

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710105110.4

[43] 公开日 2007年11月21日

[11] 公开号 CN 101075065A

[22] 申请日 2007.5.18

[21] 申请号 200710105110.4

[30] 优先权

[32] 2006.5.19 [33] US [31] 11/419436

[71] 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 N·乔普拉 V·M·法鲁加

M·C·谭 S·-M·杨

P·M·卡兹迈尔 P·F·史密斯

B·克奥什克里安

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 林 森

权利要求书 1 页 说明书 54 页 附图 15 页

[54] 发明名称

电泳显示介质、器件和采用这种器件显示图像的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种电泳显示介质，包括在介电流体中的至少一组着色粒子，并且其中显示介质的电导率为约 10^{-11} - 约 10^{-15} S/m。

1. 一种电泳显示介质，包括在介电流体中的至少一组着色粒子，并且其中显示介质的电导率为约 10^{-11} - 约 10^{-15} S/m。

2. 根据权利要求 1 的电泳显示介质，其中至少一组着色粒子的电荷为约 ± 0.1 - 约 ± 20 $\mu\text{C/g}$ 。

3. 根据权利要求 1 的电泳显示介质，其中显示介质基本没有电荷控制添加剂和离子物质。

4. 根据权利要求 1 的电泳显示介质，其中流体构成显示介质的约 10% - 约 95 wt% 而每组相同着色粒子构成显示介质的约 5% - 约 50 wt%。

5. 根据权利要求 1 的电泳显示介质，其中至少一组着色粒子包括聚酯乳液聚集粒子、苯乙烯-丙烯酸酯乳液聚集粒子或丙烯酸酯乳液聚集粒子。

6. 根据权利要求 5 的电泳显示介质，其中至少一组粒子的平均粒度为约 0.5 - 约 25 μm ，对于(D84/D50)按体积的上限几何标准偏差(GSD)为约 1.1 - 约 1.25，和平均圆形度为约 0.92 - 约 0.99。

7. 根据权利要求 5 的电泳显示介质，其中粒子具有核-壳结构，其中壳基本没有着色剂。

8. 一种电泳显示器件，包括多个单独贮器，该贮器包含在导电基材之间的显示介质，至少一个基材是透明的，其中显示介质包括在介电流体中的至少一组着色粒子，并且其中显示介质的电导率为约 10^{-11} - 约 10^{-15} S/m。

9. 根据权利要求 8 的电泳显示器件，其中至少一组着色粒子包括聚酯乳液聚集粒子、苯乙烯-丙烯酸酯乳液聚集粒子或丙烯酸酯乳液聚集粒子。

10. 根据权利要求 9 的电泳显示器件，其中至少一组粒子的平均粒度为约 0.5 - 约 25 μm ，对于(D84/D50)按体积的上限几何标准偏差(GSD)为约 1.1 - 约 1.25，和平均圆形度为约 0.92 - 约 0.99。

电泳显示介质、器件和采用这种器件显示图像的方法

技术领域

[0001] 在此描述了电泳显示器件。更具体地，描述了包含能够进行场感应带电的着色剂粒子的电泳显示器件。此处的电泳显示器件能够产生包括全色图像的图像。此处的电泳显示器可用于任何显示应用，和特别地其中显示的图像可改变的任何显示应用，该应用包括例如可再成像纸、电子书籍、电子标记、手表、监视器和/或移动电话显示器等。

[0002] 场感应带电的一个优点在于可以在显示图像中使显示器的着色粒子更快速和可靠地响应电场，潜在地具有更低的能量成本。这允许电泳显示器件用于要求快速图像切换能力的显示器，例如监视器。

背景技术

[0003] 电泳显示器是本领域公知的。电泳显示器通常包括一种或两种带电颜料粒子的悬浮液，该颜料粒子以胶态分散在匹配比重的清澈或着色液体中并包含在包括两个平行和透明导电电极板的盒中。带电粒子在电场的影响下在电极板之间迁移，并可因此通过在电极上适当施加电场而显示图像。已经充分认识到电泳显示器作为提供信息和显示图像的优点。

[0004] 因此电泳显示器基于在电场的影响下在介电流体中悬浮的带电粒子的迁移。用于这种显示器的粒子迄今为止通过在制备无水显示分散体期间向介电流体中加入能够进行离子解离的电荷控制剂而带电。使用的电荷控制剂的例子包括双-(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠和碱性石油磺酸钡(basic barium petronate)(BBP)。电荷控制剂在介电流体中离解成正和负离子物质导致具有一种极性的离子被粒子优先表面吸收。粒子因此带电。获得的分散体包含粒子的络合物混合物，该混合物包括带电粒子、过量自由离子和抗衡离子。由于过量自由离子的存在，这种电泳显示器油墨的特征为高电导率。已证明电导率随加入的电荷控制剂的浓度而增加，并且典型地比介电流体高100-1000倍。油墨的高电导率导致显示器的增加的功率消耗和更慢的切换速度。

[0005] 尽管已知的电泳显示器件、采用这种已知器件显示图像的组合物和方法适于它们的预期目的，但仍需要长时间保持稳定并可靠和快速地显示和/或改变图像，且特别是全色图像的电泳显示器。

发明内容

[0006] 在此公开如下实施方案。

[0007] 方案 1. 一种电泳显示介质，包括在介电流体中的至少一组着色粒子，并且其中显示介质的电导率为约 10^{-11} - 约 10^{-15} S/m。

[0008] 方案 2. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中显示介质的电导率为约 10^{-12} - 约 10^{-13} S/m。

[0009] 方案 3. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中至少一组着色粒子的电荷为约 ± 0.1 - 约 ± 20 $\mu\text{C/g}$ 。

[0010] 方案 4. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中显示介质基本没有电荷控制添加剂和离子物质。

[0011] 方案 5. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中流体构成显示介质的约 10% - 约 95 wt% 而每组相同着色粒子构成显示介质的约 5% - 约 50 wt%。

[0012] 方案 6. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中流体包括癸烷环氧化物、十二烷环氧化物、环己基乙烯基醚、萘、四氟二溴乙烯、四氯乙烯、三氟氯乙烯、1,2,4-三氯苯、四氯化碳、癸烷、十二烷、十四烷、二甲苯、甲苯、己烷、环己烷、苯、脂族烃、石脑油、八甲基环硅氧烷、环状硅氧烷、聚(甲基苯基硅氧烷)、六甲基二硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚(氯三氟乙烯)聚合物或其混合物。

[0013] 方案 7. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中流体在约 23°C - 约 27°C 的粘度为约 0.25 厘沲 - 约 10 厘沲。

[0014] 方案 8. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中流体中包括胶凝剂。

[0015] 方案 9. 根据方案 1 的电泳显示介质，其中至少一组着色粒子包括聚酯乳液聚集粒子、苯乙烯-丙烯酸酯乳液聚集粒子或丙烯酸酯乳液聚集粒子。

[0016] 方案 10. 根据方案 9 的电泳显示介质，其中至少一组粒子的平均粒度为约 0.5 - 约 25 μm ，对于(D84/D50)按体积的上限几何标准偏差(GSD)为约 1.1 - 约 1.25，和平均圆形成度为约 0.92 - 约 0.99。

[0017] 方案 11. 根据方案 9 的电泳显示介质, 其中粒子具有核-壳结构, 其中壳基本没有着色剂。

[0018] 方案 12. 根据方案 1 的电泳显示介质, 其中流体和至少一组粒子的密度在彼此的约 10% 之内。

[0019] 方案 13. 根据方案 1 的电泳显示介质, 其中流体包括具有不同密度的两种混溶流体, 使得密度低于第二混溶流体的第一混溶流体位于第二混溶流体之上, 并且至少一组着色粒子的密度在两种混溶流体的密度之间, 使得粒子位于两种混溶流体之间的界面处。

[0020] 方案 14. 根据方案 1 的电泳显示介质, 包括分散在着色介电流体中的至少一组着色粒子。

[0021] 方案 15. 根据方案 1 的电泳显示介质, 其中至少一组着色粒子包括一组黑色粒子和一组白色粒子。

[0022] 方案 16. 根据方案 1 的电泳显示介质, 其中至少一组着色粒子包括一组青色粒子、一组黄色粒子、一组品红色粒子和一组黑色粒子。

[0023] 方案 17. 根据方案 1 的电泳显示介质, 其中至少一组着色粒子包括一组红色粒子、一组绿色粒子和一组蓝色粒子。

[0024] 方案 18. 一种电泳显示器件, 包括多个单独贮器, 该贮器包含在导电基材之间的显示介质, 至少一个基材是透明的, 其中显示介质包括在介电流体中的至少一组着色粒子, 并且其中显示介质的电导率为约 10^{-11} - 约 10^{-15} S/m。

[0025] 方案 19. 根据方案 18 的电泳显示器件, 其中显示介质的电导率为约 10^{-12} - 约 10^{-13} S/m。

[0026] 方案 20. 根据方案 18 的电泳显示器件, 其中至少一组着色粒子的电荷为约 ± 0.25 - 约 ± 10 $\mu\text{C/g}$ 。

[0027] 方案 21. 根据方案 18 的电泳显示器件, 其中显示介质基本没有电荷控制添加剂和离子物质。

[0028] 方案 22. 根据方案 18 的电泳显示器件, 其中至少一组着色粒子包括聚酯乳液聚集粒子、苯乙烯-丙烯酸酯乳液聚集粒子或丙烯酸酯乳液聚集粒子。

[0029] 方案 23. 根据方案 22 的电泳显示器件, 其中至少一组粒子的平均粒度为约 0.5 - 约 25 μm , 对于(D84/D50)按体积的上限几何标准

偏差(GSD)为约 1.1 - 约 1.25, 和平均圆形度为约 0.92 - 约 0.99。

附图说明

[0030] 图 1 举例说明电泳显示器件的实施方案。

[0031] 图 2-11 举例说明制备柔性电泳显示器件的方法, 其中显示层包括在导电基材上形成的栅格图案以限定每个由显示介质填充的单独盒。图 2-6 举例说明在基材上形成栅格图案的步骤而图 7-11 举例说明填充单个盒并粘合以形成显示器件。

[0032] 图 12 举例说明柔性电泳显示器件。

[0033] 图 13 举例说明电泳显示器件的另一个实施方案。

[0034] 图 14 和 15(其中图 15 是图 14 的插入部分)举例说明具有由显示介质填充的多个空腔的显示层。

[0035] 图 16 举例说明包括滤色器的显示器件。

[0036] 图 17 举例说明用于使显示器件的粒子带电的设备。

[0037] 图 18-23 举例说明用于电泳显示器件的粒子的带电特性。

[0038] 图 24-27 举例说明控制由显示器件的盒显示的颜色的方法。

具体实施方式

显示器件结构

[0039] 首先描述其中可以包括显示介质的电泳显示器件的结构。然而, 在此所述的电泳显示介质的使用不必须限于这些实施方案, 并且用于电泳显示器件的任何其它合适设计可以使用而没有限制。作为未在此具体描述但仍可用于本显示介质的合适电泳显示器件设计的例子, 发现了美国专利 6,788,449。

[0040] 如图 1 所示, 电泳显示器件的实施方案包括彼此相对布置的两个导电基材 10 和 20, 在其间有电泳或显示层 40。显示层的厚度可以为例如约 5 - 约 1,000 μm , 如约 10 - 约 500 μm 或约 20 - 约 350 μm 。

[0041] 层 40 可以由其中包括隔片的层构成, 该隔片限定多个单独贮器, 每个贮器包含由流体和着色粒子构成的显示介质(30、31 和 32)。多个表示例如约 2 - 约 100,000,000 个, 或可能更多, 如约 100 - 约 50,000,000 个或约 1,000 - 约 1,000,000 个。因此, 例如如果多个贮

器的每个是约 100 微米宽，则 1,000×1,000 贮器的正方形(或约 4 英寸×4 英寸显示器)含有总计约 1,000,000 个贮器。在此方面，可以认为每个贮器对应于器件的一个像素。贮器表示例如在其中包含或能够包含显示介质的任何单元，并包括例如由隔片装置、袋、在单一片中或在两个片之间形成的空腔或气泡、胶囊或微胶囊分隔的单元，是片或层等。

[0042] 在图 1 实施方案中，粒子显示为包括一组黑色粒子和一组白色粒子。然而，如以下更完全讨论的那样，粒子可以由至少一个或多个不同颜色粒子组，例如 1-约 10 个粒子组，如 1-约 6 个粒子组或约 2-约 4 个粒子组构成。

[0043] 作为电泳显示器件的导电基材，可以使用任何合适的材料而没有限制，例如包括目前已知和使用及本领域未来可以使用的材料。至少一个导电基材，特别是至少通过其可以观察由器件形成的图像的顶部导电基材，应当是透明的以能够实现这种观察。如需要，两个基材可以是透明的。底部或背基材不需要是透明的，并且可替代地是例如光反射或光吸收材料。作为可以使用的合适材料，可以提及导电聚合物膜，例如由导电材料如氧化铟锡(ITO)涂覆的聚合物膜，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜，例如 MYLAR(Du Pont)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜、聚醚砜(PES)膜等，导电玻璃膜，如 ITO 涂覆的玻璃，和导电薄金属。为了透明性，ITO 涂覆的聚合物膜和玻璃是合适的。基材可以是柔性或刚性的。

[0044] 在其间夹入隔片层的基材的长度和宽度对应于电泳显示器件的总体长度和宽度。基材因此可以是连续的单一膜，它们不作为显示器件的适当单独贮器之上的适当分隔片存在，尽管也可以使用多个隔离的基材。可以将基材制得尽可能薄同时仍然保持适当的导电性能和结构整体性。例如，基材的高度或厚度可以为约 10 微米-约 500 微米，如约 10-约 250 微米或约 20-约 100 微米。

[0045] 在导电基材之间包含多个单独贮器(30、31、32)，每个由以下更完全描述的显示介质填充。每个单独贮器限定电泳显示器件的一个容器和/或盒。

[0046] 在实施方案中，隔片可用于保持单独贮器彼此分隔。可以使用任何合适的隔片设计。例如，隔片可以为美国专利公开 2003-

0132925 A1 中描述的类型。单独贮器的宽度和/或直径可以为例如约 5 微米 - 约 400 微米, 如约 5 - 约 200 微米或约 5 - 约 50 微米。同样隔片层 40 可以由多于一个层/片, 如 2 - 约 8 个层或约 2 - 约 4 个层构成, 例如当将其中具有不同颜色显示介质的袋片堆迭在一起时。

[0047] 要在贮器中使用的显示介质包含尺寸小于贮器宽度/直径的粒子以起作用。

[0048] 在隔片层由多个单独贮器构成的情况下, 分隔多个贮器的隔片的实心部分, 即在隔片层的单独贮器之间的间隔或隔离物理想地尽可能薄。优选的间隔/隔离物厚度为例如约 10 微米 - 约 100 微米, 如约 10 微米 - 约 75 微米或约 15 - 约 50 微米。

[0049] 显示器件可按需要具有任何合适的总体长度和宽度。也可以使电泳显示器件具有任何所需的高度, 尽管在尺寸和器件的使用容易方面, 可以使用约 30 - 约 1,000 微米, 如约 30 - 约 400 微米或约 50 - 约 300 微米的总高度。

[0050] 在形成电泳显示器件中, 隔片层的贮器, 例如袋由显示介质填充并且隔片层位于第一或底部导电基材之上。贮器的填充和隔片在基材之上的布置可以采用任何合适的顺序进行。在实施方案中, 隔片层可以物理连接到第一导电基材或中间膜, 它可以由任何合适的方法进行。为方便可以使用粘合剂, 尽管其它连接方法如导电膜的溅射沉积也可以使用。一旦贮器由显示介质填充并且隔片布置在第一导电基材之上, 则将第二或顶部导电基材布置在隔片层上。在非袋贮器中和/或在不包括任何中间层的显示器中, 这可用于密封贮器。如需要, 第一和第二基材也可以采用相反的顺序与隔片层相关布置, 且也可以同时与隔片层相关布置, 例如其中隔片层包括由显示介质填充的单独密闭袋的片。再次, 如需要, 第二导电基材与隔片层相关的布置可以由连接进行, 由包括采用粘合剂胶接的任何合适措施进行。按需要另外的中间层可以包括在隔片层和导电基材之间, 并且因此上述的布置和/或连接不需要是隔片对导电基材的直接连接或结合。

[0051] 在实施方案中, 可以使显示器件为柔性的。在此实施方案中, 基材每个由柔性聚合物膜构成, 并且隔片包括在至少一个基材上的栅格图案。栅格图案可以与一个或两个聚合物膜基材是整体的。整体的表示例如隔离显示器件的单个盒的栅格图案壁或侧壁由与聚合

物膜基材相同的材料构成并且采用聚合物膜在相同的模塑步骤中形成。为了柔性，每个膜的厚度可以为约 5 - 约 75 μm ，例如约 10 - 约 50 μm 或约 10 - 约 30 μm 。包括结合膜的总体器件的厚度可小于 150 μm ，例如约 10 - 约 150 μm 或约 20 - 约 75 μm 。

[0052] 具有栅格图案的单独贮器的宽度和/或长度优选为例如约 5 微米 - 约 200 微米，如约 5 - 约 100 微米或约 10 - 约 100 微米。显然地，要在贮器中使用的显示介质必须包含尺寸小于贮器宽度/长度的粒子以让显示器起作用。分隔多个贮器的栅格的实心部分，即壁理想地尽可能薄。可以使用例如约 10 微米 - 约 100 微米，例如约 15 - 约 50 微米量级的隔离物厚度。

[0053] 具有在其上形成的栅格图案的膜具有由栅格壁限定的由显示介质填充的盒，并且然后将含显示介质的膜结合到另一个柔性聚合物膜基材，例如在其上没有栅格图案的膜或自身具有栅格图案且也由相同显示介质填充的膜。结合可以由任何方法，例如热密封和/或使用粘合剂实现。如果使用粘合剂，则粘合剂可具有与显示介质的排斥相互使用使得显示介质在结合期间保持在栅格的盒中。例如，如果显示介质是疏水性的，则可以使用具有亲水性特性的粘合剂。

[0054] 为形成具有在其上形成的栅格图案的柔性聚合物膜，首先制备用于模塑(微模塑)的原版。这可以由任何合适的技术，例如通过适当的曝光(例如通过光掩模)和位于基材如玻璃上的光刻胶材料膜如 SU-8 (市售(Microchem Corp.)旋涂上环氧)的显影进行。也可以使用形成原版的另外合适技术和微制造技术，例如包括蚀刻成硅或玻璃或由电镀或无电镀敷而制造。在此全文引入作为参考的美国专利公开 2005/0239935 描述了模塑步骤的方法和材料。显影的图案对应于柔性膜基材的所需栅格图案。

[0055] 此外，原版的表面可以由低表面能涂层或剥离层涂覆。例子包括含氟聚合物如 TEFLON AF(DuPont)、CYTOP(Asahi Glass)、长链氟化烷基氯硅烷、其混合物等。

[0056] 然后制备反图像原版印模，该原版印模用于形成具有在其间和其上形成的栅格图案的最终柔性聚合物膜。为从原版生产原版印模，具有良好剥离性能的材料，例如硅氧烷材料如 PDMS(聚二甲基硅氧烷)(以 SYLGARD184 购自 Dow Corning)可以使用。可以使用

的用于原版印模/模具的其它材料包括例如具有或被处理以具有合适剥离性能的任何聚合物，例如包括可 UV 固化聚合物，或金属模具，例如镍，它使模具的寿命更长。模具可以由脱模剂如氟碳(例如 CYTOP)、低表面能硅烷(例如 OTS 或氟硅烷)或硅氧烷涂覆。市售脱模剂如 Taylor T-WET630 或 Taylor T-SIL50 可以使用。

[0057] 形成原版印模的方法例子举例说明于图 2-4。为制备原版印模 52，可以将其材料，例如硅氧烷与固化剂以例如约 50:1 - 约 5:1 如约 25:1 - 约 5:1 或约 10:1 - 约 5:1 的材料与固化剂比例混合。合适的固化剂材料依赖于用于制备印模的材料。例如，对于 SYLGARD184 PDMS，合适的固化剂可包括混合物，该混合物包含交联剂、抑制剂/阻滞剂和硅氧烷增强树脂。交联剂的例子包括氢化物官能硅氧烷交联剂材料如 HMS-151(甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物)，购自 Gelest。抑制剂/阻滞剂的例子包括四甲基四乙烯基环四硅氧烷。硅氧烷增强树脂的例子包括乙烯基"Q"增强树脂、乙烯基封端的 PDMS 如 VQM-135，购自 Gelest。将任选地在基材 51 如玻璃等上的原版微盒阵列 50 面向上布置在夹具，例如 TEFLON 夹具中，这有助于在固化之后除去模具。然后将用于原版印模/模具的材料如硅氧烷在盒上以薄层施加(图 2)。可以排空混合物以除去任何夹带的空气。任选地，可以将剩余的混合物在模具上施加并再次排空以除去所有的空气泡。然后将材料例如在约 25°C - 约 300°C，如约 25°C - 约 250°C 或约 50°C - 约 200°C 固化，和/或固体化，并随后将原版印模 52 从原版 50 除去(图 4)。

[0058] 然后可以从原版印模形成柔性聚合物基材 55。作为聚合物，可以使用基本透明更低粘度的材料，例如材料如可固化，例如可 UV 固化粘合剂。例如，可以使用环氧丙烯酸类如 Epoxies, Etc.的 60-7155 或氨基甲酸酯丙烯酸类如 60-7165 (Epoxies, Etc.)。如在美国公开 2005/0239935 中描述的其它材料也可在此应用。聚合物不限于可 UV 固化聚合物；也可以选择热塑性聚合物、热交联聚合物或两组分反应性体系。脱模剂，例如异丙醇中的 Duponol WAQ (十二烷基硫酸钠)、由氯乙烯稀释的 Dow Corning 230 流体(烷基芳基聚硅氧烷流体)和/或氯化溶剂中的矿脂可以施加到硅氧烷原版印模 52 上以有助于在模塑之后从中分离固化的聚合物膜。将聚合物材料 55 施加到硅氧烷

