[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02F 1/167 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03156789.4

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317597C

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03156789.4

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 6 [33] US [31] 60/445，590

[73] 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 喻文欣 陈敬钿 臧宏玫 梁荣昌

[56] 参考文献

CN1363056A 2002.8.7

CN1371023A 2002.9.25

US6194488B1 2001.2.27

US4891245A 1990.1.2

US5961804A 1999.10.5

US5930026A 1999.7.27

审查员 王 灿

[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

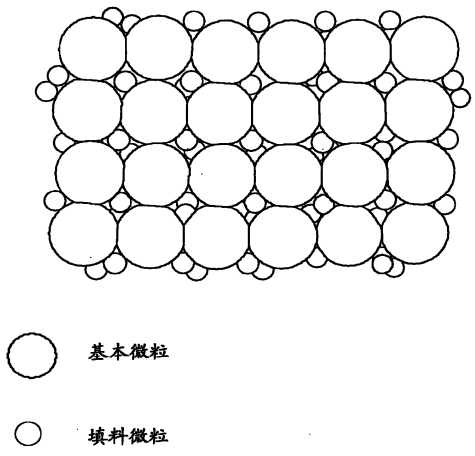
权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有双模式微粒系统的改良的电泳显示器

[57] 摘要

本发明涉及一种电泳显示器，其具有用电泳组合物填充的显示盒，该电泳组合物包括分散在介电溶剂或溶剂混合物中的双模态微粒系统。 该显示器具有较高的%反射比或白度、较高的对比度、改良的阈值特性、及较好的双稳定性。



1. 一种双模式电泳组合物，包括两种微粒的分散体，所述两种微粒在介电溶剂或溶剂混合物中具有相同的极性和相同的电泳迁移率或切换速率，其中所述微粒的一种为基本颜料微粒，而另一种为具有比所述基本颜料微粒的尺寸小的尺寸的填料微粒。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒是由有机或无机颜料所形成。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒为白色。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒为有色。

5. 根据权利要求 3 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒为二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、或中空微粒。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒为二氧化钛微粒。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒的微粒尺寸或直径是在 0.1-10 微米的范围内。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒的微粒尺寸或直径是在 0.2-2 微米的范围内。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒是经涂布或微胶囊化的。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒和所述填料微粒的密度与所述两种微粒分散于其中的介电溶剂或溶剂混合物的密度一致。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述填料微粒被填充在所述基本微粒的间隙中。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物，其中所述填料微粒对所述基本颜料微粒的平均微粒尺寸或直径比是在 1/30 至 1/5 的范围内。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中所述填料微粒对所述基本颜料微粒的平均微粒尺寸或直径比是在 1/15 至 1/8 的范围内。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基本颜料微粒具有 0.2-5 微米的平均直径，而所述填料微粒具有在 0.007-1 微米范围内的平均直径。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物，其中所述填料微粒具有在 0.013-0.63 微米范围内的平均直径。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述两种微粒的电泳速度差小于所述基本颜料微粒平均速度的 30%。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物，其中所述两种微粒的电泳速度差小于所述基本颜料微粒平均速度的 20%。

18. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述填料微粒具有不同于所述基本微粒的折射率。

19. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述两种微粒之间的折射率差大于 0.2。

20. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述两种微粒之间的折射率差大于 1。

21. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述填料微粒为无色或白色。

22. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述填料微粒是由选自由 PMMA 乳液或分散体、玻璃珠、氧化锌、硫酸钡、和二氧化硅组成的组的材料所形成。

23. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述填料微粒为经交联的聚合物微粒或涂布有聚合物的二氧化硅微粒。

24. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述填料微粒对所述基本微粒的体积比是在 5/95 至 40/60 的范围内。

25. 根据权利要求 24 所述的组合物，其中所述填料微粒对所述基本微粒的体积比是在 15/85 至 30/70 的范围内。

26. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述介电溶剂为卤化溶剂。

27. 根据权利要求 26 所述的组合物，其中所述卤化溶剂为全氟化溶剂。

28. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述填料微粒包括全氟化聚合分散剂或电荷控制剂。

29. 根据权利要求 28 所述的组合物，其中所述全氟化聚合分散剂或电荷控制剂是化学结合于所述填料微粒。

30. 电泳显示器，包括两个电极板和夹在所述两个电极板之间的显示盒层，其中所述显示盒填充有双模式电泳组合物，所述双模式电泳组合物包括两种微粒的分散体，且所述两种微粒在介电溶剂或溶剂混合物中具有相同的极性和相同的电泳迁移率或切换速率，其中所述微粒的一种为基本颜料微粒，而另一种为具有比所述基本颜料微粒的尺寸小的尺寸的填料微粒。

31. 根据权利要求 30 所述的电泳显示器，其是用上/下切换方式进行驱动。

32. 根据权利要求 30 所述的电泳显示器，其是用面内切换方式进行驱动。

33. 根据权利要求 30 所述的电泳显示器，其是用包括所述面内切换方式和上/下切换方式的双重切换方式进行驱动。

具有双模式微粒系统的改良的电泳显示器

技术领域

本发明涉及一种电泳显示器，其具有用电泳组合物填充的显示盒，该电泳组合物包括分散于介电溶剂或溶剂混合物中的双模式微粒系统。该显示器具有较高的%反射比或白度、较高的对比度、改良的阈值特性、及较好的双稳定性。

背景技术

电泳显示器（EPD）是基于影响悬浮在着色介电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装置。这种类型的显示器首次在 1969 年提出（美国专利第 3,612,758 号、第 3,668,106、和第 3,892,568 号）。电泳显示器通常包括一对相对放置且分隔开的板状电极，其中间隔物在电极间预定有一定距离。至少一个电极（通常在观看侧）是透明的。就无源型的电泳显示器而言，在顶板（观看侧）和底板分别需要行电极和列电极来驱动显示器。相反，就有源型电泳显示器而言，在底板上需要薄膜晶体管（TFTs）阵列，在顶部观看基片上则需要通用的、非图形化透明导电层。在两块电极板之间，密封着电泳液，该电泳液由着色介电溶剂和分散于其中的带电荷颜料微粒组成。

