



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: G 02 F 1/17
G 02 F 1/23
G 04 G 9/12

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪ **618 310 G**

②① Gesuchsnummer: 2153/77

②② Anmeldungsdatum: 21.02.1977

③③ Priorität(en): 20.02.1976 JP 51-17509

④② Gesuch
bekanntgemacht: 31.07.1980

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.07.1980

⑦① Patentbewerber:
Dai Nippon Toryo Co., Ltd., Osaka (JP)

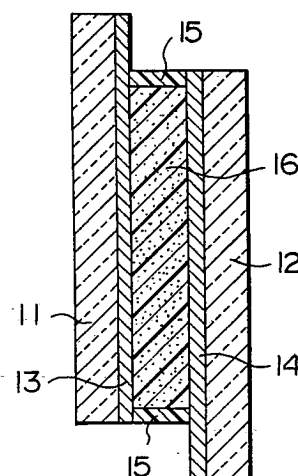
⑦② Erfinder:
Masachika Yaguchi, Yokohama-shi (JP)
Haruhiro Kato, Kawasaki-shi (JP)

⑦④ Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Elektrochrome Anzeigevorrichtung.**

⑤⑦ Die elektrochrome Anzeigevorrichtung besteht aus parallel zueinander angeordneten Elektrodenplatten (11, 12), die beide auf den einander zugekehrten Flächen Elektroden (13, 14) tragen. Ein Abstandhalter (15) als Rahmen ausgebildet dient zur Bildung eines abgeschlossenen Raumes zwischen den Elektrodenplatten. Dieser Raum wird mit einer elektrochromen Verbindung und einem Lösungsmittel gefüllt. Indem eine elektrochrome Verbindung genommen wird, die sich in reduziertem Zustand färbt, und ein Lösungsmittel gewählt wird, bei dem die Löslichkeit der elektrochromen Verbindung in reduziertem Zustand 10^{-2} Mol/100g und in oxidiertem Zustand 10^{-1} Mol/100g Lösungsmittel beträgt und die elektrochrome Verbindung in reduziertem Zustand in den Raum verbracht wird, lässt sich eine durch Ein- und Ausschalten der elektrischen Spannung zwischen den Elektroden rasch ablöschende Anzeige in der Größenordnung von 100 - 500 msec erhalten. Dadurch, dass die elektrochrome Verbindung in reduziertem Zustand eingegeben wurde, kann sich kein zusätzlicher freier Sauerstoff bilden, der die Lebensdauer stark verkürzt.





Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 2153/77

I.I.B. Nr.:

HO 12 665

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	<u>US - A - 3 451 741 (MANOS)</u> * Patentanspruch 1; Beispiele 2,5,7*	1

Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL. ²)
G 02 F 1/17

Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche: **alle**

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:
Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

16. Mai 1978

Examinateur I.I.B./I.I.B. Prüfer

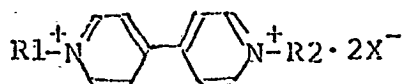
PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochrome Anzeigevorrichtung mit einem Paar von einander gegenüberliegend angeordneten Elektrodenplatten, die jeweils auf ihrer inneren Oberfläche eine Elektrode tragen, und mit einer Zusammensetzung aus einer zwischen dem Elektrodenplattenpaar eingeschlossenen elektrochromen Verbindung und einem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Löslichkeit der elektrochromen Verbindung in dem Lösungsmittel im reduzierten Zustand nicht weniger als 10^{-2} Mol/100 g Lösungsmittel und im oxidierten Zustand nicht weniger als 10^{-1} Mol/100 g Lösungsmittel beträgt, dass sich die elektrochrome Verbindung im reduzierten Zustand färbt und dass die elektrochrome Zusammensetzung im reduzierten Zustand zwischen dem Elektrodenplattenpaar eingeschlossen ist.

2. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochrome Zusammensetzung aus einer elektrochromen Verbindung, einem Lösungsmittel und einem Deckmittel besteht.

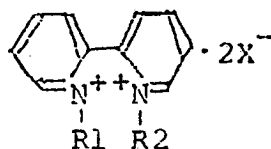
3. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der elektrochromen Verbindung um ein Dialkylbipyridiniumsalz handelt.

4. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dialkylbipyridiniumsalz um ein γ,γ' -Dialkylbipyridiniumhalogenid der Formel



handelt, worin R1 und R2 Methyl, Äthyl oder Propyl und X⁻ einen Vertreter aus der Gruppe F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ bedeuten.

5. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dialkylbipyridiniumsalz um ein α,α' -Dialkylbipyridiniumhalogenid der Formel



handelt, worin R1 und R2 Methyl, Äthyl oder Propyl und X⁻ ein Halogenion, ausgewählt aus der Gruppe F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻, bedeuten.

6. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der elektrochromen Verbindung um N,N'-Dimethyl-2,7-diazopyreniumdifluorborat handelt.

7. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus Wasser und Alkohol besteht.

8. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel zu 70 oder mehr Gew. % aus dem Alkohol besteht.

9. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkohol um einen Polyhydroxyalkohol handelt.

10. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyhydroxyalkohol um Äthylenglykol handelt.

11. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenplatten (11, 12) auf ihrer inneren Oberfläche mit mindestens einer geformten Elektrode (13, 14) aus einem transparenten Material und einem Überzugsfilm versehen sind, der die innere Oberfläche der Elektrodenplatten (11, 12) dort bedeckt, wo die Elektrode (13, 14) nicht vorhanden ist, wobei der Überzugsfilm transparent ist und die spezifische Durchlässig-

keit der Elektrode (13, 14) im wesentlichen gleich derjenigen des Überzugsfilms ist.

12. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode und der Überzugsfilm aus dem gleichen Material bestehen.

13. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode (13, 14) aus einer Vielzahl von einzelnen Elektrodenelementen besteht, die durch Leitungsdrähte verschiedener Länge mit den jeweiligen Anschlussklemmen verbunden sind, wobei die Breite der längeren Leitungsdrähte grösser ist als diejenige der kürzeren Leitungsdrähte, so dass der durch die längeren Leitungsdrähte bewirkte Spannungsabfall gleich dem durch die kürzeren Leitungsdrähte bewirkten Spannungsabfall ist.

14. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen dem Paar von einander gegenüberliegend angeordneten Elektrodenplatten (11, 12) 60 bis 500 μ beträgt.

15. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Patentanspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass dieser Abstand 80 bis 200 μ beträgt.

Es ist bekannt, dass elektrochrome Materialien in verschiedenen Farben vorliegen, je nach dem Zustand der Materialien, d. h. je nachdem, ob sie im oxidierten oder reduzierten Zustand vorliegen, da die spektroskopische Absorption der Materialien in Abhängigkeit von ihrem Zustand unterschiedlich ist. Bekannte elektrochrome Materialien sind anorganische elektrochrome Verbindungen, wie Wolframoxid und Molybdänoxid, sowie organische elektrochrome Verbindungen, wie Pyridinverbindungen und Aminochinonverbindungen. Die elektrochromen Verbindungen werden eingeteilt in elektrochrome Verbindungen, die sich im reduzierten Zustand färben, und in solche, die sich im oxidierten Zustand färben. Die elektrochromen Verbindungen, die sich im reduzierten Zustand färben, weisen im oxidierten Zustand keine Farbe oder nur eine helle Farbe auf und sind im reduzierten Zustand gefärbt. Die elektrochromen Verbindungen, die sich im oxidierten Zustand färben, weisen im reduzierten Zustand keine Farbe auf und sind im oxidierten Zustand gefärbt.