原版印模和/或经过柔性基材 56 如 ITO 涂覆的 MYLAR 的表面铺展，并将原版印模压入聚合物材料 55 以完全填充原版印模 52 的盒(图 5)。可以均匀地施加压力，例如通过使用辊。也可以将平板放置在样品上并夹紧以在固化期间提供均匀的压力。然后可以使用 DYMAX5000-EC400W UV 曝光系统固化样品，例如通过对 UV 光曝光和/或暴露于高温，例如约 5 - 约 60 秒，如约 30 秒。可以将样品从夹具去除和固化另外数量的时间，例如约 5 秒 - 约 30 秒，如约 10 秒。然后将基材 56 上的膜 55 从原版印模剥离(图 6)。可以将具有栅格图案的最终膜例如采用异丙醇等清洗以除去任何残余物。

[0059] 在实施方案中，基材可以是非柔性的，如玻璃、ITO 涂覆的玻璃等。在此情况下，首先在刚性基材上形成聚合物的平膜，和然后从其剥离并放置在柔性基材上用于以上的进一步加工。

[0060] 然后可以将在其上具有栅格图案的柔性聚合物膜采用显示流体填充并粘合以形成显示器件。可以将显示流体横跨膜施加以填充具有栅格图案的盒，并典型地在粘合之前将过量显示流体从边缘擦去或刮掉。希望流体仅位于盒中，并且粘合表面清洁和没有残余流体。

[0061] 作为另外的步骤，可以改性膜的粘合表面以具有比流体的表面张力低的表面能。采用此方式，流体不会湿润粘合表面。例如，通过采用低表面能材料，例如氟碳聚合物、硅烷或例如约 8 - 约 1,000 个碳原子长度的烷基链材料冲压聚合物膜，冲压的边缘不会被盒中显示介质的流体润湿，保证对另一个膜的良好粘合。上述低表面能材料的表面能典型地低于显示介质的流体，它可以是例如硅氧烷流体或 ISOPAR。粘合边缘的涂覆可以通过例如如图 7 和 8 所示的方式实现：采用低表面能材料 58 冲压或接触柔性膜 55 的顶表面以采用材料涂覆栅格/盒的顶部。在由显示介质 60 随后填充盒时(图 9)，显示介质不润湿盒的顶部以保留在盒中并保持盒的顶表面没有可能干扰这些表面随后粘合的显示介质。

[0062] 图 10 - 12 举例说明粘合两个填充的聚合物膜 55 在一起以在单个盒 61 中产生包含显示介质的柔性显示器件 65 的例示方法。可以通过使用热量、压力和/或曝光增强在两个膜之间的粘合。最终柔性器件 65 包括由显示介质填充的单个盒 61，如图 11 和 12 所示。

[0063] 当然，制备柔性膜基材的上述过程也可用于相似地制备

非柔性显示器件。在此方面，刚性基材，例如 ITO 涂覆的玻璃等可具有在其上形成的栅格图案，如在以上讨论的形成原版的方法中。例如，可以将光刻胶材料如 SU-8 等旋涂到基材上，通过光掩模曝光，和显影以在基材上形成栅格图案。

[0064] 相似地，照相平版印刷限定的栅格图案也可以在柔性基材如 50 微米厚 MYLAR 片上形成(它可以由导电 ITO 层涂覆)。在此情况下，柔性基材在加工期间可能必须连接到刚性基材以在加工期间保证平坦。连接柔性基材到刚性基材的一种方式是通过双面 UV-剥离粘合带如 Furukawa Electric Co, Ltd 的 UC-228W-110。

[0065] 作为例子，可以将 SU-8-25 (Microchem Corp.)以 1,000 - 约 3,000 rpm，例如约 2,000 rpm 旋涂在基材上在提供厚度为约 10 - 约 100 μm 如约 20 - 约 50 μm 或约 20 - 约 40 μm 的膜。可以焙烧旋涂涂料，例如在水平的热板上，并例如在约 80 - 约 150°C，例如在约 115°C 约 1 - 约 20 min，例如约 5 min。然后使光刻胶以 8 mW/cm² 通过光掩模暴露于例如波长为约 340 - 400 nm 的 UV 光约 2 - 约 10 min 如约 3 min。任选的曝光后焙烧可以在约 80 - 约 150°C，例如在约 115°C 在热板上进行约 1 - 约 20 min，例如约 5 min。然后将光刻胶在合适的显影剂，例如 PGMEA(丙二醇单甲基醚乙酸酯，它是用于 SU-8 的合适显影剂；其它光聚合物可要求不同的显影剂，如本领域所理解)中显影。然后将显影的光刻胶膜采用异丙醇等清洗，并经历最终的硬焙烘，例如在约 100 - 约 250°C 如约 150°C 约 1 - 约 20 min，例如约 5 min。其后，可以施加低表面能表面涂层，例如 CYTOP 涂层(无定形溶解性全氟聚合物膜，购自 Asahi Glass Co.)。低表面能涂层形成非粘附膜以防止粒子对电极或聚合物膜的粘附。涂层的厚度可以为例如约 10 - 约 1,000 nm，如约 50 - 约 250 nm 或约 100 - 约 200 nm。

[0066] 合适电泳显示器件的另一个实施方案举例说明于图 13。在图 13 中，电泳显示器件再次包括彼此相对布置的导电基材 10 和 20。然而，在此实施方案中，在基材之间的层由多个微胶囊 45 构成，微胶囊 45 具有其中包覆的电泳显示介质。微胶囊可以保持在合适的基体材料中。采用微胶囊的相似电泳显示器件描述于美国专利 6,017,584 中。可以使微胶囊的尺寸(直径)为例如约 5 微米 - 约 1,000 微米，如约 5 - 约 200 微米或约 5 - 约 50 微米。

[0067] 在此实施方案中，可以制备微胶囊和采用显示介质填充，和然后将微胶囊固定或胶接到一个或两个导电基材上，或到在微胶囊和基材之间的中间层上，或如果使用多个层则到器件中微胶囊的其它层上。理想地，微胶囊在显示器件的显示层中形成单层(厚度基本对应于该层的微胶囊的平均直径的层)。然而，也可以使用多个层，例如 2 - 约 10 个或 2 - 约 4 个。

[0068] 为制备微胶囊，可以使用包覆的任何合适方法。包覆的方法可包括常规或复合凝聚、界面聚合、原位聚合、电解分散和冷却或喷雾干燥工艺。在这些工艺中，将显示介质加入到要由其包覆的成壁材料的溶液中，并可以使获得的包覆微球经历交联。微胶囊可以使用蜜胺-甲醛、脲-甲醛、间苯二酚-甲醛、苯酚-甲醛、明胶-甲醛、异氰酸酯-多元醇、具有两种相反电荷的聚合物如明胶/阿拉伯树胶、明胶/多磷酸盐和聚(苯乙烯磺酸)/明胶的共聚体络合物、羟丙基纤维素、上述物质的混合物和/或组合等作为微胶囊成壁材料而制备。

[0069] 界面聚合方法依赖于油溶性单体在电泳组合物中的存在，它以水相中的乳液存在。微小疏水性液滴中的单体与引入到水相中的单体反应，在液滴与周围含水介质之间的界面聚合并在液滴周围形成壳。尽管获得的壁相对薄并可以是渗透性的，但此工艺不要求一些其它工艺的高温特性，并因此在选择介电液体方面提供更大的灵活性。

[0070] 涂覆助剂可用于改进涂覆或印刷的电泳油墨材料的均匀性和质量。典型地加入润湿剂以调节在涂层/基材界面的界面张力和调节液体/空气表面张力。润湿剂包括例如阴离子和阳离子表面活性剂和非离子物质，如硅氧烷或含氟聚合物类材料。分散剂可用于改进在胶囊和基料之间的界面张力，提供对絮凝和粒子沉降的控制。

[0071] 可以加入表面张力改进剂以调节空气/油墨界面张力。聚硅氧烷典型地用于这种应用以改进表面流平同时最小化涂层中的其它缺陷。表面张力改进剂包括例如氟化表面活性剂，例如 DuPont 的 ZONYL 系列、3M(St. Paul, Minn.)的 FLUORAD 系列和 Autochem 的氟烷基系列；硅氧烷，例如 Union Carbide 的 SILWET；和聚乙氧基和聚丙氧基醇。可以加入防沫剂，如硅氧烷和无硅氧烷的聚合物材料以提高来自油墨中的空气的到表面的移动和促进气泡在涂层表面的破

裂。其它有用的防沫剂包括例如甘油酯，多元醇，复合防沫剂，如烷基苯、天然脂肪、脂肪酸和金属皂的油溶液，和从二甲基硅氧烷聚合物和二氧化硅的组合制备的硅氧烷防沫剂。稳定剂如 UV-吸收剂和抗氧剂也可加入以改进油墨的寿命。

[0072] 凝聚方法可采用油/水乳液。将一个或多个胶体凝聚(即附聚)出水相并通过温度、pH 和/或相对浓度的控制在油性液滴周围沉积为壳，由此产生微胶囊。适于凝聚的材料包括明胶和阿拉伯树胶。参见例如美国专利 2,800,457。

[0073] 在示例复合凝聚工艺中，将要被包覆的显示介质采用成壁材料，例如水、明胶和阿拉伯树胶的混合物，在升高的温度，例如约 30°C - 约 80°C 如约 35°C - 约 75°C 或约 35°C - 约 65°C 乳化。然后通过加入酸如乙酸等将 pH 降低到例如小于 5，例如约 4 - 约 5 如约 4.4 - 约 4.9 以诱导凝聚。然后冷却微囊化粒子。然后可以交联微胶囊的壁的材料，例如通过加入戊二醛等并在例如脲存在下搅拌混合物。

[0074] 微胶囊可具有在核固体和/或液体囊封剂周围的多层壁。这些可以通过例如首先由界面聚合反应形成薄壁，和随后由原位聚合反应或由凝聚工艺形成第二更厚壁而制备。微胶囊的第一壁可以典型地由聚脲、聚氨酯、聚酰胺、聚酯、环氧-胺缩合物、硅氧烷等构成。微胶囊的第二壁可以由蜜胺-甲醛、脲-甲醛、间苯二酚-甲醛、苯酚-甲醛、明胶-甲醛的缩合物，或具有两个相反电荷聚合物如明胶/阿拉伯树胶和聚(苯乙烯磺酸)/明胶的共聚体络合物构成。

[0075] 半连续微乳液聚合工艺也可用于包覆电泳显示介质，例如在美国专利 6,529,313 中所述。

[0076] 包覆电泳显示介质的益处在于可以使微胶囊是球形的，如图 13 所示，或通过工艺的控制不是球形的。不同的形状可允许微胶囊的更好堆积密度和更好显示质量。

[0077] 一旦产生，然后直接或通过其间的中间层将微胶囊布置在器件的一个导电基材之上或粘合到器件的一个导电基材。微胶囊可以粘合到基材的导电侧面，例如在其上具有导电 ITO 涂层的侧面。粘合可以由如下方式实现：例如使用任何合适的基料如粘合剂或聚合物基体材料，将该基料在基材上涂覆微胶囊之前与微胶囊混合，在其上布置微胶囊之前涂覆到基材上，在基材上布置之前涂覆在微胶囊上，

或以上的一种或多种，包括所有三种。

[0078] 作为粘合剂或基料，可以使用任何材料，例如包括聚乙烯醇(PVA)或聚氨酯如 NEOREZ。基料可用作支持和保护胶囊以及粘结电极材料到胶囊分散体的粘合介质。基料可以是非导电的、半导电的或导电的。基料以许多形式和化学类型购得。在这些中有水溶性聚合物、水性聚合物、油溶性聚合物，热固性和热塑性聚合物和辐射固化的聚合物。

[0079] 在水溶性聚合物中有各种多糖、聚乙烯醇、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、各种 CARBOWAX 物质(Union Carbide)和聚(丙烯酸 2-羟乙酯)。

[0080] 水分散的或水性体系通常是胶乳组合物，例如 NEOREZ 和 NEOCRYL 树脂(Zeneca 树脂)、ACRYSOL (Rohm and Haas)、BAYHYDROL (Bayer)和 HP 产品(Cytec Industries)。这些通常是聚氨酯的晶格，偶而与丙烯酸类、聚酯、聚碳酸酯或硅氧烷的一种或多种配混，每种在由玻璃化转变温度、粘性程度、柔软度、透明度、柔韧性、水渗透性和耐溶剂性、伸长模量和拉伸强度、热塑性流动和固体水平限定的具体性能组中得到最终固化的树脂。一些水性体系可以与反应性单体混合和催化以形成更复杂的树脂。一些可以通过使用交联试剂，如氮丙啶进一步交联，例如它与羧基反应。

[0081] 水性树脂和含水胶囊的例子在美国专利 6,822,782 中提供。

[0082] 热固性体系可包括环氧族。这些二元体系可在粘度方面变化极大，并且配对的反应性决定混合物的"贮存期"。如果贮存期足够长以允许涂覆操作，则可以在树脂固化和硬化之前在涂覆工艺中采用有序布置涂覆胶囊。

[0083] 在高温下熔融热塑性聚合物，它们通常是聚酯。此类型产物的典型应用是热熔胶。耐热胶囊的分散体可以在这种介质中涂覆。固化过程在冷却期间开始，并且最终硬度、透明度和柔韧性受聚合物的支化和分子量影响。

[0084] 油或溶剂-溶解性聚合物通常在组成上类似于水性体系，明显的例外是水自身。溶剂体系的配制范围是很大的，仅受溶剂选择和聚合物溶解度限制。溶剂型体系中相当受关注的是胶囊自身的活

力；胶囊壁的整体性不能以任何方式受溶剂损害。

[0085] 辐射固化树脂通常在溶剂型体系中发现。可以将胶囊分散在这种介质中并涂覆，和然后可通过对长或短波长的阈值水平的紫外辐射的定时曝光而固化树脂。如在固化聚合物树脂的所有情况下，最终性能由单体、低聚物和交联剂的支化和分子量确定。

[0086] 然而，许多"减水性"单体和低聚物在市场上销售。在最严格的意义上，它们不是水溶性的，但水是在低浓度下的可接受稀释剂并且可以相对容易地分散在混合物中。在这些情况下，水用于降低粘度(初始从数千到数十万厘泊)。水性胶囊，如从蛋白质或多糖材料制备的那些，例如可以分散在这种介质中并涂覆，条件是可以充分降低粘度。在这种体系中的固化通常由紫外辐射进行。

[0087] 微胶囊可以采用邻接、并排关系布置并且在实施方案中在导电基材之间的单层中布置(即不堆迭微胶囊)。然而，也可以使用多于一层的微胶囊。

[0088] 在另外的实施方案中，显示器件由基料，例如透明基料的至少一个层，例如 1-10 个层如 1-4 个层或 1-2 个层，和具体地一个层构成，在其中包含多个单独的空腔或袋，该空腔或袋在其中包含显示介质。例如，如在图 14 和 15 中所示，基料层 70 在其中包含多个空腔 72，空腔由显示介质的流体 73 和粒子 74 填充。如需要，不同的层可用于不同颜色显示介质。可以将透明基料层引入到刚性或柔性显示器件中。

[0089] 此实施方案因此涉及将显示介质引入器件显示层的方式，可以容易地施加该器件以在基材上产生大面积显示器件。基本上，首先将显示介质的粒子组引入到也由牺牲基料，即随后将除去的基料构成的复合粒子中。在将复合粒子引入到基料层的基料中之后，除去牺牲基料，并且在基料层中由复合粒子占据的空间变成包含显示介质粒子的空腔或空隙。然后可以在除去牺牲基料时或在除去牺牲基料之后加入显示流体的液体以填充空腔室。

[0090] 因此，首先形成由显示介质的粒子组和牺牲基料构成的复合粒子。复合粒子的尺寸可基本对应于要在基料层中形成的空腔的尺寸。例如，复合粒子和由其形成的空腔的尺寸可以为约 5 - 约 1,000 μm 如约 10 - 约 350 μm 或约 20 - 约 200 μm 。

[0091] 作为复合粒子的牺牲基料，可以使用蜡如聚乙烯或聚丙烯蜡，例如 Baker Petrolite 的 POLYWAX 蜡。也可以使用在显示介质的流体存在下溶解或可以熔融并从基料层除去的另外材料。例如，另外的牺牲基料材料包括热塑性蜡、合成微晶蜡、结晶聚乙烯蜡或熔点可以为约 50°C - 约 200°C 和尖熔融/结晶温度小于约 5°C 的其它蜡状材料。其它例子包括蜡如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、蓖麻蜡等。

[0092] 术语蜡表示例如高分子量化合物的低熔点有机混合物，在室温下为固体，并且通常在组成上类似于脂肪和油，区别在于它不包含甘油酯。一些是烃，其它是脂肪酸和醇的酯。它们分类为脂质。蜡是热塑性的，但由于它们不是高聚物，因此不认为它们是塑料家族的。共同的性能是：排水性、平滑纹理、低毒性、没有讨厌的气味和颜色。它们可燃烧并具有良好的介电性能；溶于大多数有机溶剂，不溶于水。主要类型如下：天然的：(1)动物(蜂蜡、羊毛脂、虫胶蜡、中国虫蜡)；(2)植物(巴西棕榈、小烛树、腊果杨梅、甘蔗)；(3)矿物质：化石或地蜡(地蜡、纯地蜡、褐煤蜡)；石油蜡(石蜡、微晶蜡)(碎蜡或脱油蜡)。合成的：(1)烯属聚合物和多元醇醚-酯(CARBOWAX、山梨醇)；(2)氯化萘(HALOWAX)；(3)烃型，即费托合成的。

[0093] 这种市售材料的例子和它们的来源包括聚乙烯和聚丙烯蜡及它们的改性衍生物。聚乙烯蜡的一个例子是 POLYWAX 1000，由 Baker-Petrolite Corporation 制造。此材料几乎是具有窄分子量分布和因此具有窄熔融分布的结晶聚乙烯蜡。此材料保持低熔体粘度直到刚刚高于熔融温度，对于粒子球形化是所需性能。其它例子包括更低分子量 POLYWAX 材料，如 POLYWAX 400、POLYWAX 500、POLYWAX 600、POLYWAX 655、POLYWAX 725、POLYWAX 850 以及更高分子量 POLYWAX 材料如 POLYWAX 2000 和 POLYWAX 3000。市售聚乙烯蜡的其它例子包括 LICOWAX 产物系列的组元，购自 Clariant。这种材料的例子包括：LICOWAX PA520 S、LICOWAX PE130 和 LICOWAX PE520、以及微粉化聚乙烯蜡如 CERIDUST 230、CERIDUST 3615、CERIDUST 3620 和 CERIDUST 6071。

[0094] 市售褐煤蜡的例子包括 LICOLUB CaW 3、LICOWAX E、LICOWAX OP，都购自 Clariant。

[0095] 巴西棕榈蜡的市售合成形式是 PETRONAUBA C，购自

Baker-Petrolite Corporation.

[0096] 聚丙烯蜡的例子包括 LICOMONT AR504、LICOWAX PP230、CERIDUST 6071、CERIDUST 6072、CERIDUST 6721 (Clariant)。

[0097] 改性聚乙烯蜡的例子包括线性醇蜡如包括 UNILIN 350、UNILIN 425、UNILIN 550 和 UNILIN 700 的 UNILIN 醇(Baker-Petrolite Corporation); 线性羧酸如包括 UNICID 350、UNICID 425、UNICID 550 和 UNICID 700 的 UNICID 羧酸聚合物(Baker-Petrolite Corporation); 氧化聚合物材料如 CARDIS 314、CARDIS 36、CARDIS 320 (Baker-Petrolite Corporation)和氧化聚乙烯蜡如 PETROLITE C-8500、PETROLITE C-7500、PETROLITE E-2020、PETROLITE C-9500、PETROLITE E-1040 (Baker-Petrolite Corporation)。

[0098] 此外, 除蜡以外, 不同的聚合物材料, 包括其它低聚合物也可以在此采用, 只要由此产生所需的性能和特性。这种另外聚合物的例子包括例如马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐聚丙烯共聚物、尼龙、聚酯、聚苯乙烯、聚(氯甲基苯乙烯)和丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯。

[0099] 马来酸酐-乙烯共聚物的市售例子包括 CERAMER 聚合物如 CERAMER 1608、CERAMER 1251、CERAMER 67 和 CERAMER 5005 (Baker-Petrolite Corporation)。马来酸类官能聚丙烯聚合物的市售例子包括 X-10036 和 X-10016 (Baker-Petrolite Corporation)。丙烯-乙烯共聚物的市售例子包括 PETROLITE 共聚物如 PETROLITE EP-700、PETROLITE EP-1104、PETROLITE EP-1100 和 PETROLITE EP-1200 (Baker-Petrolite Corporation)。

[0100] 复合粒子可以由按总重量约 25% - 约 90%, 例如按总重量约 35% - 约 80%或按总重量约 35% - 约 70%的牺牲基料粒子构成。

[0101] 复合粒子由如下方式形成: 共混显示介质的粒子组与牺牲基料, 并由其形成所需尺寸的复合粒子。可以使用任何合适的共混和粒子形成工艺。

[0102] 在复合粒子形成之后, 将适当数量的复合粒子, 例如基料层的约 10% - 约 80 wt%, 如基料层的约 10% - 约 70%或约 20%

- 约 65 wt%与基料层的基料材料混合。所需厚度的基料层然后可以由任何合适的层形成方法形成。

[0103] 作为基料层的基料，可以使用任何光学透明材料。例如，可以使用用于微胶囊的上述任何基料。在实施方案中，需要基料层能够塑化或由流体 73 溶胀以提取出牺牲聚合物材料以形成空腔。基料层应当不被流体 73 分解。实现此目标的措施是交联基料层以能够由溶剂溶胀而没有分解。用于实施方案以形成聚合物片的聚合物材料可包括例如一种或多种选自如下的聚合物材料：弹性体材料，如 RTV 硅氧烷或 Dow Corning 的任何 SYLGARD 硅氧烷弹性体，可热固化或可 UV 固化的聚氨酯树脂，可热固化或可 UV 固化的环氧树脂，和一种或多种固化剂。固化可以由任何合适的方法如热、UV、湿气、电子束或 γ 辐射进行。在需要柔韧性的情况下，使用硅氧烷弹性体是有效的。然而，也可以使用另外的光学透明基料材料，例如聚乙烯、聚酯、环氧、聚氨酯、聚苯乙烯、树脂玻璃、其混合物等。

[0104] 基料层和因此的显示器件的显示层的厚度可以为约 5 - 约 1,000 μm ，例如约 10 - 约 500 μm 或约 20 - 约 350 μm 。