当在两电极之间施加电压差时，颜料微粒由于受到带有与其极性相反的极板的吸引而迁移至该侧。因此，通过对极板选择性地施加电压，可以决定透明极板显现的颜色为溶剂的颜色或颜料微粒的颜色。变换极板极性，将会引起微粒迁移回相反的极板，从而改变

颜色。通过电压范围控制极板电荷，可以获得由于透明极板上中间颜料密度引起的中间色彩密度（或灰度梯度）。除了上述单一颜料电泳系统之外，还披露了具有一种以上种类的电泳材料、或不同电泳极性或迁移率的颜料微粒的多颜料系统。

具有不同像素或单元结构的电泳显示器先前已有人报道，例如分区式电泳显示器（M.A. Hopper 和 V. Novotny, *IEEE Trans. Electr. Dev.*（电气和电子工程师协会论文集电气分卷），26(8):1148-1152(1979)）和微胶囊化电泳显示器（例如，美国专利第5,961,804 号、第 5,930,026 号、第 6,177,921 号、及第 6,323,989 号）。

最近，在共同提出的未决专利申请中，即，2000 年 3 月 3 日提交的美国申请 09/518,488 （对应于 2001 年 9 月 13 日公布的 WO 01/67170）、2001 年 1 月 11 日提交的美国申请 09/759,212（对应于 WO 02/56097）、2000 年 6 月 28 日提交的美国申请 09/606,654（对应于 WO 02/01281）、和 2001 年 2 月 15 日提交的美国申请 09/784,972（对应于 WO 02/65215），披露了一种改进的电泳显示器技术，所有这些均结合于此作为参考。改进的电泳显示器包括由具有明确定义的形状、尺寸、和纵横比的微型杯形成的单独的盒，该盒填充以分散在介电溶剂中的带电荷颜料微粒。经填充的盒用聚合物密封层单独进行顶部密封，该聚合物密封层优选用包括热固性或热塑性前体物的组合物制备而成。

微型杯结构和新颖的顶部密封工艺及材料使得可以用规格多样化和有效的辊对辊连续生产工艺制作电泳显示器。该显示器可在导电膜（如 ITO/PET）的连续网上制作，例如，通过（1）在 ITO/PET 膜上涂布可辐射固化组合物，（2）用微模压或光刻方法制作微型杯结构，（3）用电泳液填充该微型杯并顶部密封该微型杯，（4）将另外的基片或电极层配置（disposing）到经顶部密封的微型杯上，以

及（5）将显示器进行切片并切割成所需要的尺寸或规格以用于组装。

微型杯电泳显示器可具有传统的上/下切换方式、面内切换方式，如在 2002 年 7 月 16 日提交的共同提出的美国未决申请第 10/198,729 号（US 2003/0035198A，公开日：2003 年 2 月 20 日）中所披露的，或如在 2002 年 8 月 16 日提交的共同提出的美国未决申请第 10/222,036 号（US 2003/0034950A，公开日：2003 年 2 月 20 日）中所披露的双重切换方式，这些共同提出的未决申请的全部内容均结合于此作为参考。在具有传统上/下切换方式或双重切换方式的显示器中，具有一个顶部透明电极板、一个底部电极板、和封装在两个电极板之间的多个单独的盒。在具有面内切换方式的显示器中，该盒是夹在顶部透明绝缘层和底部电极板之间。

就所有类型的电泳显示器而言，显示器各个盒中包含的分散体无疑是该装置最关键的部分之一。如先前所述，该分散体通常由分散在对比色介电溶剂或溶剂混合物中的白色颜料微粒所组成。使用对比色颜料的染料溶液便可获得该装置的对比色。分散体的组合物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、阈值特性、和双稳定性。在理想的分散体中，颜料微粒在所有的操作条件下均保持良好的分散并且不会附聚。此外，分散体中的所有组分均必须具有化学和电化学稳定性，并且不仅彼此之间，而且与电泳显示器中存在的其它材料（例如电极和密封材料）相容。

然而，目前可获得的分散体系统并不具有令人满意的%反射比或白度。在“单微粒”电泳系统（含有在清亮染料溶液中的带电荷白色微粒）中，白色微粒的遮盖力（hiding power）很大程度上取决于电吸引到电极板的微粒的堆积密度和胶体稳定性。就窄微粒尺寸分布的微粒而言，立方体与四面体堆积结构的最大堆积密度分别为约 52%和 74%（体积）。在 T. C. Patton, “Paint Flow and Pigment Dispersion”，第二版，John Wiley & Sons，（1979）中可找到在涂料和涂层中颜料堆积的综述。电泳装置的微粒堆积密度通常远低于最

大值，这可能是因为微粒倾向于形成聚集簇（aggregated cluster）或絮凝网络结构（参见 A.L. Dalisa, IEEE Trans. Electron Devices, ED-24, P.827（1977）和 P. Murau 及 B. Singer, J. Appl. Phys., 49（9）, 4820（1978））。截留（trapped）在微粒（尤其是絮凝微粒）之间的间隙或空腔内的染料溶液，是在大多数单颜料电泳系统中具有较高最小光密度或较低%反射比的主要原因之一。

相反，在包括无色溶剂中的相反极性微粒的双微粒电泳系统中，上述的较高最小光密度的问题可能不是关键。可将两种带相反电荷的颜料微粒驱动到装置的相对两侧，并且理论上，彩色溶液不会截留于间隙中。然而，该两种带有相反电荷的颜料微粒倾向于聚集而形成不希望的网络结构，并且导致最小光密度或%反射比的明显恶化。在无电场的情况下网络形成也倾向于造成较差的图像双稳定性、图像均匀性、和胶体稳定性。

发明简述

本发明的第一个方面涉及包括两种微粒的双模式电泳组合物，其中该两种微粒具有基本上相同的极性和基本上相同的电泳迁移率或切换速率。该两种微粒之一为基本颜料微粒（primary pigment particles），而另一种为尺寸较小的填料微粒。

