[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02F 1/167 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C09B 47/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03105186.3

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1261809C

[22] 申请日 2003.3.5 [21] 申请号 03105186.3

[30] 优先权

[32] 2002. 9.18 [33] US [31] 60/411，854

[71] 专利权人 希毕克斯影像有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 陈亚娟 侯维新 徐 望 梁荣昌

审查员 刘 冀

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司

代理人 余 刚

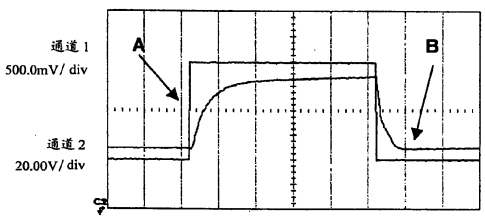
权利要求书 8 页 说明书 31 页 附图 5 页

[54] 发明名称

具有改良的温度范围和切换性能的电泳显示器

[57] 摘要

本发明涉及具有改良的温度范围和切换性能的电泳显示器，尤其涉及一种新颖的电泳液组分，用来改善电泳显示器的温度范围和切换性能，特别是在低操作温度下。



1. 一种电泳显示液，包括分散于一种混合物中的带电荷颜料微粒，所述混合物包括全氟聚醚和氢氟聚醚。

2. 根据权利要求 1 所述的显示液，其中所述全氟聚醚是一种三氟（三氟甲基）－环氧乙烷或四氟环氧乙烷的均聚物或共聚物。

3. 根据权利要求 1 所述的显示液，其中所述全氟聚醚是选自 Dupont K 系列或 Ausimont HT 系列。

4. 根据权利要求 3 所述的显示液，其中所述全氟聚醚是选自 Ausimont HT170、HT200、HT230、以及 Dupont K6、和 K7。

5. 根据权利要求 1 所述的显示液，其中所述氢氟聚醚是选自 Ausimont ZT 系列。

6. 根据权利要求 5 所述的显示液，其中所述氢氟聚醚是 Ausimont ZT180。

7. 根据权利要求 1 所述的显示液，其中所述混合物的氢氟聚醚与全氟聚醚的重量比例为 2/98 至 98/2。

8. 根据权利要求 7 所述的显示液，其中所述比例为 5/95 至 50/50。

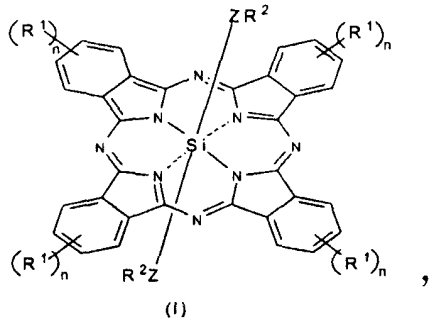
9. 根据权利要求 8 所述的显示液，其中所述比例为 8/92 至 30/70。

10. 根据权利要求 1 所述的显示液，其中所述颜料微粒是原颜料微粒、含颜料微胶囊或含颜料微粒。

11. 根据权利要求 10 所述的显示液，其中所述颜料是 TiO_2、ZnO、或 $BaSO_4$。

12. 根据权利要求 1 所述的显示液，其中所述溶剂混合物包括溶解于其中的硅酞菁染料和铜酞菁染料的混合物、硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的混合物、硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的混合物、或硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的混合物。

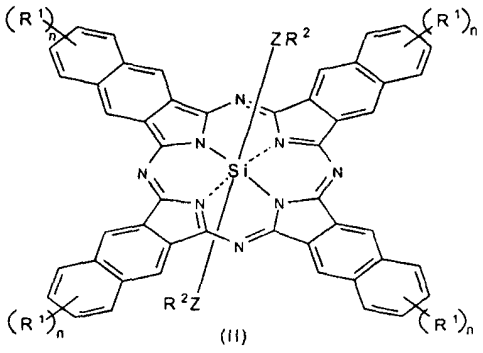
13. 根据权利要求 12 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：



(I)

，

所述硅萘酞菁染料是：



(II)

，

其中：

n 在硅酞菁（I）中是 0 至 4，在硅萘酞菁（II）中是 0 至 6；

R^1 独立地是 R_f-A-、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、R'O

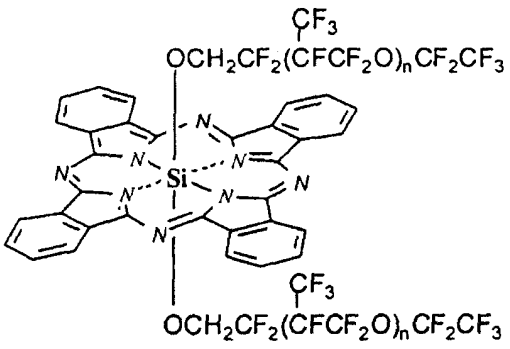
－、R'S－、R'R"N－、R'CO－、R'OCO－、R'COO－、R'CONR"－、R'R"NCO－、R'NHCONR"－、$R'SO_2NR"$－、$R'R"NSO_2$－、或者它们的卤化衍生物，其中R_f是如下述所定义，A是单键、$-CH_2O-$、$-CH_2CH_2O-$、或-CO-，其中R'和R"独立地是氢、如下述所定义的R_f、烷基、芳基、芳烷基、或者烷芳基；

Z是O或者NR'，其中R'如上述所定义；

R^2是氢、R_f-B-、烷基、氟化烷基、或者$SiR^3R^4R^5$，其中R_f如下述所定义并且B是单键－、$-CH_2-$或者$-CH_2CH_2-$，其中R^3、R^4、和R^5独立地是具有1至20个碳原子的烷基或者氟化烷基，或者具有2至40个碳原子的烷氧基或者氟化烷氧基；以及

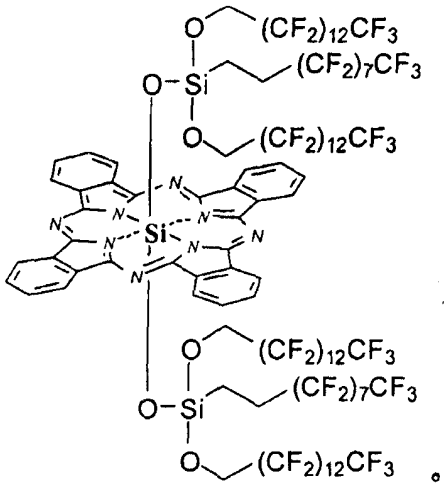
R_f是低分子量100至100,000的氟化聚合或者低聚部分，它是由一种或者多种氟化单体制备而成，所述氟化单体选自由环氧化物、氢化呋喃、环内酯、环内酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯醚、和乙烯烷烃组成的组。

14. 根据权利要求13所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：

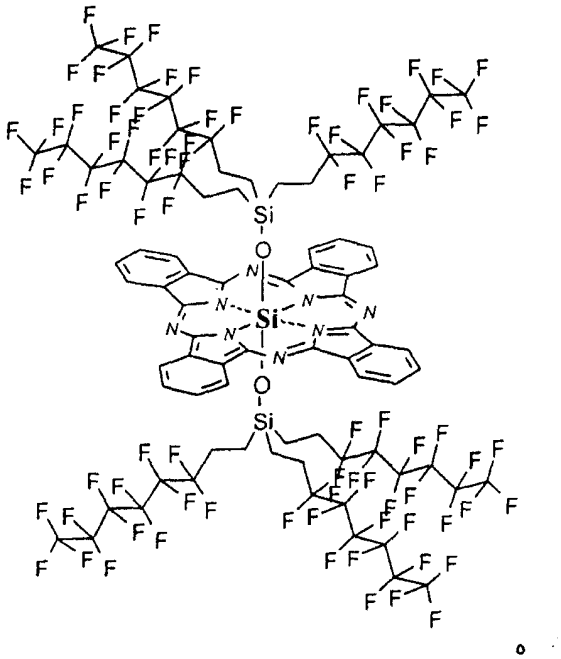


。

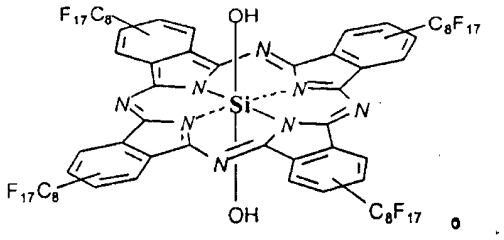
15. 根据权利要求 13 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：



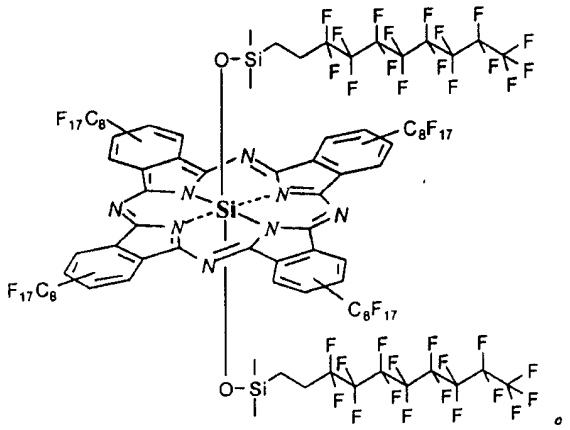
16. 根据权利要求 13 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：



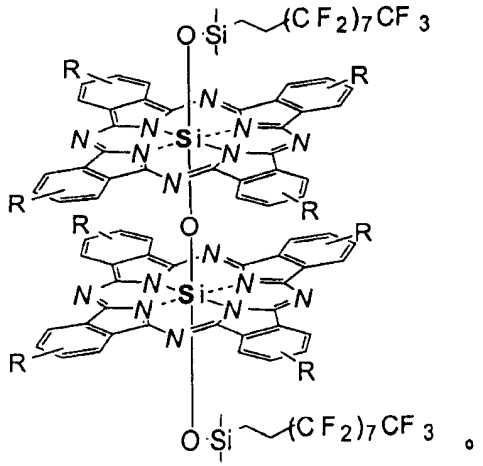
17. 根据权利要求 13 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：



18. 根据权利要求 13 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：

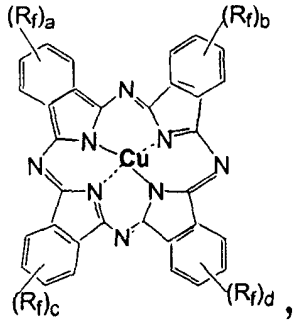


19. 根据权利要求 12 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料是：



其中 R 是 H 或 $C_mH_nF_p$，其中 m 是 1 至 18，$n+p \leq 2m+1$。

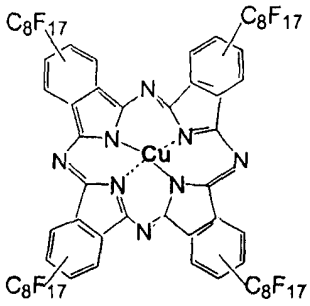
20. 根据权利要求 12 所述的显示液，其中所述铜酞菁染料是：



，

其中，a, b, c, d=0-4, $a+b+c+d \geq 3$。

21. 根据权利要求 20 所述的显示液，其中所述铜酞菁染料是：



。

22. 根据权利要求 12 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料与铜酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1，所述硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1、所述硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1、所述硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1。

23. 根据权利要求 22 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料与铜酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1，所述硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1、所述硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1、所述硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的重

量比是 1/4 至 4/1。

24. 根据权利要求 23 所述的显示液，其中所述硅酞菁染料与铜酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1，所述硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1、所述硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1、所述硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1。