[0105] 在基料层中，复合粒子用作模板以在透明基料层内部产生空腔。一旦形成为层，则使基料层经历从复合粒子中除去嵌入其中的牺牲基料的处理。这可包括例如溶解牺牲基料的溶剂处理过程，在高温下熔融和除去牺牲基料的处理，其组合等。例如，可以在显示介质的流体存在下使片经历超声处理。牺牲基料扩散出基料层，在由复合粒子形成的空腔中留下显示介质的粒子。当除去牺牲基料步骤使用显示介质的流体进行时，将牺牲基料由显示介质的流体代替，因此留下由显示介质填充的空腔。基料层可替代地在牺牲基料除去步骤之后由显示介质的流体溶胀，由显示介质流体填充包含粒子的空腔。

[0106] 在实施方案中，也可以使显示器件包括吸收性底板，例如吸光底板。具有基本透明基材如 ITO 涂覆的玻璃或 ITO 涂覆的聚合物如 MYLAR 的非常薄的显示器件可显示低光学密度，和具有低色饱和的冲洗外观。高度吸收性底板可降低通过器件的光透射，由此消除显示器的冲洗外观。对比度越大，色饱和显现得越高。

[0107] 吸收性底板可理想地具有黑色。这可以由任何合适的方法实现。例如，黑色膜或油漆可以加入到透明基材的背面上。吸收性

底板可以在器件形成之前或之后，例如在栅格图案在基材上形成之前和/或膜组装成显示器件之前，或在器件组装之后但在电极连接之前施加。同样，可以将赋予暗色如黑色的着色剂直接引入到导电基材层自身，使得导电基材用作导电层和吸收性底板两者。

[0108] 显示器件也可包括滤色器。滤色器可以布置在显示层上，布置在顶部导电基材上，或布置在顶部导电基材和其中具有显示介质的显示层之间。当显示器件另外具有两种颜色能力时滤色器是有用的，例如由于它由着色的，例如黑色流体中的白色粒子组构成，或由于它由显示流体中两种不同着色粒子，例如黑色和白色粒子构成。滤色器可对这种显示器件赋予更完全的颜色能力，例如增加两种颜色能力到八种总颜色，如下所述。

[0109] 多色显示器因此可以由如下方式实现：将不同颜色，例如红色、绿色、蓝色、黄色、青色或品红色等的滤色器放置在单独盒的观察侧面上。可以有利地使用红色、绿色和蓝色的滤色器。另外，滤色器可包括不同颜色的条。滤色器理想地由透明材料如透明聚合物膜构成，该聚合物膜由着色剂如颜料、染料或颜料和染料的混合物染色以具有仍然保持基本透明的适当颜色。因此，着色剂可以在滤色器的透明材料中以约 0.1% - 约 10 wt%，例如约 0.5% - 约 5 wt% 的数量存在。

[0110] 通过在其中包括适当数目颜色可切换贮器的显示器件的盒上布置滤色器，可以实现多色。例如，如果滤色器的每种颜色具有与其相关的盒的可切换部分以独立地被驱动，则可以实现多色。换言之，滤色器的每个着色部分与可以通过导电基材独立寻址的显示层的下面部分相关，使得可以控制显示层的每个部分以控制显示的颜色，如以下更完全解释的那样。

[0111] 在实施方案中，滤色器层包括多个滤色器部分，每个由不同颜色的滤色器构成。采用此方式，可以由器件制备更大的全色显示器。在这些实施方案中，滤色器部分可每个对应于显示器的像素。同样地，滤色器层可包括例如约 2 - 约 100,000,000 个，或可能更多，如约 100 - 约 50,000,000 或约 1,000 - 约 10,000,000 个滤色器部分。

[0112] 图 16 举例说明包括显示层 82 与其中的黑色和白色粒子的单独盒 84 的显示器件 80。滤色器 85 布置在盒上，滤色器包括红色

86、绿色 87 和蓝色 88 条。采用此方式，可以显示八种颜色。例如，可以通过驱动盒以具有在红色条以下的白色粒子 83 显示，及在蓝色和绿色以下的黑色 81。可以类似地通过在滤色器的这些各自条下显示白色粒子及在其它两种颜色条下显示黑色而显示绿色和蓝色。可以通过在蓝色下显现黑色及在红色和绿色下显现白色而衍生黄色。可以在绿色和蓝色条下显示白色粒子及在红色下显示黑色而衍生青色。可以使白色在滤色器的红色和蓝色条下和使黑色在绿色下而显示品红色。使白色粒子在所有滤色器条下而显示白色，和使黑色在所有滤色器下而显示黑色。如果选择不同的滤色器颜色则当然可以显示其它颜色。

显示介质

[0113] 下面描述用于电泳显示器件的电泳显示介质的各种实施方案。

[0114] 在实施方案中，显示介质由至少一种流体和流体中分散的至少一组，例如至少两组，如 2-10 组或 2-4 组着色粒子构成。

[0115] 在此处的实施方案中，显示介质包括在流体体系中分散的一组或多组着色粒子。流体可以是清澈/透明的，或它可显示可见颜色，例如来自其中分散的粒子组显示的颜色不同对比颜色。着色流体典型地用于采用单一组着色粒子，例如白色粒子的显示器，流体的颜色是白色以外的对比色。

[0116] 在实施方案中，显示介质的流体和其中的粒子组可具有基本匹配的密度，例如其中这些材料的密度在彼此的约 10%之内，或更具体地在彼此的 5%之内或在彼此的 2%之内。在其它实施方案中，流体可包括具有不同密度的两种不混溶流体使得密度小于第二不混溶流体的第一不混溶流体位于第二不混溶流体的顶部上，并且每个粒子组的密度在两种不混溶流体的密度之间使得粒子位于两种不混溶流体之间的界面处。

[0117] 流体可占显示介质的约 10% - 约 95 wt%，例如显示介质的约 30% - 约 90%或约 40% - 约 80 wt%。

[0118] 流体可以由本领域已知用于电泳显示器的任何合适流体构成。流体表示例如液态的材料，和不是气体或空气。当然，空气或任何其它气体也可以在显示器件的贮器中存在，但显示介质的流体表示液态的流体。流体的选择可以基于对化学惰性、与要在其中悬浮的

粒子匹配的密度和/或与粒子的化学相容性的考虑。在实施方案中，悬浮流体可具有低介电常数(例如，约 4 或更小，如约 0.5 - 约 2)。在操作温度下流体的粘度可以较低以允许粒子在其中移动，例如在电场的影响下。在实施方案中，在约室温(约 23°C - 约 27°C)流体的动力粘度可以为约 0.25 厘泊 - 约 10 厘泊，例如约 0.5 厘泊 - 约 5 厘泊或约 1 厘泊 - 约 2 厘泊。流体可以是介电的且基本没有离子。流体也可对其中的着色粒子具有最小的溶剂作用，并且比重基本等于着色粒子，例如在彼此的约 10%之内。另外，可以选择流体作为一些聚合物的不良溶剂，它有利地用于制造粒子，这是由于它增加用于制造粒子的聚合物材料的范围。

[0119] 流体可在其中包括熔点温度为至少约 35°C 的热可逆胶凝剂，例如在共同未决申请 11/169,924 中所述。

[0120] 有机溶剂如卤代有机溶剂、饱和线性或支化烃、硅油和低分子量含卤聚合物是可以使用的几种合适类型的流体。有机溶剂可包括例如环氧化物，例如癸烷环氧化物和十二烷环氧化物，乙烯基醚，例如环己基乙烯基醚，和芳族烃，例如甲苯和萘。卤代有机溶剂可包括例如四氟二溴乙烯、四氯乙烯、三氟氯乙烯、1,2,4-三氯苯、四氯化碳、其混合物等。这些材料可具有高密度。烃可包括例如癸烷、十二烷、十四烷、二甲苯、甲苯、己烷、环己烷、苯、ISOPAR™中的脂族烃(Exxon)、NORPAR™(购自 Exxon 的正链烷烃液体系列)、SHELL-SOL™(Shell)和 SOL-TROL™(Shell)系列、石脑油和其它石油溶剂。这些材料可具有低密度。硅油的例子包括八甲基环硅氧烷和更高分子量环状硅氧烷、聚(甲基苯基硅氧烷)、六甲基二硅氧烷和聚二甲基硅氧烷。这些材料可具有低密度。低分子量含卤聚合物可包括例如聚(氯三氟乙烯)聚合物或 KRYTOX™聚合物(Dupont)。

[0121] 典型地，烃流体如 ISOPAR M 由于它们的低成本、良好介电强度、低挥发性和非反应性用于电泳油墨应用。

[0122] 在实施方案中，脂族烃可引起性能的劣化，例如当非交联乳液聚集粒子用作显示介质的着色粒子时和/或当通过采用表面涂层处理向着色粒子赋予电荷时，该表面涂层在脂族烃存在下可以从粒子表面解吸。因此，可能需要使用非溶胀流体如硅氧烷流体作为显示介质的流体。市售硅氧烷流体包括 DOW200，一种购自 Dow Corning 的

聚二甲基硅氧烷聚合物。合适硅氧烷流体的其它例子包括购自 Gelest Corporation 的聚二甲基硅氧烷流体如三甲基甲硅烷氧基封端的流体 DMS-T00、DMS-T01、DMS-T01.5、DMS-T02、DMS-T03、DMS-T05、DMS-T07、DMS-T11；环甲基硅酮如 SIO6700.0、SID2650.0、SID4625.0(也分别称为 D4、D5 和 D6 流体)；苯基甲基硅氧烷如 PMM-0011、PDM-7040；氟硅氧烷如 SIB1816.0；聚二乙基硅氧烷如 DES-T03、DES-T11；支化和低粘度苯基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷流体如 SIP6827.0、苯乙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷流体如 SIP6722.8 等。

[0123] 如果被着色，流体可以由本领域的任何合适方法着色，包括通过在其中包括合适的可分散着色剂如染料和/或可分散颜料。

[0124] 在实施方案中，流体基本没有电荷控制添加剂和可能影响显示介质和/或其中分散的粒子的带电行为的其它离子物质。然而，在其它实施方案中，流体可包含添加剂如表面改进剂以改进粒子的表面能或电荷和如电荷控制剂、分散剂和/或表面活性剂。

[0125] 显示介质可以由两种不混溶液体构成。这种双层流体体系可以使用具有不同密度和彼此不混溶的两种流体实现。例如，3M 的氟醚和 Exxon 的 ISOPAR™ 是不混溶液体的合适组合。密度较大的氟醚位于底部，而密度较小的 ISOPAR™ 位于顶部。显示介质的粒子的密度可以在两种不混溶液体的密度之间使得它们位于两个层之间的界面。

[0126] 使用两种不混溶液体的优点可包括粒子所处的位置是在两种不混溶液体的界面(它可靠近贮器的中间部分)而不是在其中包含显示液体的贮器的底部。这可避免在粒子和贮器底部之间的可能粘合。此外，可以使切换时间更快速，这是由于粒子仅需要在切换位置经过贮器的距离部分以对观察者显示不同颜色，并且位于界面的粒子与位于底部的粒子相比可能更容易变疏松，它可增加粒子稳定性和产物寿命。

[0127] 以下描述要在显示介质的流体中分散的粒子组的各种实施方案。

[0128] 在实施方案中，显示介质包括显示基本相同颜色的至少一组粒子。显示介质可以由一组着色粒子构成，它包括分散流体中的

至少两组，如 2-10 组或 2-4 组不同着色粒子。颜色表示例如电磁光谱波长范围内的总体吸收特性。基本相同的颜色表示例如粒子显示与组中其它粒子基本相同的色调和对比度(暗度/亮度)。显示介质中不同粒子组的着色粒子显示彼此不同的颜色，即吸收特性。例如，如果第一组粒子显示黄色，则第二不同颜色组粒子将显示稍微不同的黄色(色调和/或对比度)或完全不同的颜色，例如青色或品红色。

[0129] 显示介质可包括两组不同颜色粒子，例如黑色粒子和白色粒子。在实施方案中，显示介质包括至少三种不同颜色的粒子组。作为例子，三组着色粒子可包括三种相减基色黄色、青色和品红色，或可包括红色、蓝色和绿色。包含四组不同颜色粒子的例示显示介质可包括黄色、青色、品红色和黑色。另外的不同颜色粒子组，例如用于高亮着色，可以在此处所述的实施方案中包括为另外的着色粒子组。

[0130] 显示介质中每组相同颜色的粒子可占显示介质的约 5% - 约 50 wt%，例如约 5% - 约 40%或约 5% - 约 30 wt%。

[0131] 在实施方案中，描述了低电导率电泳显示介质，例如电导率为约 10^{-11} - 约 10^{-15} S/m, 如约 10^{-12} - 约 10^{-14} S/m 或约 10^{-12} - 约 10^{-13} S/m 量级。显示介质的电导率因此可以与介电流体的电导率相比。显示介质的粒子可以通过对其施加高电场而带电，它也可称为场感应或原位带电，其中粒子带电依赖于例如场强度和带电时间(或带电循环的数目)。在带电之后，粒子的电荷(荷质比)可以为约微库仑(μC)每克量级(即约 10^{-6} C/g 量级)，如约 ± 0.1 - 约 ± 20 $\mu\text{C/g}$ ，约 ± 0.2 - 约 ± 10 $\mu\text{C/g}$ 或约 ± 0.3 - 约 ± 5 $\mu\text{C/g}$ 。

[0132] 在现有显示介质中，典型地通过非水油墨分散体的制备期间向流体中加入能够进行离子解离的电荷控制剂而使粒子带电。电荷控制剂在介电流体中离解为正和负离子物质导致具有一种极性的离子被粒子优先表面吸收，并且粒子因此带电。获得的分散体包含粒子的络合物混合物，该混合物包括带电粒子、过量自由离子和抗衡离子。由于过量自由离子的存在，电泳油墨的特征也为高电导率，它随加入的电荷控制剂的浓度增加并且典型地比介电流体高 100 - 1000 倍。油墨的高电导率导致显示器的功率消耗增加和切换速度更慢。另外，过量自由离子在显示介质中的存在使得许多粒子可以在使用中在

粒子之间的碰撞期间切换到错误标记/极性，这可劣化图像质量和响应时间。

[0133] 可因此使此处实施方案的包括流体和其中粒子组的显示介质基本没有电荷控制添加剂和影响显示介质的带电特性和/或电导率的相似过量离子物质。基本没有离子在此表示例如显示介质没有离子物质到可以实现上述电导率数值的程度。结果是，此处的显示介质能够显示上述低电导率性能。

[0134] 由于希望在显示介质中不存在电荷控制添加剂，需要使显示介质的粒子组的粒子包括由其它方法显示低带电性能的能力。这可以例如通过在表面活性剂和/或水存在下形成粒子而完成，其中在形成期间可以将少量这些材料引入到粒子中。可对粒子赋予电荷的其它组分包括聚合引发剂如 APS(过硫酸铵)，链转移剂如 DDT(十二烷基硫醇)，或可以在粒子表面上暴露或部分暴露的聚合物主链中的酸性/碱性官能团。这些材料可用作粒子中的电荷物质，在时间零赋予几乎可忽略的电荷，但能够使粒子带电到上述低电荷数值，例如通过施加高电场，如以下更完全所述。这些材料是粒子的一部分并且基本不在显示介质中离解，由此能够使显示介质保持低电导率。另外，不象要求离子物质在介质中存在的现有体系，它允许显示器随时间劣化性能，例如通过产生错误标记粒子和/或损失介质中足够的离子物质，此处的粒子不产生离子物质并且不要求为带电而存在离子物质，并因此不经受这种劣化危险。

[0135] 作为显示介质的粒子，可以使用由任何合适方法制备的任何粒子，只要粒子能够显示以上讨论的低电荷性能。因此，可以使用由如下两种方法制备的粒子：物理研磨方法，其中粒子的材料形成本体，然后将该本体粉碎和研磨到所需平均粒度，和化学构造方法，其中使粒子在反应介质中单独生长到所需平均粒度，两种类型的方法是调色剂领域公知的。可以使粒子的平均尺寸为例如约 5 nm - 约 100 μm ，如约 10 nm - 约 50 μm 或约 0.5 μm - 约 25 μm 。粒子的尺寸典型地小于其中包含显示介质的显示器件的贮器的尺寸，使得粒子在贮器中自由移动。

[0136] 粒子可以是纯颜料、染色(色淀)颜料、颜料/聚合物复合材料、染色或着色的附聚聚合物粒子等。作为粒子的着色剂，可以使

用染料、颜料、染料混合物、颜料混合物或染料和颜料的混合物。粒子和/或粒子的着色剂也可包括色淀或染色颜料，其中染料在粒子上沉淀或粒子被染料如容易溶解的阴离子染料的金属盐，例如由钙、钡或铝盐沉淀的包含一个或多个磺酸或羧酸基团的偶氮、三苯基甲烷或蒽醌结构的染料染色。

[0137] 用于以上粒子的典型制造技术是从液体调色剂和其它技术得出的并且包括球磨、磨损、喷射碾磨等。着色的聚合物粒子可以例如在聚合物中配混颜料而制备。然后将复合材料(湿或干的)研磨到所需尺寸。然后将它任选地加入到载体液体中并在高剪切下碾磨几小时到最终粒度和/或尺寸分布。

[0138] 可用于形成粒子的化学方法包括例如乳液聚集、分散聚合、微小-或微-乳液聚合、悬浮聚合、沉淀、相分离、溶剂蒸发、原位聚合或任何微囊封方法。

[0139] 可用于着色粒子的聚合物包括例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、酚醛树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸类共聚物和三元共聚物等。具体的例子包括例如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸异丁酯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚甲基丙烯酸月桂酯、聚甲基丙烯酸硬脂酯、聚甲基丙烯酸异冰片酯、聚甲基丙烯酸叔丁酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯腈和两种或多种这些材料的共聚物。

[0140] 尽管颜料/聚合物复合粒子，例如由颜料/聚合物的物理-化学方法如研磨/磨损或由表面上稳定聚合物基团的表面处理/接枝产生的复合粒子可以在此使用，这种复合粒子可具有显示可变带电特性的多分散粒子。因此，在实施方案中，用于显示介质的粒子是乳液聚集粒子，例如包括聚酯树脂类乳液聚集粒子和苯乙烯-丙烯酸酯或丙烯酸酯树脂类乳液聚集粒子。这种粒子化学生长和倾向于在尺寸上基本是单分散的和在形状上基本为球形的。乳液聚集粒子的另一个优点在于粒子表面基本完全由基料树脂钝化，它可消除着色剂，如颜料对粒子电荷的贡献。

[0141] 用于乳液聚集粒子的合适聚酯树脂的例子包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚

对苯二甲酸戊二醇酯、聚对苯二甲酸己二醇酯、聚对苯二甲酸庚二醇酯、聚对苯二甲酸辛二醇酯、聚癸二酸乙二醇酯、聚癸二酸丙二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸戊二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚己二酸庚二醇酯、聚己二酸辛二醇酯、聚戊二酸乙二醇酯、聚戊二酸丙二醇酯、聚戊二酸丁二醇酯、聚戊二酸戊二醇酯、聚戊二酸己二醇酯、聚戊二酸庚二醇酯、聚戊二酸辛二醇酯、聚庚二酸乙二醇酯、聚庚二酸丙二醇酯、聚庚二酸丁二醇酯、聚庚二酸戊二醇酯、聚庚二酸己二醇酯、聚庚二酸庚二醇酯、聚(丙氧基化双酚富马酸酯)、聚(丙氧基化双酚琥珀酸酯)、聚(丙氧基化双酚己二酸酯)、聚(丙氧基化双酚戊二酸酯)、其混合物、共聚物或组合等。

[0142] 由乳液聚集方法形成的聚酯调色剂粒子举例说明于许多专利中,如美国专利 5,593,807、美国专利 5,290,654、美国专利 5,308,734 和美国专利 5,370,963。合适聚酯粒子的另外例子包括如在许多专利,如美国专利 6,387,581 和 6,395,445 中公开的含有锂和/或钠磺酸化聚酯树脂的那些。聚酯可包括上述参考文献中描述的任何聚酯材料。

[0143] 制备聚酯类乳液聚集粒子的例示方法可包括将聚酯树脂乳液,例如任选地包含一种或多种表面活性剂的水性乳液加入到反应器中,并在搅拌的同时将着色剂加入到反应器中。蜡分散体可任选地加入。将混合物搅拌和加热到所需温度,例如约 40°C - 约 70°C, 如约 45°C - 约 70°C 或约 40°C - 约 65°C。将聚集剂的溶液泵送入混合物以开始聚酯粒子的生长/聚集。然后可以加入另外数量的树脂乳液,其中希望在核聚集的着色粒子上形成基本没有着色剂如染料、颜料或其混合物的壳。然后可以朝向反应结束升高反应器的温度到例如约 45°C - 约 75°C, 如约 50°C - 约 75°C 或约 45°C - 约 70°C, 以允许适当的球形化和聚结以实现所需平均粒度和形状。可以将浆料冷却、洗涤和干燥。

[0144] 用于乳液聚集粒子的合适丙烯酸酯树脂基料的例子包括例如聚合物如聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯炔)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯炔-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基

酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯炔-丙烯腈-丙烯酸)和聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸); 胶乳包含选自如下的树脂: 聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯); 聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)和聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)。

[0145] 由乳液聚集方法产生的丙烯酸酯调色剂粒子举例说明于许多专利, 如美国专利 5,278,020、美国专利 5,346,797、美国专利 5,344,738、美国专利 5,403,693、美国专利 5,418,108 和美国专利 5,364,729。丙烯酸酯可包括上述参考文献中所述的任何材料。在实施方案中, 丙烯酸酯聚合物可以是苯乙烯-丙烯酸酯共聚物, 如也可以由丙烯酸 β -羧基乙酯构成的苯乙烯-丙烯酸丁酯。

[0146] 因此, 基料可以具体地由苯乙烯-丙烯酸烷基酯, 例如苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物树脂, 或苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸 β -羧基乙酯聚合物树脂构成。

[0147] 用于制备丙烯酸酯聚合物基料的单体可包括任何一种或多种如下物质: 例如苯乙烯、丙烯酸酯如甲基丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 β -羧基乙酯(β -CEA)等、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯腈、苯类如二乙烯基苯等。已知的链转移剂可用于控制聚合物的分子量性能。链转移剂的例子包括采用各种合适数量, 例如单体的约 0.1 - 约 10 wt%, 和优选单体的约 0.2 - 约 5 wt% 的十二烷硫醇、十二烷基硫醇、辛烷硫醇、四溴化碳、四氯化碳等。