通过基本微粒间隙中的较小填料微粒可明显增加该基本微粒的堆积密度。包括本发明的双模式电泳组合物的电泳显示器或装置可显示出较高的对比度、改良的阈值特性、和较好的图像双稳定性。当将白色颜料或含有颜料的微粒用于该电泳组合物时，也可获得较高的%反射比或白度。

本发明的第二个方面涉及电泳显示器或装置，其包括用双模式电泳组合物填充的显示盒，其中双模式电泳组合物包括分散于介电溶剂或溶剂混合物中的两种微粒。

附图简要说明

图 1A 和图 1B 显示本发明的双模式系统的二维和三维视图。

发明详述

定义

除非在本说明书中另有定义，否则在此所使用的技术术语皆根据本领域技术人员通常使用并理解的惯用定义而被使用。商品名（商标）等同于所使用的材料，并且还提供其来源。

本发明的术语“双模式微粒系统”或“双模式电泳组合物”是指包括明显不同微粒尺寸或微粒尺寸分布的两种微粒的电泳分散体。这两种微粒可为相同颜色、或填料微粒可为无色。

术语“最大密度”（“Dmax”）表示显示器的可达到的最大光密度。

术语“最小密度”（“Dmin”）是指显示背景的最小光密度。

术语“对比度”被定义为最小密度状态下电泳显示器的%反射比和最大密度状态下显示器的%反射比的比率。

在本发明的范围内，“显示盒”优选为由微型杯、或微胶囊或胶囊所制备的显示盒，其中微型杯是根据如在 WO 01/67170 中所描述的任一方法进行制备，而微胶囊或胶囊则根据例如美国专利第 5,961,804 号和第 5,930,026 号及 2003 年 1 月 30 日提交的标题为“High Performance Electrophoretic Capsules”的未决美国专利申请（序号尚未给出，代理人档案号为 26822-0088）进行制备，其全部内容结合于此作为参考。虽然使用复数形式（即 display cells），但

是该术语并不用于限制保护范围。应该明了的是，显示器可具有多个显示盒、或单独一个显示盒。

术语“顶部密封”是指密封方法，其中将显示液填充并顶部密封于构造在第一基片或电极层上的显示盒。在传统的边缘密封方法中，需要两个基片或电极层和边缘密封粘合剂，以将显示液封装并边缘密封于盒中。相比之下，在顶部密封方法中，显示液是在第二基片或电极层被放置到显示盒上之前进行封装和顶部密封。

术语“基本微粒”是指将光散射和反射返回观看者的带电荷颜料微粒。在本发明的范围内，基本微粒可为带电荷基本颜料微粒或含有颜料的微胶囊或微粒。

在本发明的范围内，术语“填料微粒”是指用于通过填充于基本颜料微粒之间的间隙或孔中以改进电极处或电极附近的基本颜料微粒堆积密度的小微粒。

Ⅰ.基本微粒

带电荷基本颜料微粒可由有机或无机颜料所形成。为获得高度光散射、高折射率的基本颜料是特别有用的。适宜的白色颜料微粒包含二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、或空心微粒，其中二氧化钛为最佳。适宜的彩色颜料微粒可包括那些由下述形成的彩色颜料微粒：酞菁蓝、酞菁绿、二芳基黄、二芳基 AAOT 黄、喹吖啶酮、偶氮、若丹明、Sun Chemical 的花系颜料、Kanto Chemical 的汉撒黄 G（Hansa yellow G）微粒、Fisher 的碳灯黑（Carbon Lampblack）等等。

基本颜料或含颜料微粒的微粒尺寸或直径可在0.1-10微米的范围内，优选在 0.2-2 微米的范围内。该微粒应具有可接受的光学特性，不应被介电溶剂溶胀或软化，以及应具有化学稳定性。所形成

的分散体在正常的操作条件下，也必须稳定且能抗沉降、乳化、或絮凝。

虽然白色二氧化钛微粒可具体地在本申请中进行讨论或说明，但是应明了的是本发明的双模式微粒系统可应用于任何颜色的基本颜料微粒。

为使微粒密度与微粒分散于其中的介电溶剂的密度一致，可用较低比重的聚合物基质微胶囊化或涂布基本微粒和填料微粒，以形成含颜料的微胶囊或微粒。含颜料的微粒的制备披露于下列共同提出的未决申请中，即2002年1月3日提交的美国申请第60/345,936号（对应于WO03/058335）、2002年1月3日提交的美国申请第60/345,934号（对应于WO03/057360）、2002年12月31日提交的美国申请第10/335,210号（对应于WO03/057360）、2002年12月31日提交的美国申请第10/335,051号(对应于WO03/057360)、2002年7月30日提交的美国申请第60/400,021号（对应于WO04/012001）、及2002年10月10日提交的美国申请第60/418,078号（对应于WO04/012001），所有这些申请的内容结合于此作为参考。

简而言之，含颜料微粒可通过微胶囊化工艺进行制备，该工艺涉及使用保护胶体或分散剂以形成含颜料微粒的部分带电荷壳层（shell）。在该工艺中，包括基本颜料微粒（例如二氧化钛）、形成壳的单体或低聚物、以及可选的挥发性溶剂或稀释剂的内相分散体被乳化进入连续相，其包括在氟化溶剂或溶剂混合物中的保护胶体，优选活性保护胶体和/或互补反应物。在乳化步骤中，由于在来自内相的形成壳的单体或低聚物和连续相（外相）中的活性保护胶体和/或互补反应物之间进行界面聚合/交联，会在内相微粒周围形成硬壳。

适用于本发明的形成壳的单体或低聚物可包括多官能胺类、异氰酸酯、硫代异氰酸酯、环氧化物、酰基氯、酸酐、氯甲酸酯、烷氧基硅烷类、胺类、硫醇、醇类及其预缩合物、以及乙烯基单体（例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或苯乙烯）。基于内相中所使用的颜

