



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I616493 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：105132197

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : *C09C1/36 (2006.01)* *C09C1/48 (2006.01)*
C09C1/34 (2006.01) *C09C3/10 (2006.01)*
B01J13/02 (2006.01) *G02F1/167 (2006.01)*
G09F7/00 (2006.01) *G09F9/00 (2006.01)*
G09G3/34 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/06 美國 62/237,691

(71)申請人：電子墨水股份有限公司 (美國) E INK CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：吳 習揚 WU, ZIYAN (US)；菲克 傑森 D FEICK, JASON D. (US)；亞彭 詹姆士 H ABORN, JAMES H. (US)；洛克 約翰 LOCK, JOHN (US)；拉達瓦克 柯斯塔 LADAVAC, KOSTA (US)；唐克里 艾瑞克 DUNKERLEY, ERIK (US)；杜輝 DU, HUI (US)；巴瑞奇納塔莎 歐加弗拉迪米羅夫那 BARYKINA-TASSA, OLGA VLADIMIROVNA (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

US 6,113,810A

US 2001/0039879A1

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 48 頁

(54)名稱

改良之低溫電泳介質

IMPROVED LOW-TEMPERATURE ELECTROPHORETIC MEDIA

(57)摘要

本發明係關於一種經改良的電泳介質調配物，其可併入顯示器、前面板、倒置型前面板或變色膜中。該調配物包括一非極性流體及複數個分散在該非極性流體中的第一帶電粒子，其中該第一帶電粒子係與一包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑 (CCA) 複合。與技術現況的電泳介質比較，該調配物顯示出在低溫(即，低於約 0°C)下具有經改良的切換速度和較大的動態範圍。

Improved formulations of electrophoretic media that can be incorporated into displays, front plane laminates, inverted front plane laminates, or color changing films. The formulations include a non-polar fluid and a plurality of first charged particles dispersed in the non-polar fluid, wherein the first charged particles are complexed with a charge control agent (CCA) including a quaternary amine and an unsaturated polymeric tail comprising monomers of at least 10 carbon atoms in length. The formulations show improved switching speeds, as well as a larger dynamic range at low temperatures (i.e., below about 0 °C), where compared to state-of-the-art electrophoretic media.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

改良之低溫電泳介質

IMPROVED LOW-TEMPERATURE ELECTROPHORETIC
MEDIA

相關申請案

【0001】本申請案主張 2015 年 10 月 6 日提出的美國臨時性專利申請案案號 62/237,691 之優先權，其全文以參考之方式併入本文。

【技術領域】

本發明係關於一種改良之低溫電泳介質。

【先前技術】

【0002】以粒子為基礎的電泳顯示器為密集研發之標的已有數年之久。在此等顯示器中，複數個帶電粒子(有時指為顏料粒子)於電場影響下移動通過流體。電場典型由導電膜或諸如場效電晶體的電晶體提供。當與液晶顯示器比較時，電泳顯示器具有好的亮度及對比、寬視角、雙穩定狀態及低功率消耗。但是，此等電泳顯示器具有比 LCD 顯示器慢的切換速度，及電泳顯示器典型太慢而無法顯示即時視訊。額外的是，電泳顯示器可在低溫下因為流體黏度限制電泳粒子移動而遲滯。雖然有這些缺點，但仍可在日常商品中找到電泳顯示器，諸如電子書(電子閱讀器(e-readers))、行動電話及行動電話機殼、智慧卡、招牌、手錶、貨架標籤(shelf labels)及隨身碟(flash drives)。

【0003】許多商業電泳介質基本上僅顯示出二種顏色與在黑白極端間已知為”灰階”之梯度。此電泳介質使用單一型式具有第一顏色的電泳粒子，且其係在具有第二、不同顏色的呈色流體中(於此情況中，當該粒子係位於與該顯示器之視野面毗連時，將顯示出該第一顏色；及當該粒子係與該視野面間隔開時，將顯示出該第二顏色)；或在未呈色流體中使用第一及第二型式具有不同的第一及第二顏色之電泳粒子。在後者情況中，當該第一型式粒子係位於與該顯示器之視野面毗連時，將顯示出該第一顏色；及當該第二型式粒子係位於與視野面毗連時，將顯示出該第二顏色。典型來說，該二種顏色係黑色及白色。

【0004】若想要全彩顯示器時，可在單色(黑色及白色)顯示器的視野面上沈積一彩色濾波陣列。具有彩色濾波陣列的顯示器憑藉著區域共用及混色來產生色刺激。該可獲得的顯示區域係在諸如紅色/綠色/藍色(RGB)或紅色/綠色/藍色/白色(RGBW)之三或四種原色間進行共用，及該濾波器可呈一維(條狀)或二維(2x2)重覆圖案安排。亦在技藝中知曉其它原色或多於三種原色之選擇。選擇足夠小的三個(在 RGB 顯示器之情況中)或四個(在 RGBW 顯示器之情況中)子像素，以便它們能在意欲的視距處視覺地摻合在一起而成爲具有一致色刺激(”混色”)之單一像素。區域共用的固有缺點爲該等著色劑總是存在，及僅可藉由將下面單色顯示器的對應像素切換成白色或黑色來調整顏色(開或關對應的原色)。例如，在理

想的 RGBW 顯示器中，紅色、綠色、藍色及白色原色各者佔據該顯示區域的四分之一(四個子像素裏的一個)，而白色子像素係與下面單色顯示器白色一樣明亮，及每個呈色子像素的亮度不會大於該單色顯示器白色的三分之一。由該顯示器所顯示出的白色亮度整體無法大於該白色子像素亮度的一半(該顯示器之白色區域係藉由顯示出每四個子像素裏的一個白色子像素加上等於該白色子像素的三分之一而呈其顏色形式的每個呈色子像素而產生，如此該三個結合的呈色子像素之貢獻不超過一個白色子像素)。顏色的亮度及飽和度會因與切換成黑色之顏色像素進行區域共用而降低。當混合黃色時，該區域共用特別有問題，因為其比相等亮度的任何其它顏色亮且飽和的黃色幾乎與白色一樣明亮。藍色像素(顯示區域的四分之一)切換成黑色時會使得黃色太暗。

【0005】雖然表面上簡單，但電泳介質及電泳裝置顯示出複雜行為。例如，已經發現簡單的“開/關”電壓脈衝不足以在電子閱讀器中達成高品質文字。而是，需要複雜的“波形”來驅動在狀態間之粒子及保證新顯示的文字不保留先前文字之記憶，即，“鬼影”。參見例如，美國專利申請案案號 20150213765。與電場的複雜性併合，該內相，即，粒子(顏料)與流體之混合物可由於在施加電場後，於帶電物種與週圍環境(諸如，囊封介質)間之交互作用而具有出乎意料的行為。額外的是，此出乎意料的行為可產生自在流體、顏料或囊封介質中的雜質。此外，難以預測電泳顯示器將會如何因應該內相組成物的變化。

【0006】本發明人認知到有一大堆歸屬於麻省理工學院(Massachusetts Institute of Technology)(MIT)及 E Ink Corporation 或在其名下之專利及申請案，其描述出多種使用在經囊封的電泳及其它光電介質中的技術。此經囊封的介質包含許多小膠囊，其每個自身皆包含一在流體介質中包括電泳移動粒子之內相與一環繞該內相的膠囊壁。典型來說，該膠囊其本身係保持在聚合物黏著劑內而形成一定位於二個電極間之黏結層。在這些專利及申請案中所描述的技術包括：

- (a) 電泳粒子、流體及流體添加劑；參見例如，美國專利案號 7,002,728 及 7,679,814；
- (b) 膠囊、黏著劑及囊封方法；參見例如，美國專利案號 6,922,276 及 7,411,719；
- (c) 包括光電材料的膜及子組零件；參見例如，美國專利案號 6,982,178 及 7,839,564；
- (d) 使用在顯示器中的背板、黏著層及其它輔助層及方法；參見例如，美國專利案號 7,116,318 及 7,535,624；
- (e) 顏色形成及顏色調整；參見例如，美國專利案號 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；及 8,363,299；及美國專利申請案公開號 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 ; 及 2012/0326957 ;

(f) 用以驅動顯示器的方法；參見例如，美國專利案號
 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 ; 及 8,558,785 ; 及美國專利申
 請案公開號 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 ; 及 2013/0194250 (於此
 之後，這些專利及申請案可指為 MEDEOD(用以驅動
 光電顯示器的方法)申請案)；

(g) 顯示器之應用；參見例如，美國專利案號 7,312,784 及 8,009,348；及

(h) 非電泳顯示器，如在美國專利案號 6,241,921；6,950,220；7,420,549 及 8,319,759；及美國專利申請案公開號 2012/0293858 中所描述。

