可为足够的。或者,可提供像素电极,使得其中所述像素电极和所述电致变色层直接电子接触的区域延伸跨越或包围所述电致变色层的一部分。如图1b中说明的,所述像素电极以与各像素单元基本上相等的距离延伸跨越所述电致变色层。

[0164] 在图1a和1b中说明的实例中,所述像素单元在第一方向上延伸。此外,所述电致变色层包括未被所述符号限定层覆盖的第一部分111且所述第一部分在所述第一方向上以与符号限定层中的开口121-129基本上相等的距离延伸。而且,像素电极150沿着像素单元的行与所述电致变色层的所述第一部分111直接电子接触地布置。为了促进所述像素电极到电压源的连接,使所述像素电极的接触部分与所述对电极的接触部分对齐。在其中所述像素电极延伸的更接近于所述像素单元之一的那些部分处,布置所述符号限定层,使得其在所述电致变色层和所述像素电极的部分之间延伸。根据该实例,所述像素电极与所述对电极层同时印刷,且可被看作形成一个电极层。换句话说,所述电极层包括所述对电极层和所述一个或多个像素电极。

[0165] 任选地,在所述电极层之上提供保护层160以保护和/或封装所述显示器。

[0166] 任选地,所述符号限定层的颜色与所述电解质的颜色相同或基本上相同。这是有利的,因为其改善在显示器的断开状态中的将显示的符号的隐藏。

[0167] 在运行中,通过跨越相应像素单元的电解质施加电位差 $V_{\text{像素}}$,使像素从其断开状态切换到其接通状态。所述电位差导致所述电致变色层的体积的电化学反应,所述电化学反应导致所述电致变色层体积的颜色变化。所述电化学反应在所述电解质和所述电致变色层之间的界面中引发,且之后在所述电致变色层内蔓延到所述电致变色层的相反的侧—使得所述反应是通过透明基板可见的。

[0168] 当施加电位时必须小心,以获得所述电解质的组合物的合适的优点。更详细地,在包括聚阳离子电解质的像素单元中,与所述对电极相比,向所述电致变色层优选施加更低的电位。当施加电位时,在所述电解质内的所有载流子或者至少所有可移动的载流子将分别朝向所述电致变色层或朝向所述对电极层移动,方向由它们各自的电荷决定。因此,较大的离子络合物将被朝向所述电致变色材料吸引,因为在所述电致变色材料内部这些载流子的扩散/迁移被限制。

[0169] 根据一个实施方式,当将切换像素时,所述对电极层的各部分提供有相同或基本上相同的电位,以促进所述装置的控制。或者,可将不同的电位施加到所述对电极层的不同部分,以使得实现不同的像素单元的有时间差异的切换,即一个像素可以与例如相邻的像素相比不同的速率切换。施加的电位差越高,像素切换得越快。

[0170] 当图1d中说明的像素装置被开启或者以其接通状态布置时,向像素电极150、以及除了最左边的对电极部分141之外的对电极部分142-149的每一个施加接地电位。响应于跨越第一像素单元的施加的电位差 $V_{\text{像素}}$,由于电致变色材料被还原,符号‘PIN’在所述第一像素单元中变成可见的。对于各PIN输入,向最左边的尚未激活的像素单元的对电极层部分施加电位差 $V_{\text{像素}}$ 。换句话说,对于各PIN输入,另一星符号从左到右在显示器窗口中变成可见的。当已进行六次PIN输入时,通过处理手段验证PIN编码,如果其是正确的,则向对电极层的最右边的部分149施加电位差 $V_{\text{像素}}$,且符号‘OK’在显示器上变成可见的。如果编码是不正确的,则向对电极层的最右边的第二个部分148施加电位差 $V_{\text{像素}}$,且符号‘?’在显示器上变成可见的。

[0171] 实验

[0172] 制造方法

[0173] 下面的实例都是通过丝网印刷、使用具有120丝/cm和34 μm 的丝直径的丝网印刷

网、且以下面描述的顺序制造的,除非另外说明。提供包括125 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯(在下文中称作PET)膜(由Policrom Screen制造的Polifoil Bias)的绝缘层105且将其用作基板,在其上均匀地印刷PEDOT:PSS(由Heraeus提供的Clevios SV3丝网印刷糊)以形成电致变色层110。

[0174] 然后在所述电致变色层之上印刷具有限定图像的孔的符号限定层120(例如购自DuPont的可UV固化的电介质5018A、来自Fujifilm Sericol的Uviplast UV固化油墨Omniplus UL-025、来自Marabu Printing Inks的Ultragraph UVAR)。另外,剩下所述电致变色层的部分111不含电解质。所述层的厚度为约10–20 μm 。所述符号限定层在暴露于UV光时固化。

[0175] 将所述符号限定层中的各开口分派到各自的像素单元,且在符号限定层中的属于各自的同一像素的所有开口之上印刷电解质层部分131–139,确保所述符号限定层中的开口被电解质填充、属于第一像素单元的电解质层部分不与属于不同的像素单元的电解质层部分直接接触、且没有电解质与在所述符号限定层的开口外部的电致变色层进行离子接触。所述层的厚度为约5–10 μm 。之后,使所述电解质层UV固化,在其上印刷具有相同厚度的另一电解质层。也将该最后的层UV固化。所述电解质层包括Luviquat Excellence,其为由BASF制造的以水溶液形式的乙烯基吡咯烷酮和季铵化的乙烯基咪唑的共聚物,其包含10重量%的TiO₂粉末(由KRONOS制造的Kronos2300),以使所述电解质是白色的和不透明的。

[0176] 然后在所述电解质层部分的每一个之上丝网印刷对电极部分141–149(购自DuPont的导电的碳糊7102),确保属于第一像素单元的对电极部分不与属于不同的像素单元的对电极部分直接接触、且没有对电极层140的部分与在所述符号限定层的开口外部的电致变色层直接电子接触。所述层的厚度为约5–20 μm 。

[0177] 然后在所述电致变色层的未被所述符号限定层覆盖的部分之上且与其直接物理接触地丝网印刷像素电极150(购自DuPont的导电的碳糊7102)。所述电致变色层的未被所述符号限定层覆盖的部分沿着显示‘OK’的像素单元的‘K’延伸。进一步地,所述像素电极延伸至最左边和最右边的电解质部分131、139的侧面,并与对电极141–149的末端对齐地终止。之后,将对电极层140和像素电极150在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥3分钟。

[0178] 将一根导线连接到各对电极,且将一根导线连接到像素电极的各端。最后,将所述导线连接到电压源,所述电压源能够控制分配到所述像素电极和单独的各对电极的电位。所施加的跨越像素单元的电位差为3V,除非另外说明。

[0179] 下面讨论的照片是使用不同的照相机和不同的照明设置拍摄的。然而,图2–4中的照片是使用基本上相同的设备拍摄的,且图5–6中的照片是使用基本上相同的设备拍摄的。

[0180] 离子绝缘性的/绝缘的层的重要性

[0181] 在下面的所有照片中,通过绝缘层105观察显示器,且由于在丝网网眼制造过程的混合,符号限定层被颠倒。根据一个实例,在显示装置构造中省略所述离子绝缘性的/绝缘的层以研究漆层是如何影响所得显示器的清晰度的,即所述显示装置是根据PET105/PEDOT:PSS110/电解质130/碳140、150构造的。

[0182] 在切换之后,符号立即是可见的,如在图2a中看见的,但是仅在几分钟之后,符号变成完全模糊的,如在图2b中看见的。

[0183] 根据第二实例,在对电极和电解质之间,代替在电解质和电致变色层之间布置所

述离子绝缘性的/绝缘的符号限定层。因此,装置具有下列结构:PET105/PEDOT:PSS110/电解质130/漆120/碳140、150。

[0184] 图3a为对根据第二实例的布置在通过施加3V而将显示器切换至其着色状态之后立即拍摄的照片。图3b为在显示器的切换之后几分钟之后拍摄的同一显示器的照片,其中预先限定的图像图案已变成完全模糊的和不可辨认的。

[0185] 根据第三实例,如以上关于制造方法部分所描述的那样制造显示器,即,将层以下列顺序布置:PET105/PEDOT:PSS110/漆120/电解质130/碳140、150。图4a为在向像素单元施加电位差之后几分钟时拍摄的显示装置的照片,且符号仍是清晰的。图4b为在向像素单元施加2V的电位差超过60分钟之后所拍摄的显示装置的照片,且显示器未显示出可观察到的劣化或模糊的符号。

[0186] 像素化的电解质的重要性

[0187] 图5a-d为具有连续的或非像素化的电解质层的显示装置的照片。所述显示装置是根据以上关于实验部分提供的描述制造的,除了如下之外:电解质层是连续的,即,在属于不同的像素单元的电解质部分之间存在直接离子接触。换句话说,图4a和4b中说明的显示装置与图5a-5d中说明的显示装置之间的唯一差别是像素化的/连续的电解质层。图5a显示最初将三个段切换,同时六个段保持在其非切换状态。在切断电压源之后,最初切换的段的内在电压导致跨越若干个其它显示单元的电位差。图5b和5c分别显示所述段是如何在约10/90分钟之后使内建电压平衡的。图5d显示在通过使用波形发生器;方波,200mHz,2.5V/1.5V还原/氧化的约90分钟循环之后的横向串扰。注意,仅向第一像素单元或‘PIN’段施加电位差,但横向串扰将相邻的段切换。

[0188] 聚阳离子电解质的重要性

[0189] 图6a-6c中的照片说明聚阳离子电解质的重要性。显示装置是根据以上关于实验部分提供的描述制造的,但在三个显示装置中使用不同的电解质。图6a:电解质包括基于在5重量%HEC(羟乙基纤维素)中的95重量%EMI-ES(乙基甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)的离子液体。图6b:电解质基于40重量%PSS聚阴离子聚(磺苯乙烯)、10重量%D-山梨糖醇、10重量%丙三醇和40重量%去离子水。图6c:电解质为包括10重量%的TiO₂粉末(由KRONOS制造的Kronos2300)的基于聚阳离子Luviquat Excellence的可UV固化的电解质,Luviquat Excellence为由BASF制造的在水溶液中的乙烯基吡咯烷酮和季铵化的乙烯基咪唑的共聚物。所述TiO₂用于使所述电解质是白色的和不透明的。对于所有显示器使用相同的设置,即通过施加3V进行变色且在显示器变色和切断电位之后约3分钟拍摄照片。图6c中三个像素单元是未切换的事实是由于相应的对电极的阶梯覆盖是不充分的且因此在显示器制造时像素单元被破坏。如可在所述图中看到的,聚阴离子电解质(图b)和离子液体电解质(图6a)两者都不能够将图像保持得如包括聚阳离子电解质的情况(图6c)那样清晰。

[0190] 不受该理论的束缚,本发明人猜测图6c与图6a和6b相比之所以显著更清晰的原因是由于在PEDOT:PSS层中,阳离子的横向移动被限制。更详细地,在其未切换的状态中,电致变色材料的聚合物被氧化且具有正的电荷。然而,由于在所述材料中需要存在电荷平衡,所述材料还含有相应量的负电荷。在PEDOT:PSS的情况下,负电荷为-SO₃⁻基团,即在PSSH聚合物中的离解的磺酸的共轭碱。当PEDOT被还原时,其将获得电子和松散的正电荷,即过量的阴离子将形成,这需要通过阴离子从所述材料扩散、或者通过阳离子扩散/迁移到所述材料

中而进行补偿。实际上,所述阴离子不能从所述材料快速地扩散,因为PSSH是还可通过共价键或静电键被固定的相当大的分子。因此,阳离子必须进入所述材料,使得PEDOT:PSS可被还原,且因此被切换。因此,在聚阳离子的电化学单元中的PEDOT:PSS的电致变色还原是法拉第反应,其中通过聚阳离子在电极材料中的传输控制变色。显然地,该传输在对应于材料的膜厚度的约10微米的长度尺度上是可能的,10微米是通过肉眼不能在视觉上辨别的距离。因此,通过施加绝缘的符号限定层将改善所切换的符号的清晰度。此外,如果符号限定层中的粘合剂分子扩散到电极中以阻隔聚阳离子的传输路径,则可获得在被所述层覆盖的电极中的聚阳离子迁移率的限制。

[0191] 基于法拉第反应的电化学使离子传输到被还原的材料之中从所述材料传输出去成为必需的。而且,PEDOT:PSS具有相对多孔的结构,使得在施加电位时聚阳离子能够垂直进入到电致变色材料中。然而,聚阳离子分子不能够在位于符号限定层下面的整个电致变色材料中横向传播,至少不是在人肉眼可见的程度上。这部分地被认为是由于其大的分子量且部分地由于电场迫使聚阳离子的垂直迁移,而不是横向迁移和/或横向扩散。这进而在所得显示装置中产生清晰的图像。

[0192] 然而,大量的小的阳离子在电致变色材料中是可容易地移动的且趋向于在横向方向上显著移动,因此引起模糊的图像。

[0193] 所述装置在电解质层中存在相当显著量的小的阴离子的情况下也非常好地起作用。据信这是由于可移动的阴离子被朝向对电极吸引和/或由于即使阴离子进入电致变色层,它们也将对电致变色材料的氧化作贡献,这通常将电致变色材料带到其脱色状态。即,它们通常不对将在显示器中呈现的符号的模糊作贡献。