料，可添加 5-300%（重量百分比）的形成壳的单体或低聚物，50-150%（重量百分比）为较佳，80-120 %（重量百分比）为更佳。

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，且该挥发性溶剂或稀释剂是在乳化步骤期间或之后通过加热和/或真空方式移除。为促进移除过程（stripping process），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可包括丙酮、甲乙酮（MEK）、戊酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯等等。

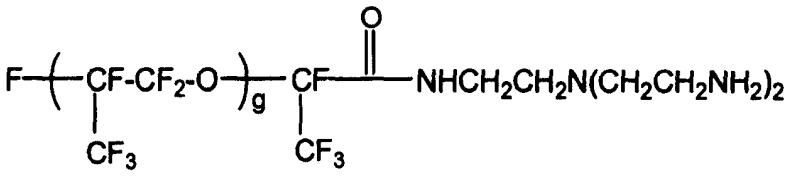
保护胶体或聚合分散剂可用于改良乳化过程并稳定所形成的乳化微滴。该保护胶体通常溶解于连续（外）相中。为获得最佳的乳化与稳定化效率，该保护胶体优选包括可与来自内相的壳形成单体或低聚物进行反应的互补活性官能团，以形成保护胶体与之化学结合的交联壳层。

连续（外）相中的保护胶体的互补反应基是取决于分散相中所使用的壳形成单体或低聚物，或者反之亦然。该配对可为任何官能团和其活性的配对物（counterparts）。成对反应基的实例可包括但不限于胺/异氰酸酯、胺/硫代异氰酸酯、胺/酰基氯或酸酐、胺/氯甲酸酯、胺/环氧化物、乙醇/异氰酸酯、乙醇/硫代异氰酸酯、硫醇/异氰酸酯、硫醇/硫代异氰酸酯、碳二亚胺/环氧化物、乙醇/硅氧烷等等。

两相的官能团可互换。例如，在一个具体实施例中，内相中的活性单体或低聚物可具有异氰酸酯官能团，而外相中的保护胶体可具有胺官能团。在另一个具体实施例中，胺官能团可在内相中，而异氰酸酯官能团则在连续相中。

适当的保护胶体的具体实例包括衍生自全氟烃类或全氟聚醚类（来自 Du Pont 和 Ausimont）的氨基或羟基官能化的氟化（特别

是全氟化）的聚合物或低聚物。由以下化学式表示的聚氟醚胺特别有用：



其中 g 为 1-10,000，优选 3-300。适当的聚氟醚胺具有 300-50,000 的分子量，优选 500-15,000。其可在缓和条件下，通过将以至少一个醚基取代的聚氟醚与多官能胺反应，便可制备而成。

外相中适当的互补反应物包括用于内相中的壳形成单体或低聚物的交联剂或增链剂。

电荷控制剂通常用于电泳液中，以控制电荷极性与电荷密度。其可吸附于（最好化学结合于）微粒表面。适当的电荷控制剂可包括金属皂或络合物（complexes）以及酸-碱或供体-受体型电荷控制剂。

用于制备含颜料微胶囊的活性保护胶体和电荷控制剂的详情披露于下列共同提出的未决申请中：均于 2002 年 1 月 3 日提交的美国申请第 60/345,934 号（对应于 WO03/057360）和第 60/345,936 号（对应于 WO03/058335）、以及均于 2002 年 12 月 31 日提交的美国申请第 10/335,210 号（对应于 WO03/057360）和第 10/335,051 号（对应于 WO03/057360），其内容结合于此作为参考。

在壳形成界面反应步骤期间或之后，可以自由基或缩聚/交联机制将内相进行后固化。该方法使得颜料密度与介电溶剂密度一致。

适当的溶剂通常具有低蒸气压、低粘度、及约 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者全氟环烷类（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 的全氟聚醚、和全氟聚醚类 HT 系列、来自 Ausimont 的氢氟聚醚类（hydrofluoropolyethers）（ZT 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（较好为小于 50,000，更好为小于 20,000）聚合物或低聚物如来自 TCI America（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 River Edge）的 Halocarbon Oils（卤烃油）、来自 DuPont 的 Krytox® K-液（三氟均聚物）、和来自 Daikin Industries 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 的三氟（三氟甲基）-环氧乙烷均聚物（trifluoro(trifluoromethyl)oxirane homopolymers）（如 K-6 和 K-7 液）是有用的。

可通过直接或逆转乳化法来完成内部分散相乳化进入连续相。

可替换地，含颜料微粒可用微胶囊化方法制备，该方法涉及使用氟化季盐或其稠环或多环衍生物或异构体，如在下列未决申请中所披露的，即 2002 年 7 月 30 日提交的美国申请第 60/400,021 号（对应于 WO04/012001）及 2002 年 10 月 10 日提交的美国申请第 60/418,078 号（对应于 WO04/012001），两者的内容结合于此作为参考。在这种情况下，如上所述，该方法的内相分散体包括基本颜料微粒和壳形成单体或低聚物。该连续相可选地包括在氟化溶剂中的活性保护胶体。依据季盐的溶解度而定，该季盐或其衍生物可添加在内部分散相、连续相、或两者中。

II.填料微粒

通常，填料微粒优选具有下列的物理或化学性质。首先，其需足够小，以填充在被吸引至电极的基本微粒的间隙中。在一个具体

实施例中，填料微粒对基本颜料微粒的平均微粒尺寸或直径比是在约 1/30 至 1/5 的范围内，优选 1/15 至 1/8。例如，为填充在平均直径 0.2-5 微米的基本颜料微粒之间的间隙或孔中，填充微粒的平均直径可在约 0.007-1 微米的范围内，优选在约 0.013-0.63 微米的范围内。

第二，填料微粒与基本微粒应带有相同的电荷极性，并具有相同或相当的电泳迁移率。优选地，两种微粒的电泳速率差小于 30%，优选小于基本颜料微粒平均速率的 20%。所以，当施加电压差时，基本颜料微粒和填料微粒会以基本相同的速率往相同方向迁移。