25. 根据权利要求 13 所述的显示液，其中所述卤化衍生物是氟化衍生物。

26. 一种电泳显示器，包括填充以电泳显示液的显示盒，所述电泳显示液包括分散于一种混合物中的带电荷颜料微粒，所述混合物包括一种全氟聚醚和一种氢氟聚醚。

27. 根据权利要求 26 所述的电泳显示器，其中所述全氟聚醚是一种三氟（三氟甲基）－环氧乙烷或四氟环氧乙烷的均聚物或共聚物。

28. 根据权利要求 26 所述的电泳显示器，其中所述全氟聚醚是选自 Dupont K 系列或 Ausimont HT 系列。

29. 根据权利要求 28 所述的电泳显示器，其中所述全氟聚醚是选自 Ausimont HT170、HT200、HT230、以及 Dupont K6、和 K7。

30. 根据权利要求 26 所述的电泳显示器，其中所述氢氟聚醚是选自 Ausimont ZT 系列。

31. 根据权利要求 30 所述的电泳显示器，其中所述氢氟聚醚是 Ausimont ZT180。

32. 根据权利要求 26 所述的电泳显示器，其中所述溶剂混合物包括溶解于其中的硅酞菁染料和铜酞菁染料的混合物、硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的混合物、硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的混合物、或硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的混合物。

33. 根据权利要求 32 所述的电泳显示器，其中所述硅酞菁染料与铜酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1，所述硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1、所述硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1、所述硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/10 至 10/1。

34. 根据权利要求 33 所述的电泳显示器，其中硅酞菁染料与铜酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1，所述硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1、所述硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1、所述硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/4 至 4/1。

35. 根据权利要求 34 所述的电泳显示器，其中所述硅酞菁染料与铜酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1，所述硅酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1、所述硅萘酞菁染料和铜酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1、所述硅萘酞菁染料和铜萘酞菁染料的重量比是 1/2 至 2/1。

36. 根据权利要求 26 所述的电泳显示器，是传统的分区式显示器、用微胶囊化方法制备的显示器、或用微型杯技术制备的显示器。

具有改良的温度范围和切换性能的电泳显示器

与本发明相关的背景技术

本发明所属技术领域

本发明涉及一种新颖的电泳液组分，用来改善电泳显示器的温度范围和切换性能，特别是在低操作温度下。

与本发明相关的背景技术

电泳显示器（EPD）是基于悬浮在溶剂中的带电荷颜料微粒的电泳现象制成的一种非发射性的装置。于 1969 年首次提出。这类显示器通常包括具有电极的两块板，这两块板彼此相对放置并由隔离物分隔开。通常，其中的一块电极板是透明的。在两块电极板之间，密封着电泳液，该电泳液包含着色溶剂和分散于其中的带电荷颜料微粒。当在两电极之间施加一个电压差时，颜料微粒将迁移到一侧或另一侧，这使得从观察侧可以看到该颜料微粒的颜色或该溶剂的颜色。

有几种不同类型的电泳显示器。在分区式电泳显示器中（参见 M.A. Hopper和 V. Novotny, 电气和电子工程师协会论文集电气分卷（*IEEE Trans. Electr. Dev.*），卷 26，No.8, pp.1148-1152(1979)），在两个电极之间划分区间，将空间划分为更小的单元，以避免如沉淀等不希望的微粒迁移。微胶囊型电泳显示器（如美国专利第 5,961,804 号以及第 5,930,026 号所说明的）具有基本上二维的微胶囊排列，其中各微胶囊含有由一电介质溶剂与一带电荷颜料微粒悬

浮物（在视觉上与电介质溶剂形成对比）所组成的电泳组分。另一种类型的电泳显示器（见美国专利第 3,612,758 号）具有电泳盒，这些盒是由平行的线槽（line reservoirs）形成。这些槽状电泳盒由透明导体覆盖，并与透明导体电接触。一层透明玻璃从面板被观看一侧覆盖在该透明导体上。

在下述共同未决申请中，即 2000 年 3 月 3 日提交的美国申请 09/518,488（对应 WO 01/67170）、2001 年 1 月 11 日提交的美国申请 09/759,212（对应 WO 02/56097）、2000 年 6 月 28 日提交的美国申请 09/606,654（对应 WO 02/01281）和 2001 年 2 月 15 日提交的美国申请 09/784,972（对应 WO 02/65215），披露了一种改进的电泳显示器技术，所有这些结合于此作为参考文献。该改进的电泳显示器盒或微型杯，可用光刻法或微模压方法制备而成。在微模压方法中，对涂布于基片层上的一层热塑性或热固性树脂组分进行微模压，从而形成具有明确定义的形状、尺寸、和纵横比的微型杯。然后用电泳液填充微型杯并用密封层密封。之后，可选地用一粘合剂层把第二个基片层层压于经填充和密封的微型杯上。

对所有类型的显示器而言，显示盒中包含的分散体无疑是该装置的最关键的部分之一。如先前所述，该分散体通常由分散在电介质溶剂中的颜料微粒所组成。分散体的组成在很大程度上决定了装置的寿命、对比度、切换速率、响应波形、和双稳定性。

在共同未决申请即 2002 年 1 月 3 日提交的美国申请 60/345,934 中披露了一种改进的分散体组合物。该分散体是用微胶囊化工艺制备而成，该工艺涉及使用活性保护胶体或分散剂来形成颜料微胶囊或微粒的带电荷壳层的一部分。在该工艺中，首先将包括原颜料微粒（如，TiO_2 微粒）、一种活性单体或低聚物、以及非必选的一种稀释剂的内相分散体乳化进入连续相，该连续相包括一种在氟化溶剂或溶剂混合物中的活性保护胶体。在乳化期间，由于来自内相的

活性单体或低聚物和来自连续相的活性保护胶体之间的界面聚合/交联作用，在内相微粒的周围形成了一个硬壳层。该工艺使颜料密度匹配于电介质溶剂。此外，活性保护胶体是化学连结于微胶囊的表面，从而稳定微胶囊并改善显示器的切换性能和耐久性。电荷控制剂（CCA）、特别是活性电荷控制剂（如在共同未决申请，即2002年1月3日提交的美国申请60/345,936中所披露的）也可加入微粒的壳层中以改善微粒尺寸控制和分散体稳定性。因而，显著改善了显示性能，如耐久性、图像均匀性、和切换性能。

另一个共同未决申请（即2002年7月30日提交的美国申请60/400,021）披露了一种改善电泳显示器性能的方法，该方法包括在形成含颜料微胶囊或微粒的微胶囊化过程中，在内相或连续相加入氟化季盐、或其稠环或多环衍生物或异构体。微胶囊化可通过直接或反向乳化（inverse emulsification）来完成。该方法进一步包括在内相或连续相中加入氟化保护胶体、第二种电荷控制剂、第二种活性单体或低聚物、或其组合。

虽然在共同未决申请中披露的系统显著改善了显示性能，然而，特别是在低操作温度下，对比度和响应时间还可进一步改善。

发明简述

已经发现，通过在电泳液中使用某些溶剂混合物，非必选地与某些染料混合物结合使用，可进一步改善电泳显示器的温度范围和切换性能。

因而，本发明的第一个方面涉及一种新颖的电泳液，该电泳液包括分散于一种混合物中的带电荷颜料微粒，所述混合物包括一种全氟聚醚类溶剂和另一种氢氟聚醚类（hydrofluoropolyethers）溶剂。

本发明的第二个方面涉及一种新颖的电泳液，该电泳液包括分散于混合物（包括一种全氟聚醚和一种氢氟聚醚）中的带电荷颜料微粒，而该溶剂混合物进一步包括溶解于其中的硅酞菁或萘酞菁染料（naphthalocyanine dye）和铜酞菁或萘酞菁染料的混合物。

其中，全氟聚醚是一种三氟（三氟甲基）-环氧乙烷或四氟环氧乙烷的均聚物或共聚物。所述颜料是 TiO_2、ZnO、或 $BaSO_4$。

带电荷颜料微粒可以是基本颜料微粒或含颜料微胶囊或微粒。

使用本发明的溶剂混合物对显示液的粘度和介电常数提供了更好的控制和配方窗口（formulation window）。在某些情况下，染料在电泳液中的溶解性也得到改善。因而，可获得更快电光响应速率、更高对比度、和更好图像均匀性的电泳显示器。而且，在显示液中与溶剂混合物一起使用染料混合物对改善显示器的温度范围和切换性能已表现出惊人的效果。

本发明的第三个方面涉及一种电泳显示器，其中显示盒是以本发明的一种电泳显示液进行填充。

附图简述

图 1a 表示在室温测量的对照试样（比较实例 1）的电光响应，其中 A 是电输入波形，而 B 是光输出信号。

图 1b 表示在 0℃测量的电光响应。

图 1c 表示操作温度对光响应信号强度或对比度的影响。

图 2a 和 2b 图示共溶剂的影响（实例 2）；图 2a 表示在 0℃测量的实例 2 的显示器的电光响应；图 2b 表示操作温度对光响应信号的影响。

图 3a 和 3b 图示染料混合物（实例 3）的影响；图 3a 表示在 0℃测量的实例 3 的显示器的电光响应；图 3b 表示操作温度对光响

应信号的影响。

图 4a 和 4b 图示共溶剂和染料混合物的结合效应（实例 4）；图 4a 表示在 0℃测量的实例 4 的显示器的电光响应；图 4b 表示操作温度对光响应信号的影响。

发明详述

本发明的第一个方面因而涉及一种新颖的电泳液，该电泳液包括分散于一种混合物中的带电荷颜料微粒，所述混合物包括一种全氟聚醚和一种氢氟聚醚。

颜料微粒

颜料微粒可以是原颜料微粒，这些颜料微粒优选为白色，也可以是有机或无机颜料，如 TiO_2。如果使用着色颜料微粒，则它们可由有机或无机颜料形成，如酞菁蓝、酞菁绿、二芳基黄（diarylide yellow）、二芳基 AAOT 黄（diarylide AAOT Yellow）、和喹吖啶酮、偶氮、若丹明、自 Sun 化学制品公司的苝系颜料、自 Kanto 化学制品公司的汉撒黄 G（Hansa yellow G）微粒、以及 Fisher 公司的碳灯黑（Carbon Lampblack）。颜料微粒的尺寸范围较好为 0.01 至 5 微米，更好为 0.05 至 2 微米。这些微粒应具有可接受的光学特性，不应被电介质溶剂溶胀或软化，并且应该是化学稳定的。在正常的操作条件下，所产生的悬浮物也必须稳定且能抗沉淀、乳化、或凝结。

颜料微粒可以呈现自身的电荷，或可使用电荷控制剂直接使之带电，或可在悬浮于电介质溶剂中时获得电荷。适当的电荷控制剂是本领域熟知的；它们可为聚合或非聚合性质，并且也可以是离子的或非离子的，包括离子表面活性剂，如气溶胶邻联甲苯胺（Aerosol OT）、十二烷基苯磺酸钠（sodium dodecylbenzenesulfonate）、金

属皂、聚丁烯琥珀酰亚胺（polybutene succinimide）、顺丁烯二酸酐共聚物（maleic anhydride copolymers）、乙烯基吡啶共聚物、乙烯吡咯烷酮共聚物（vinylpyrrolidone copolymer）（如来自International Specialty Products公司的Ganex）、（甲基）丙烯酸共聚物（（meth）acrylic acid copolymers）、或N,N-二甲基氨乙基（甲基）丙烯酸酯共聚物[N,N-dimethylaminoethyl（meth）acrylate copolymers]。氟化表面活性剂在全氟化碳溶剂（perfluorocarbon solvents）中作为电荷控制剂特别有用。这些氟化表面活性剂包括FC氟化表面活性剂，如3M公司的FC-170C、FC-171、FC-176、FC430、FC431、和FC-740；以及Zonyl氟化表面活性剂，如Dupont公司的Zonyl FSA、FSE、FSN、FSN-100、FSO、FSO-100、FSD、和UR。

