



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101371187 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200780002177.3

C09K 19/60 (2006.01)

(22) 申请日 2007.06.22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/477, 211 2006.06.29 US

US 2006/0134349 A1, 2006.06.22, 全文.

CN 1223657 A, 1999.07.21, 全文.

US 6181393 B1, 2001.01.30, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.07.09

US 2005/0259300 A1, 2005.11.24, 全文.

CN 1175048 A, 1998.03.04, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/014596 2007.06.22

审查员 崔双魁

(87) PCT申请的公布数据

W02008/005202 EN 2008.01.10

(73) 专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾

(72) 发明人 克里斯南·查理 查尔斯·W·兰德

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

代理人 徐金国 陈红

(51) Int. Cl.

G02F 1/1334 (2006.01)

G02F 1/139 (2006.01)

G02F 1/167 (2006.01)

C09K 19/54 (2006.01)

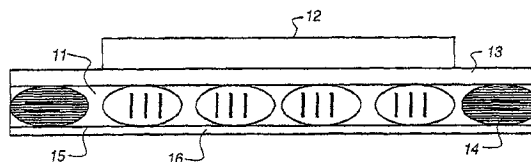
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 3 页

(54) 发明名称

单基板宾-主聚合物液晶显示器

(57) 摘要

本发明涉及一种显示器,其包括至少一个基板,至少一个电子调节图像层和至少一个电导层,其中所述电子调节图像层包括自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层,其中所述宾-主材料在固定的聚合物基质中的光调节主体中包括二色性或多色性染料宾客,并且其中所述显示器的外观独立于视角。



1. 一种显示器,其包括至少一个基板,至少一个电子调节图像层和至少一个电导层,其中所述电子调节图像层包括自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层,其中所述宾-主材料包括二色性或多色性染料宾客,所述二色性或多色性染料宾客在固定的聚合物基质中的光调节主体中,并且其中所述显示器的反射光谱独立于视角。

2. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述基板是柔性的。

3. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述主包括丝状或近晶主材料。

4. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层是六方密堆积的有序的畴单层。

5. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述聚合物基质中自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层具有厚度 2-10 微米。

6. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述聚合物基质中自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层具有畴尺寸范围是 5-15 微米。

7. 权利要求 6 所述的显示器,其中所述畴尺寸范围具有变异系数小于 0.2。

8. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述二色性或多色性染料宾客由所述主取向以产生对比的光吸收状态来响应选择性的外电场。

9. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述二色性或多色性染料宾客包括苯基偶氮染料,芪基染料和葱醌基染料中的至少一种。

10. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述二色性或多色性染料宾客具有有序参数大于 0.7。

11. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述二色性或多色性染料宾客是选自 4,4'-双(4-N,N-二甲基氨基-2,6-二甲基苯并)偶氮苯、4,4'-双-(4-N,N-二甲基氨基-2-苯并)偶氮苯、4,4'-双-(4-N,N-二乙基氨基-2-甲基苯并)偶氮苯、4,4'-双-[2,5-二甲基-4-(4-乙基氨基萘并)-苯并偶氮苯和 4,4'-双-[2,5-二甲基-4-(4-甲基氨基萘并)苯并]偶氮苯的至少一种染料。

12. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述聚合物基质包括聚合物乳胶。

13. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述聚合物基质包括聚氨基甲酸乙酯乳胶。

14. 权利要求 12 所述的显示器,其中所述聚合物乳胶包括至少一种选自氨基甲酸酯、苯乙烯、 α -亚甲基脂肪族一元酸的酯和亚乙烯基卤化物的乳胶。

15. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述聚合物基质包括聚酯、聚烯烃或上述两者组合的悬液。

16. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述聚合物基质包括明胶。

17. 权利要求 16 所述的显示器,其中所述明胶是鱼明胶。

18. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述固定的聚合物基质包括鱼皮明胶、PVA、Aerosol OT 涂层助剂和双(乙烯砜基)甲烷交联剂。

19. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述电导层包括聚噻吩。

20. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述至少一个电导层包括氧化锡铟。

21. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述至少一个电导层是印刷银电极。

22. 权利要求 1 所述的显示器,进一步包括白色对比层。

23. 权利要求 22 所述的显示器,其中所述白色对比层包括研磨的非导电色素,其具有

颗粒尺寸小于 1 微米。

24. 权利要求 22 所述的显示器,其中所述白色对比层反射从 400nm-700nm 波长的可见光光谱穿过的所有波长的光。

25. 权利要求 22 所述的显示器,其中所述白色对比层包括二氧化钛。

26. 权利要求 22 所述的显示器,其中所述白色对比层是阻挡层。

27. 权利要求 1 所述的显示器,其中所述独立于视角的反射光谱是这样确定的:利用光谱辐射计在光源照明以提供等于 D65 照明或日光的照明下,在视角 45 度、60 度和 22.5 度测量所述显示器的反射因数。

单基板宾 - 主聚合物液晶显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及在柔性基板上用于宾 - 主聚合物分散液晶显示器的单 - 基板方法,其适合低成本大批量制造。

背景技术

[0002] 对于低成本柔性电子显示器存在相当的兴趣。通常,该显示器包括嵌入粘结剂(最通常是聚合物)基质中的光调节组分(其涂覆在导电塑料支撑物上)。从广义来讲,光调节组分是改变其光学特性(例如其反射或透射光的能力)来响应电场的材料。光调节组分可以是液晶材料,例如向列相(nematic)液晶、手征性向列相或胆甾相液晶、铁电液晶或宾 - 主液晶。光调节材料也可以是不溶于水的液体,其含有响应电场发生电泳或运动(例如转动或平移)的颗粒。在聚合物基质中包括液晶材料的显示器指聚合物分散液晶(PDLC)显示器。尤其感兴趣的是这样的PDLC显示器,其中液晶材料是宾 - 主或掺杂染料的液晶。这些显示器由于不同于常规的扭曲向列相液晶显示器而具有吸引力,它们不需要偏振器。另外,它们将在柔性基板上制造与在纸外观上用真实的类纸式或墨的优点相结合。

[0003] 制造PDLC装置有两种主要方法:乳液方法和相分离方法。在美国专利No. 4435047和5363482中描述了乳液方法。液晶与含有聚合物的水溶液混合。液晶在连续相中不溶并且当组合物通过适当的剪切装置(例如均质器)时形成水包油乳液。乳液涂覆到导电表面并允许水分蒸发。然后可通过制成薄板、真空沉积或丝网印刷(screen printing)将第二导电表面置于乳液和成像层的上面以形成装置。虽然乳液方法实施直接,但雾滴(droplet)尺寸分布趋于宽广,导致性能的损失。对于宾 - 主液晶装置,本文也指GHLCD装置,这通常意味着降低的对比度和亮度。引入相分离方法以努力克服这一难题。

[0004] 美国专利No. 4688900和Drzaic, P. S. 在由World Scientific, Singapore (1995)出版的Liquid Crystal Dispersions, pgs. 30-51中已概述了相分离方法。液晶和聚合物,或者聚合物前体溶解于普通有机溶剂。然后组合物涂覆到导电表面上并通过应用紫外(UV)辐射或通过利用热或通过溶剂蒸发引起相分离,在固体聚合物基质中导致液晶雾滴。然后可利用这一组合物构建装置。尽管相分离方法产生具有更均一尺寸分布的分散雾滴,但用此方法有许多问题。例如,由于存在产生反应性游离基的光抑制剂,光聚合体系的长期光稳定性是一个忧虑。没有被聚合过程消耗的光抑制剂可以继续产生游离基,其随着时间可以分解聚合物和液晶。另外,还已知UV辐射对液晶有害。特别地,暴露于UV照射可以导致宾 - 主液晶混合物中二色性染料的分解,导致反射颜色的改变。在一定的制造环境下使用有机溶剂可能也是不许可的。相分离期间将二色性染料分配到聚合物基质也是相当大的问题。

[0005] 美国专利No. 6423368和美国专利No. 6704073提出通过使用利用极限聚结方法制备的液晶材料雾滴克服与现有技术方法相关的问题。在这一方法中,利用颗粒种类(particulate species)(例如硅溶胶)稳定雾滴 - 水界面。尤其优选利用颗粒种类(例如硅溶胶)进行表面稳定,因为其可以产生窄的尺寸分布并且雾滴的尺寸可以通过所使用

颗粒种类的浓度而控制。通过这一方法制备的材料也被称作 Pickering Emulsions 并且由 Whitesides 和 Rossz (J. Colloid Interface Sci. 169, 48 (1995)) 更全面地描述。均一的雾滴可与适当的粘结剂组合并涂覆到导电表面以制备装置。该方法在亮度和对比度上对现有技术方法提供了改进。其还克服了一些与光抑制剂和 UV 辐射相关的问题。然而, 仍旧存在许多改进的空间, 尤其是对于切换电压或改变液晶从一种状态到另一种的定向所需的电压。后者对显示器总成本有显著作用。对于低成本显示器极其需要低切换电压。

[0006] 美国专利 No. 6423368 和美国专利 No. 6704073 所述的装置由于涂覆层的结构而遇到缺陷。不期望地, 两电极间可能有一个以上的雾滴单层。另外, 将明胶粘结剂中加热的液晶乳液涂覆到带有导电层的基板上以及随后在干燥涂层前降低涂层温度以将涂覆层的状态从自由流动液体变成凝胶状态 (称作溶胶 - 凝胶转变) 的过程导致液晶雾滴的极不均匀分布。在显微镜放大下, 两极间存在含有重叠雾滴的涂层区域和根本没有雾滴的其它区域。雾滴的不均匀分布导致对比度的降低和切换电压的增加。

[0007] 美国专利 No. 6271898 和美国专利 No. 5835174 还描述了适合柔性显示器应用的组合物, 其在聚合物粘结剂中使用尺寸非常均一的液晶雾滴。然而, 没有尝试控制涂覆层中雾滴的厚度和分布, 导致不如最佳性能。

[0008] U. S. 2005/0110925 显示在利用极限聚结方法制备的双稳定的手征性向列相液晶显示器中, 当均一的液晶畴 (domain) 或雾滴在第一导电支撑物上涂覆成基本上单层时, 获得最大对比度。这些手征性向列相液晶显示器中的双稳定状态是平面反射态和弱散射焦锥态。当导电表面之间有一个以上的雾滴单层时, 光从弱散射焦锥态的反向散射显著增加。尽管该方法提供具有改进亮度和对比度的显示器, 其由于明胶粘结剂在干燥涂层前需要经历溶胶 - 凝胶转变, 导致不均匀的结构, 所以仍旧不如最佳性能。另外, 对于手征性向列相液晶显示器存在视角问题。这些显示器的平面态的颜色基于入射光的 Bragg 反射, 其是视角的强大功能。

[0009] Rudhardt 等 (Applied Physics Letters vol. 82, page 2610, 2003) 描述了制造光调节装置的方法, 其中在聚合物粘结剂的水溶液中, 将含有非常均一的液晶雾滴的组合物散布于涂覆氧化锡铟 (ITO) 的玻璃表面上并且允许水分蒸发。液晶雾滴自发地自组装成六方密堆积 (HCP) 单层。第二个涂覆 ITO 的玻璃表面作为上部电极置于雾滴的涂覆层上以完成装置的构建。对涂覆层实现均一的单层厚度并且雾滴的密堆积分布也极好地限定。所有的特征导致低切换电压。然而, 这一方法有许多问题。第一, 均一的液晶雾滴通过细的毛细管挤压入流动液体而被制备。当毛细管尖端的雾滴长至达到临界尺寸, 粘滞曳力超过表面张力且发生中断 (breakoff), 产生高度单分散乳液。显然, 这种每次产生一个雾滴的方法不适于大规模制造。第二, 该应用第二 (上部) 电极的方法可能适于在刚性基板 (例如玻璃) 构建小规模显示器, 但对于在柔性基板上大面积化低成本的显示器是不可行的。