[0194] 图7a-7d说明当形成根据本发明的7-段显示装置时可使用的层的一个实例。在图7a中说明电致变色层710,在图7b中说明符号限定层720,在图7c中说明电解质层730且在图7d中说明对电极层740以及像素电极层750。通过向像素电极施加例如接地电位且向对电极之一施加更正性的电压,可将显示器中的各自段切换。

[0195] 关于聚离子电解质的更多细节

[0196] 表述聚离子电解质和聚电解质在本文件中可互换地使用。所述聚电解质具有如下性质:提供足以使组合物起到电化学单元中的电解质的作用的离子和离子迁移率。所述聚电解质提供可移动的抗衡离子且整个组合物为离子提供迁移率以保证在夹着电解质的电致变色材料和对电极之间的电解质连通性。这意味着电解质中的离子传输路径应足以为电极中的电化学切换提供离子传输。

[0197] 所述聚电解质可选自聚阳离子材料,例如阳离子聚合物,优选具有季铵化的铵基团的聚合物。为阳离子聚合物的聚电解质的实例为聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)]和聚(氯化二烯丙基二甲基铵)。

[0198] 此外,所述聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)]是可作为‘Luviquat Excellence™’得到的,‘Luviquat Excellence™’为包括在水中的40重量%的聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)]的溶液。所述聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)]为具有95摩尔%氯化3-甲基-1-乙基

咪唑重复单元和5摩尔%乙烯基吡咯烷酮单元的共聚物。该产品是可从BASF GmbH得到的。

[0199] 所述聚(氯化二烯丙基二甲基铵)典型地作为包括35重量%聚(氯化二烯丙基二甲基铵)的水溶液使用。该聚阳离子聚电解质是可从Sigma Aldrich得到的。

[0200] 本发明的电解质组合物还可包括其它组分例如表面活性剂、润滑剂、加工稳定剂。

[0201] 粘合剂体系

[0202] 粘合剂体系中包括的任选的聚合物型粘合剂应具有至少一个可聚合位点或可聚合基团。所述聚合物型粘合剂可为均聚物、或共聚物、或单体的任何其它结合。适合用于本发明的粘合剂应为包括仅具有一个可聚合基团的单体,即为单官能单体的聚合物。实例为单丙烯酸酯。所述聚合物还可包括具有两个或更多个用于聚合的官能团、位点的单体。这样的聚合物的进一步的实例为二和多丙烯酸酯,优选聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0203] 此外,由于所述粘合剂将存在于电解质中,它们应优选能够溶解且在电化学装置中的电极之间传输离子。

[0204] 典型地,所述粘合剂分子选自下列聚合物或共聚物的组:聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、和聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、或其混合物。

[0205] 所述粘合剂体系可由能够在印刷沉积之后形成聚合物型网络以向所述体系提供凝聚和粘附强度和完整性的分子即所述粘合剂组成。所述粘合剂体系可包括一种或多种粘合剂和一种或多种引发剂,其用于形成包括聚电解质和固体颗粒相的聚合物型网络。所述粘合剂和所述粘合剂体系可为在通过例如紫外辐射引发之后可固化的,所述紫外辐射引发交联、成网络反应。这样的粘合剂的实例为聚乙二醇二丙烯酸酯,Mn700。

[0206] 本发明的聚电解质组合物还可包括一种或多种光引发剂。这些典型地与所述粘合剂体系一起添加。所述光引发剂具有在辐射时引发聚合、由此使所述聚电解质组合物固化的能力。

[0207] 此外,通过将两种或更多种在不同的波长下引发的光引发剂混合而将光引发剂在特定的波长下引发,在其下光引发剂被活化且聚电解质固化的波长的范围可变宽。

[0208] 光引发剂(一种或多种)应优先与所述组合物中的所有材料是相容的。这意味着它们应在填充有白色颜料颗粒的组合物中起作用,意味着它们应在传输通过这样的颗粒分散体的光中引发。此外,水可存在于所述组合物中,且所有组分将在某种程度上是可溶于水中的,因此光引发剂在水中的一定分布是合乎需要的。印刷的不透明的电解质的UV-固化可为挑战性的,尤其是对于在短波长下吸收的光引发剂。在白色颜料的情况中,光散射通过材料。对于为了获得良好的凝聚和对下面的材料的粘附而需要的良好的块体(本体,bulk)固化,可使用在可通过颜料填充的材料的长波长下吸收的光引发剂。

[0209] 光引发剂的实例为购自Sigma Aldrich的Irgacure2959,其为2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮98%;可得自Lamberti SA的Esacure ONE™,其为二官能- α -羟基酮。Esacure为显示高的反应性的光引发剂,当使电解质固化时,所述高的反应性可为优势;二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦'Lucirin TPO'(可得自BASF)。或者,所述粘合剂体系可包括一种或多种在热处理时是可固化的粘合剂。

[0210] 增塑剂

[0211] 增塑剂可用于保持和提升印刷品质,因为其帮助电解质更好地流动通过丝网网眼

且提供更光滑的电解质表面层。典型地,将包括在本发明的聚电解质组合物中的增塑剂为包括聚乙二醇(PEG)和聚丙二醇的共聚物。增塑剂的实例为聚(乙二醇-无规-丙二醇), Mn12000。

[0212] 加工稳定剂

[0213] 所述电解质组合物还可包括一种或多种加工稳定剂以使得所述组合物在进一步的处理例如升高的温度期间是稳定的。所述加工稳定剂使得所述组合物经受住所述处理而不破坏或开裂。典型地,所述电解质组合物忍受最高达140℃的热处理若干分钟。所述加工稳定剂保持表面层在热处理期间是完整无损的。具有该用途的加工稳定剂的实例为脂族羧酸。优选,所述酸具有低的熔点以及高的沸点。更特别地,所述稳定剂可为2-羟基丙酸,以其DL-形式,也表示为DL-乳酸。该乳酸具有在12mm Hg下122℃的沸点和-53℃的熔点。

[0214] 颗粒相

[0215] 颗粒相存在于所述电解质组合物中用于提供对中断、针孔和裂纹稳定的阳离子聚电解质。所述颗粒相应以5-40体积%固体颗粒相的量存在。

[0216] 所述颗粒相中的颗粒的尺寸应为1nm-10 μ m,例如0.1 μ m-5 μ m,例如约0.3 μ m或约0.4 μ m(平均尺寸)的颗粒。中值颗粒尺寸可为0.36 μ m。

[0217] 所述颗粒相可由固体颗粒相组成,所述固体颗粒相包括对本发明的电解质组合物中包括的其它组分是惰性的且基本上不是电子传导性的固体颗粒。例如,所述固体颗粒相可由颗粒颜料组成。存在于所述组合物中的颜料可防止所述电解质是透明的,使得在下面的配件例如电极被遮住。通过这样,对于垂直型电致变色显示器,可获得最大的对比度。颜料的实例为可得自Kronos AS,Norway的白色氧化钛(TiO₂)颜料Kronos2300。所述固体颗粒相还可由塑料材料组成。而且,在本发明的电解质组合物中可包括由颜料和塑料材料组成的固体颗粒的混合物。

[0218] 所述颗粒相还可作为在聚电解质和离子型表面活性剂之间的络合物形成,所述络合物为液体-液体胶体,其中所述胶体的特征在于通过与带相反电荷的聚电解质形成络合物的离子型表面活性剂稳定。这些络合物称作聚电解质-表面活性剂络合物,常常缩写为PE-Surfs。本发明的电解质组合物中包括的所述阳离子聚电解质与阴离子表面活性剂混合,形成络合物,其产生所述电解质组合物中的颗粒相。当将离子型表面活性剂添加到带相反电荷的聚离子时,稳定的络合物通过自组装过程形成,且进一步描述于‘Mesomorphous polyelectrolyte-surfactant complexes’,Antonietti,M.,et al.,Adv.Mater,7,751,1995中,将该文献特此通过参考引入。在当出于光学原因不需要固体颜料的性质时,和当固体颗粒的存在使得加工困难时的情况中,这种类型的聚电解质络合物可为令人感兴趣的。

[0219] 所述颗粒相还可由离子交换颗粒组成。这样的颗粒的特征在于能够与电解质交换离子(阴离子或阳离子),可充有期望的离子类型。此外,它们典型地是致密地交联的且对于湿度和离子强度的变化在尺寸上是稳定的。可商购得到的阴离子交换颗粒的实例为Dowex1X2氯根形式,200-400目,其为充有氯根离子的颗粒形式的树脂。阳离子交换树脂的实例为Dowex50WX4Na⁺-形式,200-400目,其为充有钠离子的颗粒形式的树脂。这样的离子交换颗粒可充有期望的离子且被包括作为本发明中的颗粒相。当出于光学原因不需要颜料时也考虑该颗粒相。

[0220] 可存在分散剂以当水已蒸发时保持分散。这典型地为在室温下为液体的化合物,

例如乳酸。没有该分散剂,所述颗粒可聚集且涂层可形成裂纹。

[0221] 本发明的电解质组合物还包括液体介质。取决于本发明的聚电解质组合物中包括的组分,所述液体可选自水或溶剂、或其混合物。典型地,所述液体为含水液体,例如水、或者与低级醇例如乙醇混合的水。

[0222] 而且,所述电解质组合物的制备方法包括下列步骤:

[0223] a)提供包括聚电解质的溶液;

[0224] b)将颗粒相分散于步骤a)中提供的聚电解质溶液中,例如通过使用机械处理,例如机械均化器;

[0225] c)提供包括粘合剂分子和光引发剂的溶解在溶液中的粘合剂体系;和

[0226] d)将步骤a)中提供的聚电解质和固体颗粒相的分散体与步骤b)的包括粘合剂体系的溶液、以及其它组分混合。所述混合可为在例如均化器中的机械混合。

[0227] 典型地,所述电解质组合物的制备方法包括下列步骤:

[0228] a)提供包括聚电解质的溶液;

[0229] b)将固体颗粒相分散于步骤a)中提供的聚电解质溶液中,例如通过使用机械处理,例如机械均化器;

[0230] c)提供包括粘合剂分子和光引发剂的溶解在溶液中的粘合剂体系;和

[0231] d)将步骤a)中提供的聚电解质和固体颗粒相的分散体与步骤b)的包括粘合剂体系的溶液、以及其它组分混合。所述混合可为在例如均化器中的机械混合。

[0232] 所述聚电解质可以15-65重量%的量存在;所述聚合物型粘合剂可以5-25重量%的量存在;一种或多种光引发剂可以0.1-5重量%的量存在;加工稳定剂可以5-35重量%的量存在;所述增塑剂可以1-30重量%的量存在。

[0233] 包括所述电解质组合物的电化学单元可包括下列部件:

[0234] 任选的基板;

[0235] 第一电极;

[0236] 施加到所述第一电极上的一个或多个本发明的电解质组合物的层;

[0237] 对电极;和其中所述电解质组合物的各层在施加第二电解质之前固化。

[0238] 所述电化学单元可为如上所述的直接寻址或能直接寻址显示装置,和所述电化学单元可包括包含颜料的电解质组合物。

[0239] 电解质组合物的层可具有0.5 μ m-50 μ m,例如1 μ m-30 μ m、或5 μ m-15 μ m的厚度。优选,所述电解质组合物以约10 μ m的厚度沉积。

[0240] 由此,可沉积基本上没有针孔的均匀的膜。此外,如果包括颜料的电解质层作为更薄的层施加,则可获得在固化之后更高的密度。

[0241] 基板

[0242] 所述电化学单元可放置和施加在基板上。步骤a)中的基板可选自如下的基板:塑料材料;任何纤维材料;织物、或纸。所述基板应适合用于所选择的印刷方法。

[0243] 关于电解质的更多细节和实例

[0244] 在该部分中,描述实例电解质组合物。应注意,根据本发明,可使用与这里描述的这些不同的电解质。这里描述的电解质是来自寻找具有良好的印刷性质的电解质的努力的结果。

[0245] 因此,优选,该电化学组合物是可印刷的,且通常,通过在第一电极例如电致变色层或对电极层之上印刷电解质,和在电解质之上印刷第二电极例如对电极层或电致变色层而提供可印刷的电化学装置是有利的。用于这样的应用的合适的电解质应满足一些要求,它们应为可印刷的且它们应为其上可印刷的(over-printable)。这些性质除它们的基本功能之外是关于具有起到所述装置中的电解质作用的能力。

[0246] 合乎需要的是,所述装置可在柔性的基板例如多孔或纤维性基板例如纸上印刷,且其可在一系列环境条件中起作用而不需要封装。所述装置应为在纤维性和多孔基板上可印刷的条件同时对电解质的迁移率提出挑战,因为最小的迁移率对于电解质的功能是必需的。

[0247] 最通常的可印刷的电解质的组由在粘合剂体系中的离子液体(例如在W02008062149A1中的)或者溶解于在粘合剂体系中的溶剂中的盐组成。然而,这些体系包括可从印刷沉积之处迁移(尤其是如果基板是多孔的话)的离子,导致在印刷的区域中的离子损耗和其它部件的污染。另一方面,一定程度的迁移率对于电解质的功能是需要。合乎需要的是,电解质盐可至少在一定程度上迁移通过其被夹于其间的电极层的膜厚度。