Die elektrochromen Verbindungen werden deshalb zwischen ein Elektrodenpaar eingeschlossen, von denen mindestens die eine transparent ist, und werden einem elektrischen Feld zwischen diesen ausgesetzt. Wenn das elektrische Feld zwischen dem Elektrodenpaar ein- und abgeschaltet wird, ändert sich die Farbe der elektrochromen Verbindung. Deshalb kann dadurch, dass man den Elektroden ein Muster gibt, eine Musteranzeige erzielt werden. In der Praxis werden gemusterte transparente Elektroden auf die innere Oberfläche eines Elektrodenträgerplattenpaares aufgebracht.

In der konventionellen elektrochromen Anzeigevorrichtung ist die oxidierte elektrochrome Verbindung in dem Hohlraum zwischen den Elektroden eingeschlossen. Wenn an das Elektrodenpaar eine Spannung angelegt wird, färbt sich die elektrochrome Verbindung in der Nähe der Elektrode auf der Kathodenseite. Deshalb erfolgt die Anzeige in Form eines Musters auf der Elektrode auf der Kathodenseite.

Die vorstehend beschriebene elektrochrome Anzeigevorrichtung (nachfolgend abgekürzt als «EC-Vorrichtung» bezeichnet) hat jedoch den folgenden Nachteil: in einem geschlossenen System, in dem die elektrochrome Verbindung (nachfolgend abgekürzt als «EC-Verbindung» bezeichnet) gegenüber der umgebenden Atmosphäre isoliert ist, wird ein Teil der EC-Verbindung unter dem Einfluss eines Wasserstoffgases

oder dergleichen, das durch die elektrolytische Wirkung des der EC-Verbindung als Lösungsmittel zugesetzten Wassers erzeugt wird, irreversibel. Deshalb verbleibt ein Teil der in der EC-Vorrichtung eingeschlossenen EC-Verbindung auch dann im reduzierten Zustand, nachdem das angelegte elektrische Feld abgeschaltet worden ist. Ausserdem diffundiert, da die EC-Verbindung im reduzierten Zustand nur eine geringe Löslichkeit aufweist, die gefärbte EC-Verbindung im reduzierten Zustand allmählich an die Anzeigefläche der EC-Vorrichtung, was zu einer Verschlechterung der Qualität des angezeigten Bildes führt.

Da die EC-Verbindung die Anzeige durch die reversible Farbänderung zwischen dem oxidierten Zustand und dem reduzierten Zustand erzeugt, verschwindet die Anzeige, wenn sie einmal erzeugt worden ist, so lange nicht, bis die reduzierte EC-Verbindung durch das Lösungsmittel diffundiert, das in Form von Wasser in der EC-Verbindung enthalten ist. Deshalb handelt es sich bei der konventionellen EC-Vorrichtung normalerweise um eine solche vom Speicher-Typ, die das angezeigte Muster für einen langen Zeitraum beibehält. In der Praxis ist eine EC-Vorrichtung vom Speicher-Typ bekannt, welche das angezeigte Muster mehrere Monate lang beibehalten kann.

Die vorstehend beschriebene EC-Vorrichtung vom Speicher-Typ eignet sich für eine Anzeigevorrichtung, welche dazu dient, das angezeigte Muster für einen langen Zeitraum beizubehalten. Dieser Typ einer EC-Vorrichtung ist jedoch nicht geeignet für eine Anzeigevorrichtung, bei der das angezeigte Muster sich häufig ändern muss, wie das bei Zifferblättern von Uhren der Fall ist. In solchen Fällen, in denen das angezeigte Muster sich häufig ändert, wird das angezeigte Muster durch Anlegen eines elektrischen Feldes in entgegengesetzter Richtung gelöscht, wie in der US-PS 3 774 988 angegeben ist.

Die vorstehend beschriebene EC-Vorrichtung vom Speicher-Typ, die einen elektrischen Stromkreis für die Umkehr der Richtung der Anlegung des elektrischen Feldes aufweisen muss, hat den Nachteil, dass die Stromkreisstruktur kompliziert wird.

Andererseits ist es bekannt, dass ein angezeigtes Muster erzeugt und gelöscht werden kann, indem man lediglich die Energiezufuhr zu der EC-Anzeige einschaltet und abschaltet, wie in der US-PS 3 774 988 angegeben. In dieser EC-Vorrichtung ist eine EC-Verbindung im oxidierten Zustand innerhalb einer Zelle mit einer kleinen Öffnung eingeschlossen. Die EC-Verbindung wird reduziert, wenn sie einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, und die reduzierte Verbindung kehrt wieder in ihren oxidierten Zustand zurück, wenn man sie mittels dieser Öffnung mit Luft in Berührung bringt, wenn das elektrische Feld abgeschaltet wird.

Die vorstehend beschriebene EC-Vorrichtung, bei der die reduzierte EC-Verbindung in ihren oxidierten Zustand zurückkehrt zwecks Löschung des angezeigten Musters, indem man lediglich das elektrische Feld abschaltet, hat den Nachteil, dass die Fläche des angezeigten Musters nicht so gross gemacht werden kann, da die Oxidation durch Kontakt der EC-Verbindung mit dem Sauerstoff in der Luft durch die in der EC-Vorrichtung vorgesehene kleine Öffnung erzielt wird. Da Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, wird ferner das Wasser durch die Öffnung verdampft, und daher ist die Lebensdauer der Anzeige nicht sehr lang.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine elektrochrome Anzeigevorrichtung zu entwickeln, bei der die Anzeige erzeugt und wieder gelöscht werden kann, indem die Gleichstromspeisung ein- und abgeschaltet wird, ferner soll die elektrochrome Anzeigevorrichtung eine lange Betriebslebensdauer bei stabiler Anzeige aufweisen.

Dies wird erfindungsgemäss mit den Merkmalen im kennzeichnenden Teil des unabhängigen Patentanspruchs erreicht.

Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend in Verbindung mit den beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Schnittansicht einer elektrochromen Anzeigevorrichtung gemäss einer ersten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 2A ein Diagramm zur Erläuterung der an die erfindungsgemässe EC-Anzeige angelegten Spannung,

Fig. 2B ein Diagramm zur Erläuterung der Änderung der Farbe der erfindungsgemässen EC-Anzeige durch Erregen mit der Spannung gemäss Fig. 2A,

Fig. 2C ein Diagramm zur Erläuterung der Änderung der Farbe bei einer konventionellen EC-Anzeige mit der Spannung gemäss Fig. 2A,

Fig. 3A eine Draufsicht auf eine Vorderseite der Elektrodenplatte gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der EC-Anzeige nach der Erfindung,

Fig. 3B eine Schnittansicht einer leeren EC-Anzeigezelle, mit einer vorderen Elektrodenplatte, wie sie in Fig. 3A gezeigt ist,

Fig. 4 eine Frontansicht einer vorderen Elektrodenplatte gemäss einer anderen bevorzugten Ausführungsform der EC-Anzeige und

Fig. 5 eine graphische Darstellung zur Erläuterung der Beziehung zwischen dem Bildkontrast, der bei der erfindungsgemässen EC-Anzeige erzielt wird, und der Dicke der in den Hohlraum zwischen dem Elektrodenplattenpaar der EC-Anzeige eingefüllten EC-Verbindung.

Das üblicherweise auftretende Problem der Verschlechterung der Qualität des angezeigten Bildes wird dadurch gelöst, dass die EC-Verbindung in reduziertem Zustand eingeschlossen wird und dass die Anzeige durch Umwandlung der EC-Verbindung aus dem reduzierten Zustand in den oxidierten Zustand erfolgt. Da die Löslichkeit der EC-Verbindung nicht unterhalb eines gegebenen Wertes liegt, wird das angezeigte Muster durch Abschalten der Energiequelle schnell gelöscht. Es ist daher nicht erforderlich, ein elektrisches Feld in entgegengesetzter Richtung anzulegen, um die Anzeige zu löschen. Zur Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes der EC-Verbindung ist auch eine Öffnung nicht erforderlich.