同样，交联剂如癸二醇二丙烯酸酯或二乙烯基苯可以包括在单体体系中以获得更高分子量聚合物，例如有效量为约 0.01 wt% - 约 25 wt%，优选约 0.5 - 约 10 wt%。

[0148] 制备丙烯酸酯类乳液聚集粒子的例示方法可包括首先在或高于树脂的玻璃化转变温度(Tg)，如高于树脂 Tg 5°C - 约 50°C 的温度下，混合树脂乳液，例如任选地包含一种或多种表面活性剂、着色剂和凝结剂的水性乳液，所述 Tg 通常为约 50°C - 约 80°C 或为约 52°C - 约 65°C。允许粒子生长或聚集到所需尺寸。然后可以在核聚集的着色粒子上加入用于聚集粒子的外壳材料，例如基本由基料树脂组成，该树脂基本没有着色剂如染料、颜料或其混合物，例如以在聚集粒子上形成厚度为约 0.1 - 约 2 微米的壳。然后停止聚集，例如加入碱。然后可以聚结粒子，例如在高温如约 60°C - 约 98°C 下聚结直到获得合适的形状和形态。然后将粒子任选地进行进一步加工，例如湿筛分、过滤洗涤和/或干燥。

[0149] 作为用于制备以上讨论的乳液聚集粒子的表面活性剂，例子包括阴离子、阳离子、非离子表面活性剂等。

[0150] 调色剂制备典型地在以上详细讨论的含水(水)环境中进行，并且电泳油墨是非水性环境(油)。当制备调色剂时，给予最终水洗涤以除去过量表面活性剂。在调色剂粒子表面上或陷入粒子自身中的痕量残余表面活性剂可保留并对粒子的低电导率有贡献。然而，实际进入油的表面活性剂数量非常低，这是由于它优先在水中。结果是，流体介质具有所需的低电导率。

[0151] 在实施方案中，使乳液聚集粒子的平均粒度为约 0.5 - 约 25 μm ，例如约 5 - 约 15 μm 或约 5 - 约 12 μm 。粒度可以使用任何合适的设备，例如常规库乐尔特颗粒计数器测定。

[0152] 乳液聚集粒子也可具有基本单分散尺寸使得对于(D84/D50)按体积的上限几何标准偏差(GSD)为约 1.1 - 约 1.25。获得总调色剂粒子的 50%的累积百分比的粒子直径定义为体积 D50，而获得 84%的累积百分比的粒子直径定义为体积 D84。这些上述体积平均粒度分布指数 GSD_v 可以通过使用 D50 和 D84 以累积分布表示，其中体积平均粒度分布指数 GSD_v 表示为(体积 D84/体积 D50)。调色剂粒子的上限 GSD_v 值说明调色剂粒子具有非常窄的粒度分布。

[0153] 也可以使乳液聚集粒子为高度圆形的，由此就介质中的移动而论显示更好的流动性能。换言之，更圆/更平滑的粒子具有更高的电泳迁移率，和因此显示器中更快的响应时间。圆形度是粒子接近完美球的量度。圆形度 1 确定粒子具有完美圆球的形状。乳液聚集粒子的平均圆形度可以为约 0.92 - 约 0.99，例如约 0.94 - 约 0.98 或约 0.95 - 约 0.97。圆形度可以使用已知的 Malvern Sysmex Flow Particle Image Analyzer FPIA-2100 测量。

[0154] 在实施方案中，粒子的基料由具有不同分子量的两种基料材料的混合物构成，使得基料具有双峰分子量分布(即至少在两个不同分子量区域具有分子量峰)。例如，基料可以由第一较低分子量基料，例如非交联基料，和第二高分子量基料，例如交联基料构成。第一基料由凝胶渗透色谱(GPC)测量的的数均分子量(Mn)为例如约 1,000 - 约 30,000，和更具体地约 5,000 - 约 15,000，重均分子量(Mw)为例如约 1,000 - 约 75,000，和更具体地约 25,000 - 约 40,000，和玻璃化转变温度为例如约 40°C - 约 75°C。第二基料可具有显著更大的数均和重均分子量，例如超过 1,000,000 的 Mw 和 Mn，和玻璃化转变温度为例如约 35°C - 约 75°C。玻璃化转变温度可以例如通过调节丙烯酸酯在基料中的数量而控制。例如，更高的丙烯酸酯含量可降低基料的玻璃化转变温度。由于胶乳的广泛胶凝化和高分子量，第二基料可以称为凝胶，它是高度交联聚合物。在此实施方案中，凝胶基料可以存在的数量为总基料的约 0% - 约 50 wt%，优选总基料的约 8% - 约 35 wt%。

[0155] 第一较低分子量基料可以选自任何上述聚合物基料材料。第二凝胶基料可以与第一基料相同或不同。例如，对于丙烯酸酯基料，第二凝胶基料可以由高度交联材料如聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈丙烯酸)和聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)和/或其混合物构成。在实施方案中，凝胶基料与第一基料相同，并且两者都是苯乙烯丙烯酸酯，例如苯乙

烯-丙烯酸丁酯或苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸 β -羧基乙酯的苯乙烯-丙烯酸丁酯。第二凝胶基料的更高分子量可以通过例如在单体体系中包括更大数量苯乙烯、在单体体系中包括更大数量交联剂和/或包括更少数量链转移剂而实现。

[0156] 在另外的实施方案中，乳液聚集粒子具有核-壳结构。在此实施方案中，核由包括至少基料和着色剂的以上讨论的粒子材料构成。一旦核粒子形成并聚集到所需尺寸，则在核粒子上形成薄外部壳。壳可以仅由基料材料构成，尽管如需要其它组分可以包括在其中。壳可以由与核粒子的胶乳相同的胶乳树脂构成。壳胶乳可以加入到核聚集体中的数量为总基料材料的约 5 - 约 40 wt%，例如总基料材料的约 5 - 约 30 wt%。聚集体上的壳或涂层可具有厚度，其中壳的厚度为约 0.2 - 约 1.5 μm ，例如约 0.3 - 约 1.2 μm 或约 0.5 - 约 1 μm 。

[0157] 包括核和如果存在的壳的基料的总数量可以在固体基础上为乳液聚集粒子(排除外部添加剂的调色剂粒子)的约 60 - 约 95 wt%，例如粒子的约 70 - 约 90 wt%。

[0158] 粒子也可以由乳液聚集从种粒子制备，该种粒子通过稳定的自由基聚合方法衍生。这种稳定自由基聚合(SFRP)方法是本领域已知的，例如描述于美国专利 5,322,912。在 SFRP 方法中，聚合物的增长链称为"假活性的"，这是由于稳定的自由基剂加入到增长链中并且链临时但可逆地终止。这允许形成嵌段共聚物，该共聚物可引入提高粒子电荷的单体。单体由于此嵌段特征可以位于粒子表面(特别地如果它们从亲水性单体形成)并因此提高粒子的电荷。这种单体可以是胺如丙烯酸氨基乙酯或甲基丙烯酸氨基乙酯，磺酸酯如苯乙烯磺酸酯，酸如丙烯酸 β -羟基乙酯或甲基丙烯酸 β -羟基乙酯，或可以电离或季化的任何杂原子单体。将 SFRP 的获得的聚合物在水相中分散以形成以上讨论的乳液聚集方法的开始胶乳。因此，SFRP 可用于形成上述的任何聚合物作为乳液聚集粒子的基料。

[0159] 除聚合物基料和着色剂以外，粒子也可包含蜡分散体。线性聚乙烯蜡如购自 Baker Petrolite 的 POLYWAX®系蜡是有用的。当然，蜡分散体也可包括聚丙烯蜡，本领域已知的其它蜡，包括巴西棕榈蜡等，和蜡的混合物。在固体基础上，调色剂可包含例如粒子的约 1 - 约 15 wt%的蜡，例如约 3 - 约 12%或约 5 - 约 10 wt%。

[0160] 此外，着色粒子也可任选地包含凝结剂和/或流动剂如胶态二氧化硅。这种任选的凝结剂包括本领域中已知或使用的任何凝结剂，包括公知的凝结剂聚氯化铝(PAC)和/或聚磺基硅酸铝(PASS)。排除外部添加剂并在干燥重量基础上，凝结剂在调色剂粒子中存在的数量为调色剂粒子的 0 - 约 3 wt%，例如调色剂粒子的约大于 0 到约 2 wt%。如果存在的话，流动剂可以是任何胶态二氧化硅如 SNOWTEX OL/OS 胶态二氧化硅。排除外部添加剂并在干燥重量基础上，胶态二氧化硅在调色剂粒子中存在的数量为调色剂粒子的 0 - 约 15 wt%，例如调色剂粒子的约大于 0 到约 10 wt%。

[0161] 尽管不要求，但调色剂也可包括采用有效合适数量，例如调色剂的约 0.1 - 约 5 wt% 的另外的已知正或负电荷添加剂，如包括烷基卤化吡啶鎓、硫酸氢盐、有机硫酸盐和磺酸盐组合物，如公开于美国专利 4,338,390，四氟硼酸鲸蜡基吡啶鎓、甲基硫酸二硬脂基二甲基铵、铝盐或络合物等的季铵化合物。

[0162] 在实施方案中，引入到显示介质中的一组或多组着色粒子包括交联的乳液聚集粒子。交联可以由任何合适的方法实现，该方法包括例如热固化或辐射，例如 UV 固化。交联的表示例如由如下方式实现的高分子量状态：与引发剂一起在组合物中包括可交联单体或低聚物添加剂并将组合物暴露于固化环境(例如用于热固化的高温或用于辐射固化的 UV 光)以进行添加剂的固化。组合物的其它组分，例如其它基料树脂组分也可参与交联。

[0163] 凝胶含量可用于限定粒子中的交联程度。交联形成就单个聚合物而论具有显著增加的强度和较小溶剂溶解度的凝胶部分。凝胶含量表示已经交联的聚合物粒子的聚合物链的比例，由此构成凝胶网络的一部分。在实施方案中，粒子的凝胶含量可以为约 10% - 约 100%，例如约 20 - 约 80% 或约 25 - 约 75%。

[0164] 定量测量聚合物粒子的凝胶含量，例如在交联加工完成之后通过连续萃取反应产物，例如由索氏萃取，通过该萃取可以获得交联的聚合物材料的重量。连续萃取方法允许溶解性聚合物从典型地不溶于大多数或任何溶剂的交联聚合物本体中除去。因此，将其中可溶解聚合物，和其中交联部分不溶解的溶剂用于该过程。通过将交联的聚合物材料的重量除以连续萃取的材料的总重量并乘以 100，可以

获得凝胶含量数值。交联程度可以通过控制交联过程的时间和/或强度，和/或由可交联材料在粒子中的浓度调节。

[0165] 如以上所讨论，烃流体如 ISOPAR M 是用于电泳显示介质的所需流体。然而，使用这种流体体系与乳液聚集粒子组可导致器件劣化，例如由于流体引起乳液聚集树脂的溶胀和组分材料如蜡、表面处理试剂等从溶胀粒子中浸出。

[0166] 可交联粒子可以通过在基料中包括一种或多种交联添加剂而制备。在上述乳液聚集粒子形成工艺之后，使调色剂粒子经历例如包括 UV 辐射的辐射固化步骤，以进行交联过程，导致具有优异耐溶剂溶胀性能，和也具有在高温下提高的耐软化/熔融性能的坚固粒子。

[0167] 可以将交联添加剂加入到任何类型的乳液聚集树脂基料中以允许由其制备的粒子是可 UV 交联的。一种或多种交联添加剂因此可以包括在丙烯酸酯或聚酯型乳液聚集树脂。添加剂可以存在的数量为例如粒子中总基料的约 0.5 - 约 50 wt%，例如约 0.5 - 约 25 wt% 或约 1 - 约 20 wt%。

[0168] 交联添加剂的例子包括多官能丙烯酸酯如二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯等。例如，多官能丙烯酸酯单体或低聚物可包括二丙烯酸酯如丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(从 Atofina 以 Sartomer SR 9003 购得)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(Sartomer SR 238)、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、脂族二丙烯酸酯低聚物(CN 132, Atofina)、脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯(CN 981, Atofina)、芳族氨基甲酸酯二丙烯酸酯(CN 976, Atofina)等，三丙烯酸酯或更高官能度单体或低聚物如胺改性聚醚丙烯酸酯(以 PO 83 F、LR 8869 和/或 LR 8889 购自 BASF Corporation)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR 351)、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(Sartomer SR 368)、芳族氨基甲酸酯三丙烯酸酯(CN 970, Atofina)、二季戊四醇五/六-丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯(Sartomer SR 295)、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(Sartomer SR 494)、二季戊四醇五丙烯酸酯(Sartomer SR 399)等，或任何上述物质的混合物。合适交联添加剂的另外例子包括氯化聚酯丙烯酸酯(Sartomer CN 2100)、胺改性环氧丙烯酸酯(Sartomer CN 2100)、芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯(Sartomer CN

2901)和聚氨酯丙烯酸酯(Laromer LR 8949, BASF)。可以使用的其它不饱和可固化树脂描述于美国专利公开 2005/0137278 A1。

[0169] 交联引发剂也包括在交联添加剂中。可以使用光引发剂,如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物(以 BASF Lucirin TPO 购得)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基膦氧化物(以 BASF Lucirin TPO-L 购得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-膦氧化物(以 Ciba IRGACURE 819 购得)和其它酰基膦、2-苄基 2-二甲基氨基 1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1(以 Ciba IRGACURE 369 购得)、钛茂和异丙基噻吨酮、1-羟基-环己基苯基酮、二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-甲基二苯酮、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、低聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苄基-二甲基缩酮和其混合物。也可以使用胺增效剂,例如乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯和 2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯。此列举不是穷举,并且可以使用在对所需波长辐射如 UV 光暴露时引发自由基反应的任何已知光引发剂。

[0170] 就可辐射固化组分而论包括在粒子中的光引发剂总数量可以为例如约 0.5 - 约 20 wt%, 例如优选约 1 - 约 15 wt%或约 1 - 约 10 wt%。

[0171] 在制备可交联粒子中,粒子可以由与任何上述乳液聚集方法相同的方法制备,改进为一种或多种交联添加剂和光引发剂包括在乳液中。然后按通常那样聚集和/或聚结粒子。在粒子形成完成之后,可以使粒子经历辐射如热或 UV 辐射以引发和进行交联。在辐射固化之后,粒子仍然具有基本相同的尺寸和形状,但是交联的并因此更耐溶剂和更耐在更高温度下的熔融。

[0172] 在实施方案中,引入到显示介质中的一组或多组着色粒子包括衍生自聚合物的乳液聚集粒子,该聚合物具有引入到树脂中的马来酸酐和/或马来酸官能团。在水存在下,马来酸酐基团水解成羧基团(马来酸)。依赖于制备用于制备粒子的聚合物树脂的模式,可以改变马来酸酐基团的水解程度。在乳液聚集工艺中,引入的酸基团允许聚集成更大粒子以及对粒子赋予基本均匀的负电荷。换言之,在乳液聚集工艺中,酸官能团用作聚集/聚结部位,允许从聚合物胶乳生长

更大尺寸的粒子。另外，相信酸官能团，例如羧酸(COOH)官能团可对粒子赋予基本均匀的负电荷。

[0173] 使用这些粒子的优点在于粒子的负电荷在组的粒子中是基本均匀的。在相同颜色粒子组的粒子中基本均匀的电荷表示例如电荷分布使得在组的任何两个给定粒子中的电荷在彼此的约 20%之内，如约 10%之内。结果是，组中所有粒子的电泳迁移率基本相同，允许在施加电场时组中的粒子具有基本相同的响应时间。在施加电场时保证基本均匀的电荷，及因此基本均匀的迁移率和响应时间是有利的以避免一组着色粒子与不同颜色粒子组的不希望混合，例如由于着色组的一些粒子不适当地响应于电场和允许不同组的不同着色粒子集成为着色粒子组。希望图像的颜色劣化可能来自组的粒子中缺乏电荷均匀性。

[0174] 具有马来酸酐官能团的聚合物的形成描述于 2005 年 5 月 31 日提交的申请 11/139,543 中。具体地，任何聚合物/给体单体、自由基引发剂、稳定的自由基剂、任选的添加剂或上述申请中所述的其它组分可以合适地在此使用。可以制备以包括马来酸酐官能团的例示聚合物/给体单体包括例如苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羧基乙酯、其混合物等。

[0175] 马来酸酐官能团可以在制备聚合物的任何阶段引入到聚合物中，并且转化成马来酸的程度也可以由制备模式改变。例如，可以将马来酸酐官能团在主体聚合步骤，或在胶乳形成步骤引入到聚合物中，该胶乳用于粒子的随后形成，例如由乳液聚合等。在主体聚合中，在水不存在下进行该过程，并且马来酸酐官能团保持完整。当将此树脂乳化形成胶乳时，仅表面马来酸酐基团转化成酸形式。相反，当将马来酸酐官能团加入到水性聚合物胶乳中时，所有马来酸酐基团水解成酸形式。粒子可以由乳液聚合等，使用以上提及的马来酸酐官能聚合物胶乳作为开始胶乳，通过以上讨论的任何乳液聚集过程制备。

[0176] 在乳液聚集工艺中，聚集使用在含水介质中的胶乳进行。结果是，将酸官能团，例如羧基团赋予粒子，这是由于马来酸酐在含水介质中水解。对于聚集过程不必须的过量酸官能团可提供由粒子显示的负电荷。

[0177] 在实施方案中，引入到显示介质中的一个或多个组，例

如 1-10 个, 如 1-4 个或 2-4 个组的着色粒子包括粒子, 例如乳液聚集粒子如乳液聚集聚酯或乳液聚集丙烯酸酯粒子, 由阳离子聚合物表面处理, 该聚合物对粒子组的粒子赋予基本均匀的正电荷。因此, 使用这些粒子的优点在于粒子的正电荷在组的粒子中是基本均匀的。在相同颜色粒子组的粒子中基本均匀的电荷表示例如电荷分布使得在组的任何两个不同粒子中的电荷在彼此的约 20% 之内, 如约 10% 之内。结果是, 组中所有粒子的电泳迁移率基本相同, 允许在施加电场时组中的粒子具有基本相同的响应时间。在施加电场时保证基本均匀的电荷, 及因此基本均匀的迁移率和响应时间是有利的, 以避免一组着色粒子与不同颜色粒子组的不希望混合, 例如由于着色组的一些粒子不适当地响应于电场并允许不同组的不同着色粒子集成为着色粒子组。希望图像的颜色劣化可能来自组的粒子中缺乏电荷均匀性。

[0178] 在实施方案中, 阳离子聚合物是甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物, 例如氨基甲基丙烯酸酯聚合物如 EUDRAGIT EPO (Rohm America), 它对粒子赋予正电荷。可以选择的具体阳离子聚合物的其它例子是 EUDRAGIT RL 和 RS (Rohm Pharma), 它们是从具有低含量季铵基团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯合成的共聚物。EUDRAGIT RL 和 RS 的不同之处在于铵基团与剩余中性(甲基)丙烯酸酯的摩尔比(分别为 1:20 和 1:40)。EUDRAGIT NE 是基于丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的中性共聚物的含水分散体。EUDRAGIT RD100 是粉末形式的结合羧甲基纤维素钠的含有季铵基团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物。另一种阳离子聚合物是 EUDRAGIT RTM E (Rohm America), 它是甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和中性甲基丙烯酸酯的共聚物。

[0179] 通过改变使用的阳离子聚合物的浓度, 可以改变带电程度。例如, 阳离子聚合物的更低浓度意味着粒子上的更少正电荷。通过在粒子上产生阳离子聚合物的基本均匀涂层, 可以获得一致的表面电荷, 并且粒子迁移率对于所有的粒子相同。宏观上, 调色剂粒子都显现立刻移动, 得到更快速、更清洁颜色转变。

[0180] EUDRAGIT 甲基丙烯酸酯聚合物如 EUDRAGIT EPO 是阳离子的, 并且是 pH 依赖性的和溶于至多 pH5 的溶液。着色粒子组的粒子可因此由阳离子聚合物通过如下方式表面处理: 将阳离子聚

合物以它的溶解形式加入到粒子的酸化浆料中。然后将 pH 缓慢增加到大于 5，例如到约 7-约 12 如约 10-约 12，使得阳离子聚合物在粒子的表面上沉淀。相信在水蒸发时通过在粒子表面的周围形成膜，阳离子聚合物表面处理粒子。处理的粒子的表面获得阳离子聚合物的阳离子特性，导致带正电的调色剂。

[0181] 在另外的实施方案中，引入到显示介质中的一个或多个组，例如 1-10 个，如 1-4 个或 2-4 个组的着色粒子包括粒子，例如乳液聚集粒子如乳液聚集聚酯或乳液聚集丙烯酸酯粒子，该粒子具有在其上沉积的交替阳离子和阴离子层的多个层，依赖于多层涂层的表面层，这些层对粒子组的粒子赋予基本均匀的正电荷或基本均匀的负电荷。例如，在多层涂层的表面层是阳离子材料的情况下，粒子显示基本均匀的正电荷，而在多层涂层的表面层是阴离子材料的情况下，粒子显示基本均匀的负电荷。

[0182] 如以上所讨论，当制备乳液聚集粒子时，这种粒子典型地在其表面上包括阴离子基团，例如来自用于该工艺的过量表面活性剂，来自胶乳树脂等的羧酸基团或钠代-磺酸根基团。乳液聚集粒子因此典型地具有以上讨论的负电荷，并在水中和在介电流体中显示负电泳迁移率。此电荷，尽管是所需的并且适用于上述电泳显示器中的粒子，但可以是不均匀的。然而，阴离子基团在粒子表面上的存在提供另外阳离子和阴离子材料在粒子上建立的部位，并且此性能可以有利地用于在粒子中提供更均匀的电荷。

[0183] 例如，粒子表面上的阴离子基团能够实现在表面上的迁移阳离子与阳离子材料之间的离子交换。结果是在调色剂粒子表面周围形成基本均匀的纳米级涂层，该涂层对粒子赋予正电荷。

[0184] 另外，作为阳离子和阴离子材料，可以使用聚电解质材料。采用此方式，可以建立阳离子和阴离子材料的交替层。即在阳离子聚电解质的层的形成之后，然后可以在表面阳离子聚电解质和阴离子聚电解质的离子物质之间进行离子交换以在表面上沉积均匀的纳米级阴离子涂层，该涂层对粒子赋予负电荷。