【0007】上述專利及專利申請案全部其全文以參考之方式併入本文。

【發明內容】

【0008】本發明係一種經改良用於電泳介質的調配物，其當使用在電泳顯示器中時允許較快的切換速度及較大的動態範圍。該經改良的電泳介質包括一非極性流體及複數個分散在該非極性流體中之第一帶電粒子，其中該第一帶電粒子與一包含四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑複合。典型來說，該電泳介質將包括至少一第二帶電粒子，但是，本發明之電泳介質可包括許多不同型式的帶電粒子，其各者可具有與其它粒子不同的電荷及移動率性質。該額外的帶電粒子亦可與一包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑複合，但是此外可使用其它電荷控制劑。在許多具體實例中，該電荷控制劑對該第一帶電粒子之比率係大於 1：1000(重量/重量)，例如，大於 1：500(重量/重量)，例如，大於 1：300(重量/重量)，例如，大於 1：200(重量/重量)，例如，大於 1：100(重量/重量)。

【0009】該包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑可包括多重雙鍵。例如，該聚合物尾部可係具有二級醇的不飽和羧酸單體之縮合產物。所產生的聚合物將包括重覆烯烴單元骨架和懸吊的烷基鏈(即，梳子型聚合物)。本發明亦合適於使用衍生自其它不飽和單體的其它聚合物尾部。在某些具體實例中，該聚合物尾部可係具有一級醇的不飽和羧酸單體之縮合產物。在某些具體實例中，該聚合物尾部可係具有三級醇的不飽和羧酸單體之縮合產物。

【0010】本發明之電泳介質當使用在顯示器中時典型經囊封以改良切換速度及阻擋重力沈降。該電泳介質可被囊封在微液槽(microcell)或蛋白質凝聚體，諸如包含明膠的凝聚體中。在其它具體實例中，該電泳介質係分散在聚合物中，如為懸浮液。當併入顯示器中時，該經囊封的介質當由 15 伏特，500 毫秒驅動脈衝驅動時可於 0℃ 下具有動態範圍 55L*。

【圖式簡單說明】

【0011】圖 1 顯示出在具有相同的非極性流體及顏料負載，但是不同的電荷控制劑之二種電泳介質間的黏度差異；

【0012】圖 2 顯示出電泳介質的導電度伴隨著內含具有不飽和尾部基團的電荷控制劑而有明顯改變；

【0013】圖 3 闡明包括具有不飽和尾部基團的電荷控制劑之電泳介質之經改良的性能。該經改良的性能在較低溫度(~0℃)下及在快速切換條件(<250 毫秒/脈衝)下最明顯；

【0014】圖 4 係包括不飽和(S16k、S19k)及飽和(S17k)電荷控制劑的多種電泳介質之性能數據的匯編。如顯示在圖 3 中，包括不飽和電荷控制劑的調配物之動態範圍及切換速度在較低操作溫度($\sim 0^{\circ}\text{C}$)下有更大改良。

【實施方式】

【0015】如上述指示出，本發明提供一種經改良的電泳介質調配物。該介質可併入顯示器中，或併入前面板(front plane laminate)或與背板耦合的倒置型前面板(inverted front plane laminates)中以製得顯示器。該調配物包括一非極性流體及複數個分散在該非極性流體中的第一帶電粒子，其中該第一帶電粒子係與一包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑複合。該調配物顯示出在低溫(即，大約 0°C)下具有經改良的切換速度及動態範圍。

【0016】用語”灰色狀態”於本文中係以其在成像技藝中的習知意義使用，其指為像素的二種極端光學狀態之中間狀態及不必然意味著在這二種極端狀態間之黑白轉換。例如，下列指出的數篇 E Ink 專利及公告申請案描述出該極端狀態係白色及深藍色的電泳顯示器，使得該中間灰色狀態將係實際上淡藍色。更確切來說，如已經提到，光學狀態的改變可根本不是顏色改變。於此之後，可使用用語”黑色及白色”來指出顯示器的二種極端光學狀態，且應該了解為其正常包括未嚴格係黑色及白色的極端光學狀態，例如，前述提及的白色及暗藍色狀態。

【0017】於本文中，用語”雙穩定”及”雙穩定性”係以其在技藝中習知的意義使用，其指為一包含在至少一種光學性質上具有不同的第一及第二顯示狀態之顯示單元的顯示器，及如此在已經藉由有限期間的定址脈衝將任何所提供的單元驅動至假設其第一或第二顯示狀態後，於該定址脈衝已終止後，該狀態將持續一段時間，其係改變該顯示單元的狀態所需要之定址脈衝的最小期間之至少數倍，例如，至少四倍。已在美國專利案號 7,170,670 中顯示出某些有灰階能力之粒子基底的電泳顯示器不僅其極端黑及白色狀態穩定，而且其中間灰色狀態亦穩定及此對某些其它型式的光電顯示器適用。此型式的顯示器合適地稱為多穩定而非雙穩定，然而為了方便起見，於本文中，可使用用語”雙穩定”來涵蓋雙穩定及多穩定顯示器二者。

【0018】當使用來指出驅動一電泳顯示器時，於本文中所使用的用語”脈衝”指為所施加的電壓相關於在顯示器被驅動期間之時間的積分。

【0019】於本文中，吸收、散射或反射寬帶或所選擇的波長光之粒子指為呈色或顏料粒子。除了諸如染料或光子晶體等等之吸收或反射光的顏料(就該用語的嚴格意義來說，其意謂著不溶的呈色材料)外，亦可在本發明之電泳介質及顯示器中使用多種材料。

【0020】許多前述提及的專利及申請案公認在經囊封的電泳介質中，該環繞不連續微膠囊之壁可由連續相置換，因此產生所謂的聚合物分散型電泳顯示器，其中該

電泳介質包含複數個電泳流體不連續小滴及一聚合材料的連續相，及其中在此聚合物分散型電泳顯示器內的不連續小滴之電泳流體可視為膠囊或微膠囊，即使並無各別的膠囊薄膜與每個各別小滴相關聯；參見例如，美國專利案號 6,866,760。此外，為了本申請案的目的，此聚合物分散型電泳介質視為經囊封的電泳介質之亞型。

【0021】相關的電泳顯示器型式係所謂的微液槽型電泳顯示器。在微液槽型電泳顯示器中，該帶電粒子及流體未被囊封於微膠囊內，反而是被保留在典型為聚合物膜的載體介質內所形成之複數個腔中。參見例如，美國專利案號 6,672,921 及 6,788,449，二者皆歸屬於 Sipix Imaging Inc.。

【0022】如上述提到，電泳介質需要流體存在。在大部分的先述技藝電泳介質中，此流體係液體，但是可使用氣體流體來製造該電泳介質；參見例如，Kitamura, T. 等人，Electrical toner movement for electronic paper-like display, IDW Japan, 2001, Paper HCS1-1；及 Yamaguchi, Y. 等人，Toner display using insulative particles charged triboelectrically, IDW Japan, 2001, Paper AMD4-4)。亦參見美國專利案號 7,321,459 及 7,236,291。此氣體基底的電泳介質似乎易受與液體基底之電泳介質相同的型式由於粒子沈降之問題影響，例如，當該介質係以准許此沈降的方向進行使用時，如該介質係配置在垂直平面的招牌中時。更確切來說，在氣體基底的電泳介質中，粒子沈降顯露出比在液體基底中

更嚴重的問題，因為與液體比較，黏度較低的氣體懸浮流體允許電泳粒子更快速地沈降。

【0023】經囊封的電泳顯示器典型不會遭遇到傳統電泳裝置之團化及沈降的失敗模式，並提供進一步優點，諸如將該顯示器印刷或塗佈在廣泛多種可撓及堅硬基材上的能力。(所使用的措辭”印刷”意欲包括全部印刷及塗佈形式，包括但不限於：預先計量供給的塗佈物，諸如貼片模具塗佈法(patch die coating)；狹縫或擠壓塗佈法、斜板式(slide)或階式塗佈法、簾幕塗佈法；輥塗法，諸如輥襯刀塗法(knife over roll coating)、順向及逆向輥塗法(forward and reverse roll coating)；凹版塗佈法；浸沾塗佈法；噴灑塗佈法；彎月液面塗佈法；旋轉塗佈法；刷塗法；氣刀塗佈法；絲網印刷(silk screen printing)法；靜電印刷方法；感熱式印刷方法；噴墨印刷方法；電泳沈積(參見美國專利案號 7,339,715)；及其它類似技術)。因此，所產生的顯示器可係可撓。再者，因為該顯示介質係可印刷(使用多種方法)，該顯示器其自身可不貴地製得。

