



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110824805 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201911125466.3

(22) 申请日 2015.09.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110824805 A

(43) 申请公布日 2020.02.21

(30) 优先权数据
62/048591 2014.09.10 US
62/169221 2015.06.01 US
62/169710 2015.06.02 US

(62) 分案原申请数据
201580047936.2 2015.09.10

(73) 专利权人 伊英克公司
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 S·特尔佛 S·布尔
J·M·莫里森 L·M·斯洛米奇

D·D·米勒
O·V·巴里基那-泰莎
C·L·霍格布姆 A·L·拉特斯
L·依再克 B·麦克唐纳
K·拉达瓦茨 C·赫伯

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 王勇

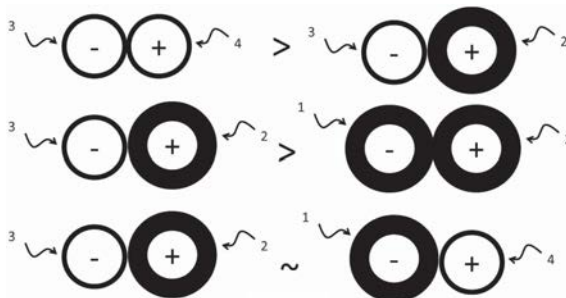
(51) Int.Cl.
G02F 1/1676 (2019.01)
G02F 1/167 (2019.01)
G02F 1/1685 (2019.01)
G09B 67/08 (2006.01)
G09G 3/20 (2006.01)
G09G 3/34 (2006.01)

审查员 全宇军

权利要求书1页 说明书41页 附图24页

(54) 发明名称
彩色电泳显示器

(57) 摘要
一种电泳介质,包括流体、第一光散射粒子(1)(通常为白色)以及具有三种减法原色(通常为品红色、青色和黄色)的第二(2)、第三(3)和第四(4)粒子;这些彩色粒子(2-4)中的至少两种是非光散射的。第一(1)和第二(2)粒子带有聚合物涂层,以使得分离由第三(3)和第四(4)粒子形成的聚集体所需的电场大于分离由任意其他两种类型的粒子形成的聚集体所需的电场。还描述了用于驱动介质以产生白色、黑色、品红色、青色、黄色、红色、绿色和蓝色的方法。



1. 一种将电泳显示器驱动至黑色观察状态的方法,所述电泳显示器包括设置在第一电极和第二电极之间的电泳介质,其中,所述第一电极形成所述显示器的观察面,所述电泳介质包括:

流体;

散布在所述流体中的多个第一粒子和多个第二粒子,所述第一粒子和所述第二粒子带有相反极性的电荷并各自具有聚合物涂层,以使得所述多个第一粒子或所述多个第二粒子的在非溶剂化状态的聚合物的体积是所述多个第一粒子或所述多个第二粒子的总体积的至少20%,所述第一粒子是光散射粒子,以及所述第二粒子具有减法原色;

散布在所述流体中的多个第三粒子,所述第三粒子带有与所述第一粒子相同极性的电荷,不具有聚合物涂层,或具有聚合物涂层以使得在非溶剂化状态的聚合物的体积不大于所述多个第三粒子的总体积的15%,并且所述第三粒子具有与所述第二粒子不同的减法原色;以及

多个第四粒子,所述第四粒子带有与所述第二粒子相同极性的电荷,不具有聚合物涂层,或具有聚合物涂层以使得在非溶剂化状态的聚合物的体积不大于所述多个第四粒子的总体积的15%,并且所述第四粒子具有与所述第二粒子和所述第三粒子不同的减法原色,

所述方法包括:

聚集所述多个第三粒子和所述多个第四粒子;

朝向所述观察面驱动聚集的所述第三粒子和所述第四粒子;以及

朝向所述观察面驱动所述多个第二粒子。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一粒子和所述第三粒子是带负电荷的,并且所述第二粒子和所述第四粒子是带正电荷的。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一粒子、所述第二粒子、所述第三粒子和所述第四粒子在颜色上分别是白色、青色、黄色和品红色。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述流体在其中溶解或散布了具有超过20000的数均分子量并在粒子上是非吸收的聚合体。

5. 根据权利要求1所述的方法,还包括驱动所述多个第一粒子远离所述观察面。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,驱动所述多个第一粒子,使得聚集的所述第三粒子和所述第四粒子以及所述多个第二粒子位于所述多个第一粒子和所述观察面之间。

彩色电泳显示器

[0001] 本申请是申请号为201580047936.2、发明名称为“彩色电泳显示器”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请涉及于2014年5月14日提交的序列号为14/277,107(公开号为2014/0340430)的美国申请、以及于2014年11月20日提交的序列号为14/279,125(公开号为2014/0340734)的美国申请。

技术领域

[0004] 本发明涉及彩色电泳显示器,以及更具体地涉及能够使用包括多个彩色粒子的单层电泳材料呈现多于两种颜色的电泳显示器。

背景技术

[0005] 在此使用的术语颜色包括黑色和白色。白色粒子通常是光散射类型。

[0006] 术语灰色状态在此使用的是其在成像技术领域中的常规含义,指的是介于像素的两个极端光学状态之间的一种状态,但并不一定意味着处于这两个极端状态之间的黑白过渡。例如,下文中所参考的伊英克公司的几个专利和公开申请描述了这样的电泳显示器,其中,该极端状态为白色和深蓝色,使得中间的灰色状态实际上为淡蓝色。实际上,如已经提到的,光学状态的改变可以根本不是颜色改变。可以在下文中使用术语黑色和白色来指代显示器的两个极端光学状态,并且应当被理解为通常包括并不仅限于黑色和白色的极端光学状态,例如上面提到的白色和深蓝色状态。

[0007] 术语双稳态的和双稳定性在此使用的是其在本领域中的常规含义,指的是包括具有第一和第二显示状态的显示元件的显示器,所述第一和第二显示状态的至少一个光学性质不同,从而在利用具有有限持续时间的寻址脉冲驱动任何给定元件以呈现其第一或第二显示状态之后,在该寻址脉冲终止后,该状态将持续的时间是改变该显示元件的状态所需的寻址脉冲的最小持续时间的至少几倍(例如至少4倍)。美国专利No.7,170,670表明,能够显示灰度的一些基于粒子的电泳显示器不仅可以稳定于其极端的黑色和白色状态,还可以稳定于其中间的灰色状态,一些其它类型的电光显示器也是如此。这种类型的显示器被恰当地称为是多稳态的而非双稳态的,但是为了方便,在此可以使用术语双稳态的以同时覆盖双稳态的和多稳态的显示器。

[0008] 术语冲激(impulse)在用于涉及驱动电泳显示器时在此使用的是指在驱动显示器的时间段期间所施加的电压关于时间的积分。

[0009] 在宽带或在所选择波长中吸收、散射或反射光的粒子在此称为彩色或颜料粒子。除了颜料(在严格意义上该术语的意思是不溶性彩色材料)以外的吸收或反射光的各种材料,诸如染料或光子晶体等,也可以在本发明的电泳介质和显示器中使用。

[0010] 基于粒子的电泳显示器已经在许多年被作为密集研发的主题。在这种显示器中,多个带电粒子(有时称为颜料粒子)在电场的影响下移动穿过流体。电泳显示器与液晶显示

器相比,可以具有以下属性:良好的亮度和对比度、宽的视角、状态双稳定性、以及低功耗。然而,这些显示器的长期图像质量的问题阻止了它们的广泛使用。例如,组成电泳显示器的粒子易于沉降,导致这些显示器的使用寿命不足。

[0011] 如上所述,电泳介质需要流体的存在。在大多数现有技术的电泳介质中,该流体是液态的,但电泳介质可以使用气态流体来产生;参见例如Kitamura,T.等,Electrical toner movement for electronic paper-like display,IDW Japan,2001,Paper HCS1-1,以及Yamaguchi,Y.等,Toner display using insulative particles charged triboelectrically,IDW Japan,2001,Paper AMD4-4。还参见美国专利No.7,321,459和7,236,291。这种基于气体的电泳介质当在允许粒子沉降的方向(例如在其中介质被布置在垂直平面中的招牌中)上使用时,表现为会经历与基于液体的电泳介质相同类型的由于粒子沉降产生的问题。实际上,与在基于液体的电泳介质中相比,粒子沉降在基于气体的电泳介质中表现为更严重的问题,这是由于气态悬浮流体的粘度与液态悬浮流体相比较低,其允许电泳粒子的更快沉降。

[0012] 转让给麻省理工学院(MIT)和伊英克公司或以麻省理工学院(MIT)和伊英克公司的名义的许多专利和申请描述了在封装电泳和其他电光介质中使用的各种技术。这种封装介质包括许多小囊体,每个囊体本身包括含有在流体介质中的可电泳移动的粒子的内部相,以及围绕所述内部相的囊壁。通常,囊体本身保持在聚合粘合剂内以形成位于两个电极之间的连贯层。在这些专利和申请中描述的技术包括:

[0013] (a) 电泳粒子、流体和流体添加物;参见例如美国专利No.7,002,728和7,679,814;

[0014] (b) 囊体、粘合剂和封装工艺;参见例如美国专利No.6,922,276和7,411,719;

[0015] (c) 含有电光材料的薄膜和子组件;参见例如美国专利No.6,982,178和7,839,564;

[0016] (d) 在显示器中使用的背板、粘合剂层和其他辅助层以及方法;参见例如美国专利No.7,116,318和7,535,624;

[0017] (e) 颜色形成和颜色调整;参见例如美国专利No.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和8,363,299;以及美国专利申请公布No.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和2012/0326957;

[0018] (f) 用于驱动显示器的方法;参见例如美国专利No.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和8,558,785;以及美国专利申请公布No.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和2013/0194250(这些专利和申请可以在下文被称为MEDEOD(METHODS FOR DRIVING ELECTRO-OPTIC DISPLAYS)(用于驱动电光显示器的方法)申请);

[0019] (g) 显示器的应用;参见例如美国专利No.7,312,784和8,009,348;以及

[0020] (h) 非电泳显示器,如在美国专利No.6,241,921;6,950,220;7,420,549和8,319,759;以及美国专利申请公布No.2012/0293858中描述。

[0021] 上述专利和申请中的许多认识到在封装的电泳介质中包围离散的微囊体的壁可以被连续相替代,因此产生所谓的聚合物分散型电泳显示器,其中电泳介质包括电泳流体的多个离散微滴和聚合物材料的连续相,并且在这种聚合物分散型电泳显示器内的电泳流体的离散微滴可以被认为是囊体或者微囊体,即使没有与每个单独微滴相关联的离散囊体薄膜;参见例如美国专利No.6,866,760。因此,为了本申请的目的,这样的聚合物分散型电泳介质被认定为是封装的电泳介质的子类。

[0022] 一种相关类型的电泳显示器是所谓的微单元电泳显示器。在微单元电泳显示器中,带电粒子和流体未封装在微囊体内,而是保持在形成于载体介质(通常是聚合物薄膜)内的多个空腔内。参见例如都转让给Sipix Imaging公司的美国专利No.6,672,921和6,788,449。

[0023] 虽然电泳介质通常是不透明的(因为,例如在很多电泳介质中,粒子基本上阻挡可见光透射通过显示器)并且在反射模式下工作,但许多电泳显示器可以制成在所谓的快门模式下工作,在该模式下,一种显示状态实质上是不透明的,而一种显示状态是透光的。参见例如美国专利No.5,872,552;6,130,774;6,144,361;6,172,798;6,271,823;6,225,971和6,184,856。类似于电泳显示器但是依赖于电场强度的变化的介电泳显示器可以在类似的模式下工作;参见美国专利No.4,418,346。其他类型的电光显示器也能够在快门模式下工作。在快门模式下工作的电光介质可以用于全色显示器的多层结构;在该结构中,邻近显示器的观察面的至少一层在快门模式下工作以暴露或隐藏更远离观察面的第二层。

[0024] 封装的电泳显示器通常不受传统电泳装置的聚集和沉降故障模式的困扰并提供更多的有益效果,例如在多种柔性和刚性基底上印刷或涂布显示器的能力。(使用词“印刷”意于包括印刷和涂布的所有形式,包括但不限于:诸如修补模具涂布、槽或挤压涂布、滑动或层叠涂布、幕式涂布的预先计量式涂布,诸如罗拉刮刀涂布、正向和反向辊式涂布的辊式涂布,凹面涂布,浸渍涂布,喷雾涂布,弯月面涂布,旋转涂布,刷涂,气刀涂布,丝网印刷工艺,静电印刷工艺,热印刷工艺,喷墨印刷工艺,电泳沉积(参见美国专利No.7,339,715),以及其他类似技术。)因此,所产生的显示器可以是柔性的。另外,因为显示器介质可以(使用多种方法)被印刷,所以显示器本身可以被便宜地制造。

[0025] 前述美国专利No.6,982,178描述了很好地适用于批量生产的组装固态电光显示器(包括封装的电泳显示器)的方法。本质上,该专利描述了所谓的前平面层压板(FPL),其依次包括透光的导电层、与导电层电接触的固态电光介质层、粘合剂层、以及释放片。通常,透光的导电层将被承载在透光基板上,透光基板优选为柔性的,在这种意义上,基板可以手动地围绕直径(例如)10英寸(254mm)的鼓缠绕,而没有永久的变形。术语透光的在该专利中

使用并且在此是指由此指定的层传输足够的光以使得经由该层观看的观察者能够观察到电光介质的显示状态的变化,其通常通过导电层和邻近的基板(如果存在的话)来观察;在电光介质显示非可见光波长的反射率的变化变化的情况下,术语透光的应当当然被理解为指相关非可见光波长的透射。基板通常是聚合物薄膜,并且通常具有约1至约25密耳(25-634 μ m)、优选地约2至约10密耳(51-254 μ m)的范围的厚度。导电层便利地是例如铝或铟锡氧化物(ITO)的薄金属层或金属氧化物层,或者可以是导电聚合物。涂布有铝或ITO的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)薄膜在商业上可得到,例如来自特拉华州威明顿市的杜邦公司的镀铝的Mylar(Mylar是注册商标),并且这种商业材料可以很好地用于前平面层压板。

[0026] 使用这种前平面层压板的电光显示器的组装可以通过以下来实现:从前平面层压板移除释放片并且在有效地使得粘合剂层粘附至背板的条件下将粘合剂层与背板接触,从而将粘合剂层、电光介质层和导电层固定至背板。该工艺很好地适于批量生产,因为前平面层压板可以通常使用卷对卷涂布技术被批量生产,并且之后切割成需要用于特定背板的任意大小的片。

[0027] 美国专利No.7,561,324描述了所谓的双释放片,其实质上是前述美国专利No.6,982,178的前平面层压板的简化版本。一种形式的双释放片包括夹在两个粘合剂层之间的一层固态电光介质,粘合剂层中的一个或两个由释放片覆盖。另一种形式的双释放片包括夹在两个释放片之间的一层固态电光介质。两种形式的双释放膜被用在基本上类似于用于从上述前平面层压板组装电光显示器的工艺但涉及两次单独的层压的工艺;通常,在第一次层压中,双释放片被层压至前电极以形成前子组件,并且之后在第二次层压中,前子组件被层压至背板以形成最终的显示器,但这两次层压的顺序可以根据需要反转。

[0028] 美国专利No.7,839,564描述了所谓的倒置前平面层压板,其是前述美国专利No.6,982,178中描述的前平面层压板的变形。该倒置前平面层压板依次包括透光保护层和透光导电层中至少之一、粘合剂层、固态电光介质层、以及释放片。该倒置前平面层压板用于形成在电光层和前电极或前基板之间具有层压粘合剂层的电光显示器,第二典型的薄的粘合剂层可以或可以不存在于电光层和背板之间。这种电光显示器可以将良好的分辨率和良好的低温性能相结合。

[0029] 如上所述,最简单的现有技术的电泳介质基本上仅显示两种颜色。这种电泳介质使用在具有第二不同颜色的有色流体中的具有第一颜色的一种类型的电泳粒子(在该情况下,当粒子邻近显示器的观察面时显示第一颜色,以及当粒子与观察面分隔时显示第二颜色),或者在无色流体中具有不同的第一和第二颜色的第一和第二类型的电泳粒子(在该情况下,当第一类型的粒子邻近显示器的观察面时显示第一颜色,以及当第二类型的粒子邻近观察面时显示第二颜色)。通常,两种颜色是黑色和白色。如果全彩色显示器是期望的,则彩色滤波器阵列可以放置在单色(黑色和白色)显示器的观察面上。具有彩色滤波器阵列的显示器依赖于区域共享和颜色混合以创建颜色刺激。可用的显示区域在诸如红色/绿色/蓝色(RGB)或红色/绿色/蓝色/白色(RGBW)的三种或四种原色之间共享,并且滤波器可以以一维(条纹)或二维(2 \times 2)重复图案布置。原色的其他选择或多于三种原色在本领域中也是已知的。三个(在RGB显示器的情况下)或四个(在RGBW显示器的情况下)子像素被选择得足够小,以使得在期望观察距离处,它们在视觉上一起混合至具有均匀颜色刺激的单一像素(“颜色混合”)。区域共享的固有缺陷是着色剂总是存在,并且仅可以通过将下面的单色显

示器的相应像素切换至白色或黑色(将相应的原色开启或关闭)来调制颜色。例如,在理想的RGBW显示器中,红色、绿色、蓝色和白色原色中的每一个占据显示区域中的四分之一(四个中的一个子像素),白色子像素如下面的单色显示器白色一样明亮,并且彩色子像素中的每一个不比单色显示器白色的三分之一更亮。由显示器整体示出的白色的亮度不能大于白色子像素的亮度的一半(显示器的白色区域通过如下方式产生:每四个显示一个白色子像素,加上以其彩色形式的每个彩色子像素等价于白色子像素的三分之一,从而组合的三个彩色子像素贡献了不多于一个白色子像素)。在颜色像素被切换至黑色的情况下,颜色的亮度和饱和度通过区域共享被降低。区域共享在混合黄色时特别地有问题,因为其比相等亮度的任何其他颜色亮,并且饱和黄色几乎与白色一样明亮。将蓝色像素(显示器区域的四分之一)切换至黑色使得黄色太暗。

[0030] 多层堆叠电泳显示器在本领域中已知的;参见例如J.Heikenfeld,P.Drzaic,J-S Yeo和T.Koch,Journal of the SID,19(2),2011,pp.129-156。在这种显示器中,环境光通过在三种减法原色中的每一个中的图像,精确类似于传统的彩色印刷。美国专利No.6,727,873描述了堆叠电泳显示器,其中,三层可开关单元放置在反射性背景上。类似的显示器是已知的,其中,彩色粒子横向地移动(参见国际申请No.WO 2008/065605),或者使用垂直和横向运动的组合,被隔绝至微坑中。在两种情况下,每层设置有电极,其用于在逐个像素基础上集中或分散彩色粒子,从而三个层中的每一个需要一层薄膜晶体管(TFT)(三层TFT中的两层必须是大致透明的)以及透光对电极。电极的这种复杂布置是制造昂贵的,并且在现有技术的当前状态下,难以提供像素电极的足够透明的平面,特别地当显示器的白色状态必须通过电极的几个层被观察到时。多层显示器也遭遇视差问题,因为显示器堆叠的厚度接近或超过像素大小。

[0031] 美国申请公布No.2012/0008188和2012/0134009描述了具有单一背板的多色电泳显示器,该背板包括可独立寻址的像素电极和共同的透光前电极。在背板和前电极之间设置了多个电泳层。在这些申请中描述的显示器能够在任何像素位置呈现原色(红色、绿色、蓝色、青色、品红色、黄色、白色和黑色)中的任一种。然而,对于位于寻址电极的单个集合之间的多个电泳层的使用存在缺点。由特定层中的粒子经历的电场低于利用相同电压寻址的单个电泳层的情况。另外,离观察面最近的电泳层中的光学损失(例如,由光散射或不期望的吸收所导致的)可能影响在下面的电泳层中形成的图像的外观。

[0032] 试图提供使用单个电泳层的全色电泳显示器。例如,美国专利申请公布No.2013/0208338描述了包括电泳流体的彩色显示器,该电泳流体包括散布在透明且无色或有色溶剂中的一种或两种类型的颜料粒子,电泳流体夹在共用电极和多个驱动电极之间。驱动电极被保持在特定距离处以暴露背景层。美国专利申请公布No.2014/0177031描述了用于驱动填充有电泳流体的显示器单元的方法,该电泳流体包括携带相反电荷极性并具有两种对比颜色的两种类型的带电粒子。两种类型的颜料粒子散布在有色溶剂中或具有散布在其中的不带电或轻微带电的彩色粒子的溶剂中。该方法包括通过施加驱动电压来驱动显示单元以显示溶剂的颜色或者不带电或轻微带电的彩色粒子的颜色,其中驱动电压是全驱动电压的约1至约20%。美国专利申请公布No.2014/0092465和2014/0092466描述了电泳流体、以及用于驱动电泳显示器的方法。流体包括第一、第二和第三类型的颜料粒子,所有粒子散布在溶剂或溶剂混合物中。第一和第二类型的颜料粒子携带相反的电荷极性,并且第三类型

的颜料粒子具有小于第一或第二类型的电荷水平的约50%的电荷水平。三种类型的颜料粒子具有不同水平的阈值电压、或不同水平的迁移率、或两者。这些专利申请中都没有公开在下文使用术语“全彩色显示器”的意义上的全彩色显示器。

[0033] 美国专利申请公布No.2007/0031031描述了图像处理装置,用于处理图像数据以在显示介质上显示图像,其中每个像素能够显示白色、黑色和一个其他颜色。美国专利申请公布No.2008/0151355;2010/0188732和2011/0279885描述了彩色显示器,其中,移动粒子移动通过多孔结构。美国专利申请公布No.2008/0303779和2010/0020384描述了显示介质,其包括不同颜色的第一、第二和第三粒子。第一和第二粒子可以形成聚集体,并且较小的第三粒子可以移动通过留在聚集的第一和第二粒子之间的孔。美国专利申请公布No.2011/0134506描述了包括电泳显示器元件的显示装置,电泳显示器元件包括封装在一对基板之间的多种类型的粒子,基板中至少之一是半透明的并且相应的多种类型的粒子中的每一个以相同的极性被充电、光学性质不同并且在迁移速度和/或用于移动的电场阈值上不同,半透明的显示器侧电极设置在设置半透明基板的基板侧,第一背侧电极设置在另一基板的侧面,面向显示器侧电极,并且第二背侧电极设置在另一基板的侧面,面向显示器侧电极;以及电压控制部控制施加至显示器侧电极、第一背侧电极和第二背侧电极的电压,以使得来自多种类型的粒子的具有最快迁移速度的粒子类型、或来自多种类型的粒子的具有最低阈值的粒子类型被移动,依次通过不同类型的粒子中的每一个,至第一背侧电极或至第二背侧电极,并且之后移动至第一背侧电极的粒子移动至显示器侧电极。美国专利申请公布No.2011/0175939;2011/0298835;2012/0327504和2012/0139966描述了彩色显示器,其依赖于多个粒子的聚集和阈值电压。美国专利申请公布No.2013/0222884描述了电泳粒子,其包括彩色粒子,彩色粒子包含含有带电基的聚合物和着色剂;以及分支的基于硅的聚合物,其附着至彩色粒子并包含反应单体和从单体的特定集合选择的至少一个单体作为共聚成分。美国专利申请公布No.2013/0222885描述了用于电泳显示器的分散液,其包含分散介质、散布在分散介质中并在电场中迁移的彩色电泳粒子群、不迁移并具有与电泳粒子群不同的颜色的非电泳粒子群、以及具有中性极性基团和疏水性基团的化合物,该化合物以基于整个分散液的约0.01至约1质量%的比例包含在分散介质中。美国专利申请公布No.2013/0222886描述了用于显示器的分散液,包括漂浮粒子,其包含:包括着色剂和亲水性树脂的核心粒子;以及覆盖核心粒子中的每一个的表面并包含具有 $7.95(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 或更大的溶解度参数的差的疏水性树脂的壳体。美国专利申请公布No.2013/0222887和2013/0222888描述了具有指定化学成分的电泳粒子。最后,美国专利申请公布No.2014/0104675描述了粒子分散,包括响应于电场移动的第一和第二彩色粒子、以及分散介质,第二彩色粒子具有比第一彩色粒子大的直径以及与第一彩色粒子的充电特性相同的充电特性,其中,显示器的每单位面积的第一彩色粒子的电荷量 C_s 与第二彩色粒子的电荷量 C_1 的比(C_s/C_1)小于或等于5。前述显示器中的一些提供全彩色但以需要长和繁琐的寻址方法为代价。

[0034] 美国专利申请公布No.2012/0314273和2014/0002889描述了电泳装置,其包括包含在绝缘液体中的多个第一和第二电泳粒子,第一和第二粒子具有彼此不同的不同充电特性;装置还包括多孔层,其包括在绝缘液体中并由纤维结构形成。这些专利申请不是在下文使用术语“全彩色显示器”的意义上的全彩色显示器。