第三，为获得良好的光散射效率，填料微粒可具有明显不同于基本微粒的折射率。两种微粒间的折射率差可大于 0.2，优选大于 1。

第四，即使在高电场下，填料微粒必须具有令人满意的分散性和电化学稳定性。优选地，将填料微粒和基本颜料微粒均进行微胶囊化或聚合物涂布，以使密度匹配于介电溶剂。

当基本微粒为二氧化钛微粒时，填料微粒应为无色或白色并具有低折射率，以最大限度地提高光散射效应。用于填充二氧化钛微粒的间隙的填料材料实例可包括但不限于诸如 PMMA 乳胶或分散体的聚合物微粒、玻璃珠、氧化锌、硫酸钡、二氧化硅、或类似物。优选聚合物微粒和二氧化硅，尤其是经交联的聚合物微粒和涂布有聚合物的二氧化硅微粒。其可通过研磨、粉碎、磨粉、析出、分散、或乳化聚合、微胶囊化、或其组合来进行制备。填料微粒的微胶囊化可以如前所述用于基本颜料微粒的相同方式来完成。

III.双模式系统

填料微粒对基本微粒的体积比可在约 5/95 至约 40/60 的范围内，优选约 15/85 至约 30/70。两种微粒可分别分散于介电溶剂中，

接着在混合器或均化器中进行混合。适当的溶剂包括但不限于那些上述披露的用于微胶囊化方法的溶剂。额外的分散剂或电荷控制剂可用于改良混合物的胶体稳定性和电荷特性。

IV.具有双模式系统的电泳显示器

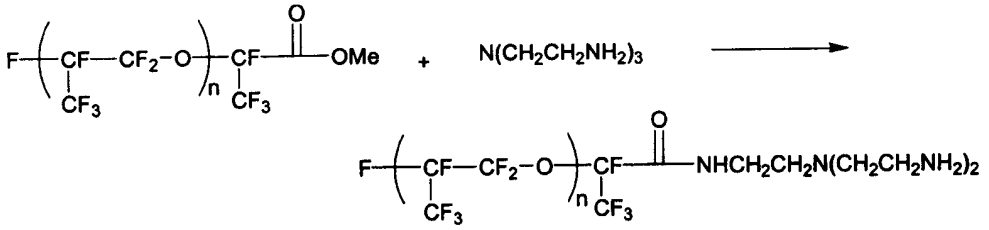
具有本发明的双模式系统的电泳显示器可用下列方式驱动：传统的上/下切换方式、如披露于 2002 年 7 月 16 日提交的共同提出的美国未决申请第 10/198,729 号（US 2003/0035198A，公开日：2003 年 2 月 20 日）中的面内切换方式、或如披露于 2002 年 8 月 16 日提交的共同提出的美国未决申请第 10/222,036 号（US 2003/0034950A，公开日：2003 年 2 月 20 日）中的双重切换方式，这些共同提出的未决申请的内容结合于此作为参考。

实施例

以下所描述的实施例，是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

全氟化活性分散剂 R_f胺 4900 的合成



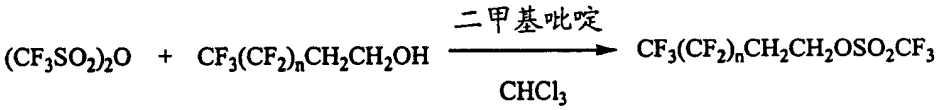
将 48 克 Krytox® 甲酯（分子量 = 约 4800，n = 约 30，DuPont）溶解在 100 克 1,1,2-三氯三氟乙烷（Aldrich）中。在室温搅拌下，经过 2 小时把形成的溶液滴入另一溶液，该溶液为 45 克三氟甲苯和 90 克 1,1,2-三氯三氟乙烷中含有 7.3 克三(2-氨乙基)胺(Aldrich)。然后再搅拌混合物 8 小时以使反应完全。粗产物的红外光谱清楚地

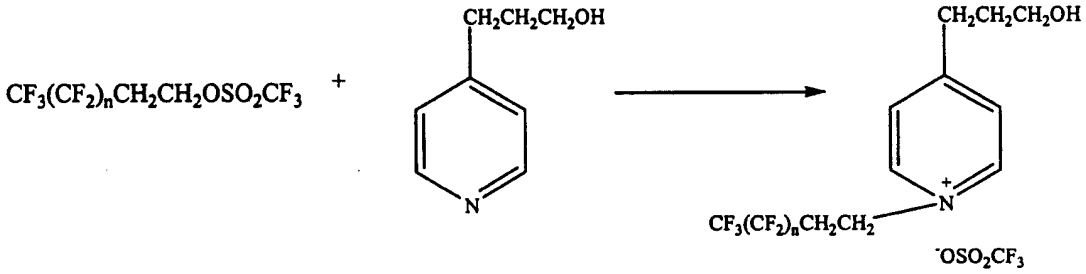
表明在 1780cm^{-1} 处甲酯的 C = O 振动消失，而在 1695cm^{-1} 处出现酰胺产物的 C = O 振动。通过旋转蒸发除去溶剂。然后将粗产物溶解在 250ml 的 PFS2 溶剂（来自 Ausimont 的全氟聚醚）中，用 100ml 的乙酸乙酯萃取 3 次，之后用硫酸镁进行干燥，获得 42 克的纯产物（R_f胺 4900），该产物在 HT200 中表现出极好的溶解性。

按照相同的步骤，还合成了其它具有不同分子量的活性 R_f胺，如 R_f-胺 2000（n=约 11）和 R_f-胺 800（n=约 4）。

制备 2

活性氟化吡啶鎓盐的合成





F8POH（当 n = 7）

将 3.21 克（30.0mmol）的 2,6-二甲基吡啶（Aldrich）和 11.6 克（25.0mmol）的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸醇[$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$, n = 7]溶解于烧瓶内 150ml 的三氯甲烷中，并在 0℃浴中冷却。将预溶解在 100ml 三氯甲烷中的 8.5 克（30.0mmol）三氟甲烷磺酸酐逐滴加到溶液中，并搅拌 30 分钟。在室温下，将混合物再搅拌至少 8 小时，以使反应完全。用去离子水清洗反应混合物三次，再用硫酸镁干燥，并除去溶剂。用庚烷/二氯甲烷使粗产物再结晶，并用庚烷