可通过任何熟知的方法制备适当的带电荷颜料分散体，包括研磨、碾磨、球磨、气流磨（microfluidizing）以及超声波技术。例如，将细粉末形式的颜料微粒加入悬浮溶剂，所获混合物被球磨数小时，从而将高度附聚的干颜料粉分散成最初的微粒。虽然不是最理想的，但在球磨过程中，可对该悬浮物添加用于产生悬浮介质颜色的染料或颜料。

此外，颜料微粒可以是含颜料微胶囊或微粒。含颜料微胶囊的制备披露在下述共同未决申请中，即2002年1月3日提交的美国申请60/345,936、2002年1月3日提交的美国申请60/345,934、和2002年7月30日提交的美国申请60/400,021，其内容结合于此作为参考。

简单地讲，含颜料微胶囊可用微胶囊化工艺制备而成，该工艺涉及使用活性保护胶体（或分散剂）来形成含颜料微粒或微胶囊的带电荷壳层的一部分。在该工艺中，将包括原颜料微粒（如上所述）、一种活性单体或低聚物、以及非必选的一种稀释剂的内相分散体乳

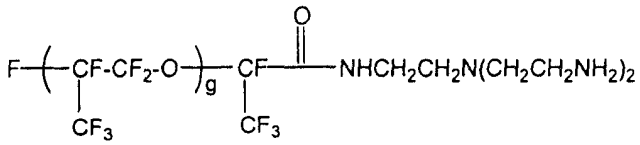
化进入连续相，该连续相包括在氟化溶剂或溶剂混合物中的一种活性保护胶体和一种电荷控制剂（CCA）。在乳化期间，由于来自内相的活性单体或低聚物和来自连续相的活性保护胶体之间的界面聚合/交联作用，在内相微粒的周围形成了一个硬壳层。该工艺使颜料密度匹配于电介质溶剂。此外，活性保护胶体是化学连结于微胶囊的表面，从而稳定微胶囊并改善显示器的切换性能和耐久性。一种活性电荷控制剂（将该电荷控制剂化学连结于微粒或微胶囊）也是非常有利于改善微粒尺寸控制、分散体稳定性、和显示器耐久性。用于制备含颜料微粒或微胶囊的适当的活性电荷控制剂和保护胶体或分散剂披露于下述共同未决申请中，即美国申请 60/345,934 和美国申请 60/345,936，两者都是在 2002 年 1 月 3 日提交。

适用于界面聚合/交联的活性单体包括多官能团的异氰酸酯类、异硫氰酸酯类、环氧化物类、酰基氯类、氯甲酸酯类、烷氧基硅烷、酐类、醇类、硫醇类、胺类、和它们的预缩合物。优选的活性单体是多官能团的胺类（伯胺和仲胺）、硫醇类、异氰酸酯类、异硫氰酸酯类、环氧化物类、和它们的预缩合物。活性单体或低聚物存在的量，基于颜料微粒或微胶囊，是 5 至 300％（重量百分比），较好为 50 至 150％（重量百分比），优选为 80 至 120％（重量百分比）。

为促进乳化过程，可使用挥发性溶剂或稀释剂以降低颜料预分散体的粘度，然后在乳化期间或之后，通过加热和/或真空除去挥发性溶剂或稀释剂。为方便该除去过程，挥发性稀释剂的沸点较好为低于 160℃，更好为低于 120℃。适当的挥发性溶剂的实例包括丙酮、丁酮、戊酮、环已酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯等等。

保护胶体优选包括一种活性官能团，该活性官能团能与来自内相的官能单体或低聚物起反应从而形成交联壳层。适当的保护胶体

的实例包括氨基或羟基官能氟化的（functionalized fluorinated）、特别是全氟化的聚合物或低聚物，它们衍生自全氟烃类或全氟聚醚类（来自 DuPont 和 Ausimont 公司）。由下述化学式表示的多氟醚胺：



该化合物特别有用，其中 g 为 1 至 10,000，优选 3 至 300。适当的多氟醚胺的分子量为 300 至 50,000，优选 500 至 15,000。通过至少一个酯基取代的多氟醚与多官能胺的反应，可在温和条件下制得多氟醚胺。

适当的活性电荷控制剂包括酸－碱或供体－受体型电荷控制剂。

用于微胶囊化工艺的适当的氟化溶剂一般具有低蒸气压、低粘度、和约 1.7 至约 30 范围内的介电常数，优选约 1.7 至约 5。适当的氟化溶剂的实例包括但不限于：全氟溶剂如全氟烷类或全氟环烷类（例如，全氟萘烷）、全氟芳基烷类（例如，全氟甲苯或全氟二甲苯）；全氟叔胺类；全氟聚醚类如来自 Galden/Fomblin 公司的全氟聚醚和全氟聚醚类 HT 系列；来自 Ausimont 公司的氢氟聚醚类（ZH 系列）；来自 3M 公司（明尼苏达州的 St. Paul）的 FC－43（二十七氟三丁胺（heptacosafluorotributylamine））、FC－70（全氟三正戊胺（perfluorotri-n-pentylamine））、PF－5060、或 PF－5060DL（全氟已烷）；低分子量（较好小于 50,000，更好小于 20,000）聚合物或低聚物如来自 TCI America 公司（俄勒冈州的 Portland）的聚全氟丙烯醚（poly(perfluoropropylene oxide)）；聚三氟氯乙烯，如来自 Halocarbon Product 公司（新泽西州的 River Edge）的卤烃油、和来自 Daikin Industries 公司的 Demnum 润滑油。全氟聚醚类和氢氟聚

醚类如 Ausimont HT-170、HT-200、HT-230、ZT-180、和 Dupont 三氟（三氟甲基）-环氧乙烷均聚物（trifluoro(trifluoromethyl)-oxirane homopolymers）（如 K-6 和 K-7 液）特别有用。

微胶囊化方法也可在溶剂混合物中进行，该溶剂混合物包括一种全氟聚醚和一种氢氟聚醚。全氟聚醚类的优选实例包括 Ausimont HT 系列和 Dupont K 系列三氟（三氟甲基）-环氧乙烷均聚物。氢氟聚醚类的优选实例包括 Ausimont ZT 系列。

通过微胶囊化方法可进一步改善含颜料微胶囊的制备，其中微胶囊化方法涉及使用氟化季盐、或其稠环或多环衍生物或异构体。如上所述，该方法的内相分散体包括原颜料微粒和一种活性单体或低聚物。连续相可选地包括在一种氟化溶剂中的一种活性保护胶体。季盐或其衍生物可加入内分散体相、连续相、或上述两相，这取决于季盐的溶解度。

内分散体相和连续相的乳化作用可以是直接或反向乳化过程。在直接乳化的情况下，原颜料微粒分散体（“I”相）可直接乳化进入氟化溶液（“F”相）。在反向乳化的情况下，氟化溶液（“F”相）逐渐加入并乳化进入内相，从而首先形成一个 F 在 I 中（或 F/I）的乳液。当“F”相的体积分数增加时，该乳液则经历转相，即“F”相变成连续相而“I”相变成分散相，从而形成 I 在 F 中（I/F）的乳液。转相点可取决于“F”相的加入速率、混合的剪切速率、和化学性能（如，两相的界面张力和粘度）而变化。

转相完成后，可加入更多的活性保护胶体和/或氟化季盐或其衍生物，以获得更好的胶体稳定性和在微粒表面获得更完全的界面反应。

使用的保护胶体的总浓度范围，基于内相（“I”相）、可

从约 0.1 至约 30%（重量），优选约 1 至约 20%（重量）。在该方法中，保护胶体和氟化季盐或其衍生物的浓度可加以调节，以获得微胶囊化方法的最佳效率。

适当的季盐包括吡啶鎓盐、喹啉鎓盐、铵盐、吖啶鎓（acridinium）盐、吡咯盐、或其稠环或多环衍生物或异构体。季盐通常可在下述文献中找到，即“阳离子表面活性剂：有机化学”（“Cationic Surfactants: Organic Chemistry”），Surfactant Science Series Vol. 34 (1990), Marcel Dekker 公司；P. Gregory 的“有机着色剂的高技术应用”（“High Technology Applications of Organic Colorants”），(1991), Plenum 出版公司；F. J. Green 的“着色剂、染料、和指示剂的 Sigma-Aldrich 手册”（“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes, and Indicators”），(1990), Aldrich 化学制品公司；以及 A.S. Diamond 和 D.S. Weiss 所编的《显影材料手册》（Handbook of Imaging Materials），（2001），Marcel Dekker 公司。适用于本发明的特定的季盐披露在共同未决申请－2002 年 7 月 30 日提交的美国申请 60/400,021 中。

溶剂混合物

如先前所指出的，在本发明的范围内，带电荷颜料微粒是分散于一种混合物中，该混合物包括一种全氟聚醚和一种氢氟聚醚。全氟聚醚类的优选实例包括 Ausimont HT 系列和 Dupont K 系列三氟（三氟甲基）－环氧乙烷均聚物。氢氟聚醚类的优选实例包括 Ausimont ZT 系列。在混合物中氢氟聚醚和全氟聚醚的重量比的范围可为约 2/98 至约 98/2，较好为约 5/95 至约 50/50，最好为 8/92 至 30/70。

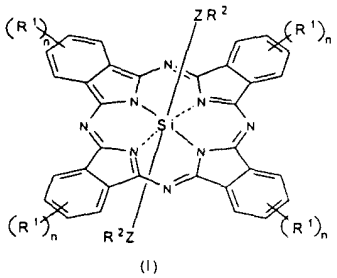
以上所述的用于形成含颜料微胶囊的微胶囊化方法可在本发明的溶剂混合物中或在不同溶剂或溶剂混合物中进行。如果微胶囊化是在本发明的溶剂混合物中进行，那么该溶剂混合物

（含颜料微胶囊在其中形成）可直接用作电泳液。然而，如果微胶囊化过程是在不同的溶剂中进行，那么形成的微胶囊必须从溶剂中分离并重新分散于本发明的溶剂混合物中，以形成电泳液。

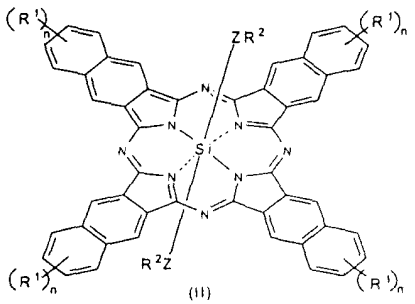
本发明的第二个方面涉及一种新颖的电泳液，该电泳液包括（1）分散于本发明的溶剂混合物中的带电荷颜料微粒，以及（2）硅酞菁或萘酞菁染料和铜酞菁或萘酞菁染料的混合物。

染料的混合物

把由上述方法制备的带电荷的原颜料微粒或带电荷的含颜料微胶囊或微粒分散于溶剂混合物中。把染料混合物也加入并溶解于溶剂混合物中。披露在共同未决申请－2002 年 5 月 17 日提交的美国申请 60/381,263 中的硅酞菁或萘酞菁染料由下述化学式表示：



(I)



(II)

其中：

n 在硅酞菁（I）中是 0 至 4，或在硅萘酞菁（II）中是 0 至 6；

R^1 独立地是 R_f-A-（其中 R_f 是如下述所定义，A 是单链-CH_2O-、-CH_2CH_2O-、或-CO-）、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、R'O－、R'S－、R'R"N－、R'CO－、R'OCO－、R'COO－、R'CONR"－、R'R"NCO－、R'NHCONR"－、R'SO_2NR"－、R'R"NSO_2－、或者它们的卤化、尤其是氟化衍生物，其中 R'和 R"独立地是氢、R_f（如下述所定义）、烷基、芳基、芳烷基、或者烷芳基；