[0185] 沉积过程在水溶液中进行，该过程因此与以上讨论的乳液聚集粒子形成过程非常相容。

[0186] 希望沉积阳离子和阴离子聚电解质材料的多个交替层。

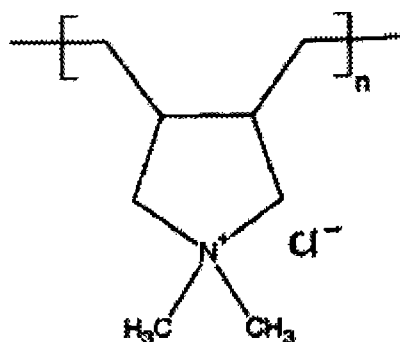
例如，涂层可包含 2 - 约 20 个总层，如 2 - 约 10 或 2 - 约 8 个总层。每个层大约是纳米级厚度，厚度为约 0.1 - 约 30 nm，例如约 0.5 - 约 10 nm 或约 1 - 约 3 nm。交替层的沉积能够实现粒子的完全覆盖，仅单层沉积时可能不发生。这使粒子具有更均匀的电荷密度。

[0187] 通常，通过聚电解质的沉积实现的电动电势(mV)，对于阳离子聚电解质表面层，可以为约 5 - 约 100 mV，例如约 5 - 约 75 mV 或约 10 - 约 50 mV 而对于阴离子聚电解质表面层，为约 -5 到约 -120 mV，例如约 -5 到约 -100 mV 或约 -10 到约 -80 mV。通常，在溶液中分散的每个粒子典型地被称为固定层的相反电荷离子围绕。在固定层的外部，存在具有相反极性的变化组成的离子，形成典型地称为扩散双层的混浊状区域，并且整个区域是电中性的。当对其中分散粒子的溶液施加电压时，粒子被吸引到具有相反极性的电极，伴随着固定层和一部分扩散双层，或"滑动表面"的内侧。电动电势考虑为包括此"滑动表面"的此内部区域的电势。由于此电势接近零，粒子倾向于聚集。

[0188] 多个交替层的沉积也能够不同颜色粒子组中产生不同的电荷密度。例如，含有其中每个层由相同阳离子和阴离子聚电解质构成的多层涂层的第一粒子组将显示某电荷密度，而其中多层涂层的一个或多个层使用不同于多层涂层的其它聚电解质的阳离子聚电解质或阴离子聚电解质的相似粒子组可显示不同于第一粒子组的电荷密度。因此在多层涂层中使用不同聚电解质能够在不同粒子组中实现不同的电荷密度。这允许不同粒子组用于相同的显示介质并根据由不同粒子组具有的不同电荷密度而不同地控制。当然，采用相似的方式，在不同粒子组中的不同电荷密度也可以通过在不同粒子组的不同多层涂层的制备中使用完全不同的阳离子聚电解质和/或阴离子聚电解质而实现。

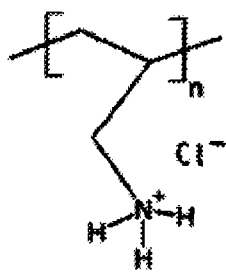
[0189] 在实施方案中，尽管必须使用聚电解质以建立多层涂层，但不必须使用聚电解质作为涂层的表面层。阳离子或阴离子非聚电解质，例如以上讨论的阳离子聚合物可以用作涂层的表面层。

[0190] 作为阳离子聚电解质，可以使用任何合适的聚电解质。聚电解质表示例如当溶解时能够电离的任何化合物。阳离子聚电解质的具体例子包括聚(二烯丙基二甲基铵)(PDAD)氯化物：



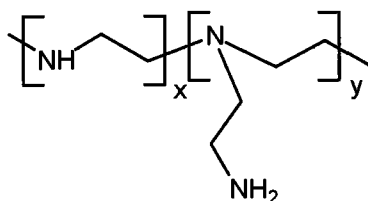
其中 n 是例如约 100 - 约 8,000 如约 500 - 约 5,000 (PDAD(Cl) 的重均分子量可以为约 50,000 - 约 500,000),

聚(烯丙基胺)盐酸盐((PAH)Cl):

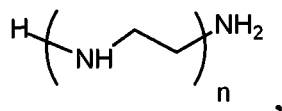


其中 n 是例如约 10 - 约 5,000 如约 100 - 约 1,000 (PAH(Cl) 的重均分子量可以为约 10,000 - 约 100,000), 和

聚乙烯亚胺:

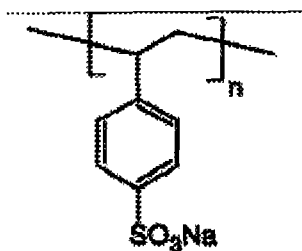


其中 x 和 y 可各自独立地是 1 - 约 1,000 如 1 - 约 500 (聚乙烯亚胺的重均分子量可以为约 200 - 约 50,000)。可以使用聚乙烯亚胺的其它变体, 如:



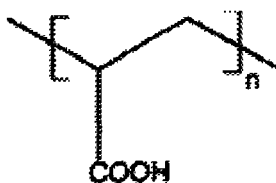
或 $C_6H_{21}N_5$, 线性和支化链的混合物, 重均分子量为约 1,200 - 约 750,000, 并且其中 n 可以为约 7 - 约 5,000。

[0191] 作为阴离子聚电解质, 可以使用任何合适的聚电解质。阴离子聚电解质的具体例子包括聚(苯乙烯磺酸)钠盐:



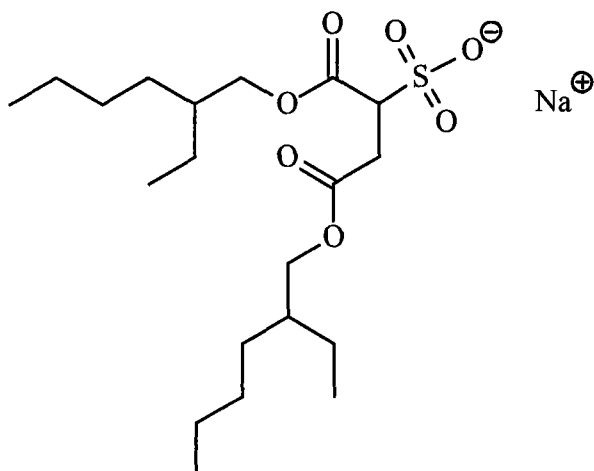
其中 n 是例如约 10 - 约 5,000 如约 100 - 约 1,000(聚(苯乙烯磺酸)钠盐的重均分子量 可以为约 75,000 - 约 250,000),

聚苯乙烯磺酸, 聚苯乙烯磺酸铵盐, 聚丙烯酸:



其中 n 是例如约 10 - 约 75,000 如约 10 - 约 60,000(聚丙烯酸的重均分子量可以为约 2,000 - 约 5,000,000), 和聚丙烯酸部分钠盐。

[0192] 可以通过使用交替阳离子和阴离子聚电解质的多层涂层实现的另外优点在于可以使粒子在电泳显示介质的流体中更容易分散。例如, 阳离子和/或阴离子物质在粒子表面上的存在可自身促进粒子在显示介质中的分散, 或可以与促进这种分散的另外离子物质交换。作为一个例子, 阴离子, 例如 Cl^- 离子, 由于表面层是阳离子聚电解质而与粒子的表面缔合, 可以与分散增强离子物质如二辛基磺基琥珀酸钠交换:



在此特定的例子中, 获得的粒子是疏水性的。

[0193] 其它分散增强物质包括非离子表面活性剂如 SPAN 20(脱水山梨醇单月桂酸酯)、SPAN 60(脱水山梨醇单硬脂酸酯)、SPAN 80(脱

水山梨醇单油酸酯)、SPAN 85(脱水山梨醇三油酸酯)、其混合物等,以及 OLOA(聚亚异丁基琥珀酰亚胺),或其它阴离子表面活性剂如 SDS(十二烷基硫酸钠)或 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)。

[0194] 在其上具有分散增强离子物质的获得的粒子可容易地在显示介质中,例如在介质如 ISOPAR 或 DOW 200 5cSt 硅油中分散。这是因为分散增强物质由于作为更大、更大体积材料而与油相容得更好,该材料与单一物质如 Cl⁻相比与油更相容。

[0195] 作为用于粒子的着色剂的染料,优选的是溶剂染料;在溶剂染料的类别中,由于它们与本发明的油墨载体的相容性优选醇溶染料。合适醇溶染料的例子包括 Neozapon 红 492 (BASF); Orasol 红 G (Ciba); 直接亮粉 B (Global Colors); Aizen Spilon 红 C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol 红 3BL (Nippon Kayaku); Spirit 坚牢黄 3G; Aizen Spilon 黄 C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol 亮黄 4GF (Clariant); Pergasol 黄 CGP (Ciba); Orasol 黑 RLP (Ciba); Savinyl 黑 RLS (Clariant); Morfast 黑 Conc.A (Rohm and Haas); Orasol 蓝 GN (Ciba); Savinyl 蓝 GLS (Sandoz); Luxol 坚牢蓝 MBSN (Pylam); Sevron 蓝 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid 蓝 750 (BASF) 等; Neozapon 黑 X51 [C.I.溶剂黑, C.I.12195] (BASF), 苏丹蓝 670 [C.I.61554] (BASF), 苏丹黄 146 [C.I.12700] (BASF)和苏丹红 462 [C.I.260501] (BASF)。

[0196] 可以用作此处粒子,或可以用作聚合物粒子中着色剂的颜料的例子包括纯颜料,例如二氧化钛、硫酸钡、高岭土、氧化锌、炭黑等。颜料应当不溶于悬浮流体。

[0197] 在聚合物粒子中,着色剂可以在粒子中包括的数量为例如粒子的约 0.1 - 约 75 wt%, 例如粒子的约 1 - 约 50 wt%或约 3 - 约 25 wt%。

[0198] 在任何上述的粒子实施方案中,粒子也可在其表面上包括一种或多种外部添加剂。这种外部添加剂可以通过例如采用 Henschel 共混机共混而施加。在实施方案中,外部添加剂包(package)可包括一种或多种如下物质:二氧化硅(SiO₂)、二氧化钛(TiO₂)、钛酸、氧化铈、硬脂酸钙或锌等。粒子的平均尺寸(直径)可以为约 5 nm - 约 250 nm。也可以使用不同尺寸粒子的混合物,例如以直径测量的平均

初级粒度为例如约 5 nm - 约 50 nm, 如约 5 nm - 约 25 nm 或约 20 nm - 约 40 nm 的第一二氧化硅和以直径测量的平均初级粒度为例如约 100 nm - 约 200 nm, 如约 100 nm - 约 150 nm 或约 125 nm - 约 145 nm 的第二二氧化硅。外部添加剂粒子也可以采用表面处理。

[0199] 在实施方案中, 外部添加剂可用于对粒子赋予电荷。例如, 由聚二甲基硅氧烷(PDMS)或六甲基二硅烷(HMDS)处理的二氧化硅粒子可赋予正电荷。由异丁基三甲氧基硅烷处理的钛酸可赋予负电荷。

[0200] 用于显示介质的粒子的密度可以基本匹配于悬浮流体的密度。例如, 如果它们各自密度的差值是约 0 - 约 2 g/ml, 例如约 0 - 约 0.5 g/ml, 则悬浮流体的密度可"基本匹配于"其中分散的粒子的密度。

图像的显示

[0201] 在包括上述低电导率粒子组的显示介质中, 首先使粒子带电, 例如通过对其施加电场适当的时间和采用适当的电场。此场感应或原位带电对显示介质中的每个粒子组赋予适当的带电特性。如以下进一步解释的那样, 每个粒子组在时间 $t=0$ 时基本具有零电荷。通过施加高电场, 每个粒子组带电到适当的水平。不同颜色粒子组可以带电到不同的电荷水平, 由此使每个不同组的粒子具有在流体中的不同迁移率。

[0202] 此处粒子的场感应或原位带电可以由任何合适的方法完成。一种这种方法举例说明于图 17。图 17 的设备 100 包括盒 140, 其中可以加载显示介质, 盒布置在一对电极如平行板电极 150、160 之间。适当的电场可以通过控制产生器 120 和电源 110 产生, 并由静电计 170 监视带电, 它监视瞬变电流。当由电场来回切换时, 反射显像密度计 130 监视盒 140 中加载的显示介质的反射比变化。反射显像密度计可以由例如 LabVIEW 界面软件和 PC180 控制。在实施方案中, 施加的场强度可以为约 $0.05 \text{ V}/\mu\text{m}$ - 约 $5 \text{ V}/\mu\text{m}$, 例如约 $0.25 \text{ V}/\mu\text{m}$ - 约 $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 或约 $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ - 约 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。可以施加场约 0.001 秒 - 约 5 小时, 例如约 0.005 秒 - 约 2 小时或约 0.01 秒 - 约 1 小时或约 1 秒 - 约 30 min。场可采用任何形式, 并可以具体地是正方形波形、三角形波形、正弦波形等。

[0203] 可以在形成之后,即在向其加入所有不同颜色粒子组之后将带电将电场施加到显示流体。另外,可以在显示器件的多个贮器中布置显示流体之后将场施加到显示流体以形成器件的显示层,或可以在显示器件的显示层的多个贮器中包括之前将它施加到显示流体。如果场感应带电在其中具有多个粒子组的显示介质上进行,则应当选择不同粒子组以在施加相同带电场时每个带电到不同的电荷水平。

[0204] 不同波形和场强度的施加,以及显示介质的性能如其中粒子的尺寸,用于制造粒子的表面活性剂,粒子的聚合物的组成和/或如以上讨论的电荷剂在粒子之上或之中的包括等,影响显示介质中粒子的带电行为。如下实施例举例说明以上情况。

[0205] 图 18 显示显示介质的瞬变电流特性,该显示介质由在 ISOPAR M(调色剂在 ISOPAR M 中的固体加载量是 8 wt%)中分散的黄色调色剂(Imari MF,黄色乳液聚集苯乙烯丙烯酸丁酯调色剂)构成并使用方波电场。图 19 显示从电流-时间曲线下的积分面积确定的在不同场强度下获得的显示介质中粒子的总电荷。注意到图中所示的电荷数值表示以 nC 计的测试盒中的总电荷。为计算每单位质量的电荷(以 $\mu\text{C/g}$ 计),将测试盒中的总电荷除以测试盒中调色剂的质量。总质量衍生自油墨密度。在此,使用 14 mg 的标准值,它对于盒中 8 wt% 油墨中的调色剂质量是典型的。可以从图 18 和 19 看出,电泳粒子由电场带电,并且带电随增加的电场强度而增加。

[0206] 图 20 显示用三角形波电场(300 毫赫兹)作为带电循环时间的函数的用于图 18 和 19 的相同显示介质的瞬变电流特性。电场以 $\text{V}/\mu\text{m}$ 的单位报导,其中 μm 是电极之间的间隙。在粒子从间隙的一侧跃迁到另一侧的情况下反映峰值,它临时出现峰值电流。在 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 左右的电场峰值表示对于 $50 \mu\text{m}$ 的电极间隙,要求 50 V 的场以进行跃迁。粒子的总电荷见图 21。结果再次证明粒子由电场带电并且带电随循环时间增加。同样,由于为带电而施加的波类型可以调节带电。由电流对场曲线的直线部分的斜率给出的油墨电导率是约 $1.9 \times 10^{-12} \text{ S/m}$,表明在显示介质中存在非常少的自由离子。电场强度、循环频率(波形)和显示介质材料是显现为最显著影响多快使粒子带电的参数。对于不同着色粒子,例如品红色、青色和黑色 Imari MF 调色剂获得相似的结果。

[0207] 图 22 显示具有三种不同尺寸(7.2 μm 、9.3 μm 和 16.8 μm)的电泳油墨粒子的带电特性的例子。每种显示介质由在 ISOPAR M 中分散的所示尺寸的 SFRP 青色苯乙烯丙烯酸丁酯调色剂粒子构成(调色剂在 ISOPAR M 中的固体加载量是 8 wt%)。如图 22 所示,当带电相同的时间和使用相同的带电波形时,最小的粒子能够获得最高电荷,而最大粒子获得最少电荷。

[0208] 也可以在图 19、21 和 22 中看出,依赖于粒子经历电场的时间可以使粒子具有不同的电荷。换言之,粒子可显示动态带电特性,其中在施加场更长和/或更强的情况下可以提高粒子所具有的电荷。这使得不同颜色但相似组成和尺寸的粒子组能够一起用于显示器件,这是由于仍然可以使每个相似但不同颜色粒子组具有不同的电荷以在显示器件中具有不同的电泳迁移率。换言之,给定组着色粒子在实施方案中的电荷水平可通过带电场的施加而调节。

[0209] 图 23 显示不同的带电行为。具体地,图 23 显示由在 ISOPAR M 中分散的常规青色聚酯调色剂组成的电泳显示介质的带电特性。调色剂在 ISOPAR M 中的固体加载量是 8 wt%。此聚酯调色剂通过常规物理研磨工艺,而不是化学工艺如乳液聚集制备。制备聚酯调色剂的常规工艺是二元醇(如丙二醇)和酸(如对苯二甲酸)的缩聚。然后在颜料存在下通过挤出将本体聚合物机械粉碎以制备细调色剂粒子。如可以在图 23 中看出,带电行为是静态的,即粒子获得基本相同的电荷而不管施加场的时间长度。由聚酯调色剂显示的静态带电的因素是不存在表面活性剂、凝结剂和乳液聚集调色剂制备工艺中存在的其它离子物质。

[0210] 如以上所讨论,可以使包括在显示介质中的不同粒子组每个具有不同的电泳迁移率,例如通过具有不同的电荷。例如,在包含四种不同颜色粒子组如青色、黄色、品红色和黑色的显示介质中,可以控制青色以具有约 3 $\mu\text{C/g}$ 的电荷,黄色约 2 $\mu\text{C/g}$ 的电荷,品红色约 1 $\mu\text{C/g}$ 的电荷和黑色约 0.5 $\mu\text{C/g}$ 的电荷。不同颜色粒子组因此不应当具有基本相似的电荷水平,并且因此例如每个粒子组的电荷应当与另一个不同颜色粒子组相差至少约 0.1 $\mu\text{C/g}$,例如彼此相差约 0.3 $\mu\text{C/g}$ 或约 0.7 $\mu\text{C/g}$,或更多。

[0211] 在场感应带电之后对显示介质施加适当 AC 或 DC 电流

的情况下，具有不同电荷水平的显示介质中带电粒子在响应于场的不同速率下移动，使得对粒子移动的所需控制允许显示不同颜色。因此，通过选择适当不同的着色粒子，例如包括选择由不同方法制备具有不同尺寸、具有不同动态对静态带电特性的不同材料组成的粒子等，和/或通过控制不同着色粒子的带电，多色和/或全色显示器可以通过在显示介质中包括不同带电、不同颜色粒子组而获得。

[0212] 在使用在形成图像时包含显示介质的显示器件之前可以在显示介质上进行场感应带电。同样，场感应带电过程可以在显示器件的寿命期间重复以恢复或更新由显示介质中粒子携带的电荷。这允许器件具有更长的寿命，甚至在显示介质中的粒子显示随时间的电荷劣化的情况下。在此再次，由于粒子具有低电导率并且不依赖于显示介质中的过量自由离子以带电，粒子能够在再施加场感应带电场时再带电到基本相同的水平，由此使器件具有更长的有用寿命。对于此更新或再带电实施方案，再次需要采用具有多个粒子组的显示介质，其中不同粒子组在施加相同电场时每个带电到不同的电荷水平，因此不能使两组不同颜色粒子在更新步骤之后获得基本相似的电荷。

[0213] 在操作电泳显示器件以采用其形成图像时，将电场，特别是可逆直流电或交流电施加到器件的贮器以移动贮器中的所需颜色组粒子以被显示。

[0214] 在显示器件的实施方案中，每个单独贮器可以是单独可寻址的，即可以对器件的每个单独贮器施加单独的场以在该单独贮器或容器产生适当的颜色。适当组或类别的单独贮器的不同贮器也可以与相同的驱动电极缔合。例如，在显示器中，每个贮器或贮器组可表示图像的像素或子像素，并且每个像素或子像素可因此单独控制以从器件产生所需的总体图像。用于以能够显示总体图像的方式控制显示器件的每个贮器的包括硬件/软件的控制方法是显示器领域已知的，并且可以在此应用任何这种控制方法。为允许单独寻址性，电极的尺寸可以与显示器件的单独贮器的尺寸相同或小于它，能够实现每个的单独控制。采用此方式，可以单独控制施加到每个贮器/容器的电场。同样，电极的尺寸可以不同于(例如大于)贮器的尺寸，由此能够由单一电极控制多于一个贮器，其中电极大于贮器/胶囊，或也能够由电极控制(开启和关闭)仅贮器的一部分，其中电极小于贮器的尺寸。即电极

的图案不需要与贮器排列齐。任何上述情况可以由例如导电途径在底部导电基材上的适当图案化进行。电极的图案化的例子可以发现于例如美国专利 3,668,106。

[0215] 可以通过如下解释证明由显示器件的单独贮器显示的颜色的控制。在此例子中，显示介质包含青色、黄色、品红色和黑色的至少四个不同颜色粒子组，青色的电荷为约 $3 \mu\text{C/g}$ ，黄色的电荷为约 $2 \mu\text{C/g}$ ，品红色的电荷为约 $1 \mu\text{C/g}$ 和黑色的电荷为约 $0.5 \mu\text{C/g}$ 。由于具有不同电荷，特别是不同低电导率电荷的每个不同颜色粒子组，每个不同颜色粒子组对施加的电场响应不同(即每个不同颜色粒子组显示不同的电泳迁移率)。在此例子中，青色粒子携带最高的电荷水平，并且因此在施加的电场下响应最快速。因此，为对观察者显示青色粒子，可以通过施加电场将粒子首先拉(吸引)到后基材。在电场反转时，青色粒子被最快速地吸引到前面面对电极，使得观察者仅看到青色在该贮器/容器中。