[0035] 也参见美国专利申请公布No.2011/0134506和序列号为14/277,107的前述申请;

后者描述在有色流体中使用三种不同类型的粒子的全彩色显示器,但有色流体的存在限制了可以由显示器实现的白色状态的质量。

[0036] 总之,现有技术的目前状态是全彩色显示器通常涉及诸如慢切换速度(长达几秒)、高寻址电压的妥协或关于颜色质量的妥协。

[0037] 本发明试图提供一种全彩色显示器,其仅使用单个电泳层但能够在显示器的每个像素显示白色、黑色、三种减法原色(青色、品红色和黄色)以及三种加法原色(红色、绿色和蓝色),并且还提供驱动这种电泳显示器的方法。

发明内容

[0038] 因此,本发明提供一种电泳介质,包括:

[0039] (a) 流体;

[0040] (b) 散布在流体中的多个第一粒子和多个第二粒子,第一粒子和第二粒子带有相反极性的电荷,第一粒子是光散射粒子,以及第二粒子具有减法原色之一;以及

[0041] (c) 散布在流体中的多个第三粒子和多个第四粒子,第三粒子和第四粒子带有相反极性的电荷,第三粒子和第四粒子各自具有彼此不同并与第二粒子不同的减法原色,

[0042] 其中,分离由第三和第四粒子形成的聚集体所需的电场大于分离由任意其他两种类型的粒子形成的聚集体所需的电场。

[0043] 本发明还提供如上所述电泳介质,其中,分离在第一和第二粒子之间形成的聚集体所需的电场小于分离在第三和第四粒子、第一和第四粒子、以及第二和第三粒子之间形成的聚集体所需的电场。

[0044] 在另一实施例中,本发明提供一种电泳介质,包括:

[0045] (a) 流体;

[0046] (b) 散布在流体中的多个第一粒子和多个第二粒子,第一粒子和第二粒子带有相反极性的电荷并各自具有聚合物涂层以使得在实质上非溶剂化状态(即,以干燥粉末)的聚合物的体积是多个粒子(即,包括核心颜料和聚合物涂层)的总体积的至少20%;第一粒子是光散射粒子,以及第二粒子具有减法原色之一;

[0047] (c) 散布在流体中的多个第三粒子,第三粒子带有与第一粒子相同极性的电荷,不具有或具有聚合物涂层,以使得在实质上非溶剂化状态(即,以干燥粉末)的聚合物的体积不大于多个粒子(即,包括核心颜料和聚合物涂层)的总体积的15%;并具有与第二粒子不同的减法原色;以及

[0048] (d) 多个第四粒子,第四粒子带有与第二粒子相同极性的电荷,不具有或具有聚合物涂层,以使得在实质上非溶剂化状态(即,以干燥粉末)的聚合物的体积不大于多个粒子(即,包括核心颜料和聚合物涂层)的总体积的15%;并具有与第二粒子和第三粒子不同的减法原色。

[0049] 此外,本发明提供这样的电泳介质,其中,第二、第三和第四粒子中的至少两种是基本上非散射的。

[0050] 此外,本发明提供这样的电泳介质,其中,第一粒子是白色的,并且第二、第三和第四粒子是基本上非散射的。

[0051] 本发明还提供一种电泳介质,其包括散布在流体中的如上所述的四种类型的粒

子,其中:

[0052] (a) 第一或第二粒子的白色粒子和第四粒子各自具有包括按重量至少约60%的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的聚合物涂层,其中,酯基包括包含至少约六个碳原子的烃链;以及

[0053] (b) 第一或第二粒子的彩色粒子具有包括包含聚二甲基硅氧烷的单体的物理吸附的聚合物涂层。

[0054] 在优选实施例中,第一和第三粒子是带负电荷的,以及第二和第四粒子是带正电荷的。

[0055] 在本发明的电泳介质的一个优选形式中,第一、第二、第三和第四粒子分别在颜色上是白色、青色、黄色和品红色。白色和黄色粒子是带负电荷的,并且品红色和青色粒子是带正电荷的。

[0056] 在另一个方面,本发明提供一种电泳介质,包括:

[0057] (a) 流体;

[0058] (b) 散布在流体中的多个第一粒子和多个第四粒子,第一粒子和第四粒子带有相反极性的电荷,并各自具有包括按重量至少约60%的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的聚合物涂层,其中,酯基包括包含至少约六个碳原子的烃链,第一粒子和第四粒子中的一种是光散射粒子,以及第一粒子和第四粒子中的另一种是具有减法原色之一的基本上非光散射粒子;

[0059] (c) 散布在流体中的多个第二粒子,第二粒子带有与第四粒子相同极性的电荷,具有包括按重量至少约60%的包含聚二甲基硅氧烷的单体的聚合物涂层,并具有与第一粒子和第四粒子中的基本上非光散射粒子不同的减法原色;以及

[0060] (d) 多个第三粒子,带有与第一粒子相同极性的电荷,是基本上非光散射的并且具有与第一粒子和第四粒子中的基本上非光散射粒子不同并与第二粒子不同的减法原色。

[0061] 在另一方面,本发明提供一种驱动本发明的电泳显示器的方法,显示器包括设置在第一和第二电极之间的一层电泳介质,第一电极形成显示器的观察面,显示器具有能够分别在第一和第二电极之间施加 $+V_H$, $+V_L$, 0 , $-V_L$ 和 $-V_H$ 的电压差的电压调节部件,其中:

[0062] $+V_H > +V_L > 0 > -V_L > -V_H$

[0063] 所述方法按任一顺序包括:

[0064] (a) 通过在电极之间施加朝向第一电极驱动第四粒子的极性的 $+V_H$ 或 $-V_H$ 的一系列第一脉冲,在观察面处交替地显示第四粒子的颜色以及第四和第二粒子的混合物的颜色,所述一系列第一脉冲与具有与第一脉冲相反的极性但大于第一脉冲的持续时间的 $+V_L$ 或 $-V_L$ 的第二脉冲交替;以及

[0065] (b) 通过在电极之间施加朝向第一电极驱动第三粒子的极性的 $+V_H$ 或 $-V_H$ 的一系列第三脉冲,在观察面处交替地显示第三粒子的颜色以及第三和第二粒子的混合物的颜色,所述一系列第三脉冲与具有与第三脉冲相反的极性但大于第三脉冲的持续时间的 $+V_L$ 或 $-V_L$ 的第四脉冲交替。

[0066] 该方法还可以包括:

[0067] (c) 通过在电极之间施加朝向第二电极驱动第一粒子的极性的 $+V_L$ 或 $-V_L$ 的一系列第五脉冲,在观察面处显示基本上黑色,所述一系列第五脉冲与电极之间的基本零电压差

的周期交替；

[0068] (d) 通过在电极之间施加朝向第一电极驱动第一粒子的极性的 $+V_L$ 或 $-V_L$ 的一系列第六脉冲,在观察面处显示第一粒子的颜色,所述一系列第六脉冲与电极之间的基本零电压差的周期交替。

[0069] 无论方法是否包括步骤(c)和(d),方法还可以包括:

[0070] (e) 通过在电极之间施加朝向第二电极驱动第二粒子的极性的 $+V_L$ 或 $-V_L$ 的一系列第七脉冲,在观察面处交替地显示第二粒子的颜色或第三和第四粒子的混合物的颜色,所述一系列第七脉冲与具有与第七脉冲相反的极性但大于第七脉冲的长度的 $+V_L$ 或 $-V_L$ 的第八脉冲交替。

[0071] 本发明还提供驱动本发明的电泳显示器的可替换方法,所述显示器包括设置在第一和第二电极之间的一层电泳介质,第一电极形成显示器的观察面,显示器具有能够分别在第一和第二电极之间施加 $+V_H$,0,和 $-V_H$ 的电压差的电压调节部件,其中:

[0072] $+V_H > 0 > -V_H$

[0073] 所述方法按任一顺序包括:

[0074] (a) 通过在电极之间施加朝向第二电极驱动第四粒子的极性的 $+V_H$ 或 $-V_H$ 的一系列第三脉冲,在观察面处交替地显示第四粒子的颜色以及第四和第二粒子的混合物的颜色,所述一系列第一脉冲与具有与第一脉冲相反的极性但大于第一脉冲的持续时间的 $+V_H$ 或 $-V_H$ 的第二脉冲交替;以及(b) 通过在电极之间施加朝向第二电极驱动第三粒子的极性的 $+V_H$ 或 $-V_H$ 的一系列第三脉冲,在观察面处交替地显示第三粒子的颜色以及第三和第二粒子的混合物的颜色,所述一系列第三脉冲与具有与第三脉冲相反的极性但大于第三脉冲的持续时间的 $+V_H$ 或 $-V_H$ 的第四脉冲交替。

[0075] 该可替换方法可以可选地包括以上列出的步骤(c)、(d)和(e)中的任意一个或多个。

[0076] 本发明的电泳介质可以包含如例如在以上提到的伊英克和MIT专利和申请中描述的现有技术的电泳介质中使用的添加剂中的任一种。由此,例如,本发明的电泳介质通常包括至少一种电荷调节剂来调节各种粒子上的电荷,并且流体可以在其中溶解或散布了具有超过约20000的数均分子量并在粒子上是基本非吸收的聚合物以改善显示器的双稳定性,如在前述美国专利No.7,170,670中所述。

[0077] 如已经提到的,在一个优选实施例中,本发明需要使用通常为白色的光散射粒子、以及三种基本上非光散射粒子。当然没有如完全光散射粒子或完全非光散射粒子这样的东西,并且在本发明的电泳中使用的光散射粒子的光散射的最小程度、以及基本上非光散射粒子中容许的光散射的最大容许程度可以根据以下因素有些变化,所述因素诸如所使用的确切颜料、它们的颜色以及用户或应用容许从理想期望颜色的某些偏离的能力。颜料的散射和吸收特性可以通过测量散布在合适基质或液体中的颜料的样本针对白色和黑色背景的漫反射率来评估。来自这些测量的结果可以根据本领域中公知的许多模型来解释,例如,一维Kubelka-Munk处理。在本发明中,优选的是,当颜料按体积15%大致各向同性地分布在包括颜料和小于1.55的折射率的液体的厚度为 $1\mu\text{m}$ 的层中时,白色颜料在550nm呈现在黑色背景上测量的至少5%的漫反射率。在相同的条件下,黄色、品红色和青色颜料优选地分别在650、550和450nm呈现在黑色背景上测量的小于2.5%的漫反射率。(以上针对黄色、品红

色和青色颜料的测量所选择的波长对应于通过这些颜料的最小吸收的光谱区域。)满足这些标准的彩色颜料在下文被称为“非散射”或“基本上非光散射”。

[0078] 以下表1示出在本发明的电泳介质中使用的优选的黄色、品红色、青色和白色颜料(Y1, M1, C1和W1, 在以下更详细地描述)的漫反射率、以及根据散布在聚异丁烯基质中的这些材料的Kubelka-Munk分析的它们的吸收和散射系数的比率。

[0079] 表1

		在 0% 黑色上的1 μ m层的漫反射率			吸收/散射比率		
颜色	体积分数	450 nm	550 nm	650 nm	K/S 450nm	K/S 550nm	K/S 650nm
黄色 (Y1)	0.097	4.5%	0.9%	0.5%	9.67	0.38	0.63
黄色 (Y1)	0.147	4.4%	0.9%	0.4%	9.84	0.25	0.02
品红色 (M1)	0.115	2.8%	3.8%	0.7%	10.01	10.85	1.27
品红色 (M1)	0.158	3.2%	4.1%	1.0%	10.00	10.75	1.64
品红色 (M1)	0.190	3.4%	4.1%	1.3%	10.09	10.80	1.03
青色 (C1)	0.112	1.3%	3.7%	4.3%	7.27	11.17	10.22
青色 (C1)	0.157	1.5%	3.8%	4.3%	7.41	11.30	10.37
青色 (C1)	0.202	1.7%	3.9%	4.3%	7.21	11.56	10.47
白色 (W1)	0.147	8.1%	6.2%	4.8%	0.0015	0.0020	0.0026
白色 (W1)	0.279	24.9%	20.6%	17.0%	0.0003	0.0003	0.0004
白色 (W1)	0.339	26.3%	21.7%	18.1%	0.0001	0.0002	0.0002

[0081] 本发明的电泳介质可以是以上论述的形式中的任一种。由此,电泳介质可以是未封装的,封装在由囊体壁围绕的离散囊体中,或以聚合物分散或微单元介质的形式。

[0082] 本发明扩展至包括本发明的电泳介质的前平面层压板、双释放片、倒置前平面层压板或电泳显示器。本发明的显示器可以在使用了现有技术的电光显示器的任何应用中使用。由此,例如,本显示器可以用在电子书阅读器、便携式计算机、平板电脑、蜂窝电话、智能卡、标志、手表、货架标签和闪存驱动器中。

附图说明

[0083] 附图中的图1是示出在显示黑色、白色、三种减法原色和三种加法原色时,本发明的电泳介质中的各个粒子的位置的示意截面图。

[0084] 图2以示意图形式示出本发明中使用的四种类型的颜料粒子。

[0085] 图3以示意图形式示出本发明的粒子的对之间的相互作用的相对强度。

[0086] 图4以示意图形式示出当经受变化的强度和持续时间的电场时本发明的粒子的行为。

[0087] 图5A和5B分别示出用于将图1所示的电泳介质驱动至其黑色和白色状态的波形。

[0088] 图6A和6B示出用于将图1所示的电泳介质驱动至其品红色和蓝色状态的波形。

[0089] 图6C和6D示出用于将图1所示的电泳介质驱动至其黄色和绿色状态的波形。

- [0090] 图7A和7B分别示出用于将图1所示的电泳介质驱动至其红色和青色状态的波形。
- [0091] 图8-9示出可以用于代替图5A-5B、6A-6D和7A-7B所示的波形来将图1所示的电泳介质驱动至其所有的颜色状态的波形。
- [0092] 图10是示出本发明的电荷调节剂至特定粒子上的吸附的图。
- [0093] 图11是在以下示例9中用于观察经受电场时的本发明的粒子的运动的设备的示意截面。
- [0094] 图12和13分别是经受电场时本发明的品红色和黄色粒子的混合物以及本发明的青色和黄色粒子的混合物的运动的图像。
- [0095] 图14(a)是在浸没在包含青色和白色颜料的配方中并在500V直流偏置30秒之后的涂布ITO的玻璃载片的照片。
- [0096] 图14(b)是在浸没在包含品红色和白色颜料的配方中并在500V直流偏置30秒之后的涂布ITO的玻璃载片的照片。
- [0097] 图14(c)是在浸没在包含品红色和黄色颜料的配方中并在500V直流偏置30秒之后的涂布ITO的玻璃载片的照片。
- [0098] 图15-18是示出在本发明的电泳介质和缺少特定粒子的类似介质被切换时在450nm、550nm和650nm处测量的光密度的图。
- [0099] 图19-21是示出在以下示例14中描述的实验中测量的作为电动电势的差的函数的针对全部八种“原色”的从SNAP标准的平均距离的图。

具体实施方式

- [0100] 如上所述,本发明提供电泳介质,其包括一种光散射粒子(通常为白色)和提供三种减法原色的三种其他粒子(注意,在2014年9月10日提交的序列号为62/048,591的共同未决的申请和于2015年6月1日提交的序列号为62/169,221的共同未决的申请中,以上和下文描述的第一、第二、第三和第四颜料类型分别被称为第一、第三、第四和第二颜料类型)。
- [0101] 提供三种减法原色的三种粒子可以是基本上非光散射的(“SNLS”)。SNLS粒子的使用允许颜色的混合并提供比利用相同数量的散射粒子可以实现的更多的颜色结果。前述US 2012/0327504使用具有减法原色的粒子,但是需要针对非白色粒子的独立寻址的两个不同的电压阈值(即,利用三个正电压和三个负电压来寻址显示器)。这些阈值必须充分分离以避免串扰,并且该分离需要针对一些颜色使用高寻址电压。另外,利用最高的阈值寻址彩色粒子还移动所有其他彩色粒子,并且这些其他粒子必须随后以较低电压被切换至它们的期望位置。这种步进式颜色寻址方案产生不想要颜色的闪烁和长的转变时间。本发明不需要使用这种步进式波形,并且如下所述,对所有颜色的寻址可以仅利用两个正电压和两个负电压来实现(即,在显示器中仅需要五个不同电压,两个正电压、两个负电压和零,但如下所述,在特定实施例中,优选地可以使用更多的不同电压来寻址显示器)。
- [0102] 如已经提到的,附图中的图1是示出在显示黑色、白色、三种减法原色和三种加法原色时,本发明的电泳介质中的各个粒子的位置的示意截面图。在图1中,假设显示器的观察面在顶部(如示出的),即,用户从该方向观察显示器,并且光从该方向入射。如已经注释的,在优选实施例中,在本发明的电泳介质中使用的四种粒子中的仅一种基本上散射光,并且在图1中,该粒子被假定为是白色颜料。基本上,该光散射白色粒子形成白色反射体,逆着

该白色反射体观察到在白色粒子上的任何粒子(如图1所示)。进入显示器的观察面的光经过这些粒子,从白色粒子反射,返回经过这些粒子并从显示器呈现出来。由此,白色粒子之上的粒子可以吸收各种颜色,并且对用户显现的颜色是产生于白色粒子之上的粒子的组合。设置于白色粒子之下的任何粒子(从用户的视点后面)被白色粒子掩蔽并且不影响所显示的颜色。因为第二、第三和第四粒子是大致非光散射的,所以它们相对于彼此的顺序或布置是不重要的,但由于已经陈述的原因,它们相对于白色(光散射)粒子的顺序或布置是关键。

[0103] 更具体地,当青色、品红色和黄色粒子位于白色粒子之下(图1中的位置[A])时,在白色粒子之上不存在粒子,并且像素简单地显示白色。当单个粒子在白色粒子之上时,该单个粒子的颜色被显示,图1中分别在位置[B],[D]和[F]中的黄色、品红色和青色。当两种粒子位于白色粒子之上时,所显示的颜色是这两种粒子的颜色的组合;在图1中,在位置[C],品红色和黄色粒子显示红色,在位置[E],青色和品红色粒子显示蓝色,以及在位置[G],黄色和青色粒子显示绿色。最后,当所有三种彩色粒子位于白色粒子之上(图1中的位置[H])时,所有入射光被三种减法原色粒子吸收,并且像素显示黑色。

[0104] 可能的是,一种减法原色可以被散射光的粒子呈现,以使得显示器将包括两种类型的光散射粒子,其中的一种是白色,另一种是彩色。然而,在该情况下,光散射彩色粒子关于覆盖白色粒子的其他彩色粒子的位置将是重要的。例如,在呈现黑色时(当所有三种彩色粒子位于白色粒子之上时),散射彩色粒子不能位于非散射彩色粒子之上(否则,它们将部分地或完全地隐藏在散射粒子后面,并且呈现的颜色将是散射彩色粒子的颜色,而不是黑色)。

[0105] 如果多于一种类型的彩色粒子散射光,则将不容易呈现黑色。

[0106] 图1示出理想化情形,其中颜色是未被污染的(即,光散射白色粒子完全掩蔽位于白色粒子后面的任何粒子)。实际上,利用白色粒子的掩蔽可能不完善,以使得可能存在理想状态下将被完全掩蔽的粒子对光的一些少量吸收。这种污染通常减小被呈现的颜色的亮度和色度。在本发明的电泳介质中,这种颜色污染应当被最小化至所形成的颜色与用于颜色还原的工业标准相称的程度。特别倾向的标准是SNAP(报纸广告制作的标准),其针对以上涉及的八种原色中的每一个指定 L^* , a^* 和 b^* 值。(在下文中,“原色”将用于指八种颜色,黑色、白色、三种减法原色和三种加法原色,如

[0107] 图1所示。)

[0108] 如图1中示出的用于在“层”中电泳地布置多个不同彩色粒子的方法已经在现有技术中描述。这种方法中最简单的方法涉及使具有不同电泳迁移率的颜料进行“比赛”;参见例如美国专利No.8,040,594。这种比赛比最初理解的更复杂,因为带电颜色本身的运动改变在电泳流体内局部经历的电场。例如,随着带正电荷的粒子朝向阴极移动并且带负电荷的粒子朝向阳极移动,它们的电荷遮蔽在两个电极之间中途的带电粒子经历的电场。可以想到,尽管在本发明的电泳中涉及颜料比赛,但这不是负责图1所示的粒子的布局的唯一现象。

[0109] 可以用于控制多个粒子的运动的第二现象是不同颜料类型之间的异性聚集;参见例如前述US 2014/0092465。这种聚集可以是电荷参与的(库仑的)或可以由于例如氢键结合或范德华相互作用而产生。相互作用的强度可以被颜料粒子的表面处理的选择所影响。

例如,当相反电荷的粒子的接近的最近距离通过空间屏障(通常为嫁接或吸收至一个或两个粒子的表面的聚合物)被最大化时,库仑相互作用可能被削弱。在本发明中,如上所述,这种聚合物屏障用在第一和第二类型的粒子上,并且可以或可以不用在第三和第四类型的粒子上。

[0110] 可以被用来控制多个粒子的运动的第三现象是依赖于电压或电流的迁移率,如在序列号为14/277,107的前述申请中详细描述。

[0111] 图2示出在本发明的优选实施例中使用的四种颜料类型(1-4)的示意横截面表示。被吸收至核心颜料的聚合物壳体由黑色阴影表示,而核心颜料本身被示出为无阴影的。各种各样的形式可以用于核心颜料:球形、针形或以其他方式不等轴的、较小颗粒的聚集体(即,“葡萄簇”)、包括散布在粘合剂中的小颜料粒子或染料的复合物粒子等等,如本领域中公知的。聚合物壳体可以通过本领域公知的嫁接工艺或化学吸附制成的共价键结合的聚合物,或者可以被物理吸附至粒子表面上。例如,聚合物可以是包括不可溶和可溶部分的嵌段共聚物。用于将聚合物壳体贴附至核心颜料的一些方法在以下示例中描述。

[0112] 在本发明的一个实施例中的第一和第二粒子类型优选地具有比第三和第四粒子类型更坚固的聚合物壳体。光散射白色粒子是第一或第二类型(带负电荷或正电荷的)。在以下论述中,假设白色粒子承载负电荷(即,是类型1),但本领域技术人员清楚的是,描述的一般原理将应用至白色粒子是带正电荷的粒子的集合。

[0113] 在本发明中,分离包含电荷调节剂的悬浮溶剂中由类型3和4的粒子的混合物形成的聚集体所需的电场大于分离由两种类型的粒子的任意其他组合形成的聚集体所需的电场。另一方面,分离在第一和第二类型的粒子之间形成的聚集体所需的电场小于分离在第一和第四粒子或第二和第三粒子之间形成的聚集体所需的电场(并且当然小于分离第三和第四粒子所需的电场)。

[0114] 在图2中,包括粒子的核心颜料被示出为具有大约相同的大小,并且每个粒子的电动电势(尽管未示出)被假定为大约相同。变化的是围绕每个核心颜料的聚合物壳体的厚度。如在图2中所示,聚合物壳体对于类型1和2的粒子比针对类型3和4的粒子更厚,这实际上对于本发明的特定实施例是优选的情况。

[0115] 为了理解聚合物壳体的厚度如何影响分离相反电荷的粒子的聚集体所需的电场,考虑粒子对之间的力平衡可能是有帮助的。在实践中,聚集体可以由大量的粒子组成,并且相比于针对简单成对相互作用的情况,该情形将更加复杂。然而,粒子对分析确实提供了用于理解本发明的一些引导。

[0116] 在电场中作用于一对粒子之一上的力由以下给出:

$$[0117] \quad \vec{F}_{Total} = \vec{F}_{App} + \vec{F}_C + \vec{F}_{VW} + \vec{F}_D \quad (1)$$

[0118] 其中, F_{App} 是由所施加电场施加在粒子上的力, F_C 是由相反电荷的第二粒子施加至粒子上的库仑力, F_{VW} 是由第二粒子施加在一个粒子上的有吸引力的范德华力,以及 F_D 是由于稳定聚合物至悬浮溶剂中的(可选的)包含而由粒子对上的排斥絮凝所施加的吸引力。

[0119] 由所施加电场施加在粒子上的力 F_{App} 由以下给出:

$$[0120] \quad \vec{F}_{App} = q\vec{E} = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0(a+s)\zeta\vec{E} \quad (2)$$

[0121] 其中, q 是粒子的电荷, 其如等式 (2) 中所示与电动电势 (ζ) 相关 (近似地, 以休克尔极限), 其中 a 是核心颜料半径, s 是由溶剂膨胀的聚合物壳体的厚度, 以及其他符号具有本领域中已知的它们的常规含义。