[0248] 已发现,基于聚阳离子的电解质在印刷的结构中提供可接受的迁移率程度,使得电解质和电极之间的离子传输是充分的,同时在纤维性基板上的聚阳离子的迁移是可接受地低的。还已发现,由于许多聚电解质的两亲性质,用丝网印刷来印刷聚电解质可为有问题的。作为两亲物,它们可使泡沫(foam)和气泡(bubble)稳定。此外,所述聚合物的高的分子量使得实现气泡和细丝(filament)的形成。在其中流动的油墨遇到空气并通过细网眼的丝网印刷中,气泡形成被良好地解决。在油墨分裂瞬间,当从基板升起网时,用于细丝形成的条件是理想的。细丝和气泡可导致差地限定的印刷物和针孔。

[0249] 进一步合乎需要的是,形成电解质的组合物在第一电极以及围绕其的基板上具有良好的可印刷性,使得通过印刷可获得不含针孔的膜。此外,这样印刷沉积的膜应为可固化为这样的膜的:所述膜是足够稳定的以是通过形成第二电极的组合物可在其上印刷的。

[0250] 因此,存在使在基于在可交联的粘合剂体系中的季铵化的聚阳离子的可印刷的组合物的丝网印刷期间的气泡或细丝的形成失稳或抑制其的需要。

[0251] 减少油墨中的泡沫和改善油墨中的流平性的最通常的方式涉及添加表面活性剂和基于硅的化合物。存在在电化学单元中避免典型的表面活性剂的原因。表面活性剂可形成降低所述单元中的离子连通性的薄的绝缘层。还已知,疏水颗粒的添加可限制基于油的油墨中以及基于水的油墨中的起泡沫且亲水颗粒可使起泡沫稳定。

[0252] 下面描述的电解质组合物将在固化时形成电解质的层,其覆盖下面的电极即第一电极的区域,基本上没有在其结构中的任何中断。所述可印刷的电解质还应提供对下面的层的良好粘附以及当将基于水的组合物印刷到电解质上也应为可印刷的。

[0253] 可重复其中将电解质组合物施加到第一电极上,并随后使所述电解质组合物固化的程序若干次,以获得在第一电极上的多个电解质层。通过所述程序实现的优点是可获得电化学单元的降低的密度和针孔的降低的面积。而且可获得电解质的提高的不透明性。此外,通过用两个薄的层印刷电解质两次代替使用具有与所述两个层相同的厚度的一个层,可获得在印刷的层的底部处的改善的固化,当使用利用UV光的固化时,这可为重要的方面。UV光被吸收在不透明的层中且在薄的层中可获得改善的结果。

[0254] 下面描述的实例电解质的一个目标是提供基于浓缩的聚电解质的可印刷的和可固化的电解质组合物,其中‘浓缩的’意指在组合物中包括的水中的聚电解质的浓度超过10%。

[0255] 已发现,胶体形式的包括浓缩的聚电解质的电解质组合物可提供具有到细丝形成和起泡沫被抑制的程度的良好的印刷性质的油墨。

[0256] 形成胶体的实例电解质组合物包括:

[0257] a)选自一种或多种包括季铵化的氮原子的阳离子聚合物的聚电解质;

[0258] b)具有10nm-10 μ m的中值尺寸的颗粒的固体颗粒相;

[0259] c)包括粘合剂分子的粘合剂体系;

[0260] d)任选的增塑剂;

[0261] e)任选的加工助剂;和

[0262] f)任选的表面活性剂。

[0263] 所述组合物中包括的聚电解质(a)为组合物提供对于电化学单元的运行所必需的离子和离子迁移率。所述聚电解质可具有被聚电解质分子的尺寸和被由粘合剂体系形成的网络限制的迁移率程度。所述聚电解质应基本上不存在在聚合、尤其典型地自由基聚合的条件下可容易地聚合的基团。

[0264] 固体颗粒相(b)在所述聚电解质组合物中形成胶体。所述固体颗粒能够使细丝、膜和泡沫失稳,而且能够防止这样的结构的形成。除使泡沫和细丝失稳之外,所述固体颗粒相可具有其它功能,例如调节光学性质,例如以使电解质层是不透明的,或者作为在沉积之后以受控的方式释放颗粒的试剂或者作为结合水的固体。

[0265] 粘合剂体系(c)包括在聚合时可形成包括聚电解质的网络且在固化的电解质中降低其迁移率的粘合剂分子。所述粘合剂体系还包括用于聚合的引发剂。

[0266] 向所述电解质组合物任选地添加增塑剂(d)以向固化的膜提供柔性。在潮湿的环境中,所述聚电解质吸收对印刷的和固化的组合物的内容物具有增塑效应的水分子。在不存在水的情况下且在低的湿度下,所述膜可变硬且失去其传输离子的能力。因此可添加增塑剂以向所述膜提供柔性。所述增塑剂可选自柔性的聚醚、多元醇例如丙三醇、聚丙三醇或流动的超支化多元醇。

[0267] 所述电解质组合物的额外实例为包括如下的电解质组合物:

[0268] 15-65重量%的量的聚电解质;

[0269] 15-65重量%的量的固体颗粒相;

[0270] 粘合剂体系,其包括5-25重量%的量的粘合剂分子和0.1-5重量%的量的一种或多种引发剂;

[0271] 5-35重量%的量的加工助剂;和

[0272] 1-30重量%的量的增塑剂。

[0273] 所述电解质组合物的额外实例为其中所述聚电解质包括季铵化的聚胺,其在聚合物主链中具有季铵化的氨基,例如紫罗烯,或具有悬垂的季铵化的氨基。

[0274] 所述电解质组合物的进一步的实例为其中季铵化的聚胺为具有季铵化的乙烯基咪唑重复单元的共聚物,优选所述共聚物包括40-99摩尔%的季铵化的乙烯基咪唑重

复单元。在进一步的实例中,所述电解质组合物包括为季铵化的壳聚糖的季铵化的聚胺,其为在连接到壳聚糖的吡喃糖主链的氮原子处、或者在位于连接到聚合物主链的侧基处的氮原子处季铵化的。

[0275] 电解质组合物的额外实例为其中所述电解质组合物包括以干的电解质组合物的总量的约15重量%-65重量%的量的固体颗粒相。所述颗粒存在于所述聚电解质中以避免针孔和当将其施加到电极上时在其固化之前起泡沫。

[0276] 在另一实例中,所述固体颗粒包括具有水结合和水吸收性质的材料。这样的材料的实例为水凝胶。所述水凝胶可由多糖、优选交联的多糖组成。水结合颗粒例如水凝胶颗粒和离子交换颗粒可具有将水结合到聚电解质组合物以防止富含颗粒的电解质组合物干燥的功能。如果所述组合物的干燥在早期和过早的阶段中发生,这可导致操作过程问题例如印刷网的堵塞并妨碍印刷的电解质组合物的流平。在印刷之后,期望容许所述组合物流动,使得被丝网网眼或针孔留下的图案可在使膜固化之前的称作流平的过程中变得水平。太早的、过早的干燥妨碍流平且导致具有针孔的不均匀的膜。此外,向白色颜料添加颗粒可改善散射并改善白色颜料的不透明(白喷,white-out)效应。

[0277] 所述电解质组合物的实例为其中所述固体颗粒相包括颜料颗粒,优选二氧化钛(TiO_2)或氧化锌(ZnO)颜料颗粒。通过使颜料存在于电解质组合物中,形成不透明的组合物,提供将电极和电化学单元的部件隐藏的可能性,这对于电化学装置的一些应用是优点,例如当可在其上印刷电极材料时。

[0278] 在一个实例中,存在加工助剂,优选所述加工助剂为分散助剂,更优选所述加工助剂为乳酸、更优选DL-乳酸。

[0279] 通过这里提供的电解质实例提供用于丝网印刷、用于平板(平台,flat-bed)印刷或旋转印刷的电解质组合物。

[0280] 所述电化学单元是可印刷的,例如通过例如丝网印刷和潜在地柔版印刷的方法。

[0281] 这里描述的实例电解质组合物适合用于垂直型电化学单元。

[0282] 为了提供制造可在其上印刷电极材料的不透明的电解质印刷物的基于浓缩的聚电解质的可印刷的和可辐射固化的印刷油墨,已发现,由浓缩的聚电解质配制组合物作为胶体(其中少数相为氧化钛颗粒)产生具有良好的印刷性质的油墨。

[0283] 所述电解质组合物可任选地包括表面活性剂,优选所述表面活性剂选自卵磷脂和聚山梨醇酯、最优选聚山梨醇酯聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯(可作为Tween20得到)。

[0284] 用于制备所述电解质组合物的方法可包括如下步骤:

[0285] a)将固体颗粒相分散于聚电解质溶液中,优选通过均化,例如通过机械均化或声处理;

[0286] b)制备包括包含粘合剂分子和引发剂分子的粘合剂体系的溶液;

[0287] c)将步骤a)的聚电解质-颗粒分散体与步骤b)的粘合剂溶液混合。

[0288] 步骤c)可在任何合适的设备例如均化器中进行。

[0289] 可添加所述电解质组合物的另外的任选的组分、以及进一步量的形成分散体的液体。

[0290] 所述电解质组合物的进一步优点是固化的电解质组合物可用作印刷基板,甚至是

对于基于水的印刷油墨。

[0291] 下面描述的可印刷的电解质组合物可例如提供在垂直印刷的电化学装置中。在垂直印刷的电化学单元中,在电极材料之上印刷电解质层,且在所述电解质上面,沉积另一电极以形成所述电化学单元。这种建造电化学单元的方式对所述可印刷的电解质组合物施加了一定标准。

[0292] 首先,其应能够产生具有对下面的电极以及对围绕所述电极的基板的良好粘附的稳定的且无针孔的膜。垂直型电化学单元是成层的层叠结构。所述单元的结构完整性要求电极和电解质之间、以及电极和电解质对基板之间的粘附。

[0293] 此外,在覆盖第一电极(1010)的电解质上印刷第二电极(1020)要求在所述电解质和所述第一电极之间获得粘附,否则当提升丝网时的张力可导致分层。否则,当在电解质之上印刷第二电极且第二电极通过针孔触到第一电极时,电化学单元(1001)将被短路。差的粘附可导致膜的分层或开裂,这可降低电极的连通性或导致在裂纹中短路。另外,在电解质之上印刷第二电极也应是可能的。这意味着电解质应对于在第二电极的印刷沉积中使用的溶剂的效应是稳定的。否则,电解质层将溶胀且起皱,以第二电极的差的连通性为结果。

[0294] 此外,支持导电性的电解质组分必须被充分地固定。否则,它们可在整个所述结构中迁移,以装置性能劣化、或甚至失灵作为结果。如果电解质自身迁移,则电解质可在所述单元内部耗尽,但其也可导致所述装置的其它部件中的污染且应避免。

[0295] 此外,所述组合物中的其它组分可迁移,导致这样的在电解质层中的开口:其可导致电极之间的欧姆接触、或短路。

[0296] 就所述电化学单元为电致变色显示装置来说,所述电解质应优选为不透明的且从观察者的视野来看,能够将电极隐藏在其后面。实际上,这归结起来是(*boil down to*)提供填充有颜料颗粒的基于聚电解质的可印刷的油墨。为了适合多数电致变色材料的颜色性质中的多数,颜料应为白色的。

[0297] 先前在印刷过程中已使用包括聚电解质的组合物。预计所述聚电解质被充分地固定以不导致关于迁移的问题。然而,预计基于低分子量的盐的电解质例如离子液体迁移,除非以封装的结构印刷,所述封装的结构限制它们的使用。为了达到印刷的电解质的合理的厚度,至少几微米,丝网印刷是合适的。然而,当印刷聚电解质溶液时,起泡沫和细丝形成常常发生,导致结构缺陷例如针孔、气泡和其它结构缺陷。背后的原因可为许多聚电解质分子具有亲水的离子型基团以及疏水部分例如烃聚合物主链,导致可使泡沫稳定的结构。高的分子量还可对可使细丝稳定的纤维形成能力作贡献。在其中被印刷油墨润湿的两个表面分离(所谓的油墨分裂)的工艺部分期间的印刷中,细丝和泡沫的形成常常发生。在丝网印刷技术中,也存在对于例如当印刷油墨被按压通过细网眼时起泡沫的现象的若干可能性以及空气封入物(*enclosure*)的形成的许多可能性。

[0298] 对于使电解质印刷物固化,发现,在固化时形成聚合物网络的粘合剂体系,在不涉及组合物中的聚阳离子的反应中,通过使混合有一种或多种阳离子聚合物的粘合剂体系交联,提供用于制造可印刷的电解质的可行的解决方案。

[0299] 此外,通过这里提供的电解质组合物,具有低的形成泡沫和细丝的倾向的、基于与可辐射固化的粘合剂共混的聚阳离子的、可丝网印刷的、不透明的、其上可印刷的、可辐射固化的油墨是可能的。

[0300] 所述电解质组合物可包括下列物质且形成胶态分散体：

[0301] a)选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质，所述阳离子聚合物为含季铵化的氮的化合物；

