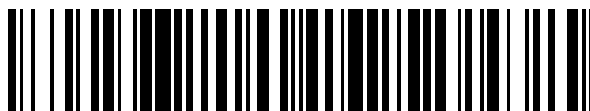


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 154**

51 Int. Cl.:

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

G02F 1/15 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2016** **PCT/US2016/055294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017** **WO17062345**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2016** **E 16854159 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2021** **EP 3359622**

54 Título: **Medios electroforéticos de baja temperatura mejorados**

30 Prioridad:

06.10.2015 US 201562237691 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.10.2021

73 Titular/es:

E INK CORPORATION (100.0%)
IP Department 1000 Technology Park Drive
Billerica, Massachusetts 01821-4165, US

72 Inventor/es:

WU, ZIYAN;
FEICK, JASON D.;
ABORN, JAMES H.;
LOCK, JOHN;
LADAVAC, KOSTA;
DUNKERLEY, ERIK;
DU, HUI y
BARYKINA-TASSA, OLGA VLADIMIROVNA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 859 154 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Medios electroforéticos de baja temperatura mejorados

5 ANTECEDENTES DE INVENCIÓN

Las pantallas electroforéticas a base de partículas han sido objeto de una investigación y un desarrollo intensos durante varios años. En tales pantallas, una pluralidad de partículas cargadas (denominadas en ocasiones partículas de pigmento) se mueven a través de un fluido bajo la influencia de un campo eléctrico. El campo eléctrico se proporciona normalmente mediante una película conductora o un transistor, tal como un transistor de efecto de campo. Las pantallas electroforéticas tienen buen brillo y contraste, ángulos de visión amplios, biestabilidad de estado y un bajo consumo de potencia en comparación con las pantallas de cristal líquido. Sin embargo, tales pantallas electroforéticas tienen velocidades de conmutación más lentas que las pantallas LCD y las pantallas electroforéticas son normalmente demasiado lentas para presentar visualmente vídeo en tiempo real. Adicionalmente, las pantallas electroforéticas pueden ser muy lentas a bajas temperaturas, porque la viscosidad del fluido limita el movimiento de las partículas electroforéticas. A pesar de estas deficiencias, pueden encontrarse pantallas electroforéticas en productos cotidianos tales como libros electrónicos (lectores de libros electrónicos), teléfonos móviles y cubiertas de teléfonos móviles, tarjetas inteligentes, señales, relojes de pulsera, etiquetas de estantería y unidades flash.

Muchos medios electroforéticos comerciales presentan visualmente de manera esencial solo dos colores, con un gradiente entre los extremos negro y blanco, conocido como "escala de grises". Tales medios electroforéticos usan o bien un único tipo de partícula electroforética que tiene un primer color en un fluido coloreado que tiene un segundo color diferente (en cuyo caso, el primer color se presenta visualmente cuando las partículas se encuentran adyacentes a la superficie de visión de la pantalla y el segundo color se presenta visualmente cuando las partículas están separadas de la superficie de visión), o bien tipos primero y segundo de partículas electroforéticas que tienen colores primero y segundo diferentes en un fluido no coloreado. En el último caso, el primer color se presenta visualmente cuando el primer tipo de partículas se encuentran adyacentes a la superficie de visión de la pantalla y el segundo color se presenta visualmente cuando el segundo tipo de partículas se encuentran adyacentes a la superficie de visión). Normalmente los dos colores son negro y blanco.

Si se desea una pantalla a todo color, puede depositarse una disposición de filtros de color sobre la superficie de visión de la pantalla monocromática (negra y blanca). Las pantallas con disposiciones de filtros de color se basan en compartir área y mezclar colores para crear estímulos de color. El área de pantalla disponible se comparte entre tres o cuatro colores primarios tales como rojo/verde/azul (RGB) o rojo/verde/azul/blanco (RGBW), y los filtros pueden disponerse en patrones de repetición unidimensionales (raya) o bidimensionales (2x2). También se conocen en la técnica otras elecciones de colores primarios o más de tres colores primarios. Los tres (en el caso de pantallas RGB) o cuatro (en el caso de pantallas RGBW) subpíxeles se eligen suficientemente pequeños, de modo que a la distancia de visión prevista se mezclen visualmente entre sí para dar un único píxel con un estímulo de color uniforme ("mezclado de colores"). La desventaja inherente de compartir área es que los colorantes están siempre presentes y que los colores solo pueden modularse conmutando los píxeles correspondientes de la pantalla monocromática subyacente a blanco o negro (activando o desactivando los colores primarios correspondientes). Por ejemplo, en una pantalla RGBW ideal, cada uno de los colores primarios rojo, verde, azul y blanco ocupa un cuarto del área de la pantalla (un subpíxel de cada cuatro), siendo el subpíxel blanco tan brillante como el blanco de la pantalla monocromática subyacente, y no siendo cada uno de los subpíxeles coloreados más luminoso que un tercio del blanco de la pantalla monocromática. El brillo del color blanco mostrado por la pantalla en conjunto no puede ser más de la mitad del brillo del subpíxel blanco (las áreas blancas de la pantalla se producen presentando visualmente el subpíxel blanco de cada cuatro, más cada subpíxel coloreado en su forma coloreada siendo equivalente a un tercio de un subpíxel blanco, de modo que los tres subpíxeles coloreados combinados contribuyen en no más que el subpíxel blanco). El brillo y la saturación de los colores se reduce compartiendo área con píxeles de color conmutados a negro. Compartir área es especialmente problemático cuando se mezcla amarillo, porque es más luminoso que cualquier otro color de igual brillo, y el amarillo saturado es casi tan brillante como el blanco. La conmutación de los píxeles azules (un cuarto del área de la pantalla) a negro hace que el amarillo sea demasiado oscuro.

El documento US 2014/0340430 A1 describe un medio electroforético que comprende un fluido no polar que tiene una baja constante dieléctrica (normalmente de aproximadamente 2), una pluralidad de partículas cargadas (que pueden ser de uno o más colores) y agentes de control de carga. Los párrafos [0098] a [0105] de esta solicitud publicada discuten en detalle tipos preferidos de agentes de control de carga. En el medio electroforético descrito en esta solicitud, cuando se aplica un primer impulso de direccionamiento al medio, una primera especie de partículas se mueven en un sentido en relación con el campo eléctrico, pero cuando se aplica un segundo impulso de direccionamiento, mayor que el primer impulso de direccionamiento, al medio, la primera especie de partículas se mueven en el sentido opuesto en relación con el campo eléctrico.

El documento US 6 113 810 A describe una pantalla electroforética que tiene una dispersión dieléctrica que comprende un fluido dieléctrico (no polar), una primera pluralidad de partículas de un primer color que tienen una carga superficial de una polaridad seleccionada dispersadas dentro del fluido dieléctrico, y una segunda pluralidad de partículas de un segundo color que tienen una carga superficial de polaridad opuesta a la de la primera pluralidad y una repulsión

estérica con respecto a las mismas, impidiendo la coagulación de las pluralidades primera y segunda. Se añaden agentes de control de carga a la dispersión para establecer polaridades opuestas en las respectivas partículas.

El documento US 2001/0039879 A1 describe un filtro de filtración de aire formado de material tal como una fibra unida a resina que forman un material textil tejido o no tejido, redes termoplásticas, disolución de resina fijadora y/o agentes antimicrobianos, en el que dicho material está combinado o recubierto para contener del 0,01 al 20% en peso de un agente de control de carga positiva y/o negativa. El filtro se carga para aplicar una carga electrostática al mismo. Los párrafos [0073] a [0079] de esta solicitud publicada contienen una discusión detallada de agentes de control de carga apropiados, que funcionan mediante la carga triboeléctrica de partículas.

Aunque sean aparentemente simples, los medios electroforéticos y dispositivos electroforéticos presentan comportamientos complejos. Por ejemplo, se ha descubierto que pulsos de voltaje de “encendido/apagado” simples son insuficientes para conseguir texto de alta calidad en lectores de libros electrónicos. Más bien se necesitan “formas de onda” complicadas para controlar las partículas entre estados y para garantizar que el nuevo texto presentado visualmente no conserve una memoria del texto anterior, es decir, una “sombra”. Véase, por ejemplo, el documento US 2015/0213765 A1. Combinada con las complejidades de los campos eléctricos, la fase interna, es decir, la mezcla de partículas (pigmento) y el fluido, puede presentar un comportamiento inesperado debido a interacciones entre especies cargadas y el entorno circundante (tal como un medio de encapsulación) tras la aplicación de un campo eléctrico. Adicionalmente, pueden resultar comportamientos inesperados de impurezas en el fluido, pigmentos o medio de encapsulación. Por consiguiente, es difícil predecir cómo responderá una pantalla electroforética a variaciones en la composición de la fase interna.

Los inventores reconocen un gran número de patentes y solicitudes concedidas a, o a nombre de, el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) y E Ink Corporation que describen diversas tecnologías usadas en medios electroforéticos encapsulados y otros medios electroópticos. Tales medios encapsulados comprenden numerosas cápsulas pequeñas, cada una de las cuales comprende en sí misma una fase interna que contiene partículas electroforéticamente móviles en un medio fluido, y una pared de cápsula que rodea la fase interna. Normalmente, las cápsulas están retenidas en sí mismas dentro de un aglutinante polimérico para formar una capa coherente posicionada entre dos electrodos. Las tecnologías descritas en estas patentes y solicitudes incluyen:

(a) Partículas electroforéticas, fluidos y aditivos de fluido; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 7.002.728 y 7.679.814;

(b) Cápsulas, aglutinantes y procesos de encapsulación; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 6.922.276 y 7.411.719;

(c) Películas y subconjuntos que contienen materiales electroópticos; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 6.982.178 y 7.839.564;

(d) Placas traseras, capas adhesivas y otras capas auxiliares y métodos usados en pantallas; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 7.116.318 y 7.535.624;

(e) Formación de color y ajuste de color; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 6.017.584; 6.664.944; 6.864.875; 7.075.502; 7.167.155; 7.667.684; 7.791.789; 7.839.564; 7.956.841; 8.040.594; 8.054.526; 8.098.418; 8.213.076; y 8.363.299; y las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2004/0263947; 2007/0223079; 2008/0023332; 2008/0043318; 2008/0048970; 2009/0004442; 2009/0225398; 2010/0103502; 2010/0156780; 2011/0164307; 2011/0195629; 2011/0310461; 2012/0008188; 2012/0019898; 2012/0075687; 2012/0081779; 2012/0134009; 2012/0182597; 2012/0212462; 2012/0157269; y 2012/0326957;

(f) Métodos para controlar pantallas; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 5.930.026; 6.445.489; 6.504.524; 6.512.354; 6.531.997; 6.753.999; 6.825.970; 6.900.851; 6.995.550; 7.012.600; 7.023.420; 7.034.783; 7.116.466; 7.119.772; 7.193.625; 7.202.847; 7.259.744; 7.304.787; 7.312.794; 7.327.511; 7.453.445; 7.492.339; 7.528.822; 7.545.358; 7.583.251; 7.602.374; 7.612.760; 7.679.599; 7.688.297; 7.729.039; 7.733.311; 7.733.335; 7.787.169; 7.952.557; 7.956.841; 7.999.787; 8.077.141; 8.125.501; 8.139.050; 8.174.490; 8.289.250; 8.300.006; 8.305.341; 8.314.784; 8.384.658; 8.558.783; y 8.558.785; y las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2003/0102858; 2005/0122284; 2005/0253777; 2007/0091418; 2007/0103427; 2008/0024429; 2008/0024482; 2008/0136774; 2008/0291129; 2009/0174651; 2009/0179923; 2009/0195568; 2009/0322721; 2010/0220121; 2010/0265561; 2011/0193840; 2011/0193841; 2011/0199671; 2011/0285754; y 2013/0194250 (estas patentes y solicitudes pueden denominarse a continuación en el presente documento las solicitudes MEDEOD (*M*ethods for *D*riving *E*lectro-optic *D*isplays, métodos para controlar pantallas electroópticas));

(g) Aplicaciones de pantallas; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 7.312.784 y 8.009.348; y

(h) Pantallas no electroforéticas, tal como se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 6.241.921; 6.950.220; 7.420.549 y 8.319.759; y la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2012/0293858.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona un medio electroforético que permite velocidades de conmutación más rápidas y un rango dinámico mayor cuando se usa en pantallas electroforéticas. El medio electroforético de la invención es generalmente similar a los descritos en los documentos US 2014/0340430 A1 y US 6 113 810 A mencionados anteriormente, porque comprende un fluido no polar, una pluralidad de primeras partículas cargadas y agentes de control de carga. Sin embargo, el medio electroforético de la invención está caracterizado porque los agentes de control de carga incluyen una amina cuaternaria y una cola polimérica insaturada que comprende monómeros de al menos 10 átomos de carbono de longitud. Los agentes de control de carga pueden formar complejos con las primeras partículas cargadas. Normalmente, el medio electroforético incluirá al menos una segunda partícula cargada, sin embargo, los medios electroforéticos de la invención pueden incluir muchos tipos diferentes de partículas cargadas, cada una de las cuales puede tener propiedades de carga y de movilidad diferentes de las otras partículas. Las partículas cargadas adicionales también pueden complejarse con los agentes de control de carga, por ejemplo, que incluyen una amina cuaternaria y una cola polimérica insaturada que comprende monómeros de al menos 10 átomos de carbono de longitud, sin embargo, además pueden usarse otros agentes de control de carga. En muchas realizaciones, la relación de agente de control de carga con respecto a primeras partículas cargadas es mayor de 1:1000 (p/p), por ejemplo, mayor de 1:500 (p/p), por ejemplo, mayor de 1:300 (p/p), por ejemplo, mayor de 1:200 (p/p), por ejemplo, mayor de 1:100 (p/p).