[0216] 黄色粒子组具有第二高的电荷水平。为显示黄色粒子，将来自上面青色显示器的电场再次反转以拉动粒子组回到后电极。然而，场仅施加青色粒子朝向后电极移动通过黄色粒子所必须的时间。一旦青色粒子移动通过黄色粒子，则由于在此点黄色粒子最接近前电极而被观察者看到黄色。如果施加反转的场更长的时间，则黄色粒子将朝向后电极移动通过品红色粒子。在此转变点停止施加场能够使品红色被观察者看到，这是由于在此点品红色粒子最接近前电极。最后，由于在此例子中的黑色粒子具有最低电荷而移动最缓慢，保持场的反转直到品红色粒子移动通过黑色粒子，例如保持场的反转直到将显示介质中的粒子组拉动到后电极，能够使黑色粒子被观察者看到，这是由于在此点黑色粒子最接近前电极。

[0217] 可以施加以进行粒子移动的电场强度可以定义为电压除以在两个电极之间的间隙厚度。电场的典型单位是伏每微米($\text{V}/\mu\text{m}$)。图 19 显示粒子的电荷水平对施加的电场。电场为 $0.5 - 3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。施加的电场可以为约 $0.1 \text{ V}/\mu\text{m} - \text{约 } 25 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，例如约 $0.25 \text{ V}/\mu\text{m} - \text{约 } 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，或约 $1 \text{ V}/\mu\text{m} - \text{约 } 2 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，或在其间的任何范围。施加电场的持续时间可以为约 $10 \text{ msec} - \text{约 } 5 \text{ 秒}$ ，或约 $100 \text{ msec} - \text{约 } 1 \text{ 秒}$ ，或其间的任何范围。通常对于给定的电场强度，粒子上的电荷越大，粒子

移动越快速。例如，通过看图 18，经过时间是曲线的最高峰。此经过时间表示所有粒子从一个电极跃迁到另一个的平均时间。清楚地，对于 600 V 曲线，经过时间峰值在刚经过 0.02 sec(20 msec)出现。使用图 18 作为例子，如果想象各种电压曲线表示各种粒子类别的迁移率，则在 20 msec 一组粒子(600 V 迹线(trace))将横穿过间隙，但其它组粒子(由其它迹线表示)仅为横跨间隙的路线的 1/2 或 1/3，或可以仅为 1/4。此信息因此可用于确定显示多色显示介质的每种颜色所必须的场强度和施加持续时间。

[0218] 当然，可以使显示介质中任何着色粒子组比不同颜色粒子组更快速移动而没有限制，并且在此例子中迁移率的排序对于举例说明的目的是任意的。

[0219] 作为控制颜色显示器的另一个具体例子是多色显示介质，参考图 24 - 27。在此，使黄色粒子(Y)具有高正电荷而使品红色粒子(M)具有低正电荷，青色(C)具有高负电荷而黑色(K)具有低负电荷。具有较高电荷的粒子在图中显示得较大，但比较大尺寸是为说明电荷较大而不必须表明在粒子中的实际尺寸关系。粒子可都具有相同的尺寸，或较大电荷粒子的尺寸可实际小于较低电荷粒子。

[0220] 为实现所需组着色粒子的选择性迁移，将驱动电压波形从正极性变成负极性或反之亦然。当顶部板带+电(图 25)时，带-电荷颜料被吸引到此电极。较高电荷的粒子，在此情况下为青色粒子，将作为第一粒子移动到此电极，随后为较低迁移率黑色粒子，并因此显示青色。当顶部板电势从+切换到-时(图 24)，快速移动的+粒子，在此情况下为黄色粒子，首先被吸引，随后是较慢移动的品红色物质。高度带电粒子的观察因此是相对直接的，这是由于它们总是到达相反带电电极的第一粒子。

[0221] 为选择性观察较低迁移率物质，通过加入简要切换电压脉冲改进电压波形，如图 26 和 27 所示。此选择性脉冲逆转横跨导电基材的电流/电场的极性且因此逆转高度带电粒子的移动简短瞬间，并引起这些粒子向盒的中间移动。一旦较高迁移率粒子已经通过较低迁移率粒子向后基材移动，并且在相反极性的另外粒子组比较低迁移率粒子移动得更接近前观察导电基材之前，则除去电场。在外部(即可观察侧面)保留的是缓慢移动的低迁移率粒子，这是由于它们对此脉冲电

场较不敏感。因此，通过脉冲化电场以吸引负电荷粒子到后基材，显示较低电荷黑色负粒子代替较高负电荷青色粒子(图 27)。类似地，当显示较高正电荷黄色粒子时，通过脉冲化电场以吸引正电荷粒子到后基材，显示较低正电荷品红色粒子代替黄色(图 26)。

[0222] 在实施方案中，较高迁移率粒子的电荷可以为约 ± 1 到约 $\pm 5 \mu\text{C/g}$ ，例如约 ± 2 - 约 $\pm 3 \mu\text{C/g}$ ，而较低迁移率粒子的电荷为约 ± 0.1 到约 $\pm 1 \mu\text{C/g}$ ，例如约 ± 0.1 到约 $\pm 0.7 \mu\text{C/g}$ 。

[0223] 可以将对多色体系中颜色显示的以上控制应用到包含任何数目不同颜色粒子组，例如包括两个、三个、四个或甚至更多粒子组的显示介质。高亮颜色粒子组，例如蓝高亮颜色、红高亮颜色、绿高亮颜色等高亮颜色粒子组可以包括在多色粒子组中以增加显示另外颜色范围的能力，并且颜色的控制可以如上所述进行。显示介质中包括高亮颜色粒子组的总粒子组因此可以是五个、六个、七个、八个或甚至更多。

[0224] 在去除电场时，粒子可以通过任何合适的措施保持在选择的颜色状态。例如，可以使粒子组具有与显示流体稍微不同的密度以便在去除场时，粒子浮动到显示器的顶部或底部。由于没施加场，所以粒子应当在这种沉降移动期间移动的时间基本保持颜色顺序。或者，流体可具有足够稠的粘度以在去除电场时保持粒子颜色顺序。例如， $0.65 - 20 \text{ cSt}$ ，如约 $1 - 20 \text{ cSt}$ 或约 $5 - 20 \text{ cSt}$ 的粘度范围可以是适当的。为促进足够粘性的流体，流体可包含胶凝剂，例如在美国专利申请 11/169,924 中所述。胶凝剂在较低温度下起增稠流体粘度的作用或当不施加电场时，能够在贮器/容器中固定图像。固定显示图像的其它方法可以为改变流体粘度的其它措施的形式。如需要，可以采用诸如电流变学效应(其中流体粘度在施加电场时改变)、磁场效应(其中流体粘度响应于磁场改变)等现象。

[0225] 现在通过如下实施例进一步举例说明实施方案。

实施例 1

[0226] 在此实施例中，展示乳液聚集粒子在两种粒子电泳显示器中的使用。

[0227] 制备带负电的乳液聚集青色粒子。青色调色剂粒子由如下方式制备：在两种阳离子凝结剂存在下聚集苯乙烯/丙烯酸丁酯/羧

酸三元共聚物非交联树脂粒子、苯乙烯/丙烯酸丁酯/羧酸与二乙烯基苯的第二交联共聚物树脂和青色颜料的分散体以提供聚集体，然后将聚集体在高于非交联树脂 Tg 的温度下聚结以提供球形粒子。然后将这些粒子采用去离子水洗涤(4 次)，干燥，并与至少包括二氧化硅的添加剂包干燥共混，该二氧化硅由聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面处理且初级粒度为约 40 nm。可以使用的另一种添加剂是具有烷基官能团且初级粒度为约 40 nm 的钛酸。

[0228] 制备带正电的乳液聚集品红色聚酯粒子。表面处理的聚酯型乳液聚集调色剂用于品红色粒子。表面处理添加剂是阳离子甲基丙烯酸酯共聚物 EUDRAGIT EPO。将阳离子聚合物以它的溶解形式加入到酸性调色剂浆料中。将 pH 缓慢增加到 10 - 12 使得阳离子聚合物在调色剂的表面上沉淀。

[0229] 制备显示介质。将两种颜色的粒子与 DOW 200 5cSt(5 厘沱)流体(购自 Dow Corning 的聚二甲基硅氧烷聚合物)以对于约 25% 固体加载量 1:1 的质量比混合。将氧化锆珠粒作为混合助剂加入以在流体中均匀分散粒子的混合物。不加入另外的外部电荷控制剂。将油墨夹在由 145 μm 隔片垫片分隔的 2 个平行板之间。将 +/-200V 的方波电压施加到两个板，并且在两种调色剂在两个板之间来回迁移时观察到颜色转变。

[0230] 粒子的电荷能够实现电场中的快速粒子迁移，并非常快速地响应电场中的变化。可以以约 15 - 约 20 Hz 或更大的速率切换器件。结果是，电泳显示器可用于视频显示，这是由于器件显示适于视频速率的切换速率，它要求至多 30 fps(标准视频速率)的帧速率。

实施例 2

[0231] 在此实施例中，展示硅氧烷流体作为具有乳液聚集粒子的显示介质中流体的用途。

[0232] 将两种颜色的乳液聚集调色剂粒子与 DOW 200 5cSt 流体以对于约 25% 的固体加载量 1:1 的质量比混合。将氧化锆珠粒作为混合助剂加入以在流体中均匀分散调色剂粒子的混合物。不加入另外的外部电荷控制剂。

[0233] 将显示介质夹在由 145 μm 隔片垫片分隔的 2 个平行板之间。将 +/-200V 的方波电压施加到两个板，并且在两种调色剂在两个

板之间来回迁移时观察到颜色转变。

实施例 3

[0234] 在胶乳步骤向乳液聚集粒子中引入马来酸酐。向本体聚合的苯乙烯/丙烯酸丁酯(200 ml, ~20%转化率, $M_n=1,900$)中加入马来酸酐(16 g)。将混合物加热到 ~50°C 直到所有马来酸酐溶解。将此物质加入到水溶液(600 g 水和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)16 g)中并搅拌 5 min。将获得的混合物在 500 巴下活塞均匀化 3 次并随后转移到 1 L BUCHI 反应器中。采用氩气加压和然后减压(5 次)将胶乳微乳液脱氧。然后将此物质加热到 135°C。在该温度下 1 小时之后, 将抗坏血酸溶液(0.1 g/ml 浓度的 8.5 ml)通过泵以 0.035 ml/min 的速率加入。在 6 小时之后冷却反应以提供 ~200 微米的胶乳中树脂, 固体含量为 24.9%, $M_n=9,700$ 和 $M_w=23,000$ 。

[0235] 使用二胺聚集胶乳。向稳定的自由基聚合胶乳(707 g, 23.48% 固体含量)中加入 660 ml 水和颜料(青蓝, BTD-FX-20, 47.8 g)。将此物质在室温搅拌并将二胺(JEFFAMINE D-400, 在 100 ml 水中 6.89 g)在 10 min 内加入。将获得的增稠悬浮液在 1 小时内加热到 55°C。然后将悬浮液使用 NaOH(浓缩的)碱化到 pH 7.3。随后将此物质在 2 小时内加热到 95°C 并在温度保持 5 小时。然后将悬浮液冷却, 过滤, 和采用水洗涤 5 次直到滤液电导率小于 15 微西门子/cm²。将获得的粉末在最少水中再悬浮并冷冻干燥以得到 130 g 的 13.4 μm 粒子。

实施例 4

[0236] 在本体聚合步骤向乳液聚集粒子中引入马来酸酐。制备苯乙烯(390 mL)和丙烯酸丁酯(110 ml)的原液并向 400 ml 中加入 TEMPO(3.12 g, 0.02 摩尔)和 vazo 64 引发剂(2.0 g, 0.0125 摩尔)。将此物质在氩气气氛下加热到 135°C(浴温)并随后向其中滴加马来酸酐(9.8 g)在 100 mL 苯乙烯/丙烯酸丁酯原液中的溶液, 该溶液已用氩气脱氧。加料在 30 min 内进行, 其后将它搅拌另外 5 min 和然后冷却以提供在苯乙烯/丙烯酸丁酯单体中的聚(苯乙烯/马来酸酐-嵌段-苯乙烯/丙烯酸丁酯)($M_n=4,990$ 及 $PD=1.23$)溶液。

[0237] 制备聚(SMA-b-S/BA)胶乳。将以上的聚合物溶液(300 ml)、苯乙烯(117 ml)、丙烯酸丁酯(33 ml)和 TEMPO(0.6 g)加入到 SDBS 的溶液(36 g, 1.2 l 水)中并搅拌 5 min。然后将混合物以约 500 巴的

压力活塞均匀化和然后排入 2 L BUCHI 反应器中。将此物质加热到 135°C(反应器温度)并当反应器实现温度时将抗坏血酸的溶液(在 12 ml 水中 2.4 g)以 0.0283 ml/min 的速率滴加总计 8.5 ml。在反应温度下 6 小时之后将反应器冷却并排出 1,401.3 g 胶乳, 提供聚(苯乙烯/马来酸酐-嵌段-苯乙烯/丙烯酸丁酯)($M_n = 39,168$ 及多分散性(PD) = 1.64)。

[0238] 使用二胺作为聚集剂聚集/聚结胶乳。向以上胶乳(50 ml)中加入 50 ml 水并在室温搅拌, 同时调节 pH 到 ~1.78。在 23-25°C 向此中滴加 2.89 g 的 JEFFAMINE D400 溶液(在水中 20%w/w)和然后在 ~1 小时内缓慢加热到 60°C。粒度从约 200 nm 增长到 6.8 μm 。将溶液 pH 采用稀 NaOH 调节到 pH 9.04 和然后在 ~1.5 小时过程内进一步缓慢加热到 95°C 并在该温度保持 1.5 小时以提供 6.68 μm 尺寸的聚结白色粒子($M_n = 39,168$)。

实施例 5

[0239] 制备带正电的乳液聚集聚酯调色剂粒子。

[0240] 对比例(对照): 制备调色剂的中试装置批次物, 该批次物由线性磺化聚酯树脂(12%固体)(聚酯树脂的组合物由大约等摩尔数量的二醇单体和芳族二酯分子组成)、9%巴西棕榈蜡分散体和 6 wt%的 FLEXIVERSE BLUE (颜料蓝 15:3, BFD1121, 47.1%固体)分散体(Sun Chemical Co.)构成。青色聚酯调色剂粒子的聚集在 58°C 在 30-加仑不锈钢反应器中进行(其中仅 20 kg 调色剂产物用于放大试验研究)。搅拌速率初始设定到 100 RPM。将 5%乙酸锌溶液作为凝结剂加入, 其中快速加入总乙酸锌溶液的 60 - 80%(600 g/min 对于最先 30 min)并将剩余者以降低速率加入(80 - 100 g/min 其后)。乙酸锌的数量大约等于乳液中总树脂的 11%。在 7 小时聚集之后, 粒度实现 5.24 μm , 几何标准偏差(GSD)为 1.2。施加完全冷却和将粒子在 30 - 35°C 通过 25 μm 尼龙过滤袋筛分。在除去母液之后将一部分调色剂浆料在试验室中采用去离子水洗涤三次, 再悬浮到大约 25 wt%固体并冷冻干燥 48 小时以得到未处理的母调色剂。

[0241] 实施例: EUDRAGIT EPO 溶液(1%)通过在 124.7 g 0.3 M HNO_3 中溶解 1.26 g 而制备; 通过加入 1.0 M HNO_3 将溶液的 pH 降低到约 2。降低 pH 到 2 保证聚合物在溶液中的完全溶解度。EPO 对调色剂的总百分比等于干燥调色剂的 3 wt%。

[0242] 将以上中试装置调色剂在试验室中通过 pH 移动过程处理, 其中依赖于水溶液的 pH, EPO 溶于或不溶于水溶液。将 327 g 数量的与其母液分离的含水调色剂悬浮液(12.89 wt% 固体)在 1 L 玻璃锥形瓶中在搅拌板上以 250 - 300 rpm 搅拌。将调色剂浆料的 pH 采用 0.3 M HNO_3 从 5.5 降低到 2.4。将 EPO 溶液滴加到调色剂浆料中并在室温下搅拌 1 小时。在 1 小时之后, 将调色剂浆料的 pH 采用 1.0 M NaOH 增加到 12.2 并在 300 在环境温度下搅拌过夜。然后将表面处理的调色剂过滤和洗涤四次。然后将滤饼再悬浮到大约 25 wt% 固体并冷冻干燥。滤液的 pH 总是大于 9.5 并且不显示沉淀 EPO 的迹象; 可以假定所有的 EPO 聚合物转移到调色剂表面。这些粒子上的电荷测量为约 0.8 $\mu\text{C/g}$ 。

实施例 6

[0243] 在乳液聚集粒子上制备多层涂层。

[0244] 阳离子层: 通过机械搅拌在 920 ml 去离子水中分散 20 g 黄色乳液聚集聚酯调色剂, 其中基础树脂是包含约 3.75 mol% 磺化的线性聚酯, 聚集剂是 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 和颜料是购自 Sun Chemicals 的 YFD。将 40 wt% NaCl 溶液(约 75 ml)加入到溶液中, 随后是 2 wt% 聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物(PDAD)(25 ml)(Mw 为 100 - 200k)。总体溶液包含在 0.25 M NaCl 中的 2 wt% 调色剂与 0.1 wt% PDAD。将溶液机械搅拌 1 小时, 过滤, 和然后将湿调色剂饼采用水(900 ml)洗涤 3 次。粒子在水、ISOPAR 和硅油中显示例如约 15 mV 的正电动电势。

[0245] 阴离子层: 通过机械搅拌将带正电粒子再分散在 920 ml 去离子水中。将 40 wt% NaCl 溶液(约 75 ml)加入到溶液中, 随后是 2 wt% 聚(苯乙烯磺酸钠盐)(PSS)(25 ml)(Mw < 100k)。总体溶液包含在 0.25 M NaCl 中的 2 wt% 调色剂与 0.1 wt% PSS。将溶液机械搅拌 1 小时, 过滤, 和然后将湿调色剂饼采用水(900 ml)洗涤 3 次。粒子在水、ISOPAR 和硅油中显示例如约 -25 mV 的负电动电势。

[0246] 多层形成: 然后将正 PDAD 和负 PSS 层采用交替方式沉积直到形成所需数目的层, 在此情况下总计 10 个层。每个交替层显示上述的正或负电动电势。

实施例 7

[0247] 在乳液聚集粒子上制备多层涂层。

[0248] 阳离子层：通过机械搅拌将 10%交联凝胶含量的 10 g 青色乳液聚集聚(苯乙烯丙烯酸酯)调色剂分散在 400 ml 去离子水中。将 40 wt%NaCl 溶液和 2 wt%PDAD(25 ml)(Mw 为 100 - 200k)加入到溶液中。总体溶液包括 0.25 M NaCl 和 0.1 wt%PDAD。将溶液机械搅拌 1 小时，过滤，和然后将湿调色剂饼采用水(900 ml)洗涤 3 次。粒子在水、ISOPAR 和硅油中显示正电动电势。

[0249] 阴离子层：通过机械搅拌将带正电粒子分散在 400 ml 去离子水中。将 40 wt%NaCl 溶液加入到溶液中，随后是 2 wt% PSS (25 ml) (Mw<100k)。总体溶液包括 0.25 M NaCl 和 0.1 wt% PSS。将溶液机械搅拌 1 小时，过滤，和然后将湿调色剂饼采用水(900 ml)洗涤 3 次。粒子在水、ISOPAR 和硅油中显示负电动电势。

[0250] 多层形成：然后将正 PDAD 和负 PSS 层采用交替方式沉积直到形成所需数目的层，在此情况下总计 4 个层。

实施例 8

[0251] 制备高亮颜色乳液聚集调色剂粒子。

[0252] 制备交联胶乳 B。如下制备由聚合物粒子构成的交联胶乳乳液，该聚合物粒子从苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 β 羧基乙酯(β -CEA)的乳液聚合产生。4.08 千克 NEOGEN™ RK(阴离子乳化剂)和 78.73 千克去离子水的表面活性剂溶液通过在不锈钢保持罐中混合这些组分 10 min 而制备。然后在将获得的混合物转移入以上反应器之前，将保持罐采用氮气吹扫 5 min。然后将反应器采用氮气连续吹扫，同时将内容物以 100 RPM 搅拌。然后将反应器加热到 76°C，并在该温度下保持 1 小时。

[0253] 单独地，将 1.24 千克过硫酸铵引发剂溶于 13.12 千克去离子水中。也单独地，采用如下方式制备单体乳液。将 47.39 千克苯乙烯、25.52 千克丙烯酸丁酯、2.19 千克 β -CEA、2.92 千克二乙烯基苯(DVB)交联剂、1.75 千克 NEOGEN™ RK(阴离子表面活性剂)和 145.8 千克去离子水混合以形成乳液。然后将一(1)%的乳液缓慢加入到反应器中，同时将反应器采用氮气吹扫，在 76°C 包含水性表面活性剂相以形成种子。然后将引发剂溶液缓慢加入反应器中并在 40 min 之后将剩余的乳液使用计量泵在 3 小时内连续加入。

[0254] 一旦将所有单体乳液加入到以上主反应器中，则将温度

在 76°C 保持另外 4 小时以完成反应。然后完成冷却并将反应器温度降低到 35°C。将产物收集入保持罐。在干燥之后,树脂胶乳开始 Tg 是 53.5°C。获得的胶乳由 25%交联树脂、72.5%水和 2.5%阴离子表面活性剂构成。树脂的苯乙烯:丙烯酸丁酯: β -CEA:DVB 比例为 65:35:3 pph:4 pph。在盘式离心机上测量的凝胶胶乳的平均粒度是 50 纳米,和由重量法测量的胶乳中的树脂具有的交联值为约 50%。

[0255] 调色剂制备。制备蓝色调色剂(PB.15.0) - 高亮蓝。将 310.0 克以上制备的胶乳乳液(胶乳 A)和 100 克含水蓝色颜料分散体通过均质器(polytron)装置采用高剪切搅拌同时加入到 500 毫升水中,该分散体包含购自 Sun Chemical Corporation 的 36.8 克蓝色颜料(PB15.0),固体加载量为 54.0%。在 2 min 内向此混合物中加入包含 3.5 克 10%固体的 23.5 克聚氯化铝(PAC)溶液和 20 克 0.2 M 硝酸,随后加入包含 3.5 克凝结剂 SANIZOL B™ (60%活性成分)和 20 克去离子水的 23.5 克阳离子表面活性剂溶液并以 5,000 rpm 的速度共混 2 min。将获得的混合物转移到 2 升反应容器中并在 50°C 的温度下加热 210 min,得到尺寸为 5.7 微米和 GSD 为 1.22 的聚集体。向此调色剂聚集体中加入 150 克以上制备的胶乳(胶乳 B),随后搅拌另外 30 min 并发现粒度为 5.8 和 GSD 为 1.20。然后将获得的混合物的 pH 采用 4%氢氧化钠的含水碱溶液从 2.6 调节到 7.5 并允许搅拌另外 15 min。随后,将获得的混合物加热到 90°C 并在此保持 1 小时,其中测量的粒度是 5.9 微米和 GSD 为 1.20,随后采用 2.5%硝酸溶液降低 pH 到 4.5。然后允许获得的混合物聚结另外 5 hrs。粒子的形态是球形粒子。粒度是 6 微米及 GSD 为 1.2。然后将反应器冷却到室温并将粒子洗涤 4 次,其中第一次洗涤在 pH 11 下进行,随后采用去离子水洗涤两次,和最后洗涤在 pH 4 下进行。然后干燥粒子。这些粒子上的电荷测量为约 0.02 - 0.15 $\mu\text{C/g}$ 。