【0024】前述提及的美國專利案號 6,982,178 描述出一種組合電泳顯示器(包括經囊封的電泳顯示器)之方法。基本上，此專利描述出一種所謂的前面板(FPL)，其依序包含一光透射導電層；一與該導電層電接觸之固體光電介質層；一黏著層；及一釋放薄片。典型來說，該光透射導電層將被支撐在一較佳為可撓的光透射基材上，觀念上該基材可繞著直徑(約莫)10 英吋(254 毫米)

的滾筒手動地纏繞而沒有永久變形。在此專利中，使用用語”光透射”及於此意謂著因此設計之層能透射足夠的光以讓觀察員能看透該層而觀察到該光電介質之顯示狀態變化，其透過該導電層及毗連基材(若存在時)而被看到；在該光電介質於不可見波長上顯示出反射性變化之情況中，用語”光透射”當然應該解釋指為透射相關的不可見波長。該基材典型將係一聚合物膜及正常將具有厚度在約 1 至約 25 密耳(25 至 634 微米)之範圍內，較佳為約 2 至約 10 密耳(51 至 254 微米)。該導電層合宜地為一薄金屬或金屬氧化物層，例如，鋁或氧化銦錫(ITO)；或可係一導電聚合物。塗佈鋁或 ITO 的聚(對酞酸乙二酯)(PET)膜可商業購得，例如，來自 E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington DE 之鍍鋁 Mylar(Mylar 係註冊商標)，及此商業材料可使用在前面板中且具有好的結果。

【0025】可藉由下列實現使用此前面板的光電顯示器組合：從該前面板移除釋放薄片，及在有效造成該黏著層黏附至背板之條件下讓該黏著層與背板接觸，因此將該黏著層、光電介質層及導電層穩固至背板。因為該前面板可大量製造，此方法良好適用於典型使用捲繞式塗佈技術的大量製造，然後切割成使用特定背板所需要的任何尺寸片。

【0026】美國專利案號 7,561,324 描述出一種所謂的雙釋放薄片，其基本上係前述提及的美國專利案號 6,982,178 之前面板的簡化版本。一種雙釋放薄片形式包

含一夾在二層黏著層間之固體光電介質層，該黏著層之一或二者係由釋放薄片覆蓋。另一種雙釋放薄片形式包含一夾在二片釋放薄片間之固體光電介質層。意欲此二種雙釋放膜形式係使用於通常與使用已經描述的前面板來組合光電顯示器之方法類似的方法，但是包括二個分開的積層；典型來說，在第一積層中，將該雙釋放薄片積層至前端電極以形成一前端子組零件，然後在第二積層中，將該前端子組零件積層至背板以形成最後顯示器，然而若須要時，這二種積層順序可顛倒。

【0027】美國專利案號 7,839,564 描述出所謂的倒置型前面板，其係在前述提及的美國專利案號 6,982,178 中所描述之前面板的變化。此倒置型前面板依序包含光透射保護層及光透射導電層之至少一種；黏著層；固體光電介質層；及釋放薄片。使用此倒置型前面板來形成一在該光電層與該前端電極或前端基材間具有一積層黏著層之光電顯示器；可於該光電層與背板間存在或不存在第二典型黏著劑薄層。此光電顯示器可結合好的解析度與好的低溫性能。

【0028】多層堆疊式電泳顯示器係在技藝中知曉；參見例如，J. Heikenfeld, P. Drzaic, J-S Yeo 及 T. Koch, *Journal of the SID*, 19(2), 2011, PP. 129-156。在此等顯示器中，與習知彩色印刷精確類似，週圍光通過在三種相減性原色每種中的影像。美國專利案號 6,727,873 描述出一種堆疊式電泳顯示器，其在反射背景上方放置三層可切換式液槽。類似的顯示器已知，其中呈色粒子

係隔離進微坑中而呈橫向移動(參見國際申請案案號 WO 2008/065605)或使用垂直與橫向移動之組合。在二者情況中，每層設有電極，其以逐像素為基礎提供濃縮或分散該呈色粒子，使得三層之每層皆需要一層薄膜電晶體(TFT)(三層 TFT 之二層必需實質上透明)及光透射的相對電極。此複雜的電極安排之製造昂貴，及在該技藝的現行狀態下難以提供適當透明的像素電極平面，特別是當必需通過數層電極來觀看顯示器之白色狀態時。當顯示器堆疊的厚度接近或超過像素尺寸時，該多層顯示器亦遭遇到視差問題。

【0029】美國申請案公開號 2012/0008188 及 2012/0134009 描述出一種具有單一背板的多色電泳顯示器，其包含可各自獨立地定址的像素電極及共同的光透射前端電極。在該背板與該前端電極間配置複數層電泳層。在這些申請案中所描述的顯示器能在任何像素場所處提供任何原色(紅色、綠色、藍色、青綠色、品紅色、黃色、白色及黑色)。但是，在單一組定址電極間設置使用多重電泳層有缺點。在特別層中之粒子所遭遇到的電場係低於以相同電壓定址單一電泳層的情況。此外，在最接近視野面的電泳層中之光學損失(例如，由光散射或不想要的吸收造成)可影響在下面電泳層中形成的影像外觀。

【0030】已試圖使用單一電泳層提供全彩電泳顯示器。例如，美國專利申請案公開號 2013/0208338 描述出一種包含電泳流體的彩色顯示器，其包含一或二種型式

之分散在透明及無色或呈色溶劑中的顏料粒子、夾在共同電極與複數個驅動電極間的電泳流體。該等驅動電極係保持某一距離而曝露出背景層。美國專利申請案公開號 2014/0177031 描述出一種用以驅動已填充電泳流體的顯示液槽之方法，其中該流體包含二種型式之攜帶相反電荷極性及二種對比顏色的帶電粒子。該二種型式的顏料粒子係分散在呈色溶劑中或在具有未帶電或稍微帶電的呈色粒子分散於其中之溶劑中。該方法包括藉由施加一係最大驅動電壓的約 1 至約 20% 之驅動電壓來驅動該顯示液槽，以顯示出該溶劑的顏色或該未帶電或稍微帶電的呈色粒子之顏色。美國專利申請案公開號 2014/0092465 及 2014/0092466 描述出一種電泳流體，及一種用以驅動電泳顯示器的方法。該流體包含第一、第二及第三型式的顏料粒子，其全部係分散在溶劑或溶劑混合物中。該第一及第二型式的顏料粒子攜帶相反電荷極性，及該第三型式的顏料粒子所具有之電荷程度係少於該第一或第二型式的電荷程度約 50%。三種型式的顏料粒子具有不同閾電壓程度、或不同移動率程度、或二者。

【0031】美國專利申請案公開號 2007/0031031 描述出一種用以處理影像數據以在顯示介質上顯示出影像之影像處理裝置，其中每個像素皆能顯示出白色、黑色及另一種顏色。美國專利申請案公開號 2008/0151355、2010/0188732 及 2011/0279885 描述出一種彩色顯示器，其中該移動粒子移動通過一多孔結構。美國專利申請案

公開號 2008/0303779 及 2010/0020384 描述出一種包含不同顏色的第一、第二及第三粒子之顯示介質。該第一及第二粒子可形成團聚物，及較小的第三粒子可移動通過遺留在該團聚的第一與第二粒子間之孔隙。美國專利申請案公開號 2011/0134506 描述出一種包括電泳顯示單元的顯示裝置，其包括複數種型式封閉在一對基材間之粒子、該基材的至少一片係半透明；及各別複數型式粒子每個帶有相同極性的電荷、不同光學性質、及不同漂移速度及/或用以移動的電場閾值；一半透明顯示測電極，其係提供在配置半透明基材的該基材側；一第一背側電極，其係提供在該其它基材之面對顯示側電極的一側；及一第二背側電極，其係提供在該其它基材之面對該顯示側電極的一側；及一電壓控制部分，其控制施加至該顯示側電極、該第一背側電極及該第二背側電極的電壓，如此來自該複數種粒子型式之具有最快漂移速度的粒子型式或來自該複數種粒子型式之具有最低閾值的粒子型式將移動至該第一背側電極或至該第二背側電極，依次為不同型式的每種粒子，然後，該已移動至該第一背側電極的粒子將移動至該顯示測電極。美國專利申請案公開號 2011/0175939、2011/0298835、2012/0327504 及 2012/0139966 描述出一種與多重粒子之團聚及閾電壓相依賴的彩色顯示器。美國專利申請案公開號 2013/0222884 描述出一種電泳粒子，其包括一包括一含帶電基團的聚合物及一著色劑之呈色粒子；及一接附至該呈色粒子之以分枝聚矽氧為基底的聚合物；及包