Los agentes de control de carga, que incluyen una amina cuaternaria y una cola polimérica insaturada que comprende monómeros de al menos 10 átomos de carbono de longitud, pueden incluir múltiples enlaces. Por ejemplo, la cola polimérica puede ser el producto de condensación de un monómero de ácido carboxílico insaturado que tiene un alcohol secundario. El polímero resultante incluirá una estructura principal de unidades de alqueno de repetición, así como cadenas alquilo colgantes (es decir, un polímero de peine). Otras colas poliméricas, derivadas de otros monómeros insaturados, también son adecuadas para su uso con la invención. En algunas realizaciones, la cola de polímero puede ser el producto de condensación de un monómero de ácido carboxílico insaturado que tiene un alcohol primario. En algunas realizaciones, la cola de polímero puede ser el producto de condensación de un monómero de ácido carboxílico insaturado que tiene un alcohol terciario.

Los medios electroforéticos de la invención están normalmente encapsulados cuando se usan en una pantalla para mejorar la velocidad de conmutación y para desincentivar la sedimentación gravitacional. Los medios electroforéticos pueden estar encapsulados en microcélulas o un coacervado proteico, tal como un coacervado que comprende gelatina. En otras realizaciones, los medios electroforéticos están dispersados, como suspensión, en un polímero. Cuando se incorpora a una pantalla, el medio encapsulado puede tener un rango dinámico de 55L* at 0°C cuando se controla mediante un pulso de control de 15 V, 500 ms.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 muestra la diferencia en la viscosidad entre dos medios electroforéticos que tienen fluidos no polares y una carga de pigmento idénticos, pero diferentes agentes de control de carga;

la FIG. 2 muestra que la conductividad de un medio electroforético varía significativamente con la inclusión de un agente de control de carga que tiene un grupo de cola insaturado;

la FIG. 3 ilustra el rendimiento mejorado de medios electroforéticos que incluyen agentes de control de carga que tienen un grupo de cola insaturado. El rendimiento mejorado es lo más notable a temperaturas inferiores (~ 0°C) y en condiciones de conmutación rápida (< 250 ms/pulso);

la FIG. 4 es una compilación de datos de rendimiento para diversos medios electroforéticos que incluyen agentes de control de carga insaturados (S16k, S19k) y saturados (S17k). Como se muestra en la FIG. 3, el rango dinámico y la velocidad de conmutación de formulaciones que incluyen agentes de control de carga insaturados se mejora mucho a temperaturas de funcionamiento inferiores (~ 0°C).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Tal como se indicó anteriormente, la presente invención proporciona medios electroforéticos. Los medios pueden incorporarse a pantallas, o a laminados de placa delantera o laminados de placa delantera invertido que se acoplan a una placa trasera para elaborar una pantalla. Los medios incluyen un fluido no polar y una pluralidad de primeras partículas cargadas dispersadas en el fluido no polar, estando las primeras partículas cargadas complejadas con un agente de control de carga que incluye una amina cuaternaria y una cola polimérica insaturada que comprende monómeros de al menos 10 átomos de carbono de longitud. Las formulaciones muestran una velocidad de conmutación y un rango dinámico a bajas temperaturas (es decir, aproximadamente 0°C) mejorados.

El término estado gris se usa en el presente documento en su significado convencional en la técnica de formación de imágenes para hacer referencia a un estado intermedio entre dos estados ópticos extremos de un píxel, y no implica necesariamente una transición negro-blanco entre estos dos estados extremos. Por ejemplo, varias de las patentes y

solicitudes publicadas de E Ink hicieron referencia a pantallas electroforéticas descritas más adelante en las que los estados extremos son blanco y azul intenso, de modo que un estado gris intermedio sería realmente azul pálido. De hecho, como ya se ha mencionado, el cambio en el estado óptico puede no ser un cambio de color en absoluto. Los términos negro y blanco pueden usarse a continuación en el presente documento para hacer referencia a los dos estados ópticos extremos de una pantalla, y deben entenderse como que incluyen normalmente estados ópticos extremos que no son estrictamente negro y blanco, por ejemplo, los estados blanco y azul oscuro mencionados anteriormente.

Los términos biestable y biestabilidad se usan en el presente documento en su significado convencional en la técnica para hacer referencia a pantallas que comprenden elementos de presentación visual que tienen estados de presentación visual primero y segundo que difieren en al menos una propiedad óptica, y de modo que después de que se haya controlado cualquier elemento dado, por medio de un pulso de direccionamiento de duración finita, para asumir o bien su primer o bien su segundo estado de presentación visual, después de que el pulso de direccionamiento ha terminado, ese estado persistirá durante al menos varios veces, por ejemplo, al menos cuatro veces, la duración mínima del pulso de direccionamiento requerido para cambiar el estado del elemento de presentación visual. En la patente estadounidense n.º 7.170.670 se muestra que algunas pantallas electroforéticas a base de partículas capaces de la escala de grises son estables no solo en sus estados negro y blanco extremos, sino también en sus estados de gris intermedios, y lo mismo es cierto de algunos otros tipos de pantallas electroópticas. Este tipo de pantalla se denomina de manera apropiada multiestable en vez de biestable, aunque por conveniencia, el término biestable puede usarse en el presente documento para cubrir pantallas tanto biestables como multiestables.

El término impulso, cuando se usa para hacer referencia al control de una pantalla electroforética, se usa en el presente documento para hacer referencia a la integral del voltaje aplicado con respecto al tiempo durante el periodo en el que se controla la pantalla.

Una partícula que absorbe, dispersa o refleja luz, ya sea en una banda ancha o a longitudes de onda seleccionadas, se denomina en el presente documento partícula coloreada o de pigmento. También pueden usarse diversos materiales distintos de pigmentos (en el sentido estricto de ese término significando materiales coloreados insolubles) que absorben o reflejan luz, tal como tintes o cristales fotónicos, etc., en los medios electroforéticos y las pantallas de la presente invención.

Muchas de las patentes y solicitudes mencionadas anteriormente reconocen que las paredes que rodean las microcápsulas discretas en un medio electroforético encapsulado podrían reemplazarse por una fase continua, produciendo así una denominada pantalla electroforética dispersada en polímero, en la que el medio electroforético comprende una pluralidad de gotas discretas de un fluido electroforético y una fase continua de un material polimérico, y que las gotas discretas de fluido electroforético dentro de una pantalla electroforética dispersada en polímero de este tipo pueden considerarse cápsulas o microcápsulas incluso aunque ninguna membrana de cápsula discreta esté asociada con cada gota individual; véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.866.760. Por consiguiente, para los propósitos de la presente solicitud, tales medios electroforéticos dispersados en polímero se consideran subespecies de medios electroforéticos encapsulados.

Un tipo relacionado de pantalla electroforética es una denominada pantalla electroforética microcelular. En una pantalla electroforética microcelular, las partículas cargadas y el fluido no están encapsulados dentro de microcápsulas, sino que en su lugar están retenidos dentro de una pluralidad de cavidades formadas dentro de un medio portador, normalmente una película polimérica. Véase, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 6.672.921 y 6.788.449, ambas concedidas a Sipix Imaging, Inc.

Tal como se indicó anteriormente, los medios electroforéticos requieren la presencia de un fluido. En la mayoría de los medios electroforéticos de la técnica anterior, este fluido es un líquido, pero los medios electroforéticos pueden producirse usando fluidos gaseosos; véanse, por ejemplo, Kitamura, T., *et al.*, Electrical toner movement for electronic paper-like display, IDW Japan, 2001, Paper HCS1-1, y Yamaguchi, Y., *et al.*, Toner display using insulative particles charged triboelectrically, IDW Japan, 2001, Paper AMD4-4). Véanse también las patentes estadounidenses n.ºs 7.321.459 y 7.236.291. Tales medios electroforéticos a base de gas parecen ser susceptibles a los mismos tipos de problemas debido a la sedimentación de partículas que los medios electroforéticos a base de líquido, cuando los medios se usan en una orientación que permite tal sedimentación, por ejemplo, en una señal en la que el medio se dispone en un plano vertical. De hecho, la sedimentación de partículas parece ser un problema más serio en medios electroforéticos a base de gas que en los que son a base de líquido, dado que la menor viscosidad de los fluidos en suspensión gaseosos en comparación con los líquidos permite una sedimentación más rápida de las partículas electroforéticas.

Una pantalla electroforética encapsulada normalmente no sufre del modo de fallo por aglomeración y sedimentación de los dispositivos electroforéticos tradicionales y proporciona ventajas adicionales, tales como la capacidad de imprimir o revestir la pantalla sobre una amplia variedad de sustratos flexibles y rígidos. (El uso de la palabra impresión pretende incluir todas las formas impresión y revestimiento, incluyendo, pero sin limitación: revestimientos dosificados previamente tales como revestimiento por matriz de parche, revestimiento por ranura o extrusión, revestimiento por deslizamiento o en cascada, revestimiento en cortina; revestimiento por rodillo tal como revestimiento por cuchilla

sobre rodillo, revestimiento por rodillo de avance y retroceso; revestimiento por grabado; revestimiento por inmersión; revestimiento por pulverización; revestimiento por menisco; revestimiento giratorio; revestimiento por cepillo; revestimiento por cuchilla de aire; procesos de serigrafía; procesos de impresión electrostática; procesos de impresión térmica; procesos de impresión por chorro de tinta; deposición electroforética (véase la patente estadounidense n.º 7.339.715); y otras técnicas similares.) Por tanto, la pantalla resultante puede ser flexible. Además, dado que el medio de presentación visual puede imprimirse (usando una variedad de métodos), la propia pantalla puede elaborarse de manera económica.

La patente estadounidense n.º 6.982.178 mencionada anteriormente describe un método de ensamblaje de pantallas electroforéticas (incluyendo una pantalla electroforética encapsulada). Esencialmente, esta patente describe un denominado laminado de placa delantera (FPL) que comprende, por orden, una capa eléctricamente conductora transmisora de luz; una capa de un medio electroóptico sólido en contacto eléctrico con la capa eléctricamente conductora; una capa adhesiva; y una lámina de liberación. Normalmente, la capa eléctricamente conductora transmisora de luz se portará sobre un sustrato transmisor de luz, que es preferiblemente flexible, en el sentido de que el sustrato puede enrollarse manualmente alrededor de un tambor de (por ejemplo) 10 pulgadas (254 mm) de diámetro sin deformación permanente. El término transmisor de luz se usa en esta patente y en el presente documento para significar que la capa así designada transmite suficiente luz para posibilitar que un observador, que mira a través de esa capa, observe el cambio en los estados de presentación visual del medio electroóptico, que se verá normalmente a través de la capa eléctricamente conductora y el sustrato adyacente (si está presente); en los casos en los que el medio electroóptico presenta visualmente un cambio en la reflectividad a longitudes de onda no visibles, el término transmisor de luz debería interpretarse naturalmente como que hace referencia a la transmisión de las longitudes de onda no visibles relevantes. El sustrato será normalmente una película polimérica y tendrá normalmente un grosor en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 mil (de 25 a 634 μm), preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 mil (de 51 a 254 μm). La capa eléctricamente conductora es convenientemente una capa de metal u óxido de metal delgada de, por ejemplo, aluminio u óxido de indio-estaño (ITO), o puede ser un polímero conductor. Películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) revestidas con aluminio o ITO están disponibles comercialmente, por ejemplo, como Mylar aluminizado (Mylar es una marca comercial registrada) de E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington DE, y tales materiales comerciales pueden usarse con buenos resultados en el laminado de placa delantera.