[0010] 美国专利 No. 6, 839, 158 和 US 2004/0217929A1 表明光调节组分的密堆积雾滴单层可能对于在聚合物分散电泳显示器中获得高亮度和对比度是期望的。然而, 制造这些申请中所述雾滴的方法是标准乳液方法, 其不导致具有窄的尺寸分布的乳液, 而该具有窄尺寸分布的乳液是利用自发自组装获得密堆积单层所想要的。US 2003/0137717A1 和 US 2004/0217929A1 中制备雾滴的优选方法还包括导致尺寸在 20-200 微米而壁厚 0.2-10 微米的雾滴或小囊 (capsule) 的密封。相对大的雾滴尺寸和壁厚导致高切换电压。显

然不期望密封,但是这些应用没有教导在没有密封时如何将第二导电层用于雾滴涂覆层的上部。在没有密封时,光调节组分的雾滴可直接与丝网印刷导电墨(screen printed conductingink)中的有机溶剂接触,导致光调节组分的污染或有毒害。这在光调节组分是液晶材料时尤其是个关注点。

[0011] 为了克服 US 2003/0137717A1 和 US 2004/0217929A1 的困难,US2004/0226820A1 教导可以通过使用电沉积,然后利用涂布刀或涂布头(例如 slot die 涂布头)将雾滴散布到适当的表面,随后冲洗来获得密堆积的雾滴单层。然而,附加的电沉积和冲洗步骤是麻烦的并且不适合大规模制造。即使有这些附加步骤,也不能实现均一厚度的密堆积单层。由于不均一的雾滴或小囊,所以表面粗糙度的均方根(RMS)约 6 微米。这是很高的表面粗糙度值,如果将 UV 固化的丝网印刷导电墨用作第二电极,该值将导致不规则或不完整的固化。不规则的固化将导致提高的切换电压。另外,因为切换电压直接与涂覆层的厚度相关,这一表面粗糙度的大小也将导致穿过显示器区域的切换电压的明显不均一性。

[0012] WO 03/050203 描述了一种方法,其中宾-主液晶组合物吸入(imbibed)到含有空腔或空穴的预成型的聚合物基质。与常规的聚合-诱导相分离(PIPS)方法不同,掺杂染料的液晶组合物没有经受有害的 UV 辐射就在聚合物基质中获得了液晶畴的均一分布。然而,WO 03/050203 中描述的方法遇到一个主要缺陷。必须利用二-基板 PIPS 方法制造含有均一空穴的预成型的聚合物基质。在二-基板方法中,制造期间液体组合物必须限定于两固体表面之间。这一操作很难大规模进行。对于高通量低成本制造更优选在制造期间不需要第二限定表面的单-基板方法。另外,清洗和再填充过程是繁琐的并且也不适于大批量制造。

[0013] 出于这些原因,显然需要替代的方法。本发明的目的在于提供用于宾-主 PDLC 的基于单基板方法的新型乳液,其不使用可能对二色性染料有害的溶剂或 UV 照射而实现聚合物基质中均一的液晶畴单层。不同于胆甾相显示器,宾-主液晶显示器具有更接近于纸上墨的外观。

[0014] 待解决的问题

[0015] 仍旧需要降低的成本,具有优异亮度、高对比度和低切换电压的显示器。

发明内容

[0016] 本发明涉及显示器,其包括至少一个基板,至少一个电子调节图像层和至少一个电导层,其中该电子调节图像层包括自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层,其中该宾-主材料包括二色性或多色性染料宾客,所述二色性或多色性染料宾客在固定的聚合物基质中的光调节主体中,并且其中显示器的反射光谱独立于视角。

[0017] 本发明的有益效果

[0018] 本发明包括许多优点,其并非所有都引入单独的实施方式。根据本发明的显示器将是低成本且需要低切换电压并将表现良好的对比度。显示器的反射光谱独立于视角。

附图说明

[0019] 图 1 描述根据本发明的显示器结构。

[0020] 图 2 是本发明实施方式的照片,示出显示器的切换和未切换样品。

[0021] 图 3 示出对于根据本发明的方法制备的样品在不同视角的反射光谱。

[0022] 图 4 示出对照样品在不同视角的反射光谱。

[0023] 发明详细说明

[0024] 本发明涉及在柔性基板上用于宾-主聚合物分散液晶显示器的单基板方法,其适于低成本、大批量制造。本发明涉及显示器以及制造其的方法,该显示器包括至少一个基板,至少一个电子调节图像层和至少一个电导层,其中该电子调节图像层包括自组装的、密堆积的、有序的宾-主材料畴单层,其中该宾-主材料在固定的聚合物基质的光调节主体中包括二色性或多色性染料宾客,并且其中显示器的反射光谱独立于视角。由于非常均一的液晶畴单层,在切换电压和对比度的电光性能方面将接近刚性玻璃单元 (cell) 装置。

[0025] 已经研发了聚合物分散液晶“宾-主”显示器装置,其消除了常规的扭曲向列相 (TN) 液晶显示器中使用的偏振器。术语“主”指液晶材料,而术语“宾”指可被主取向以产生对比的光吸收状态应答选择性外部刺激的试剂。通常“宾”是二色性或多色性染料。

[0026] 宾-主液晶材料可用于产生在环境照明下可见的电子显示器。另外,该液晶材料可以微米大小的雾滴在液体介质中分散,与适当的粘结剂材料混合并涂覆到柔性导电支撑物上以产生可能的低成本显示器。这些显示器的操作依赖于丝状主体中二色性染料定向之间的对比度。为了从这些显示器中获得最大对比度,需要宾-主液晶畴或雾滴作为密堆积的有序单层散布到导电支撑物上。

[0027] 通过下述步骤可以制备此种有序的单层:首先在适当粘结剂存在下,将宾-主液晶畴的分散液涂至基板,使得畴或雾滴自组装成密堆积的有序单层,优选六方密堆积 (HCP) 单层,然后使得粘结剂材料凝固或变成固定的以保护密堆积的有序单层结构以便其它层可以在图像层上散布而不影响密堆积结构。

[0028] 总体来说,光调节图像层含有分散于粘结剂中的电调节材料畴。为了本发明的目的,畴被定义为与微泡 (micelles) 和 / 或雾滴同义。该电调节材料可以是电致变色材料、可旋转的微囊密封的微球、液晶材料、胆甾相 / 手征性向列相液晶材料、宾-主液晶材料、聚合物分散的液晶 (PDLC)、聚合物稳定的液晶、表面稳定的液晶、近晶相液晶、铁电材料、电致发光材料或任何其它现有技术中已知的大量光调节图像材料。如之前专利技术所描述,在干燥的涂层内,电调节图像层的畴包括具有均一畴尺寸的雾滴,以及如果有寄生的畴,则其很少且其是具有随机或未控制的尺寸并且具有不期望的电光特性的畴。优选的畴尺寸是在 5-20 微米的范围内。

[0029] 显示器包括置于适当支撑结构 (例如在一个或多个电极上或之间) 的适当的电调节材料。本文所用的术语“电调节材料”意图包括任何适当的永久 (nonvolatile) 材料。美国专利申请系列号 No. 09/393, 553 和美国临时专利申请系列号 No. 60/099, 888 中描述了用于电调节材料的适当的材料,其通过引用引入本文。

[0030] 电调节材料可以是颗粒或显微容器或微囊的配置。每个微囊含有液体的电泳组合物,例如电介质或乳液,以及彩色的或带电颗粒的悬液或胶体材料。根据一个实践,该颗粒可视化地与电介质液体对比。根据另一个实例,电调节材料 (例如 GYRICON[®] 颗粒) 可包括旋转球,该球可以旋转以暴露不同颜色的表面区域,并且其可以在向前观察位置和 / 或在后非观察位置之间迁移。具体地, GYRICON[®] 颗粒描述了包括扭曲旋转元件 (包含于填充液体的球形空腔中并且嵌入弹性体介质) 的材料。该旋转元件可以制造成通过施加外

电场显示光特性的改变。在施加特定极性的电场时,该旋转元件的一个片段趋于 (toward) 旋转,并且被显示器的观察器看见。施加相反极性的电场,造成元件旋转并向观察器暴露第二个不同的片段。GYRICON[®]显示器维持特定的构型直到主动向显示器组件施加电场。美国专利 No. 6, 147, 791、美国专利 No. 4, 126, 854 和美国专利 No. 6, 055, 091 公开了 GYRICON[®]材料,其内容通过引用引入本文。

[0031] 根据一个实践,微囊可以用黑色或彩色染料中带电白色颗粒所填充。国际专利申请 WO 98/41899、国际专利申请 WO 98/19208、国际专利申请 W098/03896 和国际专利申请 WO 98/41898 提出了适合用于本发明的电调节材料的实例,其内容通过引用引入本文。

[0032] 电调节材料还可包括美国专利 No. 6, 025, 896 中公开的材料,其内容通过引用引入本文。这一材料包括封装在大量微囊中的液体分散介质的带电颗粒。带电颗粒可以具有不同种类的颜色和电荷极性。例如白色正电荷颗粒可以与黑色负电荷颗粒一起使用。所述微囊置于一对电极之间,以便通过带电颗粒分散状态的变化形成想要的图像并且被材料显示。带电颗粒的分散状态通过施加于电调节材料的控制电场而变化。

[0033] 电调节材料可包括热致变色材料。热致变色材料在应用热时能够在透明和不透明之间交替地改变其状态。在这一方式中,热致变色图像材料为了形成图像通过在特定像素位置应用热而产生图像。该热致变色图像材料保留特定的图像直到再次向材料施加热。由于可擦写材料是透明的,下方的紫外荧光印刷、设计和图案可以完全被看见。

[0034] 电调节材料也可包括表面稳定的铁电液晶 (SSFLC)。表面稳定的铁电液晶在密置玻璃板间限定铁电液晶材料以抑制晶体的天然螺旋构型。单元仅仅通过改变施加电场的正负号在两个光学性质不同的、稳定状态之间迅速切换。

[0035] 乳液中悬浮的磁性颗粒包括适合用于本发明的其它图像材料。为了产生、更新或改变人和 / 或机器可读标记,应用磁力改变由磁性颗粒形成的像素。本领域技术人员将认识到许多双稳定永久性图像材料是可用的并且可以在本发明中实施。

[0036] 电调节材料还可构造成单色,例如黑色、白色或清亮的 (clear), 并且可以是荧光的、晕色的、生物发光的、白炽的、紫外的、红外的或者可包括波长特定的辐射吸收或发射材料。可能有许多电调节材料层。不同的电调节材料层或区域可具有不同的特性或颜色。另外,各种层的特征可以相互不同。例如,一层可以用于观看或显示可见光范围内的信息,而第二层响应或发射紫外光。或者可以基于具有先前罗列的辐射吸收或发射特征的材料由非电调节材料构建不可见层。与本发明相关使用的电调节材料优选地具有不需要能量来维持带标记的显示器的特征。

[0037] 另一电调节材料是光调节材料,例如液晶材料。根据中间相中的分子排列该液晶材料可以是多种不同液晶相中的一种,例如向列相 (N)、手征性向列相 (N*)、或近晶。最优选的是宾 - 主液晶材料,其中主指液晶材料而宾指可以由主取向的试剂 (例如二色性或多色性染料) 以产生对比的光吸收状态来响应选择性外部刺激,例如电场。