Beim Betrieb der EC-Anzeige gemäss der Erfindung (nachfolgend als «elektrochrome Anzeige vom Diffusions-Typ» bezeichnet) ist die sich im reduzierten Zustand färbende EC-Verbindung innerhalb einer Zelle in einem reduzierten Zustand eingeschlossen. Deshalb weist die EC-Anzeige vom Diffusions-Typ ein gefärbtes Muster auf, wenn kein elektrisches Feld angelegt wird. Wenn ein elektrisches Feld angelegt wird, ändert die EC-Verbindung ihre Farbe und geht in einen achromatischen transparenten Zustand über, so dass eine weisse Emulsionsfarbe oder eine Pigmentfarbe beim Anlegen des elektrischen Feldes erscheint. Diese Änderung tritt auf der Elektrode auf der Anodenseite auf. Die Anode ist in dem anzuzeigenden Muster geformt, so dass der Farbübergang von der Farbe der EC-Verbindung im reduzierten Zustand zu der Farbe des Pigments oder der Emulsion in Form des Musters angezeigt wird. Beim Abschalten des elektrischen Feldes diffundiert die oxidierte EC-Verbindung sofort in das Lösungsmittel und als Folge davon verschwindet das angezeigte Muster schnell.

In der Fig. 1 sind ein Paar Elektrodenplatten 11 und 12 einander gegenüberliegend angeordnet und sie sind auf ihrer inneren Oberfläche mit Elektroden-schichten 13 und 14 versehen. Zwischen dem einander gegenüberliegend angeordneten Paar von Elektrodenplatten 11 und 12 befindet sich ein Abstandhalter 15, der einen geschlossenen Zwischenraum zwischen den Elektrodenplatten 11 und 12 bildet. Der von dem Abstandhalter 15 und den Elektroden-schichten 13 und 14 auf den Elektrodenplatten 11 und 12 gebildete Zwischenraum

(Hohlraum) ist mit einer elektrochromen Verbindung 16 ausgefüllt.

Die EC-Verbindung 16 besteht aus einer sich im reduzierten Zustand färbenden EC-Verbindung, einem Lösungsmittel und einem Deckmittel aus einem weissen Pigment, wie Titanoxid. Die so hergestellte EC-Vorrichtung wird als EC-Vorrichtung vom Reflexions-Typ verwendet, die ein auf der Oberfläche der Elektrodenplatte sichtbares Muster darstellt. Die Darstellung des farbigen Anzeigemusters wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Fig. 2A bis 2C näher erläutert.

Fig. 2A gibt die an die EC-Vorrichtung angelegte Eingangsspannung an. Wenn die erfindungsgemässe EC-Anzeige einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, das mittels der in Fig. 2A angegebenen Eingangsspannung erzeugt wird, ändert sich die Farbe des angezeigten Musters, wie in Fig. 2B angegeben. Die Farbe der reduzierten EC-Verbindung, wenn kein elektrisches Feld angelegt ist, ist mit N auf der von 0 bis 100 gehenden Farbskala angezeigt. Wenn ein elektrisches Feld in einer ersten Richtung angelegt wird, ändert sich die auf der Anodenseite der Elektrodenplatte angezeigte Farbe von N nach 0, was bedeutet, dass die Farbe verschwindet und die Farbe des weissen Pigments erscheint, d. h. die Farbe der reduzierten EC-Verbindung N geht über in Weiss. Wenn das Potential bei (b) weggenommen wird, kehrt dann die Farbe zu der ursprünglichen Farbe N wieder zurück. Wenn ein elektrisches Feld in entgegengesetzter Richtung angelegt wird, ändert sich die auf der Anodenseite der Elektrodenplatte angezeigte Farbe von N nach 100, wie bei (c) angegeben. Wenn das Potential bei (d) weggenommen wird, kehrt die Farbe in ihre ursprüngliche Farbe N zurück. Wenn die beiden Potentiale (Minus- und Plus-Potential) abwechselnd angelegt werden, ändert sich die Farbe von 100 nach 0 und von 0 nach 100. Die Farbe N ist eine Mischfarbe aus der reduzierten EC-Verbindung und dem weissen Titanoxidpigment. Durch Änderung der Konzentration der reduzierten EC-Verbindung kann die Farbe N zwischen 100 und 0 geändert werden.

Fig. 2C zeigt die Änderung der Farben eines angezeigten Musters in einer konventionellen EC-Vorrichtung vom Speicher-Typ. Die angezeigte Farbe beträgt 0, wenn kein Potential angelegt ist. Wenn ein positives Potential angelegt wird, ändert sich die Farbe nicht. Wenn ein negatives Potential angelegt wird, ändert sich die Farbe von 0 nach 100, wie bei (c) ange-

geben. Auch wenn das negative Potential bei (d) weggenommen wird, verändert sich die Farbe mit dem Wert 100 nicht. Nur wenn ein positives Potential angelegt wird, ändert sich die Farbe von 100 nach 0.

Erfindungsgemäss ist die EC-Verbindung im reduzierten Zustand in einer Zelle eingeschlossen. Um die EC-Verbindung in einen reduzierten Zustand zu überführen, wird die EC-Verbindung in einer reduzierenden Atmosphäre beispielsweise aus Wasserstoffgas behandelt oder das Wasserstoffgas wird durch die EC-Verbindung hindurch geleitet. Alternativ wird die EC-Verbindung in einer inerten Atmosphäre, beispielsweise aus Stickstoffgas, behandelt, und nachdem die EC-Verbindung in einer Zelle in der inerten Atmosphäre eingeschlossen wurde, wird ein elektrisches Feld an die Zelle angelegt, um die EC-Verbindung innerhalb der Zelle in einen reduzierten Zustand zu überführen. Die EC-Verbindung kann ferner dadurch in einen reduzierten Zustand überführt werden, dass man ein Metall mit einem hohen Reduktionspotential, z. B. einer Aluminiumfolie, in die EC-Verbindung einführt und die EC-Verbindung in einer inerten Atmosphäre in einer Zelle einschliesst.

Als EC-Verbindung kann ein Dialkyldiazopyrenium und Dialkylbipyridiniumhalogenid verwendet werden, das beispielsweise durch Umsetzung eines Alkylhalogenids mit α,α' -Bipyridinium oder γ,γ' -Bipyridinium hergestellt worden ist. Die EC-Verbindung sollte eine hohe Löslichkeit in dem Lösungsmittel haben, wie weiter oben definiert. Insbesondere sollte die EC-Verbindung in einem reduzierten Zustand eine hohe Löslichkeit in dem Lösungsmittel haben.

Die Löslichkeit in dem Lösungsmittel hängt im Falle der Dialkylbipyridiniumhalogenide von der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylreste ab, die in der Verbindung enthalten sind. Die Beziehung zwischen der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Löslichkeit im Falle von γ,γ' -Dialkylbipyridiniumbromid ist in den weiter unten folgenden Tabellen I, II und III angegeben. Die Tabelle I zeigt die Löslichkeit bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel. Die Tabelle II zeigt die Löslichkeit bei Verwendung eines Lösungsmittels, das aus 75 Gew. % Wasser und 25 Gew. % Äthylenglykol besteht. Die Tabelle III zeigt die Löslichkeit, wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, das aus 25 Gew. % Wasser und aus 75 Gew. % Äthylenglykol besteht.