El ensamblaje de una pantalla electroóptica usando un laminado de placa delantera de este tipo puede efectuarse retirando la lámina de liberación del laminado de placa delantera y poniendo en contacto la capa adhesiva con la placa trasera en condiciones efectivas para provocar que la capa adhesiva se adhiera a la placa trasera, sujetando de ese modo la capa adhesiva, la capa de medio electroóptico y la capa eléctricamente conductora a la placa trasera. Este proceso está bien adaptado a la producción en masa, dado que el laminado de placa delantera puede producirse en masa, usando normalmente técnicas de revestimiento por rodillo sobre rodillo, y entonces cortarse en piezas de cualquier tamaño necesario para su uso con placas traseras específicas.

La patente estadounidense n.º 7.561.324 describe una denominada lámina de liberación doble que es esencialmente una versión simplificada del laminado de placa delantera de la patente estadounidense n.º 6.982.178 mencionada anteriormente. Una forma de la lámina de liberación doble comprende una capa de un medio electroóptico sólido intercalada entre dos capas adhesivas, estando una o ambas de las capas adhesivas cubiertas por una lámina de liberación. Otra forma de la lámina de liberación doble comprende una capa de un medio electroóptico sólido intercalada entre dos láminas de liberación. Ambas formas de la película de liberación doble están previstas para su uso en un proceso generalmente similar al proceso para ensamblar una pantalla electroóptica a partir de un laminado de placa delantera ya descrito, pero que implica dos laminaciones separadas; normalmente, en una primera laminación la lámina de liberación doble se lamina a un electrodo frontal para formar un subconjunto frontal, y entonces en una segunda laminación el subconjunto frontal se lamina a una placa trasera para formar la pantalla final, aunque el orden de estas dos laminaciones podría invertirse si se desea.

La patente estadounidense n.º 7.839.564 describe un denominado laminado de placa delantera invertido, que es una variante del laminado de placa delantera descrito en la patente estadounidense n.º 6.982.178 mencionada anteriormente. Este laminado de placa delantera invertido comprende, por orden, al menos una de una capa protectora transmisora de luz y una capa eléctricamente conductora transmisora de luz; una capa adhesiva; una capa de un medio electroóptico sólido; y una lámina de liberación. Este laminado de placa delantera invertido se usa para formar una pantalla electroóptica que tiene una capa de laminación adhesiva entre la capa electroóptica y el electrodo frontal o sustrato frontal; una segunda capa, normalmente delgada, de adhesivo puede estar presente o no entre la capa electroóptica y una placa trasera. Tales pantallas electroópticas pueden combinar una buena resolución con un buen rendimiento a baja temperatura.

Pantallas electroforéticas apiladas, de múltiples capas, se conocen en la técnica; véase, por ejemplo, J. Heikenfeld, P. Drzaic, J-S Yeo y T. Koch, Journal of the SID, 19(2), 2011, págs. 129-156. En tales pantallas, la luz ambiental pasa a través de imágenes en cada uno de los tres colores primarios sustractivos, en analogía precisa con la impresión de colores convencional. La patente estadounidense n.º 6.727.873 describe una pantalla electroforética apilada en la que tres capas de células conmutables se ponen sobre un fondo reflectante. Se conocen pantallas similares, en las que partículas coloreadas se mueven lateralmente (véase la solicitud internacional n.º WO 2008/065605) o, usando una

combinación de movimiento vertical y lateral, están secuestradas en micropicaduras. En ambos casos, cada capa está dotada de electrodos que sirven para concentrar o dispersar las partículas coloreadas de una manera píxel a píxel, de modo que cada una de las tres capas requiere una capa de transistores de película delgada (TFT) (dos de las tres capas de TFT tienen que ser sustancialmente transparentes) y un contraelectrodo transmisor de luz. Una disposición de electrodos compleja de este tipo es costosa de fabricar y en el presente estado de la técnica es difícil proporcionar un plano transparente de manera adecuada de electrodos de píxel, especialmente ya que el estado blanco de la pantalla tiene que verse a través de varias capas de electrodos. Las pantallas de múltiples capas también sufren de problemas de paralaje ya que el grosor de la pila de pantalla se aproxima a o supera el tamaño de píxel.

Las publicaciones de solicitud estadounidense n.ºs 2012/0008188 y 2012/0134009 describen pantallas electroforéticas multicolor que tienen una única placa trasera que comprende electrodos de píxel direccionables independientemente y un electrodo frontal transmisor de luz, común. Entre la placa trasera y el electrodo frontal está dispuesta una pluralidad de capas electroforéticas. Las pantallas descritas en estas solicitudes son capaces de reproducir cualquiera de los colores primarios (rojo, verde, azul, cian, magenta, amarillo, blanco y negro) en cualquier ubicación de píxel. Sin embargo, hay desventajas con respecto al uso de múltiples capas electroforéticas ubicadas entre un único conjunto de electrodos de direccionamiento. El campo eléctrico experimentado por las partículas en una capa particular es menor que el que sería el caso para una única capa electroforética direccionada con el mismo voltaje. Además, las pérdidas ópticas en una capa electroforética lo más próxima a la superficie de visión (por ejemplo, provocadas por dispersión de luz o una absorción no deseada) pueden afectar al aspecto de las imágenes formadas en capas electroforéticas subyacentes.

Se han hecho intentos para proporcionar pantallas electroforéticas a todo color usando una única capa electroforética. Por ejemplo, la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2013/0208338 describe una pantalla a color que comprende un fluido electroforético que comprende uno o dos tipos de partículas de pigmento dispersadas en un disolvente claro e incoloro o coloreado, estando el fluido electroforético intercalado entre un electrodo común y una pluralidad de electrodos de control. Los electrodos de control se mantienen a una cierta distancia con el fin de exponer una capa de fondo. La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2014/0177031 describe un método para controlar una célula de presentación visual llena de un fluido electroforético que comprende dos tipos de partículas cargadas que portan polaridades de carga opuesta y de dos colores de contraste. Los dos tipos de partículas de pigmento están dispersados en un disolvente coloreado o en un disolvente con partículas coloreadas no cargadas o ligeramente cargadas dispersadas en el mismo. El método comprende controlar la célula de presentación visual para presentar visualmente el color del disolvente o el color de las partículas coloreadas no cargadas o ligeramente cargadas aplicando un voltaje de control que es de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20% del voltaje de control completo. Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2014/0092465 y 2014/0092466 describen un fluido electroforético, y un método para controlar una pantalla electroforética. El fluido comprende un primer, segundo y tercer tipo de partículas de pigmento, todas las cuales están dispersadas en un disolvente o mezcla de disolventes. Los tipos primero y segundo de partículas de pigmento portan polaridades de carga opuesta, y el tercer tipo de partículas de pigmento tiene un nivel de carga que es menor de aproximadamente el 50% del nivel de carga del primer o segundo tipo. Los tres tipos de partículas de pigmento tienen diferentes niveles de voltaje umbral, o diferentes niveles de movilidad, o ambos.

La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0031031 describe un dispositivo de procesamiento de imágenes para procesar datos de imagen con el fin de presentar visualmente una imagen en un medio de presentación visual en el que cada píxel es capaz de presentar visualmente blanco, negro u otro color. Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2008/0151355; 2010/0188732; y 2011/0279885 describen una pantalla a color en la que partículas móviles se mueven a través de una estructura porosa. Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2008/0303779 y 2010/0020384 describen un medio de presentación visual que comprende primeras, segundas y terceras partículas de colores diferentes. Las primeras y segundas partículas pueden formar agregados, y las terceras partículas más pequeñas pueden moverse a través de aberturas que quedan entre las primeras y segundas partículas agregadas. La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2011/0134506 describe un dispositivo de presentación visual que incluye un elemento de presentación visual electroforético que incluye varios tipos de partículas encerradas entre un par de sustratos, siendo al menos uno de los sustratos translúcido y estando cada uno de los respectivos varios tipos de partículas cargado con la misma polaridad, difiriendo en las propiedades ópticas, y difiriendo en o bien la velocidad de migración y/o bien el valor umbral de campo eléctrico para el movimiento, estando previsto un electrodo de lado de pantalla translúcido en el lado de sustrato en el que está dispuesto el sustrato translúcido, estando previsto un primer electrodo de lado trasero en el lado del otro sustrato, dirigido hacia el electrodo de lado de pantalla, y estando previsto un segundo electrodo de lado trasero en el lado del otro sustrato, dirigido hacia el electrodo de lado de pantalla; y una sección de control de voltaje que controla los voltajes aplicados al electrodo de lado de pantalla, el primer electrodo de lado trasero y el segundo electrodo de lado trasero, de modo que los tipos de partículas que tienen la velocidad de migración más rápida de los diversos tipos de partículas, o los tipos de partículas que tienen el menor valor umbral de los diversos tipos de partículas, se mueven, en secuencia por cada uno de los diferentes tipos de partículas, al primer electrodo de lado trasero o al segundo electrodo de lado trasero, y entonces las partículas que se movieron al primer electrodo de lado trasero se mueven al electrodo de lado de pantalla. Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2011/0175939; 2011/0298835; 2012/0327504; y 2012/0139966 describen pantallas a color que se basan en la agregación de múltiples partículas y umbrales de voltaje. La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2013/0222884 describe una partícula

electroforética, que contiene una partícula coloreada que contiene un polímero que contiene grupos cargados y un agente colorante, y estando unido un polímero a base de silicona ramificado a la partícula coloreada y conteniendo, como componentes de copolimerización, un monómero reactivo y al menos un monómero seleccionado de un grupo específico de monómeros. La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2013/0222885 describe un líquido de dispersión para una pantalla electroforética que contiene un medio de dispersión, un grupo de partículas electroforéticas coloreadas dispersado en el medio de dispersión y que migra en un campo eléctrico, un grupo de partículas no electroforéticas que no migra y que tiene un color diferente al del grupo de partículas electroforéticas, y un compuesto que tiene un grupo polar neutro y un grupo hidrófobo, que está contenido en el medio de dispersión en una relación de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 1% en masa basado en todo el líquido de dispersión.

La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2013/0222886 describe un líquido de dispersión para una pantalla que incluye partículas flotantes que contienen: partículas de núcleo que incluyen un colorante y una resina hidrófila; y una envuelta que cubre una superficie de cada una de las partículas de núcleo y que contiene una resina hidrófoba con una diferencia en un parámetro de solubilidad de $7,95 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ o más. Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2013/0222887 y 2013/0222888 describen una partícula electroforética que tiene composiciones químicas especificadas. Finalmente, la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2014/0104675 describe una dispersión de partículas que incluye primeras y segundas partículas coloreadas que se mueven en respuesta a un campo eléctrico, y un medio de dispersión, teniendo las segundas partículas coloreadas un diámetro mayor que las primeras partículas coloreadas y la misma característica de carga que una característica de carga de las primeras partículas de color, y en la que la relación (Cs/Cl) de la cantidad de carga Cs de las primeras partículas coloreadas con respecto a la cantidad de carga Cl de las segundas partículas coloreadas por área unitaria de la pantalla es menor de o igual a 5. Algunas de las pantallas mencionadas anteriormente sí proporcionan pleno color, pero a costa de requerir métodos de direccionamiento que son largos y laboriosos.

Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 2012/0314273 y 2014/0002889 describen un dispositivo de electroforesis que incluye una pluralidad de primeras y segundas partículas electroforéticas incluidas en un líquido aislante, teniendo las primeras y segundas partículas diferentes características de carga que son diferentes entre sí; comprendiendo el dispositivo además una capa porosa incluida en el líquido aislante y formada de una estructura fibrosa.

Agentes de control de carga

Se prefiere que los polímeros formados sobre partículas mediante los presentes procesos incluyan grupos cargados o cargables, dado que tales grupos son útiles en controlar la carga en las partículas electroforéticas. La carga en partículas electroforéticas se controla normalmente añadiendo un agente de control de carga (CCA) al medio electroforético. En muchas realizaciones, el CCA es un tensioactivo que se adsorbe en las partículas y varía la carga en las mismas. Sin embargo, es adecuada cualquier mezcla que incluya partículas cargadas y un CCA que proporcione el rendimiento deseado. Por ejemplo, los CCA pueden complejarse con las partículas cargadas, absorberse en las partículas o pueden unirse covalentemente a la superficie de las partículas. Las partículas y los CCA pueden existir en un complejo con carga o estar asociados de manera suelta por medio de fuerzas de van der Waals.