[0038] 现代宾 - 主材料通常包括至少一种液晶组分作为主体。优选地,主体是向列相或近晶相液晶组分。通常,向列相液晶主相由一种或多种液晶组分组成,这些多种液晶组分结合可以提供有用的复合特性。宾 - 主聚合物分散液晶混合物的丝状组分可由任何适当的丝状液晶混合物或具有适宜液晶特征的组合物所组成。适合用于本发明的丝状液晶优选由选自丝状或向列态 (nematogenic) 物质的低分子量组合物组成,例如选自己知的氧化

偶氮苯、N-亚苄基苯氨 (benzylideneanilines)、联苯、三联苯、苯基苯甲酸酯或环己基苯甲酸酯、环己烷羧酸的苯基或环己基酯、环己烷苯甲酸的苯基或环己基酯、环己基环己烷羧酸的苯基或环己基酯、苯甲酸, 环己烷羧酸和环己基环己烷羧酸的环己基苯基酯、苯基环己烷、环己基联苯、苯基环己基环己烷、环己基环己烷、环己基环己烯、环己基环己基环己烯、1,4-二-环己基苯、4,4-二-环己基联苯、苯基-或环己基嘧啶、苯基-或环己基吡啶、苯基-或环己基哒嗪、苯基-或环己基 idioxanes、苯基-或环己基-1,3-二噻烷、1,2-二苯基乙烷、1,2-二环己基乙烷、1-苯基-2-环己基乙烷、1-环己基-2-(4-苯基环己基)乙烷、1-环己基-2',2-二苯基乙烷、1-苯基-2-环己基苯基乙烷、可任选的卤化芪 (stilbenes)、苄基苯基醚、甲苯、取代的肉桂酸和酯以及其它类的丝状或向列态物质。这些化合物的 1,4-亚苯基基团也可以是横向的单-或二氟代。这一优选实施方式中的液晶材料基于这类的手性化合物。可能作为这些液晶材料的组分的最重要的化合物可以被下述通式 $R' - X - Y - Z - R''$ 表征, 其中 X 和 Z 可以相同或不同, 其在每种情况下相互独立地来自由 -Phe-、-Cyc-、-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-Pyr-、-Dio-、-B-Phe- 和 -B-Cyc- 形成的组的二价基团, 其中 Phe 是未取代的或氟取代的 1,4-亚苯基、Cyc 是顺-1,4-环己烯或 1,4-环己烯 (cyclohexenylene)、Pyr 是嘧啶-2,5-二基或吡啶-2,5-二基、Dio 是 1,3-二氧六环-2,5-二基和 B 是 2-(顺-1,4-环己基)乙基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基或 1,3-二氧六环-2,5-二基。这些化合物中的 Y 选自下述二价基团: $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$ 、 $-\text{CH}=\text{CY}'-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-\text{Phe}-\text{COO}-$ 或单键, 其中 Y' 是卤素, 优选氯, 或者 -CN、R' 和 R'' 在每种情况下, 相互独立的是 1-18 个碳, 优选 1-12 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、烯氧基、烷酰氧基、烷氧基羰基或烷氧基羰氧基, 或者 R' 和 R'' 之一是 -F、-CF₃、-OCF₃、-Cl、-NCS 或 -CN。在多数这些化合物中, R' 和 R'' 在每种情况下, 相互独立的是具有不同链长的烷基、链烯基或烷氧基, 其中丝状介质中碳原子总数通常是 2-9, 优选 2-7。丝状液晶相通常由 2-20, 优选 2-15 个组分组成。上述罗列的材料不意图穷举或限制。该列举公开了适合使用的多种代表材料或者混合物, 其包括光调节液晶组合物中的活性元件。

[0039] 适当的商用丝状液晶包括, 例如由 E. Merck (Darmstadt, Germany) 制造的 E1、E44、E48、E31、E80、BL087、BL101、ZLI-3308、ZLI-3273、ZLI-5048-000、ZLI-5049-100、ZLI-5100-100、ZLI-5800-000、MLC-6041-100、TL202、TL203、TL204 和 TL205。尽管优选包括各向异性正电介质, 并且尤其是氰基联苯的丝状液晶, 但本领域已知的可视化的任何丝状液晶 (包括具有各向异性负电介质的那些) 适合用于本发明。由本领域技术人员所理解, 其它丝状材料也可能适合用于本发明。

[0040] 宾-主液晶组合物中的“宾”通常是二色性或多色性染料。二色性是这样的特性: 相对于光源, 染料分子的取向组件在一种取向状态下对特定波长显示相对低的吸收而在另一种取向状态下对相同波长显示相对高的吸收。通过染料溶解于液晶溶剂或通过染料嵌入拉伸的塑料可以带来取向性。

[0041] 为了实现彩色和多色显示系统所需的足够对比度和高亮度, 必须使用具有高溶解性和高有序 (order) 参数的二色性染料。溶解性必须足够高以便薄层 (例如 12 微米) 在一种取向状态具有足够的光吸收。阴离子染料通常将不合适, 不仅因为其低溶解性, 而且因为其增加液晶的电导性。

[0042] 有序参数是定量测量特定系统中分子取向的有序的程度。对比度和亮度都与染料的有序参数 S 相关, 其中 $S = (R-I)/(R+2)$ 并且 R 是在最大吸收波长下用偏振器分别平行和垂直于液晶主体的丝状方向测量的染料的光吸收比率。具有与液晶主体材料分子的形状相类似的长形 (具有大的分子长度与宽度的比率) 的染料促进高有序参数。为了保证长形, 分子需要具有刚性结构, 其可以通过例如将苯或杂环与双键基团连接而获得。对于本发明, 优选具有有序参数大于 0.5 的染料宾客, 更优选大于 0.5, 并且最优选大于 0.8。

[0043] 常规的二色性染料包括苯基偶氮 (azo) 染料, 芪基 (stilbene-based) 染料和葱醌基染料。具体的二色性染料公开于 Cole Jr. 等的系列专利中, 其转让给 General Electric Company, 其中示出了大量二色性液晶系统。在 Cole Jr. 等的美国专利 No. 4, 122, 027 (其通过引用引入本文) 中描述了具有有序参数 S 为 0.70 的三偶氮二色性染料。在 Cole Jr. 等的美国专利 No. 4, 179, 395 (其通过引用引入本文) 中公开了一种二色性液晶组合物, 其包括具有有序参数 S 为至少 0.65 的五偶氮二色性染料, 而 Cole Jr. 等的美国专利 No. 4, 128, 497 (其通过引用引入本文) 中再次显示了三偶氮组合物由于其高能级参数和对比度特征而用于液晶显示器系统。在联合利用染料和液晶显示器系统的领域中的其它公开内容包括 Osman 等的美国专利 No. 4, 137, 193 和 Coates 等的美国专利 No. 4, 145, 114, 其通过引用引入本文。Osman 等描述了具有有序参数至少 0.65 以及吸收最大值在 350-700nm 范围内的偶氮染料宾客。美国专利 No. 4, 137, 193 中示出的组合物包括仅仅一种或至多两种偶氮基团。Coates 等示出适合用于具有液晶材料的溶液的多色性染料化合物, 其可包括 1-9 种偶氮基团。通过引用引入本文的美国专利 No. 4, 668, 050 公开了噻吩并-[2, 3-d]-噻唑化合物。具有联苯框的偶氮染料是有益的因为其具有高消光系数 (着色力), 以及由于偶氮结构可以同时分别插入联苯框的两侧, 所以生产成本降低并且可以容易地生产具有大分子长度, 以致于适合与液晶一起使用的染料。通过引用引入本文的美国专利 No. 4, 610, 803 示出了各种二色性三偶氮染料, 包括在联苯框的每侧具有偶氮基团的黄色二色性染料。优选的染料是具有有序参数约 0.74 以及最大吸收波长约 555 纳米 (nm) 的 4, 4'-双-(4-N, N-二甲基氨基萘并)偶氮苯, 该染料当作用于白光时呈现紫色。其它优选的染料包括: 4, 4'-双-(4-甲基氨基萘并)偶氮苯 (具有有序参数约 0.75 以及最大吸收波长约 595nm); 4, 4'-双-(4-乙基氨基萘并)偶氮苯 (具有有序参数约 0.72 以及最大吸收波长约 598nm); 4, 4'-双-(4-氨基萘并)偶氮苯 (具有有序参数约 0.74 以及最大吸收波长约 580nm); 4, 4'-双-(4,5-二氨基萘并)偶氮苯 (具有有序参数约 0.74 以及最大吸收波长约 595nm); 4, 4'-双-(2,2-甲基乙基-2,3-二氢吡啶-6-基并)偶氮苯 (具有有序参数约 0.72 以及最大吸收波长约 610nm); 和 4, 4'-双-(2,2-五亚甲基-2,3-二氢吡啶-6-基并)偶氮苯, 具有有序参数约 0.72 以及最大吸收波长约 605nm。另一优选的二色性液晶组合物具有溶解于液晶主体材料中的双-偶氮宾客二色性染料 4-(4-氨基-2,5-二甲基苯并)-4'-二甲基氨基苯; 该混合物具有有序参数约 0.69 以及最大吸收波长约 495 纳米 (nm), 并且当作用于白光时该二色性染料赋予组合物橙红色。其它优选的二色性液晶组合物使用 tris-axo 二色性染料类中的一种, 包括: 4, 4'-双(4-二甲基氨基苯并)-2,5-二甲基偶氮苯 (具有有序参数约 0.7 以及最大吸收波长约 510nm); 4(2-羟基萘并)-4'-(4-二甲基氨基苯并)-2,5-二甲基偶氮苯 (具有有序参数约 0.7 以及最大吸收波长约 555nm); 4, 4'-双(4-哌啶苯并)偶氮苯 (具有有序参数约 0.74 以及最大吸收波

长约 505nm); 4,4' - 双 (4- 二甲基氨基苯并) 偶氮苯 (具有有序参数约 0.72 以及最大吸收波长约 510nm); 4,4' - 双 (2- 羟基萘并) 偶氮苯 (具有有序参数约 0.7 以及最大吸收波长约 575nm); 4,4' - 双 (4-N, N- 二甲基氨基 -2,6- 二甲基氨基苯并) 偶氮苯 (具有有序参数约 0.78 以及最大吸收波长约 550nm); 4,4' - 双 -(4-N, N- 二甲基氨基 -2- 苯并) 偶氮苯 (具有有序参数约 0.78 以及最大吸收波长约 555nm) 和 4,4' - 双 -(4-N, N- 二甲基氨基 -2- 甲基苯并) 偶氮苯 (具有有序参数约 0.78 以及最大吸收波长约 570nm)。其它优选的二色性液晶组合物使用五偶氮二色性类中的一种: 4,4' - 双 [2,5- 二甲基 -4-[4-(N, N- 二甲基氨基苯并)] 苯并] 偶氮苯 (具有有序参数约 0.73 以及最大吸收波长约 525nm); 4,4' - 双 [2,5- 二甲基 -4-(2- 羟基萘并) 苯并] 偶氮苯 (具有有序参数约 0.70 以及最大吸收波长约 545nm); 4,4' - 双 -[2,5- 二甲基 -4-(2,2- 甲基乙基 -2,3- 二氢吡啶 -6- 基并) 苯并] 偶氮苯 (具有有序参数大于 0.65 以及最大吸收波长大于约 590nm- 约 620nm); 4,4' - 双 -[2,5- 二甲基 -4-(4- 乙基氨基萘并) - 苯并] 偶氮苯 (具有有序参数约 0.80 以及最大吸收波长约 595nm); 以及 4,4' - 双 -[2,5- 二甲基 -4-(4- 甲基氨基萘并) 苯并] 偶氮苯 (具有有序参数约 0.80 以及最大吸收波长约 595nm)。