括一反應性單體與至少一種選自於特定單體群組之單體作為共聚合組分。美國專利申請案公開號 2013/0222885 描述出一種用於電泳顯示器的分散液體，其包括一分散介質；一分散在該分散介質中且於電場中漂移的呈色電泳粒子群組；一不漂移且具有與該電泳粒子群組不同顏色的非電泳粒子群組；及一具有中性極性基團及疏水性基團的化合物，其係以整體分散液體為基準約 0.01 至約 1 質量%的比率包含在該分散介質中。美國專利申請案公開號 2013/0222886 描述出一種包括漂浮粒子用於顯示器的分散液體，其中該粒子包括：一核心粒子，其包括一著色劑及一親水性樹脂；及一外殼，其覆蓋每個核心粒子表面且包括在溶解度參數上具有 $7.95(\text{焦耳/立方公分})^{1/2}$ 或更多差異之疏水性樹脂。美國專利申請案公開號 2013/0222887 及 2013/0222888 描述出一種具有具體指定的化學組成物之電泳粒子。最後，美國專利申請案公開號 2014/0104675 描述出一種粒子分散液，其包括會因應電場移動的第一及第二呈色粒子；及一分散介質，該第二呈色粒子的直徑大於該第一呈色粒子且具有與該第一呈色粒子的電荷特徵相同之電荷特徵，及其中每單位顯示器面積之第一呈色粒子的電荷量 C_s 對第二呈色粒子的電荷量 C_l 之比率 (C_s/C_l) 係少於或等於 5。前述提及的顯示器某些確實提供全彩，但是所需要的定址方法之成本大且不方便。

【0032】美國專利申請案公開號 2012/0314273 及 2014/0002889 描述出一種電泳裝置，其在一絕緣液體中

包括複數個第一及第二電泳粒子，該第一及第二粒子具有彼此不同的不同帶電特徵；該裝置更在該絕緣液體中包含一由纖維狀結構形成的多孔層。

【0033】電荷控制劑

【0034】最好的是，藉由本方法於粒子上形成的聚合物包括帶電或可帶電基團，因為此等基團在控制電泳粒子上的電荷有用。在電泳粒子上的電荷正常藉由將一電荷控制劑(CCA)加入至該電泳介質進行控制。在許多具體實例中，該 CCA 係一種界面活性劑，其吸附至粒子且改變於粒子上面的電荷。但是，本發明不限於所吸附的 CCAs，而能在帶電粒子與 CCA 間提供想要的性能之任何複合物皆合適。例如，CCAs 可吸附進粒子中，它們可共價鍵結至粒子表面，及它們可存在於電荷複合物中，或經由凡得瓦爾力鬆散地連結。

【0035】電荷控制劑經常藉由缺乏了解及未經控制的方法讓粒子帶電，而此可導致該電泳介質不合意地具有高導電度。同樣地，因為該電荷控制劑僅物理吸附至粒子及未於此鍵結，條件改變可造成該電荷控制劑從粒子部分或完全脫附，結果為在粒子的電泳特徵上造成不想要的改變。該脫附的電荷控制劑可於該電泳介質內再吸附至其它表面，及此再吸收具有發生額外問題的潛力。

【0036】在雙粒子電泳介質中使用電荷控制劑特別困難，其中該電荷控制劑可吸附至一種或二者型式的電泳粒子表面上。更確切來說，本發明人已觀察將電荷控制劑加入至雙粒子電泳介質的情況，意欲的型式為二種型

式的粒子承載相反極性的電荷，但結果為一種型式的某些粒子變成正電荷及相同型式的其它粒子變成負電荷，因此使得該介質基本上對其意欲的目的係無用。在經囊封的雙粒子電泳介質之情況中，該電荷控制劑亦可能吸附至膠囊壁。在該經鍵結的聚合物內提供帶電基團保證這些帶電基團保持固定在粒子上，且基本上無脫附的趨勢(除非如已經討論般該聚合物鏈本身提供能脫附的性質)。

【0037】如先前描述，包含四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑係較佳。該四級胺包含鍵結至有機分子例如烷基或芳基的四級銨陽離子 $[NR_1R_2R_3R_4]^+$ 。該四級胺電荷控制劑典型包括一接附至該帶電銨陽離子的長非極性尾部，諸如由 Akzo Nobel 以 ARQUAD 之商品名提供的脂肪酸四級胺家族。該四級胺電荷控制劑可以純化形式購買，或可以已形成四級胺電荷控制劑的反應產物購買該電荷控制劑。例如，可購買 SOLSPERSE 17000(Lubrizol Corporation)，其如為 12-羥基-十八烷酸同元聚合物與 N,N-二甲基-1,3-丙二胺及硫酸氫甲酯之反應產物。

【0038】在較佳具體實例中，該四級胺電荷控制劑之非極性尾部係不飽和，即，它們具有至少一個碳碳雙鍵。未預期的是，當將不飽和四級胺電荷控制劑併入電泳介質中時，該介質特別在低溫下具有經改良的切換速度。在某些具體實例中，該四級胺電荷控制劑的非極性尾部係從諸如聚酯之聚合性或寡聚性化合物形成。在某些例

子中，該聚酯可經由具有二級胺的羧酸，例如，脂肪酸之縮合反應形成。在此例子中，該縮合反應將產生具有至少一個碳碳雙鍵(即，不飽和)與一可係飽和或不飽和之重覆的懸吊碳鏈之重覆單元。此不飽和的聚合物四級胺電荷控制劑可從 Lubrizol 以 SOLSPERSE 19000 及 SOLSPERSE 16000 之商品名商業購得。形成尾部的單體之整體長度係至少 10 個碳原子長，例如，14 個碳原子長，例如，18 個碳原子長。可以每 100 克帶電粒子大於 1 克電荷控制劑之濃度將該電荷控制劑加入至該電泳介質。例如，該電荷控制劑對帶電粒子比率可係 1：30(重量/重量)，例如，1：25(重量/重量)，例如，1：20(重量/重量)。該電荷控制劑可具有平均分子量大於 12,000 克/莫耳，例如，大於 13,000 克/莫耳，例如，大於 14,000 克/莫耳，例如，大於 15,000 克/莫耳，例如，大於 16,000 克/莫耳，例如，大於 17,000 克/莫耳，例如，大於 18,000 克/莫耳，例如，大於 19,000 克/莫耳，例如，大於 20,000 克/莫耳，例如，大於 21,000 克/莫耳。例如，該電荷控制劑的平均分子量可在 14,000 克/莫耳至 22,000 克/莫耳間，例如，在 15,000 克/莫耳至 20,000 克/莫耳間。在某些具體實例中，該電荷控制劑具有平均分子量約 19,000 克/莫耳。

【0039】可使用在聚合物塗層中含或不含帶電基團的額外電荷控制劑，以對該電泳粒子提供好的電泳移動率。可使用安定劑來防止電泳粒子凝聚和防止電泳粒子不可逆地沈積到膠囊壁上。任一組分皆可從遍及寬分

子量範圍之材料(低分子量、寡聚物或聚合物)建構，及可係單一純化合物或混合物。可使用選擇性電荷控制劑或電荷導向劑。這些構成物典型由低分子量界面活性劑、聚合物試劑、或一或多種組分之摻合物組成，及提供其以便安定化或其它方面修改在該電泳粒子上的電荷之電性及/或大小。有關聯的額外顏料性質有粒子尺寸分佈、化學組成物及耐光性。

【0040】亦可加入電荷輔助劑。這些材料會增加該電荷控制劑或電荷導向劑的效果。該電荷輔助劑可係多羥基化合物或胺基醇化合物，及較佳為可以至少 2 重量%的量溶於該懸浮流體中。包括至少二個羥基的多羥基化合物之實施例包括但不限於乙二醇、2,4,7,9-四甲基癸炔-4,7-二醇、聚(丙二醇)、五甘醇、三丙二醇、三甘醇、甘油、季戊四醇、甘油三(12-羥基硬脂酸酯)、丙烯甘油單羥基硬脂酸酯、及乙二醇單羥基硬脂酸酯。在相同分子中包括至少一個醇官能基及一個胺官能基之胺基醇化合物的實施例包括但不限於三異丙醇胺、三乙醇胺、乙醇胺、3-胺基-1-丙醇、鄰-胺基酚、5-胺基-1-戊醇及肆(2-羥乙基)乙二胺。該電荷輔助劑較佳為以每克約 1 至約 100 毫克之量(“毫克/克”)的粒子質量存在於該懸浮流體中，及更佳為約 50 至約 200 毫克/克。

【0041】除了使用上述不飽和電荷控制劑外，可非常方便的是，以二種試劑之混合物處理該等粒子(在任何預備處理後，諸如塗佈二氧化矽)，該二種試劑之一攜帶該帶電或可帶電基團(或將進行處理最終產生想要的帶電