进行冲洗。获得 12.45 克（产率：83.6%）的白色晶体（1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸基三氟甲磺酸酯（perfluorodecyl triflate），$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OSO_2CF_3$，n = 7）。

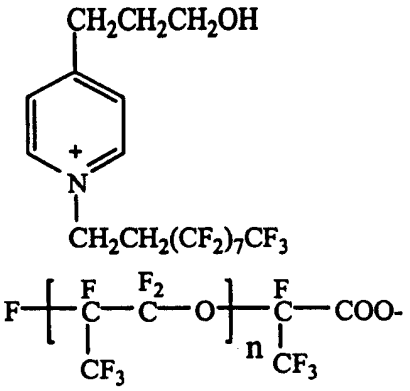
将 5.96 克（10mmol）如此获得的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三氟甲磺酸酯添加在含有 30ml 二氯甲烷和 1.37 克（10mmol）4-吡啶丙醇（Aldrich）的溶液中。将反应混合物搅拌 6 小时以使反应完全。沉降后，将底层分离并干燥。可获得 5.59 克淡黄色的固体 1-（3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十七氟-癸基）-4-（3-丙羟基）-吡啶鎓三氟甲磺酸盐（以下称为 F8POH）。

按照相同的步骤，还合成了具有不同烷基链的其它氟化吡啶鎓盐，例如，n = 6、n = 9、n = 11、及 n = 5,6,7,8 等的混合物。

F8POH 的抗衡离子的置换

0.22 克的氢化钠（来自 Aldrich）是在 1 小时内分成三部分添加到含有 15 克 Krytox FSL（全氟丙烯醚羧酸，来自 DuPont，MW = 2500）、30 克 HFE-7200（来自 3M 公司）和 10 克无水乙醚（来自 Aldrich）的溶液中。氢气立即产生。然后，在用 0.45 微米的膜滤器滤出多余的氢化钠之前，将反应混合物再搅拌 8 小时。将溶剂进行蒸发，以获得 14 克的 Krytox 羧酸钠。IR 显示产物的羰基振动在 1693cm^{-1} 和 1658cm^{-1} 处，而 Krytox FSL 的羰基振动在 1770cm^{-1} 处。

将 14 克的 Krytox 157FSL 的钠盐溶解在 100ml 的甲醇中，在其中加入并溶解 5.25 克的 F8POH（在制备 4 中所制备的中间产物）。观察到出现两相。用 100ml 的 PFS2（来自 Ausimont 的氟化溶剂）萃取甲醇溶液两次。用 50ml 的甲醇萃取合并的 PFS2 层两次，用硫酸钠干燥，过滤并除去溶剂，以产生 13 克的产物。^{19}FNMR 的光谱表明所有的三氟甲磺酸盐抗衡离子皆被 Krytox 羧酸盐所取代。衍生自 F8POH 的置换产物（F8C1）的结构表示如下：



(F8C1)

n≥1

F8C1 高度可溶于氟化溶剂中，包括全氟聚醚和氢氟聚醚，诸如来自 Ausimont 的 HT 和 ZT 溶剂以及 Du Pont 公司的 E 或 K 系列溶剂。

制备 3

含二氧化钛的微粒的制备

将 9.05 克的 Desmodur®N3400 脂族聚异氰酸酯（来自 Bayer AG）和 0.49 克的三乙醇胺（99%, Dow）溶解在 3.79 克的 MEK（甲乙酮）中。在所形成的溶液中，加入 13 克的二氧化钛 R706（DuPont）并在室温下用转子-定子均化器（IKA ULTRA-TURRAX T25, IKA WORKS）均化 2 分钟。加入含有 1.67 克 1,5-戊二醇（BASF）、1.35 克聚环氧丙烷（分子量=725，Aldrich）、2.47 克 MEK 及 MEK 中的 0.32 克 2%二月桂酸二丁基锡（Aldrich）溶液的溶液，并且再均化 2 分钟。在最后步骤中，加入在 40.0 克 HT-200（Ausimont）中的 0.9 克的 R_f-胺 4900（来自制备 1）并均化 2 分钟，接着加入额外的在 33.0 克 HT-200 中的 0.9 克 R_f-胺 4900 并均化 2 分钟。可获得具有低粘度的含有二氧化钛的微粒分散体。

将所获得的微粒分散体在80℃加热过夜，并以低剪力搅拌，以将微粒进行后固化。将所形成的微粒分散体用400目（38微米）的筛网进行过滤，且经过滤的分散体的固体含量用IR-200水分（Moisture）分析器（Denver Instrument公司）测得为29%（重量百分比）。

经过滤的分散体的平均微粒尺寸和标准差是用Beckman Coulter LS230微粒分析器进行测量，分别为2.21微米和1.22微米。含有二氧化钛的微粒分散体用来与下述的填料微粒进行混合。

制备4

含有二氧化钛且含有活性吡啶鎓盐的微粒的制备

将9.50克的Desmodur®N3400脂族聚异氰酸酯（来自Bayer AG）和0.49克的三乙醇胺（99%, Dow）溶解在3.79克的丙酮（至少99.9%，通过气相色谱法（GC）, Burdick & Jackson）。在所形成的溶液中，加入13克的二氧化钛R706（DuPont）并在室温下用转子-定子均化器（IKA ULTRA-TURRAX T25）均化2分钟。加入含有0.45克F8POH（由制备2所制备）、1.67克1,5-戊二醇（BASF）、1.35克聚环氧丙烷（分子量=750，Aldrich）、和2.47克丙酮（至少99.9%，通过气相色谱法（GC）, Burdick & Jackson）的溶液，并均化1分钟；以及最后加入溶解于丙酮中的0.32克2%二月桂酸二丁基锡（Aldrich）溶液，并且再均化1分钟。在生成的淤浆（slurry）中，加入在40.0克HT-200（Ausimont）中的0.9克的R_f胺4900（来自制备1），并均化2分钟，接着加入额外的在33.0克HT-200中的0.9克R_f胺4900并均化2分钟。可获得具有低粘度的含有二氧化钛的微粒分散体。