[0044] 偶氮和蒽醌类染料是本领域公知的。具有高有序参数以及吸收峰在 595-610nm 的蓝色偶氮染料是市售可得。这些染料在波长大于 610nm 也吸收,但是在更高波长的吸收相对低。以商品名 Waxoline Green G 市售可得的一种蒽醌染料具有吸收峰约 650nm,然而,该染料具有低的有序参数仅仅约 0.4-0.45 并且因此在制造良好的黑色、蓝色或绿色液晶显示器是不令人满意的。

[0045] 其它市售可得的蒽醌染料,例如 B. D. H. Chemicals 出售的 D-27,其具有更好的有序参数,例如 0.60-0.66,但是该染料的吸收峰比上述 Waxoline GreenG 的低,D-27 的吸收峰约 612nm。另一蒽醌染料,Hofftman-LaRoche Company 生产的 4,8- 二氨基 -1,5- 二羟基 -3-(4- 庚氧基苯基) 蒽醌具有有序参数 0.74 而吸收峰在 645nm。在美国专利 No. 3,864,022 和美国专利 No. 3,960,750 中,称作 1,4- 二 -n- 丁基氨基蒽醌的蓝色蒽醌类染料与其它染料联合使用,该专利通过引用引入本文。该染料与液晶分子联合使用,但是其具有吸收峰小于 650nm 和相对低的有序参数。B. D. H. Chemicals Limited, Poole, Dorset 公开了其它光稳定蒽醌多色性染料,然而,这些染料具有吸收峰小于 650nm 并通常具有相对低的有序参数,也就是说 S 小于 0.60。美国专利 No. 2,628,963 描述了称作“Dacron”的适合对苯二甲酸乙二酯纤维染色的蒽醌系列蓝色染料,其通过引用引入本文。美国专利 No. 2,628,963 中的染料是 1,4- 二氨基 -2,3- 蒽醌 - 二羧酰胺。

[0046] 美国专利 No. 4,122,027 公开了具有三个偶氮 (-N = N-) 结合基团以及具有适当的有序参数 (S 大于 0.70) 的二色性染料,其通过引用引入。美国专利 No. 4,122,027 中的高有序参数二色性染料是 4,4' - 双 -(取代萘并) 偶氮苯。尽管美国专利 No. 4,122,027 中的上述染料适合液晶混合物染色并且具有用于液晶显示器的适当特性 (例如溶解性),但其通常需要提高这些特性并且提供尤其在波长大于 600nm 时,具有更强烈或饱和的颜色的偶氮染料。

[0047] 美国专利 No. 4,128,497 公开了二色性液晶混合物,每种具有液晶材料和至少一种溶解于其中的二色性染料,该二色性染料具有多个偶氮结合基团并且表征为有序参数 S 大于 0.65 且最大吸收波长在约 495-620nm 的范围,其通过引用引入本文。尽管美国专利

No. 4, 128, 497 的染料可以溶解于液晶组合物以形成适当颜色的液晶显示器,其通常需要改善用于液晶组合物的二色性染料的颜色,尤其是由于波长区的移动而提供吸收带位于更长波长的染料,并因此提供更饱和的颜色,尤其是更饱和的蓝色,而不牺牲液晶中染色的溶解性,并优选地增加液晶组合物中染料的溶解性。

[0048] 其它适合与液晶材料一起用于溶液并含有偶氮连接的染料化合物(包括三偶氮染料)是本领域公知的。在通过引用引入本文的美国专利 No. 4, 145, 114 中,提出了相当多的染料化合物用于液晶材料。尽管美国专利 No. 4, 145, 114 提出了多色性染料,其中没有证据表明由通式所包括的染料片段中与“A”部分(连接两个苯环)相邻的一个苯环上具有 2- 和 5- 位甲基取代的三-偶氮染料相关的任何反常特性被揭示或暗示,虽然美国专利 No. 4, 145, 114 公开在任一苯环的任一位置可以被甲基取代。尽管美国专利 No. 4, 145, 114 提出了许多多色性染料,但还需要改进偶氮染料并改进含有偶氮染料的液晶显示器。最终,需要在广义提出的现有技术该领域内选择特别的特征,组合物和条件以由此改进,并具体地改进偶氮染料的类别以及改进含有偶氮染料的液晶显示器。

[0049] 最优选的二色性或多色性染料宾客是至少选自 4,4'-双(4-N,N-二甲基氨基-2,6-二甲基苯并)偶氮苯、4,4'-双-(4-N,N-二甲基氨基-2-苯并)偶氮苯、4,4'-双-(4-N,N-二乙基氨基-2-甲基苯并)偶氮苯、4,4'-双-[2,5-二甲基-4-(4-乙基氨基萘并)-苯并偶氮苯和 4,4'-双-[2,5-二甲基-4-(4-甲基氨基萘并)苯并]偶氮苯的一种染料。

[0050] 液晶雾滴或畴通常分散在连续的粘结剂中。在一个实施方式中,宾-主液晶组合物可分散在连续的聚合物基质中。这类材料指“聚合物分散液晶”材料或“PDLC”材料。适合的亲水粘结剂包括天然产生的物质,例如蛋白、蛋白衍生物、纤维素衍生物(例如纤维素酯)、明胶和明胶衍生物、多糖、酪蛋白等,以及合成的水渗透胶体,例如聚(乙烯基内酰胺)、丙烯酰胺聚合物、乳胶、聚(乙烯基醇)及其衍生物、水解的聚醋酸乙烯酯、烷基和丙烯酸烷基磺酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物、聚酰胺、聚乙烯基吡啶、丙烯酸聚合物、马来酸酐共聚物、聚亚烷基氧化物、甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮、马来酸共聚物、乙烯胺共聚物、甲基丙烯酸共聚物、丙烯酰氧烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(acryloyloxyalkyl acrylate and methacrylates)、乙烯基咪唑共聚物、乙烯基硫醚共聚物以及含有苯乙烯磺酸的均聚物或共聚物。优选明胶。

[0051] 明胶来自称作胶原的材料。胶原具有高的甘氨酸含量以及高的亚氨基酸脯氨酸和羟脯氨酸。其具有由三条平行链形成的三螺旋结构。当胶原在水中高于一定温度加热时,其将变性而形成明胶。浓缩的明胶溶液在冷却后形成刚性胶。这一现象称作溶胶-凝胶转变或热凝胶化并且是溶液中明胶分子之间二级结合(例如氢结合)的结果。应该注意的是这一特性不限于明胶;例如琼脂的水溶液,来自海藻的多糖也将在冷却时形成刚性的胶。冷却时也发生部分的明胶复性。后者指形成三螺旋胶原样结构。如果明胶在干燥前不冷却则不形成则该结构。换句话说,如果该涂层在高于溶胶-凝胶转变温度的温度干燥,则明胶分子保持随机盘绕构型。螺旋结构的存在可被 x-射线衍射所检测。相比于随机弯曲的明胶,含有螺旋构型分子的冷却(chill set)明胶,在冷水和有机溶剂中具有相对低的溶解性。这一特性使得冷却明胶是印刷导电墨的有机溶剂和光调节材料之间的有效屏障。

[0052] 作为本文通用的术语,有用的“明胶”包括碱处理的明胶(牛骨或皮胶)、酸处理

的明胶（猪皮胶）、鱼皮明胶和明胶衍生物（例如乙酰化明胶和邻苯二甲酸化明胶）。可以使用任何类型的明胶，只要该明胶具有足够的分子重量以允许交联剂交联或固定或凝固。鱼明胶相比于哺乳动物明胶具有更低的亚氨基酸含量。如果亚氨基酸的含量更低，则溶胶-凝胶转变温度或热凝胶化温度或冷却温度更低。例如，衍生自深水鱼（例如鳕鱼、黑线鳕或青鳕）的明胶的冷却温度明显比牛明胶更低。这些明胶的水溶液保持液态直到约 10°C，而牛明胶的溶液在室温就将成为凝胶。其它可以单独或与明胶结合使用的亲水胶质包括葡聚糖、阿拉伯胶、玉米蛋白、酪蛋白、果胶、胶原衍生物、火棉胶、琼脂、木薯、白蛋白等。其它也有用的亲水胶质是水溶性聚乙烯基化合物，例如聚乙烯基乙醇、聚丙烯酰胺、聚（乙烯基吡咯烷酮）等。有用的液晶与明胶比率应该是液晶与明胶为 6 : 1-0.5 : 1 之间，优选 3 : 1。

[0053] 其它有机粘结剂（例如聚乙烯基乙醇 (PVA) 或聚乙烯氧化物 (PEO) 可以用作粘结剂中除明胶外的次要组分。该化合物优选地在与感光膜相关的装置上是可机械涂覆的。

[0054] 聚合物乳胶颗粒的悬浮液也适合用作粘结剂。乳胶颗粒可以基于任何适合的单体或诸如下述单体：氨基甲酸酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、乙烯基萘、烯属 (ethylenically) 不饱和单烯烃例如乙烯，丙烯，丁烯和异丁烯；乙烯基卤化物例如氯乙烯，溴乙烯，氟乙烯，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯，苯甲酸乙烯酯和丁酸乙烯酯； α -亚甲基脂族一元酸的酯例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸十二酯，丙烯酸正辛酯，丙烯酸 2-氯乙酯，丙烯酸苯酯， α -氯代丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯；丙烯腈，甲基丙烯腈，丙烯酰胺，乙烯基醚例如乙烯基甲基醚，乙烯异丁基醚和乙烯基乙基醚；乙烯基酮如乙烯基甲基酮，乙烯基己基酮和甲基异丙基酮；亚乙烯基卤化物例如偏二氯乙烯和偏氟氯乙烯 (vinylidene chlorofluoride)；和 N-乙烯基化合物例如 N-乙烯基吡咯，N-乙烯基咪唑，N-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮二乙烯基苯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，它们的混合物等。还优选聚酯和聚烯烃类或其组合的悬液。优选使用聚合物乳胶颗粒的悬液作为粘结剂。最优选的聚合物乳胶是聚氨基甲酸乙酯乳胶。

[0055] 粘结剂可能具有低的离子含量。粘结剂中存在离子可能阻碍穿过分散体的液晶材料产生电场。另外，粘结剂中的离子可以在电场存在下迁移，化学损害光调节层。液晶畴的涂层厚度、尺寸以及液晶畴材料的浓度指定为最佳光特性。迄今为止，利用剪切研磨机或其它机械分散工具进行液晶的分散以在光调节层内形成液晶畴。

[0056] 乳液中可以加入常规表面活性剂以改进层的涂覆。表面活性剂可以是常规设计，并以对应于溶液的临界微泡浓度 (CMC) 的浓度提供。优选的表面活性剂是 Aerosol OT，其由 Cytec Industries, Inc 市售可得。

[0057] 在优选的实施方式中，液晶和明胶乳液被涂覆并干燥以最优化光调节层的光特性。在一个实施方式中，涂覆该层以提供含有基本上单层宾-主液晶畴的最终涂层。术语“基本上单层”由申请人所定义，指在与显示器平面垂直的方向，只有一个夹在电极间的畴层超过显示器面积（或图像层）的 90%。单层所需的材料量可以通过基于单个畴尺寸的计算而确定。