Tabelle I

Anzahl der Kohlenstoffatome		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Löslichkeit (Mol/100 g)	im oxidierten Zustand	2,5	1,9	1,5	1,2	1,1	0,8
	im reduzierten Zustand	1,5	9×10^{-2}	2×10^{-3}	4×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-6}

Tabelle II

Anzahl der Kohlenstoffatome		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Löslichkeit (Mol/100 g)	im oxidierten Zustand	2,0	1,5	1,2	1,0	0,8	0,6
	im reduzierten Zustand	1,1	0,9	0,2	0,1	1×10^{-2}	1×10^{-3}

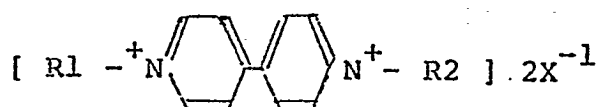
Tabelle III

Anzahl der Kohlenstoffatome	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Löslichkeit (Mol/100 g)						
im oxidierten Zustand	1,8	1,2	1,0	0,7	0,5	0,3
im reduzierten Zustand	1,3	1,1	0,5	0,4	0,3	0,1

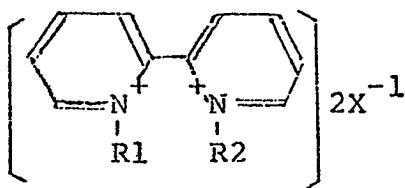
Im Falle C1 (die Anzahl der Kohlenstoffatome beträgt 1) der Tabelle I beträgt beispielsweise die Zeit für die vollständige Löschung der Anzeige etwa 250 msec. Der entsprechende Wert für C2 beträgt 500 msec und für C3 1 sec. Wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome den Wert 3 übersteigt, wie bei C4, verlängert sich die Zeit zum Löschen der Anzeige beträchtlich und dementsprechend kann eine praktikable Löschung nicht

erzielt werden. Das heisst mit anderen Worten, dass die Löslichkeit im reduzierten Zustand zweckmässig nicht weniger als 10^{-2} Mol/100 G Lösungsmittel und im oxidierten Zustand nicht weniger als 10^{-1} Mol/100 g Lösungsmittel betragen sollte.

Bevorzugte Beispiele für die EC-Verbindung für die erfindungsgemässe EC-Vorrichtung sind γ,γ' -Dialkylbipyridinium der Formel



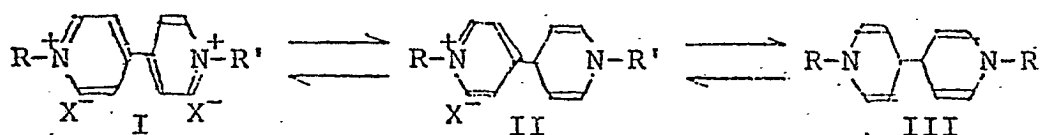
und α,α' -Dialkylbipyridinium der Formel



In den oben angegebenen Formeln bedeuten R1 und R2 Methyl, Äthyl oder Propyl und X bedeutet F, Cl, Br oder J. Die Alkylreste R1 und R2 bedeuten vorzugsweise Methyl, wie in den obigen Tabellen angegeben.

Als Lösungsmittel, das in der EC-Verbindung enthalten ist, kann wie in der konventionellen EC-Vorrichtung zum Spei-

cher-Typ Wasser verwendet werden. Wasser wird jedoch durch die Elektroden der EC-Vorrichtung elektrolysiert und es werden Wasserstoff und Sauerstoff gebildet, welche die Elektroden angreifen (beeinträchtigen), was zu einer Fehlfunktion (Versagen) der Anzeige führt. Auch vom Standpunkt des Temperaturbereiches aus betrachtet ist Wasser nachteilig, da der Bereich zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt eng ist. Ausserdem weist das als EC-Verbindung verwendete Bipyridiniumsalz eine 2-Stufen-Reduktionsreaktion, wie nachfolgend angegeben, auf und das Bipyridiniumsalz in dem zweiten Reduktionszustand, wie in der nachfolgend angegebenen Formel mit III angegeben, ist schwierig zu oxidieren und in Wasser schwer löslich. Deshalb hat das Salz die Neigung, auf der Oberfläche der Elektrode zu kleben und den Oberflächenwiderstand derselben zu erhöhen, wodurch die Anzeige verhindert wird (zu 0 wird).



In den oben angegebenen Formeln bedeuten R und R' Alkylreste.

Im Hinblick auf die Nachteile bzw. Mängel der EC-Anzeige, bei der Wasser als Lösungsmittel für die EC-Verbindung verwendet wird, wird bevorzugt, zusammen mit Wasser Alkohol zu verwenden. Das Lösungsmittel sollte vorzugsweise zu mindestens 70 Gew. % aus Alkohol und Wasser bestehen, in dem ein organisches oder anorganisches Salz, wie z. B. KBr, NaCl oder ein quaternäres Salz, gelöst ist.

Das organische oder anorganische Salz wird in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von etwa 10 Gew. % verwendet. Die Menge der aus dem Salz und Wasser bestehenden wässrigen Lösung sollte nicht weniger als 0,1 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des aus Wasser und Alkohol bestehenden Lösungsmittels, betragen, da sonst der Austausch der Elektronen nicht wirksam erfolgen kann und die für die Anzeige mit einem vorher festgelegten Kontrast erforderliche Betriebsspannung erhöht werden. Andererseits wird dann, wenn die Wassermenge 30 Gew. % der Gesamtmenge des Lösungsmittels übersteigt, das Wasser elektro-

lysiert und die Elektroden werden durch den entstehenden Sauerstoff oder Wasserstoff beschädigt. Ferner vermindert das Bipyridiniumsalz in dem zweiten Reduktionszustand, wie oben erwähnt, die Qualität des angezeigten Bildes. Deshalb sollte der Alkohol in dem Lösungsmittel in einer Menge von nicht weniger als 70 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels, vorzugsweise in einer Menge von 90 bis 99 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels, in dem Lösungsmittel enthalten sein.

Bei dem Alkohol, der verwendet werden kann, handelt es sich um eine Verbindung mit einer Struktur, bei der die Wasserstoffatome von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die Wasserstoffatome von cyclischen Verbindungen oder die Wasserstoffatome der Seitenkette durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Beispiele für Monohydroxyalkohole sind geradkettige (unverzweigte) Alkohole, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Amylalkohol und Decylalkohol, sekundäre Alkohole, wie Isopropylalkohol und Isobutylalkohol, tertiäre Alkohole, wie tert.-Butylalkohol, und cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Methylcyclohexanol und Benzylalkohol. Bei-

spiele für Dihydroxyalkohole sind ω, ω' -Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexamethylenglykol und Diäthylenglykol. Ein Beispiel für einen Trihydroxyalkohol ist Glycerin. Ein Beispiel für einen Tetrahydroxyalkohol ist Erythrit. Ein Beispiel für einen Pentahydroxyalkohol ist Pentaerythrit. Beispiele für andere Alkohole sind Kohlenhydrate, wie Saccharide, Cellulose und Stärke, z. B. Monosaccharide, wie Traubenzucker, C-Mannose und Fruchtzucker, und Disaccharide, wie Maltose, Lactose und Saccharose. Im Falle von Cellulose können die Hydroxygruppen oder ein Teil davon durch andere Gruppen substituiert sein.

Die oben angegebenen Alkohole können allein oder als Mischung aus mehr als einem Alkohol verwendet werden. Wenn mehr als ein Alkohol verwendet wird, erniedrigt sich der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels und der Siedepunkt wird erhöht, was zu einer Verbreiterung des Betriebstemperaturbereiches führt. Ausserdem sind die Dihydroxyalkohole oder Trihydroxyalkohole gegenüber den anderen Alkoholen bevorzugt. Unter den bevorzugten Alkoholen ist Äthylenglykol besonders bevorzugt.