Z 是 O 或者 NR'，其中 R'如上述所定义；

R^2 是氢、R_f－B－（其中 R_f 如下述所定义，并且 B 是单键－CH_2－或者－CH_2CH_2－）、烷基、氟化烷基、或者 $SiR^3R^4R^5$，其中 R^3、R^4、和 R^5 独立地是具有 1 至 20 个碳原子的烷基或者氟化烷基，或者具有 2 至 40 个碳原子的烷氧基或者氟化烷氧基；以及 R_f 是低分子量（100 至 100,000）氟化聚合或者低聚部分，它是由一种或者多种氟化单体制备而成，氟化单体选自由环氧化物、氢化呋喃、环内酯（cyclolactone）、环内酰胺(cyclolactam)、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯醚、和乙烯烷烃组成的组。

通过选择取代基 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R_f，以及 n，使得硅酞菁染料中总的氟含量至少占染料分子重量的 20％，较好至少 30％，优选至少 50％。

在化学式为（I）和（II）的化合物中，n 优选为 0－2，R^1 较好为具有 1 至 20 个碳原子、优选具有 1 至 12 个碳原子的烷基、氟化烷基、烷氧基、或者氟化烷氧基。取代基 Z 优选是氧。取代基 R^2 优选是氢、R_f－CH_2－、烷基、和氟化烷基（如上述所定义）、或者－$SiR^3R^4R^5$，其中 R^3、R^4、和 R^5 独立地是烷基，如甲基、或者具有 8 至 10 个碳原子的氟化烷基链，更优选氟化烷基链，如－$(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$ 或者－$(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$，或者具有 6 至 18 个碳

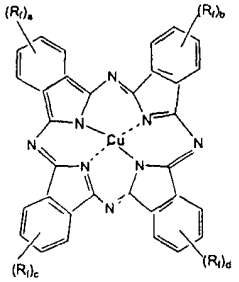
原子的氟化烷氧基，更优选氟化烷氧基如 $-OCH_2(CF_2)_{12}CF_3$ 或者 $-OCH_2(CF_2)_6CF_3$。

R_f 如上述所定义并且优选为低分子量（分子量 = 200 至 20,000，更优选 400 至 10,000）氟化聚合物或者低聚物，如全氟聚醚和氢氟聚醚，它们衍生自单体全氟环氧丙烷（perfluoropropylene oxide），或者衍生自低聚物如 Dupont 公司的 Krytox®K-fluids（三氟均聚物）和 Ausimont 公司的 HT 或者 ZT 系列；衍生自三氟氯乙烯单体的聚（三氟氯乙烯），或者衍生自低聚物，如来自 Halocarbon Product 公司（新泽西州的 River Edge）的卤烃油。更优选地，R_f 是衍生自氟化环氧化物的聚合链。例如，它可以是 $-CF_2[C(CF_3)FCF_2O]_nCF_2CF_3$。

当 R^1 是 R_f-A- 时，A 优选为 $-CH_2O-$、$-CH_2CH_2O-$、或者 $-CO-$。当 R^2 是 R_f-B- 时，B 优选为 $-CH_2-$。

如在共同未决美国专利申请 - 2002 年 5 月 17 日提交的美国申请 60/381,263 中所描述的，这些硅染料可以用传统的方法来制备。

美国专利第 3,281,426 号披露了对本发明有用的铜酞菁染料。最优选的铜染料可以由下面的化学式表示：



CuPc-R_f
(a,b,c,d=0-4, a+b+c+d≥3)

(III)

硅染料与铜染料的重量比为约 1/10 至约 10/1，较好为约 1/4 至

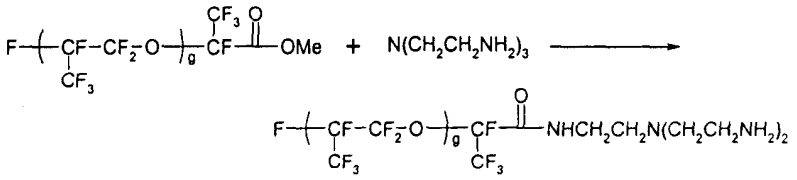
约 4/1，更好为约 1/2 至 2/1。本发明的第三个方面涉及一种电泳显示器，该电泳显示器包括显示盒，这些显示盒以本发明的第一个方面或第二个方面的电泳显示液进行填充。该显示器可以是传统的分区式显示器、或用微胶囊化方法（如在美国专利第 5,961,804 号和第 5,930,026 号中所描述的）制备的显示器、或用微型杯技术（如在 WO 01/67170 中所描述的）制备的显示器。

实施例

以下所描述的实施例，是为便于本领域技术人员能够更清楚地了解并实施本发明，不应理解为是对本发明范围的限制，而仅仅是对本发明的说明和示范。

制备 1

活性保护胶体 R_f - 胺的合成



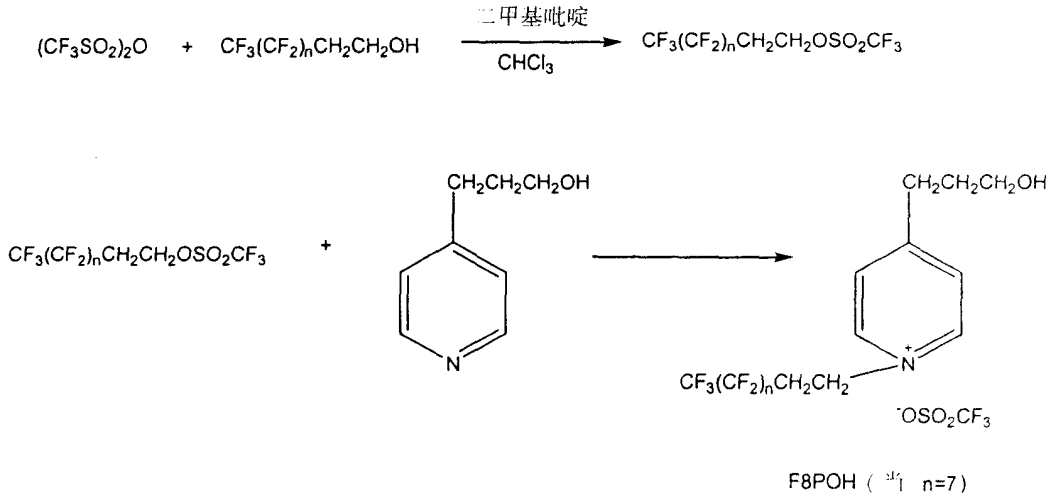
将 17.8 克 Krytox® 甲酯（分子量 = 约 1780，g = 约 10，DuPont 公司），溶解于含有 12 克 1,1,2 - 三氯三氟乙烷（Aldrich 公司）和 1.5 克α,α,α-三氟甲苯（Aldrich 公司）的溶剂混合物中。在室温、搅拌下，经过 2 小时把形成的溶液滴入另一溶液，该溶液为 25 克α,α,α-三氟甲苯和 30 克 1,1,2-三氯三氟乙烷中含有 7.3 克三（2 - 氨乙基）胺（Aldrich 公司）。然后再搅拌混合物 8 小时以使反应完全。粗产物的红外光谱清楚地表明在 1780cm^{-1} 处甲酯的 C = O 振动消失，而在 1695cm^{-1} 处出现酰胺产物的 C = O 振动。通过旋转蒸发及其后的在 100℃真空解吸 4 至 6 小时除去溶剂。然后将粗产物溶解

于 50ml 的 PFS2 溶剂（来自 Ausimont 公司的全氟聚醚），用 20ml 的乙酸乙酯萃取 3 次，之后进行干燥，获得 17 克纯产物（Rf－胺 1900），该产物在 HT200 中表现出极好的溶解性。

按照相同的步骤，还合成了其他具有不同分子量的活性 Rf 胺，如 Rf－胺 4900（g=约 30）、Rf－胺 2000（g=约 11）、Rf－胺 800（g=约 4）、和 Rf－胺 650（g=约 3）。也通过相同的步骤制备了 Rf－胺 350，不同之处在于用 $CF_3CF_2CF_2COOCH_3$（来自 SynQuest Labs，佛罗里达州的 Alachua）代替 Krytox®甲酯。

制备 2

活性氟化吡啶鎓盐的合成



在一烧瓶中将 3.21 克（30.0 毫摩尔）2,6－二甲基吡啶（Aldrich 公司）和 11.6 克（25.0 毫摩尔）1H,1H,2H,2H－全氟癸醇 [$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$，n = 7]溶解于 150ml 氯仿并在 0℃浴中冷却。在搅拌下、用 30 分钟，在该溶液中滴入预溶解在 100ml 氯仿中的 8.5 克（30.0 毫摩尔）三氟甲磺酐（trifluoromethanesulfonic anhydride）。在室温下再搅拌混合物至少 8 小时以使反应完全。反应混合物用去离子水洗涤三次，用硫酸镁干燥并除去溶剂。粗产物

从庚烷/二氯甲烷中重结晶并用庚烷清洗。获得 12.45 克（产率：83.6%）白色晶体（1H,1H,2H,2H－全氟癸基 triflate，$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OSO_2CF_3$，n = 7）。

将制得的 5.96 克（10 毫摩尔）1H,1H,2H,2H－全氟癸基三氟甲烷磺酸盐（perfluorodecyl triflate）加入含有 30ml 二氯甲烷和 1.37 克（10 毫摩尔）4－吡啶丙醇（Aldrich 公司）的溶液中。搅拌反应混合物 6 小时以使反应完全。沉降后，分离下层并干燥。获得 5.59 克浅黄色固体，1－（3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10－十七氟－癸基）－4－（3－羟基－丙基）－吡啶鎓三氟甲磺酸盐（pyridinium trifluoromethanesulfonate）（以后称作 F8POH）。

按照相同的步骤还合成了其他具有不同烷基链的氟化吡啶鎓盐，例如，n=6、n=9、n=11、和 n=5、6、7、8 等的混合物。

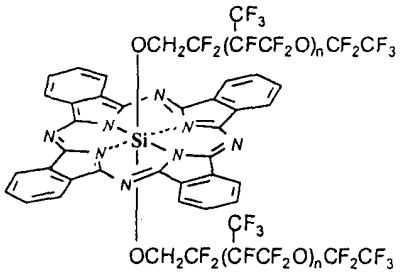
制备 3 至 7

下述 5 个制备说明氟化硅酞菁染料的合成。

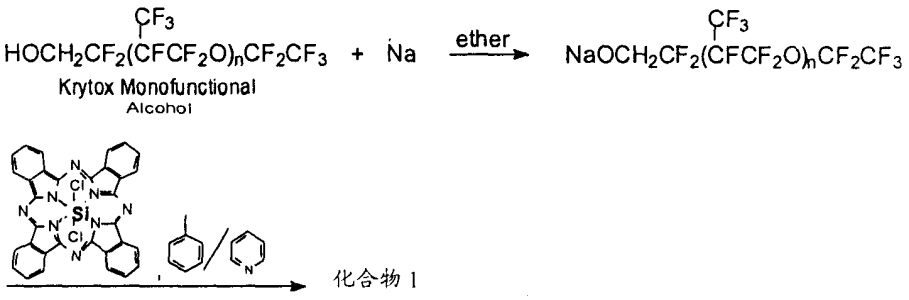
制备 3：化合物（1）的合成

如下面的图解 1 所显示，两步一锅的过程涉及高氟化醚醇（Krytox™，来自 DuPont 公司）转化为其钠盐，然后无需分离，就与二氯化硅酞菁（Aldrich 公司）进行反应。