[0302] b)包括固体颗粒的固体颗粒相；

[0303] c)包括粘合剂分子和引发剂分子的粘合剂体系；

[0304] d)任选的增塑剂；

[0305] e)任选的加工助剂；和

[0306] f)任选的表面活性剂。

[0307] 在实施方式中，所述聚电解质不形成所述粘合剂体系的部分。

[0308] 所述粘合剂分子和引发剂分子可因此不同于所述聚电解质。换句话说，所述粘合剂体系可不包括所述聚电解质。

[0309] 在一个实例中，所述电解质组合物为包括如下的胶态分散体的形式：

[0310] a)选自如下的聚电解质：一种或多种阳离子聚合物，其为含季铵化的氮的化合物；优选选自季铵化的聚胺的化合物；更优选选自如下的化合物：在聚合物主链中包括季铵化的氨基的聚胺例如紫罗烯、或者具有悬垂的季铵化的氨基的聚合物型胺；或季铵化的乙烯基咪唑鎓的共聚物，优选所述共聚物包括40-99摩尔%的季铵化的乙烯基咪唑鎓重复单元；或季铵化的壳聚糖；

[0311] 最优选所述阳离子聚合物选自聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]或聚(氯化二烯丙基二甲基铵)、或它们的共聚物；更优选聚(氯化二烯丙基二甲基铵)、或它们的共聚物；其具有低于100000，例如10000-100000，优选20000-75000，例如20000-50000的分子量(Mw)。

[0312] b)包括固体颗粒的固体颗粒相；所述固体颗粒具有10nm-10μm的直径；优选选自钛金属氧化物、氧化锌或塑料材料；

[0313] c)粘合剂体系，其包括：在聚合时形成交联网络的粘合剂分子以及引发剂分子，其中所述粘合剂分子适合用于辐射引发的自由基聚合且选自亚烷基二醇的均聚物或共聚物的单或二(甲基)丙烯酸酯、或其混合物；优选聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯的均聚物或共聚物、或其混合物，以及通过辐射而活化的引发剂分子(即自由基引发剂)，其选自如下的组：二芳基或单芳基酮和氧化膦，优选水溶性的光引发剂例如2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮，和通过长波长的光活化的光引发剂例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦；或者，所述粘合剂体系包括：引发剂分子和可通过硫醇-烯(thiol-ene)聚合而聚合成交联网络的分子，其中硫醇选自具有高沸点的二、三或多官能的硫醇，优选三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁基化物)(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))、聚(乙二醇)二硫醇和乙二醇二(巯基乙酸酯)；和选自如下的带有链烯烃的分子：带有甲基丙烯酸酯或烯丙基型的一个或多个可聚合基团的分子，优选具有在水中的溶解性的分子，例如聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇烯丙基醚，以及1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮和通过辐射而活化的自由基引发剂；或选自如下的组：二芳基或

单芳基酮和氧化膦,优选水溶性光引发剂,例如2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮,和通过长波长的光活化的光引发剂,例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,

[0314] 或通过热而活化的引发剂分子,其选自如下的组:水溶性热引发剂分子例如水溶性偶氮化合物、氢过氧化物和无机过氧化物,优选4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、叔丁基氢过氧化物、以及过硫酸铵、过硫酸钾或过硫酸钠,或选自聚乙二醇的单或二官能烯丙基醚或甲基丙烯酸酯,和

[0315] d)任选的增塑剂;其优选选自聚亚烷基二醇;优选选自聚乙二醇、聚丙二醇、或其混合物;最优选聚(乙二醇-无规-丙二醇);或选自超支化多元醇或聚丙三醇(丙烷-1,2,3-三醇);

[0316] e)任选的加工助剂,其优选选自脂族羧酸;最优选2-羟基丙酸(DL-乳酸);和

[0317] f)任选的表面活性剂,其优选选自卵磷脂和聚山梨醇酯;最优选聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯(Tween20)。

[0318] 在一个实例中,所述电解质组合物包括所述电解质组合物(干含量)的约5-65重量%、优选约15-65重量%、最优选约30-60重量%的颗粒相(b)。

[0319] 聚电解质(a)

[0320] 聚电解质为所述组合物中的‘活性材料’。所述聚电解质具有如下性质:提供足以使所述组合物起到电化学单元中的电解质的作用的离子和离子迁移率。所述聚电解质提供可移动的第二离子且整个组合物为离子提供迁移率以在电化学装置中的夹着电解质的电极之间产生电解质连通性。这意味着所述电解质中的离子传输路径应足以提供用于电极中的电化学切换的离子传输。

[0321] 所述聚电解质可选自聚阳离子材料,例如具有季铵化的氮原子,例如季铵化的铵基团的阳离子聚合物。

[0322] 包括季铵化的氮原子的聚电解质的实例为聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]。另一实例为聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(PDADMC-Cl)。

[0323] 所述聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]可作为‘Luviqat Excellence™’得到,‘Luviqat Excellence™’是包括在水中的40重量%聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]的溶液。所述聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]是具有95摩尔%氯化3-甲基-1-咪唑鎓重复单元和5摩尔%乙烯基吡咯烷酮单元的共聚物。该产品可得自BASF GmbH。

[0324] 所述聚(氯化二烯丙基二甲基铵)典型地作为包括35重量%聚(氯化二烯丙基二甲基铵)的水溶液使用。所述聚阳离子聚电解质可得自Sigma Aldrich。

[0325] 所述具有季铵化的氮原子的聚电解质阳离子聚合物可以15-65重量%的量、优选以10-25重量%(干含量)、优选约20重量%(干含量)的量存在。

[0326] 固体颗粒相(b)

[0327] 本文中描述的电解质组合物包括固体颗粒相。所述固体颗粒相为了提供对中断、针孔和裂纹是稳定的阳离子聚电解质而存在。

[0328] 所述固体颗粒相应以所述电解质组合物(干含量)的5-65重量%的量,例如以约5-

40重量%的量存在。优选,所述电解质组合物以约15-65重量%、更优选约30-60重量%的量包括所述固体颗粒相。一个实例为40-60重量%,另一实例为50-55重量%。另外的实例,所述电解质组合物以5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60或65重量%的量包括固体颗粒相。

[0329] 所述固体颗粒相中的颗粒的尺寸(例如平均直径)应为1nm-10 μ m,例如0.1 μ m-5 μ m,例如约0.3 μ m或约0.4 μ m(平均尺寸)的颗粒。中值颗粒尺寸可为0.36 μ m。

[0330] 所述固体颗粒相可由包括这样的固体颗粒的固体颗粒相组成:所述固体颗粒对于所述电解质组合物中包括的其它组分是惰性的,且基本上不是电传导性的。例如,所述固体颗粒相可由颗粒颜料组成。存在于所述组合物中的颜料可防止所述电解质是透明的,使得下面的配件例如电极被遮住。通过这,对于垂直型电致变色显示器,可获得最大的对比度。颗粒形状的颜料的实例为可得自Kronos AS, Norway的白色氧化钛(TiO₂)颜料Kronos2300。另一实例为氧化锌(ZnO)颗粒。所述固体颗粒相还可由塑料材料例如可作为来自Microbeads AS的交联的塑料颗粒 Spheromers[®]得到的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成。

还可包括固体颗粒的混合物,因此所述固体颗粒相可包括颜料的颗粒和塑料材料的颗粒。

[0331] 固体颗粒相(b)在所述聚电解质组合物中形成胶体。所述固体颗粒能够使细丝、膜和泡沫失稳,且还能够防止这样的结构的形成。尽管所述固体颗粒可向在其固化和干燥时形成粘合剂体系的交联用聚合物提供机械强度,但是不认为所述颗粒相主要作为所述电解质组合物或固化的电解质层中的粘合剂。此外,在膜干燥除去水之后,聚阳离子自身可为材料增加强度。然而,在这里不认为所述聚阳离子和固体颗粒的简单二元混合物是固定的,即使它们将形成固体干燥膜,因为如果将其浸渍在水中,所述聚阳离子将溶解且所述二元组合物将瓦解。除了使泡沫和细丝失稳之外,所述固体颗粒可具有其它功能例如调节光学性质,例如以使所述电解质层是不透明的,或者作为在沉积之后以受控的方式释放颗粒的试剂或者作为结合水的固体。

[0332] 粘合剂体系(c)

[0333] 对于粘合剂体系(c),其在本文中意指粘合剂分子,即用于聚合反应的可聚合分子和引发剂分子。通过聚合反应,形成粘合剂分子的网络以提供固化的膜的物理完整性。所述粘合剂体系的目标不是将聚电解质分子化学地例如共价地结合,而是降低其在由所述粘合剂分子形成的粘合剂网络中的迁移率。

[0334] 所述电解质组合物可包括5-10重量%(干含量)的量的所述粘合剂体系。

[0335] 所述粘合剂体系中包括的聚合物型粘合剂、因此粘合剂分子应具有至少一个可聚合位点、或可聚合基团。

[0336] 此外,由于粘合剂将存在于电解质中,它们应优选能够溶解且在电化学装置中的电极之间传输离子。

[0337] 所述粘合剂体系可为基于如下的典型的‘UV-固化体系’:具有多官能和单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的分子、自由基光引发剂和任选的共引发剂。

[0338] 实例为单丙烯酸酯。所述聚合物还可包括具有两个或更多个用于聚合的官能团、位点的单体。这样的聚合物的进一步的实例为二和多丙烯酸酯,优选聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0339] 典型地,所述粘合剂分子选自下列聚合物或共聚物的组:聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、和聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(丙二醇)单丙烯酸酯、或其混合物。

这样的粘合剂的实例为聚乙二醇二丙烯酸酯, Mn700(PEG-二丙烯酸酯700)。

[0340] 所述粘合剂体系还可基于硫醇-烯化学, 因此基于具有双键和硫醇基团的分子、和引发剂分子例如自由基光引发剂。硫醇-烯反应可提供高的单体转化率和高的聚合度, 即使固化在空气中进行且单体浓度是低的。

[0341] 所述粘合剂体系由能够在印刷沉积之后形成聚合物型网络以向所述体系提供凝聚和粘附强度和完整性的分子即粘合剂分子组成。所述粘合剂体系可包括一种或多种粘合剂分子和一种或多种引发剂分子, 其用于形成包括聚电解质和固体颗粒相的聚合物型网络。所述粘合剂分子和所述粘合剂体系可为在通过例如紫外辐射引发之后可固化的, 所述紫外辐射引发交联、成网络反应。

[0342] 所述聚电解质组合物可包括一种或多种光引发剂。这些典型地与所述粘合剂体系一起添加。所述光引发剂具有在辐射时引发聚合、由此使所述聚电解质组合物固化的能力。

[0343] 此外, 通过将两种或更多种在不同的波长下引发的光引发剂混合而将光引发剂在特定的波长下引发, 在其下光引发剂被活化且聚电解质固化的波长的范围可变宽。

[0344] 所述光引发剂(一种或多种)应优先与所述组合物中的所有材料是相容的。这意味着它们应在填充有白色颜料颗粒的组合物中起作用, 意味着它们应在传输通过这样的颗粒分散体的光中引发。此外, 水可存在于所述组合物中, 且所有组分将在某种程度上是可溶于水中的, 因此光引发剂在水中的一定分布是合乎需要的。印刷的不透明的电解质的UV-固化可为挑战性的, 尤其是对于在短波长下吸收的光引发剂。在白色颜料的情况下, 所述光散射通过材料。对于为了获得良好的凝聚和对下面的材料的粘附而需要的良好的块体(本体)固化, 可使用在可通过颜料填充的材料的长波长下吸收的光引发剂。

[0345] 光引发剂的实例为购自Sigma Aldrich的Irgacure2959(2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮)98%; 可得自Lamberti SA的Esacure ONE™, 其为二官能- α -羟基酮。Esacure为显示高的反应性的光引发剂, 当使电解质固化时, 所述高的反应性可为优势。另一实例为可得自BASF的2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦'Lucirin TPO'。

[0346] 所述聚电解质组合物可含有0.1-2重量%(干含量)的所述引发剂。

[0347] 或者, 所述粘合剂体系可含有通过所谓的硫醇-烯化学形成网络的粘合剂分子。在硫醇-烯固化体系中, 具有多重键(multiple bond)的分子和具有硫醇基团的分子通过在作为主要反应路径的自由基反应中形成硫化物键而形成网络。参与聚合反应的分子典型地分别具有两个或多个官能团, 即双键和硫醇。合适的具有双键的分子的实例为聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇烯丙基醚、和1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0348] 合适的二和多官能硫醇的实例为三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁基化物)(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))、聚(乙二醇)二硫醇和乙二醇二(巯基乙酸酯)。

[0349] 或者, 所述粘合剂体系可包括在热处理时可固化的一种或多种粘合剂。

[0350] 增塑剂(d)

[0351] 增塑剂(d)可任选地添加到所述电解质组合物以向固化的膜提供柔性。使用增塑剂保持和提升印刷品质, 因为其帮助电解质更好地流动通过丝网网眼且提供更光滑的电解

质表面层。在潮湿的环境中,聚电解质吸收对印刷和固化的组合物的内容物具有增塑效应的水分子。在不存在水的情况下且在低的湿度下,所述膜可变硬且失去其传输离子的能力。添加的增塑剂可向这样的膜提供柔性。

[0352] 所述增塑剂可选自柔性的聚醚、多元醇例如聚丙三醇或流动的超支化多元醇。

[0353] 典型地,将包括在所述聚电解质组合物中的增塑剂为包括聚乙二醇(PEG)和聚丙二醇的共聚物。增塑剂的实例为聚(乙二醇-无规-丙二醇),Mn12000。增塑剂的其它实例为超支化多元醇,例如可作为Perstorp的Boltorn® P500或Boltorn® H2004得到的用2,2-二羟甲基丙酸聚合的多元醇、或来自Solvay Chemical的一缩二丙三醇或聚丙三醇-3、或二缩三丙三醇。