[0122] 由于库仑相互作用由另一粒子施加至一个粒子上的力的大小近似由以下给出:

$$[0123] \quad F_C = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(a_1 + s_1)(a_2 + s_2)\zeta_1\zeta_2}{(a_1 + s_1 + a_2 + s_2)^2} \quad (3)$$

[0124] 针对粒子1和2。

[0125] 注意, 施加至每个粒子的 F_{App} 力作用以分离粒子, 但其他三个力在粒子之间是有吸引力的。根据牛顿第三定律, 如果作用在一个粒子上的 F_{App} 力高于作用于另一个上的 F_{App} 力 (因为一个粒子上的电荷高于另一粒子上的电荷), 则作用以分离该对的力由两个 F_{App} 力中较弱的力给出。

[0126] 可以从 (2) 和 (3) 中看到, 吸引和分离库仑项之间的差的大小由以下给出:

$$[0127] \quad F_{App} - F_C = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0((a + s)\zeta |\vec{E}| - \zeta^2) \quad (4)$$

[0128] 如果粒子具有相同半径和电动电势, 则使得 $(a+s)$ 较小或 ζ 较大将使得粒子更难分离。由此, 在本发明的一个实施例中, 优选的是, 类型1和2的粒子是大的, 并具有相对低的电动电势, 而粒子3和4是小的, 并具有相对大的电动电势。

[0129] 然而, 如果聚合物壳体的厚度增大, 则粒子之间的范德华力也可以明显改变。粒子上的聚合物壳体被溶剂膨胀并且将经由范德华力相互作用的核心颜料的表面进一步远离地移动。针对具有比它们之间的距离 (s_1+s_2) 大得多的半径 (a_1, a_2) 的球形核心颜料,

$$[0130] \quad F_{VW} = \frac{Aa_1a_2}{6(a_1 + a_2)(s_1 + s_2)^2} \quad (5)$$

[0131] 其中, A 是哈梅克常数。随着核心颜料之间的距离增大, 表达式变得更复杂, 但效果保持相同: 增大 s_1 或 s_2 对减少粒子之间的吸引范德华相互作用有显著的影响。

[0132] 在该背景下, 可以理解图2中所示的粒子类型背后的基本原理。类型1和2的粒子具有由溶剂膨胀的大的聚合物壳体, 将核心颜料进一步远离地移动, 并且比针对类型3和4的粒子 (其具有较小或不具有聚合物壳体) 的情况更多地减少它们之间的范德华相互作用。即使粒子具有大约相同的大小和电动电势的幅度, 根据本发明, 也可以将成对聚集体之间的相互作用的强度布置为符合以上列出的需求。

[0133] 以下表2示出本发明中使用的粒子的各种属性。这些粒子的制备的方法在以下示例中描述。白色粒子W1和W2是图2中类型1的粒子。青色粒子C1是类型2; 黄色粒子Y1, Y2, Y3和Y4是类型3, 并且品红色粒子M1是类型4。品红色粒子M2是类型2。

[0134] 表2

颜料	电动电势, Solsperse 19000 (mV), Isopar-G	由 TGA 测量的聚合物质量分数, %	体积分数聚合物 (干燥颜料), %	所估计的 (干燥) 聚合物壳体厚度 (nm)	粒子直径 - 中值 (nm)	粒子直径 - 范围 (nm)	比表面积 (BET) (m ² /g)	吸附的 Solsperse 19000 (mg/g)	吸附的 Solsperse 19000 (mg/m ²)
W1	-30	7.9	26.2	27	560	200-1000	10	5	0.50
W2	-60	8.5	27.8	26	500	150-1500	12	5	0.42
[0135] Y1	-47	无	无	无	190	50-500	44	200	4.55
Y2	-53	无	无	无	150	50-1000	不适用	不适用	不适用
Y3	-35	无	无	无	140	50-1000	63	220	3.49
Y4	-39	31	43.6	46	530	50-5000	不适用	不适用	不适用
M1	45	7.6	12.4	9	420	50-5000	80	140	1.75
M2	56	26.7	36.2	70	1010	200-10000	不适用	不适用	不适用
C1	65	24.0	34.3	36	550	400-700	22	15	0.68

[0136] 可以看出,粒子的电动电势的幅度彼此相似(至少在约3的因子内):全都位于约25-70mV(绝对值)的范围内。所引用的粒子直径在溶液中被测量,其中聚合物壳体(如果存在)被溶剂膨胀。粒子尺寸通常范围从约150nm至1000nm。

[0137] 聚合物壳体的范围传统上由热重分析(TGA)评估,TGA是以下技术:粒子的干燥样本的温度被升高,并且由于高温分解引起的质量损失随温度的变化被测量。条件可以被发现,其中,聚合物涂层丢失,但核心颜料保留(这些条件取决于所使用的确切核心颜料粒子)。通过使用TGA,聚合物所占的粒子的质量的比例可以被测量,并且这可以使用核心颜料和附着至核心颜料的聚合物的已知密度转换成体积分数。

[0138] 如可以在表2中看到,类型1和2的粒子(W1,W2,M2,C1)具有至少约25%的聚合物的体积分数,对应于至少25nm的(针对典型的粒子大小)干燥聚合物壳体厚度。在悬浮溶剂中,聚合物壳体将随着其吸收溶剂而进一步延伸。

[0139] 类型3和4的粒子(Y1,Y2,Y3,M1)完全不具有聚合物壳体,或具有不超过约15%的体积分数的聚合物壳体,对应于0-10nm的(针对典型的粒子大小)干燥聚合物壳体厚度。

[0140] 在该分析中,假定聚合物壳体均匀地封装核心颜料的整个表面。然而,这绝对没有保证。(参见例如前述美国专利No.6,822,782、图6、以及在列16-17处的相关描述。)可能聚合物的附着的方法相比于另一面更有利于结晶核心颜料的一面,并且可能存在具有聚合物覆盖的核心颜料的部分区域,以及不具有或具有非常少的聚合物覆盖的其他区域。而且,特别地当嫁接技术用于将聚合物附着至颜料表面时,聚合物的生长可能是不完整的,从而留

下大面积的核心颜料未覆盖,即使嫁接聚合物的质量是大的。

[0141] 可以用于评估聚合物的覆盖的一种方法是测量相对极性分子至颜料表面上的吸附等温线。在以下示例中描述了用于执行该确定的方法。用于在该确定中使用的便利的极性分子是电荷调节剂(CCA),其是包括极性头基和非极性尾基的两亲分子。这种分子已知以在诸如在本发明中使用的悬浮溶剂的非极性溶剂中形成反胶团。在颜料粒子存在的情况下,极性头基已知以吸附至未被非极性聚合物链保护的表面(通常为极性)上。CCA至颜料表面上的吸附的程度由此是未被非极性聚合物覆盖并因此不可接近的颜料的区域的度量。

[0142] 表2中的最后一列示出粒子的每单位面积的典型CCA(从Lubrizol Corporation可得的Solspense 19000)的吸附。该材料至类型1和2的粒子上的吸附的程度在范围0.4-0.7mg/m²,而针对类型3和4的粒子,其在1.7-4.6mg/m²的范围内。针对类型1和2的粒子,优选范围是0-1mg/m²,并且针对类型3和4的粒子,优选范围>1.5mg/m²。

[0143] 图3以示意图形式示出分离本发明的粒子类型的成对聚集体所需的电场的强度。类型3和4的粒子之间的相互作用比类型2和3的粒子之间的相互作用强。类型2和3的粒子之间的相互作用约等于类型1和4的粒子之间的相互作用并比类型1和2的粒子之间的相互作用强。相同符号的电荷的粒子的对之间的所有相互作用如类型1和2的粒子之间的相互作用一样弱或比它更弱。

[0144] 图4示出这些相互作用可以如何利用来实现所有原色(减法、加法、黑色和白色),如一般参考图1论述的。

[0145] 当利用低电场寻址时(图4(A)),粒子3和4被聚集并且未被分离。粒子1和2在场中自由移动。如果粒子1是白色粒子,从左边观察看到的颜色是白色,并且从右边看是黑色。反转场的极性在黑色和白色状态之间切换。然而,黑色和白色状态之间的过渡颜色是彩色的。粒子3和4的聚集体将相对于粒子1和2在场中非常缓慢地移动。可以发现情况,其中,粒子2已经移动经过粒子1(至左边),而粒子3和4的聚集体还未明显地移动。在该情况下,从左边观察将看到粒子2,而从右边观察将看到粒子3和4的聚集体。如在以下示例中示出,在本发明的特定实施例中,粒子3和4的聚集体是很弱地带正电荷的,并且因此在这种转变开始时位于粒子2的附近。

[0146] 当利用高电场寻址时(图4(B)),粒子3和4被分离。当从左边观察时粒子1和3(每一个都具有负电荷)中哪个可见将取决于波形(参见下文)。如所示出的,粒子3从左边可见,并且粒子2和4的组合从右边可见。

[0147] 从图4(B)中所示的状态开始,相反极性的低电压将带正电荷的粒子移动至左边并将带负电荷的粒子移动至右边。然而,带正电荷的粒子4将遇到带负电荷的粒子1,并且带负电荷的粒子3将遇到带正电荷的粒子2。结果是从左边观察到粒子2和3的组合,并且从右边观察到粒子4。

[0148] 如上所述,优选地,粒子1是白色,粒子2是青色,粒子3是黄色,并且粒子4是品红色。

[0149] 在白色粒子中使用的核心颜料通常是高折射率的金属氧化物,如电泳显示器的领域中公知的。白色颜料的示例在以下示例中描述。

[0150] 如上所述,用于制造类型2-4的粒子的核心颜料提供三种减法原色:青色、品红色和黄色。

[0151] 合适的黄色核心颜料包括C.I. 颜料黄1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 73, 74, 81, 83, 97, 111, 120, 126, 137, 139, 150, 151, 155, 174, 175, 176, 180, 181, 191, 194, 213和214。优选的黄色核心颜料包括C.I. 颜料黄139, 155和180。

[0152] 合适的品红色核心颜料包括C.I. 颜料红12, 14, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 112, 122, 146, 147, 176, 184, 185, 209, 257和262, 以及C.I. 颜料紫19和32。一种优选的品红色核心颜料是C.I. 颜料红122。

[0153] 合适的青色核心颜料包括C.I. 颜料蓝15:1, 15:2, 15:3, 15:4和79, 以及C.I. 溶剂蓝70。

[0154] 显示装置可以以现有技术已知的几种方式使用本发明的电泳流体来构造。电泳流体可以封装在微囊体中或包含至下文利用聚合物层密封的微单元结构中。微囊体或微单元层可以涂布或压印至承载导电材料的透明涂层的塑料基板或薄膜上。该组件可以使用导电粘合剂被层压至承载像素电极的背板。

[0155] 现在将参考图5-7描述用于实现图1所示的粒子布局的每一个的波形的第一实施例。在下文中该驱动方法被称为本发明的“第一驱动方案”。在该论述中, 假定第一粒子是白色和带负电荷的, 第二粒子是青色和带正电荷的, 第三粒子是黄色和带负电荷的, 并且第四粒子是品红色和带正电荷的。本领域技术人员将理解, 在粒子颜色的这些分配改变的情况下, 颜色转变将如何改变, 因为它们可以被提供为第一和第二粒子中的一个白色。类似地, 所有粒子上的电荷的极性可以被反转, 并且假设用于驱动介质的波形(参见下一段)的极性被类似地反转的情况下, 电泳介质将仍然以相同的方式起作用。

[0156] 在以下的论述中, 施加至本发明的显示器的背板的像素电极的波形(针对时间的电压曲线)被描述和绘制, 而前电极被假定为接地(即, 在零电位处)。由电泳介质经历的电场当然由背板和前电极之间的电势差以及分离它们的距离来确定。显示器通常经由其前电极观察, 以使得控制由像素显示的颜色的是邻近前电极的粒子, 并且在考虑前电极相对于背板的电势的情况下, 有时较容易理解所涉及的光跃迁; 这可以简单地通过反转下文论述的波形来完成。

[0157] 这些波形需要显示器的每个像素可以以五个不同的寻址电压被驱动, 五个不同的寻址电压被表示为 $+V_{\text{high}}$, $+V_{\text{low}}$, 0 , $-V_{\text{low}}$ 和 $-V_{\text{high}}$, 在图5-7中被示出为30V, 15V, 0, -15V和-30V。实际上, 可以优选的是使用大量的寻址电压。如果仅可以实现三个电压(即, $+V_{\text{high}}$, 0 , 和 $-V_{\text{high}}$), 则可以通过利用电压 V_{high} 但具有 $1/n$ 的占空比的脉冲寻址来实现与以较低电压(例如, V_{high}/n , 其中 n 是 >1 的正整数)寻址相同的结果。

[0158] 在本发明中使用的波形可以包括三个阶段: DC平衡阶段, 其中, 由于施加至像素的之前波形引起的DC不平衡被校正, 或者其中, 在随后的颜色呈现转变中要引发的DC不平衡被校正(如本领域中已知的); “重置”阶段, 其中, 像素返回至起始配置, 起始配置至少大致相同, 而不管像素的之前的光学状态; 以及如下文描述的“颜色呈现”阶段。根据特定应用的需求, DC平衡和重置阶段是可选的并且可以被省略。“重置”阶段(如果使用的话)可以与下文描述的品红色呈现波形相同, 或者可以包括连续地驱动最大可能的正和负电压, 或者可以是一些其他脉冲图案, 只要其将显示器返回至一状态, 从该状态可以重现地获得随后的颜色。

[0159] 图5A和5B以理想化形式示出用于在本发明的显示器中产生黑色和白色状态的波

形的典型的颜色呈现阶段。图5A和5B中的图形示出在顶平面上的透明共用电极接地时施加至显示器的背板(像素)电极的电压。 x 轴表示以任意单位度量的时间,而 y 轴是所施加的电压(伏特)。将显示器驱动至黑色(图5A)或白色(图5B)状态分别通过正或负冲激(优选地以电压 V_{low})的序列来实现,因为如上所述,在与 V_{low} 相对应的场(或电流)处,品红色和黄色颜料被聚集在一起。由此,白色和青色颜料移动,而品红色和黄色颜料保持静止(或以低得多的速度移动),并且显示器在白色状态和与利用青色、品红色和黄色颜料的吸收对应的状态(通常在本领域中称为“合成黑色”)之间切换。驱动至黑色和白色的脉冲的长度可以从约10-1000毫秒变化,并且脉冲可以由在10-1000毫秒的范围的长度的休止(在零施加伏特处)分离。尽管图5分别示出正和负电压的脉冲以产生黑色和白色,这些脉冲被提供零电压的“休止”分离,但是有时优选的是,这些“休止”时间段包括与驱动脉冲具有相反极性但具有较低冲激(即,具有比主要驱动脉冲更短的持续时间或更低的施加电压,或两者)的脉冲。

[0160] 图6A-6D示出用于产生品红色和蓝色(图6A和6B)以及黄色和绿色(图6C和6D)的波形的典型的颜色呈现阶段。在图6A中,波形在正和负冲激之间振荡,但正冲激的长度(t_p)短于负冲激的长度(t_n),而在正冲激施加的电压(V_p)大于负冲激的电压(V_n)。当:

$$[0161] \quad V_p t_p = V_n t_n$$

[0162] 时,波形整体是“直流平衡的”。正和负冲激的一个周期的时间段的范围可以为约30-1000毫秒。

[0163] 在正冲激结束时,显示器处于蓝色状态,而在负冲激结束时,显示器处于品红色状态。这与对应于青色颜料的运动的光学密度的改变一致,其大于对应于品红色或黄色颜料(相对于白色颜料)的运动的改变。根据以上提出的假设,如果品红色颜料和白色颜料之间的相互作用比青色颜料和白色颜料之间的相互作用强,则这将是期望的。黄色和白色颜料(都是带负电荷的)的相对迁移率比青色和白色颜料(带相反电荷)的相对迁移率低得多。由此,在产生品红色或蓝色的优选波形中,包括至少一个周期的由 $V_n t_n$ 跟随的 $V_p t_p$ 的冲激序列是优选的,其中 $V_p > V_n$ 和 $t_p < t_n$ 。当需要蓝色时,序列在 V_p 结束,而当需要品红色时,序列在 V_n 结束。

[0164] 图6B示出用于仅使用三个电压电平来产生品红色和蓝色状态的可替换波形。在该可替换波形中,至少一个周期的由 $V_n t_n$ 跟随的 $V_p t_p$ 是优选的,其中 $V_p = V_n = V_{high}$ 且 $t_n < t_p$ 。该序列不能是直流平衡的。当需要蓝色时,序列在 V_p 结束,而当需要品红色时,序列在 V_n 结束。

[0165] 图6C和6D中示出的波形分别是图6A和6B中示出的波形的反转,并产生相应的互补色黄色和绿色。在产生黄色或绿色的一个优选波形中,如图6C所示,使用包括至少一个周期的由 $V_n t_n$ 跟随的 $V_p t_p$ 的冲激的序列,其中 $V_p < V_n$ 且 $t_p > t_n$ 。当需要绿色时,序列在 V_p 结束,而当需要黄色时,序列在 V_n 结束。

[0166] 在图6D中示出仅使用三个电压电平来产生黄色或绿色的另一优选波形。在该情况中,使用至少一个周期的由 $V_n t_n$ 跟随的 $V_p t_p$,其中, $V_p = V_n = V_{high}$ 且 $t_n > t_p$ 。该序列不能是直流平衡的。当需要绿色时,序列在 V_p 结束,而当需要黄色时,序列在 V_n 结束。

[0167] 图7A和7B示出用于在本发明的显示器上呈现红色和青色的波形的颜色呈现阶段。这些波形也在正和负冲激之间振荡,但它们与图6A-6D的波形的不同之处在于一个周期的正和负冲激的时间段通常较长,并且所使用的寻址电压可以(但不必须)较低。图7A的红色波形包括产生黑色的脉冲($+V_{low}$) (类似于图5A中所示的波形)以及随后的相反极性的较短

脉冲 ($-V_{low}$), 其移动青色粒子并将黑色改变为红色, 即青色的互补色。青色波形是红色波形的反转, 具有产生白色的部分 ($-V_{low}$) 以及随后的短脉冲 (V_{low}), 其移动邻近观察面的青色粒子。正如图6A-6D中所示的波形那样, 青色比品红色或黄色颜料相对于白色移动更快。然而, 与图6的波形相比, 图7波形的黄色颜料保持在白色粒子的与品红色粒子相同的一侧。

[0168] 以上参考图5-7描述的波形使用五级驱动方案, 即, 以下驱动方案, 其中, 在任何给定时间, 像素电极可以处于相对于共用前电极的两个不同正电压、两个不同负电压或零电压中的任一者处。在图5-7中示出的特定波形中, 五个电平是 $0, \pm 15V$ 和 $\pm 30V$ 。然而, 在至少一些情况中, 发现使用七级驱动方案是有利的, 其使用七个不同电压: 三个正的、三个负的、以及零。该七级驱动方案可以在下文称为本发明的“第二驱动方案”。用于对显示器寻址的电压的数量的选择应当考虑用于驱动显示器的电子器件的限制。一般来说, 较大数量的驱动电压将在寻址不同颜色时提供更大的灵活性, 但使得将该较大数量的驱动电压提供至传统的装置显示驱动器所需的布置复杂化。本发明者发现七个不同电压的使用提供显示器架构的复杂性和色域之间的好的折衷。

[0169] 现在将描述在使用施加至本发明的显示器 (诸如在图1中示出) 的该第二驱动方案产生八种原色 (白色、黑色、青色、品红色、黄色、红色、绿色和蓝色) 中使用的一般原理。如在图5-7中, 假设第一颜料是白色, 第二颜料是青色, 第三颜料是黄色, 以及第四颜料是品红色。对于本领域普通技术人员来说清楚的是, 如果颜料颜色的分配被改变, 则由显示器显示的颜色将改变。

[0170] 施加至像素电极的最大的正和负电压 (在图8中表示为 $\pm V_{max}$) 分别产生由第二和第四粒子的混合物形成的颜色 (青色和品红色, 以产生蓝色-参看从右边观察的图1E和图4B), 或仅第三粒子 (黄色-参看从左边观察的图1B和图4B-白色颜料散射光并位于彩色颜料之间)。这些蓝色和黄色不必须是由显示器可实现的最好的蓝色和黄色。施加至像素电极的中级正和负电压 (在图8中表示为 $\pm V_{mid}$) 分别产生黑色和白色 (但不需要是由显示器可实现的最好的黑色和白色-参看图4A)。

[0171] 从这些蓝色、黄色、黑色或白色光学状态, 可以通过仅相对于第一粒子 (在该情况下为白色粒子) 移动第二粒子 (在该情况下为青色粒子) 来获得其他四种原色, 这使用最低的施加电压 (在图8中表示为 $\pm V_{min}$) 来实现。由此, 从蓝色中移出青色 (通过将 $-V_{min}$ 施加至像素电极) 产生品红色 (参看分别针对蓝色和品红色的图1E和1D); 将青色移动至黄色中 (通过将 $+V_{min}$ 施加至像素电极) 提供绿色 (参看分别针对黄色和绿色的图1B和1G); 从黑色中移除青色 (通过将 $-V_{min}$ 施加至像素电极) 产生品红色 (参看分别针对黑色和红色的图1H和1C), 以及将青色移动至白色中 (通过将 $+V_{min}$ 施加至像素电极) 提供青色 (参看分别针对白色和青色的图1A和1F)。

[0172] 尽管这些一般原理在构造波形以产生本发明的显示器中的特殊颜色方面是有用的, 但实际上, 以上描述的理想行为可能不被观察到, 并且期望使用对基本方案的修改。

[0173] 实现上述对基本原理的修改的通用波形在图8中示出, 其中, 横坐标表示时间 (以任意单位) 并且纵坐标表示像素电极和共用前电极之间的电压差。在图8中所示的驱动方案中使用的三个正电压的幅度可以位于约 $+3V$ 和 $+30V$ 之间, 并且三个负电压的幅度位于约 $-3V$ 和 $-30V$ 之间。在一个经验上优选的实施例中, 最高的正电压 $+V_{max}$ 是 $+24V$, 中等的正电压 $+V_{mid}$ 是 $12V$, 以及最低的正电压 $+V_{min}$ 是 $5V$ 。以类似的方式, 负电压 $-V_{max}$, $-V_{mid}$ 和 $-V_{min}$ 在优

选实施例中是-24V, -12V和-9V。不必的是,针对三个电压电平中的任一个的电压的幅度 $|+V| = |-V|$,但在一些情况中可以是优选的。

[0174] 在图8所示的通用波形中存在四个不同的阶段。在第一阶段(图8中的“A”)中,存在用于擦除呈现在显示器上的之前的图像(即,“重置”显示器)的在 $+V_{max}$ 和 $-V_{max}$ 处的供给脉冲(其中,“脉冲”表示单极方波,即,施加预定时间的恒定电压)。这些脉冲的长度(t_1 和 t_3)和休止的长度(即,它们之间的零电压的时间段)(t_2 和 t_4)可以被选择以使得整个波形(即,如图8中示出的整体波形上关于时间的电压的积分)是直流平衡的(即,积分基本为零)。可以通过调节阶段A中脉冲和休止的长度来实现直流平衡,以使得在该阶段中提供的净冲激与在阶段B和C的组合中提供的净冲激在大小上相等并且符号相反,在所述阶段B和C期间,如下所述,显示器被切换至特定的期望颜色。

[0175] 图8所示的波形仅用于示出通用波形的结构,并且不意图以任意方式限制本发明的范围。由此,在图8中,在阶段A中在正脉冲之前示出负脉冲,但这不是本发明的必要条件。在阶段A中仅存在单个负脉冲和单个正脉冲也不是必要条件。

[0176] 如上所述,通用波形本质上是直流平衡的,并且这在本发明的某些实施例中可以是优选的。可替换地,阶段A中的脉冲可以以与现有技术的特定黑色和白色显示器中提供的方式类似的方式对一系列的颜色转变而不是对单个转变提供直流平衡;参见例如美国专利No.7,453,445和在该专利的列1中引用的之前的申请。

[0177] 在波形的第二阶段(图8中的阶段B)中,存在使用最大和中等电压幅度的供给脉冲。在该阶段中,优选地以之前参考图5-7描述的方式呈现白色、黑色、品红色、红色和黄色。更一般地,在波形的该阶段中,形成对应于类型1的粒子(假定为白色粒子带负电荷)、类型2、3和4的粒子的组合(黑色)、类型4的粒子(品红色)、类型3和4的粒子的组合(红色)、以及类型3的粒子(黄色)的颜色。