化合物（1）的结构



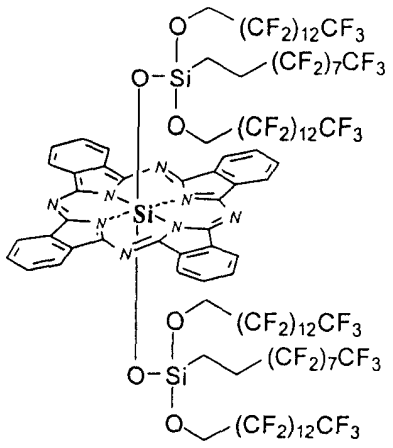
图解 1：化合物（1）的合成路线



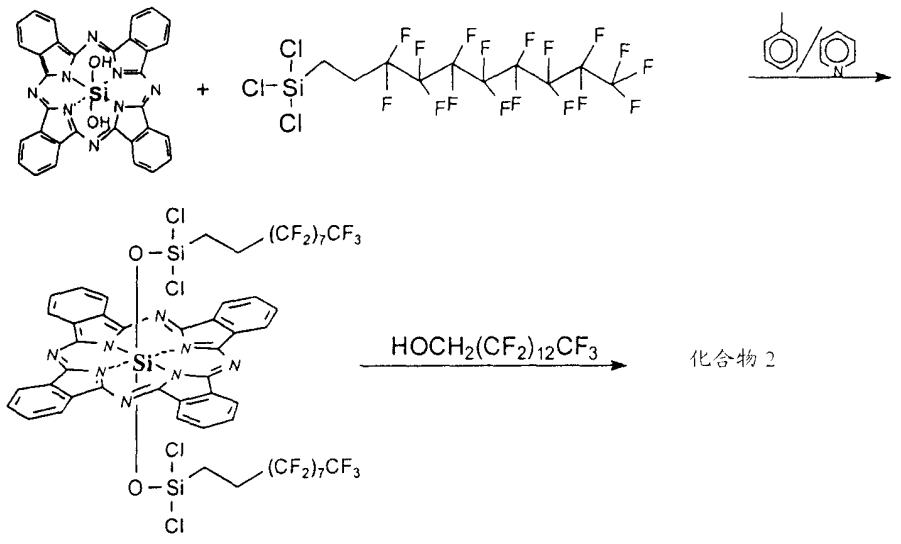
在氩气氛下，Krytox™单官能乙醇（分子量为 1571，6.51 克，4.15 毫摩尔，DuPont 公司）、钠块（0.14 克，6.09 毫摩尔）、和无水乙醚（20mL）的混合物回流 23 小时。把生成的混合物加入到二氯化硅酞菁[二氯（29H,3H－酞菁（phthalocyaninato））硅]（$SiPcCl_2$；1.00 克，1.64 毫摩尔，Aldrich 公司）、甲苯（80mL）、和吡啶（20mL）的悬浮液中，其中每种试剂经过移液管（不加未反应的钠块）通过蒸馏（~10mL 馏份）干燥。生成的混合物通过迪安－斯达克榻分水器缓慢蒸馏 24 小时（~40mL 馏份）以除去水分。将获得的蓝色悬浮液与 Al_2O_3（活性级别 1，中性，44 克，Fisher Scientific 公司）混合并在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸发至干燥。把生成的蓝色固体加入到抽提套管中，并用乙醚（300mL，Fisher Scientific 公司）和索格利特萃取器（Soxhlet extraction）提取 21 小时。在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干生成的暗蓝色提取液。得到暗蓝色粘性固体化合物（1）（5.66 克，92％）。

制备 4：化合物（2）的合成

化合物（2）的结构



图解 2：化合物（2）的合成路线

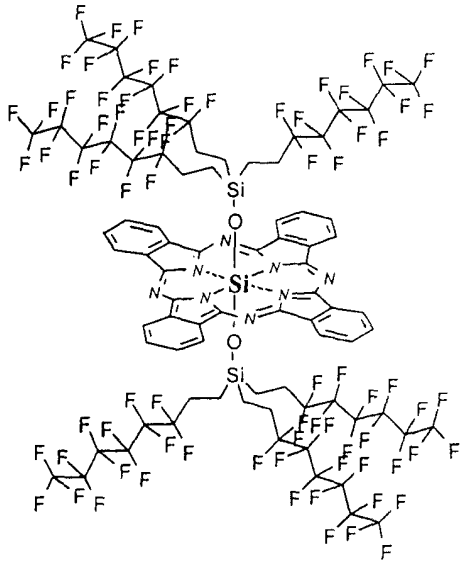


如图解 2 中所示，（十七氟－1,1,2,2－四氢癸基）三氯硅烷（1.30mL，Gelest 公司）和一悬浮液组成的混合物回流 14 小时，该悬浮液由 SiPc（OH）$_2$（0.51 克，0.87 毫摩尔，Aldrich 公司）、甲苯（80mL）、和吡啶（20mL）组成，其中每种试剂通过蒸馏（~15mL 馏份）干燥。冷却至室温后，把 1H,1H－全氟－1－十四醇（6.21

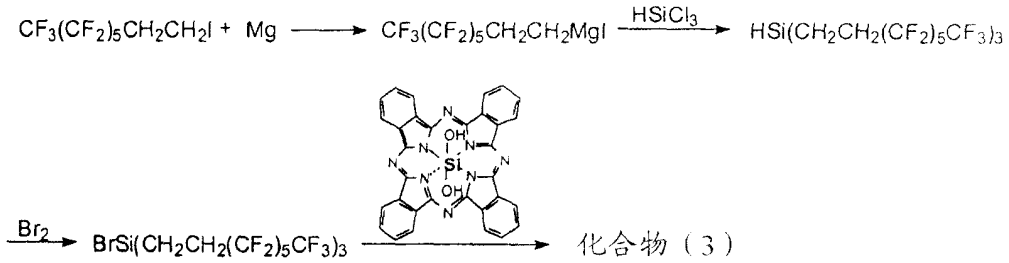
克，0.89 毫摩尔，Lancaster 公司）加入到生成的溶液中，并将混合物缓慢蒸馏 23 小时（~15mL 馏份）。获得的蓝色溶液与 Al_2O_3（20 克，活性级别 1，中性，Fisher Scientific 公司）混合，并在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干。把生成的蓝色固体加入套管中并用 PFS－2^{TM}（150mL，Ausimont 公司）和索格利特萃取器提取 6 小时。在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干生成的暗蓝色提取液。得到暗蓝色粘性固体化合物（2）（3.44 克，产率 91％）。

制备 5：化合物（3）的合成

化合物（3）的结构



图解 3：化合物（3）的合成路线



A. 溴代硅烷（A）：$BrSi(CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3)_3$ 的合成

依据“有机化学期刊”（*J. Org. Chem.*），1997 年，卷 62，2917－2924 页中描述的合成反应，对这一过程进行了修改。将镁屑（1.00 克，40.9 毫摩尔，Aldrih 公司）、2 块碘晶体（Fisher Scientific 公司）、和无水乙醚（10.0mL，Fisher Scientific 公司）的混合物回流 40 分钟，然后冷却至室温。将无水乙醚溶液（50mL，Fisher Scientific 公司）中的 1－碘－1H,1H,2H,2H－全氟辛烷（12.2 克，25.6 毫摩尔，Lancaster 公司）经过 30 分钟逐滴加到上述混合物中。混合物回流 15 小时。冷却后将三氯硅烷（0.80mL，7.98 毫摩尔，Aldrich 公司）加入到生成的悬浮液中，并将悬浮液再回流 21 小时。过滤获得的悬浮液以除去未反应的镁屑。合并滤液和饱和氯化铵水溶液（30mL），用 PFS－2™（3×20mL，Ausimont 公司）萃取混合物。萃取液用无水硫酸钠干燥，并在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸发至干燥。得到的黄色半固体与 PFS－2™（20mL）混合，并在混合物中通过注射管加入溴（0.5mL，9.76 毫摩尔，Acros 公司）。在室温搅拌生成的溶液 14 小时。用丙酮（4×20mL，Fisher Scientific 公司）洗涤获得的暗橙色溶液，并在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸发至干燥。得到 8.67 克黄色半固体产物溴化硅烷（A）（在三氯硅烷基础上的产率为 95％）。

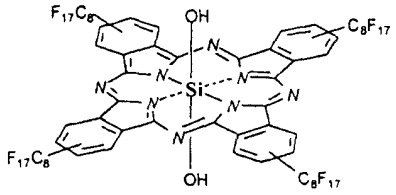
B. 化合物（3）的合成

如图解 3 所示，溴化硅烷（A）和一悬浮液的混合物回流 26 小时，在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸发至干燥，并与 PFS－2™（50mL，Ausimont 公司）和 Al_2O_3 III（中性，20 克，Fisher Scientific 公司）混合，所述悬浮液由 $SiPc(OH)_2$（1.50 克，2.60 毫摩尔，Aldrich 公司）、甲苯（150mL，Fisher Scientific 公司）、和吡啶（15mL，Fisher Scientific 公司）组成，其中每种试剂通过蒸馏

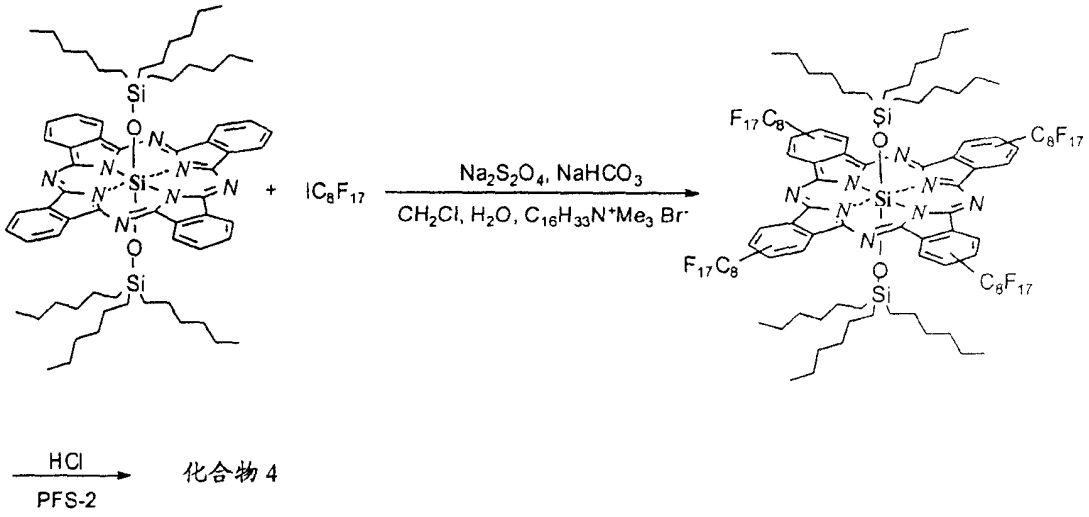
（~8mL 馏份）干燥。过滤生成的悬浮液，用 PFS－2 并通过索格利特萃取器提取残留物。合并滤液和提取液，并过滤，所得的滤液在抽真空（1 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸发至干燥。得到蓝色蜡状产物化合物（3）（2.44 克，在 SiPc（OH）$_2$ 基础上的产率为 35 %）。

制备 6：化合物（4）的合成

化合物（4）的结构



图解 4：化合物（4）的合成路线

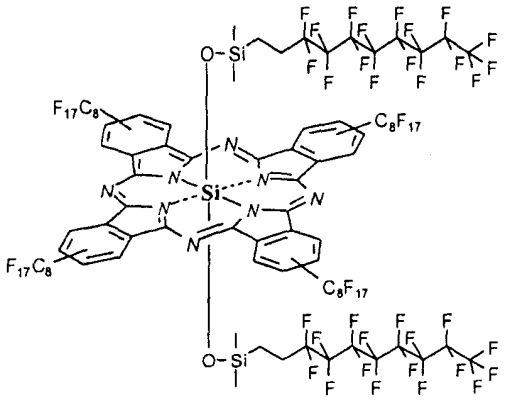


如图解 4 所示，把连二亚硫酸钠（0.80 克，4.60 毫摩尔，Fluka 公司）和碳酸氢钠（0.40 克，4.76 毫摩尔，Aldrich 公司）的混合物加入到一悬浮液中，该悬浮液由二（三己基甲硅烷氧基）硅酞菁