将分散体在80℃加热过夜，并以低剪力搅拌，以将微粒进行后固化。将经后固化的微粒分散体用400目的筛网进行过滤，且经过

滤的分散体的固体含量用 IR-200 水分分析器（Denver Instrument 公司）测得为 30%（重量百分比）。

经过滤的分散体的平均微粒尺寸和标准差用 Beckman Coulter LS230 微粒分析器进行测量，分别为 1.02 微米和 0.34 微米。含有二氧化钛的微粒分散体用来与下述的填料微粒进行混合。

制备 5

含有二氧化钛的微粒的制备

将 10 克经涂布的二氧化钛微粒 TINT-AYD®PC9003（Elementis, Specialties, Colorants and Additives, Jersey city，新泽西州）加入含有 1 克 N3300 脂族聚异氰酸酯（Bayer AG）的 8 克 THF 溶液中。获得稳定的、低粘度分散体。在用干冰丙酮浴冷却的均化条件下，将该淤浆加到含有 0.3 克三（2-氨乙基）胺和 2 克 Krytox 157FSL 的 HT 200（125 克）溶液中。在加入后，移开干冰丙酮浴，并将温度缓慢升温至室温。在室温下将所形成的分散体均化 30 分钟，并且接着在 70℃进行 2 小时。用 SEM 测得微粒尺寸约为 1-2 微米。

下列实施例（实施例 1 至实施例 5）表示平均微粒尺寸在 0.05-0.15 微米范围内的填料微粒的合成，以提高在制备 1-5 中所制备的含二氧化钛微粒的堆积密度。

实施例 1

通过在全氟化溶剂中的分散聚合来制备填料微粒

将 10 克甲基丙烯酸甲酯（MMA，99%，Aldrich）、0.15 克 2, 2'-偶氮二异丁腈（AIBN，98%，Aldrich）、8 克 R_f-胺 4900、和 81.9 克 HT 200（Ausimont）加到装备有特氟隆（Teflon）搅拌叶片的 250ml 三颈烧瓶中，其中该特氟隆搅拌叶片是用 Stirpak® Laboratory 混合

器（Cole-Parmer 仪器公司）提供动力。在 70℃的氩气氛下，以 200 转/分钟（rpm）的搅拌速率进行反应 1.5 小时。终止反应，移除残留单体，并用 11 微米的尼龙滤网过滤微粒分散体。平均微粒尺寸和标准差用 Beckman Coulter LS230 微粒分析器进行测量，分别为 0.138 微米和 0.026 微米。PMMA 微粒带有正电荷，因而用作制备 3 中所制备的含二氧化钛微粒的填料微粒。

实施例 2

含有二氧化硅的填料微粒的制备

进行与实施例 1 相同的步骤，不同之处在于：7.0 克 MMA、1.0 克丙烯酸（99%, Aldrich）、5.0 克硅溶胶（MA-ST-M，40%在甲醇中，Nissan Chemical）、0.14 克 AIBN、8.0 克 R_f-胺 4900、和 81.9 克 HT 200（Ausimont）用于分散聚合。平均微粒尺寸分布和标准差用 Beckman Coulter LS230 微粒分析器进行测量，分别为 0.0683 微米和 0.014 微米。含有二氧化硅的填料微粒带有负电荷，因而用作制备 3 中所制备的含二氧化钛微粒的填料微粒。

实施例 3

含有二氧化硅的填料微粒的制备

进行与实施例 1 相同的步骤，不同之处在于：7.0 克 MMA、1.0 克丙烯酸（99%, Aldrich）、0.2 克二丙烯酸-1,6-己二醇酯（HDODA）、5.0 克硅溶胶（MA-ST-M，40%在甲醇中，Nissan Chemical）、0.10 克 AIBN、4.0 克 R_f-胺 4900、和 85.9 克 HT 200（Ausimont）用于分散聚合。平均微粒尺寸和标准差用 Beckman Coulter LS230 微粒分析器进行测量，分别为 0.074 微米和 0.017 微米。含有二氧化硅的填料微粒带有负电荷，因而用作制备 3 中所制备的含二氧化钛微粒的填料微粒。

实施例 4

含有二氧化硅的填料微粒的制备

进行与实施例 1 相同的步骤，不同之处在于：7.0 克 MMA、1.0 克丙烯酸（99%, Aldrich）、0.2 克二丙烯酸-1,6-己二醇酯（HDODA）、5.0 克硅溶胶（MA-ST-M，40%在甲醇中，Nissan Chemical）、0.10 克 AIBN、0.23 克丙烯酸二十氟十一基酯（Aldrich）、4.0 克 R_f-胺 4900、和 85.9 克 HT 200（Ausimont）用于分散聚合。平均微粒尺寸和标准差用 Beckman Coulter LS230 微粒分析器进行测量，分别为 0.085 微米和 0.020 微米。含有二氧化硅的填料微粒带有负电荷，因而用作制备 3 中所制备的含二氧化钛微粒的填料微粒。

实施例 5

含有二氧化硅的填料微粒的制备

进行与实施例 1 相同的步骤，不同之处在于：5.0 克 MMA、2.0 克甲基丙烯酸丁酯（BMA，99%，Aldrich）、1.0 克丙烯酸（99%，Aldrich）、0.2 克二丙烯酸-1,6-己二醇酯（HDODA）、5.0 克硅溶胶（MA-ST-M，40%在甲醇中，Nissan Chemical）、0.10 克 AIBN、4.0 克 R_f-胺 4900、和 85.9 克 HT 200（Ausimont）用于分散聚合。微粒尺寸和标准差用 Beckman Coulter LS230 微粒分析器进行测量，分别为 0.0813 微米和 0.021 微米。含有二氧化硅的填料微粒带有负电荷，因而用作制备 3 中所制备的含二氧化钛微粒的填料微粒。