实施例 9

[0256] 制备交联乳液聚集粒子。在乳液(由聚苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物制成的非常小种粒子的胶乳(水中的胶态分散体))的标准制备完成之后,将温度降低到约 60°C 并且用多官能丙烯酸酯和光引发剂的溶液溶胀乳液粒子。多官能丙烯酸酯溶液由 4 份 1,6-己二醇二丙烯酸酯(Sartomer SR 238)、4 份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR

351)、2份季戊四醇四丙烯酸酯(Sartomer SR 295)、和0.2份BASF LUCIRIN TPO-L光引发剂组成。将此溶液逐渐加入到胶乳中,它是90份固体。在聚集和聚结之后,通过UV光源在氮气下,在此情况下为装配有浸入池、灯和电源的Super Mix Photochemical Reaction Vessel(Model 7868 Ace Glass)循环悬浮液而交联悬浮的粒子。在辐射之后,洗涤粒子。

实施例 10

[0257] 将聚酯树脂(SPAR II,市售不饱和聚酯树脂,购自DOW Chemical)(90份)与先前实施例中所述的多官能丙烯酸酯溶液以相同的比例混合。然后对混合物进行聚酯乳液聚集工艺并如在实施例9中辐射。

实施例 11

[0258] 使用高压活塞均化器乳化10份二季戊四醇五丙烯酸酯(Sartomer SR 399)、90份Sartomer CN 959、高粘度(180,000 cPs)共混物脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯和单体稀释剂、0.2份BASF LUCIRIN TPO-L光引发剂和3份表面活性剂。乳液然后用于聚集和聚结步骤以生产粒子。然后将粒子如在以上实施例9中那样交联。

实施例 12

[0259] 在ITO涂覆的玻璃上形成具有栅格图案的显示器件。根据如下过程将SU-8盒压花到ITO涂覆的玻璃板上:

- 旋涂SU-8-25(应当得到约30微米膜);
- 在平整的热板上在115°C软焙烧5 min;
- 采用UV光(~340 nm)暴露光刻胶,~3 min以8 mW/cm²通过光掩模;
- 在热板上在115°C曝光后焙烧5 min;
- 在SU-8显影剂(PGMEA)中显影;
- 采用异丙醇清洗;和
- 在150°C硬焙烧5 min。

[0260] 将由具有相反电荷的青色和品红色乳液聚集粒子构成的显示介质夹在2个这种SU-8盒之间,每个27 μm厚。将+/-100V的方波电压施加到两个板上,并且在两种调色剂在两个板之间来回迁移时观察到颜色转变。在青色和品红色状态之间实现成功的转变。

实施例 13

[0261] 制备具有微囊封粒子的显示器件。步骤 1 - 显示流体的微囊封。将两粒子流体混合物使用复合凝聚的技术，在高剪切下囊封，采用装配 3-叶片叶轮的顶式混合器。在 DOW 200 5cSt 硅氧烷流体中制备黑色和白色粒子组的 40 mL 混合物，最终固体加载量为 15%(w/w) 且黑:白的比例为 1.5:1。通过混合如下溶液制备囊封溶液(加热到 40°C): 100 mL 6.6%明胶溶液、400 mL 水和 100 mL 6.6%阿拉伯胶溶液在温水中的溶液。然后，通过滴加稀乙酸溶液将囊封溶液的 pH 调节到 4.5。将油墨混合物倾入囊封浴，并允许冷却到室温。获得的胶囊由戊二醛交联，采用水洗涤，并湿筛分以分离所需的胶囊。

[0262] 步骤 2 - 微胶囊的分离和分级。将胶囊浆料通过网格尺寸为 440、300、200、100 和 74 μm 直径开口的尼龙过滤筛采用剧烈振动湿筛分。选择所需的尺寸用于在基材上涂覆。

[0263] 步骤 3 - 基材的涂覆/顶层的层压。将第一 ITO/MYLAR 基材采用 PVA(3 密耳间隙)层在导电(ITO)侧面上涂覆并在室温下空气干燥 20 小时。然后，将 6 g 湿筛分的胶囊(<200 μm)通过重力在滤纸上与其中保持的大多数水分离。将胶囊与包含如下物质的溶液混合: 0.5 g PVA30%、3 滴 1-辛醇(防沫剂)和 75 mg 甘油(用于 PVA 的增塑剂)。将此胶囊浆料采用刀片(间隙是 10 密耳)在第一 MYLAR 基材上的 PVA 层顶上涂覆。将膜在室温下干燥 20 小时。胶囊在脱水过程期间变形，产生紧装填的排列。然后将膜采用 NEOREZ(水性聚氨酯胶)的层通过使用刀片涂覆并在室温下干燥 1 小时和在 50°C 干燥 1 小时。将第二 ITO/MYLAR 基材在 ITO 侧面上采用 NEOREZ 胶采用刀片(10 密耳间隙)涂覆，然后在室温下干燥 1 小时和在 50°C 干燥 30 min。将两个基材层压在一起以提供最终器件，它可以在黑色和白色状态之间切换。

[0264] 应认识到各种以上公开的及其它特征和功能，或其替代选择可以所需地结合入许多不同的体系或应用。同样，各种目前无法预料或不曾预料到的替代选择、改变、变化或改进可以随后由本领域技术人员进行，并且也拟由如下权利要求包括。