[0354] 所述增塑剂可为在水相中部分可溶的。

[0355] 所述电解质组合物可以3-8重量%(干含量)的量包括增塑剂。

[0356] 加工助剂(e)

[0357] 所述电解质组合物还可包括一种或多种加工稳定剂以使得所述组合物在其加工期间例如在进一步的处理例如升高的温度期间是更稳定的、耐受性的。所述加工助剂可使得所述组合物经受住所述处理而不破坏或开裂。典型地,所述电解质组合物可忍受最高达140℃的热处理若干分钟。所述加工稳定剂保持表面层在热处理期间是完整无损的。试剂的实例是分散助剂,其可任选地添加以保持固体颗粒在干燥条件下、因此当水已被蒸发时是分散的。所述颗粒可良好地分散于水中,但是由于膜在高的温度下加工且水蒸发,颗粒可形成聚集体,其可导致膜的瓦解,除非存在具有低的挥发性的分散剂。具有该用途的分散助剂的实例为脂族羧酸。优选,所述酸具有低的熔点以及高的沸点。更特别地,所述加工助剂可为2-羟基丙酸,以其DL-形式,也表示为DL-乳酸。该乳酸具有在12mm Hg下122℃的沸点和-53℃的熔点。所述分散助剂可防止如下:固体颗粒聚集从而导致涂层形成裂纹。

[0358] 所述电解质组合物可以6-14重量%(干含量)的量包括所述加工助剂。

[0359] 表面活性剂

[0360] 所述电解质组合物的另一任选的组分为表面活性剂。所述表面活性剂可以0.1-2重量%(干含量)的量存在。所述表面活性剂可选自卵磷脂和聚山梨醇酯。聚山梨醇酯的实例为聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯(Tween20)。

[0361] 分散介质

[0362] 胶体形式的电解质组合物还包括分散介质,因此包括液体。取决于所述聚电解质组合物中包括的组分,所述液体可选自水或溶剂、或其混合物。典型地,所述液体为含水液体,例如水、与低级醇例如乙醇混合的水。

[0363] 所述电解质组合物的额外的实例为包括如下(以重量%(干含量)计)的电解质组合物:

[0364] 15-65重量%的量的聚电解质聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)](Luviquat Excellence);

[0365] 15-65重量%的量的包括二氧化钛的固体颗粒相;

[0366] 5-25重量%的量的包括聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEG-二丙烯酸酯(700))作为粘合剂分子的粘合剂体系;

- [0367] 总量为0.1-5重量%的引发剂Irgacure和lucerin-TP0;
- [0368] 5-35重量%的量的作为加工助剂、更具体地作为分散助剂的2-羟基丙酸(DL-乳酸);和
- [0369] 1-30重量%的量的作为增塑剂的聚(乙二醇-无规-丙二醇);和以水作为分散介质。
- [0370] 所述电解质组合物的额外的实例为包括如下(以重量%(干含量)计)的电解质组合物:
- [0371] 约23重量%(干含量)的量的聚电解质聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)](Luviquat Excellence);
- [0372] 约54重量%的量的包括二氧化钛的固体颗粒相;
- [0373] 约6重量%的量的包括聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEG-二丙烯酸酯(700))作为粘合剂分子的粘合剂体系;
- [0374] 总量为约0.8重量%的引发剂Irgacure和lucerin-TP0;
- [0375] 约11重量%的量的作为加工助剂、更具体地作为分散助剂的2-羟基丙酸(DL-乳酸);和
- [0376] 约5重量%的量的作为增塑剂的聚(乙二醇-无规-丙二醇);和以水作为分散介质。
- [0377] 所述电解质组合物的额外的实例为包括如下(以重量%(干含量)计)的电解质组合物:
- [0378] 15-65重量%的量的聚电解质聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(PDADMA-Cl);
- [0379] 15-65重量%的量的包括二氧化钛的固体颗粒相;
- [0380] 5-25重量%的量的包括聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEG-二丙烯酸酯(700))作为粘合剂分子的粘合剂体系;
- [0381] 总量为0.1-5重量%的引发剂Irgacure和lucerin-TP0;
- [0382] 5-35重量%的量的加工助剂、或分散助剂DL-乳酸;
- [0383] 5-35重量%的量的作为加工助剂、更具体地作为分散助剂的2-羟基丙酸(DL-乳酸);和
- [0384] 1-30重量%的量的作为增塑剂的聚(乙二醇-无规-丙二醇);和以水作为分散介质。
- [0385] 所述电解质组合物的额外的实例为包括如下(以重量%(干含量)计)的电解质组合物:
- [0386] 约21重量%的量的聚电解质聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(PDADMA-Cl);
- [0387] 约55重量%的量的包括二氧化钛的固体颗粒相;
- [0388] 约6重量%的量的包括聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEG-二丙烯酸酯(700))作为粘合剂分子的粘合剂体系;
- [0389] 总量为约0.8重量%的引发剂Irgacure和lucerin-TP0;
- [0390] 约11重量%的量的作为加工助剂、更具体地作为分散助剂的2-羟基丙酸(DL-乳酸);和
- [0391] 约6重量%的量的作为增塑剂的聚(乙二醇-无规-丙二醇);和以水作为分散介质。
- [0392] 方法

[0393] 制备电解质组合物的方法包括下列步骤:

[0394] a)提供包括聚电解质的溶液;

[0395] b)将固体颗粒相分散于步骤a)中提供的聚电解质溶液中,例如通过使用在机械均化器中的机械处理;

[0396] c)提供粘合剂体系,其中粘合剂分子溶解于溶液中,所述溶液任选地包括引发剂分子、典型地光引发剂;和

[0397] d)将步骤b)中提供的聚电解质和固体颗粒相的分散体与步骤c)的包括粘合剂体系的溶液以及其它任选的组分例如加工助剂、增塑剂和表面活性剂混合。所述混合可为在例如均化器中的机械混合。而且,通过声处理的混合可为可适用的。

[0398] 典型地,制备电解质组合物的方法包括下列步骤:

[0399] a)提供包括聚电解质的溶液、优选水溶液;

[0400] b)将固体颗粒相分散于步骤a)中提供的聚电解质溶液中,例如通过使用机械处理,例如机械均化器;

[0401] c)提供包括粘合剂分子和光引发剂的溶解在溶液中的粘合剂体系;和

[0402] d)将步骤a)中提供的聚电解质和固体颗粒相的分散体与步骤b)的包括粘合剂体系的溶液以及其它组分混合。所述混合可为在例如均化器中的机械混合。

[0403] 聚电解质可以15-65重量%的量存在;粘合剂体系可以5-25重量%的量存在;一种或多种光引发剂可以0.1-5重量%的量存在;加工助剂可以5-35重量%的量存在;增塑剂可以1-30重量%的量存在。

[0404] 电解质组合物的层可具有0.5 μm -50 μm ,例如1 μm -30 μm 、或5 μm -15 μm 的厚度。优选,所述电解质组合物以约10 μm 的厚度沉积。

[0405] 通过所述方法,沉积基本上没有针孔或裂纹的均匀的膜是可能的。此外,如果包括颜料的电解质层作为薄的层施加,则可获得在固化之后的更高的密度。

[0406] 电极

[0407] 电极可施加在基板上,本文中表示为‘第一电极’,和施加在电解质上,本文中表示为‘第二电极’。可用于与可印刷的电解质组合物一起建造电化学单元的可印刷的电极材料的实例为Clevios S V3TM,其为基于聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)的可丝网印刷的电致变色材料(由Heraeus提供);和基于碳的可印刷的导体(DuPont 7102,由DuPont提供)。

[0408] 可使用包括柔版印刷、丝网印刷、平版印刷和凹版印刷的一系列印刷方法印刷电解质。丝网印刷是特别优选的。

[0409] 实施例

[0410] 实施例1.

[0411] 粘合剂溶液

[0412] 通过如下制备溶液:在加热且不存在光的情况下,将1g Irgacure 2959、0.8g Lucerin-TP0溶解于14g聚乙二醇二丙烯酸酯700中,所有成分购自Sigma-Aldrich。将所述溶液冷却至环境温度。

[0413] 实施例2.

[0414] 基于聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)](Luviquat

Excellence)的可印刷的聚电解质

[0415] 使用装备有70mm转子-定子高剪切直列式混合机(inline mixer)的来自ATP Engineering B.V.的Yellow Line Laboratory混合机,借助于28g去离子水,将120g购自Kronos AS,Norway的二氧化钛Kronos2300(中值颗粒尺寸0.36 μ m)在购自BASF GmbH,Germany的Luviquat Excellence的40%水溶液130g中分散20分钟。添加根据实施例1制备的粘合剂溶液。随后添加12g聚(乙二醇-无规-丙二醇)和24g DL-乳酸,两者都购自Sigma-Aldrich。使用直列式剪切混合机将混合物均化10分钟。

[0416] 实施例3.

[0417] 基于聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(PDADMA-Cl)的可印刷的聚电解质

[0418] 使用如实施例2中描述的混合设备将120g二氧化钛Kronos2300在购自Sigma-Aldrich的PDADMA-Cl(标记为‘极低分子量’ $M_w < 100000$ g/mol)的35%水溶液130g中分散20分钟。添加根据实施例1制备的粘合剂溶液。随后添加12g聚(乙二醇-无规-丙二醇)和24g DL-乳酸。使用直列式剪切混合机将混合物均化15分钟。

[0419] 实施例4.

[0420] 具有胺增效剂的可印刷的聚电解质组合物

[0421] 使用直列式高剪切混合机,借助于28g去离子水,将120g二氧化钛Kronos2300在130g Luviquat Excellence中分散20分钟。添加在实施例1中制备的粘合剂溶液。随后添加12g聚(乙二醇-无规-丙二醇)、24g乳酸和3.5g购自Sartomer SA的胺增效剂Sartomer CN3755以抑制在利用紫外引发和辐射的固化期间的氧终止。使用直列式剪切混合机将混合物均化10分钟。

[0422] 实施例5.

[0423] 基于聚[(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)-共-(1-乙基吡咯烷酮)](Luviquat Excellence)和卵磷脂的可印刷的聚电解质

[0424] 根据实施例1中的程序由在79.81g聚乙二醇二丙烯酸酯700中的6.98g Irgacure2959、4.95g Lucerin-TP0制备粘合剂溶液。向该粘合剂溶液添加Luviquat Excellence的40%水溶液750.3g,随后使用装备有70mm转子-定子高剪切直列式混合机的来自ATP Engineering B.V.的Yellow Line Laboratory混合机混合。向82.33g所述混合物添加6.35g聚(乙二醇)400。使用直列式剪切混合机将混合物均化10分钟。

[0425] 实施例6.

[0426] 将实施例2中描述的62.1g电解质组合物与1.0g季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)混合。

[0427] 实施例7.

[0428] 使用实施例2中的电解质组合物印刷电致变色测试结构。使用120-34筛网(mesh web)在透明塑料基板(1040)上丝网印刷购自Clevios GmbH的PEDOT:PSS Clevios SV-3的第一电极图案。随后,两次使用实施例2中的组合物印刷电解质图案并使其固化以提供实施例2中描述的电解质(1030)的双层。所述电解质图案是使用120-34筛网印刷的且使其UV固化(Aktiprint T28-1UV干燥器,具有最大速度的30%的带速度设置)。使用购自DuPont的7102、即基于碳的导电的油墨印刷第二电极图案(1020),并将其在140℃热固化3分钟。如实施例7中所描述的那样印刷的电致变色测试结构的图示于图8中。首先,在透明塑料基板上印刷电致变色电极图案1010。然后,在基板1040的部分和电致变色图案1010的部分上印刷

电解质层。(假如向组合物提供充足量的白色颜料,则在所得装置中其是非透明的白色))。最后,在电解质之上印刷第二电极图案1020。

[0429] 实施例8.

[0430] 使用实施例3中的电解质油墨印刷电致变色测试结构。按照实施例5中的程序,除了使用实施例3中的电解质组合物之外。

[0431] 实施例9.

[0432] 使用实施例4中的电解质油墨印刷电致变色测试结构。按照实施例7中的程序,除了使用实施例4中的电解质组合物之外。

[0433] 实施例10.

[0434] 在实施例5中的印刷的电致变色显示器像素的测试。从在实施例5中印刷的测试结构切下测试像素。将电极连接到电压源使得电致变色PEDOT:PSS电极连接到负极且碳电极连接到正极。在施加电压之后,将电流相对于流逝的时间绘图。当在切换期间电致变色PEDOT:PSS像素被还原时,其变成深蓝色。这里使用的电压为3V。在图9a中,示出了将从图8a中描绘的测试结构切下的测试像素,且在图9c中示出了切换之前的测试像素(白色的)。在图9d中,在如实施例10中所描述的那样切换像素(有阴影的)之后可看见像素。在图10中,当使电流流动通过测试像素时获得的曲线是根据实施例10相对于在电极上施加3V之后的时间绘制的。直观地,像素看起来在大约1秒之后切换。

[0435] 实施例11.