In der EC-Anzeige bestehen die Elektroden im allgemeinen aus Indiumoxid oder Zinnoxid. Das Indiumoxid oder Zinnoxid wird nicht nur in Form von musterförmigen Elektroden, sondern auch für die elektrischen Verbindungen verwendet, welche die Elektroden mit den Anschlussklemmen der Anzeigevorrichtung verbinden. Bei diesen Materialien nimmt der Widerstand zu, wenn ihre Transparenz (Durchlässigkeit) zunimmt. Zur Erzielung einer gleichmässigen Anzeigedichte und zur Durchführung der Anzeige mit einem niedrigen Eingangspotential kann die spezifische Durchlässigkeit der Elektroden und der Leitungsdrähte, die auf den Elektrodenplatten vorgesehen sind, nicht unter einen vorher festgelegten Wert gebracht werden. Deshalb sind die Elektroden und die elektrischen Verbindungen immer zu sehen, auch dann, wenn das Eingangspotential für die Anzeige nicht an die Anzeigevorrichtung angelegt ist. Um dies zu verhindern, ist es zweckmässig, auf der Elektrodenplatte einen transparenten Film, der aus dem gleichen Material besteht wie die Elektrode und die elektrischen Verbindungen, vorzusehen. Ein Beispiel für eine Elektrodenplatte, die mit einem solchen Film versehen ist, ist in den Fig. 3A und 3B dargestellt.

In den Fig. 3A und 3B ist eine Elektrodenplatte 1 mit Anzeigemusterelementen 2 bis 8 vom Sieben-Segment-Typ versehen, welche die Ziffer «8» bilden, und es sind elektrische Verbindungen 2a bis 8a damit verbunden. Ausserdem ist die Elektrodenplatte 1 mit einem transparenten Film 10 versehen, der aus dem gleichen Material wie die Elektroden 2 bis 8 und die Verbindungen 2a bis 8a besteht, welcher die nicht von den Elektroden und den Verbindungen bedeckte Fläche bedeckt. Zwischen den elektrisch verbundenen Elektroden und dem transparenten Film 10 entstehen sehr schmale Hohlräume. Die schmalen Hohlräume sind für das menschliche Auge fast unsichtbar. Wie in Fig. 3B gezeigt, sind auf einer hinteren Elektrodenplatte 21, die der vorderen Elektrodenplatte 1 gegenüberliegend angeordnet ist, Elektroden 22 vorgesehen, die in solchen Positionen darauf abgeschieden sind, dass sie den vorderen Elektroden 2 bis 8 gegenüberliegen. Die vorderen und hinteren Elektrodenplatten 1 und 21 sind jeweils mittels eines Abstandhalters 23 miteinander verbunden, der einen dazwischen angeordneten Zwischenraum (Hohlraum) umschliesst, der mit einer EC-Verbindung gefüllt werden soll. Wenn die so hergestellte EC-Vorrichtung von vorne betrachtet wird, scheint die gesamte Frontfläche einheitlich die gleiche Farbe oder Dichte zu haben.

Um die Qualität des angezeigten Bildes zu verbessern, ist es ferner erwünscht, dass die getrennten Elektrodenelemente 2 bis 8 in der Fig. 3A in der gleichen Dichte gefärbt sind. Da

die Elektrodenelemente aus einem Material bestehen, das durch seinen Widerstand einen Spannungsabfall erzeugt, ändert sich die Dichte der angezeigten Farben entsprechend dem Abstand der Elemente von den Eingangsklemmen. Je grösser der Abstand ist, umso niedriger ist die Dichte der dadurch angezeigten Farbe. Deshalb ist es erwünscht, dass der in den jeweiligen Elementen erzeugte Spannungsabfall gleich ist.

Die Fig. 4 zeigt eine Lösung dieses Problems. Wie in Fig. 4 dargestellt, ist das Elektrodenelement 31, das im grössten Abstand von der Eingangsklemme an der unteren Kante der Elektrodenplatte angeordnet ist, mit einem Leiter 31a mit der grössten Breite verbunden und das Elektrodenelement 34, das im kürzesten Abstand von der Eingangsklemme angeordnet ist, ist mit einem Leiter 34a der geringsten Breite verbunden. Die restlichen Elektrodenelemente 32, 33, 35, 36, 37 sind mit Leitern einer Breite verbunden, die dem Abstand zwischen denselben und den Eingangsklemmen (Anschlussklemmen) entspricht. Dadurch wird der auf den jeweiligen Elektrodenelementen 31 bis 37 erzeugte Spannungsabfall ausgeglichen.

In der EC-Vorrichtung wird ein Deckmittel, wie z. B. Titanoxid, Zinksulfid, Chromgelb, Zinkchromat, rotes Eisenoxid, Bleirot, Preussischblau oder Ultramarin, mit der EC-Verbindung so gemischt, dass die Farbe auf der hinteren Elektrode nicht von vorne zu sehen ist, wenn die EC-Verbindung auf der vorderen Elektrode transparent oder fast transparent wird. Da die EC-Verbindung auf einer Elektrode reduziert und auf der gegenüberliegenden Elektrode gleichzeitig oxidiert wird, wäre die Farbe der reduzierten EC-Verbindung auf der hinteren Elektrode durch die transparente, oxidierte EC-Verbindung von vorne zu sehen. Deshalb sollte für eine Anzeige mit einem hohen Kontrast das Deckmittel in der EC-Verbindung enthalten sein. Die Deckmittelmenge beträgt im allgemeinen 20 bis 70 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der EC-Verbindung. Vorzugsweise sollte sie 40 bis 60 Gew.% betragen. Die Menge des Deckmittels sollte so gross sein, dass die Deckwirkung oder die Deckkraft nicht weniger als 30 cm²/g, vorzugsweise nicht weniger als 100 cm²/g beträgt. Die Deckkraft nimmt jedoch ab, wenn der Zwischenraum zwischen den Elektrodenplatten gering ist. Ausserdem wird es dann, wenn der Zwischenraum zwischen den Elektrodenplatten zu klein ist, sehr schwierig, die EC-Verbindung in den Zwischenraum zwischen den Elektrodenplatten einzubringen. Andererseits fällt dann, wenn der Zwischenraum zwischen den Elektrodenplatten zu gross ist, das Deckmittel, wie z. B. Titanoxid, aus, und der Kontrast des angezeigten Bildes wird ungleichmässig. Andererseits sollte der Zwischenraum zwischen den Elektrodenplatten im Hinblick auf die Ansprechgeschwindigkeit der EC-Vorrichtung vorzugsweise klein sein. Vom Standpunkt der Ansprechgeschwindigkeit aus betrachtet, beträgt der Abstand zweckmässig nicht mehr als 300 μ , um so eine Ansprechgeschwindigkeit von nicht weniger als 500 ms zu erzielen. Wenn die Ansprechgeschwindigkeit nicht weniger als 300 ms betragen soll, sollte der Abstand nicht mehr als 200 μ betragen.

Im Hinblick auf die vorstehend angegebenen verschiedenen Anforderungen an den Abstand zwischen den Elektrodenplatten sollte der Abstand vorzugsweise 60 bis 500 μ betragen, so dass die Herstellung der EC-Vorrichtung leicht ist, das Deckmittel nicht ausfällt und die Ansprechgeschwindigkeit nicht weniger als 500 ms beträgt. Die Beziehung zwischen dem Kontrast des angezeigten Bildes und der Dicke der EC-Verbindung, d. h. der Abstand zwischen den Elektrodenplatten, ist in Fig. 5 angegeben, und wenn die Dicke somit weniger als 60 μ beträgt, ist die Farbe der EC-Verbindung auf der hinteren Elektrode von vorne zu sehen und der Kontrast des angezeigten Bildes wird beträchtlich verringert. Wenn die Dicke dagegen 500 μ übersteigt, sinkt der Kontrast auf unter 40. Um das Bild mit einem genügenden Kontrast betrachten zu können, sollte der Kontrast im allgemeinen zweckmässig minde-

stens 20 oder 30 betragen. Bei der praktischen Verwendung sollte der Kontrast des von der EC-Vorrichtung angezeigten Bildes vorzugsweise nicht unter 40 liegen. Um einen Kontrast von 40 oder mehr zu erzielen, muss die Dicke der EC-Verbindung zweckmässig 60 bis 500 μ , vorzugsweise 80 bis 200 μ betragen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Bevor nachfolgend die erfindungsgemässen Beispiele beschrieben werden, wird zuerst ein Beispiel gemäss dem Stand der Technik als Vergleichsbeispiel beschrieben.