[0178] 如上所述(参见图5B和相关描述),白色可以通过在 $-V_{mid}$ 处的脉冲或多个脉冲呈现。然而,在一些情况下,以这种方式产生的白色可能被黄色颜料污染并且看上去好像浅黄色。为了校正该颜色污染,需要引入正极性的一些脉冲。由此,例如,可以通过脉冲序列的单一实例或多个实例的重复来获得白色,该脉冲序列包括具有长度 T_1 和幅度 $+V_{max}$ 或 $+V_{mid}$ 的脉冲以及随后的具有长度 T_2 和幅度 $-V_{mid}$ 的脉冲,其中 $T_2 > T_1$ 。最后的脉冲应当是负脉冲。在图8中,示出针对时间 t_5 的 $+V_{max}$ 以及随后针对时间 t_6 的 $-V_{mid}$ 的序列的四个重复。在该脉冲序列期间,显示器的外观在品红色(但通常不是理想的品红色)和白色(即,白色的前面是具有比最终白色状态更低的 L^* 和更高的 a^* 的状态)之间振荡。这类似于图6A所示的脉冲序列,其中观察到品红色和蓝色之间的振荡。此处的不同在于脉冲序列的净冲激比图6A示出的脉冲序列更负性,并且由此振荡偏向带负电荷的白色颜料。

[0179] 如上所述(参见图5A和相关描述),可以通过在 $+V_{mid}$ 处的脉冲或多个脉冲(通过零电压的时间段分隔)呈现而获得黑色。

[0180] 如上所述(参见图6A和6B以及相关描述),可以通过脉冲序列的单一实例或多个实例的重复来获得品红色,该脉冲序列包括具有长度 T_3 和幅度 $+V_{max}$ 或 $+V_{mid}$ 的脉冲以及随后的具有长度 T_4 和幅度 $-V_{mid}$ 的脉冲,其中 $T_4 > T_3$ 。为了产生品红色,在波形的该阶段中的净冲激应当比用于产生白色的净冲激更正性。在用于产生品红色的脉冲序列期间,显示器将在实质上蓝色和品红色的状态之间振荡。品红色的前面是具有比最终品红色状态更负性的 a^*

和更低的 L^* 的状态。

[0181] 如上所述(参见图7A和相关描述),可以通过脉冲序列的单一实例或多个实例的重复来获得红色,该脉冲序列包括具有长度 T_5 和幅度 $+V_{max}$ 或 $+V_{mid}$ 的脉冲以及随后的具有长度 T_6 和幅度 $-V_{max}$ 或 $-V_{mid}$ 的脉冲。为了产生红色,净冲激应当比用于产生白色或黄色的净冲激更正性。优选地,为了产生红色,所使用的正和负电压基本上具有相同幅度(都是 V_{max} 或都是 V_{mid}),正脉冲的长度比负脉冲的长度长,并且最终脉冲是负脉冲。在用于产生红色的脉冲序列期间,显示器将在实质上黑色和红色的状态之间振荡。红色之前是比最终红色状态具有更低的 L^* 、更低的 a^* 以及更低的 b^* 的状态。

[0182] 黄色(参见图6C和6D以及相关描述)可以通过脉冲序列的单一实例或多个实例的重复来获得,该脉冲序列包括具有长度 T_7 和幅度 $+V_{max}$ 或 $+V_{mid}$ 的脉冲以及随后的具有长度 T_8 和幅度 $-V_{max}$ 的脉冲。最终脉冲应当是负脉冲。可替换地,如上所述,黄色可以通过在 $-V_{max}$ 处的单个脉冲或多个脉冲来获得。

[0183] 在波形的第三阶段(图8中的阶段C)中,存在使用中等和最小电压幅度的供给脉冲。在波形的该阶段中,在波形的第二阶段中朝向白色驱动之后产生蓝色和青色,并且在波形的第二阶段中朝向黄色的驱动之后产生绿色。由此,当观察到本发明的显示器的波形过渡时,蓝色和青色的前面是具有比最终的青色或蓝色的 b^* 值更正性的 b^* 的颜色,并且绿色的前面是更黄的颜色,其中,与最终绿色的 L^* 、 a^* 和 b^* 相比, L^* 更高, a^* 和 b^* 更正性。更一般地,当本发明的显示器正在呈现与第一和第二粒子中彩色的粒子相对应的颜色时,该状态的前面是实质上白色的状态(即,具有小于约5的 C^*)。当本发明的显示器正在呈现对应于第一和第二粒子中的彩色粒子以及第三和第四粒子中具有与该粒子相反的电荷的粒子的组合的颜色时,显示器将首先呈现基本上第三和第四粒子中具有与第一和第二粒子中彩色粒子相反的电荷的粒子的颜色。

[0184] 通常,青色和绿色将通过脉冲序列来产生,其中,必须使用 $+V_{min}$ 。这是因为仅在该最小正电压处,青色颜料可以相对于白色颜料与品红色和黄色颜料无关地移动。青色颜料的这种运动需要呈现起始于白色的青色或起始于黄色的绿色。

[0185] 最后,在波形的第四阶段(图8中的阶段D)中,供给了零电压。

[0186] 尽管本发明的显示器已经被描述为产生八种原色,但实际上,优选的是尽可能多的颜色在像素级产生。全色灰度级图像之后可以通过使用成像技术中技术人员公知的技术、在这些颜色之间的抖动来呈现。例如,除了如上所述产生的八种原色以外,显示器可以被配置为呈现另外的八种颜色。在一个实施例中,这些另外的颜色是:浅红色、浅绿色、浅蓝色、深青色、深品红色、深黄色、以及黑色和白色之间的两种级别的灰色。如在该上下文中使用的术语“浅”和“深”是指在诸如CIE $L^*a^*b^*$ 的颜色空间中具有与参考颜色基本上相同的色相角但分别具有更高或更低的 L^* 的颜色。

[0187] 通常,浅色以与深色相同的方式获得,但使用在阶段B和C中具有稍微不同的净冲激的波形。由此,例如,浅红色、浅绿色和浅蓝色波形在阶段B和C中具有比相应的红色、绿色和蓝色波形更负性的净冲激,而深青色、深品红色和深黄色在阶段B和C中具有比相应的青色、品红色和黄色波形更正性的净冲激。净冲激的变化可以通过改变阶段B和C中的脉冲的长度、脉冲的数量或脉冲的幅度来实现。

[0188] 灰色通常通过在低或中电压之间振荡的脉冲序列来实现。

[0189] 对本领域普通技术人员来说清楚的是,在使用薄膜晶体管(TFT)阵列驱动的本发明的显示器中,在图8的横坐标上的可得时间增量通常通过显示器的帧速率来量化。同样,清楚的是,显示器通过改变像素电极相对于前电极的电势来寻址,并且这可以通过改变像素电极或前电极或两者的电势来完成。在现有技术的当前状态下,通常像素电极的矩阵存在于背板上,而前电极对于所有像素共用。因此,当前电极的电势改变时,所有像素的寻址被影响。无论变化的电压是否施加至前电极,以上参考图8描述的波形的基本结构相同。

[0190] 图8中所示的通用波形需要驱动电子器件在显示器的所选择行的更新期间将多达七个不同电压提供至数据线。尽管能够输送七个不同电压的多级源驱动器是可用的,但用于电泳显示器的许多商业可得的源驱动器仅允许在单个帧期间输送三个不同电压(通常为正电压、零和负电压)。此处术语“帧”是指显示器中的所有行的单个更新。可以修改图8的通用波形以适应三级源驱动器架构,只要供给至面板的三个电压(通常为 $+V$, 0 和 $-V$)可以从一个帧到另一帧发生改变。(即,以使得例如,在帧 n 中,电压 $(+V_{max}, 0, -V_{min})$ 可以被供给,而在帧 $n+1$ 中,电压 $(+V_{mid}, 0, -V_{max})$ 可以被供给)。

[0191] 由于对供给至源驱动器的电压的改变影响每个像素,因而波形需要被相应地修改,以使得用于产生每种颜色的波形必须与所供给的电压一致。图9示出对图8的通用波形的合适修改。在阶段A中,改变是不必要的,因为仅需要三个电压 $(+V_{max}, 0, -V_{max})$ 。阶段B被分别定义为具有长度 L_1 和 L_2 的子阶段B1和B2代替,在每个子阶段期间使用特定集合的三个电压。在图9中,在阶段B1中,电压 $(+V_{max}, 0, -V_{max})$ 可用,而在阶段B2中,电压 $+V_{mid}, 0, -V_{mid}$ 可用。如图9所示,波形在子阶段B1中针对时间 t_5 需要 $+V_{max}$ 的脉冲。子阶段B1比时间 t_5 长(例如,以适应针对另一颜色的波形,其中可能需要长于 t_5 的脉冲),从而针对时间 $L_1 - t_5$ 供给零电压。在子阶段B1内的长度 t_5 的脉冲和长度 $L_1 - t_5$ 的一个或多个零脉冲的位置可以根据需要被调节(即,子阶段B1不必须如所示出的开始于长度 t_5 的脉冲)。通过将阶段B和C细分成子阶段,在其中存在三个正电压之一、三个负电压之一和零的选项,可以实现与将使用多级源驱动器获得的相同的光学结果,虽然以较长的波形为代价(以容纳必要的零脉冲)。

[0192] 当顶平面开关与三级源驱动器结合使用时,相同的一般原理如以上参考图9所述那样应用。当源驱动器不能供给高达优选的 V_{max} 的电压时,顶平面开关可以是优选的。用于使用顶平面开关驱动电泳显示器的方法在本领域中是公知的。

[0193] 根据本发明的第二驱动方案的典型波形在以下在表3中示出,其中括号中的数字对应于利用所指示的背板电压(相对于假定处于零电位的顶平面)驱动的帧的数量。

[0194] 表3

	重置阶段		高/中电压阶段 (以下帧序列的 N 个重复)			低/中电压阶段	
[0195] K	$-V_{\max}(60+\Delta_K)$	$V_{\max}(60-\Delta_K)$	$V_{\text{mid}}(5)$	零(9)		零(50)	
B	$-V_{\max}(60+\Delta_B)$	$V_{\max}(60-\Delta_B)$	$V_{\max}(2)$	零(5)	$-V_{\text{mid}}(7)$	$V_{\text{mid}}(40)$	零(10)
R	$-V_{\max}(60+\Delta_R)$	$V_{\max}(60-\Delta_R)$	$V_{\max}(7)$	零(3)	$-V_{\max}(4)$	零(50)	
M	$-V_{\max}(60+\Delta_M)$	$V_{\max}(60-\Delta_M)$	$V_{\max}(4)$	零(3)	$-V_{\text{mid}}(7)$	零(50)	
G	$-V_{\max}(60+\Delta_G)$	$V_{\max}(60-\Delta_G)$	$V_{\text{mid}}(7)$	零(3)	$-V_{\max}(4)$	$V_{\text{min}}(40)$	零(10)
C	$-V_{\max}(60+\Delta_C)$	$V_{\max}(60-\Delta_C)$	$V_{\max}(2)$	零(5)	$-V_{\text{mid}}(7)$	$V_{\text{min}}(40)$	零(10)
Y	$-V_{\max}(60+\Delta_Y)$	$V_{\max}(60-\Delta_Y)$	$V_{\text{mid}}(7)$	零(3)	$-V_{\max}(4)$	零(50)	
W	$-V_{\max}(60+\Delta_W)$	$V_{\max}(60-\Delta_W)$	$V_{\max}(2)$	零(5)	$-V_{\text{mid}}(7)$	零(50)	

[0196] 在重置阶段中,最大负和正电压的脉冲被提供以擦除显示器的之前状态。在每个电压处的帧的数量被偏移一个量(针对颜色 x 示出为 Δ_x),其补偿在呈现颜色的高/中电压和低/中电压阶段中的净冲激。为了实现DC平衡, Δ_x 被选择为净冲激的一半。不必要的是,重置阶段精确地以表中示出的方式实施;例如,当使用顶平面开关时,需要将特定数量的帧分配给负和正驱动。在这种情况下,优选的是,提供与实现DC平衡一致的最大数量的高电压脉冲(即,根据需从负或正帧减去 $2\Delta_x$)。

[0197] 在高/中电压阶段,如上所述,提供适合每种颜色的脉冲序列的 N 个重复的序列,其中 N 可以是1-20。如所示出的,该序列包括14个帧,其被分配幅度 V_{\max} 或 V_{mid} 的正或负电压,或零。所示出的脉冲序列符合以上给出的论述。可以看到,在波形的该阶段中,呈现白色、蓝色和青色的脉冲序列是相同的(由于蓝色和青色在该情况下从白色状态开始实现,如上所述)。同样,在该阶段中,呈现黄色和绿色的脉冲序列是相同的(由于绿色从黄色状态开始实现,如上所述)。

[0198] 在低/中电压阶段中,蓝色和青色从白色获得,并且绿色从黄色获得。

[0199] 表4示出驱动使用如示例11部分A所述制备的在以下层压至薄膜晶体管阵列背板的涂层制造的显示器的结果。所使用的波形类似于表3中所示出的波形,其中, $N=18$,并且显示器利用上述优选电压以每秒65帧寻址。

[0200] 表4

颜色	L*	a*	b*
K	20	4	-5
B	24	5	-13
R	42	27	23
M	40	25	0
[0201] G	36	-12	6
C	37	-8	-15
Y	65	3	40
W	70	2	5
色域体积 (ΔE^3)	20630		

[0202] 示例

[0203] 现在给出示例,但仅通过示意的方式,以示出本发明的优选电泳介质的细节以及用于驱动这些优选电泳介质的过程。在这些示例中使用的粒子如下。

[0204] 白色粒子W1是硅醇功能化光散射颜料(二氧化钛),包括甲基丙烯酸月桂酯(LMA)单体的聚合物材料如美国专利No.7,002,728中所述被附着至该硅醇功能化光散射颜料。

[0205] 白色粒子W2是基本上如在美国专利No.5,852,196的示例1中所述制造的涂布聚合物的二氧化钛,其具有包括大约99:1比率的甲基丙烯酸月桂酯和2,2,2-三氟甲基丙烯酸酯的聚合物涂层。

[0206] 黄色粒子Y1是在没有涂层的情况下使用并且在Solsperse 19000存在的情况下通过研磨分散的C.I.颜料黄180,如在序列号为14/277,107的前述申请和以下在示例1中所概述。

[0207] 黄色粒子Y2是在没有涂层的情况下使用并且在Solsperse 19000存在的情况下通过研磨分散的C.I.颜料黄155,如在序列号为14/277,107的前述申请和以下在示例2中所概述。

[0208] 黄色粒子Y3是在没有涂层的情况下使用并且在Solsperse 19000存在的情况下通过研磨分散的C.I.颜料黄139,如在序列号为14/277,107的前述申请和以下在示例3中所概述。

[0209] 黄色粒子Y4是以以下示例4中描述的方式通过分散聚合体涂布的C.I.颜料黄139,分散聚合体包括甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、以及包含二甲基硅氧烷的单体。

[0210] 品红色粒子M1是使用乙烯基苄氯和LMA涂布的带正电荷的品红色材料(二甲基喹吡啶酮,C.I.颜料红122),如在序列号为14/277,107的前述申请和以下在示例5中所述。

[0211] 品红色粒子M2是以以下示例6中描述的方式通过分散聚合、甲基丙烯酸甲酯、以及包含二甲基硅氧烷的单体涂布的C.I.颜料红122。

[0212] 青色粒子C1是以以下示例7中描述的方式通过分散聚合体涂布的铜酞菁材料(C.I.颜料蓝15:3),分散聚合体包括甲基丙烯酸甲酯和包含二甲基硅氧烷的单体。

[0213] 示例1:黄色颜料Y1的制备

[0214] 黄色颜料Novoperm黄P-HG(从瑞士巴塞尔的科莱恩可得), (26g)与Isopar G(70g)和在Isopar G中的Solsperse 19000的溶液(从俄亥俄州威克利夫的路博润公司可得)组合,并且混合物通过剧烈地与玻璃珠研磨1小时来分散以提供黄色颜料分散体。

[0215] 示例2:黄色颜料Y2的制备

[0216] 黄色颜料Inkjet黄4GC(从瑞士巴塞尔的科莱恩可得), (26g)与Isopar G(70g)和Solsperse 19000的溶液(从俄亥俄州威克利夫的路博润公司可得,70g的在Isopar G中的20%w/w溶液)组合。所得到的混合物通过以600RPM与250mL的玻璃珠研磨1小时来分散,之后经由200 μ m网筛过滤以提供黄色颜料分散体。

[0217] 示例3:黄色颜料Y3的制备

[0218] 黄色颜料Novoperm黄P-M3R(从瑞士巴塞尔的科莱恩可得), (28g)与Isopar G(70g)和Solsperse 19000的溶液(从俄亥俄州威克利夫的路博润公司可得,70g的在Isopar G中的20%w/w溶液)组合。所得到的混合物通过以600RPM与250mL的玻璃珠研磨1小时来分散,之后经由200 μ m网筛过滤以提供黄色颜料分散体。

[0219] 示例4:黄色颜料Y4的制备

[0220] 在一个2升的塑料瓶中加入64.0g的Novoperm黄P M3R(科莱恩公司118380)、12.6g的2,2,2-三氟甲基丙烯酸酯、42.5g的甲基丙烯酸甲酯、100g的甲基丙烯酸酯封端的聚(二甲基硅氧烷)(Gelest MCR-M22,分子量10000)、376g的Isopar E、80g的20wt%的Solsperse 17000溶液、以及Zirconox珠(1.7-2.4mm)。瓶被滚动24小时,之后经由200 μ m网筛倾倒至500mL的反应器中。反应器利用氮气浸没管、顶置搅拌叶轮和空气冷凝器组装。顶置空气搅拌器被设置为400rpm,并且反应混合物在65 $^{\circ}$ C被氮气净化30分钟,之后浸没管被移除,并且设置旋转流量氮气水平。在小瓶中,0.358g的2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)(AIBN)被溶解在乙酸乙酯中并添加至注射器。小瓶之后利用乙酸乙酯冲洗并添加至相同的注射器中。所得到的AIBN溶液被注射至反应器中超过30分钟,并且反应混合物被加热16-24小时。反应混合物被分配至1L的离心瓶中并被离心。上清液被倒出,并且剩余的颜料利用Isopar E冲洗并离心。该冲洗过程被重复另外两次,并且在最终的上清液被倒出之后,剩余的颜料在室温下在真空炉中干燥一夜。

[0221] 使用超声处理和滚动将干燥的颜料分配至按重量25%的具有Isopar G的混合物,并且所得到的分散体经由200 μ m网筛过滤,并测量分散体中固体材料的百分数。

[0222] 示例5:品红色颜料M1的制备

[0223] Ink Jet品红E 02(从克莱恩公司可得,15g)被分散在甲苯(135g)中。分散体被传送到500mL的圆底烧瓶,并且顶部空间利用氮气除气。所产生的反应混合物被带至42C,并且在温度平衡时,添加4-乙基苄氯并且反应混合物被允许在42C在氮气下搅拌一夜。所得到的产物被允许冷却至室温并离心以隔离功能性颜料。离心机滤饼利用甲苯冲洗三次以产生功能性品红色颜料(14.76g)。

[0224] 该功能性品红色颜料如在上述美国专利No.7,002,728中所述利用聚(甲基丙烯酸月桂酯)处理,并且之后与Isopar E组合以产生品红色颜料分散体,其经由200 μ m网筛薄膜过滤,并且其固体百分数被确定为17.8%。

[0225] 示例6:品红色颜料M2的制备

[0226] 在一个1升的塑料瓶中加入32.0g的Ink Jet品红E 02(科莱恩公司)、26.5g的甲基丙烯酸甲酯、53g的甲基丙烯酸酯封端的聚(二甲基硅氧烷)(Gelest MCR-M22,分子量10000)、220g的Isopar E、以及Zirconox珠(1.7-2.4mm)。瓶被滚动2小时,之后250g的Isopar E被添加至颜料混合物。这之后经由200 μ m网筛倾倒至1L的反应器中。反应器利用氮气浸没管、顶置搅拌叶轮和空气冷凝器组装。顶置空气搅拌器被设置为400rpm,并且反应混合物在65 $^{\circ}$ C被氮气净化30分钟,之后浸没管被移除,并且设置旋转流量氮气水平。在小瓶中,0.6g的2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)(AIBN)被溶解在乙酸乙酯中并添加至注射器。小瓶之后利用乙酸乙酯冲洗并添加至相同的注射器中。所得到的AIBN溶液被注射至反应器中超过30分钟,并且反应混合物被加热16-24小时。反应混合物被分配至1L的离心瓶中并被离心。上清液被倒出,并且剩余的颜料利用Isopar E冲洗并离心。该冲洗过程被重复另外两次,并且在最终的上清液被倒出之后,剩余的颜料在室温下在真空炉中干燥一夜。

[0227] 使用超声处理和滚动将干燥的颜料分配至按重量25%的具有Isopar G的混合物,并且所得到的分散体经由200 μ m网筛过滤,并测量分散体中固体材料的百分数。

[0228] 示例7:青色颜料C1的制备

[0229] 在一个1升的塑料瓶中加入32.0g的Hostaperm蓝B2G-EDS(科莱恩公司225226)、15g的甲基丙烯酸甲酯、30g的甲基丙烯酸酯封端的聚(二甲基硅氧烷)(Gelest MCR-M22,分子量10000)、220g的Isopar E、以及Zirconox珠(1.7-2.4mm)。瓶被滚动24小时,之后经由200 μ m网筛倾倒至500mL的反应器中。反应器利用氮气浸没管、顶置搅拌叶轮和空气冷凝器组装。顶置空气搅拌器被设置为400rpm,并且反应混合物在65 $^{\circ}$ C被氮气净化一小时,之后浸没管被移除,并且设置旋转流量氮气水平。在小瓶中,0.189g的2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)(AIBN)被溶解在乙酸乙酯中并添加至注射器。小瓶之后利用乙酸乙酯冲洗并添加至相同的注射器中。所得到的AIBN溶液被注射至反应器中超过30分钟,并且反应混合物被加热16-24小时。反应混合物被分配至1L的离心瓶中并被离心。上清液被倒出,并且剩余的颜料利用Isopar E冲洗并离心。该冲洗过程被重复另外三次,并且在最终的上清液被倒出之后,剩余的颜料在室温下在真空炉中干燥一夜。

[0230] 使用超声处理和滚动将干燥的颜料分配至按重量25%的具有Isopar G的混合物,并且所得到的分散体经由200 μ m网筛过滤,并测量分散体中固体材料的百分数。

[0231] 示例8:在本发明的粒子上的Solsperser 19000的吸附等温线的测量

[0232] 以在溶剂中的10%w/w浓度(针对白色粒子)或在Isopar G溶剂中的5%w/w浓度(针对彩色粒子)的20克样本被制备,其包含从颜料的零至约0.5g/g变化的10-20浓度的Solsperser 19000。样本被允许在室温下均衡混合至少24小时,之后粒子通过以3500rpm离心1小时(白色颜料)或针对彩色样本以20000rpm离心1小时来被移除。上清液的电导率被测量,并且剩余的Solsperser 19000的浓度相对于校准曲线被确定。

[0233] 在图10中示出利用青色粒子C1和原颜料(C.I. 颜料蓝15:3,从科莱恩可得的Hostaperm蓝B2G-EDS)获得的结果。可以看到,聚合物壳体将吸附至粒子上的Solsperser 19000的量从约100mg/g减少至约15mg/g。在图10中观察到的Solsperser 19000在原青色颜料上的吸附随着更多的表面活性剂被添加而看起来减少。这是测量的假象。在理想的测量中,所吸附的量将达到平稳。在所述实验中,在非常高的表面活性剂水平,产生一些微小粒子,其可能不能从上清液完全移除。因此,与颜料被全部移除的情况相比,上清液的电导率

更高(由于带电的青色微粒的存在)。针对分散聚合样本没观察到类似的假象,暗示颜料被完全吞没在聚合物中,并且青色核心的主要粒子大小(以及因此表面积)对于实验来说不重要。

[0234] 示例9:在电场中移动的本发明的粒子的可视化

[0235] 部分A:电泳流体的制备

[0236] 流体(i):0.91g的在包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G中的如在以上示例7中所述制备的粒子C1的22%w/w分散体与1.33g的在包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G中的如在以上示例3中所述制备的粒子Y3的15%w/w分散体以及17.76g的包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G组合。粒子C1和Y3的分散体预先以20,000rpm被离心45分钟并利用包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G再稀释三次以确保任何可溶性杂质被移除。在流体被制备之后,其在使用之前通过超声处理被分散90分钟。

[0237] 流体(ii):1.33g的在包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G中的如在以上示例5中所述制备的粒子M1的15%w/w分散体与1.33g的在包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G中的如在以上示例3中所述制备的粒子Y3的15%w/w分散体以及17.34g的包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G组合。粒子M1和Y3的分散体预先以20,000rpm被离心45分钟并利用包含0.36%w/w的4:1质量比的Solsperse 19000:Solsperse 17000的Isopar G再稀释三次以确保任何可溶性杂质被移除。在流体被制备之后,其在使用之前通过超声处理被分散90分钟。