Los agentes de control de carga a menudo cargan las partículas mediante procesos escasamente entendidos e incontrolados, y pueden conducir a una conductividad indeseablemente alta del medio electroforético. Además, dado que el agente de control de carga solo se adsorbe físicamente en las partículas y no se une a las mismas, cambios en las condiciones pueden provocar una desorción parcial o completa del agente de control de carga de las partículas, con cambios no deseados consecuentes en las características electroforéticas de las partículas. El agente de control de carga desorbido puede resorberse en otras superficies dentro del medio electroforético, y tal resorción tiene el potencial de provocar problemas adicionales.

El uso de agentes de control de carga es especialmente difícil en medios electroforéticos de partículas dobles, en los que un agente de control de carga puede adsorberse en la superficie de uno o ambos tipos de partículas electroforéticas. De hecho, los presentes inventores han observado casos en los que la adición de un agente de control de carga a un medio electroforético de partículas dobles, que estaba previsto para ser del tipo en el que los dos tipos de partículas portan cargas de polaridad opuesta, dio como resultado que algunas partículas de un tipo se cargasen de manera positiva y que otras partículas del mismo tipo se cargasen de manera negativa, convirtiendo por tanto el medio en esencialmente inútil para su propósito previsto. En el caso de un medio electroforético de partículas dobles encapsuladas, también es posible que el agente de control de carga se adsorba en la pared de la cápsula. Proporcionar grupos cargados dentro del polímero unido garantiza que estos grupos cargados permanezcan fijados a la partícula, esencialmente sin tendencia a desorberse (a menos que las propias cadenas de polímero se vuelvan capaces de desorción, como ya se ha discutido).

Como se ha descrito previamente, se prefieren agentes de control de carga que comprenden una amina cuaternaria y una cola polimérica insaturada que comprende monómeros de al menos 10 átomos de carbono de longitud. Las aminas cuaternarias comprenden un catión amonio cuaternario $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ unido a una molécula orgánica, por ejemplo, un grupo alquilo o un grupo arilo. Los agentes de control de carga de amina cuaternaria incluyen normalmente una cola no polar larga unida al catión amonio cargado, tal como las familias de aminas cuaternarias de ácido graso ofrecidas por Akzo Nobel bajo la marca comercial registrada ARQUAD. Los agentes de control de carga de amina

cuaternaria pueden adquirirse en una forma purificada, o los agentes de control de carga pueden adquirirse como producto de reacción que ha formado un agente de control de carga de amina cuaternaria. Por ejemplo, SOLSPERSE 17000 ("SOLSPERSE" es una marca comercial registrada de Lubrizol Corporation), puede adquirirse como producto de reacción de homopolímero de ácido 12-hidroxi-octadecanoico con N,N-dimetil-1,3-propanodiamina y bisulfato de metilo.

En realizaciones preferidas, la cola no polar de los agentes de control de carga de amina cuaternaria está insaturada, es decir, contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Inesperadamente, cuando se incorporan agentes de control de carga de amina cuaternaria insaturados a medios electroforéticos, los medios tienen velocidades de conmutación mejoradas, especialmente a bajas temperaturas. En algunas realizaciones, la cola no polar de los agentes de control de carga de amina cuaternaria se forma a partir de un compuesto polimérico u oligomérico, tal como un poliéster. En algunos casos, el poliéster puede formarse por medio de una reacción de condensación de ácido carboxílico, por ejemplo, un ácido graso, que tiene una amina secundaria. En tales casos, la reacción de condensación dará como resultado unidades de repetición que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono (es decir, insaturadas), con cadenas de carbono colgantes de repetición, que pueden estar saturadas o insaturadas. Tales agentes de control de carga de amina cuaternaria poliméricos insaturados están disponibles comercialmente de Lubrizol bajo los nombres comerciales SOLSPERSE 19000 y SOLSPERSE 16000. La longitud global del monómero a partir del que se forma la cola es de al menos 10 átomos de carbono de longitud, por ejemplo, 14 átomos de carbono de longitud, por ejemplo, 18 átomos de carbono de longitud. Los agentes de control de carga pueden añadirse al medio electroforético a una concentración de mayor de 1 g de agente de control de carga por cada 100 g de partículas cargadas. Por ejemplo, la relación de agente de control de carga con respecto a partículas cargadas puede ser de 1:30 (p/p), por ejemplo, 1:25 (p/p), por ejemplo, 1:20 (p/p). Los agentes de control de carga pueden tener un peso molecular promedio de más de 12.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 13.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 14.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 15.000 gramos/mol, por ejemplo, mayor de 16.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 17.000 gramos/mol, por ejemplo, más de más de 1 g de agente de control de carga por cada 100 g de partículas cargadas. Por ejemplo, la relación de agente de control de carga con respecto a partículas cargadas puede ser de 1:30 (p/p), por ejemplo, 1:25 (p/p), por ejemplo, 1:20 (p/p). Los agentes de control de carga pueden tener un peso molecular promedio de más de 12.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 13.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 14.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 15.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 16.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 17.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 18.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 19.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 20.000 gramos/mol, por ejemplo, más de 21.000 gramos/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio del agente de control de carga puede ser de entre 14.000 gramos/mol y 22.000 gramos/mol, por ejemplo, entre 15.000 gramos/mol y 20.000 gramos/mol. En algunas realizaciones, los agentes de control de carga tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 19.000 gramos/mol.

Pueden usarse agentes de control de carga adicionales, con o sin grupos cargados en revestimientos de polímero, para proporcionar una buena movilidad electroforética a las partículas electroforéticas. Pueden usarse estabilizadores para impedir la aglomeración de las partículas electroforéticas, así como impedir que las partículas electroforéticas se depositen de manera irreversible sobre la pared de la cápsula. Cualquier componente puede construirse a partir de materiales de una amplia gama de pesos moleculares (bajo peso molecular, oligoméricos o poliméricos), y puede ser un único compuesto puro o una mezcla. Puede usarse un agente de control de carga o director de carga opcional. Estos constituyentes consisten normalmente en tensioactivos de bajo peso molecular, agentes poliméricos, o combinaciones de uno o más componentes y sirven para estabilizar o modificar de otro modo el signo y/o la magnitud de la carga en las partículas electroforéticas. Propiedades de pigmento adicionales que pueden ser relevantes son la distribución de tamaño de partícula, la composición química y la solidez a la luz.

También pueden añadirse adyuvantes de carga. Estos materiales aumentan la efectividad de los agentes de control de carga o directores de carga. El adyuvante de carga puede ser un polihidroxicompuesto o un compuesto de aminoalcohol, y es preferiblemente soluble en el fluido de suspensión en una cantidad de al menos el 2% en peso. Los ejemplos de polihidroxicompuestos que contienen al menos dos grupos hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, 2,4,7,9-tetrametildecino-4,7-diol, poli(propilenglicol), pentaetilenglicol, tripropilenglicol, trietilenglicol, glicerol, pentaeritritol, tris(12-hidroxiestearato) de glicerol, monohidroxiestearato de propilenglicerol y monohidroxiestearato de etilenglicol. Los ejemplos de compuestos de aminoalcohol que contienen al menos una función alcohol y una función amina en la misma molécula incluyen, pero no se limitan a, triisopropanolamina, trietanolamina, etanolamina, 3-amino-1-propanol, o-aminofenol, 5-amino-1-pentanol y tetrakis(2-hidroxiethyl)etilendiamina. El adyuvante de carga está presente preferiblemente en el fluido de suspensión en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 miligramos por gramo ("mg/g") de la masa de partícula, y más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 mg/g.

Además de usar los agentes de control de carga insaturados descritos anteriormente, puede ser muy conveniente tratar las partículas (después de cualquier tratamiento preliminar tal como revestimiento con sílice) con una mezcla de dos reactivos, uno de los cuales porta el grupo cargado o cargable (o un grupo que se tratará eventualmente para producir el grupo cargado o cargable deseado), y el otro de los cuales porta el grupo polimerizable o iniciador de la polimerización. De manera deseable, los dos reactivos tienen el mismo, o esencialmente el mismo, grupo funcional que reacciona con la superficie de la partícula de modo que, si se producen variaciones menores en las condiciones de reacción, las tasas relativas a las que los reactivos reaccionan con las partículas cambiarán de una manera similar,

y la relación entre el número de grupos cargados o cargables y el número de grupos polimerizables o iniciadores de la polimerización permanecerá sustancialmente constante. Se apreciará que esta relación puede variarse y controlarse variando las cantidades molares relativas de los dos (o más) reactivos usados en la mezcla. Los ejemplos de reactivos que proporcionan sitios cargables, pero no grupos polimerizables o iniciadores de la polimerización incluyen 3-(trimetoxisilil)propilamina, N-[3-(trimetoxisilil)propil]dietilentriamina, N-[3-(trimetoxisilil)propil]etileno y 1-[3-(trimetoxisilil)propil]urea; todos estos reactivos de silano pueden adquirirse de United Chemical Technologies, Inc., Bristol, Pa., 19007. Como ya se ha mencionado, un ejemplo de un reactivo que proporciona grupos polimerizables, pero no grupos cargados o cargables, es metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.

Los complejos de partículas cargadas-CCA formados pueden usarse ventajosamente en todos los tipos de pantalla electroforética (concretamente de una sola partícula, de partículas dobles de carga opuesta, de partículas dobles de la misma polaridad y dispersada en polímero) descritos previamente. Sin embargo, los complejos de partícula cargada-CCA de la presente invención son especialmente útiles en pantallas electroforéticas de partículas dobles de carga opuesta, que son especialmente difíciles de estabilizar, dado que, como ya se ha mencionado, los dos tipos de partículas de polaridad opuesta se atraen inherentemente uno hacia otro y por tanto tienen una fuerte tendencia a formar agregados que pueden interferir con el funcionamiento electroforético de la pantalla. Los complejos de partículas cargadas-CCA descritos pueden usarse para construir un medio electroforético que tiene solo un tipo de partícula, tal como se usa en una ventana de transmisión variable. Los complejos de partículas cargadas-CCA descritos pueden usarse para construir un medio electroforético para su uso en pantallas de negro/blanco, es decir, que incluyen partículas negras y partículas blancas. Los complejos de partículas cargadas-CCA descritos pueden usarse para construir un medio electroforético para su uso en pantallas a color, es decir, que incluyen, por ejemplo, tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho tipos de partículas diferentes. Por ejemplo, puede construirse una pantalla en la que las partículas incluyen negro, blanco y rojo o negro, blanco y amarillo. Alternativamente, la pantalla puede incluir partículas rojas, verdes y azules, o partículas cian, magenta y amarillas, o partículas rojas, verdes, azules y amarillas.

Aparte de proporcionar el polímero en las partículas de pigmento, los medios electroforéticos de la presente invención pueden emplear los mismos componentes y técnicas de fabricación que en las patentes y solicitudes del Instituto de Tecnología de Massachusetts y E Ink Corporation mencionadas anteriormente.

Fluidos no polares

Como ya se ha indicado, el fluido de suspensión que contiene las partículas debe elegirse basándose en propiedades tales como densidad, índice de refracción y solubilidad. Un fluido de suspensión preferido tiene una baja constante dieléctrica (aproximadamente 2), alta resistividad de volumen (aproximadamente 1015 ohm-cm), baja viscosidad (menos de 5 centistokes ("cst")), baja toxicidad e impacto medioambiental, baja solubilidad en agua (menos de 10 partes por millón ("ppm")), alta gravedad específica (mayor de 1,5), un alto punto de ebullición (mayor de 90°C) y un bajo índice de refracción (menos de 1,2).

La elección del fluido no polar puede basarse en cuestiones de inertidad química, densidad coincidente con la partícula electroforética o compatibilidad química tanto con la partícula electroforética como la cápsula de delimitación (en el caso de pantallas electroforéticas encapsuladas). La viscosidad del fluido debe ser baja cuando se desee el movimiento de las partículas. El índice de refracción del fluido de suspensión también puede ser sustancialmente coincidente con el de las partículas. Tal como se usa en el presente documento, el índice de refracción de un fluido de suspensión "es sustancialmente coincidente" con el de una partícula si la diferencia entre sus respectivos índices de refracción es de entre aproximadamente cero y aproximadamente 0,3, y es preferiblemente de entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,2.