或可帶電基團之基團)，而另一者攜帶可聚合或聚合起始基團。想要該二種試劑具有相同或基本上相同能與粒子表面反應的官能基，以便若在反應條件上發生較小變化時，將以類似方式改變該試劑與粒子反應之相對速率，及在帶電或可帶電基團數目與可聚合或聚合起始基團數目間之比率將實質上保持固定。將要察知的是，此比率可進行改變及藉由變化二種(或更多種)在該混合物中所使用的試劑之相對莫耳量進行控制。該提供可帶電位置但非可聚合或非聚合起始基團的試劑之實施例包括 3-(三甲氧基矽烷基)丙胺、N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]二伸乙基三胺、N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙烯及 1-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]尿素；這些矽烷試劑全部可從 United Chemical Technologies, Inc., Bristol, Pa., 19007 購買。如已經提到，該提供可聚合基團但非帶電或非可帶電基團之試劑的實施例有甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯。

【0042】所形成之帶電粒子 CCA 複合物可使用在先前描述之全部型式的電泳顯示器(換句話說，單一粒子、相反電荷雙粒子、相同極性雙粒子及分散的聚合物)中且具有優點。但是，本發明之帶電粒子 CCA 複合物在特別難以安定化的相反電荷雙粒子電泳顯示器中特別有用，因為如已經提到，二種相反極性型式的粒子會固有地彼此吸引，因此具有強的形成團聚趨勢，此會干擾該顯示器的電泳操作。可使用所描述的帶電粒子 CCA 複合物來建構僅具有一種粒子型式之電泳介質，諸如使用在可變

式透射窗戶中。可使用所描述的帶電粒子 CCA 複合物來建構欲使用在黑/白顯示器中的電泳介質，即，包括黑色粒子及白色粒子。可使用所描述的帶電粒子 CCA 複合物來建構欲使用在彩色顯示器中之電泳介質，即，包括例如三、四、五、六、七或八種不同型式的粒子。例如，可建構一包括黑色、白色及紅色或黑色、白色及黃色的粒子之顯示器。任擇地，該顯示器可包括紅色、綠色及藍色粒子；或青綠色、品紅色及黃色粒子；或紅色、綠色、藍色及黃色粒子。

【0043】除了在顏料粒子上供應聚合物外，本發明之電泳介質可使用與在前述提及的麻省理工學院及 E Ink Corporation 專利及申請案中相同的構件及製造技術。

【0044】非極性流體

【0045】如已經指示出，應該根據諸如密度、折射率及溶解度之性質來選擇包括該粒子的懸浮流體。較佳的懸浮流體具有低介電常數(約 2)、高體積電阻係數(約 10^{15} 歐姆 - 公分)、低黏度(少於 5 厘斯(centistoke)("cst"))、低毒性及環境衝擊、低水溶解度(少於每百萬 10 份("ppm"))、高比重(大於 1.5)、高沸點(大於 90°C)及低折射率(少於 1.2)。

【0046】可根據所關心的化學惰性、與該電泳粒子相稱的密度、或與電泳粒子及黏合膠囊(bounding capsule)二者的化學相容性(在經囊封的電泳顯示器之情況中)來選擇該非極性流體。當想要粒子移動時，該流體的黏度應該低。該懸浮流體的折射率亦可與該粒子實質上相

稱。如於本文中所使用，若在該懸浮流體與該粒子的各別折射率間之差異係於約零至約 0.3 間，及較佳為在約 0.05 至約 0.2 間時，其折射率係”實質上相稱”。

【0047】諸如經鹵化的有機溶劑、飽和的線性或分枝烴、聚矽氧油及低分子量含鹵素聚合物之非極性有機溶劑係某些有用的非極性流體。該非極性流體可包含單一流體。但是，該非極性流體經常將係一多於一種流體的摻合物以調整其化學及物理性質。再者，該非極性流體可包括額外的表面改質劑以修改該電泳粒子或黏合膠囊之表面能量或電荷。亦可在該懸浮流體中包括用於微囊封方法之反應物或溶劑(例如，油可溶單體)。亦可將額外的電荷控制劑加入至該懸浮流體。

【0048】有用的有機溶劑包括但不限於環氧化合物，諸如環氧癸烷及環氧十二烷；乙烯醚類，諸如環己基乙氧基醚及 Decave(International Flavors & Fragrances, Inc., New York, N.Y.的註冊商標)；及芳香烴，諸如甲苯及萘。有用的經鹵化的有機溶劑包括但不限於四氟二溴乙烯、四氯乙烯、三氟氯乙烯、1,2,4-三氯苯及四氯化碳。這些材料具有高密度。有用的烴包括但不限於十二烷、十四烷、在 Isopar(註冊商標)系列(Exxon, Houston, Tex.)中的脂肪烴、Norpar(註冊商標)(正構石臘液體(normal paraffinic liquids)系列)、Shell-Sol(註冊商標)(Shell, Houston, Tex.)、及 Sol-Trol(註冊商標)(Shell)、石油腦、及其它石油溶劑。這些材料通常具有低密度。有用的聚矽氧油之實施例包括但不限於八甲

基環矽氧烷及較高分子量環狀矽氧烷、聚(甲基苯基矽氧烷)、六甲基二矽氧烷及聚二甲基矽氧烷。這些材料通常具有低密度。有用的低分子量含鹵素聚合物包括但不限於聚(氯三氟乙烯)聚合物(Halogenated Hydrocarbon Inc., River Edge, N.J.)、Galden(註冊商標)(來自 Ausimont, Morristown, N.J.的全氟化醚)、或來自 du Pont(Wilmington, Del.)的 Krytox(註冊商標)。在較佳具體實例中，該懸浮流體為聚(氯三氟乙烯)聚合物。在特別佳的具體實例中，此聚合物具有約 2 至約 10 的聚合程度。可獲得一定黏度、密度及沸點範圍的許多上述材料。

【0049】該非極性流體必需能在形成膠囊前形成小滴。用以形成小滴的方法包括流通噴射、薄膜、噴嘴或孔口、和剪切基礎的乳化方法。可藉由電或音波場來協助小滴之形成。在乳液型式囊封的情況中，可使用界面活性劑及聚合物來輔助該小滴之安定化及乳化。用以使用在本發明的顯示器中之一種界面活性劑係十二烷基硫酸鈉。

【0050】在某些具體實例中，該非極性流體將包括一光學吸收染料。此染料必需可溶於該流體中，但是通常將不溶於該膠囊之其它組分中。在染料材料之選擇上有更大彈性。該染料可係純化合物或染料的摻合物以達成特別的顏色，包括黑色。該染料可具螢光性，此將製造出一螢光性質與該粒子的位置相依之顯示器。該染料可具光活化性，以在可見光或紫外光照射後改變成另一種顏色或變成無色，以提供另一種用以獲得光學反應的

方法。該染料亦可藉由例如熱、光化學或化學擴散方法聚合，在該黏合外殼內形成一固體吸附聚合物。

【0051】有許多可使用在經囊封的電泳顯示器中之染料。於此重要的性質包括耐光牢度、在該懸浮液體中的溶解度、顏色及成本。這些染料通常選自於偶氮、蒽醌及三苯基甲烷型式染料及可經化學修改以便增加其在該油相中的溶解度及減低其由該粒子表面吸附。

【0052】將證明已經由熟習電泳顯示器該項技術者已知的一些染料有用。有用的偶氮染料包括但不限於：油紅染料、及蘇丹紅、及蘇丹黑染料系列。有用的蒽醌染料包括但不限於：油藍染料及 Macrolex 藍染料系列。有用的三苯基甲烷染料包括但不限於 Michler's hydrol、孔雀石綠、結晶紫及金胺 O。

【0053】通常來說，咸信帶電係在存在於該連續相之某些部分與該粒子表面間之酸鹼反應的結果。因此，有用的材料係能參與此反應或如在技藝中已知的任何其它帶電反應那些。

【0054】可加入粒子分散安定劑以防止粒子絮凝或附著至膠囊壁。對典型使用在電泳顯示器中作為懸浮流體的高電阻率液體來說，可使用非水性界面活性劑。這些包括但不限於二醇醚、乙炔型二醇(acetylenic glycol)、烷醇醯胺、山梨糖醇衍生物、烷基胺、四級胺、咪唑啉類、氧化二烷基及磺化琥珀酸酯。

【0055】若想要雙穩定性電泳介質時，可想要的是在該懸浮流體中包括一具有數量平均分子量超過約 20,000

的聚合物，此聚合物基本上不吸附在該電泳粒子上；聚(異丁烯)係用於此目的之較佳聚合物。參見 2002 年 4 月 2 日提出的申請案序號 10/063,236(公開號 2002/0180687；此共審查中申請案的整體揭示於此以參考方式併入本文)及對應的國際申請案案號 PCT/US02/10267(公開號 WO 02/079869)。