[0436] 在实施例8中的印刷的电致变色显示器像素的测试。从在实施例9中印刷的测试结构切下作为电化学单元(1001)的测试像素,并如在实施例10中描述的那样对其进行测试。在图11中,当使电流流动通过测试像素时获得的曲线是根据实施例11相对于在电极上施加3V之后的时间绘制的。直观地,像素看起来在大约1秒之后切换。

[0437] 尽管已经参考许多优选实施方式描述了本发明,但本领域技术人员将理解,在不背离本发明的范围的情况下可进行各种变化且可用等同物代替其要素。另外,在不背离本发明的实质范围的情况下,可进行许多调整以使具体的形式或材料适应于本发明的教导。因此,意图是,本发明不限于所公开的用于实施本发明的具体实施方式,而是本发明将包括落入所附权利要求的范围内的所有实施方式。

[0438] 电解质的实施方式

[0439] 实施方式1.胶态分散体形式的电解质组合物,包括:

[0440] a)选自一种或多种阳离子聚合物的聚电解质,所述阳离子聚合物为含季铵化的氮的化合物;

[0441] b)颗粒相,其包括固体颗粒;优选具有1-10000nm的直径;

[0442] c)包括粘合剂分子的粘合剂体系;

[0443] d)任选的增塑剂;

[0444] e)任选的加工助剂,和

[0445] f)任选的表面活性剂。

[0446] 实施方式2.根据实施方式1的电解质组合物,其中所述聚电解质不形成所述粘合剂体系的部分。

[0447] 实施方式3.根据实施方式1或2的胶态分散体形式的电解质组合物,其中包括:

[0448] a)聚电解质,其选自一种或多种阳离子聚合物,所述阳离子聚合物为含季铵化的氮的化合物;

[0449] 优选选自季铵化的聚胺的化合物;更优选选自如下的化合物:在聚合物主链中包括季铵化的氨基的聚胺,例如紫罗烯,或具有悬垂的季铵化的氨基的聚合物型胺;或具有季铵化的乙烯基咪唑重复单元的共聚物,优选所述共聚物包括40-99摩尔%的季铵化的乙烯基咪唑重复单元;或季铵化的壳聚糖;

[0450] 更优选所述阳离子聚合物选自聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]或聚(氯化二烯丙基二甲基铵)、或它们的共聚物;最优选所述阳离子聚合物选自聚(氯化二烯丙基二甲基铵)、或它们的共聚物,其具有低于100000、优选为10000-100000;更优选20000-75000的分子量(Mw)。

[0451] b)颗粒相,其包括固体颗粒;优选具有10nm-10 μ m的直径;优选选自氧化钛、氧化锌、塑料材料、或其混合物;

[0452] c)包括在聚合时形成交联网络的粘合剂分子和引发剂分子的粘合剂体系,其中所述粘合剂分子适合用于辐射引发的自由基聚合;

[0453] d)任选的增塑剂;优选选自聚亚烷基二醇;优选选自聚乙二醇、聚丙二醇、或其混合物;更优选聚(乙二醇-无规-丙二醇);或选自超支化多元醇或聚丙三醇(丙烷-1,2,3-三醇);

[0454] e)任选的加工助剂,优选选自脂族羧酸;最优选2-羟基丙酸(DL-乳酸);和

[0455] f)任选的表面活性剂,优选选自卵磷脂和聚山梨醇酯。

[0456] 实施方式4.根据实施方式1-3中任一项的电解质组合物,其中固体颗粒相的量为所述电解质组合物的15-65体积%(干含量)。

[0457] 实施方式5.根据实施方式1-4中任一项的电解质组合物,包括(作为干含量):

[0458] 10-65重量%的量、优选10-25重量%、优选20重量%的量的聚电解质;

[0459] 15-65重量%的量、优选40-60重量%、更优选50-55重量%的量的固体颗粒相;

[0460] 粘合剂体系,其包括5-25重量%的量、优选5-10重量%的量的粘合剂分子,和0.1-5重量%的、优选0.1-2重量%的量的的一种或多种引发剂;

[0461] 5-35重量%的量、优选6-14重量%的量的加工助剂;

[0462] 1-30重量%的量、优选1-10重量%、更优选3-8重量%的量的增塑剂;和

[0463] 0.1-2重量%的量的表面活性剂。

[0464] 实施方式6.根据实施方式1-5中任一项的电解质组合物,其中所述聚电解质包括季铵化的聚胺;优选聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(PDADMA-C1)、或其共聚物;更优选聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(PDADMA-C1)、或其共聚物,其具有小于100000的分子量(Mw)。

[0465] 实施方式7.根据实施方式1-5中任一项的电解质组合物,其中所述聚电解质为具有季铵化的乙烯基咪唑重复单元的共聚物,优选所述共聚物包括40-99摩尔%的季铵化的乙烯基咪唑重复单元;优选所述聚电解质为聚[(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑)-共-(1-乙烯基吡咯烷酮)]。

[0466] 实施方式8.根据实施方式1-7中任一项的电解质组合物,其中所述粘合剂体系包

括如下的一种或多种粘合剂分子：其选自

[0467] 在聚合时形成交联网络的可聚物质；优选选自亚烷基二醇的均聚物或共聚物的单或二(甲基)丙烯酸酯、或其混合物；优选聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(丙二醇)单丙烯酸酯的均聚物或共聚物、或其混合物；更优选选自聚乙二醇和多官能硫醇的单或二官能烯丙基醚或甲基丙烯酸酯；优选聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(丙二醇)单丙烯酸酯的均聚物或共聚物、或其混合物。

[0468] 实施方式9. 根据实施方式1或8的电解质组合物，其中所述颗粒相包括颜料颗粒，优选所述颜料为二氧化钛(TiO_2)颜料颗粒或氧化锌(ZnO)颜料颗粒。

[0469] 实施方式10. 根据实施方式1-9中任一项的电解质组合物，其中添加加工助剂，优选所述加工助剂为乳酸，更优选DL-乳酸。

[0470] 实施方式11. 根据实施方式1-10中任一项的电解质组合物，包括表面活性剂，优选所述表面活性剂为卵磷脂或聚山梨醇酯。

[0471] 实施方式12. 根据实施方式1-11中任一项的电解质组合物，其用于丝网印刷、平板印刷或旋转印刷。

[0472] 实施方式13. 如实施方式1-12中任一项中定义的电解质组合物的制备方法，包括下列步骤：

[0473] a) 提供包括聚电解质的溶液；

[0474] b) 将固体颗粒相分散于步骤a)中提供的聚电解质溶液中；

[0475] c) 提供包括粘合剂分子和引发剂分子的溶解在溶液中的粘合剂体系，和

[0476] d) 将步骤b)中提供的聚电解质和固体颗粒相的分散体与步骤c)的包括粘合剂体系的溶液混合。

[0477] 尽管已经参考许多优选实施方式描述了本发明，但本领域技术人员将理解，在不背离本发明的范围的情况下可进行各种变化且可用等同物代替其要素。另外，在不背离本发明的实质范围的情况下，可进行许多调整以使具体的形式或材料适应于本发明的教导。因此，意图是，本发明不限于所公开的用于实施本发明的具体实施方式，而是本发明将包括落入所附权利要求的范围内的所有实施方式。进一步注意，在权利要求中，词语“包括”不排除其它的元件(要素)或步骤，且不定冠词“一种(个)”不排除复数。单一的装置或其它单元可实现权利要求中叙述的若干项目的功能。在互相不同的从属权利要求中叙述一些特征或步骤的纯粹的事实不表明这些特征或步骤的组合不能被用于从中得到好处。