[0058] 也可以包括在乳液储藏和材料操作期间防止明胶降解的抑菌剂。涂覆时，乳液中的明胶浓度优选基于乳液重量的约 2-20 重量百分数。在最终的乳液中，液晶材料可以 15%

的浓度在 5% 的明胶溶液中分散。

[0059] 可以使用交联剂或硬化剂以保护在自组装后形成的密堆积的涂覆雾滴单层的结构。尽管优选交联,但也可使用其它固定密堆积的畴单层结构的方法。交联剂的作用可以基于明胶中的某些氨基酸残基的反应来表征。例如交联时组氨酸的量通常从约 4% 个残基减少至 2.5% 个残基。另外,羟基赖氨酸的量从约 6.9% 个残基减少至 5.1% 个残基。已知许多常规硬化剂交联明胶。明胶交联剂(即硬化剂)以基于所用干燥的明胶材料固体的量至少约 0.01wt. % 的量包括,并优选约 0.1- 约 10wt. %,更优选按重量计约 1- 约 5% 的量,对于干燥的明胶指在环境条件下基本上干燥的明胶,例如相比于膨胀的明胶,从 Eastman GelCo. 获得的。如果需要可以使用一种以上的明胶交联剂。

[0060] 适合的硬化剂可包括有机、无机硬化剂,例如醛硬化剂和烯炔硬化剂。无机硬化剂包括例如铝盐,特别是硫酸盐,钾盐和铵矾,碳酸铅铵,铬盐例如硫酸铬和铬钾矾,以及二氧化钛和二氧化锆的盐的化合物。代表性的有机硬化剂或者明胶交联剂可包括醛和相关化合物,吡啶鎓盐,烯炔,碳化二亚胺,和环氧化合物。所以,适宜的醛硬化剂包括甲醛和含有两种或以上醛基官能团的化合物例如乙二醛,戊二醛等。其它优选的硬化剂包括含有阻断的醛官能团的化合物例如四氢-4-羟基-5-甲基-2(1H)-嘧啶酮聚合物(Sequa **SUNREZ**® 700) 的醛,具有乙二醛醇类反应产物的聚合物,该产物由 1 单位脱水葡萄糖:2 单位乙二醛组成(从 Sequa Chemicals, Inc. 获得的 **SEQU AREZ**® 755), DME- 非三聚氰氨- 甲醛树脂,例如从 Sequa Chemicals, Inc. 获得的 Sequa CPD3046-76, 和 2,3- 二羟基-1,4- 二氧六环(DHD)。

[0061] 含有活性烯炔类官能团的硬化剂包括,例如双-(乙烯基磺酰基)-甲烷(BVSM)、双-(乙烯基磺酰基-甲基)醚(BVSME)、1,3,5- 三丙烯酰基六氢-s- 噻唑等。活化的烯炔类化合物定义为具有两个或多个烯键(尤其是未取代的乙烯基)、被相邻的吸(withdrawing)电子基团活化的化合物(The Theory of the Photographic Process, 4th Edition, T. H. James, 1977, Macmillan Publishing Co., page 82, 其通过引用引入本文)。硬化剂的其它实例可以在下述标准参考中发现,例如 The Theory of the Photographic Process, T. H. James, Macmillan Publishing Co., Inc. (New York 1977), 其通过引用引入本文,或者 Research Disclosure, September 1996, Vol. 389, Part HB (Hardeners) 或者 Research Disclosure, September 1994, Vol. 365, Item 36544, Part IIB (Hardeners), 其通过引用引入本文。Research Disclosure 由 Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley House, 12 North St., Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, England 出版。如美国专利 Nos. 3,689,274、2,994,611、3,642,486、3,490,911、3,635,718、3,640,720、2,992,109、3,232,763 和 3,360,372 所公开,最优选烯类硬化剂,其全部通过引用引入本文。

[0062] 在活化烯炔类的硬化剂中,优选的硬化剂种类尤其是包括两个或多个乙烯基磺基团的化合物。这些化合物在此指“乙烯基磺”。在许多专利中描述了这类化合物,包括例如美国专利 3,490,911、3,642,486、3,841,872 和 4,171,976,其全部通过引用引入本文。乙烯基磺硬化剂由于其与胶体制成的聚合物的交联能力而被认为作为硬化剂是有效的。

[0063] 涂覆和干燥后,乳胶颗粒结合以形成含有液晶雾滴的连续膜。该膜在第二水层涂覆于其上时也不被影响,因此消除了交联的需要。如果水溶性聚合物用作粘结剂,可以使用交联剂或硬化剂以保护在自组装后形成的密堆积的涂覆雾滴单层的结构。

[0064] 利用本领域技术人员已知的任何方法可以形成液晶雾滴或畴,该方法将允许控制畴尺寸。例如 Doane 等 (Applied Physics Letters, 48, 269 (1986)) 公开了聚合物粘结剂中含有约 $0.4 \mu\text{m}$ 丝状液晶雾滴 5CB 的聚合物分散液晶,其通过引用引入本文。相分离方法用于制备聚合物分离液晶。含有单体和液晶的溶液填充到显示器单元并且随后聚合该材料。聚合时,液晶变得不混溶并成核以形成雾滴。West 等 (Applied Physics Letters 63, 1471 (1993)) 公开了在聚合物粘结剂中含有宾-主混合物的聚合物分散液晶,其通过引用引入本文。再次使用相分离方法制备聚合物分散的液晶。液晶材料和聚合物(羟基官能化的聚甲基丙烯酸甲酯)以及聚合物的交联剂溶解于常用的有机溶剂甲苯并涂覆到氧化锡铟(ITO)基板。高温蒸发甲苯后在聚合物粘结剂中形成液晶材料的分散液。Doane 等和 West 等的相分离方法需要使用有机溶剂,这在某些制造环境下是不可能的。

[0065] 在一个优选的实施方式中,使用被称作“极限聚结”的方法以获得均一尺寸的液晶材料乳液。例如液晶材料可以在硅粉(finely divided silica)存在下均质化,该硅粉是极限聚结材料,例如来自 DuPont Corporation 的 LUDOX[®]。助剂材料可以加入水浴以驱动胶体颗粒至液-液界面。在优选的实施方式中,己二酸和 2-(甲基氨基)乙醇的共聚物可以在水浴中用作助剂。液晶材料可以利用超声分散以产生尺寸 1 微米以下的液晶畴。当移开超声能量时,液晶材料结合成均一尺寸的畴。Whitesides 和 Ross (J. Colloid Interface Sci. 169, 48 (1995))、Giermanska-Kahn, Schmitt, Binks 和 Leal-Calderon (Langmuir, 18, 2515 (2002)) 以及美国专利 No. 6, 556, 262 更全面的描述了极限聚结的方法,其全部通过引用引入本文。

[0066] 雾滴尺寸的分布是使得变异系数(cv)(定义为该分布的标准差除以算术平均数)小于 0.25, 优选小于 0.2 和最优选小于 0.15。极限聚结材料可以利用感光乳液涂覆机以板的导电性 $3000 \text{ohms}/\text{m}^2$ 涂覆到具有氧化锡铟的聚酯板上。可以干燥涂层以提供聚合分散的宾-主涂层。通过使用极限聚结,干燥的涂层内如果有,则是少量的更小的畴(具有不期望的电-光特性)。

[0067] 干燥涂层内的畴尺寸范围随着混合物干燥以及畴变平而变化。在一个实施方式中,生成的畴通过干燥过程变平并且具有平均厚度基本上小于其长度。畴变平可以通过适当的制剂以及涂层足够快的干燥而实现。

[0068] 优选地,畴是平的球形并具有平均厚度基本上小于其长度,优选至少小于 50%。更优选地,畴平均具有厚度(深度)与长度的比率是 1 : 2 至 1 : 6。畴变平可以通过适当的制剂以及涂层足够快的干燥而实现。畴优选具有直径 2-30 微米。图像层优选开始涂覆时具有厚度 10-150 微米,而干燥时具有厚度 2-20 微米。更优选地,图像层或光调节层具有厚度 2-10 微米,尤其如果光调节材料是宾-主液晶。

[0069] 液晶材料的平畴可以定义为具有主轴和次轴。在一个显示器或显示板的优选的实例中,多数畴的主轴尺寸比单元(或图像层)的厚度大。该尺寸关系在美国专利 No. 6, 061, 107 中示出,其通过引用整体引入本文。

[0070] 在通过引用引入本文的美国专利 Nos. 3, 600, 060 中,干燥的光调节材料的畴具有颗粒尺寸的直径以 10 : 1 的比率变化。这产生大畴和更小的寄生畴。寄生畴和最佳的更大畴相比具有降低的特征。降低的特征包括降低的亮度并且如果寄生畴足够小,则降低宾-主液晶的双稳定性。

[0071] 分散的畴具有平均直径 2-30 微米, 优选 5-15 微米。该畴在悬浮液中分散。干燥后的涂层的尺寸范围随着混合物干燥和畴变平而变化。

[0072] 通过改变硅和共聚物相对于液晶材料的量, 可以制造期望平均直径 (利用显微镜) 的均一畴尺寸的乳液。这一过程产生具有选择后的平均直径的畴。

[0073] 很好地记述了切换电压随厚度线性增加。由于期望具有最低的可能切换电压, 对于涂覆的雾滴层最优选均一的厚度, 假设该雾滴具有密堆积结构。在某些条件下, 例如干燥, 光调节材料的单分散雾滴将在表面自发组装成六方密堆积 (HCP) 结构。Denkov 等 (Nature, vol. 361, p. 26, 1993) 详细地描述了该过程, 其通过引用引入本文。当雾滴的悬液散布到表面, 雾滴开始采取随机的、紊乱的或不正确的分布。然而, 由于干燥的作用, 当水的水平达到雾滴的顶部, 存在称作毛细管力的强吸引力, 其驱动雾滴进入密堆积的有序或正确的结构。毛细管力的吸引能量比热能还大。然而, 雾滴的横向运动不被表面的强吸引或其所悬浮于其中的介质的粘性增加所阻碍是很重要的。如果粘结剂是明胶并且涂覆的雾滴层在干燥前冷却, 则将发生上述的后者情况。

[0074] 由雾滴的随机分布开始的二维密堆积结构的形成通常指二维结晶并且将具有单分散的雾滴群或具有多分散性低的雾滴群 (Kumacheva et al. Physical Review Letters vol. 91, page 1283010-1, 2003), 其通过引用引入本文。具有足够低的多分散性以产生密堆积结构的光调节材料的雾滴群可通过极限聚结方法实现。该密堆积结构在光学显微镜下易于观察到。另外, 该密堆积结构具有重复类型或周期性, 其中重复距离是可见光波长的量级。具有该类型的涂层当在可见光源 (例如可见激光) 前放置时, 展示 Fraunhofer 衍射。Lisensky 等 Journal of Chemical Education, vol. 68, February 1991 全面描述了 Fraunhofer 衍射现象, 其通过引用引入本文。

[0075] 对于完全单分散雾滴 (cv 小于 0.1) 得到六方密堆积 (HCP) 结构。该结构的衍射类型是点的形式。如果存在低的多分散性水平 (cv 在 0.1-0.2 之间), 密堆积结构的衍射类型是单环或一套同心环的形式。

[0076] 在最优选的实施方式中, 涂覆雾滴的密堆积单层结构在涂层干燥后被保护。这允许第二水层涂覆于含有光调节材料的层上而不干扰该密堆积结构。在一个优选的实施方式中, 第二水层对光调节材料起保护过覆层 (overcoat) 的作用。在又一个优选的实施方式中, 第二水层可含有对比度控制剂, 例如分散的二氧化钛颗粒以产生白色背景。