【0056】經囊封的電泳介質

【0057】可使用一些不同方法達成該內相的囊封。許多合適於微囊封的程序係詳述在 *Microencapsulation, Processes and Applications*(I.E. Vandegaer, ed.), Plenum Press, New York, N.Y. (1974); 及 *Gutcho, Microcapsules and Microencapsulation Techniques*, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J. (1976)二者中。該等方法分成數種一般類別，其全部可應用至本發明：界面聚合、原位聚合；物理方法，諸如共擠壓及其它相分離方法；液體中固化(in-liquid curing)及簡單/複雜凝聚。

【0058】應該証明許多材料及方法在配製本發明之顯示器時有用。對形成該膠囊之簡單凝聚方法有用的材料包括但不限於明膠、聚(乙烯醇)、聚(醋酸乙烯酯)及纖維素衍生物，諸如例如，羧甲基纖維素。對複雜凝聚方法有用的材料包括但不限於明膠、阿拉伯膠、鹿角菜甘(carageenan)、羧甲基纖維素、水解的苯乙烯酞共聚物、瓊脂、藻酸鹽、酪蛋白、白蛋白、甲基乙烯基醚共馬來酸酞及纖維素酞酸酯。對相分離方法有用的材料包括但不限於聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(甲基

丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、乙基纖維素、聚(乙烯基吡啶)及聚丙烯腈。對原位聚合方法有用的材料包括但不限於使用醛、蜜胺或尿素及甲醛之聚羥基醯胺；蜜胺或尿素與甲醛的縮合物之可溶於水的寡聚物；及乙烯基單體，諸如例如，苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及聚丙烯腈。最後，對界面聚合方法有用的材料包括但不限於二醯基氯，諸如例如，癸二醯基、己二醯基及二或多胺或醇；及異氰酸鹽。有用的乳化聚合材料可包括但不限於苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸丁酯。

【0059】可將所產生的膠囊分散進一可固化載體中以產生一可使用習知的印刷及塗佈技術來印刷或塗佈在大及任意形狀或彎曲表面上之油墨。

【0060】在本發明的上下文中，熟習該項技術者將根據想要的膠囊性質選擇一囊封程序及壁材料。這些性質包括膠囊半徑分佈；該膠囊壁之電、機械、擴散及光學性質；及與該膠囊的內相之化學相容性。

【0061】該膠囊壁通常具有高電阻率。雖然可使用具有相對低電阻率的壁，此會限制在需要相對較高定址電壓時的性能。該膠囊壁亦應該具強機械性(然而若欲將所完成的膠囊粉末分散在用於塗佈之可固化聚合物黏著劑中時，機械強度非為關鍵)。該膠囊壁應該通常非為多孔性。但是，若想要使用產生多孔膠囊的囊封程序時，這些可在後處理步驟中進行外塗覆(即，第二囊封)。再者，若該膠囊係欲分散在可固化黏著劑中時，該黏著劑將提

供封閉該等孔洞。該膠囊壁應該具光學透明性。但是，可對該壁材料進行選擇以與該膠囊的內相(即，懸浮流體)或該膠囊欲分散於其中的黏著劑之折射率相稱。對某些應用(例如，插入二個固定電極間)來說，想要單分散的膠囊半徑。

【0062】適合於本發明的囊封技術包括於負電荷、羧基取代的線性烴聚電解質材料存在下，在油/水乳液的水相中，於尿素與甲醛間進行聚合。所產生的膠囊壁為尿素/甲醛共聚物，其個別圍住該內相。該膠囊透明、機械性強及具有好的電阻率性質。

【0063】原位聚合的相關技術係使用油/水乳液，其係藉由將電泳流體(即，包括顏料粒子的懸浮液之介電質液體)分散在水性環境中形成。該等單體進行聚合以形成具有對內相的親和力比對水相高之聚合物，因此繞著該乳化的油狀小滴進行縮合。在一種原位聚合方法中，尿素與甲醛於聚(丙烯酸)存在下進行縮合(參見例如，美國專利案號 4,001,140)。在美國專利案號 4,273,672 所描述的其它方法中，於水溶液中所運載的多種交聯劑之任一種係繞著微觀油小滴沈積。此交聯劑包括醛類，特別是甲醛、乙二醛或戊二醛；礬；鋇鹽；及聚異氰酸酯。

【0064】該凝聚方法亦使用油/水乳液。從水相凝聚(即，黏聚)出一或多種膠體，及透過溫度、pH 及/或相對濃度之控制繞著該油狀小滴沈積作為外殼，因此產生微膠囊。合適於凝聚的材料包括明膠及阿拉伯膠。參見例如，美國專利案號 2,800,457。

【0065】界面聚合方法依賴於該電泳組成物中存在一油可溶單體，其再一次呈現如為在水相中的乳液。在微小的疏水性小滴中之單體與引進水相中的單體進行反應，於該小滴與環繞的水性介質間之界面處進行聚合及繞著該小滴形成外殼。雖然所產生的壁相當薄及可滲透，此方法不需要某些其它方法之高溫特徵，因此就選擇該介電質液體來說，其能獲得較大彈性。

【0066】可將額外材料加入至該經囊封的介質以改良該電泳顯示器之建構。例如，可使用塗佈輔助劑來改良該進行塗佈或印刷的電泳油墨材料之均勻性及品質。可加入潤溼劑來調整在該塗層/基材界面處的界面張力及調整該液體/空氣表面張力。該潤溼劑包括但不限於陰離子及陽離子界面活性劑；及非離子物種，諸如聚矽氧或含氟聚合物基底的材料。可使用分散劑來修改在該膠囊與黏著劑間之界面張力、在絮凝及粒子沈降上提供控制。

【0067】在其它具體實例中，可於微製造的液槽，即，諸如由 E Ink 以 MICROCUP 之商品名製造的微液槽中包含該電泳介質。一旦以該電泳介質填充該微液槽時，密封該微液槽，將電極(或電極陣列)固定至該微液槽，及以電場驅動該經填充的微液槽以產生顯示器。

【0068】例如，如在美國專利案號 6,930,818 中所描述，可使用公模來壓印導電基材，在其上面形成一透明導體膜。然後，將一熱塑性或熱固性前驅物層塗佈在該導體膜上。在溫度高於該熱塑性或熱固性前驅物層之玻璃轉換溫度下，藉由呈滾筒、板或帶形式的公模壓印該

熱塑性或熱固性前驅物層。一旦形成，在該前驅物層硬化期間或之後釋放該模具以顯露出微液槽陣列。該前驅物層之硬化可藉由冷卻、藉由輻射、熱或水分交聯達成。若該熱固性前驅物之固化係藉由 UV 輻射達成時，UV 可從該網狀組織的底部或頂端輻射到該透明導體膜上，如在二個圖形中顯示出般。任擇地，可將 UV 燈放在模具內。於此情況中，該模具必需透明以允許 UV 光輻射通過該預圖形化的公模至該熱固性前驅物層。

【0069】該用於微液槽之製備的熱塑性或熱固性前驅物可係多官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、環氧化合物及其寡聚物、聚合物及其類似物。通常亦加入諸如丙烯酸胺甲酸酯或聚酯丙烯酸酯之授予彈性的可交聯寡聚物來改良所壓印的微杯之抗彎曲性。該組成物可包括聚合物、寡聚物、單體及添加劑，或僅有寡聚物、單體及添加劑。

【0070】通常來說，該微液槽可係任何形狀，及其尺寸與形狀可變化。在一個系統中，該微液槽可係實質上一致的尺寸及形狀。但是，爲了最大化該光學效應，可製造出具有不同形狀及尺寸的混合之微液槽。例如，填充紅色分散液之微液槽可具有與綠色微液槽或藍色微液槽不同之形狀或尺寸。再者，像素可由不同數目之不同顏色的微液槽組成。例如，像素可由一些小綠色微液槽、一些大紅色微液槽及一些小藍色微液槽組成。三種顏色不需要具有相同形狀及數目。

【0071】該微液槽的開口可係圓形、方形、矩形、六角形或任何其它形狀。在開口間之分割區域較佳為保持小，以達成高色飽和及對比，同時維持想要的機械性質。因此，蜂巢形狀開口超過例如圓形開口係較佳。

【0072】對反射式電泳顯示器來說，每個各別微液槽的尺寸範圍可在約 10^2 至約 5×10^5 平方微米，較佳為約 10^3 至約 5×10^4 平方微米。該微液槽的深度範圍在約 3 至約 100 微米，較佳為約 10 至約 50 微米。該開口對壁的比率範圍在約 0.05 至約 100，較佳為約 0.4 至約 20。該等開口其從開口的邊緣至邊緣之距離範圍通常在約 15 至約 450 微米，較佳為約 25 至約 300 微米。