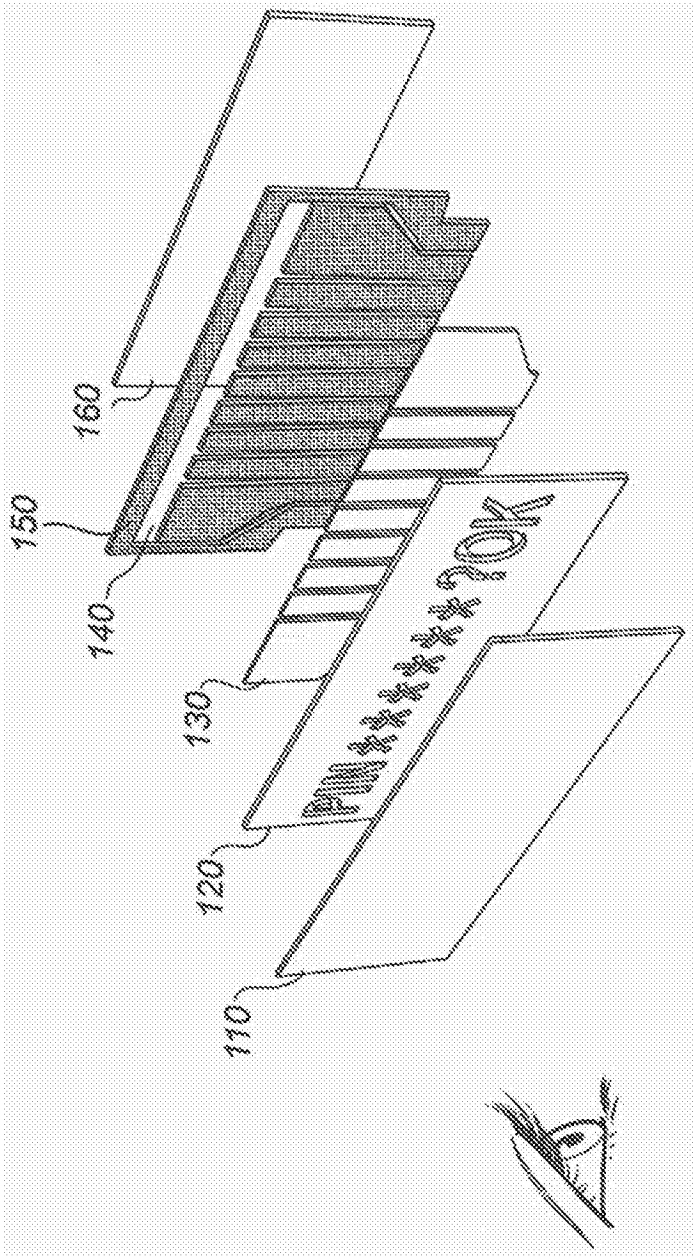


图1a

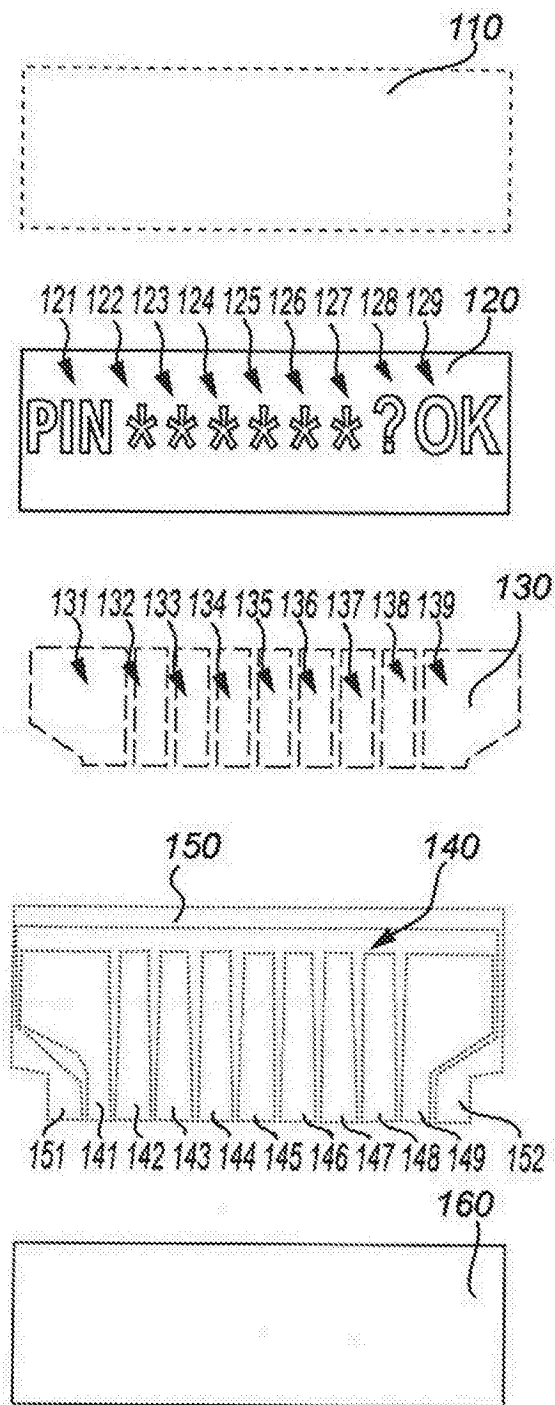


图1b

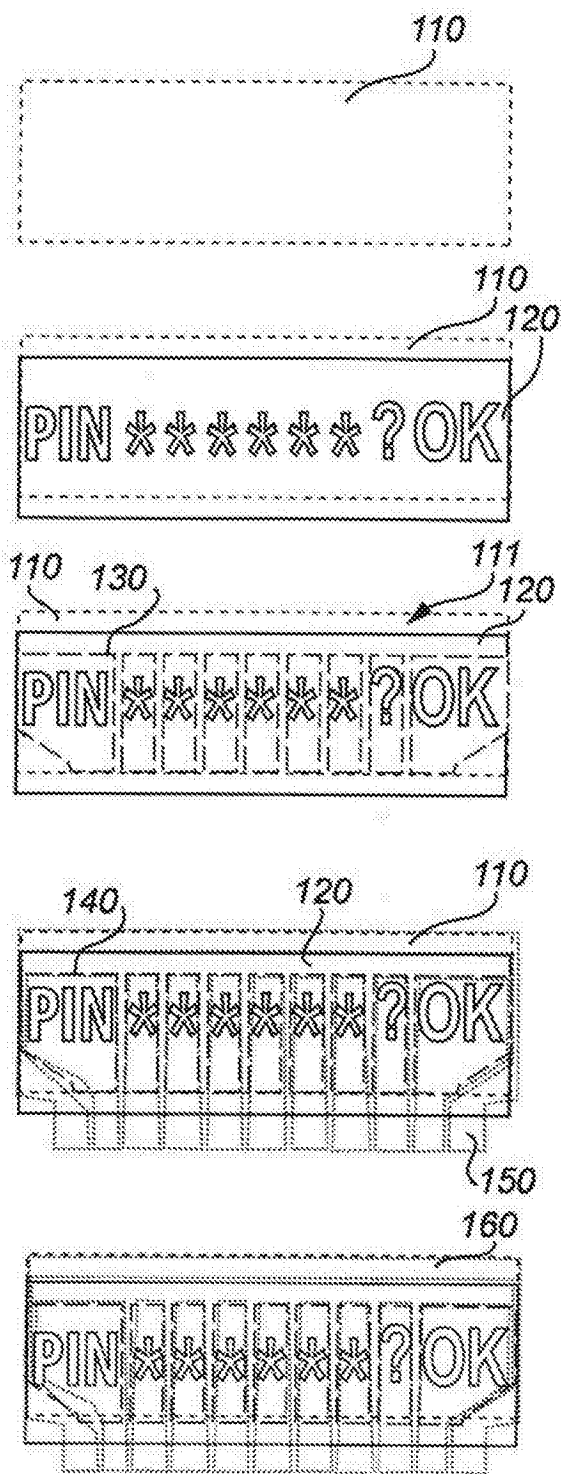


图1c

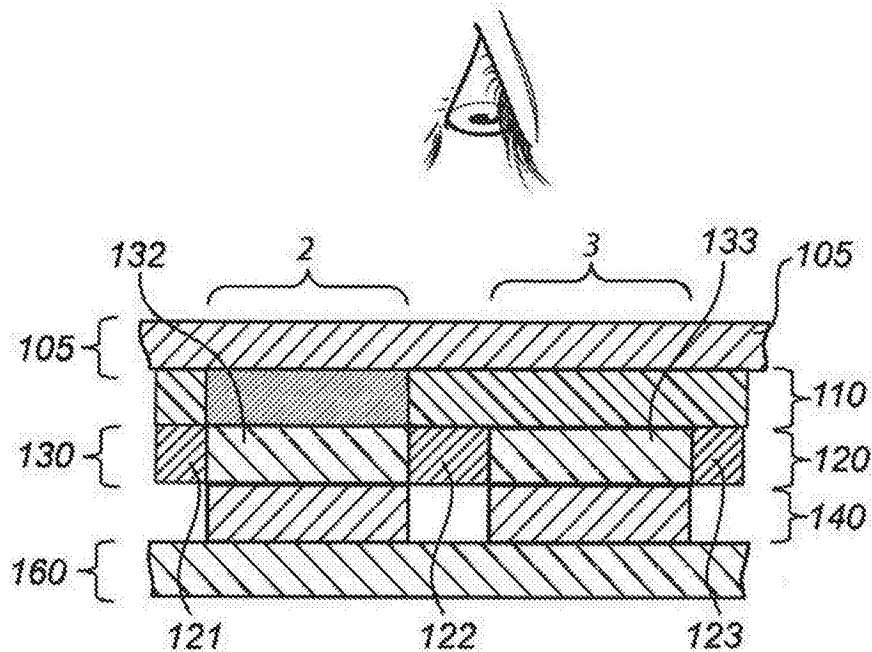


图 1d

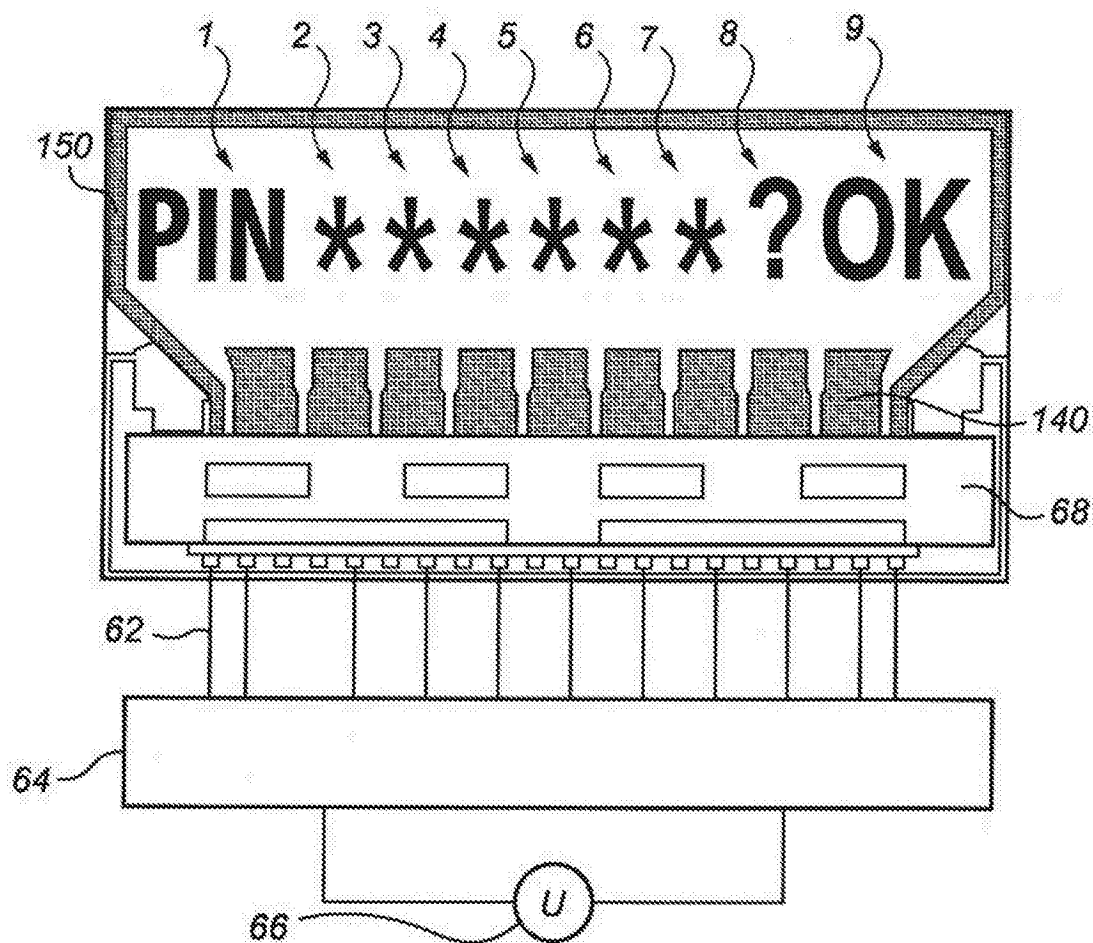


图1e

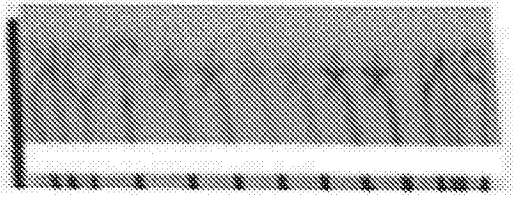


图2a

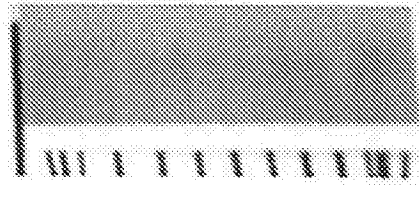


图2b



图3a

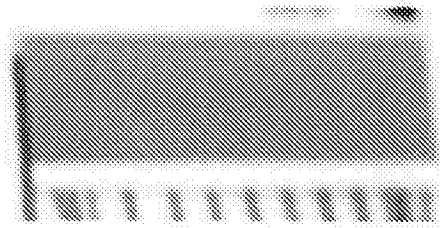


图3b

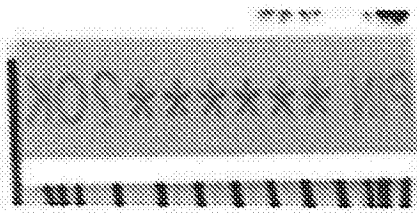


图4a

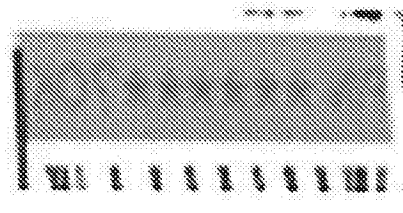


图4b

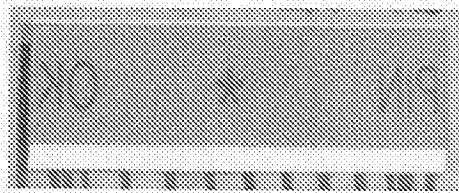


图5a

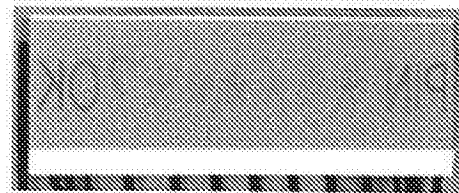


图5b

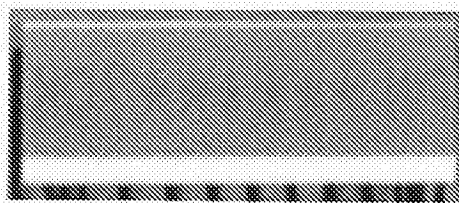


图5c

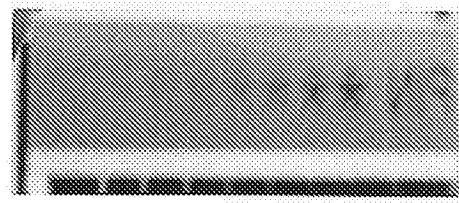