[0238] 部分B:粒子运动的可视化

[0239] 流体(i)-(ii)使用图11所示的设备可视化。具有矩形横截面的硼硅酸盐玻璃毛细管的壁112的厚度为20 μm ,并且中央腔110具有宽度200 μm 和高度20 μm 。使用5分钟可固化的环氧树脂粘合剂114在两个金属电极120以及两片硼硅酸盐玻璃116和118之间来密封毛细管。为了最小化毛细管和电极之间的环氧树脂的厚度,在环氧树脂被固化的同时,电极被保持推向彼此。

[0240] 流体经由注射器被装载至毛细管中,之后短暂地等待流下降。将毛细管的另一端保持打开帮助在注射器被释放时缓解压力,并加速流的中止。

[0241] 电泳流体之后经受如图12和13所示的所施加电压,而运动的图像利用装备有以112帧/秒采样的照相机的显微镜122拍摄。在不同的施加电压,即在不同的测试之间,毛细管中的电泳流体被来自注射器的新鲜流体代替。在不同的样本之间,相同的毛细管利用约2毫升的在Isopar E中的0.1%w/w浓度的4:1比率的Solsperse 19000:Solsperse 17000的溶液冲洗,直到从装置出来的溶液是光学透明的,之后下一样本被载入。以这种方式,几何结构(以及因此由流体经历的电场)保持恒定。在图12和13中,阴极是上电极,以及阳极是下电极。

[0242] 图12示出将电场施加至品红色颜料M1和黄色颜料Y3的混合物(流体(i))的结果。在甚至最高的电压,这两种粒子之间的聚集不被分离,仅剩下微红的聚合体朝向阴极移动。

[0243] 图13示出将电场施加至青色颜料C1和黄色颜料Y3的混合物(流体(ii))的结果。在

1000V和更高的施加电压下,两种颜料被分离,青色朝向阴极行进并且黄色朝向阳极行进。

[0244] 从图12和13清楚的是,本发明的颜料M1和Y3形成聚集体,其在经受分离本发明的颜料C1和Y3的电场时保持完整。可替换地规定,分离聚集体所需的电场强度针对类型2、3和4的粒子按照顺序 $P3-P4 > P3-P2$ 。

[0245] 示例10:粒子的静电分离

[0246] 部分A:电泳流体的制备

[0247] 流体(i):如在以下示例12部分A中所述制备的白色粒子分散体(W1)(0.11g)与在以上示例7中制备的青色粒子分散体(C1)(0.13g)、Solsperser 19000(60mg的Isopar G中的2%w/w溶液)、Solsperser 17000(10mg的Isopar G中的2%w/w溶液)以及Isopar G(3.49g)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。混合物之后通过将电泳流体(1.0g)与另外的Isopar G(9.0g)组合来被稀释。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟。

[0248] 流体(ii):如在以下示例12部分A中所述制备的白色颜料分散体(W1)(0.11g)与如在以上示例5中所述制备的品红色粒子分散体(M1)(0.13g)、Solsperser 19000(200mg的Isopar G中的2%w/w溶液)、Solsperser 17000(50mg的Isopar G中的2%w/w溶液)以及Isopar G(3.17g)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。混合物之后通过将电泳流体(1.0g)与另外的Isopar G(9.0g)组合来被稀释。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟。

[0249] 流体(iii):在以上示例3中所述的黄色粒子分散体(Y3)(0.32g)与如在以上示例5中所述的品红色粒子分散体(M1)(0.23g)、Solsperser 19000(260mg的Isopar G中的2%w/w溶液)、Solsperser 17000(70mg的Isopar G中的2%w/w溶液)以及Isopar G(2.77g)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。混合物之后通过将电泳流体(1.0g)与另外的Isopar G(9.0g)组合来被稀释。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟。

[0250] 部分B:电泳流体的测试

[0251] 涂布ITO的玻璃载片(大约25cm x 17.5mm)被浸没在包含电泳流体的储液器中至大约20mm的深度。玻璃板之间的间隙保持恒定在10mm的距离,其中涂布ITO的侧面彼此面对。之后对两个板的涂布ITO的侧面进行电连接,并施加500V的直流偏压总共30秒。

[0252] 载片之后从电泳流体移除并立即用大约1mL的Isopar E冲洗以移除未附着至电极表面的任何材料。载片之后被检查以确定哪些粒子已经附着至每个载片。如可以在图14(a)中看到,当流体(i)被测试时,白色和青色粒子被干净地分离,白色粒子沉积在阳极上,并且青色粒子在阴极上。另一方面,如在图14(b)中看到,当品红色/白色流体(ii)被测试时,两种颜料被看到沉积在一起(这在阳极上特别清楚)。甚至更戏剧性的是利用流体(iii)、品红色/黄色的结果:在该情况下,品红色和黄色颜料未被分离,并且每种在阳极和阴极上都可见。这些实验的结论是分离聚集体所需的电场强度针对类型2、3和4的粒子按照顺序为 $P1-P4 > P1-P2$ 和 $P3-P4 > P1-P2$ 。

[0253] 示例11:减少的颜料组

[0254] 部分A:黄色粒子分散体(Y3)的制备

[0255] 黄色颜料Novoperm黄P-M3R(从瑞士巴塞尔的科莱恩可得)(28g)与Isopar G(116g)和Solsperse 19000的溶液(从俄亥俄州威克利夫的路博润公司可得,24g的在Isopar G中的20%w/w溶液)组合。所得到的混合物通过以600RPM与250mL的玻璃珠研磨1小时来分散,之后经由200 μ m网筛过滤以提供黄色粒子分散体。

[0256] 部分B:电泳流体的制备

[0257] 流体(i):如在以下示例12部分A中所述制备的白色粒子分散体(W1)(4.94g)与在以上示例5中所述制备的品红色粒子分散体(M1)(0.92g)、如上所述的黄色颜料分散体(0.90g)、Solsperse 19000(0.23g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Solsperse 17000(0.09g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(2.42g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(0.49g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体。

[0258] 流体(ii):如在以下示例12部分A中所述制备的白色粒子分散体(W1)(4.94g)与在以上示例7中所述制备的青色粒子分散体(C1)(0.61g的24.8%w/w分散体)、如上所述的黄色颜料分散体(0.90g)、Solsperse 19000(0.15g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Solsperse 17000(0.07g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(2.83g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(0.49g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体。

[0259] 流体(iii):如在以下示例12部分A中所述制备的白色粒子分散体(W1)(4.94g)与如在以上示例5中所述制备的品红色粒子分散体(M1)(0.92g)、如在以上示例7中所述制备的青色粒子分散体(C1)(0.61g的24.8%w/w分散体)、Solsperse 19000(0.26g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Solsperse 17000(0.06g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(2.71g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(0.49g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体。

[0260] 流体(iv):如在以下示例12部分A中所述制备的白色粒子分散体(W1)(34.59g的60%w/w分散体)与如在以上示例5中所述制备的品红色分散体(6.45g的16.5%w/w分散体)、如在以上示例7中所述制备的青色分散体(4.97g的24.8%w/w分散体)、如在以上示例3中所述制备的黄色颜料分散体(6.29g的16.7%w/w分散体)、Solsperse 17000(0.66g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(13.7g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(3.35g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生电泳流体。

[0261] 部分C:显示装置的制备

[0262] 压印在具有透明导体(铟锡氧化物,ITO)的涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上的微单元的阵列填充有如以上部分B中所述制备的电泳流体。微单元在形状上是六边形的,具有20微米的深度和从边缘至边缘测量的130微米的宽度。过量的电泳流体通过刮刀从微单元移除,并且它们如美国临时专利申请No.62/065575所述利用复合聚合物涂层密封。使用厚度为3 μ m的基本上如美国专利No.7,012,735中所述的掺杂热胶将该组件层压至具有ITO电极的玻璃背板以制造显示装置。

[0263] 部分D:电光测试

[0264] 如部分C中所述制造的装置使用表5中示出的波形来驱动。波形包括四个阶段:(1)

在高寻址电压处以低频重置；(2) 使用与以上参考表3所述类似的方法写入至白色状态；(3) 使用与以上参考图7 (B) 所述类似的方法写入至青色状态；以及(4) 零伏特。使用方波的波形的每个阶段以所示出的频率形成电压V1和V2之间的交替，具有所示出的占空比(被定义为在一个周期中电压V1驱动显示器的时间的比例)。

[0265] 表5

	V1 (V)	V2 (V)	占空比 (%)	频率 (Hz)	持续时间 (s)
重置	-28	28	50	1	1
[0266] 白色写入	28	-15	28.5	10	4
青色写入	-8	6	1	0.5	12
零	0	0			1

[0267] 图15-18示出在表5中示出的波形的“青色写入”和“零”阶段期间获得的在450nm(蓝光吸收)、550nm(绿光吸收)和650nm(红光吸收)处的光密度。原光密度通过移除在指示波长处的其他颜料的吸收被转换成“分析密度”，即，在650nm的仅青色颜料、在550nm的仅品红色颜料、以及在450nm的仅黄色颜料的光密度贡献。这被实现如下：a) 原光密度通过由于装置中的光损耗的基线减法来校正；b) 在650nm处的光密度未被进一步校正，因为仅青色粒子在该波长处显著地吸收；c) 在550nm处的光密度通过减去 $0.5 * OD(650)_{corr}$ 来校正，因为青色粒子具有绿色光的可观的吸收；以及d) 在450nm处的光密度通过减去 $0.08 * OD(650)_{corr}$ 和 $0.29 * OD(550)_{corr}$ 来校正，因为青色和品红色粒子吸收一些蓝色光。对于本领域技术人员来说清楚的是，可以通过考虑所有交叉吸收项来进行更精确的校正。在进行所述校正之后，在450nm处的光密度与白色颜料的观察侧上的黄色颜料的量大致成比例；在550nm处的光密度与白色颜料的观察侧上的品红色颜料的量大致成比例；以及在650nm处的光密度与白色颜料的观察侧上的青色颜料的量大致成比例。

[0268] 图15示出与白色、黄色和品红色粒子的混合物(流体(i))相对应的光密度轨迹。(在该低寻址电压处)在视觉上看不到从白色状态的调制。这与由黄色和品红色粒子形成的几乎不移动的聚集体的形成一致(即，白色颜料可以移动，但在该低寻址电压处不能使黄色和品红色粒子的(红色)聚集体位移)。

[0269] 图16示出与白色、黄色和青色粒子的混合物(流体(ii))相对应的光密度轨迹。现在(再次在低寻址电压处)看到青色(650nm, 大约0.30D的动态范围)和黄色(450nm, 大约0.10D的动态范围)的大得多的调制。这与在黄色和青色粒子之间的较弱聚集体(与在黄色和品红色粒子之间形成的聚集体相比)的形成一致。青色振荡的动态范围比黄色粒子不存在时相比低得多(以下参见图17)。

[0270] 图17示出与白色、品红色和青色粒子的混合物(流体(iii))相对应的光密度轨迹。现在(再次在低寻址电压处)看到青色(650nm, 大约0.90D的动态范围)和品红色(550nm, 大约0.60D的动态范围)的显著调制。与图16所示相对的青色的增大的光密度范围与形成相比

于青色和白色需要较高的场来分离的聚集体的青色和黄色一致。可替换地规定,针对类型1、2和3的粒子,分离聚集体所需的电场强度看起来按照顺序 $P2-P3 > P2-P1$ 。

[0271] 最后,图18示出与白色、黄色、品红色和青色粒子的混合物(流体(iv))相对应的光密度轨迹。现在在品红色被抑制的同时(550nm,大约0.20D的动态范围)存在仅青色(650nm,大约0.90D的动态范围)的显著调制。与图17所示相对的品红色的减小的光密度范围与形成相比于青色和黄色需要较高的场来分离的聚集体的品红色和黄色一致。相同的结果在示例9和10中获得,即,分离聚集体所需的电场强度针对类型2、3和4的粒子按照顺序 $P3-P4 > P3-P2$,并且将此与以上参考图17论述的结果组合,我们可以对分离聚集体所需的电场分级为 $P3-P4 > P3-P2 > P2-P1$ 。

[0272] 示例12:电泳合成物的比较

[0273] 部分A:白色粒子分散体的制备

[0274] 二氧化钛如美国专利No.7,002,728中所述被硅烷处理,并且硅烷处理后的白色颜料与聚(甲基丙烯酸月桂酯)聚合以提供涂布的白色颜料。干燥颜料(1100g)与Isopar G(733.33g)组合以产生最终的白色分散体。

[0275] 部分B:电泳流体的制备

[0276] 流体(i):在以上部分A中制备的白色颜料分散体(4.95g)与如在以上示例5中所述制备的品红色分散体(0.92g)、如在以上示例7中所述制备的青色分散体(0.61g的24.8%w/w分散体)、如在以上示例1中所述制备的黄色颜料分散体(0.90g)、Solsperse 17000(0.09g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(2.05g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(0.48g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有330pS/cm的电导率的电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0277] 流体(ii):在以上部分A中制备的白色颜料分散体(3.46g)与如在以上示例5中所述制备的品红色分散体(0.69g)、如在以上示例7中所述制备的青色分散体(0.43g的24.9%w/w分散体)、如在以上示例2中所述制备的黄色颜料分散体(0.63g)、Solsperse 17000(0.07g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(1.38g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(0.34g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有200pS/cm的电导率的电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0278] 流体(iii):在以上部分A中制备的白色颜料分散体(4.93g)与如在以上示例5中所述制备的品红色分散体(0.85g)、如在以上示例7中所述制备的青色分散体(0.69g的23.6%w/w分散体)、如在以上示例3中所述制备的黄色颜料分散体(0.90g)、Solsperse 17000(0.09g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G(2.05g)以及分子量850,000的聚(异丁烯)(0.48g的Isopar G中的15%w/w溶液)组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有75pS/cm的电导率的电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0279] 流体(iv):在以上示例3部分C中制备的白色颜料分散体(4.95g)与在相同示例的部分B中所述制备的品红色分散体(0.76g)、如在以上示例1和2中所述制备的青色分散体(0.66g的22.4%w/w分散体)、在以上示例4中制备的黄色颜料分散体(0.77g)、Solsperse 19000(0.38g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Solsperse 17000(0.09g的Isopar G中的20%

w/w溶液)、Isopar G (1.92g) 以及分子量850,000的聚(异丁烯) (0.48g的Isopar G中的15% w/w溶液) 组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有134pS/cm的电导率的电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0280] 流体(v): 如在美国专利No. 7,002,728所述制备的白色颜料分散体(4.92g的59.8%w/w分散体) 与在以上示例5中制备的品红色分散体(0.77g)、如在以上示例7中所述制备的青色分散体(0.61g的24.8%w/w分散体)、如在以上示例3中所述制备的黄色颜料分散体(0.90g)、Solsperse 17000 (0.09g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G (2.23g) 以及分子量850,000的聚(异丁烯) (0.48g的Isopar G中的15%w/w溶液) 组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有54pS/cm的电导率的电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0281] 流体(vi): 在以上部分A中制备的白色颜料分散体(4.95g) 与如在以上示例6中所述制备的品红色分散体(1.43g的24.6%w/w分散体)、如在以上示例7中所述制备的青色分散体(0.60g的24.9%w/w分散体)、如在以上示例3中所述制备的黄色颜料分散体(0.90g)、Solsperse 19000 (0.15g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Solsperse 17000 (0.08g的Isopar G中的20%w/w溶液)、Isopar G (1.42g) 以及分子量850,000的聚(异丁烯) (0.47g的Isopar G中的15%w/w溶液) 组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有100pS/cm的电导率的电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0282] 部分C:电光测试

[0283] 平行板测试单元被制备,其包括两个水平的50x 55mm玻璃板,每个玻璃板涂布有铟锡氧化物(ITO)的透明导电涂层,其间引入要测试的电泳介质。标称20 μ m直径的二氧化硅隔离珠被包括以维持玻璃板之间的恒定间隙。如上所述制备的电泳流体(95 μ L) 被分配在较低玻璃板的涂布ITO的面上,并且之后,将上面的玻璃板放置在流体上以使得ITO涂布层与流体接触。之后对上和下玻璃板的涂布ITO的侧面进行电连接。

[0284] 使用表6中总结的波形来驱动单元。基本波形被划分为六部分,每个部分长20.5秒。在每个部分期间,基本具有30Hz频率的方波AC被表中所示的DC电压偏移(未示出每个偏移,但从表项目来看,序列应当是明显的)。方波AC的占空比(即,正和负电压的一个周期中施加正电压期间的时间的比例) 如表中所示变化。整个测试包括基本波形的三个重复,每个时间具有不同的电压偏移序列,示出为“高电压偏移”、“中电压偏移”和“低电压偏移”。由此,例如,初始的“高电压偏移”是-15V。方波AC的幅度针对“高电压偏移”序列是+/-30V,针对“中电压偏移”序列是+/-20V,以及针对“低电压偏移”序列是+/-10V。

[0285] 表6

部分	高电压方波 AC 幅度 (+/- V)	高电压 偏移 (V)	中电压方波 AC 幅度 (+/- V)	中电压 偏移 (V)	低中电压方 波 AC 幅 度 (+/- V)	低电压 偏移 (V)	方波 AC 频率 (Hz)	方波 AC 占空比 (%)	持续时 间 (ms)
1	30	-15	20	-10	10	-5	30	30	500
	30	-14.25	20	-9.5	10	-4.75	30	30	500
	30	...	20	...	10	...	30	30	500
	30	14.25	20	9.5	10	4.75	30	30	500
	30	15	20	10	10	5	30	30	500
2	30	-15	20	-10	10	-5	30	50	500
	30	-14.25	20	-9.5	10	-4.75	30	50	500
	30	...	20	...	10	...	30	50	500
	30	14.25	20	9.5	10	4.75	30	50	500
	30	15	20	10	10	5	30	50	500
3	30	-15	20	-10	10	-5	30	70	500
	30	-14.25	20	-9.5	10	-4.75	30	70	500
	30	...	20	...	10	...	30	70	500
	30	14.25	20	9.5	10	4.75	30	70	500
	30	15	20	10	10	5	30	70	500
4	30	15	20	10	10	5	30	30	500
	30	14.25	20	9.5	10	4.75	30	30	500
	30	...	20	...	10	...	30	30	500
	30	-14.25	20	-9.5	10	-4.75	30	30	500

[0286]

[0287]

	30	15	20	-10	10	-5	30	30	500
5	30	15	20	10	10	5	30	50	500
	30	14.25	20	9.5	10	4.75	30	50	500
	30	...	20	...	10	...	30	50	500
	30	-14.25	20	-9.5	10	-4.75	30	50	500
	30	15	20	-10	10	-5	30	50	500
6	30	15	20	10	10	5	30	70	500
	30	14.25	20	9.5	10	4.75	30	70	500
	30	...	20	...	10	...	30	70	500
	30	-14.25	20	-9.5	10	-4.75	30	70	500
	30	15	20	-10	10	-5	30	70	500

[0288] 随着单元被电驱动,获取反射光谱。使用这些来计算在施加波形时从单元反射的光的CIE L*,a*和b*值。针对每个光谱样本,来自八个SNAP原色的每一个的单元的颜色L*a*b*空间中的距离以 ΔE*的单位计算。针对被测量的每个电泳流体,从SNAP原色显示的颜色最小距离被记录;该距离越小,电泳流体的性能与SNAP目标越接近。

[0289] 针对被测试的六种流体的该评估的结果在表7中示出。如以上表2中所示,粒子Y1, Y2, Y3和M1具有最小的或没有聚合物壳体,而粒子W1, W2, M2和C1具有实质的聚合物壳体。粒子W1比粒子W2具有更低的电动电势。

[0290] 表7

		至 SNAP 目标的最近途径(dE*单位)								
流体	粒子成分	R	G	B	Y	C	M	W	K	平均
i	Y1,M1,C1,W1	11	9	1	6	18	15	5	0	8
ii	Y2,M1,C1,W1	11	8	7	8	15	8	7	0	8
[0291] iii	Y3,M1,C1,W1	5	8	8	7	13	17	10	0	9
iv	Y4,M1,C1,W1	19	28	5	9	29	13	13	0	15
iii (重复)	Y1,M1,C1,W1	5	8	8	7	13	17	10	0	9
v	Y1,M1,C1,W2	9	15	11	2	16	22	7	3	11
vi	Y1,M2,C1,W1	19	20	0	5	16	36	16	3	14

[0292] 在表7中,当至SNAP目标的最接近途径是较小的数字(即,至目标的距离较短——理想上其将为零)时获得更好的结果。可以看到,最好的配方是类型3和4(黄色和品红色)的粒子各自具有最小聚合物壳体。在流体iv中,黄色粒子具有实质聚合物壳体,而在流体vi中,品红色粒子具有实质聚合物壳体。在这些流体中的每一种中,至目标的最近途径的平均距离大于(~14.5)本发明的流体,诸如流体i,ii,和iii(~8)。流体v也表现较差:在该流体中,白色颜料(类型1的粒子)具有比在流体i,ii,和iii中高的电动电势,并由此期望与青色颜料(类型2的粒子)更强地进行相互作用,这在本发明中不是优选的。

[0293] 示例13:使用如上所述的第一驱动方案来开关电泳装置

[0294] 部分A:显示装置的制备

[0295] 压印在具有透明导体(铟锡氧化物,ITO)的涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上的微单元的阵列填充有如以上示例10中所述制备的电泳流体(iii)。微单元在形状上是六边形的,具有20微米的深度和从边缘至边缘测量的130微米的宽度。过量的电泳流体通过刮刀从微单元移除,并且它们如在2014年10月17日提交的序列号为62/065,575的美国申请中所述利用复合聚合物涂层密封。使用厚度为3 μ m的基本上如美国专利No.7,012,735中所述的掺杂热胶将该组件层压至具有ITO电极的玻璃背板以制造显示装置。

[0296] 部分B:显示装置至八种原色的电驱动

[0297] 如部分A所述制造的装置使用表8中所示的波形来驱动。在重置部分中存在两个子阶段:1)在高寻址电压处利用低频以及2)以相同电压利用相对高频来驱动。在该阶段之后是“颜色写入”阶段,随后基本上是以上参考图5-7所述相同的行。波形的该阶段使用以所示出的频率在电压V1和V2之间交替的方波形式,其具有所示出的占空比(定义为一个周期中以电压V1驱动显示器的时间的比例)。以“结束”开头的列当方波AC的最终周期在利用电压

“V1”写入之后结束时具有项“V1” (即,省略显示器将在电压“V2”处被寻址的部分)。在以“结束”开头的列中不存在项的情况下,方波AC的最后周期与其他周期相同。

[0298] 表8

		V1 (V)	V2 (V)	占空比 (%)	频率 (Hz)	持续时间 (s)	结束
K	重置 1	-30	30	50	1	2	
	重置 2	-30	30	50	30	2	
	写入	15	0	50	10	2	
	零	0	0			2	
B	重置 1	-30	30	50	1	2	
	重置 2	-30	30	50	30	2	
	写入	30	-15	28.5	5	3.86	V1
	零	0	0			2	
R	重置 1	-30	30	50	1	2	
	重置 2	-30	30	50	30	2	
	写入	15	-15	71.4	1	4	
	零	0	0			2	
M	重置 1	-30	30	50	1	2	
	重置 2	-30	30	50	30	2	
	写入	30	-15	33	5	4	
	零	0	0			2	
G	重置 1	-30	30	50	1	2	
	重置 2	-30	30	50	30	2	
	写入	-30	15	33	2	4	
	零	0	0			2	
C	重置 1	-30	30	50	1	1	
	重置 2	-30	30	50	30	1	
	写入	-15	15	62.5	1	5	

[0299]

[0300]

	零	0	0			2	
Y	重置 1	-30	30	50	1	1	
	重置 2	-30	30	50	30	1	
	写入	-30	15	33	2	3.67	V1
	零	0	0			2	
W	重置 1	-30	30	50	1	1	
	重置 2	-30	30	50	30	1	
	写入	-15	0	50	10	2	
	零	0	0			2	

[0301] 表9示出在测试显示器如上所述被驱动之后获得的颜色。可以看出,全部八种原色都是可获得的;然而,颜色再现的质量不像利用本发明的“第二驱动方案”时(参见以上表4)一样高。

[0302] 表9

[0303]

颜色	L*	a*	b*
K	17	2	-2
B	33	2	-11
R	28	18	9
M	42	25	11
G	51	-8	15
C	52	-8	-4
Y	62	2	35
W	70	-1	6
色域体 积 (ΔE^3)	14836		