【0073】合起來說，將由熟習該項技術者明瞭可在上述本發明的特定具體實例中做出許多改變及修改而沒有離開本發明之範圍。此外，前述全部欲以例證性及不以任何限制觀念解釋。

實施例

【0074】現在提供的實施例雖然僅作為闡明，但其顯示出本發明的較佳電泳介質之細節及用以驅動這些較佳電泳介質的方法。在這些實施例中所使用的粒子如下：

【0075】白色顏料 (WP) 係一種矽烷醇官能化的光散射顏料 (二氧化鈦)，如在美國專利案號 7,002,728 中所描述般，其已經接附包含甲基丙烯酸月桂酯 (LMA) 單體之聚合材料。要了解的是，本發明可使用其它白色 (或呈色) 顏料。

【0076】黑色顏料(BP)係一種亞鉻酸銅基底的無機顏料，其已經使用 N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-N'-(4-乙烯基苄基)乙二胺雙鹽酸鹽(bishydrochloride)(United Chemical Technologies)，使用與在美國專利案號 6,822,782(實施例 26)中所描述實質上相同的程序進行表面官能化。要了解的是，本發明可使用其它黑色(或呈色)顏料。

【0077】實施例 1-內相製備

【0078】藉由在塑膠瓶中結合下列構成物並混合來製備 100 克內相：

表 1：範例性電泳介質之組分

組分	S16k 調配物	S19k 調配物	S17k 調配物 #1	S17k 調配物 #2	S17k 調配物 #3
60%在 ISOPAR (Exxon)中的黑色顏料	20.83 克	20.83 克	20.83 克	20.83 克	20.83 克
60%在 ISOPAR 中的白色顏料	62.5 克	62.5 克	62.5 克	62.5 克	62.5 克
10 重量%在 ISOPAR 中的聚異丁烯	5.25 克	5.25 克	5.25 克	5.50 克	5.75 克
20%在 ISOPAR 中的電荷控制劑	4.50 克	3.00 克	7.00 克	7.00 克	7.00 克
額外的 ISOPAR	6.92 克	8.42 克	4.42 克	4.17	3.92

【0079】調配物 S16k 及 S19k 與具有不飽和聚合物尾部的電荷控制劑之商業調配物對應(SOLSPERSE 16000 及 SOLSPERSE 19000；Lubrizol Corporation，Wickliffe，OH)。S17k 調配物 1-3 與具有飽和聚合物尾部的電荷控制劑之商業調配物對應(SOLSPERSE 17000；Lubrizol)。全部電荷控制劑皆包含會與該顏料的表面複合之四級胺頭端基。在某些具體實例中，該四級胺頭端基係吸附至顏料表面，在某些具體實例中，該四級胺頭端基係共價鍵結至顏料表面，在某些具體實例中，該四級胺頭端基

係由於相反電荷與顏料相關聯。在表 1 中的調配物可包括額外的電荷安定劑，諸如硫酸鹽、硫酸氫鹽、磷酸鹽、亞硝酸鹽及/或硝酸鹽。

【0080】實施例 2-內相調配物之導電度及流變學

【0081】測試 S17k 調配物 #1、S16k 調配物及 S19k 調配物之黏度及導電度。該黏度係在 Ares G2 流變計 (TA Instruments, New Castle, DE) 上，使用嵌入式同軸圓柱 (recessed concentric cylinder)，於使用蒸發的液態氮冷卻之強制對流式烘箱中進行測量。在圖 1 中的數據與 2 °C /分鐘的溫度跳躍對應。如在圖 1 中看見，該等調配物於 -20°C 至 25°C 之範圍內的黏度相當類似。但是，低於約 -20°C 時，S17k#1 調配物的黏度有明顯增加，如與包括不飽和尾部基團的 S19k 調配物相反。在約 -20°C 下，包括與 S19k 調配物不同重量的不飽和尾部基團之 S16k 調配物的黏度亦未顯示出顯著增加(數據未顯示在圖 1 中)。

【0082】該等調配物的物理化學性能似乎不完全由於在飽和(或不飽和)尾部基團與非極性流體電泳介質 (Isopar E; ExxonMobil Chemicals, Spring, TX) 間之交互作用。而是，該介質的性能似乎係一在非極性流體、帶電粒子及電荷控制劑間之複雜的交互作用。如圖 2 顯示出，在類似的負載程度下，包括 SOLSPERSE 19k 的調配物(不飽和尾部)之導電度比包括 SOLSPERSE 17k 的調配物(飽和尾部)更高。亦在 SOLSPERSE 16k(不飽和尾部)上看見類似趨勢(數據未顯示在圖 2 中)。在飽和與不飽和電荷控制劑間之導電度顯著差異係出乎意料，因為在

該電泳介質中主要的電荷載體係帶電的顏料，其在全部調配物中具有相同的負載程度。在導電度上所觀察到的趨勢可與所觀察到的黏度變化(圖 1)相關，因為顏料增加移動率可使得該帶電粒子受與導電度測量相關的瞬間電場易於進行配向。不管其下的物理理由為何，在電泳介質間之導電度差異將影響所產生的電泳顯示器之穩定性。此外，對下列描述的分析來說，不飽和電荷控制劑的實際負載減少(如與飽和電荷控制劑的負載比較)。減少的負載係反映在表 1 中，其中不飽和 CCA_s 之負載係飽和 CCA_s 的量之約一半。

【0083】實施例 3-內相之囊封

【0084】使用類似於在美國專利案號 7,170,670 中所描述的那些技術，將在表 1 中所描述的內相囊封在明膠/阿拉伯膠凝聚體中。將 DI 水(161.5 克)加入至 500 毫升加有外罩的反應器中，使用循環式控溫浴保持在 25℃。藉由在反應器中將粉狀經酸處理的豬皮明膠(10.66 克)噴灑到水之表面上以進行水合，及讓該懸浮液靜置 0.5 小時。在 100 rpm 下攪拌該溶液 1 小時。於此一小時期間，使用程控式水浴(具有程控控制器的 Huber Ministat 230)將溫度從 25℃ 逐漸增加至 42.5℃。隨後，將攪拌速率增加至 300 rpm。在較高的旋轉速度下，使用表面下(sub-surface)添加漏斗將 162.73 克的內相(實施例 1)加入至該明膠溶液。該加入係於約一分鐘時期內。立即在加入後將攪拌速率增加至 535 rpm 及攪拌該溶液 25 分鐘。然後，測量膠囊尺寸分佈(CSD)及調整攪拌速率以達成如想要的 20-70 微米分佈。

【0085】一旦達成想要的 CSD，加入 377.8 克 42.5℃ 水，及將攪拌速率調整至 675 rpm 並加入 13.7 克固體阿拉伯膠。在 675 rpm 下攪拌該包括明膠、內相及阿拉伯膠之完成的懸浮液 90 分鐘。在完成攪拌後，將 1.735 克 10%醋酸加入至該反應器。在接下來的 14 小時中，該程控式水浴將該混合物之溫度逐漸提高至 51℃，然後將其冷卻至 10℃。一旦該懸浮液到達 10℃，伴隨著攪拌加入 4.86 克 50%在水中的戊二醛溶液，完成該內相之囊封。藉由沈降作用分離所產生的囊封材料，以 DI 水清洗，及使用不同篩孔尺寸的篩藉由篩選進行分類。分佈分析 (Coulter Multisizer)顯示出所產生的膠囊具有 30 至 50 微米之分佈且平均尺寸~40 微米。

【0086】實施例 4-積層用於測試面板之經囊封的介質

【0087】如在美國專利案號 8,199,395 中所描述般，將該經囊封的電泳介質轉換成用於積層的漿體。伴隨著加入 1%氫氧化銨溶液將 pH 提高至大於 8.0。然後，以 1 重量份黏著劑對 8 重量份膠囊之比率，讓該膠囊漿體與聚胺甲酸酯黏著劑混合。其次，加入 1%在水溶液中的羥丙基甲基纖維素 (HPMC)作為增稠劑，其想要的重量分率係在該漿體中含 0.002 的 HPMC。加入 Triton X-100(Sigma-Aldrich)作為界面活性劑，其想要的重量分率為 0.001。攪拌所產生的漿體一小時。

【0088】然後，將該基礎漿體使用棒式塗佈法塗佈至 127 微米厚塗佈有將作用為電極的氧化銦錫 (ITO)之聚酯膜上。在 60℃ 下烘箱乾燥該塗佈膜 15 分鐘，以在 ITO

上製造一大約 30 微米厚包括基本上單層膠囊的電泳介質。藉由在該膠囊層上積層一經摻雜的聚胺甲酸酯黏著劑，從所產生的膜製造一前面板(參見美國專利案號 6,982,178)。然後，將該前面板積層至在聚酯膜上包含一石墨層之經分割的石墨背板，以製造出一合適於其光電性質測量之實驗性光電顯示器，即，如顯示在圖 3 及 4 中。讓所完成的光電顯示器在溫度 25℃ 及相對溼度 50% 下平衡五天。