[0077] 本发明的另一方面涉及显示板, 其含有基板、在基板上形成的电导层、以及含有图像层的液晶, 该液晶包括利用上述方法形成的、置于电导层之上的宾-主材料。

[0078] 如本文所使用, 短语“液晶显示器” (LCD) 是一类在各种电子装置中使用的平板显示器。液晶装置至少包括基板、至少一个导电层和液晶层。液晶装置还可包括两个极化材料板, 其在极化板之间具有液晶溶液。极化材料板可包括玻璃或透明塑料的基板。液晶装置还可包括功能层。在一个液晶装置的实例中, 用导电层涂覆透明的、多层柔性支撑物, 其可被图样化, 在其上涂覆光调节液晶层。应用另一导电层并且用介电层过覆, 电介质导电排触点 (row contact) 附着于其上, 该附着包括通过允许导电层和电介质导电排触点之间互联的洞。液晶层和其它 (第二) 导电层之间可应用可选的纳米色素功能层。

[0079] 液晶 (LC) 用作光学开关。通常用透明的、导电电极制造基板, 其中电“驱动”信号耦合。驱动信号引发电场, 其可造成液晶材料中的相改变或状态改变, 因此根据其相和 / 或

状态表现不同的光反射特征。

[0080] 典型的最简单的显示器包括支撑常规聚合分散电调节材料的板。该板包括基板。基板可以由聚合材料（例如由聚酯塑料形成的 Kodak Estar 软片基）制成，并具有厚度 20-200 微米。例如，基板可以是 80 微米厚的透明聚酯板。也可以使用其它聚合物（例如透明聚碳酸酯）。或者基板可以是薄的、透明玻璃。

[0081] 在本发明优选的实施方式中，简单的显示器装置或显示板沿着垂直于显示器面的线具有一个液晶材料图像层，优选地，于柔性基板上涂覆单层。该结构，和垂直堆叠的图像层（每个在相对的基板间）相比，对于单色架标记等尤其有益。然而，在一些实例中，具有堆叠图像层的结构对提供额外的优点是可选的。

[0082] 柔性塑料基板可以是任何柔性自-支撑塑料膜，其支撑薄导电金属层。“塑料”指高聚合物，通常由聚合合成树脂制成，其可与其它成分（例如固化剂、填料、增强剂、着色剂和增塑剂）结合。塑料包括热塑材料和热固材料。

[0083] 柔性塑料膜必须具有足够厚度和机械完整性以便自支撑，而必须不能太厚以至于是刚性的。通常，柔性塑料基板是复合膜中厚度最厚的层。因此，基板在很大程度上确定全结构复合膜的机械和热稳定性。

[0084] 柔性塑料基板材料的另一重要特征是其玻璃转变温度 (T_g)。T_g 定义为塑料材料将从玻璃态变成橡胶态的玻璃转变温度。其在材料可实际流动前可包括一个范围。用于柔性塑料基板的适当材料包括玻璃转变温度相对低（例如高至 150°C）的热塑料，以及更高玻璃转变温度（例如 150°C 以上）的材料。对用于柔性塑料基板的材料的选择将取决于下述因素，例如制造过程条件，例如沉积温度，和退火温度以及制造后的条件，例如显示器制造商的过程链 (processline)。下面讨论的某些塑料基板可以承受更高的处理温度而不损坏，该温度高至至少约 200°C，一些达到 300-350°C。

[0085] 通常柔性塑料基板是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)，聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)，聚醚砜 (PES)，聚碳酸酯 (PC)，聚砜 (polysulfone)，酚醛树脂，环氧树脂，聚酯，聚酰亚胺，聚醚酯，聚醚酰胺，醋酸纤维素，脂肪族聚氨酯，聚丙烯腈，聚四氟乙烯，聚偏二氟乙烯，聚甲基(x-丙烯酸甲酯)，脂肪族或脂环族聚烯烃，聚芳酯 (PAR)，聚醚酰亚胺 (PEI)，聚醚砜 (PES)，聚酰亚胺 (PI)，聚四氟乙烯聚(全氟烷氧基)含氟聚合物 (PFA)，聚醚醚酮 (PEEK)，聚醚酮 (PEK)，聚(乙烯四氟乙烯)含氟聚合物 (PETFE) 和聚(甲基丙烯酸甲酯)以及各种丙烯酸酯/丙烯酸甲基酯共聚物 (PMMA)。脂肪族聚烯烃可以包括高密度聚乙烯 (HDPE)，低密度聚乙烯 (LDPE)，和包括取向聚丙烯 (OPP) 的聚丙烯。脂环族聚烯烃可以包括聚(双(环戊二烯))。优选的柔性塑料基板是脂族聚烯烃或者聚酯。各种脂族聚烯烃适于柔性塑料基板。实例包括 Japan Synthetic Rubber Co., Tokyo, Japan 制造的 Arton®、Zeon Chemicals L. P., Tokyo Japan 制造的 Zeanor T 和 Celanese A. G., Kronberg Germany 制造的 Topas®。Arton 是聚(双(环戊二烯))) 缩聚物，其是聚合物膜。或者，柔性塑料基板可以是聚酯。优选的聚酯是芳香族聚酯（例如 Arylite）。尽管上面提出了各种塑料基板的实例，应理解的是基板也可以由其它材料（例如玻璃和石英）而形成。

[0086] 柔性塑料基板可以用硬涂层增强。通常硬涂层是丙烯酸涂层。该硬涂层通常具有厚度 1-15 微米，优选 2-4 微米并可以通过适当的可聚合材料的游离基聚合而提供，或者热或者紫外辐射所引发。根据基板可以使用不同的硬涂层。当基板是聚酯或 Arton，尤其优选

的硬涂层是称作“Lintec”的涂层。Lintec 含有紫外固化聚酯丙烯酸酯和胶体硅。当沉积于 Arton, 其具有表面组成为: 35% 的 C 原子, 45% 的 O 原子和 20% 的 Si 原子, 没有氢。另一尤其优选的硬涂层是由 Tekra Corporation, New Berlin, Wisconsin 以商品“Terrapin”名出售的丙烯酸涂层。使用的基板也可以是可移除的基板。

[0087] 显示器含有一个导电层。优选地, 也至少有一个其它导电层。导电层可直接与光调节层接触放置。或者可放置任何数量的其它层来间隔光调节层和导电层。然而, 应采取固化以保证间隔层的放置不明显恶化该装置的电性能, 例如需要更高的电场来切换液晶装置。

[0088] 一个可用于本发明的常规的导电层通常由初级 (primary) 金属氧化物组成并且优选是透明的。该导电层可包括其它金属氧化物, 例如氧化铟、二氧化钛、氧化镉、氧化镓、五氧化铌和二氧化锡参见 Polaroid Corporation 的国际专利申请号 No. WO 99/36261, 其通过引用引入本文。除了诸如氧化锡铟的初级 (primary) 氧化物, 该至少一种导电层还可以包括次生 (secondary) 金属氧化物, 例如铈、钛、锆、钪和 / 或钽的氧化物。参见 Fukuyoshi 等 (Toppan Printing Co.) 的美国专利 No. 5, 667, 853, 其通过引用引入本文。其它透明的导电氧化物包括但不限于 ZnO_2 , Zn_2SnO_4 , Cd_2SnO_4 , $Zn_2In_2O_5$, $MgIn_2O_4$, $Ga_2O_3-In_2O_3$, 或 TaO_3 。例如, 根据材料或下层材料可通过低温溅射技术或通过直接电流溅射技术 (例如 DC 溅射或 RF-DC 溅射) 形成导电层。导电层可以是透明的、氧化锡或氧化锡铟 (ITO) 或聚噻吩 (PEDOT) 的电导层。通常, 导电层溅射到基板上至电阻率小于 $2500\text{hms}/\text{m}^2$ 。或者导电层可以由诸如铜、铝或镍的金属形成的不透明的电导体。如果导电层是不透明的金属, 该金属可以是产生光吸收导电层的金属氧化物。

[0089] 氧化锡铟 (ITO) 是优选的导电材料, 因为其是具有良好环境稳定性、高达 90% 的透光率和低至 $200\text{hms}/\text{m}^2$ 电阻率的昂贵的有效导体。优选的氧化锡铟层的实例具有可见光区的 % T 大于或等于 80%, 即从大约 400nm-700nm, 以致该膜在显示器应用上是有用的。在一个优选的实施方式中, 导电层包括低温氧化锡铟层, 其是聚晶体。该氧化锡铟层优选地厚 10-120nm, 或 50-100nm 以实现塑料上的电阻率为 $20-600\text{hms}/\text{m}^2$ 。优选的氧化锡铟层的实例是 60-80nm 厚。光调节材料涂覆到图样化的氧化锡铟导体上以提供具有干厚度小于 50 微米的聚合物分散宾 - 主涂层, 优选小于 25 微米, 更优选小于 15 微米, 最优选小于约 10 微米。

[0090] 导体层优选被图样化。该导体层优选图样化成多个电极。该图样化的电极可用于形成液晶装置。在另一实施方式中, 两个导体基板相互面对放置并且宾 - 主液晶位于其中以形成装置。该图样化的氧化锡铟导电层具有多种尺寸。示例性的尺寸可以包括线宽 10 微米, 线间距 (即电极宽) 200 微米, 切口深 (即氧化锡铟导体厚度) 100nm。氧化锡铟厚度在 60, 70 和大于 100nm 的量级也是可以的。

[0091] 在典型的矩阵 - 可寻址的光发射显示器装置中, 多个光发射装置形成于单独的基板上并且以规则的格栅 (grid) 图案按组排列。可按行或列激活或行, 或者以具有单独阳极和阴极路径的有源矩阵激活。OLEDs 通常是这样制造: 首先沉积透明电极于基板上, 并图样化其至电极部分。然后沉积有机层到透明电极。可以在电极层形成金属电极。例如, Forrest 等的美国专利 No. 5, 703, 436 中使用了透明的氧化锡铟 (ITO) 作为空穴注入电极 (hole injection electrode), 而且 Mg-Ag-ITO 电极层用于电子注射, 其通过引用引入本文。

[0092] 除了第二导电层,其它方法可用于产生能够切换液晶层状态的场,其描述于例如美国专利申请 Nos. 20010008582A1、20030227441A1、20010006389A1、以及美国专利 Nos. 6, 424, 387、6, 269, 225 和 6, 104, 448,其全部通过引用引入本文。

[0093] 对于更高的导电性,其它导电层可包括基于银的层,其只含有银或含有含不同元素的银,该不同元素例如铝 (Al)、铜 (Cu)、镍 (Ni)、镉 (Cd)、金 (Au)、锌 (Zn)、镁 (Mg)、锡 (Sn)、铟 (In)、铊 (Ta)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、铈 (Ce)、硅 (Si)、铅 (Pb) 或钯 (Pd)。在优选的实施方式中,其它导电层或多层包括金、银和金 / 银合金中的至少其一,例如涂覆于具有更薄的金层的一侧或两侧的银层。参见 Polaroid Corporation 的国际专利申请号 No. WO 99/36261,其通过引用引入本文。在另一实施方式中,其它导电层或多层可包括银合金层,例如涂覆于具有氧化铟铈 (InCeO) 层的一侧或两侧的银层。参见美国专利 No. 5, 667, 853,其通过引用引入本文。