[0304] 示例14:针对类型2的粒子(青色粒子)的功能化的分散聚合和硅烷处理/聚合的比较

[0305] 部分A:在聚合物壳体中包含聚二甲基硅氧烷的青色粒子的示例性制备

[0306] 在一个500mL的塑料瓶中加入32.0g的Hostaperm蓝B2G-EDS(科莱恩公司225226)、12.5g的甲基丙烯酸甲酯、25g的甲基丙烯酸酯封端的聚(二甲基硅氧烷)(Gelest MCR-M22,分子量10000)、以及Isopar E。瓶被摇晃,并且内含物被倾倒至500mL的反应器中并且在25℃均匀化30分钟。均化器被移除,并且反应器与氮气浸没管、顶置搅拌叶轮和空气冷凝器重新组装。顶置空气搅拌器被设置为400rpm,并且反应混合物在65℃被氮气净化一小时,之后浸没管被移除,并且设置旋转流量氮气水平。在小瓶中,0.189g的2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)(AIBN)被溶解在乙酸乙酯中并添加至注射器。小瓶之后利用乙酸乙酯冲洗并添加至相同的注射器中。所得到的AIBN溶液在单次添加中被注入至反应器中,并且反应混合物被加热16-24小时。反应混合物之后被分配至1L的离心瓶中并被离心。上清液被倒出,并且剩余的颜料利用Isopar E冲洗并再次离心。该冲洗过程被重复两次,并且在最终的上清液被倒出之后,剩余的颜料在室温下在真空炉中干燥一夜。

[0307] 使用超声处理和滚动将干燥的颜料分配至按重量30%的具有Isopar G的混合物,并且所得到的分散体经由200 μ m网筛过滤,并测量分散体中固体材料的百分数。

[0308] 部分B:使用硅烷偶联/聚合过程的涂布聚合物的青色粒子的示例性制备

[0309] 在一个500mL的塑料瓶中加入45.0g Heliogen蓝D 7110F(BASF公司)、浓氨水溶液和水。混合物被滚动以分散颜料并且之后使用玻璃珠研磨。另外,N[3-(三甲氧基硅基)丙基]-N'(4-乙炔基苄基)乙二胺二盐酸盐7.875g(从美国化学技术公司可得)、冰醋酸和水被混合在一个玻璃瓶中并通过滚动(或旋转)混合1小时以形成水解硅烷溶液。青色颜料的研磨停止,并且水解硅烷溶液加入到研磨器中。利用浓含水氢氧化铵溶液将pH值调整为约9.4。研磨之后进一步持续1小时,之后,通过过滤移除玻璃珠,并且所产生的硅烷官能化颜料通过离心与滤出液隔离,在70℃下干燥16小时,并且之后利用研钵和杵磨成细粉。

[0310] 甲基丙烯酸月桂酯(来自上一步的每克干燥颜料为1g)和甲苯被加入到磨碎的颜料中,并且混合物进行多个周期的超声和滚动直到完全分散。所产生的混合物经由200 μ m网筛过滤至配备有冷凝器和磁力搅拌的圆底烧瓶中,之后,烧瓶利用氮气清洗并且混合物被加热至65℃。乙酸乙酯中的AIBN的溶液(0.428g)之后被逐滴加入并且混合物在65℃被加热17小时,之后被冷却,并且通过离心收集颜料。未加工的颜料通过超声处理再分散至甲苯并且再次通过离心(4500rpm,30分钟)收集,之后在70℃干燥。干燥的颜料使用超声处理和滚动被分散至按重量30%的具有Isopar G的混合物,之后经由200 μ m网筛过滤,并且测量分散体中的固体材料的百分数。

[0311] 表10示出根据以上列出的通用方法制备的一系列颜料的性质。在一些情况下,表面活性剂被加入以帮助核心颜料粒子在聚合之前的分散:这在表中被示出为“分散剂”(PVP是聚乙烯基吡咯烷酮;Solsperser 8000是从俄亥俄州威克利夫的路博润公司可得的表面活性剂;OLOA 371是从德克萨斯州贝莱尔的雪佛龙奥伦耐可得的表面活性剂)。还向特定的聚合过程添加交联剂:三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),如所示出的。核心颜料颜料蓝15:3和颜料蓝15:4是酞菁铜材料(即有机金属化合物)。被示出为EX1456和BL0424的核心颜料是从俄亥俄州辛辛那提的薛特颜料公司可得的无机材料。大致散射光的无机材料具有期望具有与在以上制备方法B中使用的硅烷偶联剂反应的官能团(例如,结合至金属的氧原子)的表面。

[0312] 表10

粒子	核心颜料	功能化方法	分散剂	聚合添加剂	电动电势, Solsperse 17000 (mV), Isopar G	由 TGA 测量的 聚合物 质量分 数, %
C2	颜料蓝 15:3	A		TMPTMA	30	22.9
C3	颜料蓝 15:3	A			33	21
C4	颜料蓝 15:3	A		TMPTMA	38	22.7
C5	颜料蓝 15:3	A		TMPTMA	38	24.9
C6	颜料蓝 15:3	A		TMPTMA	41	26.9
C7	颜料蓝 15:3	A			53	36.4
C8	颜料蓝 15:3	A	Solsperse 8000		5.1	25.6
C9	颜料蓝 15:3	A	OLOA 371		10.1	27.2
C10	颜料蓝 15:4	B			49	21.8
C11	颜料蓝 15:4	B	PVP		57	23.1
C12	颜料蓝 15:4	B			61	20.4
C13	颜料蓝 15:4	B			65	29
C14	EX1456 (无机)	B			149	2.4
C15	BL0424 (无机)	B			161	4.3

[0313]

[0314] 部分C:电泳流体的制备

[0315] 电泳流体利用青色粒子C2-C15制备。青色颜料以与它们的消光系数相反的比例的

量被添加至电泳流体合成物中。在以下给出示例性制备。

[0316] 在示例1中制备的黄色颜料分散体(0.64g)与在示例5中制备的品红色分散体(0.85g)、在以上示例10部分A中制备的白色分散体(4.93g)、以及青色分散体(针对在650nm测量的消光系数 $2.24\text{m}^2/\text{g}$ 的颜料的0.47g的31.7%w/w分散体)、Solspersperse 17000(0.06g的Isopar G中的20%w/w溶液)、分子量850,000的聚(异丁烯)以及另外的Isopar G组合。所产生的混合物被充分混合一夜并被超声处理90分钟以产生具有大约 $30\text{pS}/\text{cm}$ 的电导率电泳流体(即,处于流动相的包括颜料的电泳合成物)。

[0317] 部分D:电光测试

[0318] 在以上部分C中制备的电泳流体如以上在示例12部分C中所述被测试。图19-21示出针对14种不同电泳介质的所有八种原色的从SNAP标准的平均距离,每种电泳介质包含不同的青色粒子,但包括相同质量比的相同的白色、品红色和黄色粒子,以及Isopar G中的电荷调节剂(4:1比率的Solspersperse 19000和Solspersperse 17000的混合物)和聚合物稳定剂(聚异丁烯)。如上所述,青色粒子以与它们的消光系数相反的比例被载入。使用三种不同类型的青色粒子:a)如以上部分A中所述使用甲基丙烯酸甲酯、和甲基丙烯酸酯封端的聚(二甲基硅氧烷)单体通过分散聚合作用功能化的材料(粒子C2-C9,在图19-21中通过圆环示出);b)如以上部分B中所述通过硅烷处理和随后的利用甲基丙烯酸月桂酯的聚合功能化的有机金属材料(粒子C10-C13,在图19-21中由空心正方形示出);以及c)如以上部分B中所述通过硅烷处理和随后的利用甲基丙烯酸月桂酯的聚合功能化的无机材料(粒子C14-C15,在图19-21中由填充正方形示出)。

[0319] 图19-21中的图的横坐标是利用作为电荷调节剂的Solspersperse 17000测量的青色颜料和品红色颜料之间的电动电势的差(在所有情况中的品红色颜料是如以上示例5中所述制备的粒子M1)。这些电动电势在Isopar E或Isopar G中测量。注意,在图19-21中的图中,从SNAP的距离的较小的值对应于更好的色彩表现。

[0320] 从图19可以看出,当有机金属核心青色颜料通过分散聚合(方法A,圆环)被涂布时,青色色彩表现通常好于当品红色颜料通过硅烷处理/聚甲基丙烯酸月桂酯涂布的情况(方法B,空心正方形)。该结果的一个合理化是,分散聚合过程比硅烷处理过程提供针对有机金属核心青色颜料(类型2的粒子)的更有效的空间屏障。值得注意的是,与不使用分散剂制备的粒子相比,利用分散剂(C8和C9)使用方法A制备的两种青色粒子呈现较低的电动电势并给出较差的表现。无机青色粒子(填充正方形)具有高得多的电动电势并给出良好的色彩结果,可能因为如上所述硅烷处理在施加至无机表面时比施加至有机表面时更有效。然而,无机核心颜料充分地散射光,并且从这些配方获得的黑色状态(分别针对C14和C15的L*34和36)比从更好的有机金属颜料获得的黑色状态(例如分别针对C3和C4的L*28和27)差得多。

[0321] 图20示出针对颜色品红色的相同趋势。根据以上提出的假设,当品红色颜料比青色颜料(其是类型2的粒子,仅与类型1的粒子具有弱的异性聚集)更慢地移动通过白色颜料(由于异性聚集,在该情况下在类型1和4的粒子之间)时形成品红色。看起来硅烷处理不提供如针对有机金属核心青色颜料的分散聚合过程一样有效的立体聚合物壳体,以使得品红色和青色颜料之间的区别不太明显。

[0322] 图21示出青色颜料的聚合物处理使得对于黄色的渲染几乎没有差别。这并不出乎

意料,因为品红色和黄色颜料之间的相互作用的强度被认为调解黄色的形成,如上所述。

青色	品红色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色
黄色	黄色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色
白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色
品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色	品红色
黄色	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色
白色	黄色	红色	品红色	蓝色	青色	青色	绿色	黑色	
[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	[F]	[G]	[H]		