虽然已针对本发明的特定形式进行了举例与说明，但是显然可以进行各种修改而不偏离本发明的精神和范围。

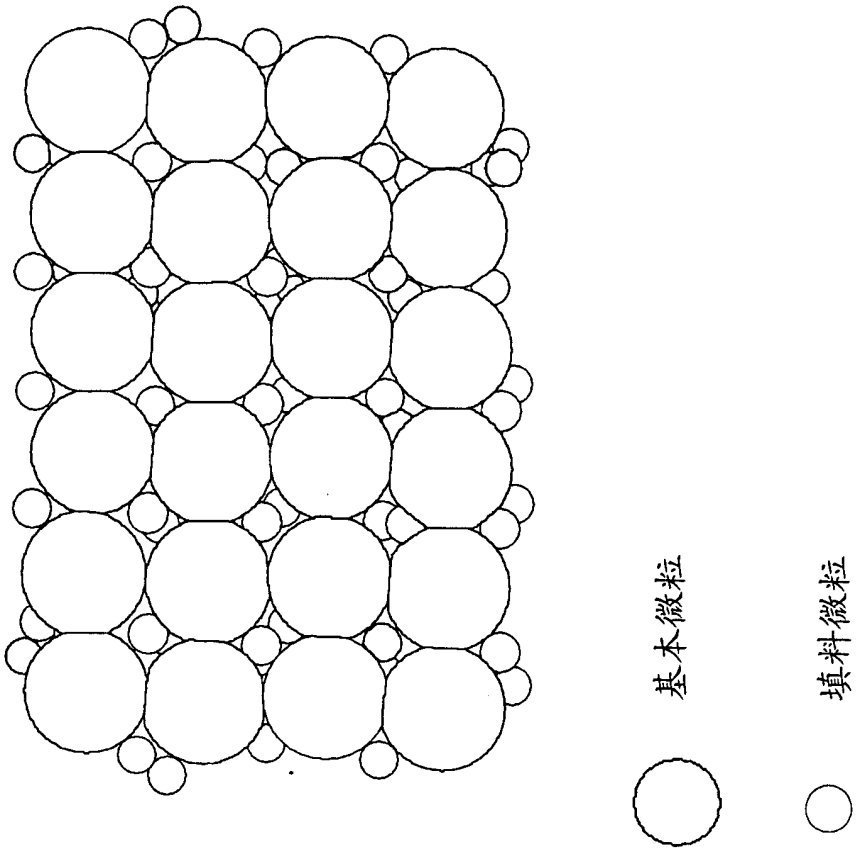


图 1A

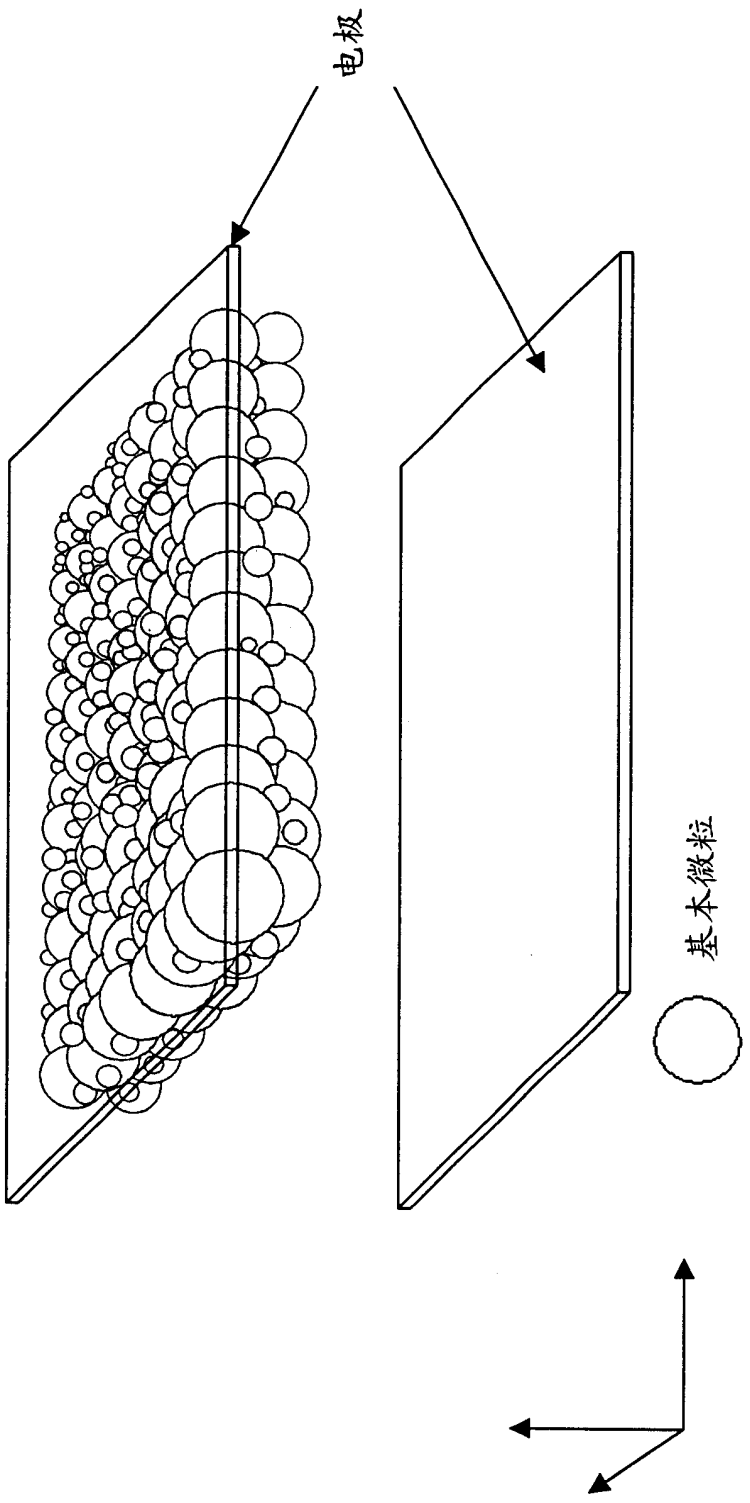


图 1B