[0094] 这些其它导电层可通过用紫外照射多层导体 / 基板结构图样化以致导电层的部分从其上溶化 (ablate)。还已知使用近红外 (IR) 纤维激光在塑料膜上覆盖图像化金属导电层,通过在导体 / 膜结构上扫描图案直接溶化该导电层。参见国际专利申请号 No. WO 99/36261 以及 " 42.2 :A New Conductor Structure for Plastic LCD Applications Utilizing ' All Dry ' Digital Laser Patterning, " 1998 SID International Symposium Digest of Technical Papers, Anaheim, Calif., May 17-22, 1998, no. VOL. 29, May 17, 1998, pages 1099-1101,其全部通过引用引入本文。

[0095] 在一个实施方式中,其它导体是导电墨,例如来自 Acheson Corporation 的 ELECTRODAG 423SS 丝网印刷电导材料。该印刷材料是热塑树脂中的石墨粉颗粒。使用印刷墨形成这些导体以降低显示器成本。柔性支撑物在基板层、激光蚀刻导电层、机械涂覆聚合物分散宾 - 主层的使用以及印刷其它导体允许制造非常低成本的显示器。利用这些方法形成的小显示器由于廉价,无限制的再写应用而可以用作电子可擦写交易卡。

[0096] 液晶装置还可在导电层和基板之间包括至少一个“功能层”。该功能层可包括保护层或阻挡层。该用于实践本发明的保护层可以以众多公知技术中任何一种来应用,例如浸渍涂布、棒涂布、刮刀涂布、气刀涂布、凹版涂布和逆辊式涂布、挤出涂布、斜板式涂布、帘式涂布等。液晶颗粒和粘结剂优选在液体介质中混合在一起以形成涂覆组合物。该液体介质可以是诸如水或其它水溶液的介质,其中亲水胶体在表面活性剂存在或不存在时分散。优选的阻挡层可作为气体阻挡或水分阻挡起作用并且可包括 SiO_x、AlO_x 或 ITO。保护层 (例如丙烯酸硬涂层) 作用于防止激光渗透至保护层和基板之间的功能层,从而保护阻挡层和基板。功能层还可用作导电层与基板的粘附促进。

[0097] 在另一实施方式中,聚合物支撑物可进一步包括抗静电层以在辊运送或板加工期间控制在板或网上建立的不想要的电荷。在本发明的另一实施方式中,该抗静电层具有表面电阻率 10⁵-10¹² Ohms/m²,抗静电层通常不提供足够的电荷传导以阻止电荷积累至感光系统的防止灰雾点或阻止液晶显示其中不想要的点切换。而大于 10⁵ Ohms/m² 的层将组织电荷堆积,多数抗静电材料固有地并不很导电,并且在导电性大于 10⁵ Ohms/m² 的材料中,通常有一些颜色与它们相关,这将降低显示器的总透光特性。抗静电层与高度导电的氧化锡铟层分离并且当其在氧化锡铟层的网基板反面上时提供最佳的静电控制。这可以包括网基板自身。另一类型的功能层可以是颜色对比层。颜色对比层可以是辐射反射层或辐射吸收层。

在一些情况下,每种显示器中最后面的基板可优选地涂成白色。该颜色对比层还可以是其它颜色。在另一实施方式中,“白色”层包括研磨的非导电色素。材料被研磨成小于 1 微米以形成“纳米色素”。在一个优选的实施方式中,白色层反射穿过可见光光谱的所有波长的光,即从 400nm-700nm 波长。该白色层可含有白色色素分散体,例如二氧化钛分散体。该颜色对比层还可制成起阻挡层的作用。

[0098] 该功能层还可包括介电材料。为了本发明的目的,介电层是不导电的或阻断电流的层。该介电材料可包括紫外固化的、热塑、丝网印刷材料,例如来自 Acheson Corporation 的 Electrodag 25208 介电涂层。介电材料形成介电层。该层可包括开口以限定图像区(其与开口一致)。因为通过透明基板看到图像,标记是镜像。介电材料可形成粘附层以随后结合导电层至光调节层。

[0099] 可以通过众多公知技术中任何一种来应用含有本发明组合物的液晶,例如浸渍涂布、棒涂布、刮刀涂布、气刀涂布、斜板式(或液珠)涂布、帘式涂布等。

[0100] 涂覆后,通常通过简单的蒸发来干燥该层,该蒸发可通过已知的技术(例如对流加热)加速。Research Disclosure No. 308119, Published Dec. 1989, pages 1007-1008 中进一步详细地描述了已知的涂覆和干燥方法,其通过引用引入本文。

[0101] 利用廉价、高效分层的方法可以形成涂覆板。单独的大体积板材料可以被涂覆并形成不同类型的更小的板以用于显示器装置,例如交易卡,货架标签、大幅面标志等。根据本发明的板形式的显示器是廉价的、简单的、并且使用低成本方法制造。

[0102] 在优选的实施方式中,包括宾-主聚合物分散液晶组合物的图像层或光调节层被首先应用并保持于明胶的冷却温度或溶胶-凝胶转变温度上。干燥后,允许该层中的粘结剂交联以保护密堆积的涂覆雾滴的单层分布。然后应用含有明胶的第二水层。该第二水层含有分散的二氧化钛颗粒以提供白背景。该涂层在第二层干燥前被冷却以便允许第二层中的明胶分子采用螺旋结构。在优选的商业实施方式中,待涂覆的基板是移动的网的形式。完成了涂覆的液晶板的制造后,该板材料可以切成多个更小的、个体区域以用于各种显示器或其它用途。

[0103] 密堆积的均一厚度的单层对于表面粗糙度可提供增强的性能。在含有非-均一雾滴或小囊的常规液晶涂层中,表面粗糙度的均方根(RMS)被测量为约 6 微米。这是非常高的表面粗糙度数值,如果将 UV 固化的丝网印刷导电墨用作第二电极,该值将导致不规则或不完整的固化。不规则的固化将导致提高的切换电压。另外,因为切换电压直接与涂覆层的厚度相关,这一表面粗糙度的大小也将导致穿过显示器区域的切换电压的明显不均一性。在该密堆积的单层中自组装的雾滴或畴证明表面粗糙度 RMS 小于 1.5 微米,更优选小于 1.0 微米和最优选小于 0.5 微米。

[0104] 提供下述实例以说明本发明。

[0105] 实施例 1(发明)

[0106] 本实施例示出利用本发明的方法制造宾-主 PDLC 显示器并评价。

[0107] 来自 Nematel, Germany 的二色性染料 Blue AB4 与来自 Merck 的丝状主体混合物 BL087 结合以制备含有 1wt% 二色性染料的宾-主液晶组合物。

[0108] 宾-主液晶组合物的分散体制备如下。向 241g 蒸馏水中加入 3.6g 的 Ludox™ 胶体硅悬液以及 7.4g 的 10% w/w 甲基氨基乙醇和己二酸的共聚物的水溶液。向其中加入 108g

宾-主液晶组合物。利用 Silverson 搅拌器在 5000rpm 搅拌混合物。然后将其以 3000psi 通过微射流仪。最后,生成的分散体通过 23 μm 的过滤膜。利用 Coulter Counter 测量分散体中的雾滴尺寸分布。发现平均尺寸是 9.7 微米,且变异系数 (cv) 是 0.14。

[0109] 上述分散体与来自 Norland Products Inc. 的鱼皮明胶 (具有平均分子重量 83800 和多分散性 3.4)、聚乙烯醇 (PVA) (来自 Nippon Gohsei Limited 的 GL-05 类型) 水溶液、Aerosol OT 水和双 (乙烯砜基) 甲烷的水混合以得到含有 15% w/w 宾-主液晶材料、4.5% 鱼皮明胶、0.5% 的 PVA、0.07% 的 Aerosol OT 涂层助剂以及 0.1% 双 (乙烯砜基) 甲烷交联剂的涂层组合物。该组合物在带有氧化锡铟 (ITO) 的塑料支撑物上以 37.67 cm^3/m^2 散布以得到干燥的约 5400 mg/m^2 均一覆盖的宾-主液晶材料。该 PVA 阻止液晶畴在自组装期间粘结并帮助最小化涂层中的缺陷。从 Bekaert 获得具有溅射涂覆的 ITO 导体层 (分别是 300 ohm/m^2) 的塑料支撑物 (Dupont ST504)。ITO 层的厚度接近 240 埃。操作期间,将塑料支撑物置于保持在室温 (23 $^{\circ}\text{C}$) 的涂覆板上并且在相同温度递送或应用涂覆组合物。生成的涂层然后在环境条件 (23 $^{\circ}\text{C}$) 下干燥。鱼明胶在室温没有冷却并因此在干燥开始时没有冷却。

[0110] 干燥后的涂层样品面对氩氛激光 (Spectra Physics model 155A) 定位。在涂层后支持的白纸板上观察到由 Fraunhofer 衍射造成的衍射环,表明有序的密堆积雾滴单层。

[0111] 另外保持涂层 48h 以允许明胶交联彻底。然后将涂层置于保持室温 (23 $^{\circ}\text{C}$) 的涂覆板上。然后利用涂布刀将含有 4wt% 的 IV 型牛明胶、3.2wt% 的分散的二氧化钛 (来自 DuPont 的 Ti-Pure R-706) 和蒸馏水中 0.1wt% 的 Aerosol OT 的组合物涂布于其上以组成保护过覆层。该涂层在室温干燥。对于该顶层或保护过覆层,涂覆板的温度和干燥温度都低于粘结剂的溶胶-凝胶转变温度。然后将基于银的导电墨丝网印刷于干燥的保护层上以完成显示器装置的构建。

[0112] 图 1 是示意图,示出完整的显示器装置的结构。该装置包括支撑物 16、支撑物上的透明的导电层 15,其由光调节宾-主层 11 涂覆。该宾-主层 11 包括有序的畴 14 的单层,其含有丝状液晶主体和二色性染料。可选的白色对比/阻挡层 13 用于光调节层,其后是第二导电层 12,例如印刷的银电极。图 2 示出当由 1000Hz AC 方波驱动时,显示器在 40V 下的切换 (白) 状态 21 和未切换 (蓝) 状态 22。图 3 示出,在不同的视角 45 度 31、60 度 32 和视角 22.5 度 33 时,利用 Photo Research 705 光谱辐射计测量的蓝色状态的反射光谱。在每个视角的数据以作为波长函数的反射因数 (样品辐射度除以白色参照的辐射度) 作图。照明设备是由 Corning C5900 过滤膜固定的 100W 的石英卤钨灯以提供等于 D65 照明或日光的照明。很明显样品的彩色态光谱几乎不随视角而变化。

[0113] 实施例 2 (对照)

[0114] 该实施例示出胆甾相或手征性向列相 PDLC 显示器的制造及评价。

[0115] 通过向丝状主体 BL087 (来自 Merck) 加入适量高扭曲手征分子制备反射中心波长约 550nm 的手征性向列相液晶 (CLC) 组合物。

[0116] 以与实施例 1 中用于宾-主液晶材料所述相类似的方式制备 CLC 组合物的分散体并涂覆,除了到过覆层中使用碳黑的分散体代替二氧化钛作为对比对照试剂。

[0117] 图 4 示出利用与实施例 1 中所述相同的装置在不同的视角 45 度 41、60 度 42 和视角 22.5 度 43 下测量的样品的绿色反射状态的反射光谱。在此情况下,在更高视角下反射