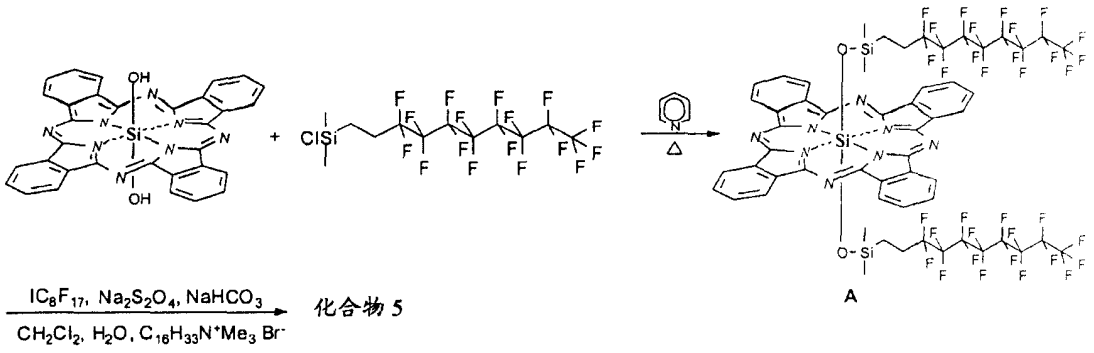
（silicon phthalocyanine bis(trihexylsilyloxide)）（0.36 克，0.30 毫摩尔，Aldrich 公司）、十六烷基三甲基溴化铵（0.20 克，Aldrich 公司）、CH_2Cl_2（20mL，高效液相色谱级，Fisher Scientist 公司）、和蒸馏水（20mL）组成。在室温下剧烈搅拌生成的悬浮液 14 小时。向得到的混合物中加入蒸馏水（20mL）、丙酮（10mL，FisherScientific 公司）、和 PFS－2^{TM}（10mL，Auismont 公司）。分离 CH_2Cl_2 和 PFS－2^{TM} 层并用水洗涤（3×20mL）。加入浓盐酸溶液（10mL，Fisher Scientific 公司）和 PFS－2^{TM}（100mL），在室温下剧烈搅拌生成的混合物 16 小时。分离 PFS－2^{TM} 层，用 20mL 蒸馏水洗涤 3 次，用无水 Na_2SO_4 干燥，在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸发至干燥。生成的暗蓝色油状物用尺寸为 1.5×15cm 的柱子进行色谱柱分离（Al_2O_3 III，中性，Fisher Scientific 公司），首先用 PFS－2^{TM}（Auismont 公司）洗脱，然后用乙醚（高效液相色谱级，Fisher Scientific 公司）洗脱。得到暗蓝色产物化合物（4）（0.062 克，产率 9%）。

制备 7：化合物（5）的合成

化合物（5）的结构



图解 5：化合物（5）：$SiPc\text{-}C_8F_{17}$ 的合成路线



A. $SiPc(OSi(CH_3)_2(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ 的合成

如图解 5 所示，（十七氟－1,1,2,2－四氢癸基）二甲基氯硅烷（2.50 克，4.63 毫摩尔，Gelest 公司）和一悬浮液组成的混合物缓慢蒸馏 5 小时（~55mL 馏份），该悬浮液由 $SiPc(OH)_2$（1.00 克，1.74 毫摩尔，Aldrich 公司）和吡啶（140mL，Fisher Scientific 公司）组成，其中每种试剂通过蒸馏（~10mL 馏份）干燥。在抽真空（1 托）下通过旋转蒸发（60℃）将生成的暗蓝色溶液蒸干。用乙醇－水混合物（1:1，50mL）洗涤得到的固体，并过滤将其除去，干燥（60℃，60 托），溶解在 CH_2Cl_2（120mL）中并过滤。在抽真空（1 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干滤液。得到蓝色固体（2.26 克，在 $SiPc(OH)_2$ 基础上的产率为 82％）。

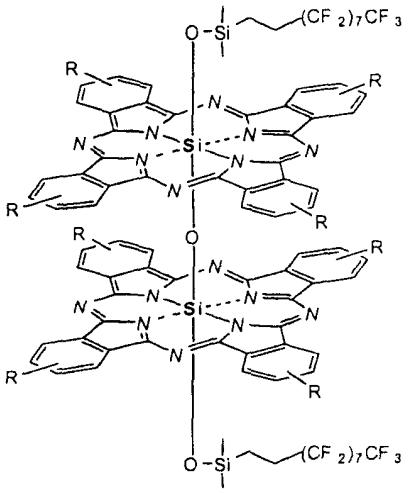
B. 化合物（5A 和 5）的合成

把连二亚硫酸钠（1.60 克，9.19 毫摩尔，Fluka 公司）和碳酸氢钠（0.80 克，9.52 毫摩尔，Aldrich 公司）的混合物加入到一悬浮液中，该悬浮液包含硅酞菁和从上述过程 5.A 中得到的 $SiPc(OSi(CH_3)_2(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$（2.26 克，1.43 毫摩尔）。在室温和剧烈搅拌下，把 1－碘全氟辛烷（4.0 克，7.33 毫摩尔，Lancaster 公司）、十六烷基三甲基溴化铵（0.20 克，0.55 毫摩尔，Aldrich 公司）、CH_2Cl_2

（50mL）、和 H_2O（50mL）加入到该混合物中。在室温下持续搅拌得到的混合物 18 小时，然后加入 H_2O（20mL）和 PFS－2^{TM}（40mL）。分离出下面的有机层，并在抽真空（1 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干。得到的暗蓝色油状物通过填充有 AL_2O_3 III（中性，Fisher Scientific 公司）的柱子（1×10cm），以 PFS－2^{TM} 为洗脱剂进行色谱分离。收集具有蓝色产物的部分并在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干。得到蓝色固体（1.41 克，产率 30％）。

除了化合物（5A）和化合物（5）之外，还发现少量的化合物（6A）和化合物（6），并已从反应产物中鉴定并分离出来。

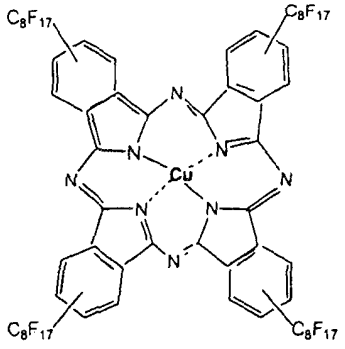
氟化硅酞菁化合物（6 和 6A）的结构



其中 R 在化合物（6A）中是 H 或在化合物（6）中是 $C_mH_nF_p$（m=1 至 18，n+p≤2m+1）。

制备 8: 铜酞菁染料（7）的合成

化合物（7）: $CuPc-C_8F_{17}$ 的结构



按照美国专利第 3,281,426 号制备了氟化铜酞菁染料 [$CuPc-C_8F_{17}$，化合物（7）]。将铜酞菁（41.0 克，71.2 毫摩尔，Aldrich 公司）和 1－碘全氟辛烷（370 克，678 毫摩尔，SynQuest 公司）的混合物加入 1 加仑容量的具有玻璃衬里的压力反应器（Parr Instrument 公司）中。在 1 托下反应器真空密封并加热到 375℃反应 3 天。得到的粗产品与 200 克的硅藻土（Fisher Scientific 公司）混合，并用 4 升的 PFS－2^{TM} 在索格利特萃取器中提取 5 天。用 4 升丙酮洗涤得到的暗蓝色溶液 3 次，并在抽真空（~5 托）下通过旋转蒸发（60℃）蒸干。得到暗蓝色固体化合物（7）（106 克，产率为 66％）。用相同的方法可从铜萘酞菁制得全氟铜萘酞菁染料。

制备 9: 含 TiO_2 微粒的制备

把 9.50 克 Desmodur® N3400 脂族聚异氰酸酯（来自 Bayer AG 公司）和 0.49 克三乙醇胺（99％，Dow 公司）溶解于 3.79 克丙酮（气液色谱法测定最低为 99.9％，Burdick & Jackson 公司）中。在生成的溶液中，加入 13 克 TiO_2 R706（DuPont 公司）并在室温下用转子－定子均化器（IKA ULTRA-TURRAX T25）均化 2 分钟。加入一溶液，该溶液包含 0.45 克 F8POH（来自制备 2）、1.67 克 1,5－戊二醇（BASF 公司）、1.35 克聚环氧丙烷（分子量 = 750，来自

Aldrich 公司）、和 2.47 克丙酮（气液色谱法测定最低为 99.9%，Burdick & Jackson 公司），并均化 1 分钟；最后加入 0.32 克 2% 的二月桂酸二丁锡（Aldrich 公司）的丙酮溶液，并再均化 1 分钟。在生成的淤浆中，加入在 40.0 克 HT－200（Ausimont 公司）中的 0.9 克 Rf－胺 4900（按照制备 1 的步骤制成）并均化 2 分钟，接着加入额外的在 33.0 克 HT－200 中的 0.9 克 Rf－胺 4900 和 0.35 克全氟化铜酞菁染料 CuPc-C_8F_{17}（来自制备 8），并均化 2 分钟。

获得具有低粘度的微胶囊分散体。然后在 50℃对获得的微胶囊分散体加热过夜，接着在 80℃和低剪切下再搅拌 1 小时以对微粒进行后固化。用 400 目（38 微米）的筛子过滤经后固化的微胶囊分散体并用 IR－200 水分分析仪（Denver Instrument 公司）测量过滤的分散体的固体含量，固体含量为 32%（重量）。用 Beckman Coulter LS230 微粒分析仪测量了过滤的分散体的微粒尺寸分布。平均直径为 1.02μm，标准偏差为 0.34μm。

制备 10：微型杯显示器的制备

制备 10A：底涂层的透明导电膜

充分混合含有 33.2 克 EB 600™（UCB 公司，佐治亚州的 Smyrna）、16.12 克 SR 399™（Sartomer 公司，宾夕法尼亚州的 Exton）、16.12 克 TMPTA（UCB 公司，佐治亚州的 Smyrna）、20.61 克 HDODA（UCB 公司，佐治亚州的 Smyrna）、2 克 Irgacure™ 369（Ciba 公司，纽约的 Tarrytown）、0.1 克 Irganox™ 1035（Ciba 公司）、44.35 克聚甲基丙烯酸乙酯（分子量为 515,000，Aldrich 公司，威斯康星州的 Milwaukee）、和 399.15 克丁酮的底涂层溶液，然后用 4 号压延棒（drawdown bar）把这种底涂层溶液涂布到 5 密耳（mil）透明导电膜上（ITO/PET 膜，5 密耳 OC50，来自弗吉尼亚州 Martinsville 的 CPFilms 公司）。把该涂布的 ITO 膜放入 65℃的烘箱中干燥 10 分钟，然后用紫外线传送装置（DDU 公司，加利福尼亚

的 Los Angles）在氮气氛下进行固化，其剂量为 1.8 J/cm^2。

制备 10B：微型杯的制备

表 1 微型杯组分

成分	重量份数	来源
EB 600	33.15	UCB
SR 399	32.24	Sartomer
HDDA	20.61	UCB
EB1360	6.00	UCB
Hycar X43	8.00	BF Goodrich
Irgacure 369	0.20	Ciba
ITX	0.04	Aldrich
抗氧化剂 Ir1035	0.10	Ciba