Vergleichsbeispiel

Es wurde eine EC-Verbindung hergestellt durch 2stündiges Mischen von 5 Gew. % γ,γ' -Diheptylbipyridiniumbromid, 44 Gew. % destilliertem, sauerstofffreiem Wasser, 50 Gew. % Titanoxid und 1 Gew. % Polyäthylenglykolnonylphenoläther (oberflächenaktives Mittel) in einer Kugelmühle. Der Mischung wurden Aluminiumblättchen zugegeben, um die in der Mischung enthaltene EC-Verbindung zu reduzieren. Als Ergebnis erhielt man eine Dispersion von wasserunlöslichem γ,γ' -Diheptylbipyridiniumbromid in Wasser.

Zur Herstellung einer EC-Vorrichtung wurde eine Zelle mit der dabei erhaltenen EC-Verbindung auf die im weiter unten folgenden Beispiel 1 beschriebene Weise gefüllt. Die EC-Vorrichtung wies eine heterogene Anzeigeoberfläche auf als Folge des Mischens der blau gefärbten EC-Verbindung mit dem weiss gefärbten Titanoxid. Nach dem Anlegen einer 1,5-Volt-Gleichspannung an die Elektroden, mit der vorderen Elektrode als Anode, erschien ein weisses Anzeigemuster. Die Anzeige blieb jedoch auch nach der Wegnahme der Spannung bestehen. Die EC-Vorrichtung verhielt sich auch nicht anders als eine konventionelle EC-Vorrichtung vom Speicher-Typ, wenn sie mehrmals mit einer Wechsellspannung betrieben wurde.

Beispiel 1

Es wurde eine EC-Verbindung hergestellt durch starkes Mischen von 5 Gew. % γ,γ' -Dimethylbipyridiniumbromid, 44 Gew. % destilliertem Wasser, 50 Gew. % Titanoxid und 1 Gew. % Polyäthylenglykolphenoläther in einer Kugelmühle. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde 2 Stunden lang Stickstoff in die Verbindung eingeleitet.

Wie in Fig. 1 dargestellt, wurde eine Zelle für eine elektrochrome Anzeigevorrichtung mit einem Paar Elektrodenplatten 11 und 12, die jeweils durch Beschichten eines Glassubstrats mit In_2O_3 bis zu einem Oberflächenwiderstand von 10 Ohm/cm^2 hergestellt worden waren, in einander gegenüberliegender Position mit einem Abstandhalter 15 dazwischen mit einem Zellenabstand von 100 μ angeordnet. Die so hergestellte Zelle wurde dann mit der auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellten EC-Verbindung gefüllt, während die Zelle durch eine Öffnung in einer Stickstoffatmosphäre von 20 mm Hg evakuiert wurde. Die EC-Vorrichtung wurde schliesslich mit Polyäthylenwachs verschlossen.

Nach Anlegen einer Gleichspannung von 1,9 Volt an diese EC-Vorrichtung wurde ihre Kathodenseite blau gefärbt. Nach der Wegnahme der Spannung diffundierte die blaue Farbe nach 1 Minute zur Anodenseite. Die Vorrichtung war somit als ganzes blau gefärbt, was anzeigt, dass die EC-Verbindung in einem reduziertem Zustand vorlag. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0,9 Volt an die EC-Vorrichtung in diesem Zustand nahm die Anodenseite aufgrund des Titanoxids langsam eine weisse Farbe an. Nach Wegnehmen der Spannung nahm dann die Anodenseite innerhalb von 200 ms wieder ihre ursprüngliche blaue Farbe an. Es wurde somit gefunden, dass die Anzeigefunktion der Vorrichtung durch Einschalten und Abschalten der Gleichspannung eingeschaltet und abgeschaltet werden konnte.

Beispiel 2

5 g γ,γ' -Dimethylbipyridiniumbromid wurden in 100 g eines Gemisches aus Wasser (75 Gew. %), und Äthylenglykol (25 Gew. %) gelöst. Die dabei erhaltene Lösung wurde mit 25 g Titanoxid und 0,1 g Polyäthylenglykolnonylphenoläther versetzt. Mit dieser EC-Verbindung wurde auf die in Beispiel 1 angegebene Weise eine EC-Vorrichtung vom Diffusions-Typ hergestellt. Diese Vorrichtung verlor ihre Farbanzeige innerhalb von 200 ms.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer blauen EC-Verbindung wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 eine EC-Verbindung hergestellt und mit Aluminiumfolien in einer Stickstoffatmosphäre reduziert. Mit dieser EC-Verbindung wurde eine EC-Vorrichtung hergestellt, deren Anode eine weisse Farbe anzeigt, wenn eine Gleichspannung von 1,0 Volt angelegt wurde. Das Anzeigemuster wurde nach Entfernung der Spannung innerhalb von 300 ms gelöscht.

Beispiel 4

Unter Verwendung von γ,γ' -Dimethylbipyridiniumchlorid als EC-Verbindung wurde eine EC-Vorrichtung wie in Beispiel 1 hergestellt. Beim Anlegen einer Gleichspannung von 0,9 Volt an diese Vorrichtung erschien als Folge des Titanoxids eine weisse Anzeige. Die Anzeige verschwand innerhalb von 250 ms, wenn die Spannung abgeschaltet wurde.

Beispiel 5

Auf die in Beispiel 1 angegebene Weise wurde eine EC-Vorrichtung hergestellt durch Füllen einer Zelle mit γ,γ' -Diäthylbipyridiniumchlorid als EC-Verbindung. Beim Anlegen einer Gleichspannung von 1,0 Volt zeigte die Vorrichtung aufgrund des Titanoxids eine weisse Farbe an. Die Anzeige verschwand innerhalb von 500 ms, wenn die Spannung abgeschaltet wurde.

Beispiel 5

Auf die in Beispiel 1 angegebene Weise wurde eine EC-Vorrichtung hergestellt durch Füllen einer Zelle mit γ,γ' -Diäthylbipyridiniumchlorid als EC-Verbindung. Beim Anlegen einer Gleichspannung von 1,0 Volt zeigte die Vorrichtung aufgrund des Titanoxids eine weisse Farbe an. Die Anzeige verschwand innerhalb von 500 ms, wenn die Spannung abgeschaltet wurde.

Beispiel 6

Wie in Beispiel 1 angegeben, wurde zur Herstellung einer EC-Vorrichtung eine Zelle mit γ,γ' -Methyläthylbipyridiniumchlorid als EC-Verbindung gefüllt. Beim Anlegen einer Gleichspannung von 1,5 Volt zeigte die EC-Vorrichtung als Folge des Titanoxids eine weisse Farbe an. Die Anzeige wurde innerhalb von 350 ms gelöscht, wenn die Spannung abgeschaltet wurde.

Beispiel 7

Auf die in Beispiel 1 angegebene Weise wurde eine EC-Vorrichtung hergestellt durch Füllen einer Zelle mit α,α' -Methyläthylbipyridiniumbromid als EC-Verbindung. Die weisse Farbanzeige, die beim Anlegen einer Gleichspannung von 1,1 Volt erschienen war, verschwand nach dem Wegnehmen der Spannung innerhalb von 380 ms.

Beispiel 8

Zur Herstellung einer EC-Vorrichtung wurde das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wiederholt, wobei diesmal als EC-Verbindung N,N'-Dimethyl-2,7-diazopyreniumdifluorborat verwendet wurde. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 1,5 Volt zeigte die Vorrichtung als Folge von weiss gefärbtem Titanoxid und der hellorange gefärbten EC-Verbindung eine Mischfarbe an. Die Anzeige verschwand innerhalb von 300 ms, als die Spannung abgeschaltet wurde.