图1

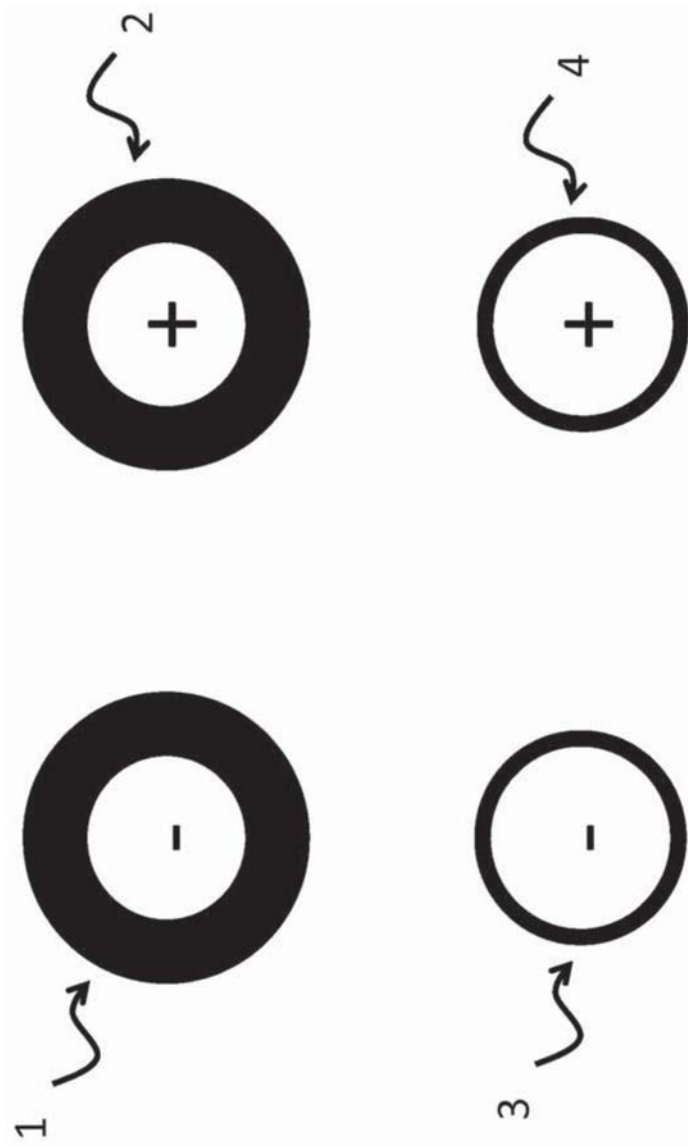


图2

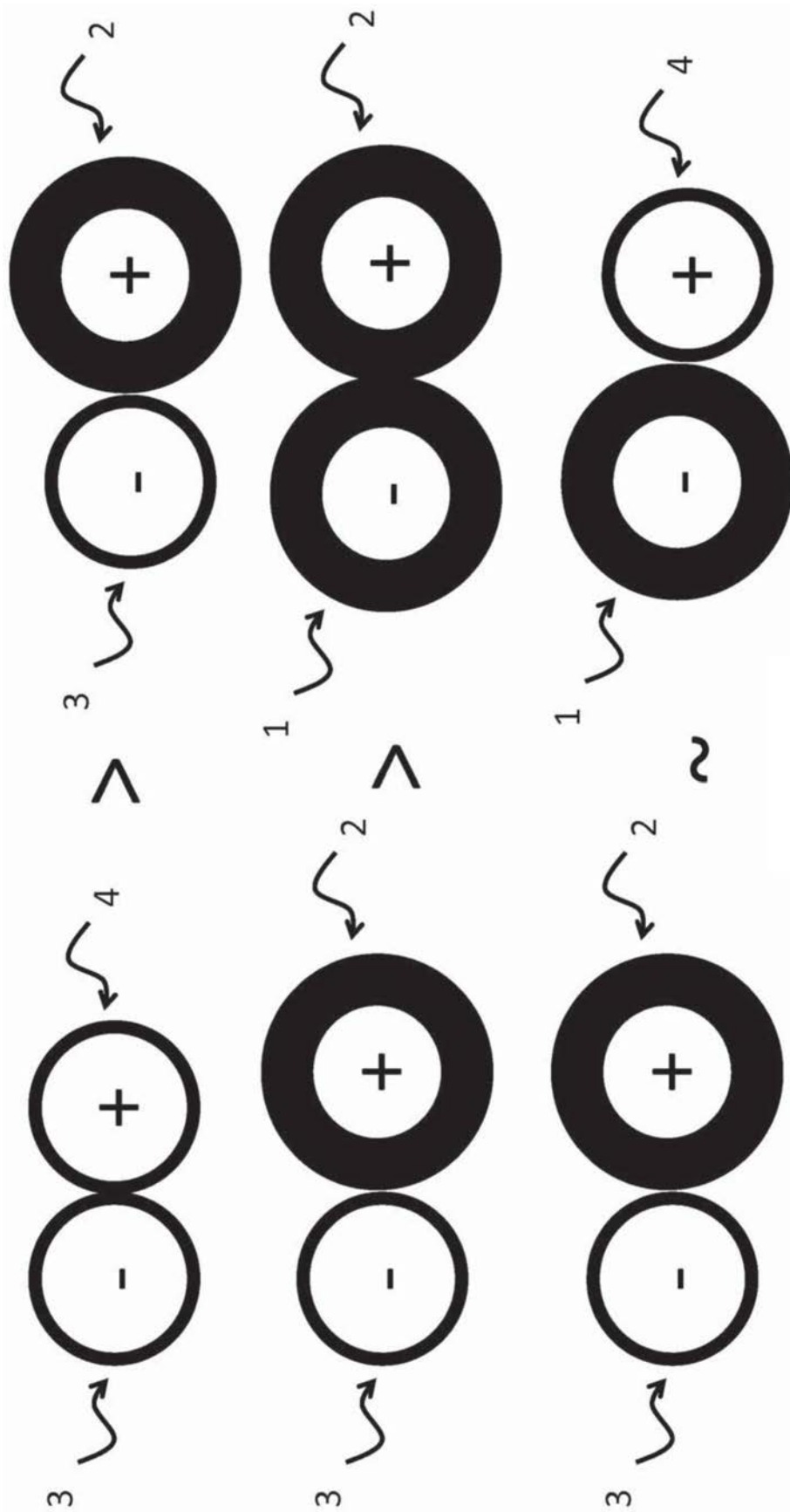


图3

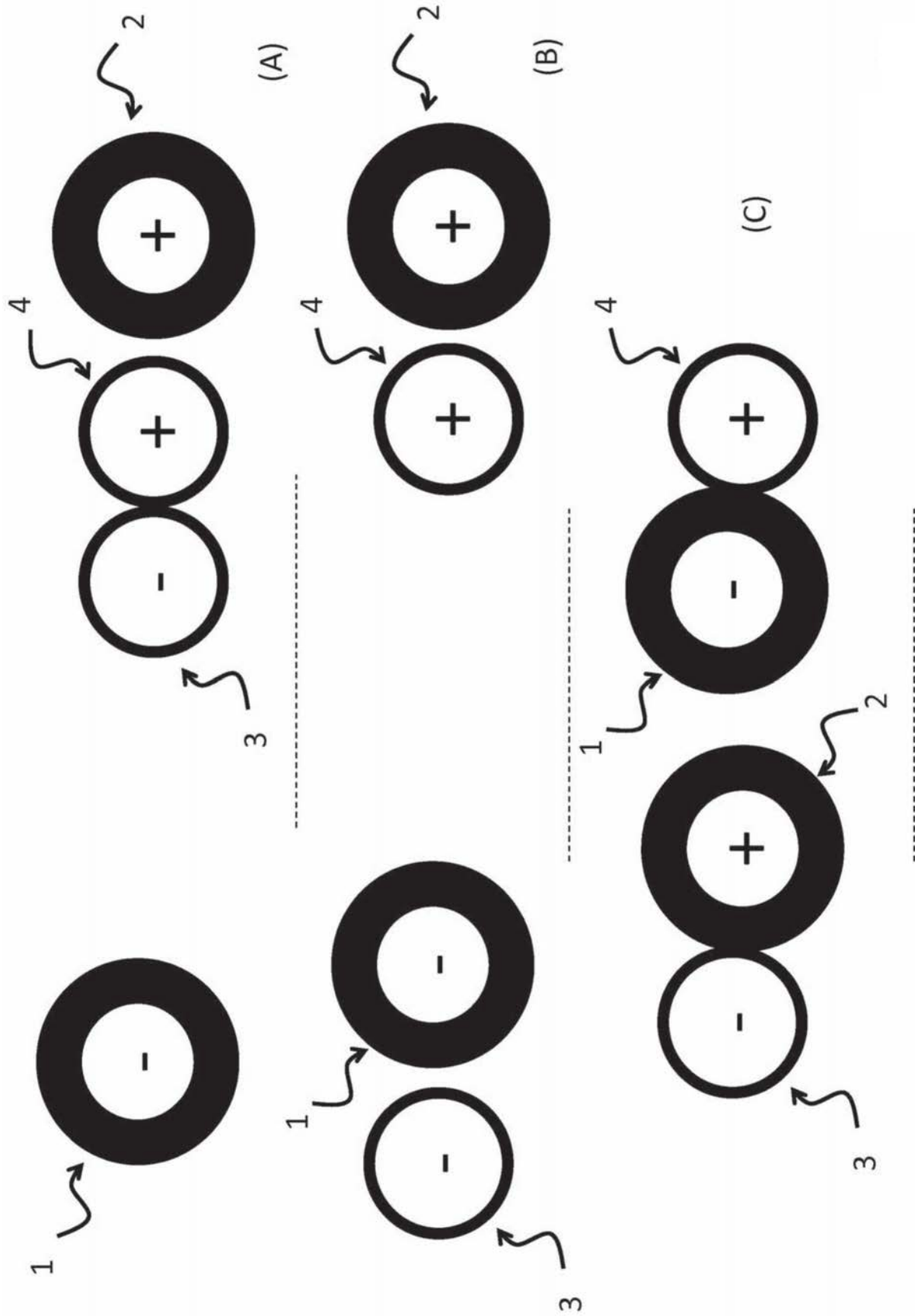


图4

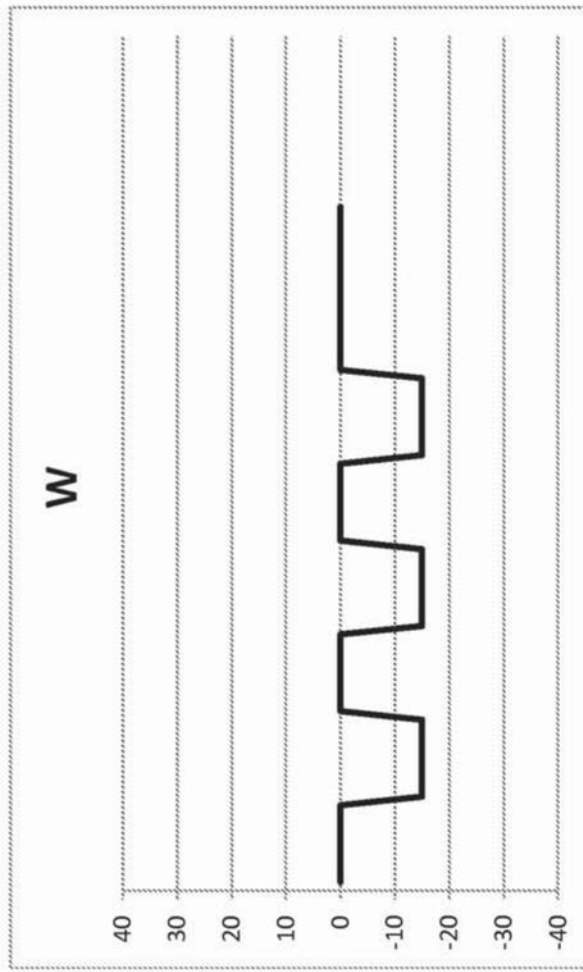


图5B

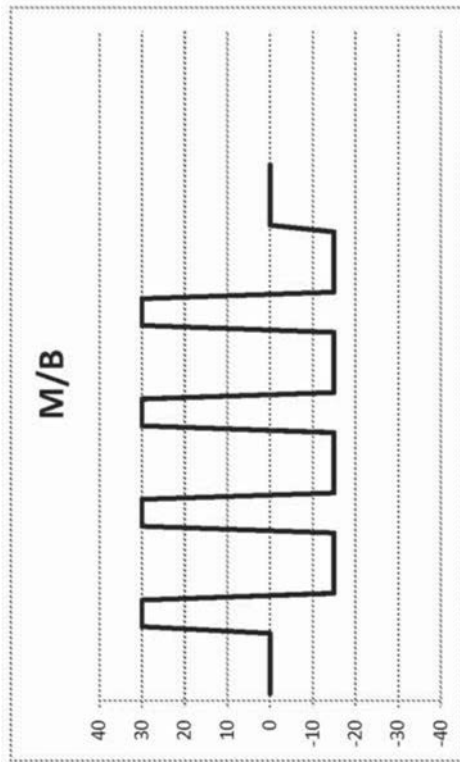


图6A

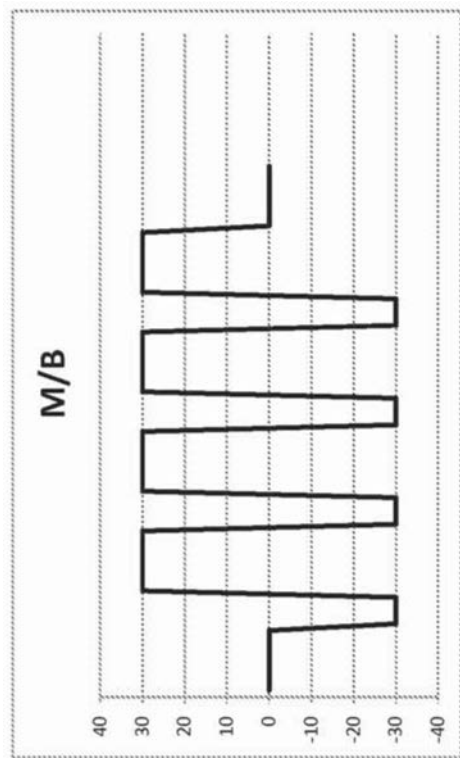


图6B

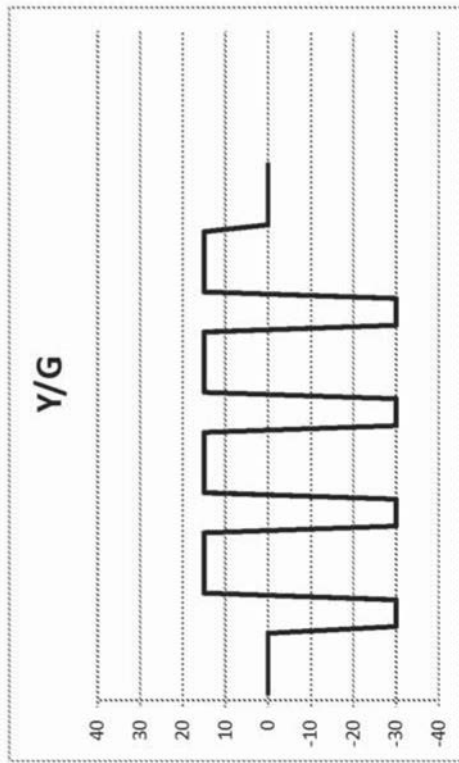


图6C

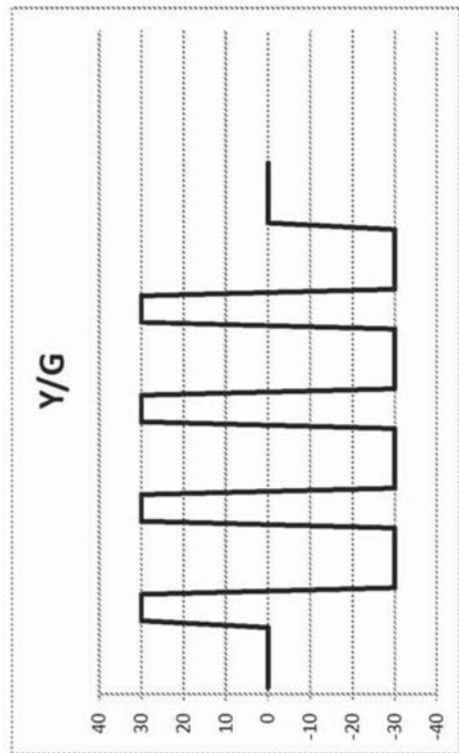


图6D

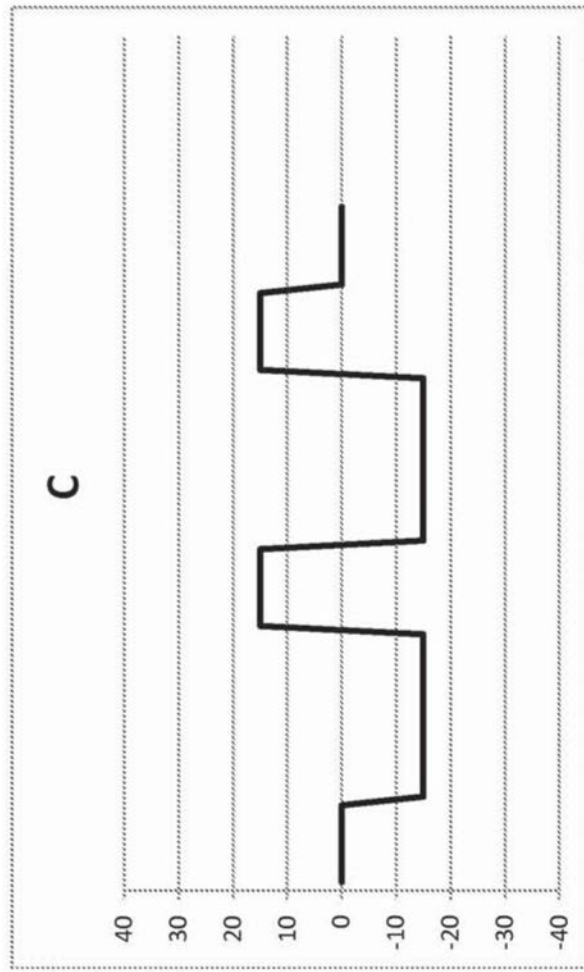


图7B

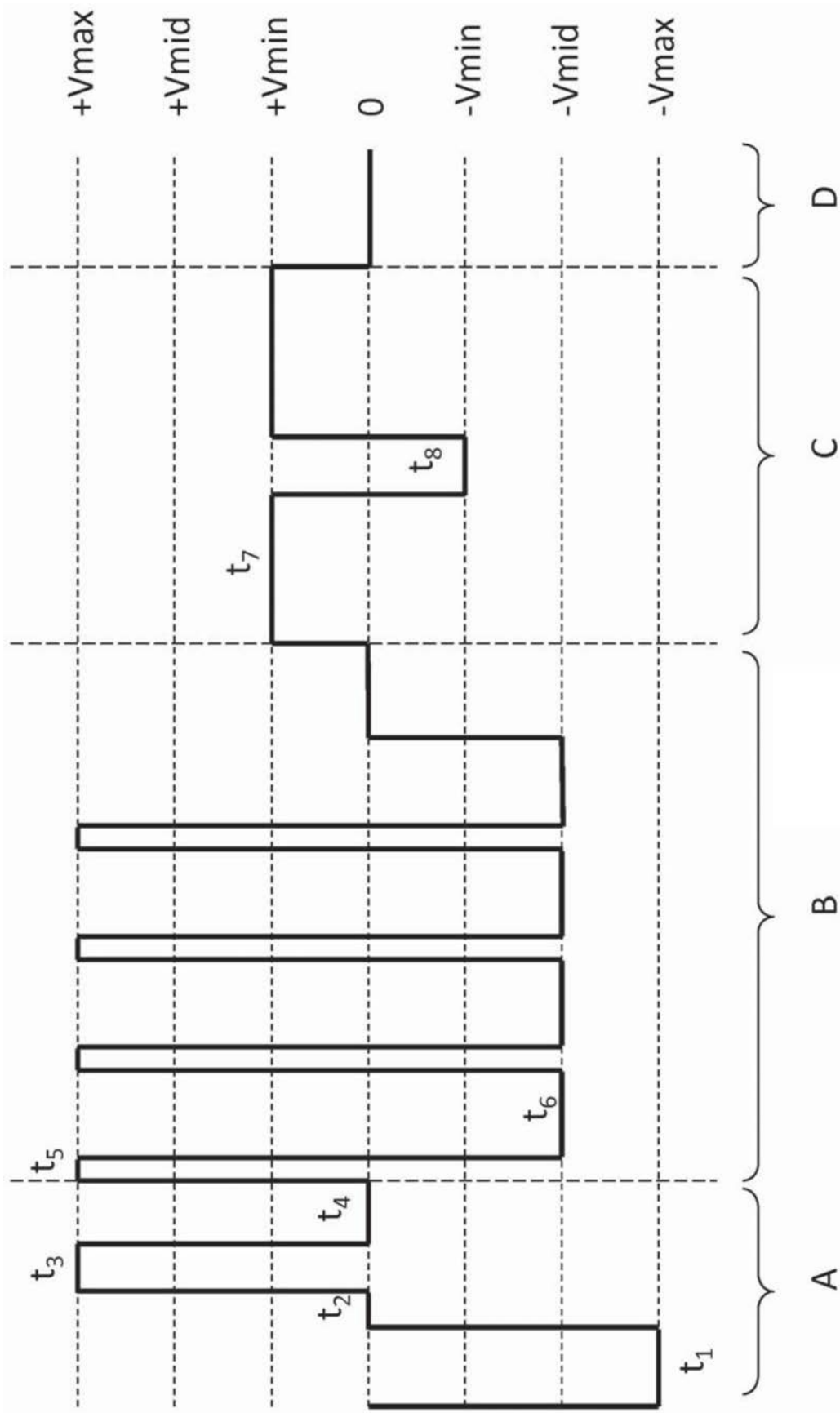


图8

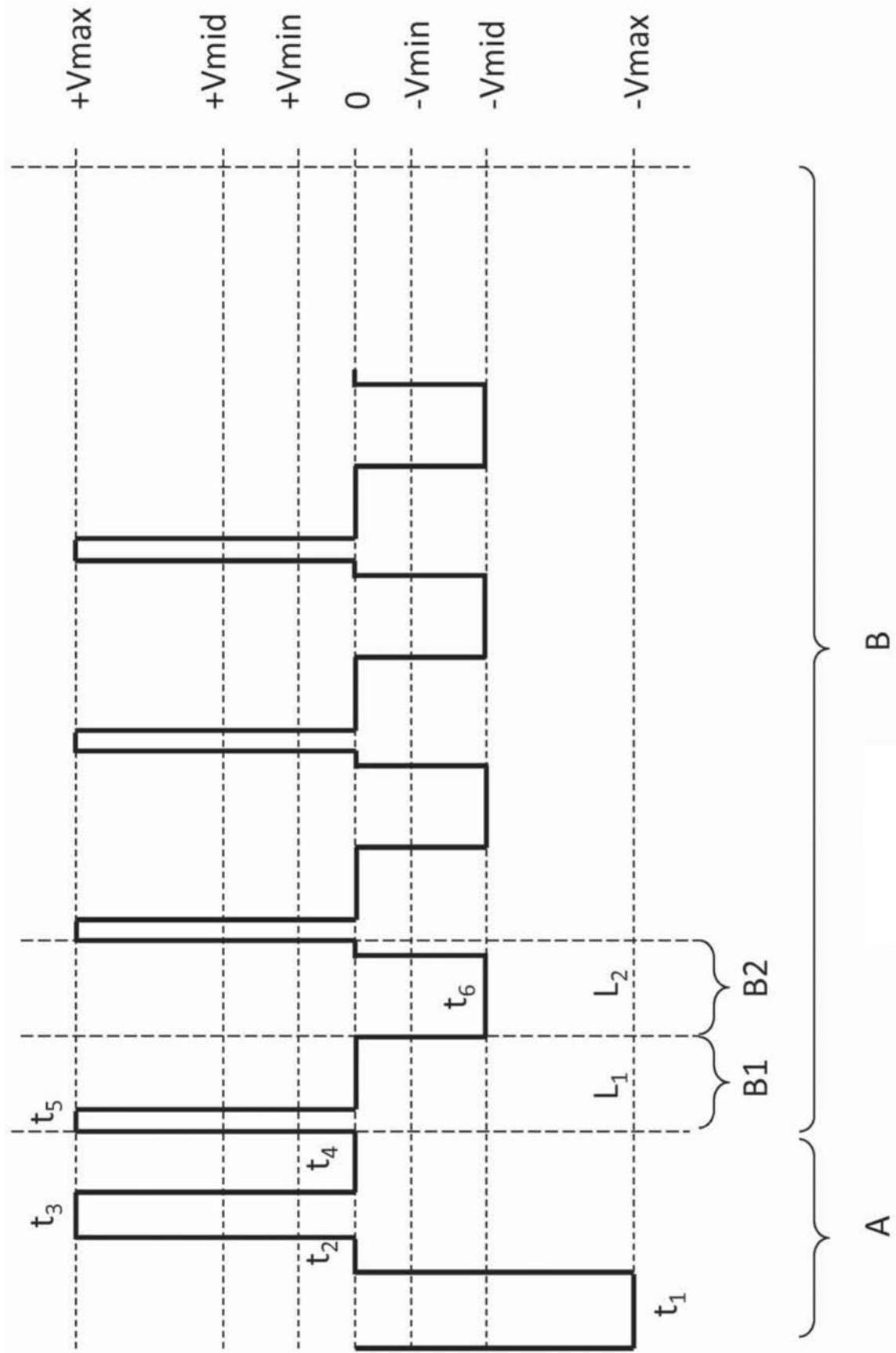


图9

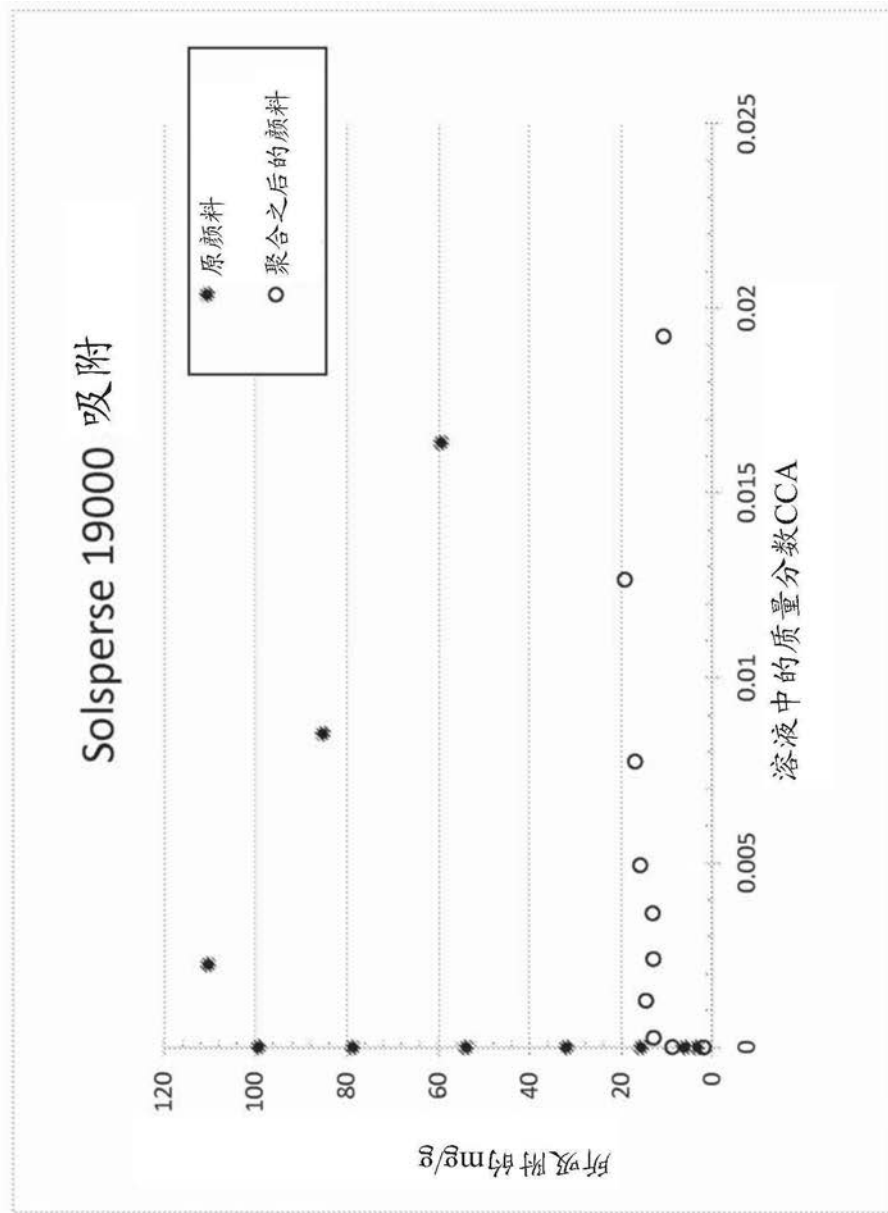