Los disolventes orgánicos no polares, tales como disolventes orgánicos halogenados, hidrocarburos ramificados o lineales saturados, aceites de silicona y polímeros que contienen halógeno de bajo peso molecular son algunos fluidos no polares útiles. El fluido no polar puede comprender un único fluido. Sin embargo, el fluido no polar será a menudo una combinación de más de un fluido con el fin de ajustar sus propiedades químicas y físicas. Además, el fluido no polar puede contener modificadores de la superficie adicionales para modificar la energía o carga superficial de la partícula electroforética o cápsula de delimitación. También pueden estar contenidos reactantes o disolventes para el proceso de microencapsulación (monómeros solubles en aceite, por ejemplo) en el fluido de suspensión. También pueden añadirse agentes de control de carga adicionales al fluido de suspensión.

Los disolventes orgánicos útiles incluyen, pero no se limitan a, epóxidos, tales como epóxido de decano y epóxido de dodecano; vinil éteres, tales como ciclohexilvinil éter y Decave (marca comercial registrada de International Flavors & Fragrances, Inc., Nueva York, N.Y.); e hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y naftaleno. Los disolventes orgánicos halogenados útiles incluyen, pero no se limitan a, tetrafluorodibromoetileno, tetracloroetileno, trifluorocloroetileno, 1,2,4-triclorobenceno y tetracloruro de carbono. Estos materiales tienen altas densidades. Los hidrocarburos útiles incluyen, pero no se limitan a, dodecano, tetradecano, los hidrocarburos alifáticos en la serie Isopar (marca comercial registrada) (Exxon, Houston, Tex.), Norpar (marca comercial registrada) (una serie de líquidos parafínicos normales), Shell-Sol (marca comercial registrada) (Shell, Houston, Tex.) y Sol-Trol (marca comercial registrada) (Shell), nafta y otros disolventes de petróleo. Estos materiales tienen habitualmente bajas densidades. Los ejemplos útiles de aceites de silicona incluyen, pero no se limitan a, octametildiciclosiloxano y siloxanos cíclicos de peso

molecular mayor, poli(metilfenilsiloxano), hexametildisiloxano y polidimetilsiloxano. Estos materiales tienen habitualmente bajas densidades. Los polímeros que contienen halógeno de bajo peso molecular útiles incluyen, pero no se limitan a, polímero de poli(clorotrifluoroetileno) (Halogenated Hydrocarbon Inc., River Edge, N.J.), Galden (marca comercial registrada) (un éter perfluorado de Ausimont, Morristown, N.J.) o Krytox (marca comercial registrada) de du Pont (Wilmington, Del.). En una realización preferida, el fluido de suspensión es un polímero de poli(clorotrifluoroetileno). En una realización particularmente preferida, este polímero tiene un grado de polimerización de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10. Muchos de los materiales anteriores están disponibles en una gama de viscosidades, densidades y puntos de ebullición.

El fluido no polar tiene que ser capaz de formarse en pequeñas gotas antes de que se forme una cápsula. Los procesos para formar pequeñas gotas incluyen chorros de flujo a través, membranas, boquillas u orificios, así como esquemas de emulsificación basados en cizallamiento. La formación de pequeñas gotas puede respaldarse mediante campos eléctricos o sónicos. Pueden usarse tensioactivos y polímeros para ayudar en la estabilización y la emulsificación de las gotas en el caso de una encapsulación de tipo emulsión. Un tensioactivo para su uso en pantallas de la invención es dodecilsulfato de sodio.

En algunas realizaciones, el fluido no polar incluirá un tinte de absorción óptica. Este tinte tiene que ser soluble en el fluido, pero será generalmente insoluble en los otros componentes de la cápsula. Hay mucha flexibilidad en la elección de material de tinte. El tinte puede ser un compuesto puro o combinaciones de tintes para conseguir un color particular, incluyendo negro. Los tintes pueden ser fluorescentes, que producirían una pantalla en la que las propiedades de fluorescencia dependen de la posición de las partículas. Los tintes pueden ser fotoactivos, cambiando a otro color o volviéndose incoloros tras irradiación ya sea con luz visible o ultravioleta, proporcionando otros medios para obtener una respuesta óptica. Los tintes también podrían ser polimerizables mediante, por ejemplo, procesos de difusión térmica, fotoquímica o química, formando un polímero de absorción sólido dentro de la envuelta de delimitación.

Hay muchos tintes que pueden usarse en pantallas electroforéticas encapsuladas. Las propiedades importantes en este caso incluyen solidez a la luz, solubilidad en el líquido de suspensión, color y coste. Estos tintes se eligen generalmente de las clases de tintes de tipo azoico, antraquinona y trifenilmetano y pueden modificarse químicamente para aumentar su solubilidad en la fase de aceite y reducir su adsorción mediante la superficie de la partícula.

Varios tintes ya conocidos por los expertos en la técnica de pantallas electroforéticas demostrarán ser útiles. Los tintes azoicos útiles incluyen, pero no se limitan a: los tintes Oil Red, y las series de tintes Sudan Red y Sudan Black. Los tintes de antraquinona útiles incluyen, pero no se limitan a: los tintes Oil Blue, y las series de tintes Macrolex Blue. Los tintes de trifenilmetano útiles incluyen, pero no se limitan a, hidrol de Michler, verde malaquita, violeta cristal y auramina O.

En general, se cree que las cargas resultan como una reacción ácido-base entre algún resto presente en la fase continua y la superficie de la partícula. Por tanto, los materiales útiles son aquellos que son capaces de participar en una reacción de este tipo, o cualquier otra reacción de carga tal como se conoce en la técnica.

Pueden añadirse estabilizadores de dispersión de partículas para impedir la floculación de las partículas o la unión a la pared de las cápsulas. Para los líquidos de alta resistividad típicos usados como fluidos de suspensión en pantallas electroforéticas, pueden usarse tensioactivos no acuosos. Estos incluyen, pero no se limitan a, glicol éteres, glicoles acetilénicos, alcanolamidas, derivados de sorbitol, alquilaminas, aminas cuaternarias, imidazolinas, óxidos de dialquilo y sulfosuccinatos.

Si se desea un medio electroforético biestable, puede ser deseable incluir en el fluido de suspensión un polímero que tiene un peso molecular promedio en número de más de aproximadamente 20.000, siendo este polímero esencialmente no absorbente en las partículas electroforéticas; poli(isobutileno) es un polímero preferido para este propósito. Véase el documento US 2002/0180687 A1 y la solicitud internacional correspondiente WO 02/079869.

Medios electroforéticos de encapsulación

La encapsulación de la fase interna puede llevarse a cabo de varias maneras diferentes. Numerosos procedimientos adecuados para la microencapsulación se detallan tanto en Microencapsulation, Processes and Applications, (I. E. Vandegaer, ed.), Plenum Press, Nueva York, N.Y. (1974) como en Gutcho, Microcapsules and Microencapsulation Techniques, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J. (1976). Los procesos caen dentro de varias categorías generales, todas las cuales pueden aplicarse a la presente invención: polimerización interfacial, polimerización *in situ*, procesos físicos, tales como coextrusión y otros procesos de separación de fases, curado en líquido y coacervación simple/compleja.

Numerosos materiales y procesos deben demostrar ser útiles en la formulación de pantallas de la presente invención. Los materiales útiles para proceso de coacervación simples para formar la cápsula incluyen, pero no se limitan a, gelatina, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) y derivados celulósicos, tales como, por ejemplo, carboximetilcelulosa. Los materiales útiles para procesos de coacervación complejos incluyen, pero no se limitan a, gelatina, goma arábiga, carragenano, carboximetilcelulosa, copolímeros de anhídrido de estireno hidrolizados, agar,

alginato, caseína, albúmina, metilvinil éter-co-anhídrido maleico y ftalato de celulosa. Los materiales útiles para procesos de separación de fases incluyen, pero no se limitan a, poliestireno, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(metacrilato de etilo), poli(metacrilato de butilo), etilcelulosa, poli(vinilpiridina) y poli(acrilonitrilo). Los materiales útiles para procesos de polimerización *in situ* incluyen, pero no se limitan a, polihidroxiamidas, con aldehídos, melamina, o urea y formaldehído; oligómeros solubles en agua del condensado de melamina, o urea y formaldehído; y monómeros de vinilo, tales como, por ejemplo, estireno, metacrilato de metilo (MMA) y acrilonitrilo. Finalmente, los materiales útiles para procesos de polimerización interfacial incluyen, pero no se limitan a, cloruros de diácilo, tales como, por ejemplo, sebacoílo, adipoílo, y di- o poli-aminas o alcoholes, e isocianatos. Los materiales de polimerización en emulsión útiles pueden incluir, pero no se limitan a, estireno, acetato de vinilo, ácido acrílico, acrilato de butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo.

Las cápsulas producidas pueden dispersarse en un portador curable, dando como resultado una tinta que puede imprimirse o revestirse en superficies grandes y conformadas o curvadas de manera arbitraria usando técnicas de impresión y revestimiento convencionales.

En el contexto de la presente invención, un experto en la técnica seleccionará un procedimiento de encapsulación y material de pared basándose en las propiedades de cápsula deseadas. Estas propiedades incluyen la distribución de radios de cápsula; las propiedades eléctricas, mecánicas, de difusión y ópticas de la pared de la cápsula; y la compatibilidad química con la fase interna de la cápsula.

La pared de la cápsula tiene generalmente una alta resistividad eléctrica. Aunque es posible usar paredes con resistividades relativamente bajas, esto puede limitar el rendimiento al requerir voltajes de direccionamiento relativamente mayores. La pared de la cápsula también debe ser mecánicamente fuerte (aunque si el polvo de cápsula terminado debe dispersarse en un aglutinante polimérico curable para revestimiento, la resistencia mecánica no es tan crítica). La pared de la cápsula debe ser generalmente no porosa. Sin embargo, si se desea usar un procedimiento de encapsulación que produzca cápsulas porosas, estas pueden recubrirse en una etapa de procesamiento posterior (es decir, una segunda encapsulación). Además, si las cápsulas deben dispersarse en un aglutinante curable, el aglutinante servirá para cerrar los poros. Las paredes de la cápsula deben ser ópticamente claras. Sin embargo, el material de la pared puede elegirse para coincidir con el índice de refracción de la fase interna de la cápsula (es decir, el fluido de suspensión) o un aglutinante en el que deben dispersarse las cápsulas. Para algunas aplicaciones (por ejemplo, interposición entre dos electrodos fijos) son deseables radios de cápsula monodispersos.

Una técnica de encapsulación que es adecuada para la presente invención implica una polimerización entre urea y formaldehído en una fase acuosa de una emulsión de aceite/agua en presencia de un material de polielectrolito hidrocarbonado lineal, sustituido con carboxilo, cargado negativamente. La pared de la cápsula resultante es un copolímero de urea/formaldehído, que encierra de manera discreta la fase interna. La cápsula es clara, mecánicamente fuerte y tiene buenas propiedades de resistividad.

La técnica relacionada de polimerización *in situ* utiliza una emulsión de aceite/agua, que se forma dispersando el fluido electroforético (es decir, el líquido dieléctrico que contiene una suspensión de las partículas de pigmento) en un entorno acuoso. Los monómeros se polimerizan para formar un polímero con mayor afinidad por la fase interna que por la fase acuosa, condensándose así alrededor de las gotas oleosas emulsionadas. En un proceso de polimerización *in situ*, la urea y el formaldehído se condensan en presencia de poli(ácido acrílico) (véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.001.140). En otros procesos, descritos en la patente estadounidense n.º 4.273.672, cualquiera de una variedad de agentes de reticulación portados en disolución acuosa se deposita alrededor de gotas de aceite microscópicas. Tales agentes de reticulación incluyen aldehídos, especialmente formaldehído, glioxal o glutaraldehído; alumbre; sales de circonio; y poliisocianatos.

El enfoque de coacervación también utiliza una emulsión de aceite/agua. Uno o más coloides se coacervan (es decir, aglomeran) fuera de la fase acuosa y se depositan como envueltas alrededor de las gotas oleosas a través de control de temperatura, pH y/o concentraciones relativas, creando de ese modo la microcápsula. Los materiales adecuados para coacervación incluyen gelatinas y goma arábiga. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 2.800.457.