Beispiel 9

Es wurde ein Paar von transparenten vorderen und hinteren Elektroden hergestellt durch Abscheiden von Indiumoxid auf einer Glasplatte bis zu einem Oberflächenwiderstand von 10 Ohm/cm² und anschliessendes Ätzen des abgeschiedenen Oxids zur Herstellung eines Sieben-Segment-Anzeigemusters in Form der Ziffer «8». Die die hintere Elektrode tragende Glasplatte wurde mittels eines Ultraschall-Bohrwerkzeuges mit drei Löchern versehen und mit Freon als Lösungsmittel einer Ultraschallwaschung unterworfen. Die Glasplatte wurde dann auf ihrer hinteren Elektroden-seite durch Seiden-Siebdruck in einer Dicke von 100 µ mit einer niedrighschmelzenden Glasmasse beschichtet zur Erzielung eines dichten Zwischenraumes zwischen den Elektroden. Die so behandelte Glasplatte wurde dann nach dem Trocknen auf die die vordere Elektrode tragende Glasplatte gelegt, so dass die beiden Elektroden einander gegenüberliegend angeordnet waren. Der Gesamtkörper wurde innerhalb von 60 Minuten bis auf 510° C erhitzt und dann 10 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten, wobei eine leere Zelle erhalten wurde. Auf diese Weise wurden 10 identische Zellen hergestellt.

In der Zwischenzeit wurden 9 EC-Verbindungen mit verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen hergestellt und jede von ihnen wurde unter Druck durch die Löcher, wie oben erläutert, in einer Stickstoffatmosphäre in eine der Zellen eingepresst. Nachdem die Öffnungen jeder Zelle mit einem In-Sn-Lötmittel verschlossen worden waren, wurde eine Gleichspannung von 2 Volt 30 Minuten lang an jede der Zellen angelegt, wobei die Elektrodenpolarität jede Sekunde umgekehrt wurde, was dazu führte, dass jede der Zellen auch nach der Wegnahme der Spannung vollständig blau gefärbt war. Auf diese Weise wurden 9 EC-Anzeigevorrichtungen vom Diffusions-Typ, nachfolgend als Proben Nr. 1 bis 9 bezeichnet, hergestellt.

Alle EC-Verbindungen bestanden aus 5 Gew. % Dimethylbipyridiniumbromid, 49,9 Gew. % Titanoxid und 0,1 Gew. % Kaliumbromid. Die Zusammensetzungen der Lösungsmittel, die alle in Mengen von 45 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der EC-Verbindungen vorhanden waren, sind in der nachfolgenden Tabelle VI zusammengefasst.

Beim Anlegen einer Gleichspannung von 1,0 Volt an jede der EC-Vorrichtungen, so dass die Anzeigefläche in jeder Vorrichtung positiv war, wurde die Ziffer «8» als Folge der Anwesenheit von Titanoxid in weisser Farbe angezeigt, wobei der Hintergrund blau gefärbt war. Nach der Wegnahme der Spannung verschwand die Anzeige, so dass die Vorrichtung vollständig ihre ursprüngliche blaue Farbe wieder annahm.

Tabelle VI

Probe- Nr.	Lösungsmittelzusammensetzung	
5 1	Äthylenglykol	40% (89%)
	Wasser	5% (11%)
2	Glycerin	38% (84%)
	Wasser	7% (16%)
3	Äthylenglykol	40% (89%)
10	Cellulose	3% (7%)
	Wasser	2% (4%)
4	Äthylenglykol	20% (44,5%)
	Glycerin	20% (44,5%)
	Wasser	5% (11%)
15 5	Äthylenglykol	35% (78%)
	Wasser	10% (22%)
6	Äthylenglykol	35% (78%)
	Stärke	5% (11%)
	Wasser	5% (11%)
20 7	Äthylenglykol	35% (78%)
	Maltose	5% (11%)
	Wasser	5% (11%)
8	Hexanol-monobutylat	40% (89%)
	Wasser	5% (11%)
25 9	Wasser	45% (100%)

Die Zahlen nach dem Namen der Verbindung geben den Gewichtsprozentsatz der Verbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht jeder EC-Verbindung, an, während die in Klammern angegebenen Zahlen den Gewichtsprozentsatz der gleichen Verbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht jedes Lösungsmittels, angibt. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass alle Lösungsmittel keinen Sauerstoff enthielten.

Bei jeder EC-Vorrichtung wurde die Anzahl der Signalanzeigen bestimmt durch Einschalten und Abschalten einer Gleichspannung von 2,0 Volt in Zeitabständen von 2 Sekunden. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die EC-Vorrichtungen (Proben Nr. 1 bis 8) mehr als 5×10^8 mal ansprechen konnten, während die Probe Nr. 9 (Vergleichsvorrichtung) nach $1,6 \times 10^3$ maligem Ansprechen versagte, wobei eine Menge Blasen auf der Anzeigefläche auftraten. Bei der Durchführung ähnlicher Tests bei -20° C wurde gefunden, dass die Vorrichtungen Nr. 1 bis 8 mehr als $1,5 \times 10^3$ mal ansprechen konnten, während die Vorrichtung Nr. 9 sogar von Beginn an das Signal nicht anzeigte.

In der folgenden Tabelle VII sind die Geschwindigkeiten mit denen die Anzeige in den Vorrichtungen verschwand, angegeben.

Tabelle VII

Probe Nr.	Geschwindigkeit des Verschwindens der Anzeige (msec.)
1	150
2	200
3	500
4	170
5	100
6	350
7	300
8	300

Beispiel 10

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde eine EC-Vorrichtung vom Diffusions-Typ hergestellt, wobei diesmal jedoch die EC-Verbindung durch eine solche ersetzt wurde, die hergestellt wurde durch Auflösen von 5 Gew. % 4,4-Diheptylbipyridiniumbromid, 49,9 Gew. % Titanoxid und 0,1 Gew. %

Kaliumbromid in einem Lösungsmittel aus 40 Gew. % Äthylenglykol und 5 Gew. % Wasser. Es wurde gefunden, dass die Anzeige innerhalb von 300 ms verschwand. Die in Beispiel 1 durchgeführten Tests wurden wiederholt, wobei mit dieser Vorrichtung fast die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten wurden.