图10

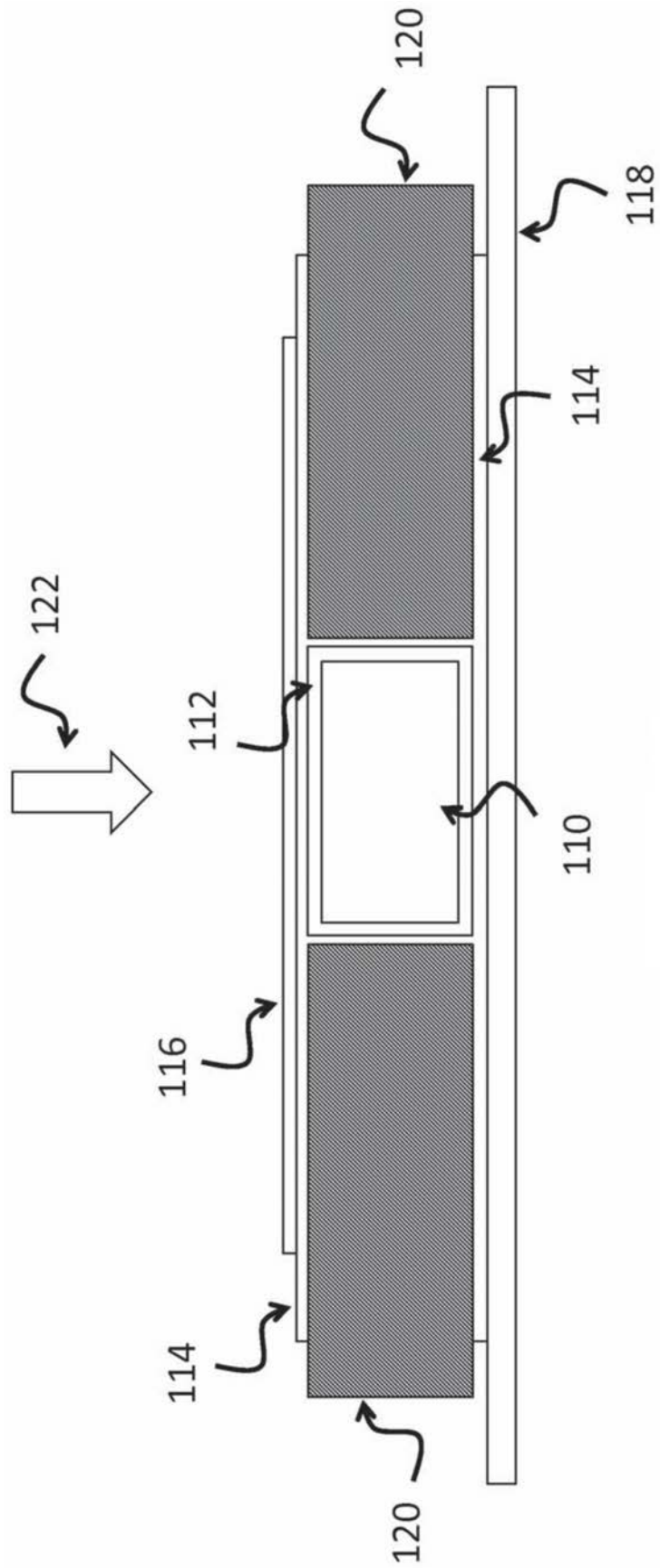


图11

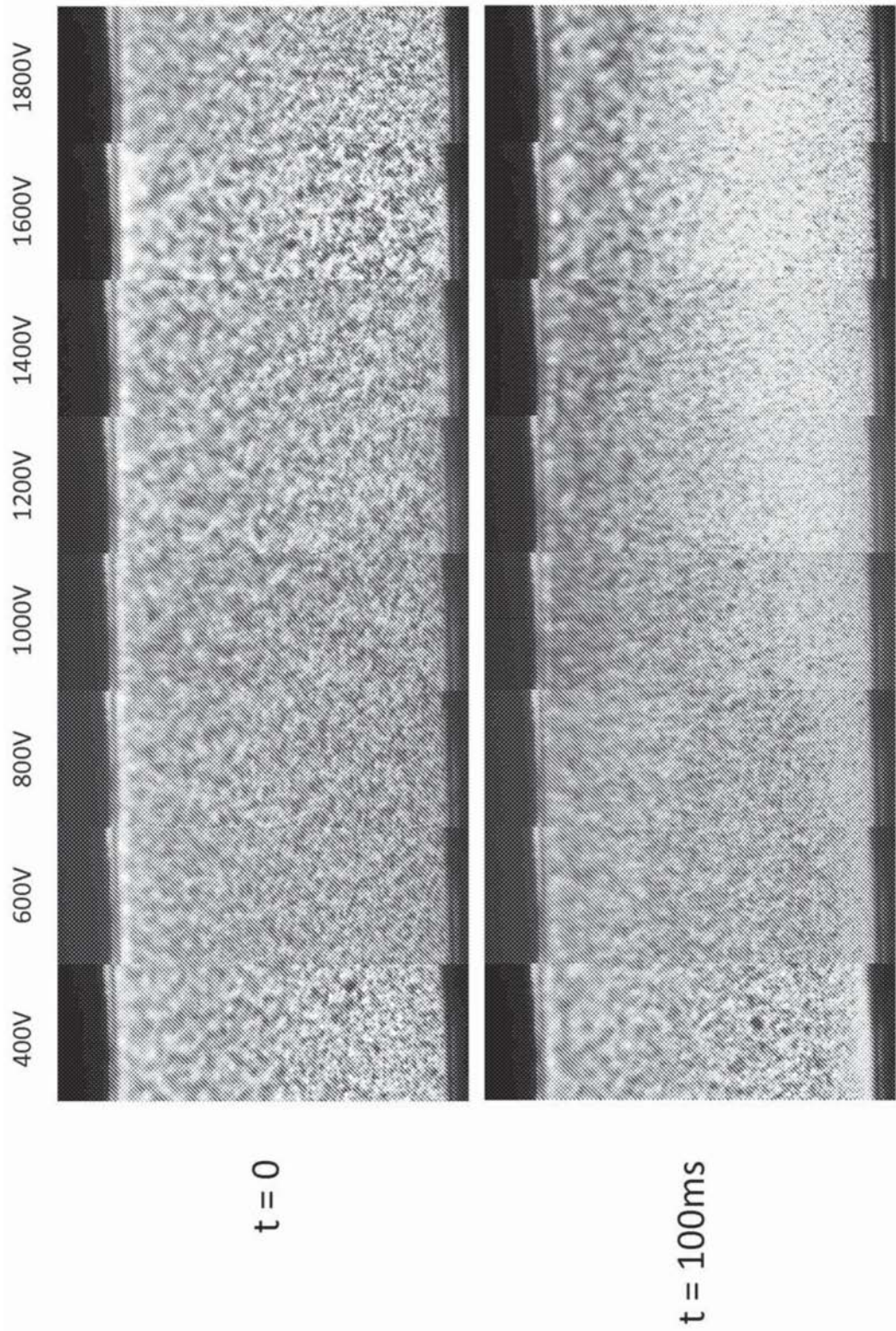


图12

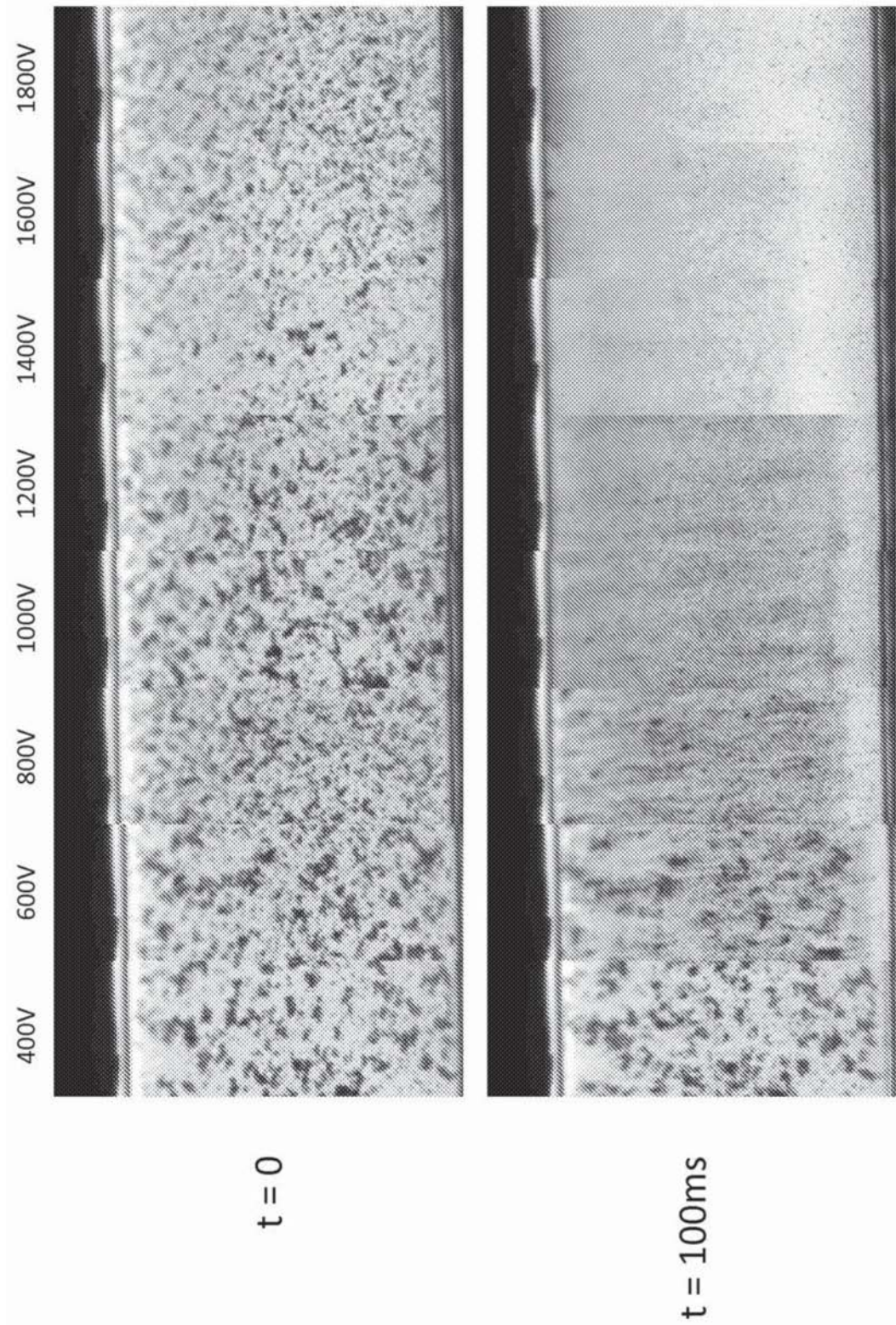


图13

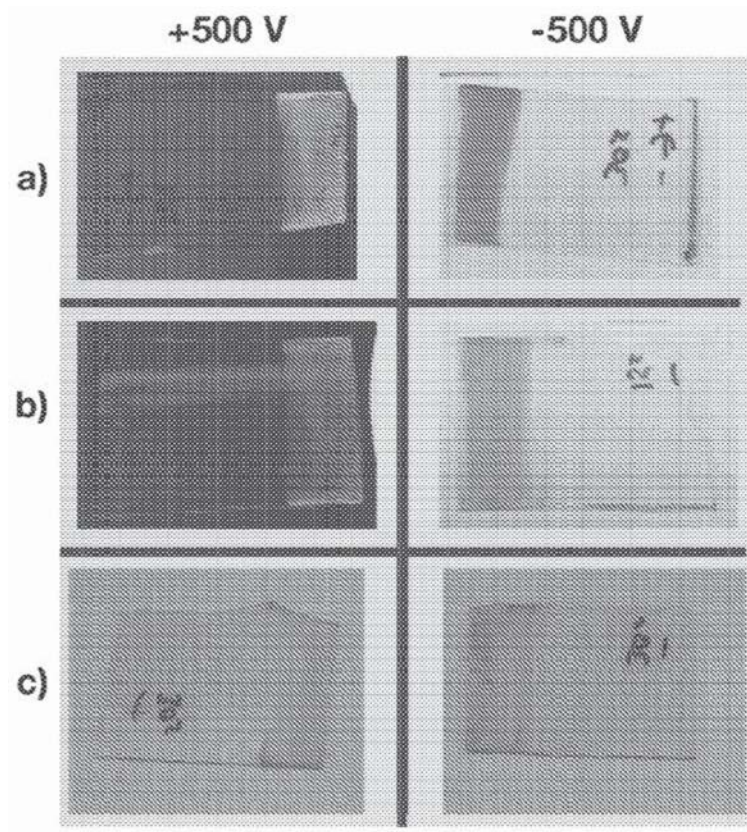


图14

白色/黄色/品红色

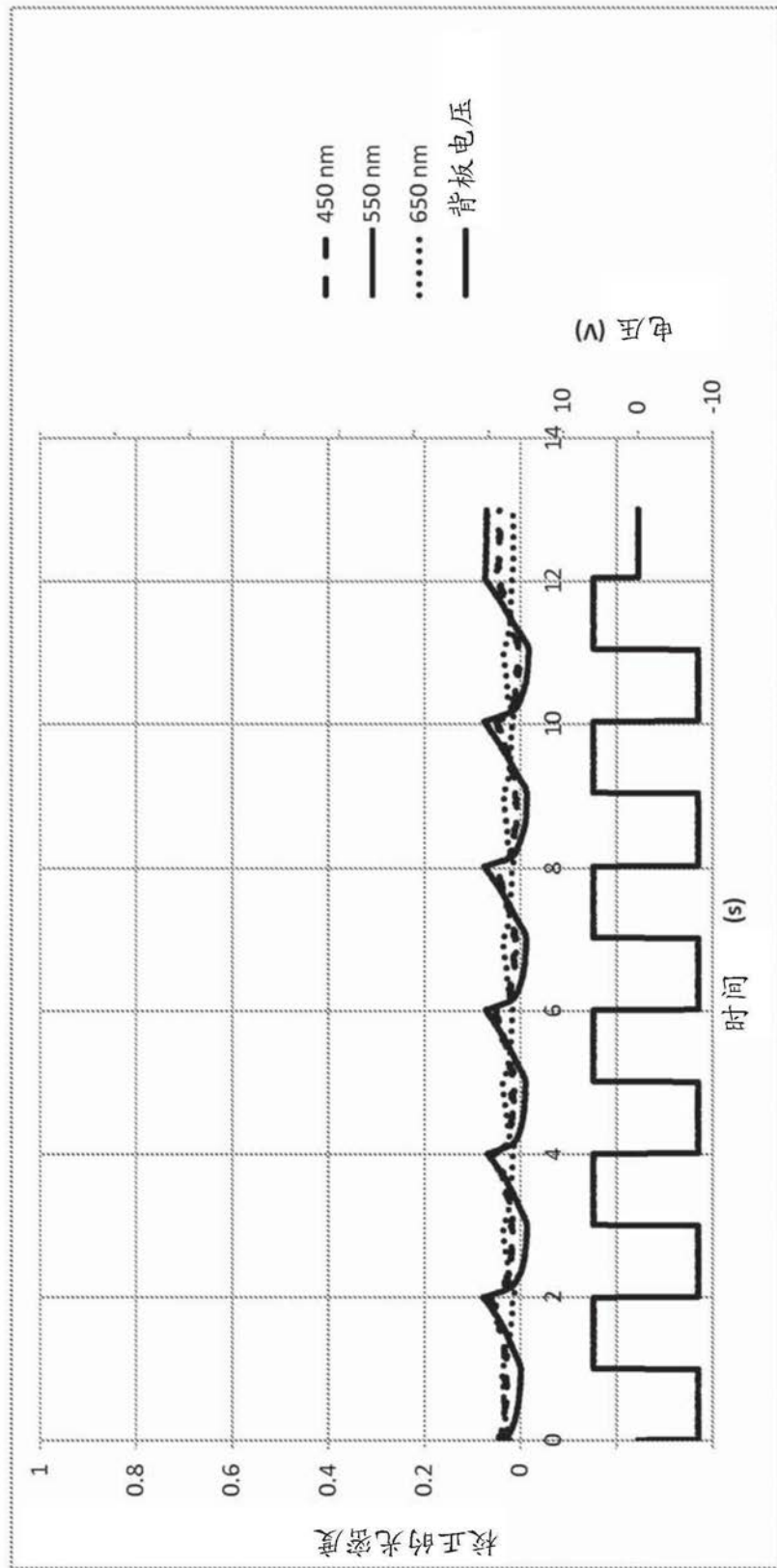


图15

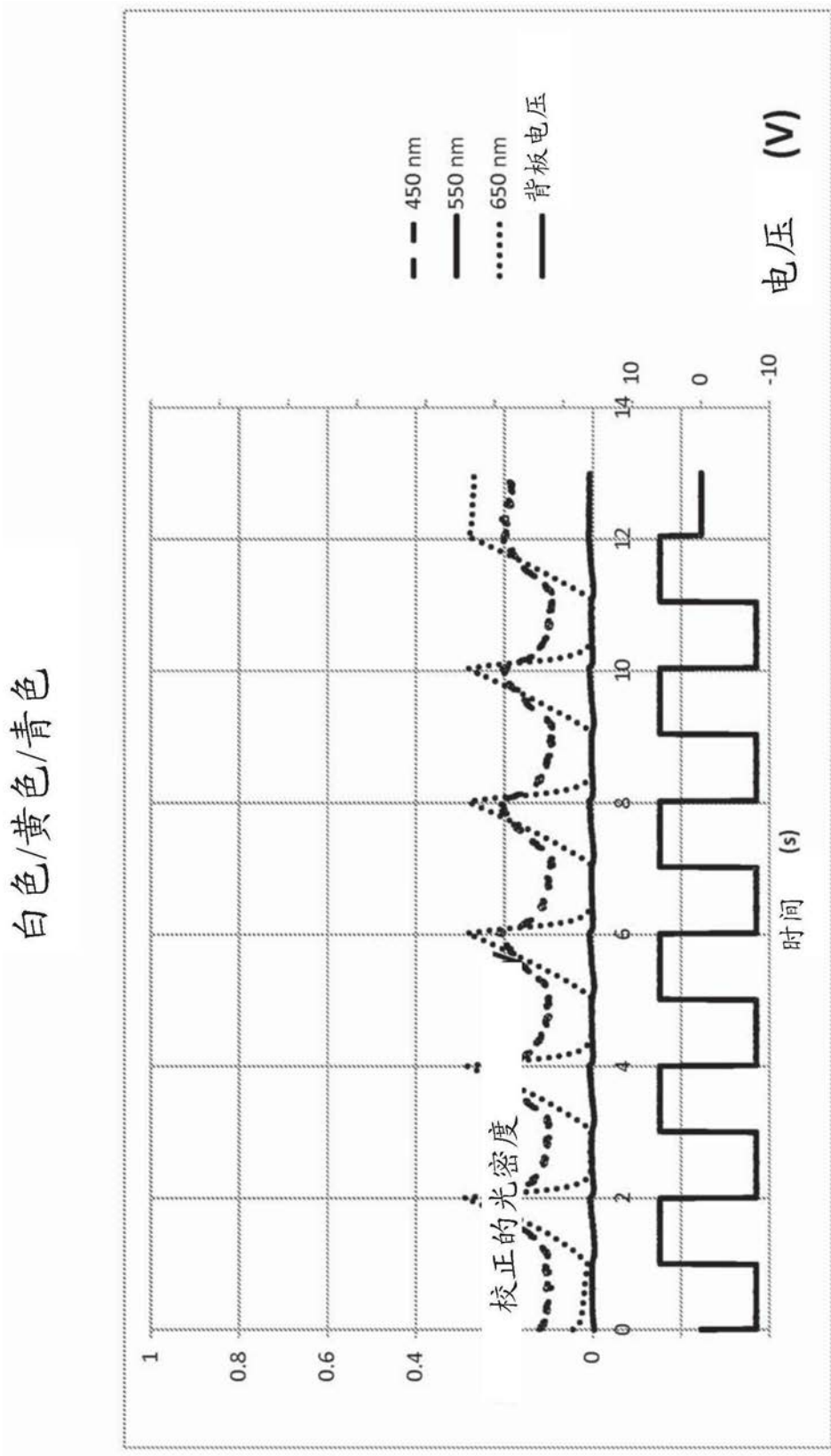


图16

白色/品红色/青色

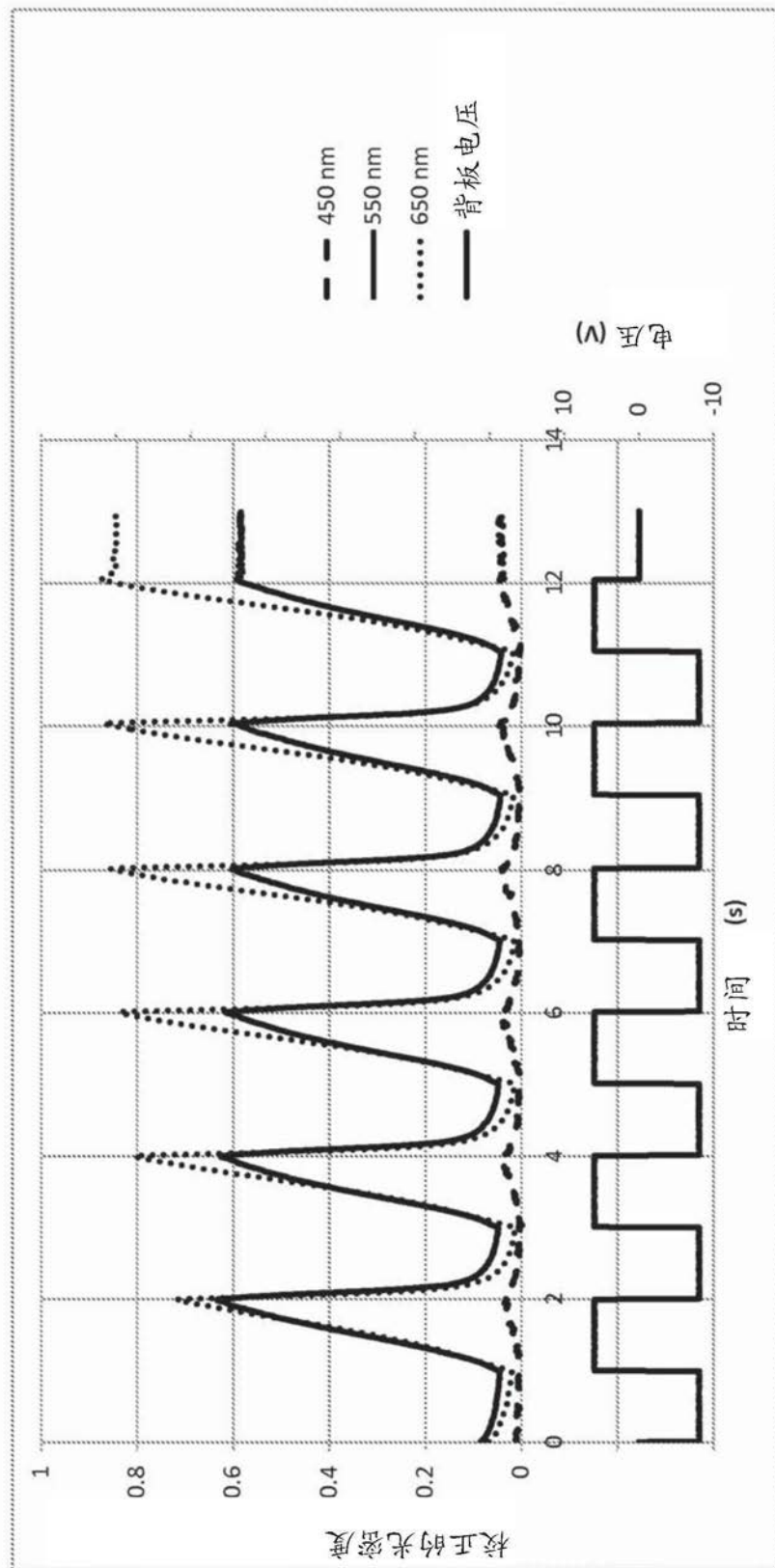


图17

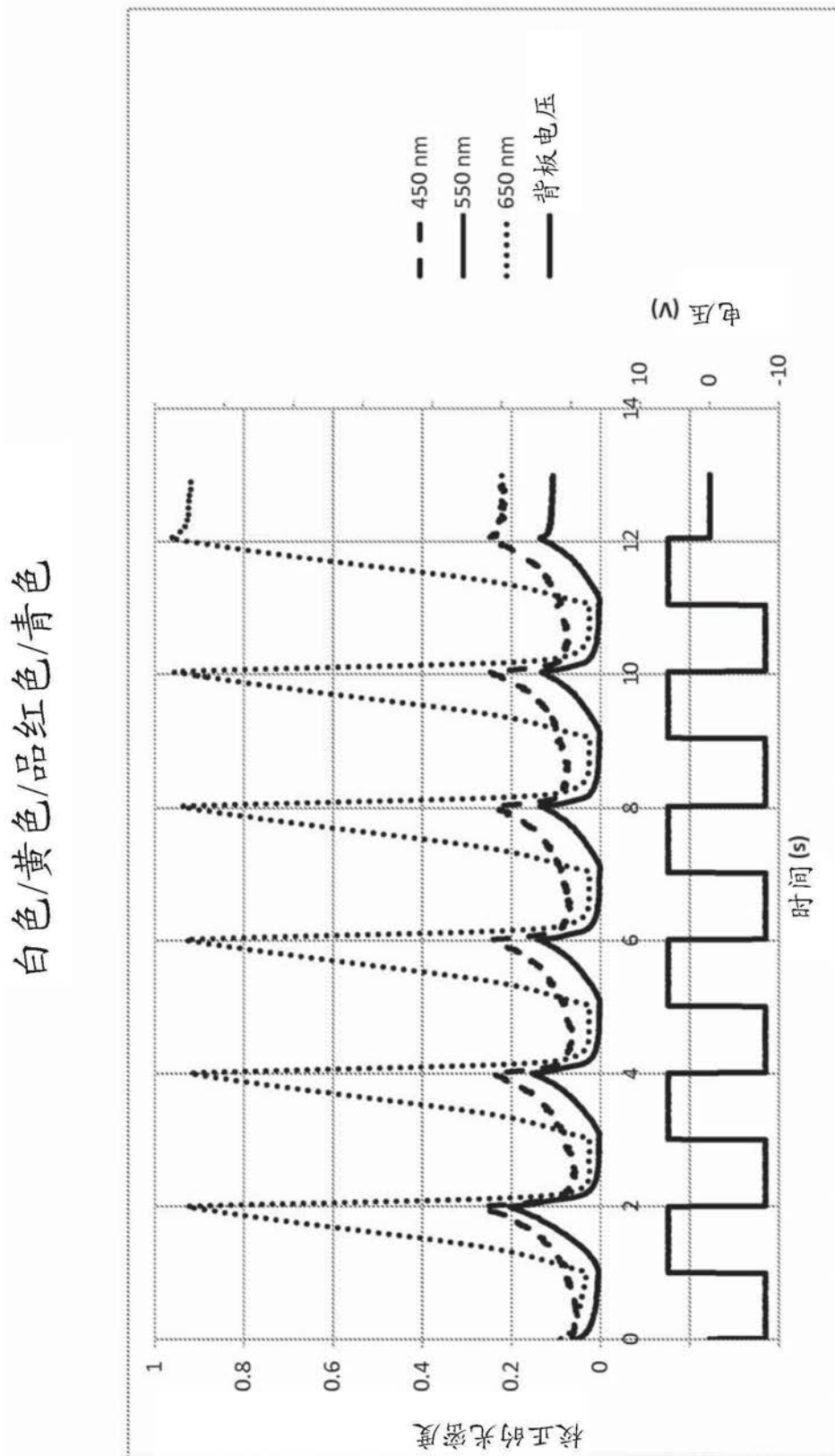


图18

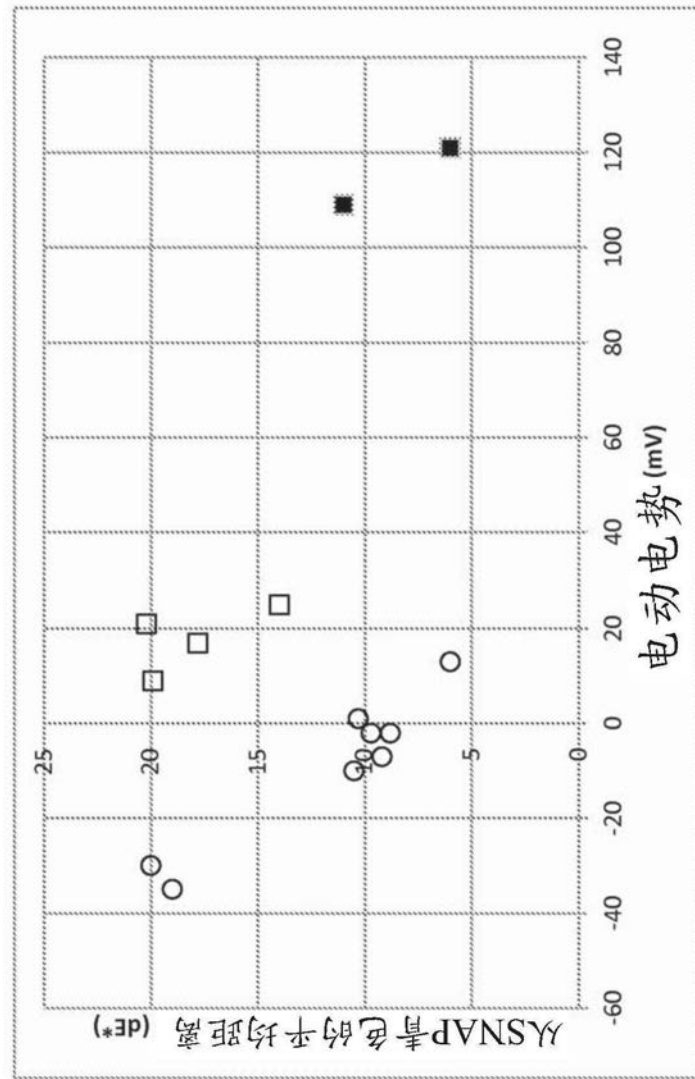


图19

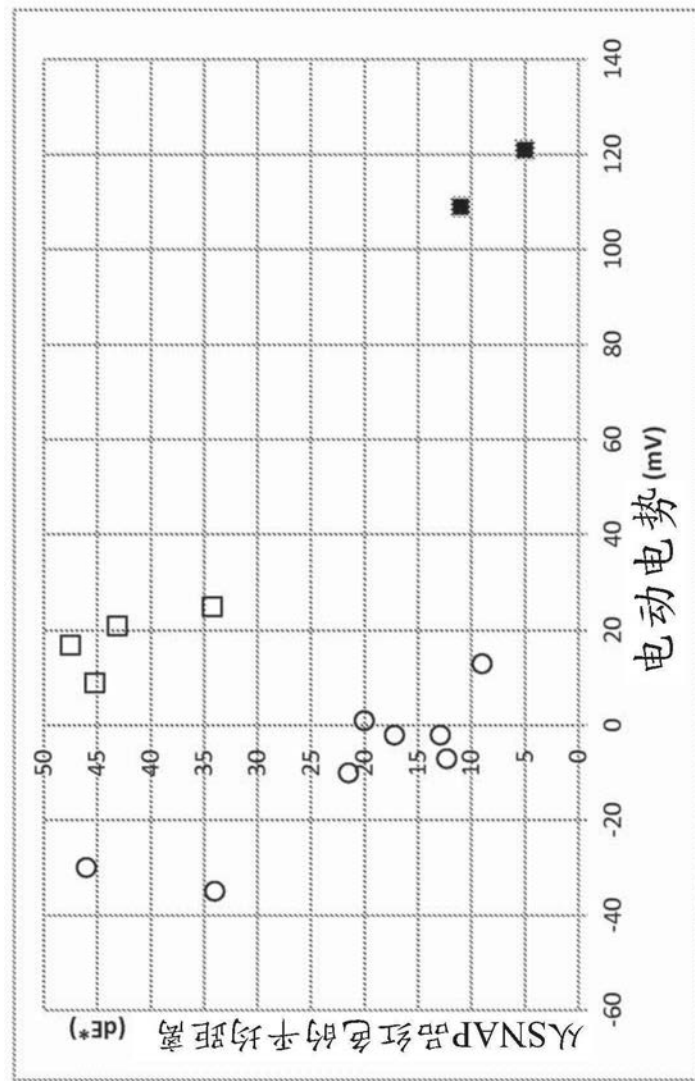


图20

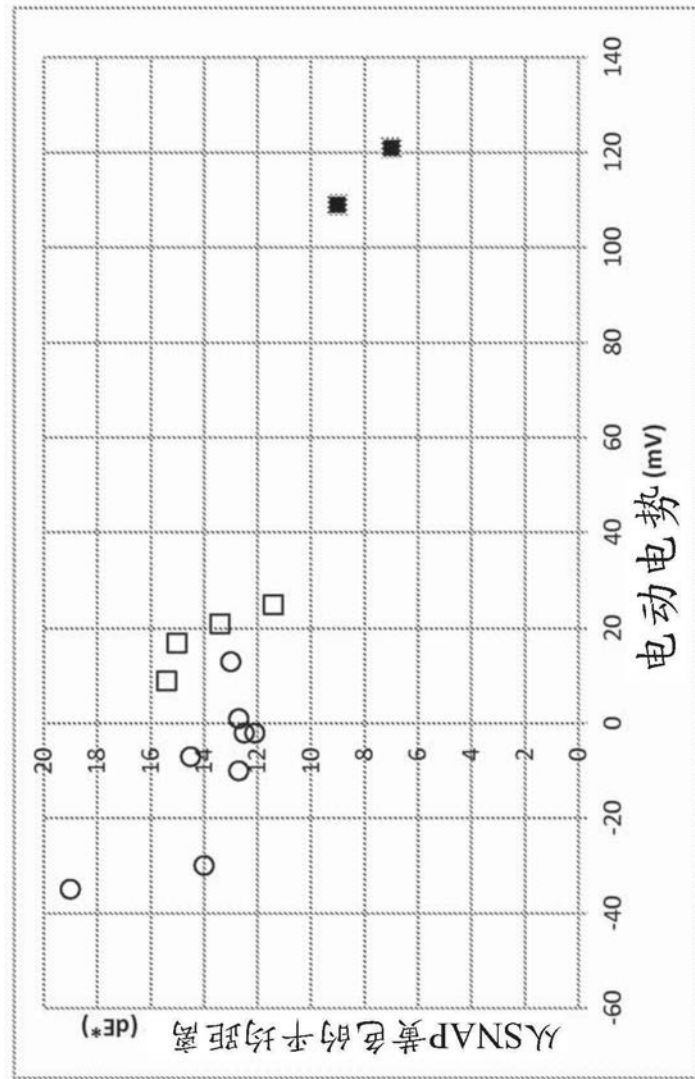


图21