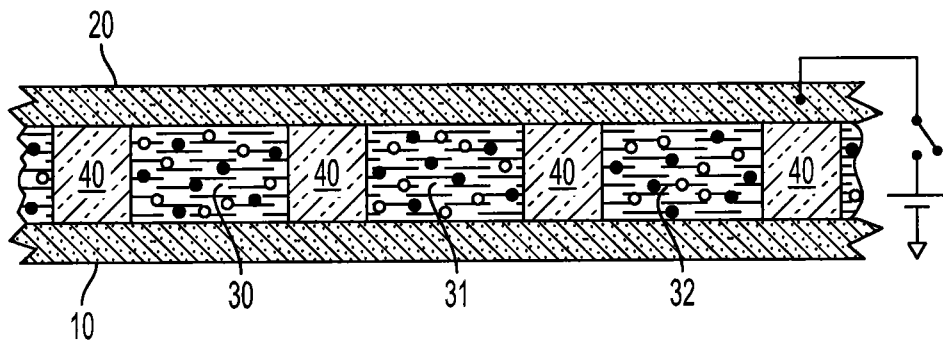


图 1

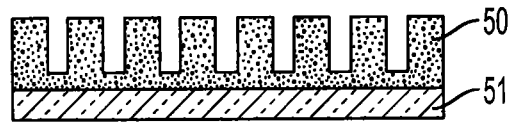


图 2

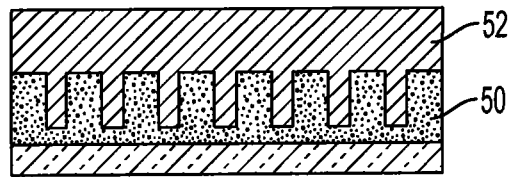


图 3

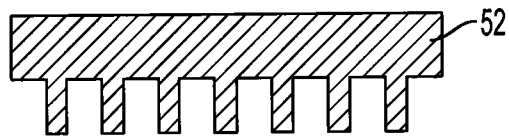


图 4

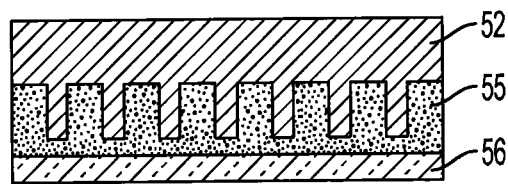


图 5



图 6

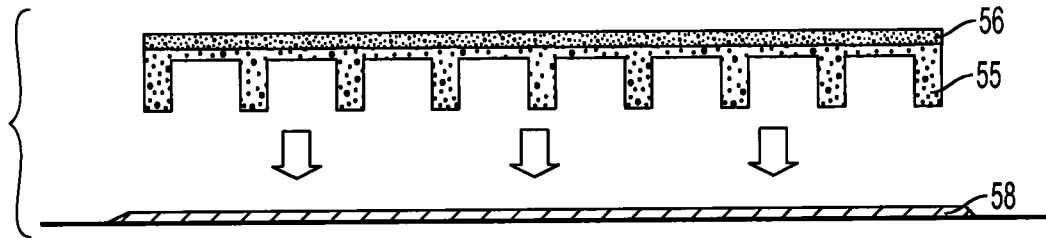


图 7

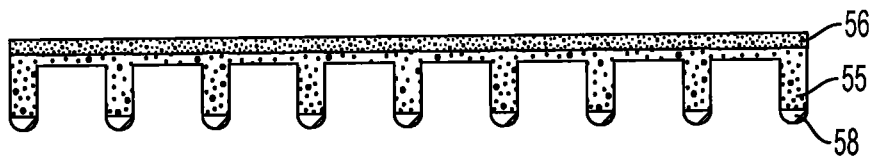


图 8

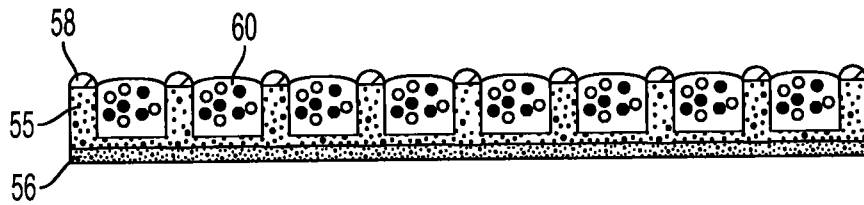


图 9

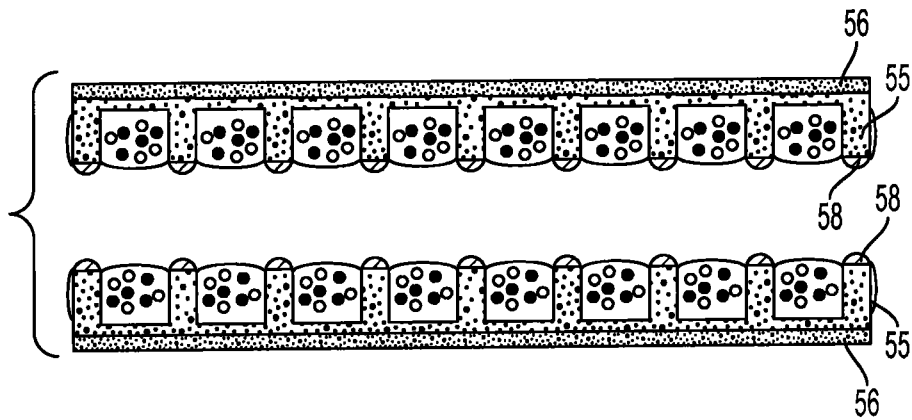


图 10

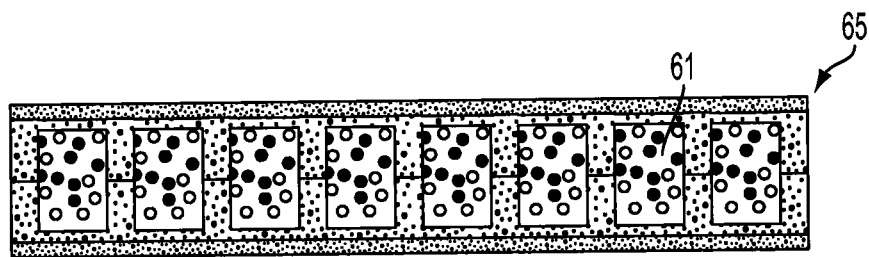


图 11

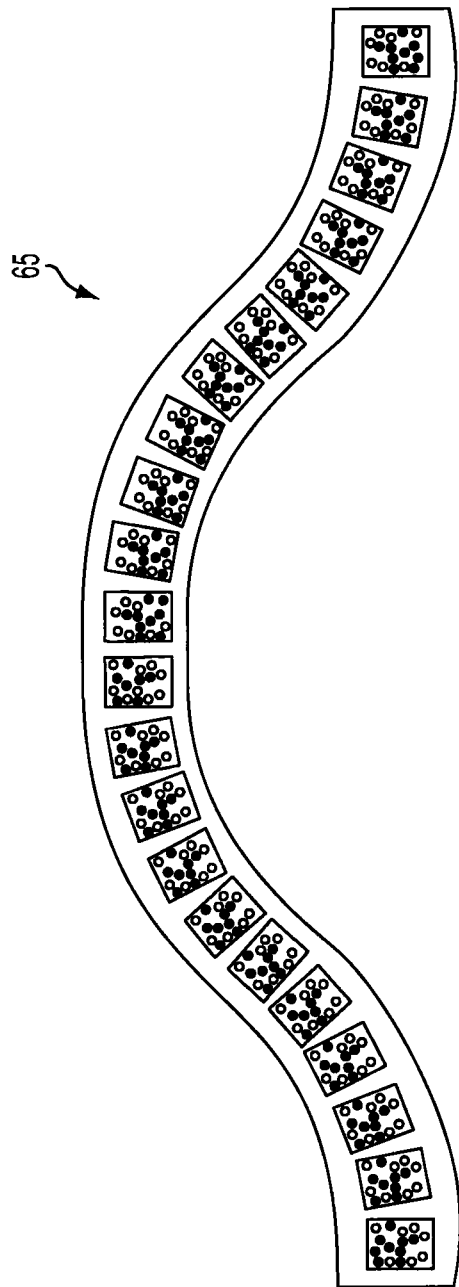


图 12

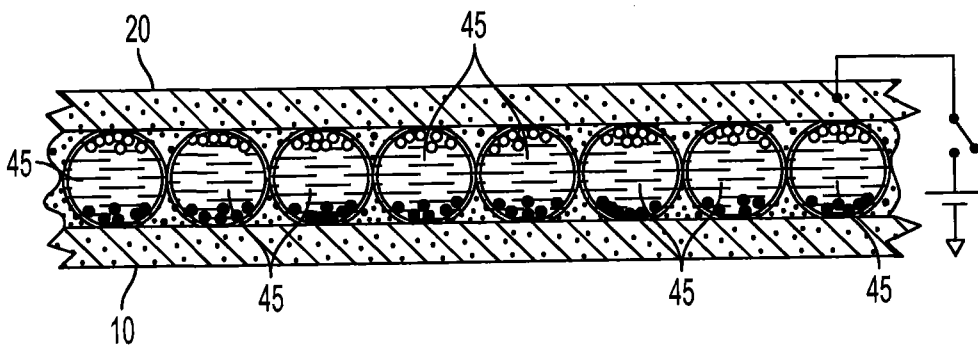


图 13

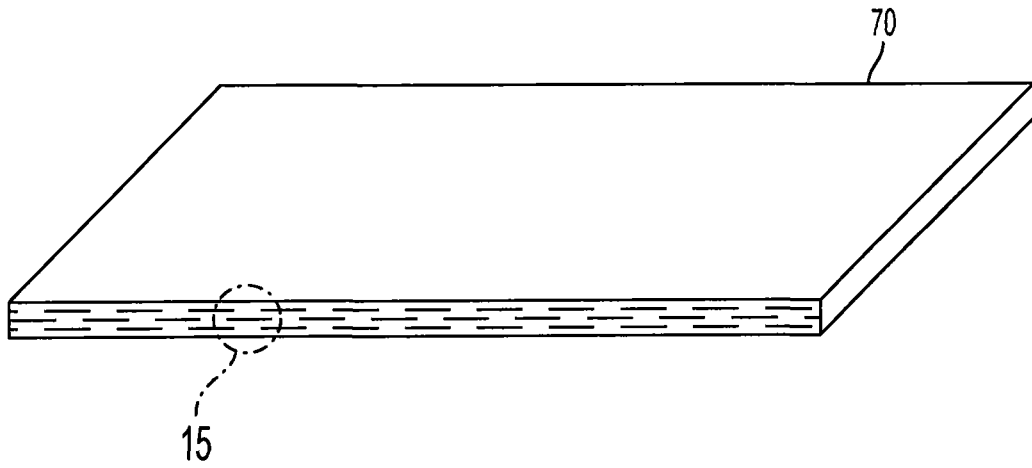


图 14

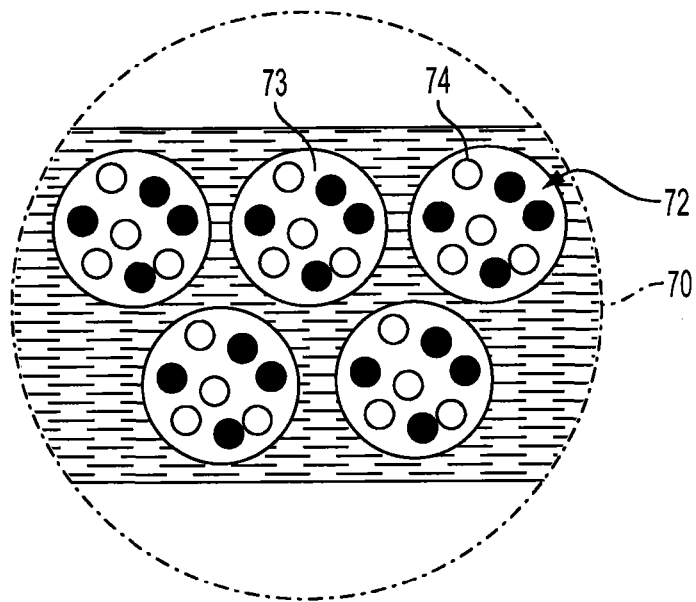


图 15

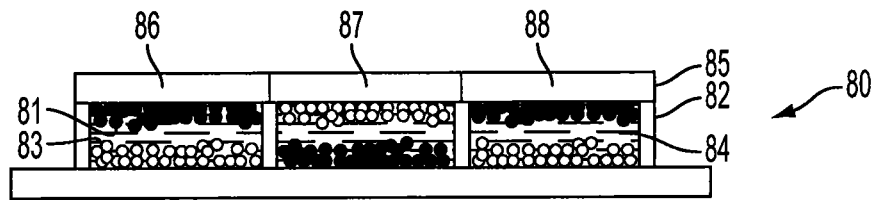


图 16

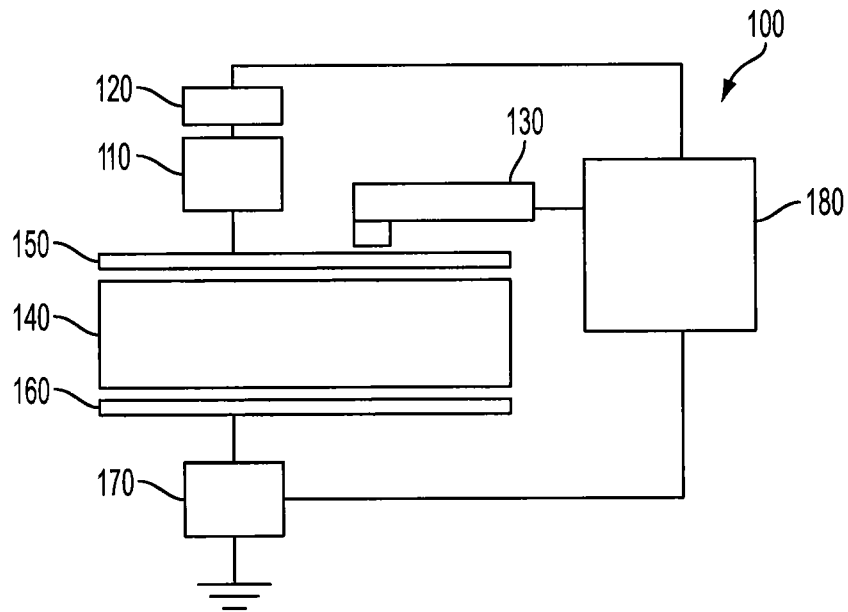


图 17

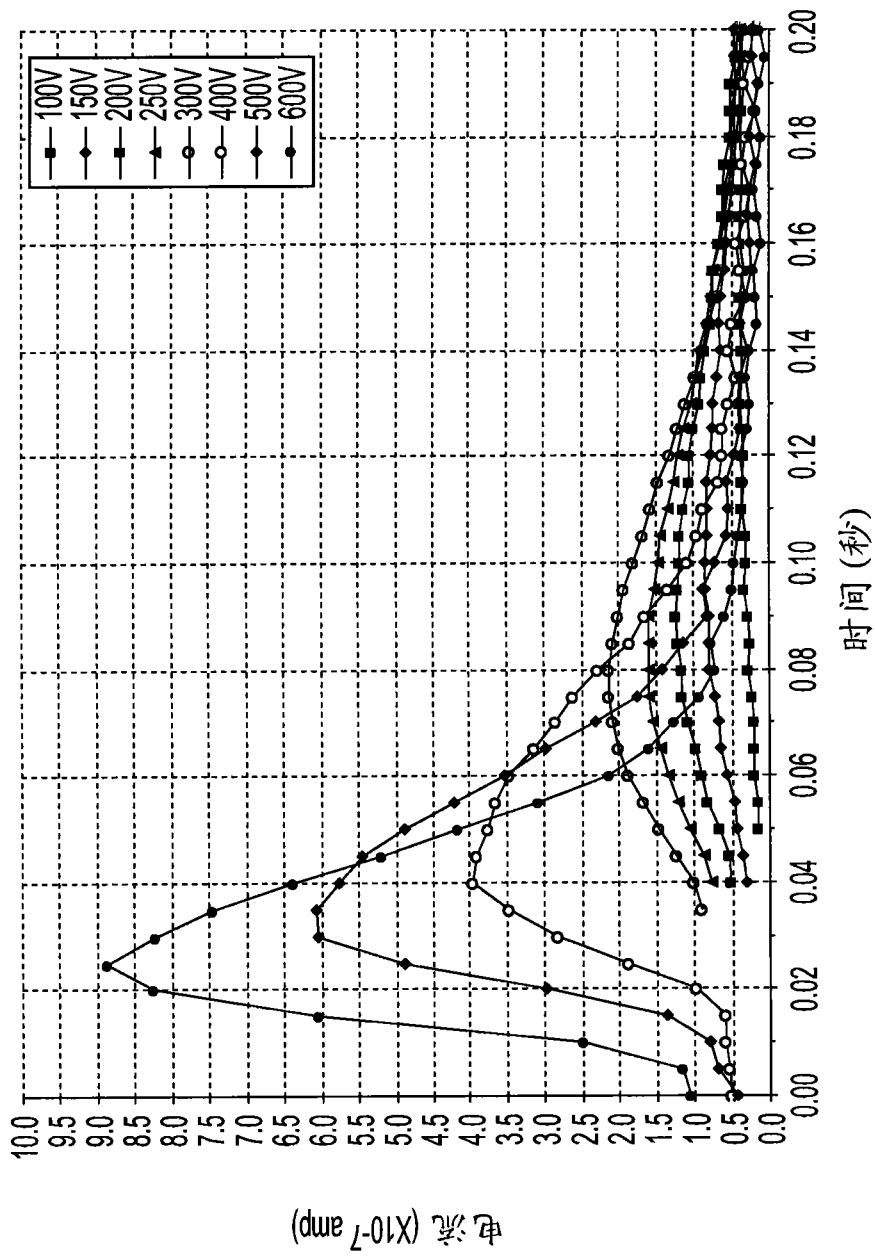


图 18

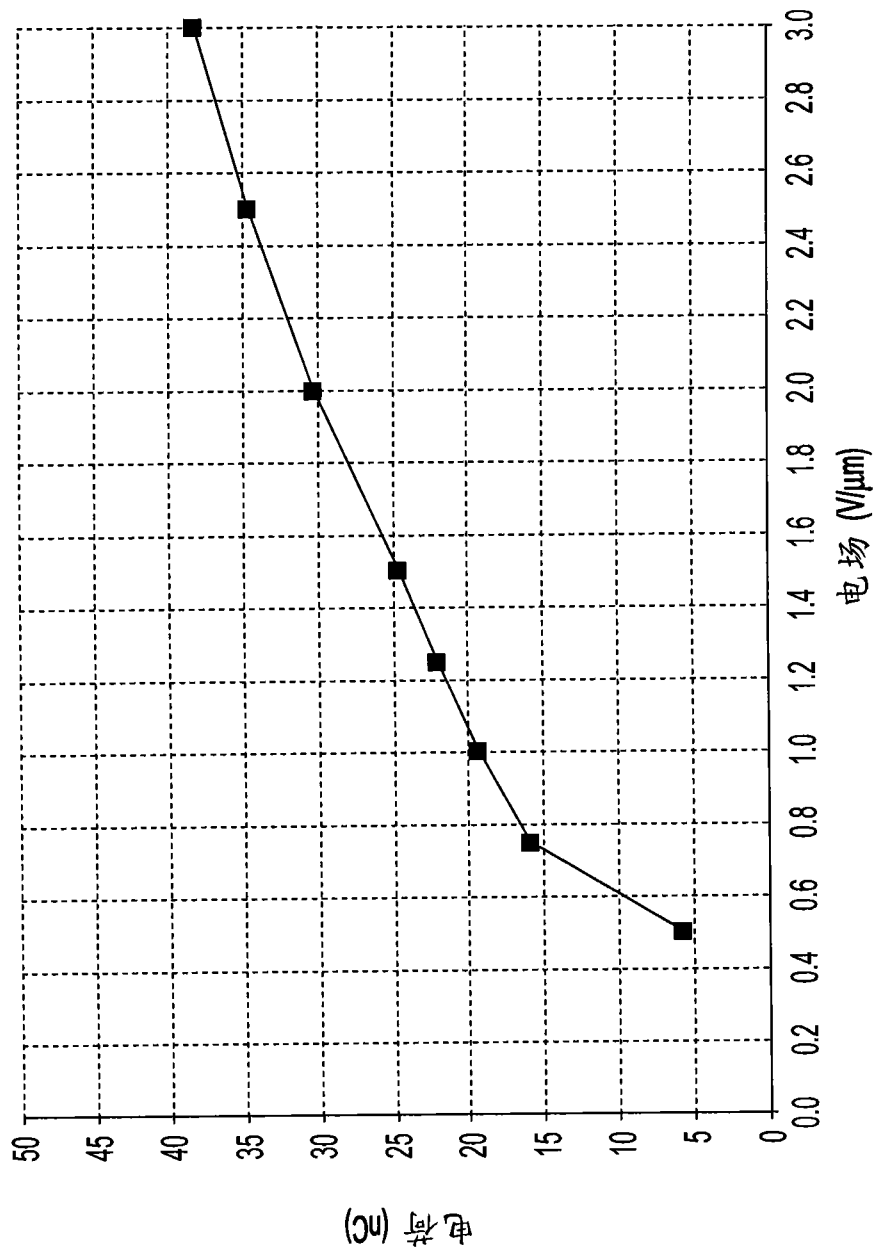


图 19

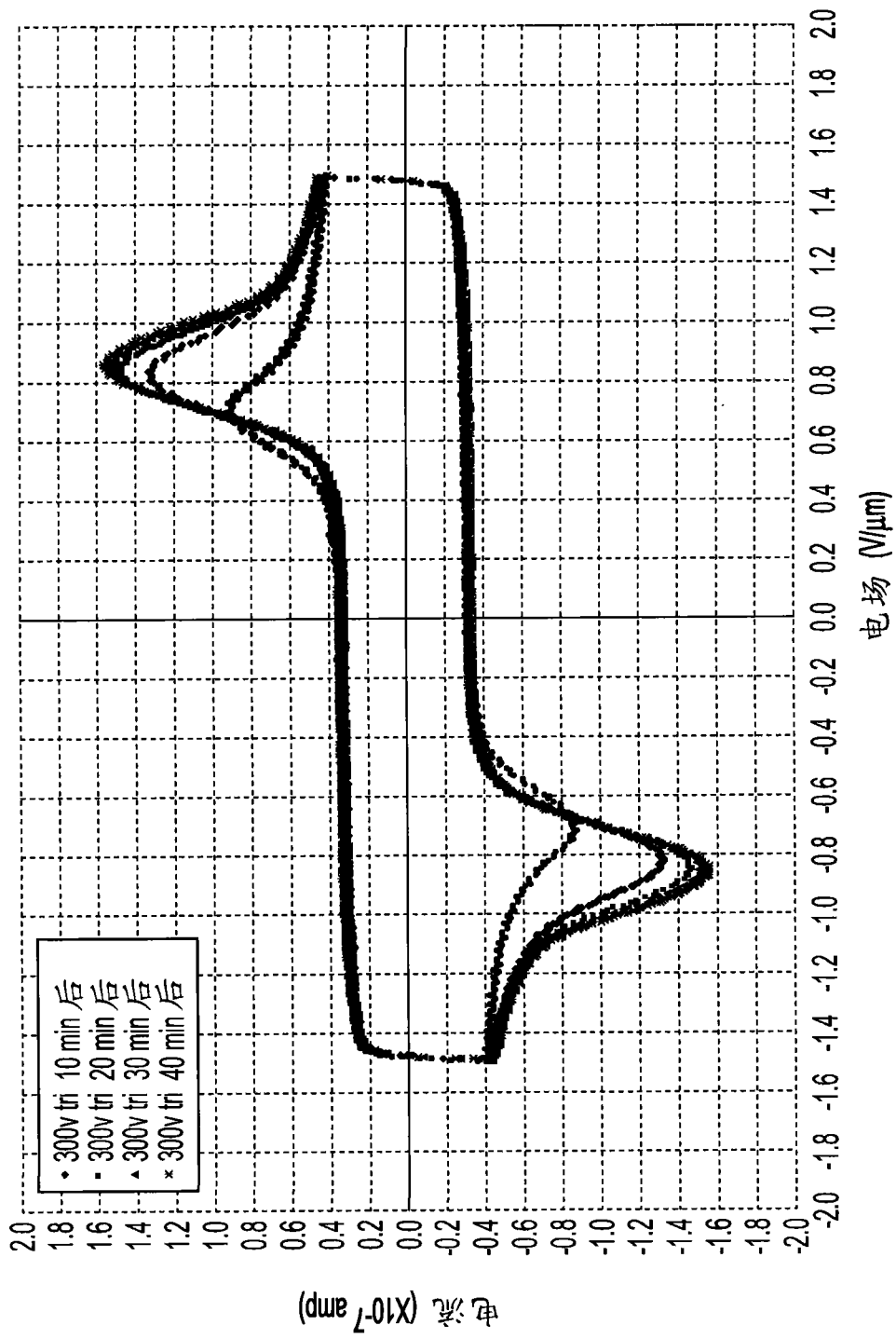


图 20

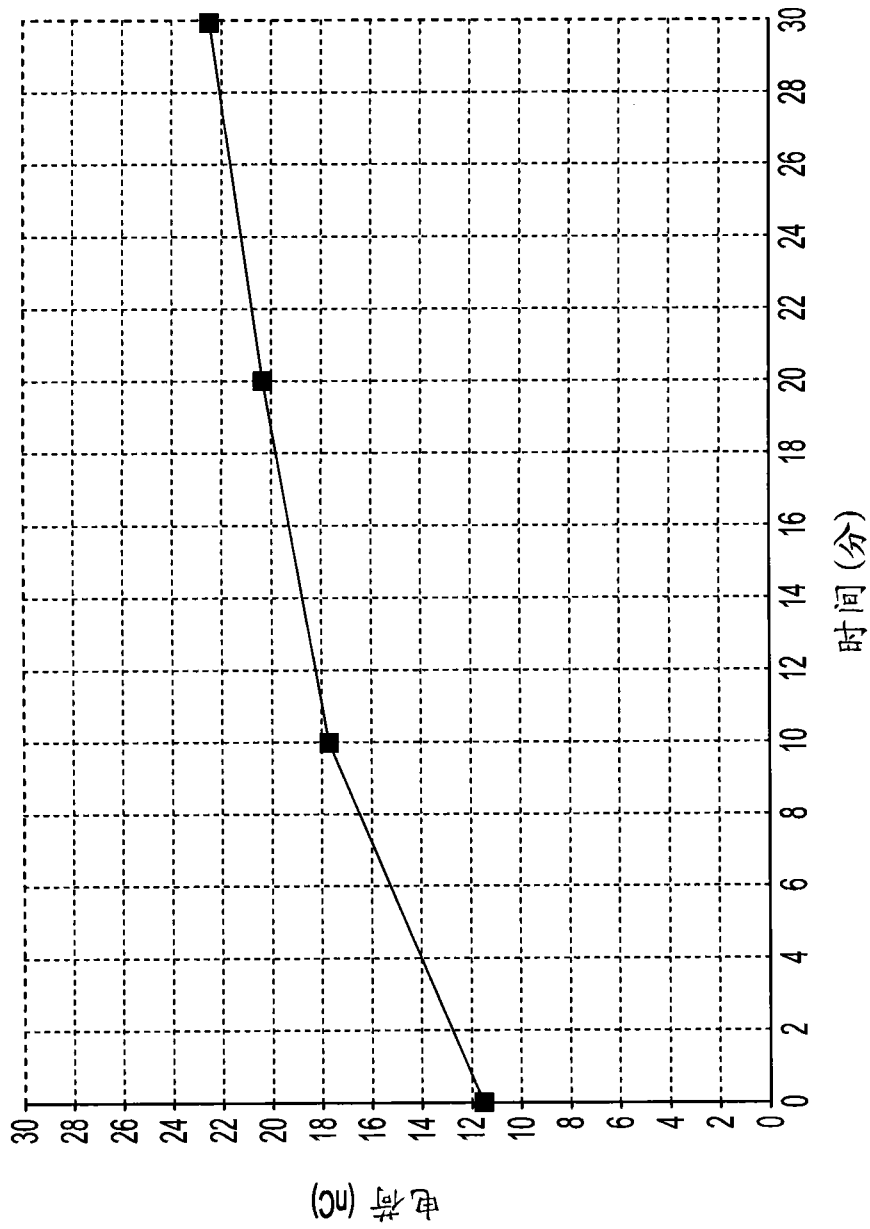


图 21

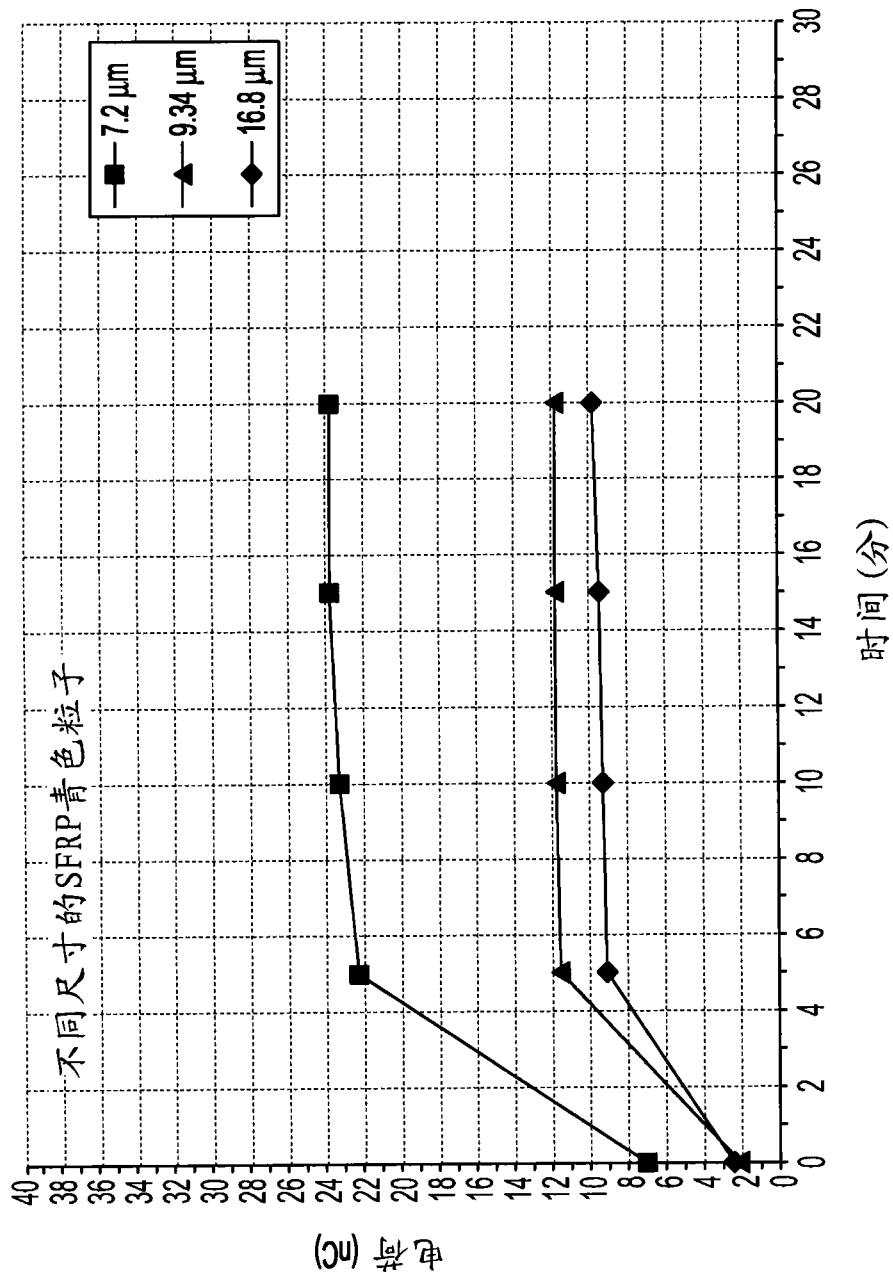


图 22

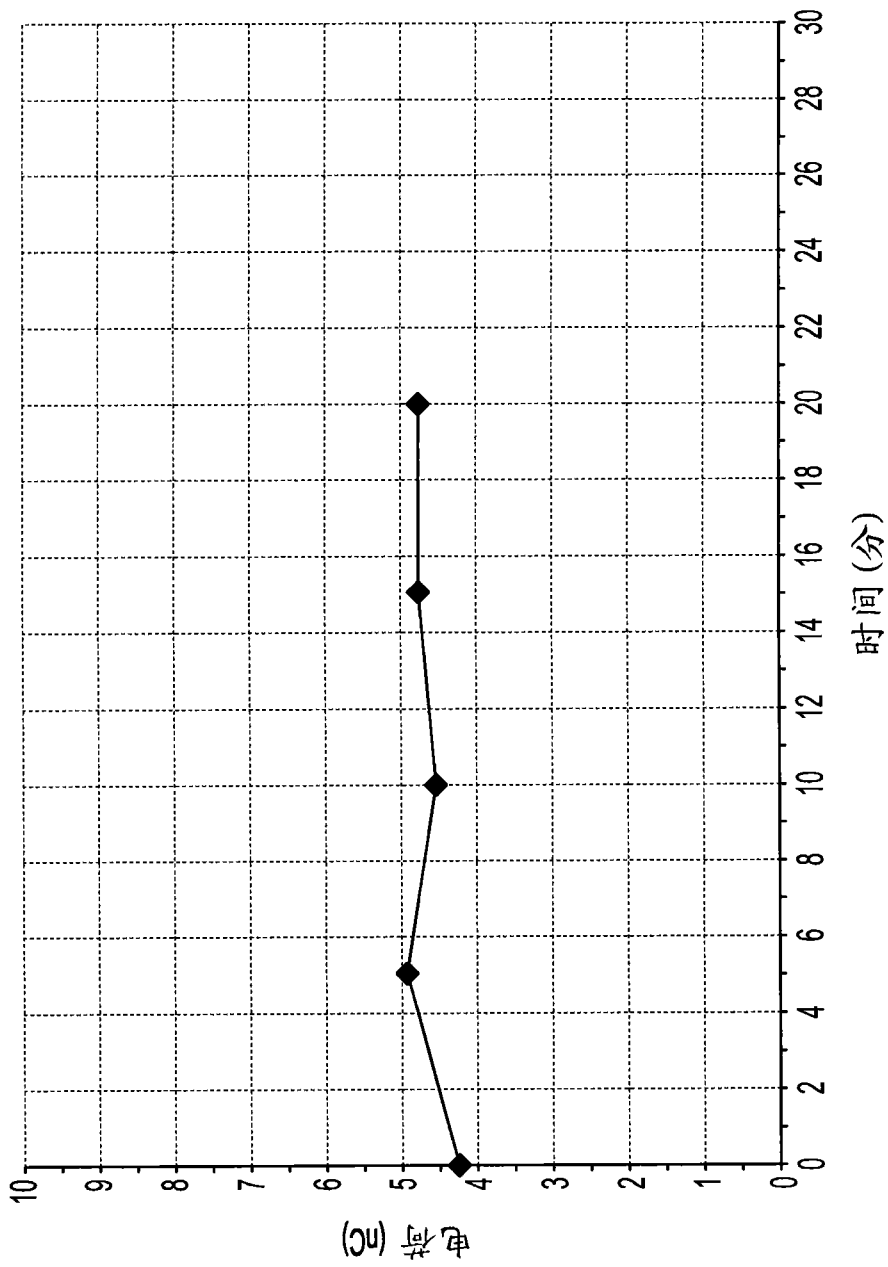


图 23

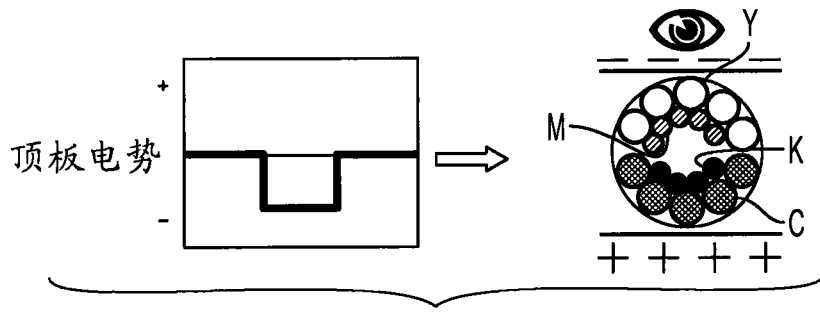


图 24

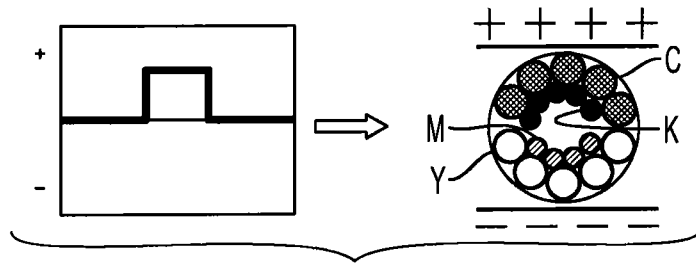


图 25

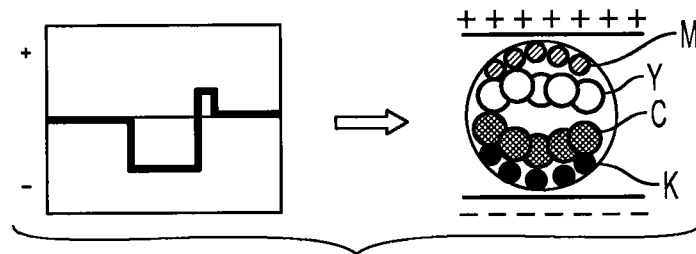


图 26

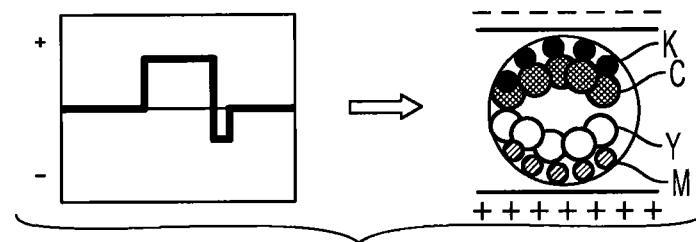


图 27