El enfoque de polimerización interfacial se basa en la presencia de un monómero soluble en aceite en la composición electroforética, que una vez más está presente como emulsión en una fase acuosa. Los monómeros en las gotas hidrófobas minúsculas reaccionan con un monómero introducido en la fase acuosa, polimerizando en la interfaz entre las gotas y el medio acuoso circundante y formando envueltas alrededor de las gotas. Aunque las paredes resultantes son relativamente delgadas y pueden ser permeables, este proceso no requiere la característica de temperaturas elevadas de algunos otros procesos, y por tanto proporciona una flexibilidad mayor en términos de elección del líquido dieléctrico.

Pueden añadirse materiales adicionales al medio encapsulado para mejorar la construcción de una pantalla electroforética. Por ejemplo, pueden usarse agentes auxiliares de revestimiento para mejorar la uniformidad y calidad del material de tinta electroforético revestido o impreso. Pueden añadirse agentes humectantes para ajustar la tensión interfacial en la interfaz de revestimiento/sustrato y para ajustar la tensión superficial de líquido/aire. Los agentes humectantes incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos y catiónicos, y especies no iónicas, tales como

silicona o materiales a base de fluoropolímero. Pueden usarse agentes de dispersión para modificar la tensión interfacial entre las cápsulas y el aglutinante, proporcionando control sobre la floculación y sedimentación de partículas.

5 En otras realizaciones, el medio electroforético puede estar contenido en células microfabricadas, es decir, microcélulas, tales como las fabricadas por E Ink bajo el nombre comercial MICROCUP. Una vez que las microcélulas se llenan con el medio electroforético, las microcélulas se sellan, se fija un electrodo (o una disposición de electrodos) a las microcélulas, y las microcélulas llenas se controlan con campo eléctricos para crear una pantalla.

10 Por ejemplo, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.930.818, puede usarse un molde macho para marcar un sustrato conductor, tras lo cual se forma una película conductora transparente. Una capa de un precursor termoplástico o termoestable se reviste entonces sobre la película conductora. La capa de precursor termoplástico o termoestable se graba a una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea de la capa de precursor termoplástico o termoestable mediante el molde macho en forma de un rodillo, placa o correa. Una vez formada, el
15 molde se libera durante o después de que la capa de precursor se endurezca para revelar una disposición de microcélulas. El endurecimiento de la capa de precursor puede llevarse a cabo mediante enfriamiento, reticulación mediante radiación, calor o humedad. Si el curado del precursor termoestable se lleva a cabo mediante radiación UV, puede irradiarse UV sobre la película conductora transparente desde la parte inferior o la parte superior de la banda tal como se muestra en las dos figuras. Alternativamente, pueden colocarse lámparas UV dentro del molde. En este
20 caso, el molde tiene que ser transparente para permitir la irradiación de la luz UV a través del molde macho con un patrón previo sobre la capa de precursor termoestable.

El precursor termoplástico o termoestable para la preparación de las microcélulas puede ser acrilato o metacrilato multifuncional, vinil éter, epóxido y sus oligómeros, polímeros y similares. Un oligómero reticulable que confiere
25 flexibilidad, tal como acrilato de uretano o acrilato de poliéster, se añade habitualmente también para mejorar la resistencia a la flexión de las microcopas grabadas. La composición puede contener polímero, oligómero, monómero y aditivos o solo oligómero, monómero y aditivos.

En general, las microcélulas pueden ser de cualquier forma, y sus tamaños y formas pueden variar. Las microcélulas
30 pueden ser de un tamaño y formas sustancialmente uniformes en un sistema. Sin embargo, con el fin de maximizar el efecto óptico, pueden producirse microcélulas que tienen una mezcla de formas y tamaños diferentes. Por ejemplo, microcélulas llenas con una dispersión del color rojo pueden tener una forma o tamaño diferente a los de las microcélulas verdes o las microcélulas azules. Además, un píxel puede consistir en diferentes números de microcélulas de diferentes colores. Por ejemplo, un píxel puede consistir en un número de microcélulas verdes pequeñas, un
35 número de microcélulas rojas grandes y un número de microcélulas azules pequeñas. No es necesario tener la misma forma y el mismo número para los tres colores.

Las aberturas de las microcélulas pueden ser redondas, cuadradas, rectangulares, hexagonales o de cualquier otra
40 forma. El área de división entre las aberturas se mantiene preferiblemente pequeña con el fin de conseguir una alta saturación de color y contraste al tiempo que se mantienen propiedades mecánicas deseables. En consecuencia, la abertura en forma de panal de abeja se prefiere con respecto, por ejemplo, a la abertura circular.

Para pantallas electroforéticas reflectantes, la dimensión de cada microcélula individual puede estar en el intervalo de
45 aproximadamente 10^2 a aproximadamente $5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$, preferiblemente desde aproximadamente 10^3 aproximadamente $5 \times 10^4 \mu\text{m}^2$. La profundidad de las microcélulas está en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 μm , preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50 μm . La relación de abertura con respecto a pared está en el intervalo de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 100, preferiblemente desde aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 20. Las distancias de las aberturas están habitualmente en el intervalo de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 450 μm , preferiblemente desde
50 aproximadamente 25 hasta aproximadamente 300 μm de borde a borde de las aberturas.

EJEMPLOS

Ahora se proporcionan ejemplos, aunque solo a modo de ilustración, para mostrar destalles de medios electroforéticos
55 preferidos de la presente invención y procesos para controlar estos medios electroforéticos preferidos. Las partículas usadas en estos ejemplos son tal como sigue:

El pigmento blanco (WP) es un pigmento de dispersión de luz funcionalizado con silanol (dióxido de titanio) al que se
60 le ha unido un material polimérico que comprende monómeros de metacrilato de laurilo (LMA) tal como se describe en la patente estadounidense n.º 7.002.728. Se entiende que pueden usarse otros pigmentos blancos (o coloreados) con la invención.

El pigmento negro (BP) es un pigmento inorgánico a base de cromito de cobre que se ha funcionalizado en superficie
65 usando bishidrocloruro de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-N'-(4-vinilbencil)etilendiamina (United Chemical Technologies) usando sustancialmente el mismo procedimiento descrito en la patente estadounidense n.º 6.822.782 (ejemplo 26). Se entiende que pueden usarse otros pigmentos negros (o coloreados) con la invención.

EJEMPLO 1 – Preparación de la fase interna

Se preparan 100 g de fase interna combinando los siguientes constituyentes en una botella de plástico con mezclado:

TABLA 1: Componentes de medios electroforéticos a modo de ejemplo

Componente	Formulación S16k	Formulación S19k	Form. S17k n.º 1	Form. S17k n.º 2	Form. S17k n.º 3
Pigmento negro al 60% en ISOPAR (Exxon)	20,83 g	20,83 g	20,83 g	20,83 g	20,83 g
Pigmento blando al 60% en ISOPAR	62,5 g	62,5 g	62,5 g	62,5 g	62,5 g
10% en peso de poliisobutileno en ISOPAR	5,25 g	5,25 g	5,25 g	5,50 g	5,75 g
Agente de control de carga al 20% en ISOPAR	4,50 g	3,00 g	7,00 g	7,00 g	7,00 g
ISOPAR adicional	6,92 g	8,42 g	4,42 g	4,17	3,92

Las formulaciones S16k y S19k corresponden a formulaciones comerciales de agentes de control de carga que tienen colas poliméricas insaturadas (SOLSPERSE 16000 y SOLSPERSE 19000; Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH). Las formulaciones S17k 1-3 corresponden a formulaciones comerciales de agentes de control de carga que tienen colas poliméricas saturadas (SOLSPERSE 17000; Lubrizol). Todos los agentes de control de carga comprenden un grupo de cabeza de amina cuaternaria que se compleja con la superficie del pigmento. En algunas realizaciones, el grupo de cabeza de amina cuaternaria se adsorbe en la superficie del pigmento, en algunas realizaciones, el grupo de cabeza de amina cuaternaria está unido covalentemente a la superficie del pigmento, en algunas realizaciones, el grupo de cabeza de amina cuaternaria se asocia con el pigmento debido a cargas opuestas. Las formulaciones en la tabla 1 pueden incluir agentes de estabilización de carga adicionales, tales como sulfatos, bisulfatos, fosfatos, nitritos y/o nitratos.

EJEMPLO 2 – Conductividad y reología de formulaciones de fase interna

La formulación S17k n.º 1, la formulación S16k y la formulación S19k se sometieron a prueba para la viscosidad y conductividad. La viscosidad se midió en un reómetro Ares G2 (TA Instruments, New Castle, DE) usando cilindros concéntricos rebajados en un horno de convección forzada enfriado con nitrógeno líquido en evaporación. Los datos en la FIG. 1 corresponden a una rampa de temperatura de 2°C/min. Como se ve en la FIG. 1, la viscosidad de las formulaciones era bastante similar para el intervalo de -20°C a 25°C. Sin embargo, por debajo de aproximadamente -20°C había un aumento pronunciado en la viscosidad de la formulación S17k n.º 1, en oposición a la formulación S19k, que incluye un grupo de cola insaturado. La formulación S16k, que incluye un grupo de cola insaturado de un peso diferente a las formulaciones S19k tampoco mostró un aumento marcado en la viscosidad alrededor de -20°C (datos no mostrados en la FIG. 1).

El rendimiento fisicoquímico de las formulaciones no parecía deberse solamente a la interacción entre los grupos de cola saturados (o insaturados) y el fluido no polar del medio electroforético (ISOPAR E; ExxonMobil Chemicals, Spring, TX). Más bien, el rendimiento del medio parece ser una interacción compleja entre el fluido no polar, las partículas cargadas y los agentes de control de carga. Como se muestra en la FIG. 2, las formulaciones que incluyen SOLSPERSE 19k (cola insaturada) tenían una conductividad mucho mayor que las formulaciones que incluyen SOLSPERSE 17k (cola saturada) a niveles de carga similares. También se vio una tendencia similar con SOLSPERSE 16k (cola insaturada) (datos no mostrados en la FIG. 2). Las diferencias marcadas en la conductividad entre los agentes de control de carga saturados e insaturados eran inesperadas, debido a que los portadores de carga dominantes en el medio electroforético son los pigmentos cargados, que se cargan a niveles idénticos en todas las formulaciones. Las tendencias observadas en la conductividad pueden relacionarse con los cambios observados en la viscosidad (FIG. 1) porque la movilidad aumentada de los pigmentos puede facilitar la alineación de las partículas cargadas con campo eléctricos instantáneos asociados con las mediciones de conductividad. Independientemente de los motivos físicos subyacentes, las diferencias en la conductividad entre el medio electroforético influirán en la estabilidad de una pantalla electroforética resultante. Por consiguiente, la carga real de agente de control de carga insaturado se redujo (en comparación con la carga de agentes de control de carga saturados) para los análisis descritos más adelante. La carga disminuida se refleja en la tabla 1, en la que los CCA insaturados se carga a aproximadamente la mitad de la cantidad de los CCA saturados.

EJEMPLO 3 – Encapsulación de la fase interna

Las fases internas, descritas en la tabla 1, se encapsularon en un coacervado de gelatina/goma arábiga usando técnicas similares a las descritas en la patente estadounidense n.º 7.170.670. Se añadió agua DI (161,5 g) a un reactor

con camisa de 500 ml mantenido a 25°C usando una baño de temperatura controlada, circulante. Se hidrató gelatina de piel de cerdo procesada con ácido, en polvo, (10,66 g) rociando el material en polvo sobre la superficie del agua en el reactor y se dejó reposar la suspensión durante 0,5 h. La disolución se agitó durante 1 h a 100 rpm. Durante esta hora, se aumentó gradualmente la temperatura desde 25°C hasta 42,5°C usando un baño de agua programable (Huber Ministat 230 con controlados programable). La tasa de agitación se aumentó posteriormente hasta 300 rpm. A la mayor velocidad de rotación, se añadieron 162,73 g de la fase interna (ejemplo 1) a la disolución de gelatina con un embudo de adición subsuperficial. La adición fue a lo largo de un periodo de aproximadamente un minuto. Inmediatamente tras la adición, se aumentó la tasa de agitación hasta 535 rpm y se agitó la disolución durante 25 min. Entonces se midió la distribución de tamaño de cápsula (CSD) y se ajustó la tasa de agitación para conseguir una distribución de 20-70 µm, como se deseaba.