FIG. 1

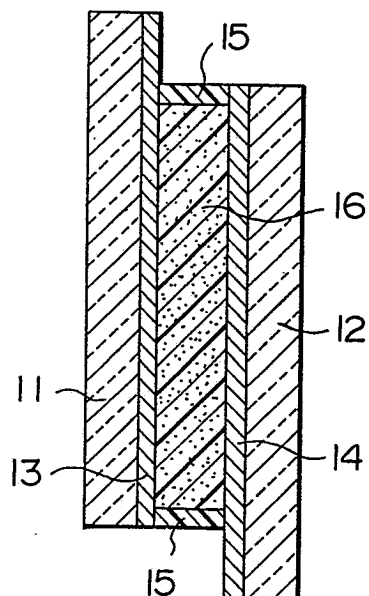


FIG. 3A

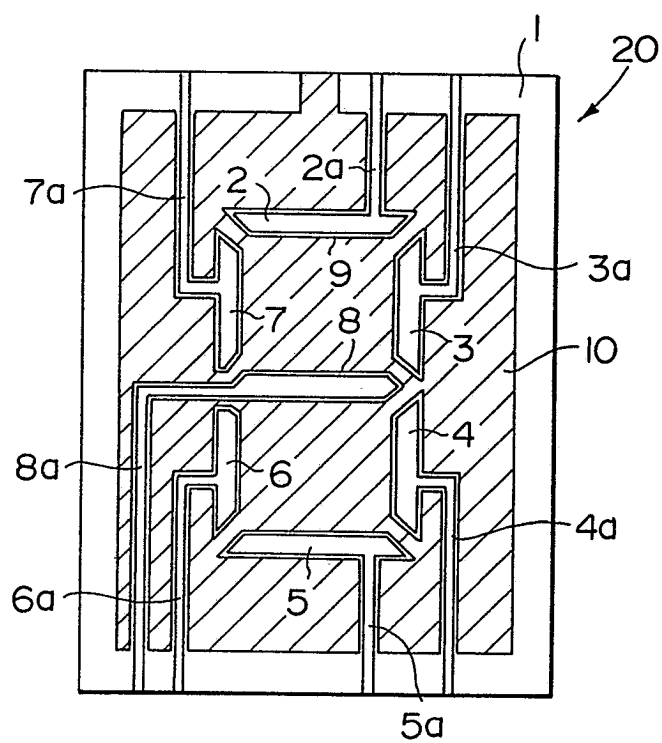
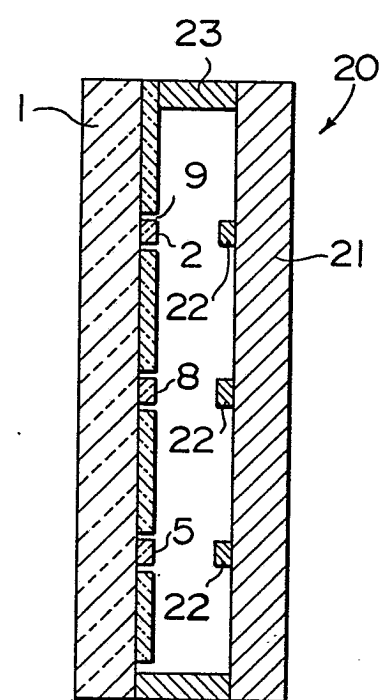


FIG. 3B



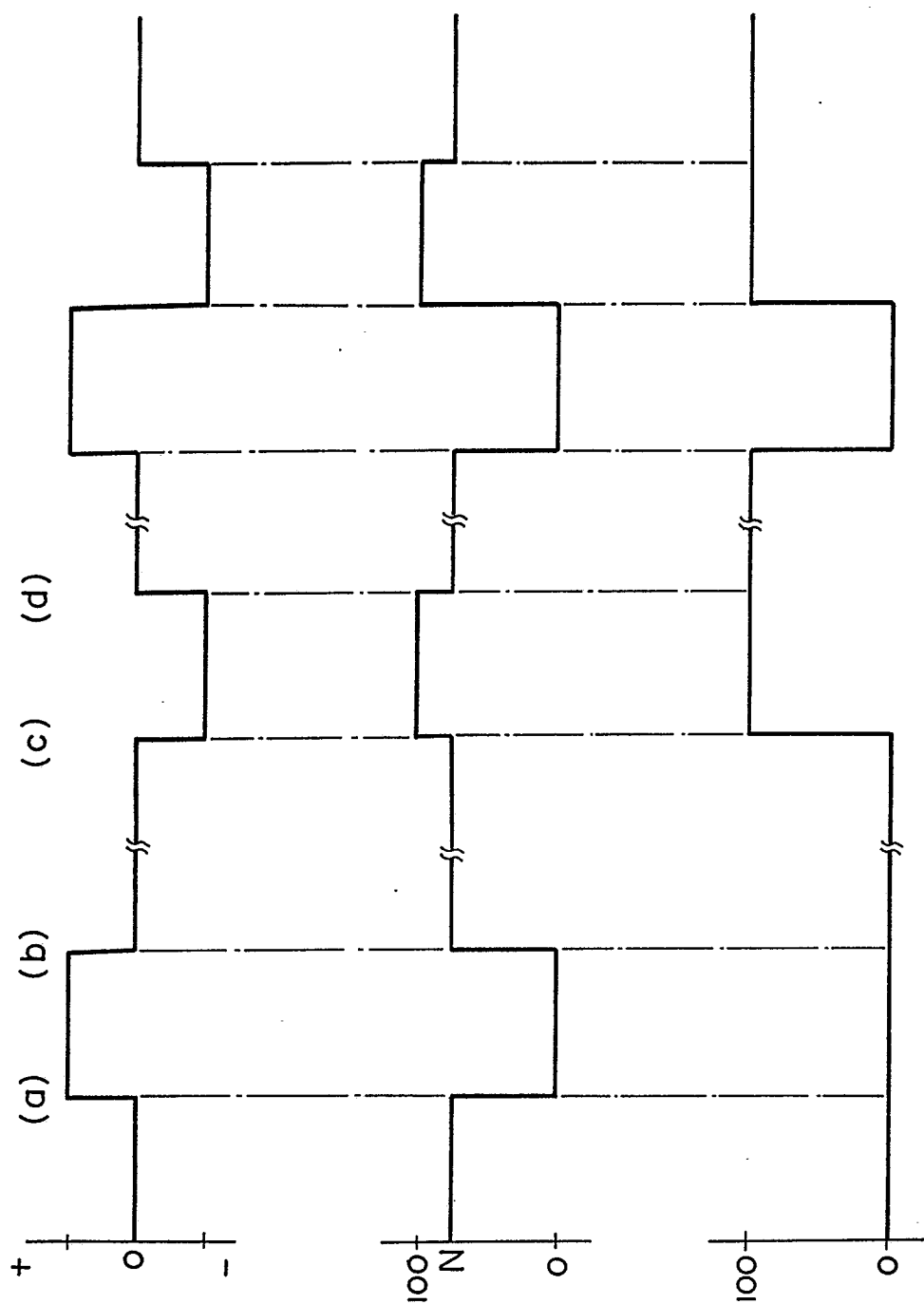


FIG.2A

FIG.2B

FIG.2C

FIG. 4

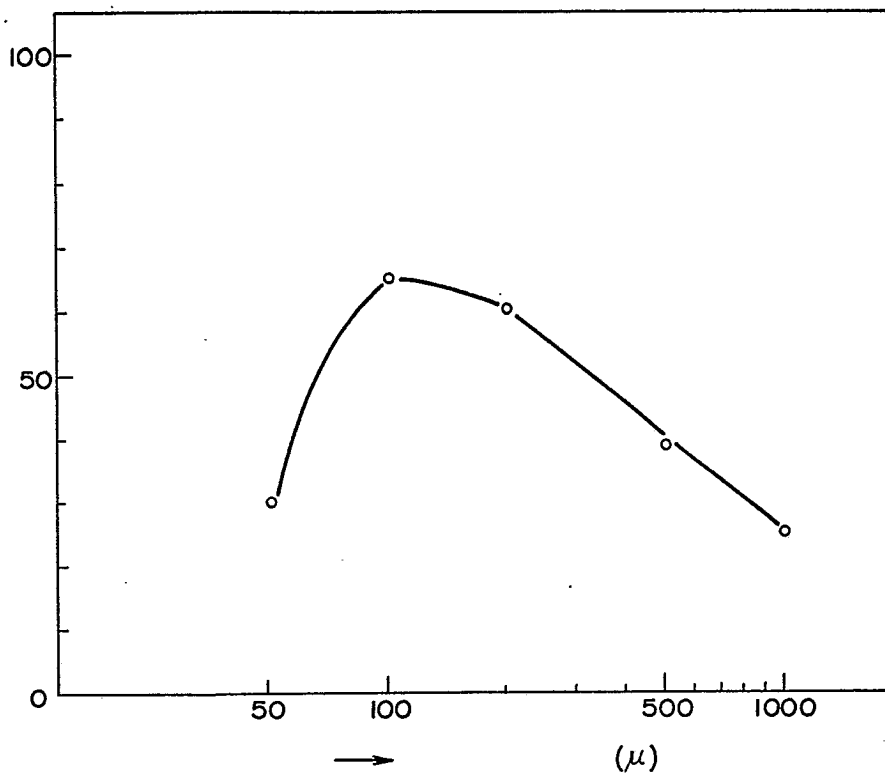


FIG. 5