图5d

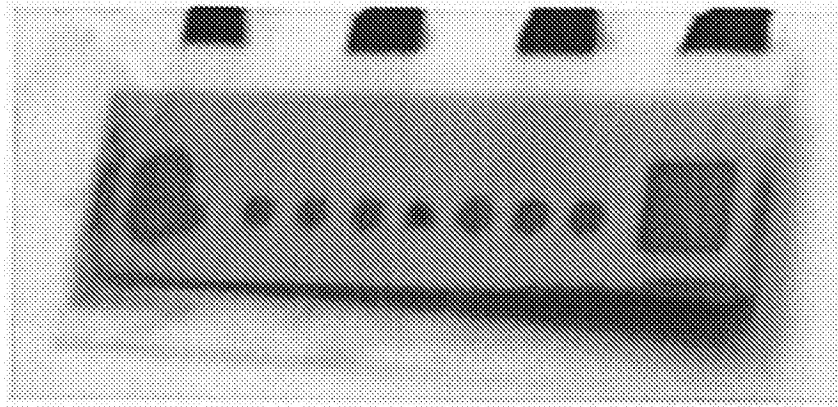


图6a

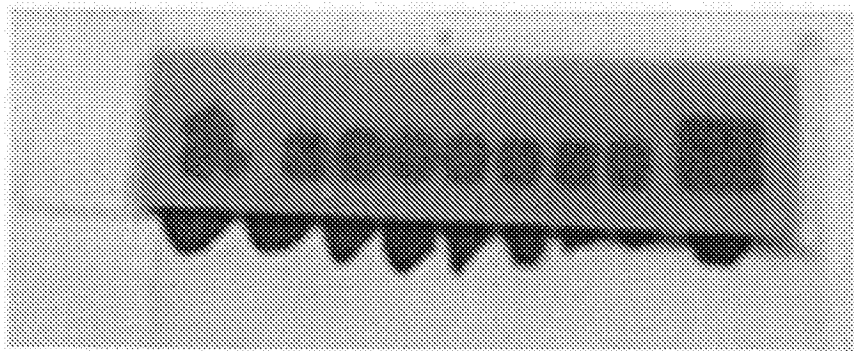


图6b

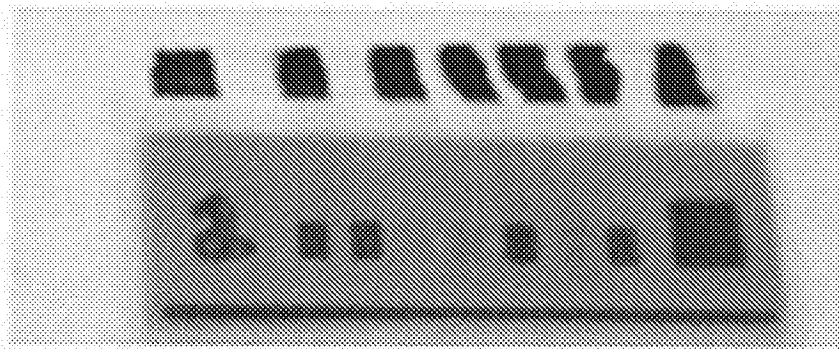


图6c

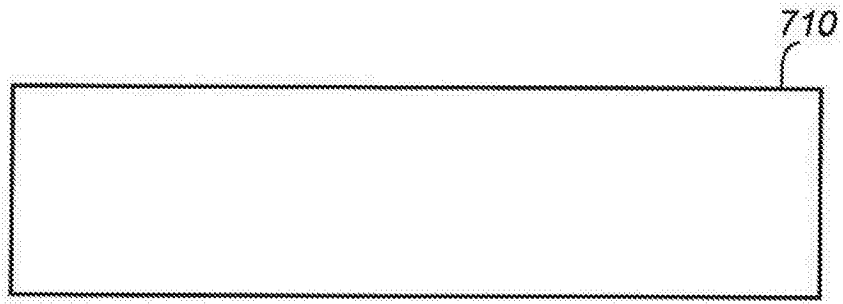


图7a

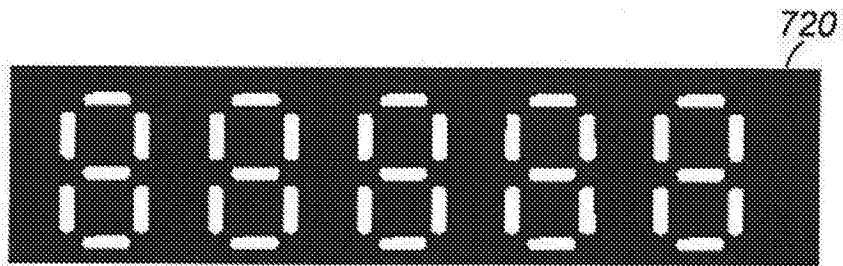


图7b

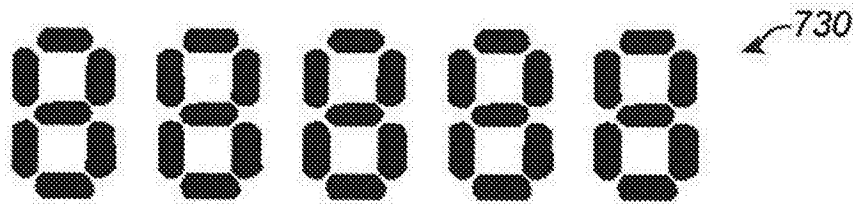


图7c

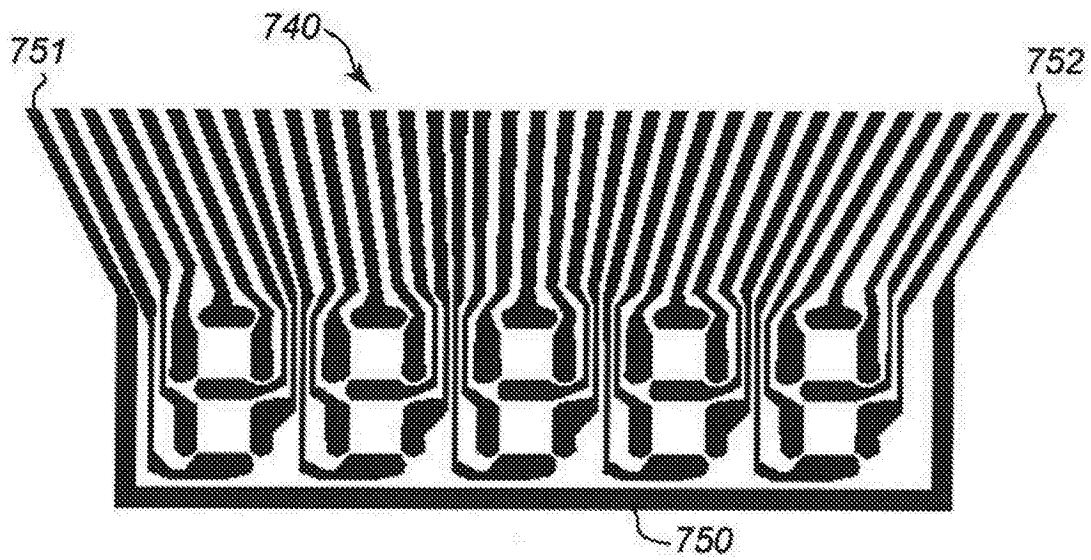


图7d

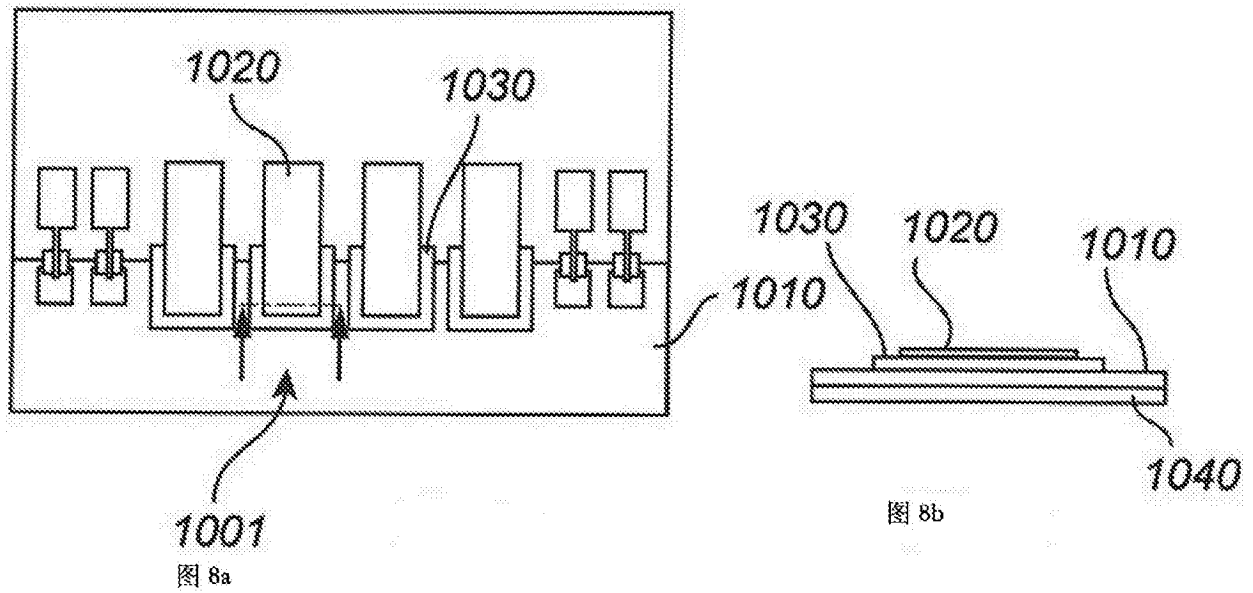
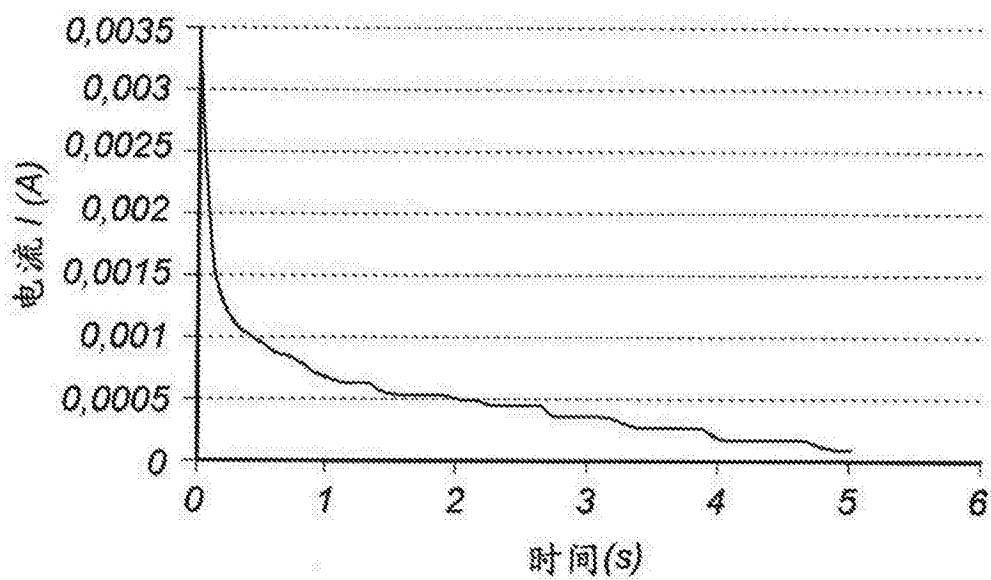
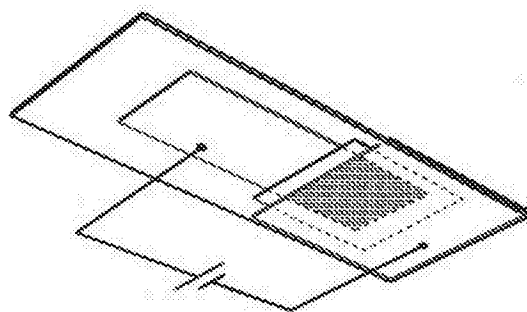
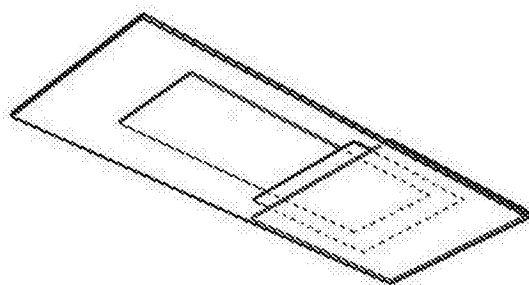
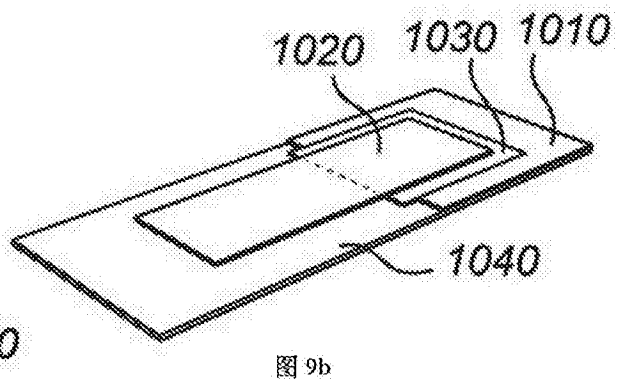
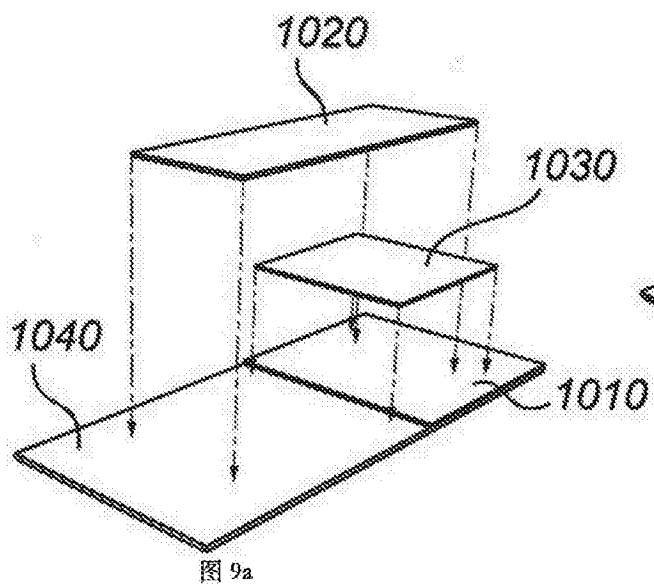


图 8a

图 8b



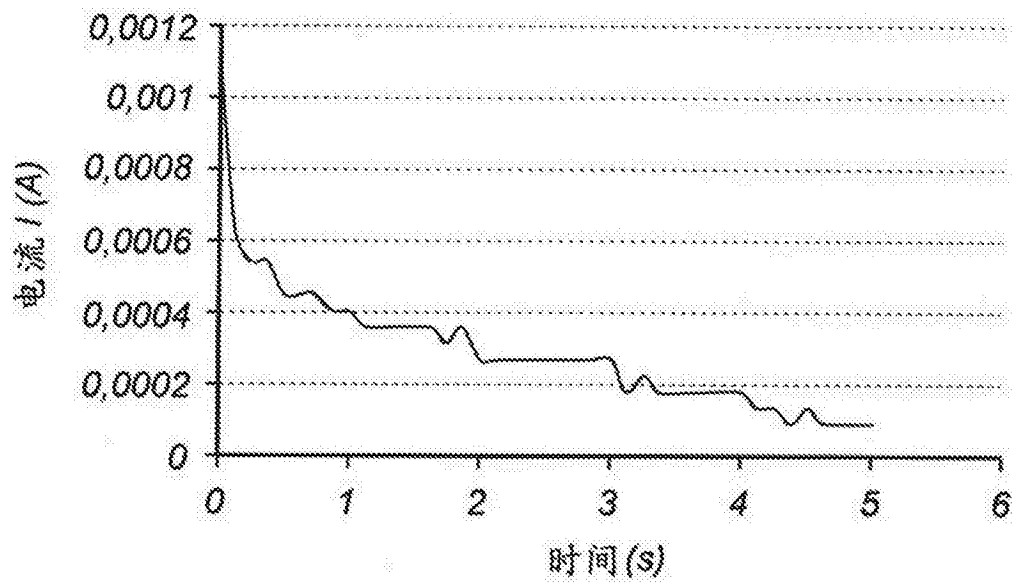


图11