【0089】實施例 5-光學狀態測量

【0090】使用 PR-650 SpectraScan 色度計來測量在實施例 3 中所描述的顯示器之光電性質。在多種電壓、脈衝長度及溫度下驅動該等樣品。在這些測試中，重覆地將該顯示器驅動至其黑及白極端光學狀態，然後驅動至其黑或白極端光學狀態。在該最後驅動脈衝後約 3 秒(以允許某些暫態效應通過)，及然後在該最後驅動脈衝後 2 分鐘測量該光學狀態的反射性，及比較該二次測量以偵測任何影像不穩定性(即，影像缺乏雙穩定性)。結果顯示在圖 3 中(其中"DS"指為暗狀態及"WS"係白色狀態)。在圖 3 中的數據與商業調配物 S17k 調配物 2 及 3 對應。S16k 及 S19k 調配物之性能類似，但是 S19k 調配物通常優於 S16k。

【0091】觀看圖 3，要明白的是，包括不飽和電荷控制劑之電泳介質所提供的顯示器性能比含有飽和電荷控制劑之電泳介質好。特別是，S19k 調配物顯示出較亮的白色狀態，較暗的暗狀態，因此，在一定溫度範圍內有

較寬的動態範圍。額外地，包括不飽和 CCA 的調配物其從白色闕至黑色闕的切換速度較快。增加的切換速度在低溫下，例如，在約 0℃ 下特別明顯。整體來說，可在 0℃ 下與 15 伏特，500 毫秒驅動脈衝達成 55L*動態範圍。在 10℃ 下，可以 15 伏特，240 毫秒驅動脈衝達成 55L*動態範圍，同時可以 15 伏特，500 毫秒驅動脈衝達成 60L*動態範圍。

【0092】包括不飽和電荷控制劑的電泳介質之經改良的性能之額外證據係顯示在圖 4 中。圖 4 顯示出 S16k、S17k#1 及 S19k 內相在 -2℃、10℃ 及 25℃ 處遍及數種不同脈衝長度之光電性能。這些內相係在 500 毫升規模下進行囊封。如可在圖 4 中看見，遍及全部脈衝長度，在 -2℃ 下，於不飽和 CCA(S16k, S19k)與飽和 CCA(S17k)間之暗狀態性能(實心方形)有顯著差異。額外地，在 -2℃ 下，該不飽和 CCA 調配物的白色狀態性能(實心圓形)在較長脈衝長度下可測量地比飽和 CCA 調配物好，及在短的脈衝長度下約相同。在不飽和與飽和 CCA 調配物間之差異於 10℃ 下明顯較少，及在 25℃ 時幾乎消失。

【0093】實施例 6-在微液槽中的光學狀態測量

製備在美國專利案號 7492505 中所描述之分開的微液槽陣列型式，填充 S19k 及 S17k(調配物 #1)電泳介質(描述在實施例 1 中)及進行囊封。如在上述實施例 5 中所描述般評估該等陣列之光學性能。在 20℃ 下進行測試。當在 15 伏特下驅動該微液槽顯示器 5 秒時，已發現包括該 S19k 電泳介質的微液槽顯示器所具有之白色狀態比併入

該 S17k 介質的微液槽顯示器更白約 15%(較高的 L^* 值)。同時，含有該 S19k 介質的微液槽顯示器所具有之暗狀態比該 S17k 調配物更暗約 15%(較低的 L^*)。此外，如與包括該 S17k 調配物的微液槽顯示器比較，包括該 S19k 的微液槽顯示器之動態範圍亦改良大約 15%。此數據建議該電泳介質伴隨著併入不飽和電荷控制劑之經改良的性能應該不與所使用的囊封型式強烈相依。

【0094】在本文所描述的電泳介質中併入不飽和 CCAs 將會在併入這些介質的電泳顯示器之低溫性能上產生有意義的改良。此電泳顯示器當在溫和氣候下使用於戶外應用時將較快更新及將具有較好的對比。此外，包括不飽和 CCAs 的調配物將良好適合於使用在溫和氣候下之數位招牌及電子閱讀器中。此等調配物將亦相當適合於使用在併入經設計於低溫(例如，冷凍容器)下或於寬溫度範圍(例如，汽車)下操作之裝置中的顯示器中。

【符號說明】

無。

C09C 1/36 (2006.01)
C09C 1/48 (2006.01)
C09C 1/34 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
B01J 13/02 (2006.01)
G02F 1/167 (2006.01)
G09F 7/00 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)
G09G 3/34 (2006.01)

發明摘要

※ 申請案號：105132197

※ 申請日： 105/10/05

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

改良之低溫電泳介質

IMPROVED LOW-TEMPERATURE ELECTROPHORETIC MEDIA

【中文】

本發明係關於一種經改良的電泳介質調配物，其可併入顯示器、前面板、倒置型前面板或變色膜中。該調配物包括一非極性流體及複數個分散在該非極性流體中的第一帶電粒子，其中該第一帶電粒子係與一包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑(CCA)複合。與技術現況的電泳介質比較，該調配物顯示出在低溫(即，低於約 0℃)下具有經改良的切換速度和較大的動態範圍。

【英文】

Improved formulations of electrophoretic media that can be incorporated into displays, front plane laminates, inverted front plane laminates, or color changing films. The formulations include a non-polar fluid and a plurality of first charged particles dispersed in the non-polar fluid, wherein the first charged particles are complexed with a charge control agent (CCA) including a quaternary amine and an unsaturated polymeric tail comprising monomers of at least 10 carbon atoms in length. The formulations show improved switching speeds, as well as a larger dynamic range at low temperatures (i.e., below about 0 °C), where compared to state-of-the-art electrophoretic media.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種電泳介質，其包含：
 - (a) 一非極性流體；及
 - (b) 複數個分散在該非極性流體中的第一帶電粒子，其中該第一帶電粒子係與包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑複合(complexed)；其中該聚合物尾部包含聚酯或聚二級醇。
2. 如請求項 1 之電泳介質，更包含複數個分散在該非極性流體中的第二帶電粒子，其中該第一及第二帶電粒子具有相反電荷。
3. 如請求項 2 之電泳介質，其中該第二帶電粒子係與包括四級胺及包含長度至少 10 個碳原子的單體之不飽和聚合物尾部的電荷控制劑複合。
4. 如請求項 1 至 3 之任一項的電泳介質，其中該電泳介質係分散在聚合物中。
5. 如請求項 1 之電泳介質，其中該電荷控制劑係吸附至該第一帶電粒子。
6. 如請求項 1 之電泳介質，其中該電荷控制劑係共價鍵結至該第一帶電粒子。
7. 如請求項 1 之電泳介質，其中該聚合物尾部包含長度至少 14 個碳原子的單體。
8. 如請求項 7 之電泳介質，其中每個單體包含至少一個碳碳雙鍵。
9. 如請求項 1 之電泳介質，其中該第一帶電粒子包含二

氧化鈦、碳黑或亞鉻酸銅。

- 10.如請求項 1 之電泳介質，其中該電荷控制劑對該第一帶電粒子之比率係大於 1：500(重量/重量)。
- 11.如請求項 10 之電泳介質，其中該電泳介質的導電度係少於 300 皮西門子/公尺。
- 12.如請求項 10 之電泳介質，其中當該電泳介質係於溫度 0℃ 時，該第一帶電粒子於 300 千伏/公尺的場中將以大於 50 微米/秒之速度移動通過該非極性流體。
- 13.如請求項 1 之電泳介質，更包含複數個第二帶電粒子及複數個第三帶電粒子，其中該第一、第二或第三帶電粒子係紅色、綠色、藍色、青綠色、黃色或品紅色。
- 14.如請求項 1 之電泳介質，其中該電荷控制劑的平均分子量係大於 12,000 克/莫耳。
- 15.如請求項 1 之電泳介質，其中該電荷控制劑的平均分子量係在 14,000 克/莫耳至 22,000 克/莫耳間。
- 16.一種經囊封的電泳介質，其包含如請求項 1 至 3 之任一項的電泳介質。
- 17.如請求項 16 之經囊封的電泳介質，其中該電泳介質係囊封在微液槽或蛋白質凝聚體中。
- 18.一種前面板或倒置型前面板，其包含一如請求項 1 之電泳介質。
- 19.一種電子書閱讀器、可攜帶式電腦、平板電腦、行動電話、智慧卡、標誌、錶、貨架標籤、隨身碟、窗戶或窗戶膜，其包含一如請求項 1 之電泳介質。