Una vez conseguida la CSD deseada, se añadieron 377,8 g de agua a 42,5°C y se ajustó la tasa de agitación a 675 rpm y se añadieron 13,7 g de sólidos de goma arábica. La suspensión completa, incluyendo gelatina, fase interna y goma arábica, se agitó durante 90 min a 675 rpm. Tras completar la agitación, se añadieron 1,735 g de ácido acético al 10% al reactor. A lo largo de las siguientes 14 horas, el baño de agua programable elevó gradualmente la temperatura de la mezcla hasta 51°C y entonces la enfrió hasta 10°C. Una vez que la suspensión alcanzó los 10°C, se añadieron 4,86 g de disolución de glutaraldehído al 50% en agua con agitación, completando la encapsulación de la fase interna. El material encapsulado resultante se aisló mediante sedimentación, se lavó con agua DI y se clasificó mediante tamizado, usando tamices de tamaño de malla variable. Un análisis de distribución (Coulter Multisizer) mostró que las cápsulas resultantes tenían una distribución de 30 a 50 µm con un tamaño medio de ~40 µm.

EJEMPLO 4 – Laminación de medio encapsulados para paneles de prueba

El medio electroforético encapsulado se transformó en una suspensión espesa para laminación tal como se describe en la patente estadounidense n.º 8.199.395. El pH se elevó por encima de 8,0 con la adición de una disolución de hidróxido de amonio al 1%. La suspensión espesa de cápsula se mezcló entonces con un aglutinante de poliuretano a una relación de 1 parte en peso de aglutinante con respecto a 8 partes en peso de cápsulas. A continuación, se añadió hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) al 1% en disolución en agua como espesante, con una fracción de peso deseada de 0,002 HPMC en la suspensión espesa. Se añadió Triton X-100 (Sigma-Aldrich) como tensioactivo, con una fracción de peso deseada de 0,001. La suspensión espesa resultante se agitó durante una hora.

Entonces se revistió en barra la suspensión espesa básica sobre una película de poliéster de 127 µm de grosor revestida con óxido de indio-estaño (ITO), que actuará como electrodo. La película revestida se secó al horno a 60°C durante 15 minutos para producir un medio electroforético de aproximadamente 30 µm de grosor que contenía esencialmente una única capa de cápsulas sobre ITO. A partir de la película resultante se produjo un laminado de placa frontal (véase la patente estadounidense n.º 6.982.178) laminando un adhesivo de poliuretano dopado sobre la capa de cápsulas. Entonces se laminó el laminado de placa delantera sobre una placa trasera de grafito segmentada que comprendía una capa de grafito sobre una película de poliéster para producir pantallas electroópticas experimentales adecuadas para la medición de sus propiedades electroópticas, es decir, tal como se muestra en las FIGS. 3 y 4. Las pantallas electroópticas terminadas se equilibraron durante cinco días a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 50%.

EJEMPLO 5 – Mediciones del estado óptico

Las propiedades electroópticas de las pantallas descritas en el ejemplo 3 se midieron usando un colorímetro PR-650 SpectraScan. Las muestras se controlaron a diversos voltajes, longitudes de pulso y temperaturas. En estas pruebas, las pantallas se controlaron repetidamente hasta sus estados ópticos extremos negro y blanco, entonces se llevaron o bien a su estado óptico extremo negro o blanco. La reflectividad del estado óptico se midió aproximadamente 3 segundos después del pulso de control final (para permitir que pasaran ciertos efectos transitorios) y entonces 2 minutos después del pulso de control final, y se compararon las dos mediciones para detectar cualquier inestabilidad de imagen (es decir, ausencia de biestabilidad en la imagen). Los resultados se muestran en la FIG. 3 (en la que "DS" se refiere a estado oscuro y "WS" a estado blanco). Los datos en la FIG. 3 corresponden a las formulaciones S17k 2 y 3, que son formulaciones comerciales. El rendimiento de las formulaciones S16k y S19k fue similar, sin embargo la formulación S19k era generalmente superior a S16k.

Viendo la FIG. 3, está claro que los medios electroforéticos que incluyen agentes de control de carga insaturados proporcionan un rendimiento de presentación visual mejor que los medios electroforéticos con agentes de control de carga saturados. En particular, la formulación S19k mostró estados blancos más brillantes, estados oscuros más oscuros y, por tanto, un rango dinámico más amplio a lo largo de un intervalo de temperaturas. Adicionalmente, las velocidades de conmutación, de un umbral blanco a un umbral negro, eran más rápidas con formulaciones que incluyen un CCA insaturado. La velocidad de conmutación aumentada era especialmente evidente a bajas temperaturas, por ejemplo, a alrededor de 0°C. En global, podía conseguirse un rango dinámico de 55L* a 0°C con un pulso de control de 15 V, 500 ms. A 10°C, podía conseguirse un rango dinámico de 55L* con un pulso de control de 15 V, 240 ms, mientras que podía conseguirse un rango dinámico de 60L* con un pulso de control de 15 V, 500 ms.

Evidencia adicional del rendimiento mejorado de medios electroforéticos que incluyen agentes de control de carga insaturados se muestra en la FIG. 4. La Figura 4 muestra el rendimiento electroóptico de las fases internas de S16k, S17k n.º 1 y S19k a -2°C, 10°C y 25°C entre varias longitudes de pulso diferentes. Estas fases internas se encapsularon a la escala de 500 ml. Como puede verse en la FIG. 4 hay una diferencia significativa en el rendimiento de estado oscuro (cuadrados rellenos) entre todas las longitudes de pulso a -2°C entre los CCA insaturados (S16k, S19k) y el CCA saturado (S17k). Adicionalmente, a -2°C el rendimiento de estado blanco (círculos rellenos) de las formulaciones de CCA insaturados es mediblemente mejor a longitudes de pulso más largas que las formulaciones de CCA saturado, y aproximadamente el mismo a longitudes de pulso acortadas. Las diferencias entre las formulaciones de CCA insaturados y saturados son menos pronunciadas a 10°C, y casi desaparecen a 25°C.

EJEMPLO 6 – Mediciones de estado óptico en microcélulas

Se prepararon disposiciones de microcélulas independientes del tipo descrito en la patente estadounidense n.º 7492505, se llenaron con medios electroforéticos S19k y S17k (formulación n.º 1) (descritos en el ejemplo 1) y se sellaron. Las disposiciones se evaluaron para el rendimiento óptico tal como se describió anteriormente en el ejemplo 5. Las pruebas se realizaron a 20°C. Cuando se controlan las pantallas de microcélulas a 15 V durante 5 segundos, se encontró que la pantalla de microcélulas que incluía el medio electroforético S19k tenía un estado blanco que era aproximadamente un 15% más blanco (valor L^* mayor) que la pantalla de microcélulas que incorporaba el medio S17k. Al mismo tiempo, la pantalla de microcélulas con el medio S19k presentaba un estado oscuro que era aproximadamente un 15% más oscuro (L^* menor) que la formulación S17k. Por consiguiente, el rango dinámico de las pantallas de microcélulas que incluían S19k también mejoró en aproximadamente un 15% en comparación con las pantallas de microcélulas que incluían la formulación S17k. Estos datos sugieren que el rendimiento mejorado de los medios electroforéticos con la incorporación de agentes de control de carga insaturados no debía ser fuertemente dependiente del tipo de encapsulación usado.

La incorporación de CCA insaturados en los medios electroforéticos descritos en el presente documento dará como resultado una mejora significativa en el rendimiento a baja temperatura de pantallas electroforéticas que incorporan estos medios. Tales pantallas electroforéticas se actualizarán más rápido y tendrán un mejor contraste cuando se usen en aplicaciones al aire libre en climas templados. Por consiguiente, las formulaciones que incluyen CCA insaturados serán muy adecuadas para su uso en la señalización digital y lectores de libros electrónicos en climas templados. Tales formulaciones serán también muy adecuadas para su uso en pantallas que se incorporen en dispositivos que estén diseñados para funcionar a bajas temperaturas (por ejemplo, contenedores refrigerados) o a un intervalo amplio de temperaturas (por ejemplo, automóviles).

REIVINDICACIONES

1.- Un medio electroforético que comprende:

- (a) un fluido no polar;
- (b) una pluralidad de primeras partículas cargadas; y
- (c) agentes de control de carga,

estando el medio **caracterizado porque** los agentes de control de carga incluyen una amina cuaternaria y una cola polimérica insaturada que comprende monómeros de al menos 10 átomos de carbono de longitud.

2.- El medio electroforético según la reivindicación 1, que comprende además una pluralidad de segundas partículas cargadas dispersadas en el fluido no polar, teniendo las primeras y segundas partículas cargadas cargas opuestas.

3.- El medio electroforético según la reivindicación 2, en el que las primeras y segundas partículas cargadas están complejadas con los agentes de control de carga.

4.- Un medio electroforético encapsulado que comprende el medio electroforético según la reivindicación 1.

5.- El medio electroforético encapsulado según la reivindicación 4, estando el medio electroforético encapsulado en una microcélula o un coacervado proteico.

6.- El medio electroforético según la reivindicación 1, estando el medio electroforético dispersado en un polímero.

7.- El medio electroforético según la reivindicación 1, en el que los agentes de control de carga están complejados con, absorbidos en o unidos covalentemente a las primeras partículas cargadas.

8.- El medio electroforético según la reivindicación 1, en el que la cola polimérica comprende monómeros de al menos 14 átomos de carbono de longitud y/o un poliéster o un polialcohol secundario.

9.- El medio electroforético según la reivindicación 8, en el que cada monómero comprende al menos un doble enlace carbono-carbono.

10.- El medio electroforético según la reivindicación 1, en el que las primeras partículas cargadas comprenden titanía, negro de carbón o cromito de cobre.

11.- El medio electroforético según la reivindicación 1, en el que la relación de agente de control de carga con respecto a primeras partículas cargadas es mayor de 1:500 (p/p).

12.- El medio electroforético según la reivindicación 11, en el que la conductividad del medio electroforético es menor de 300 pS/m.

13.- El medio electroforético según la reivindicación 11, en el que las primeras partículas cargadas se moverán a través del fluido no polar a una velocidad de más de 50 $\mu\text{m/s}$ en un campo de 300 kV/m cuando el medio electroforético está a una temperatura de 0°C.

14.- El medio electroforético según la reivindicación 1, que comprende además una pluralidad de segundas partículas cargadas y una pluralidad de terceras partículas cargadas, siendo las primeras, segundas o terceras partículas cargadas rojas, verdes, azules, cian, amarillas o magenta.

15.- El medio electroforético según la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio del agente de control de carga es mayor de 12.000 gramos/mol y preferiblemente de entre 14.000 gramos/mol y 22.000 gramos/mol.

16.- Un laminado de placa delantera, laminado de placa delantera invertido, lector de libros electrónicos, ordenador portátil, tableta, teléfono celular, tarjeta inteligente, señal, reloj de pulsera, etiqueta de estantería, unidad flash, una ventana o una película de ventana que comprende un medio electroforético según la reivindicación 1.