光谱显著的移动至更低的波长,导致与纸上墨不相似的整体外观,而这在某些应用中可能是不许可的。

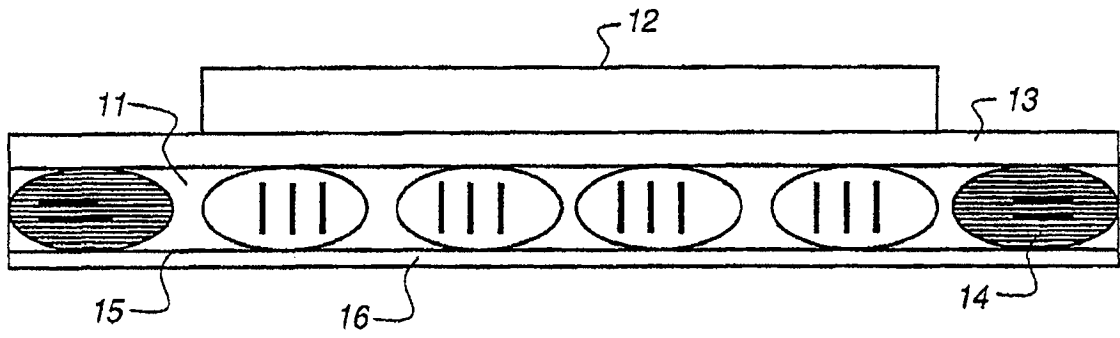


图 1

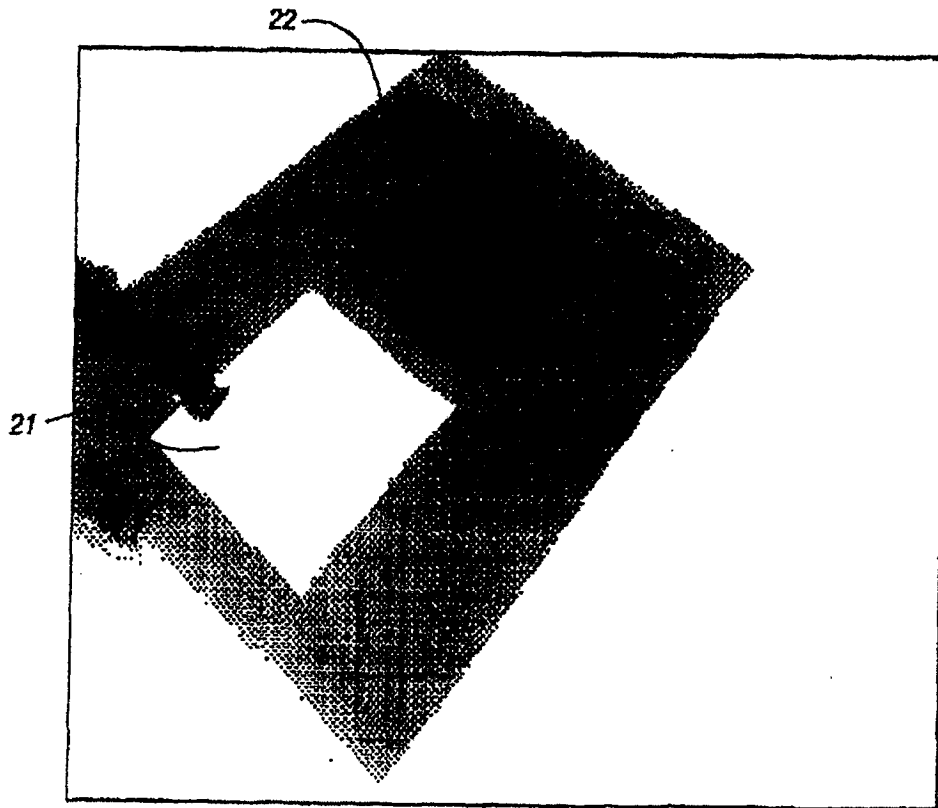


图 2

PAGE 2/2*RCVD AT 9/4/2007 2:50:42 PM[Eastern Daylight Time]* SVR :
USPTO-EFXRF-5/11*DNIS :2733201*CSID :585 477 1148*DURATION(mm-ss) :01-06
提交页 (26 条修改)

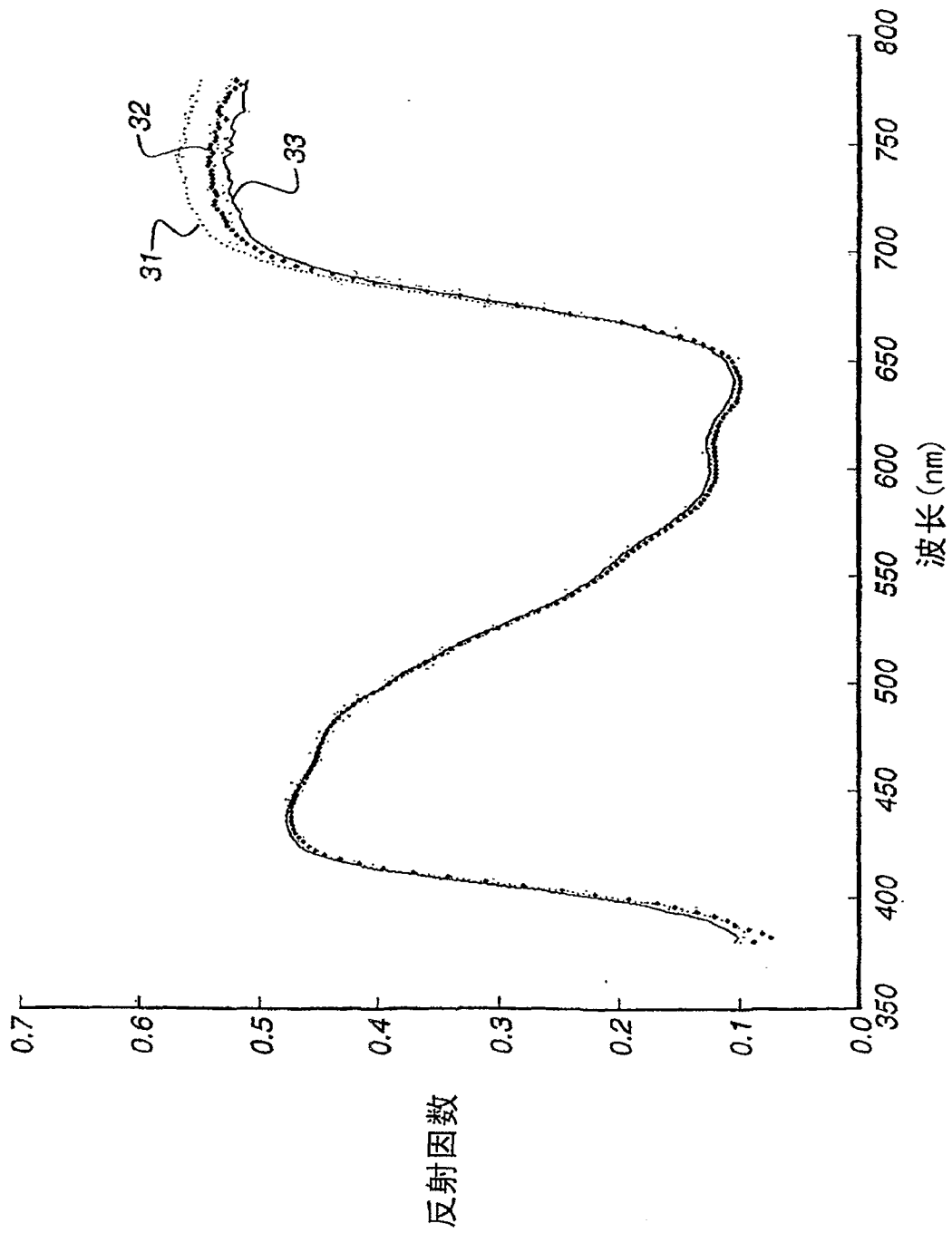


图 3

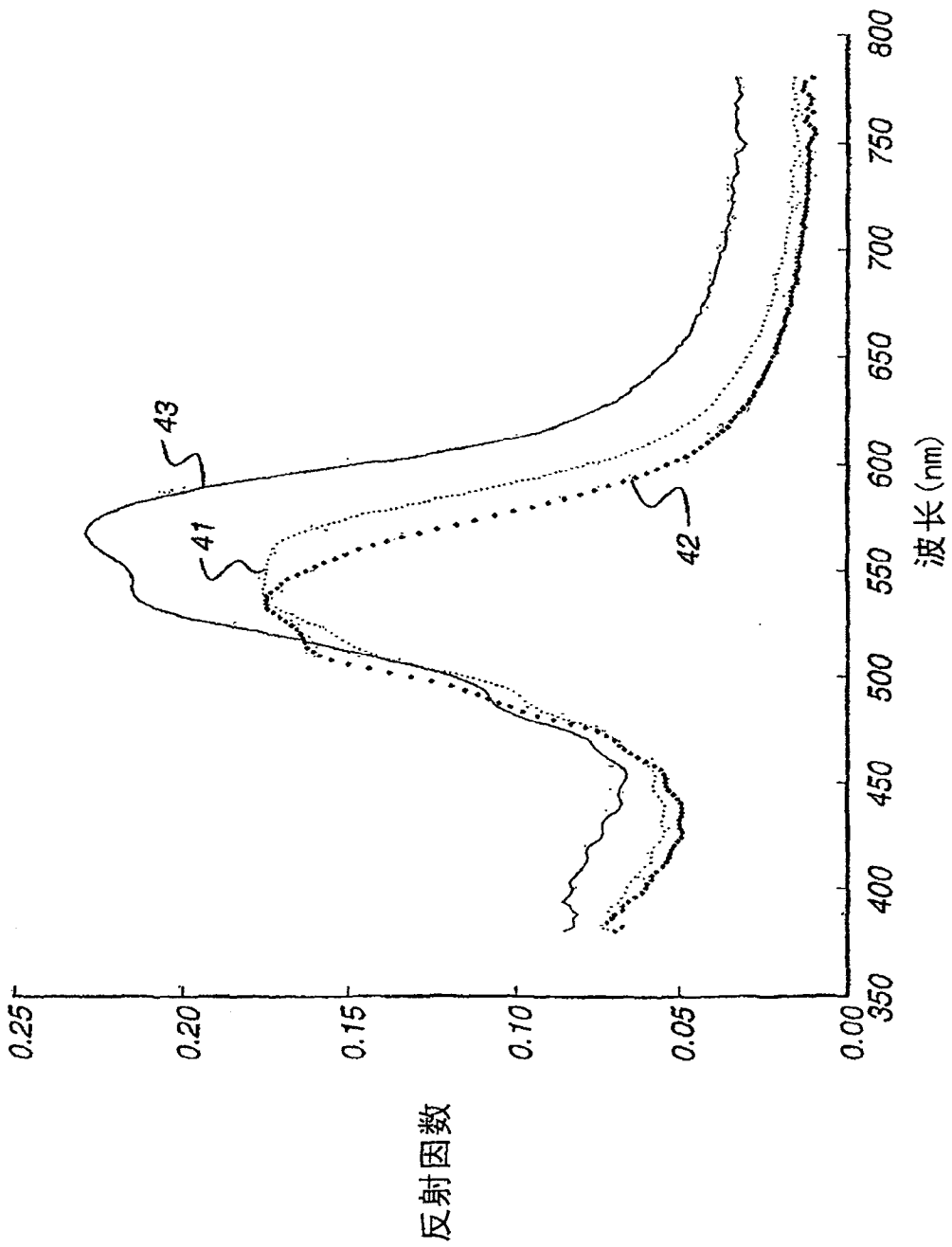


图 4