将 33.15 克 EB 600^{TM}（UCB 公司，佐治亚州的 Smyrna）、32.24 克 SR 399^{TM}（Sartomer 公司，宾夕法尼亚州的 Exton）6 克 EB 1360^{TM}（UCB 公司，佐治亚州的 Smyrna）、8 克 Hycar 1300×43（活性液态聚合物，Noveon 公司，俄亥俄州的 Cleveland）、0.2 克 Irgacure^{TM} 369（Ciba 公司，纽约的 Tarrytown）、0.04 克 ITX（异丙基－9H－噻吨－9－酮，Aldrich 公司，威斯康星州的 Milwaukee）、0.1 克 Irganox^{TM} 1035（Ciba 公司，纽约的 Tarrytown）、和 20.61 克 HDDA（二丙烯酸－1,6－已二醇酯，UCB 公司，佐治亚州的 Smyrna），在室温下用 Stir-Pak 混合器（Cole Parmer 公司，伊利诺伊州的 Vernon）彻底混合约 1 小时，然后用离心机以 2000 转/分钟的转速脱气约 15 分钟。

把微型杯组分缓慢地涂布到电铸制成的 4″×4″镍凸模上，该凸模是用于获得 72μm（长度）×72μm（宽度）×35μm（深度）×13μm（微型杯之间分隔壁的顶部表面宽度）的微型杯阵列。使用一塑料刮刀除去过量的液，并把该组分平缓地挤入镍模的“凹处”。把经涂布的镍模在 65℃的烘箱中加热 5 分钟，并使用 GBC Eagle 35 层

合机（GBC 公司，伊利诺伊州的 Northbrook）和采用底涂层的 ITO/PET 薄膜（在制备 10A 中制备）进行层压，其中底涂层朝向镍模子，而该层合机设置如下：辊温度为 100℃、层压速度为 1 英尺/分钟以及辊间隙为“粗轨距”（“heavy gauge”）。使用紫外线强度为 2.5mJ/cm^2 的紫外线固化工段来固化面板 5 秒钟。然后从镍模以大约 30 度的角度剥掉 ITO/PET 薄膜，从而在 ITO/PET 薄膜上制成 4″×4″微型杯阵列。观察到可接受的微型杯阵列脱模。如此获得的微型杯阵列用紫外线传送装置固化系统（DDU 公司，加利福尼亚的 Los Angles）进一步进行后固化，其紫外线剂量为 1.7J/cm^2。

制备 10C：用密封组分填充和密封

使用 0 号压延棒把 1 克电泳液填充进依据制备 10B 制成的 4″×4″微型杯阵列，该电泳液含有 6%（干重）的 TiO_2 微胶囊（依据制备 9 制成）和 1.3%（重量）的在 HT-200（Ausimont 公司）中的全氟化铜酞菁染料（CuPc-C_8F_{17}，来自制备 8）。用橡胶片将过量的液刮除。

然后用通用刮刀涂板器把密封组分涂布到经填充的微型杯上，然后在室温干燥，从而形成大约 2 至 3 微米干厚，具有良好均匀性的无缝密封层。该密封溶液是通过将 0.48 份（重量）KFG1901x（来自 Shell Elastomer LLC 公司）、0.91 份 KRPG6919（来自 Shell Elastomer LLC 公司）、和 8.19 份 KG1650（来自 Shell Elastomer LLC 公司）与 79.9 份 Isopar E（来自 Exxon Mobil 公司）和 8.88 份乙酸异丙酯进行混合而制成。然后，在该混合物中，加入 0.043 份 BYK142 和 0.18 份 SL7500。用 Silverson 混合器以 10500 转/分钟的转速混合生成的溶液 3 分钟。在混合下，把 1.43 份碳黑 VXC72（来自 Cabot 公司）加入该溶液中。在 10500 转/分钟的转速下，混合持续 45 分钟。通过 20μm 的过滤器过滤最后的分散体以备使用。

制备 10D：电极层的层压

用压延棒将一粘合剂溶液涂布于 ITO/PET 导电膜（5 密耳 OC50，来自 CPFilms 公司）的 ITO 一侧，该粘合剂溶液含有 10 份（重量）25％的 Orasol™ 黑 RLI（来自 Ciba Specialty 化学制品公司）丁酮溶液、在 130 份（重量）丁酮中的 20 份（重量）Duro-Tak™ 80-1105 粘合剂（来自 National Starch 公司）。

然后在 100℃使用层合机以 20cm/min 的线速度将经涂布的膜层压于经密封的微型杯。

实例 1：比较例

将电泳液填充进依据制备 10 制成的微型杯显示器组装件，并进行密封，该电泳液含有 6％（干重）的含 TiO_2 微粒（依据制备 9 制成）和 1.3％（干重）的在全氟聚醚溶剂 HT200（来自 Ausimont 公司）中的全氟化铜酞菁染料（CuPc-C_8F_{17}，依据制备 8 制成）。如此制成的显示器放置在电温控装置（thermoelectric module）上以控制显示器的操作温度。显示器是用±20V 和 0.2Hz 电脉冲波形进行驱动。来自连接于光源的纤维光缆的入射光照射到显示器上，收集反射光并通过光电检测器转换成电信号，最后显示器电光响应显示于示波器的屏幕上。用上述装置在室温和 0℃测量的电光响应分别示于图 1a 和 1b 中。光输出信号的强度和斜率可分别直接与显示器的对比度和响应速率关联。正如可以从图 1a 和 1b 清楚看到的，在 0℃操作的显示器比在 20℃操作的显示器具有明显更慢的响应速率和更弱的光输出或对比度。

在样品的接通和断开状态之间的光强度差异对操作温度作图，并示于图 1c 中。箭头表示操作温度变化的顺序。在此情况下，测量的温度顺序是 20℃、15℃、10℃、5℃、0℃、5℃、10℃、15℃、和 20℃。正如可以从图 1c 看到的，比较例 1（仅含有铜酞菁染料）

的显示器的对比度随操作温度的下降而大幅度下降。从图 1c 也可明显观察到显著的温度滞后回线。

实例 2：共溶剂的影响

重复实例 1 的步骤，不同之处在于用 ZT180（一种氢氟聚醚溶剂，也来自 Ausimont公司）代替 20％（重量）的全氟聚醚溶剂 HT200。

对用该电泳液制备的显示器按照比较例 1 进行评估。正如可以从图 2a 和 2b 看到的，用 ZT－180 代替 20％（重量）的电介质溶剂 HT－200 显著改善了显示器的对比度、响应速率、和温度范围。当操作温度从室温降低到 0℃时，既没有观察到显示器对比度的显著降低也没有观察到温度滞后。

实例 3：染料混合物的影响

重复实例 1 的步骤，不同之处在于用氟化硅酞菁染料（化合物 5，SiPc-C_8F_{17}，依据制备 7 制成）和全氟铜酞菁染料（CuPc-C_8F_{17}，依据制备 8 制成）的混合物代替铜酞菁染料。该液含有 0.65％（干重）CuPc-C_8F_{17}和 0.65％（干重）SiPc-C_8F_{17}染料（1:1 的比例）。

用该电泳液制备的显示器按照比较例 1 的程序进行评估。如图 3a 和 3b 所示，使用 1:1 氟化染料混合物导致在低温下对比度和响应速率的显著改善。事实上，该显示器在 0℃的性能要好于在室温的性能。通过使用染料混合物也显著降低了温度滞后回线。

实例 4：结合效应

如在比较例 1 中一样，将电泳液填充进微型杯显示器组装件，并进行密封，该电泳液含有 6 份（干重）含 TiO_2微粒（依据制备 9 制成）、0.5 份（干重）CuPc-C_8F_{17}染料（依据制备 8 制成）、0.5 份（干重）氟化硅酞菁染料（化合物 5；SiPc-C_8F_{17}，依据制备 7 制成）、

18.6 份 ZT180、和 74.4 份 HT200。

对用该电泳液制备的显示器按照比较例 1 的程序进行评估。当与比较例 1 比较时，制得的显示器在 0℃的性能具有明显的改善（图 4a）。在 0 至 25℃之间没有观察到任何温度滞后回线（图 4b）。事实上，在整个试验温度范围内，显示器性能基本上没有变化。

虽然本发明已经参考其特定的具体实施例而加以描述，但是对于本领域技术人员来说，可以做多种的改变，以及有多种的等效物可以取代，而不偏离本发明的真正精神和范围。此外，可以做许多修改来适合特殊的情况、材料、组分、工艺、一个工艺步骤或多个步骤，而不偏离本发明的目的、精神和范围。所有这些改动均在所附的本发明专利申请权利要求范围内。