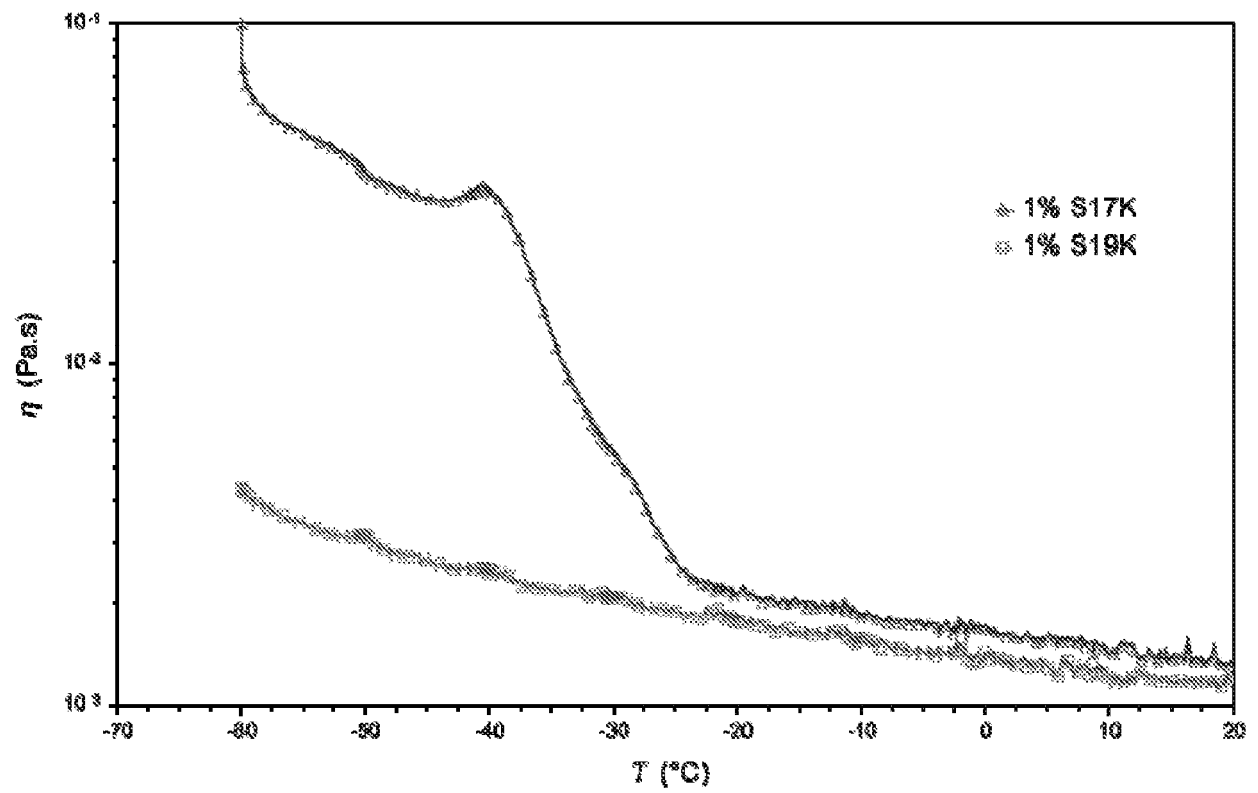


FIG. 1

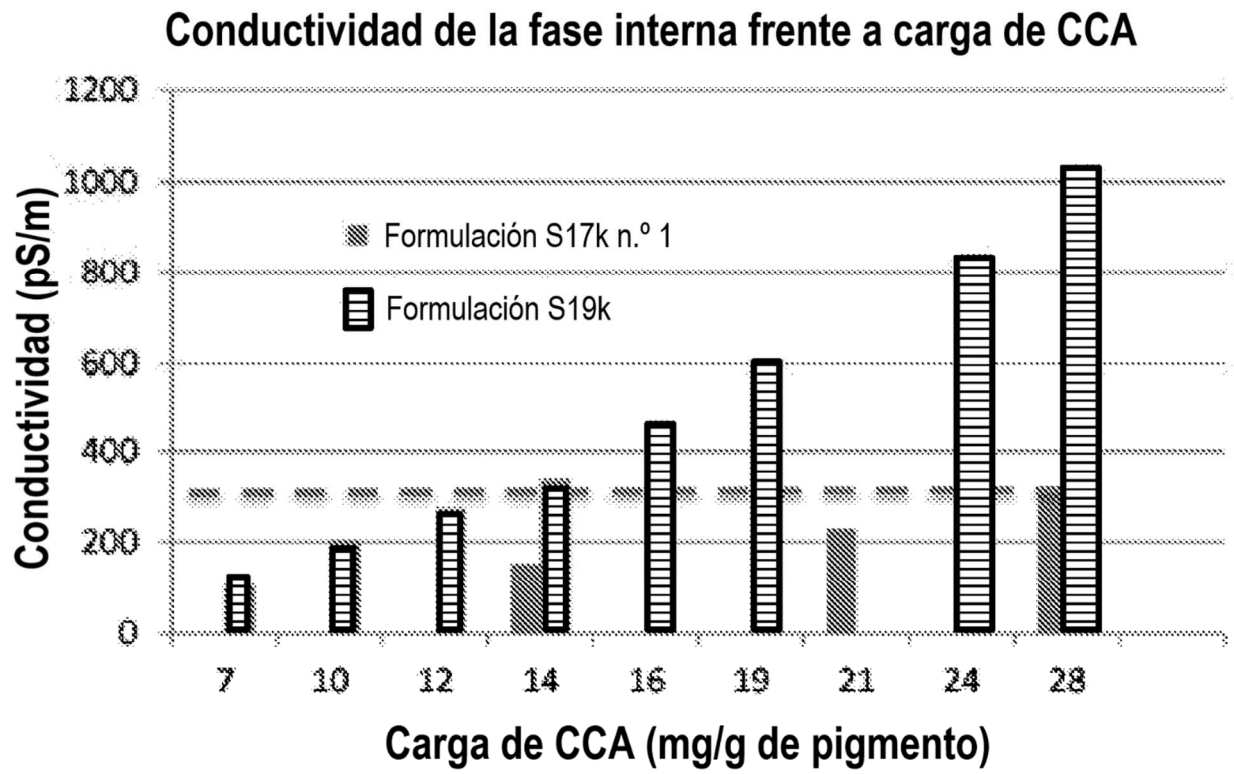


FIG. 2

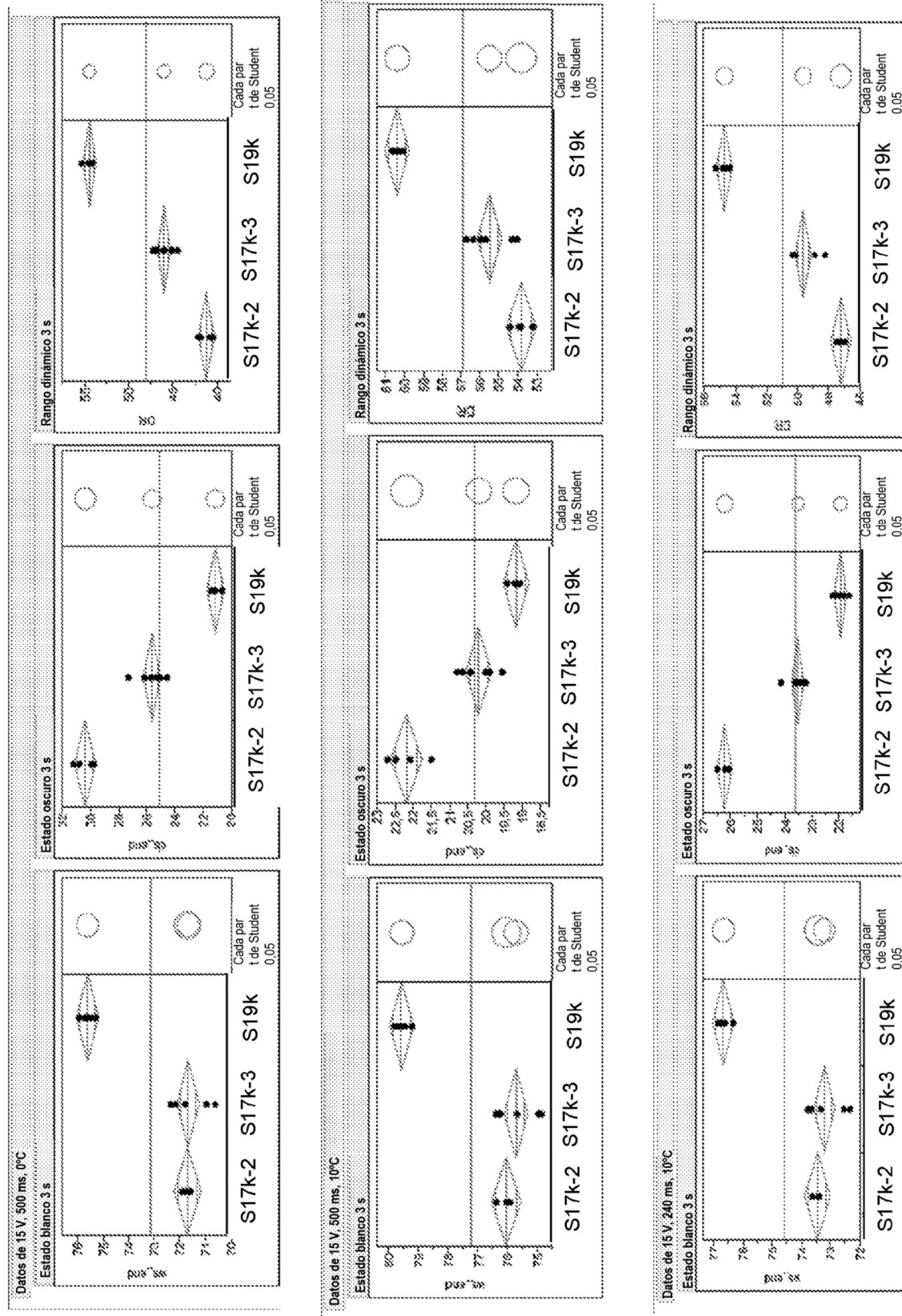


FIG. 3

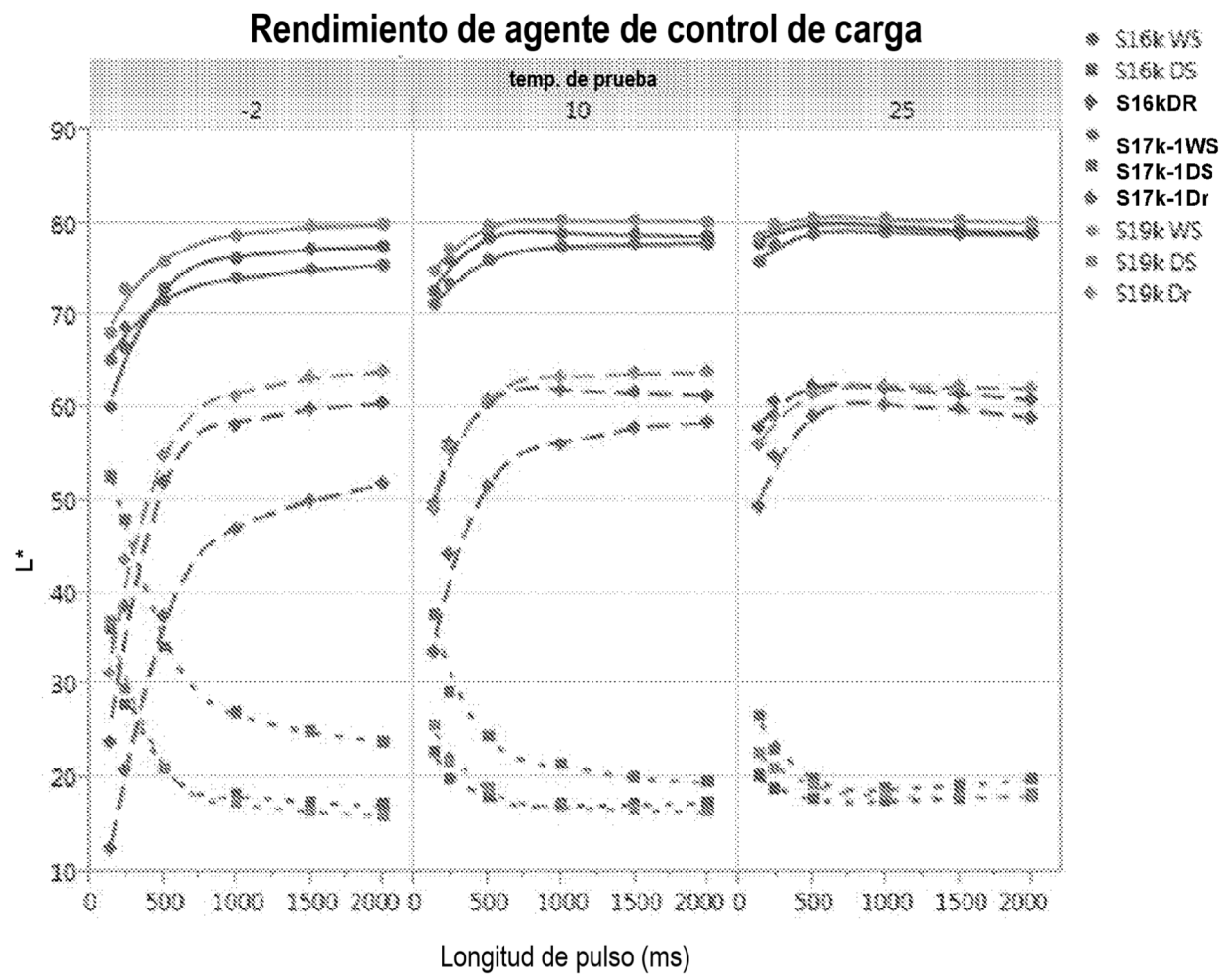


FIG. 4