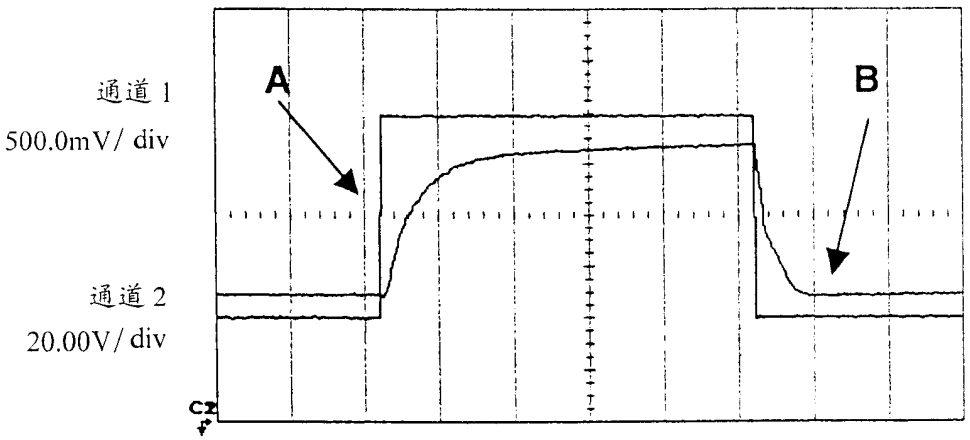

通道 1
500.0mV/ div
通道 2
20.00V/ div
A
B

图 1a

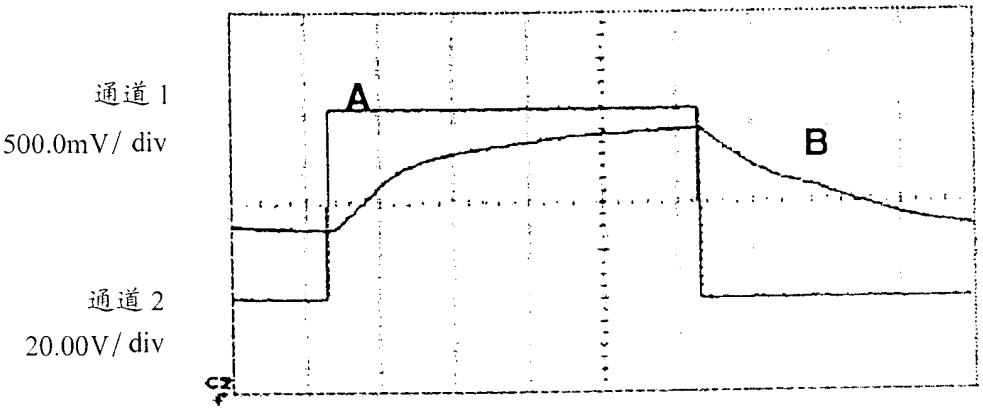

通道 1
500.0mV/ div
通道 2
20.00V/ div
A
B

图 1b

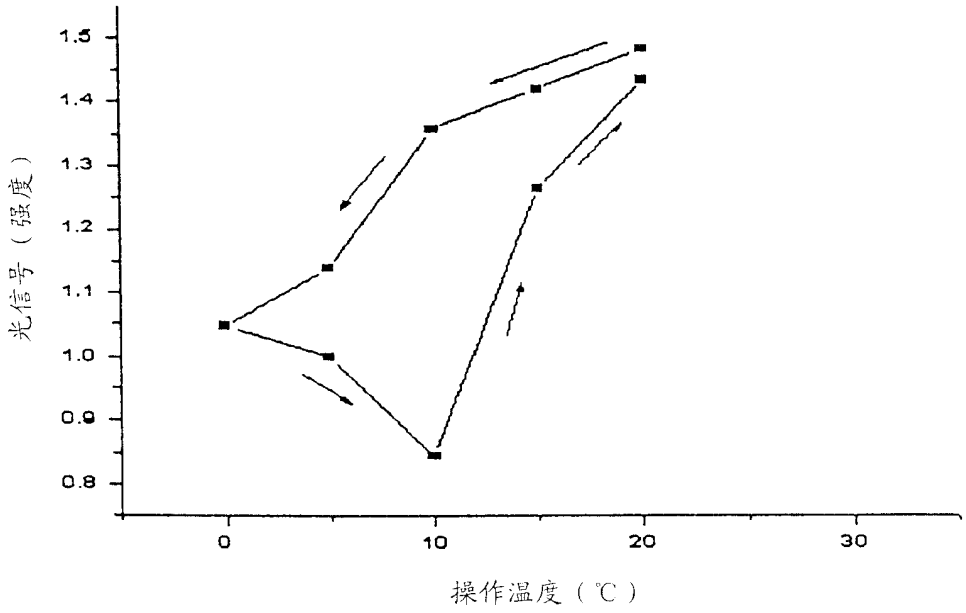


图 1c

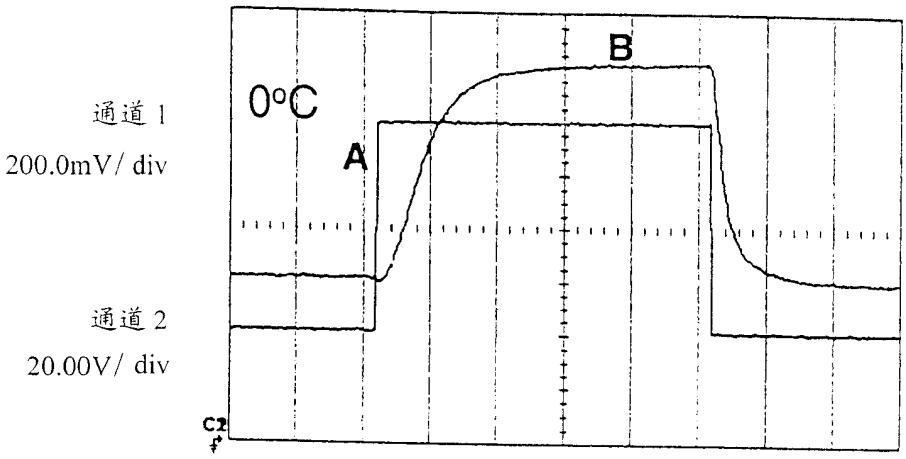

通道 1
200.0mV/ div
通道 2
20.00V/ div
0°C
A
B
C2

图 2a

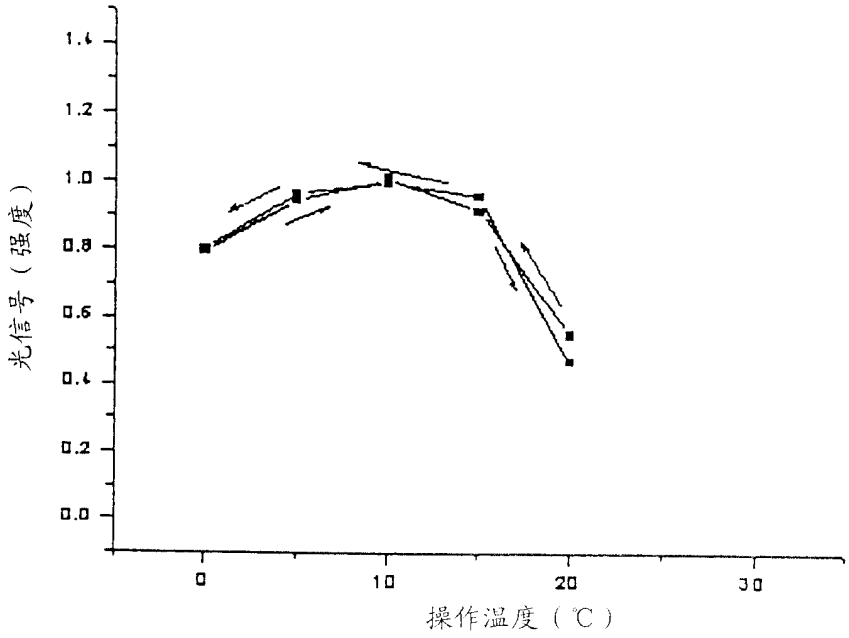

光信号（强度）
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
操作温度（℃）

图 2b

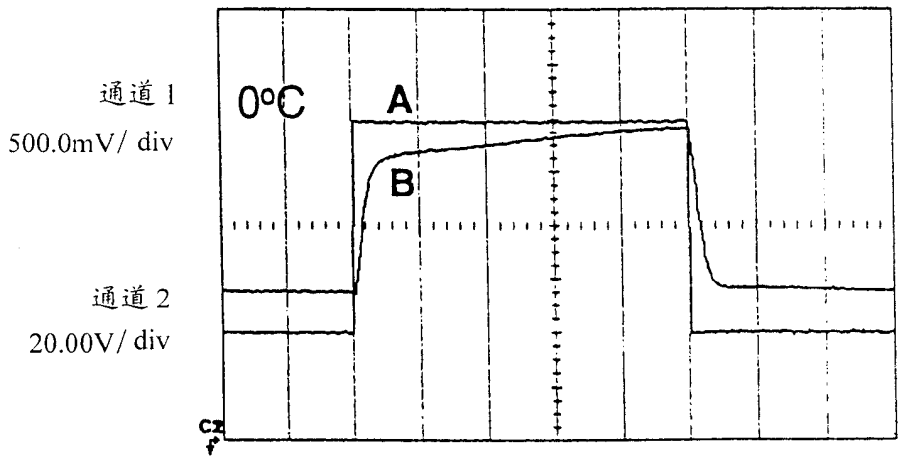

通道 1
500.0mV/ div
通道 2
20.00V/ div
0°C
A
B

图 3a

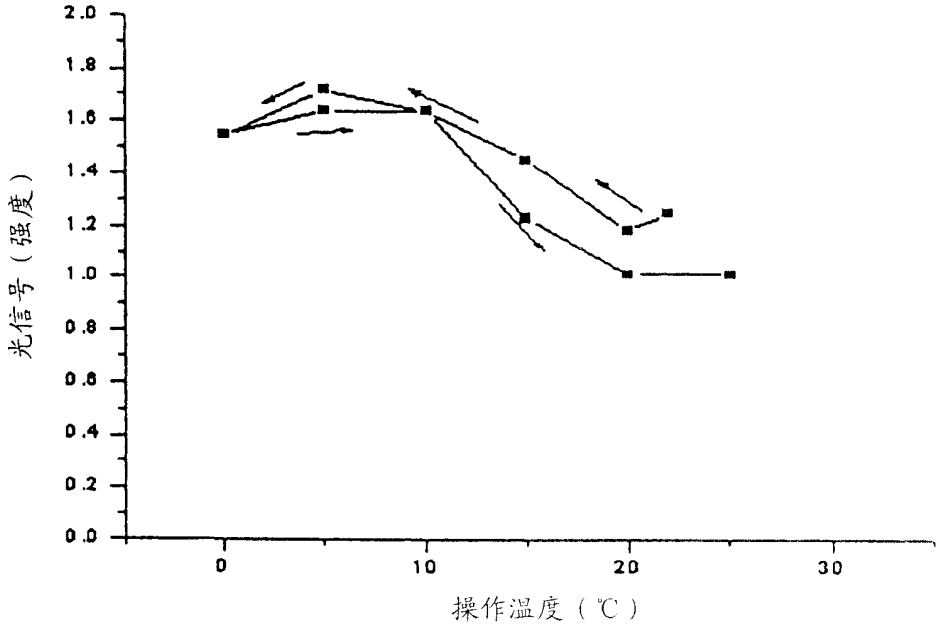

光信号（强度）
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
操作温度（℃）

图 3b

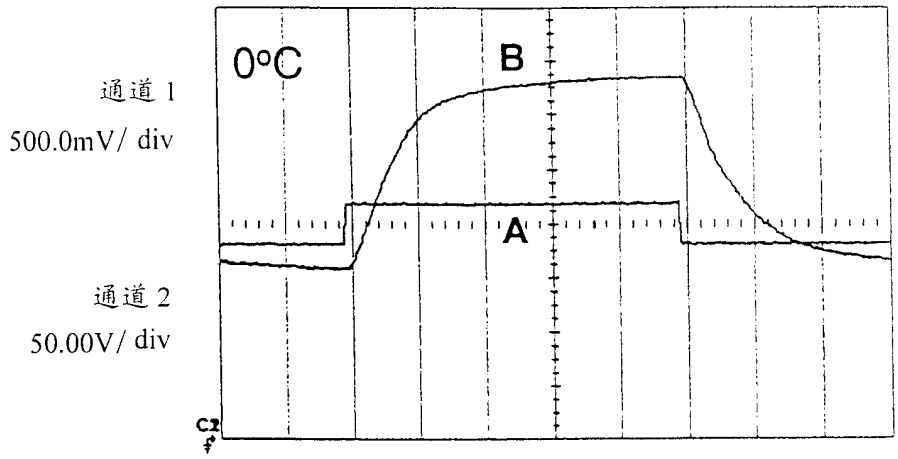

0°C
B
A
通道 1
500.0mV/ div
通道 2
50.00V/ div

图 4a

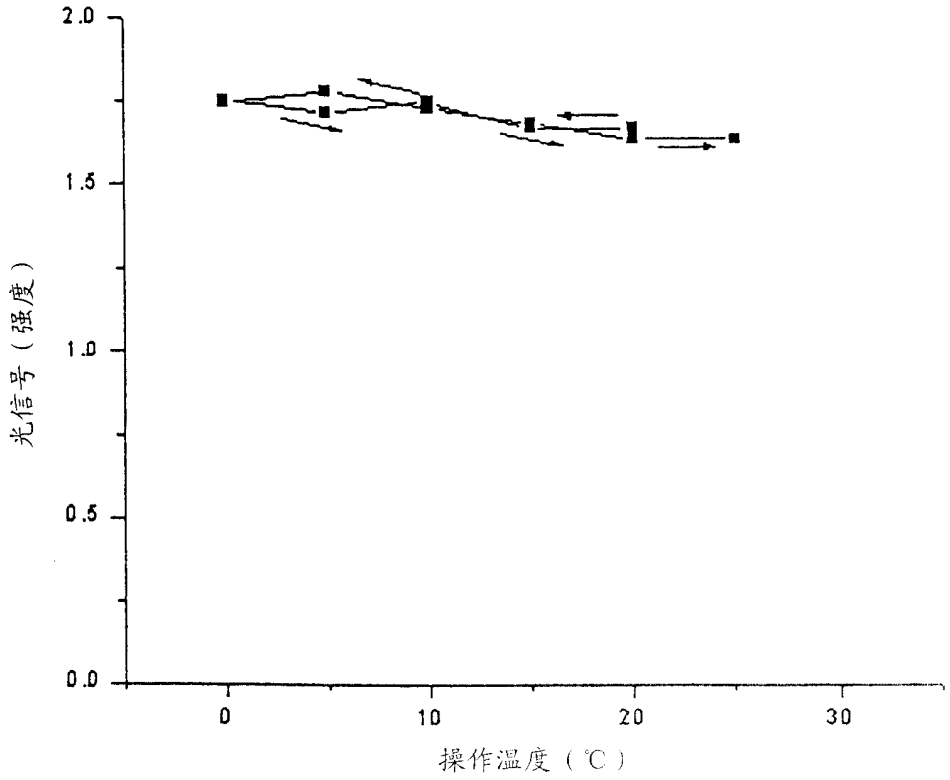

2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
光信号（强度）
0
10
20
30
操作温度（℃）

图 4b