(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4542779号
(P4542779)

(45)発行日　平成22年9月15日(2010.9.15)　(24)登録日　平成22年7月2日(2010.7.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 65/329	(2006.01)	C08G	65/329	
B01J 13/14	(2006.01)	B01J	13/02	B
C08F 8/30	(2006.01)	C08F	8/30	
C08G 18/48	(2006.01)	C08G	18/48	
C08G 18/62	(2006.01)	C08G	18/62	

請求項の数 44　(全 31 頁)　最終頁に続く

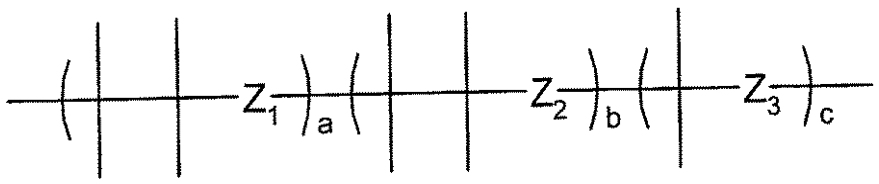
(21)出願番号　特願2003-557710 (P2003-557710)
(86)(22)出願日　平成14年12月31日 (2002.12.31)
(65)公表番号　特表2005-514473 (P2005-514473A)
(43)公表日　平成17年5月19日 (2005.5.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/041740
(87)国際公開番号　WO2003/057360
(87)国際公開日　平成15年7月17日 (2003.7.17)
審査請求日　平成17年12月26日 (2005.12.26)
(31)優先権主張番号　60/345,934
(32)優先日　平成14年1月3日 (2002.1.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　500327016
シピックス・イメージング・インコーポレーテッド
ＳｉＰｉｘ　Ｉｍａｇｉｎｇ，Ｉｎｃ
アメリカ合衆国９４５３８カリフォルニア州　フレモント、シーブリッジ・ドライブ４７４８５番
１０７５　Ｍｏｎｔａｇｕｅ　Ｅｘｐｒｅｓｓｗａｙ，Ｍｉｌｐｉｔａｓ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ９５０３５，Ｕｎｉｔｅｄ　Ｓｔａｔｅｓ　ｏｆ　Ａｍｅｒｉｃａ
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100107180
弁理士　玄番　佐奈恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マイクロカプセル化用の官能化されハロゲン化されたポリマー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）の反応性保護コロイド：
Ｒ－［Ｑ－Ｌ－（Ａ）$_m$］$_n$　　（Ｉ）
ここで、
ｍとｎは、独立して、１又はそれ以上の自然数であり；
ＱとＬは、共に結合鎖であり；
Ａは、アミノ、チオール、イソシアネート、チオイソシアネート、エポキサイド、アジリジン、トリメトキシシリル、酸無水物、酸クロライド又はクロロホルメートであり；及び
Ｒは、下記式（ＩＩ）：
【化１】

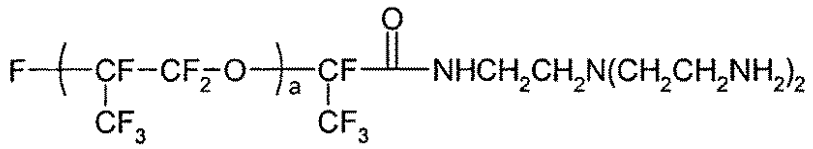


(II)

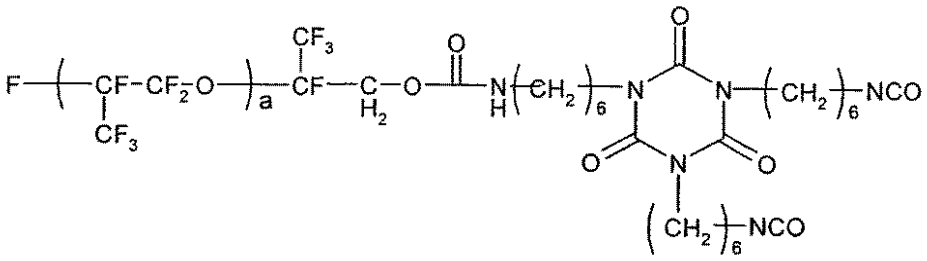
ここで、
式（ＩＩ）によって表されるＲは、フッ素化されたポリマー又はオリゴマー鎖であり、
少なくとも２０重量％のフッ素を含んで成るとの条件で、式（ＩＩ）の鎖上のオープンの置換基位置（指定せず）は、水素、フッ素、フルオロアルキルから成る群から独立して選択され、
Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない及び
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲にあり、それらの合計は１より大きくない、
によって表される。

【請求項２】
ｍとｎは、独立して１～１０である請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項３】
ｍとｎは、独立して１～６である請求項２に記載の反応性保護コロイド。
【請求項４】
結合部分Ｑは、エーテル（－Ｏ－）、チオエーテル（－Ｓ－）、アミド（－ＣＯＮＲ^3－又は－Ｒ^{3}ＮＣＯ－）、イミド［（－ＣＯ）$_2$Ｎ－］、ウレア（－Ｒ^{3}ＮＣＯＮＲ^4－）、チオウレア（－Ｒ^{3}ＮＣＳＮＲ^4－）、ウレタン（－ＯＣＯＮＲ^3－又は－Ｒ^{3}ＮＣＯＯ－）、チオウレタン（－ＯＣＳＮＲ^3－又は－Ｒ^{3}ＮＣＳＯ－）、エステル（－ＣＯＯ－又は－ＯＯＣ－）、カーボネート［－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－］、イミン（＝Ｎ－）又はアミン（－ＮＲ^3－）であり、ここで、Ｒ^{3}とＲ^{4}は、独立して、ハロゲン、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル又はそれらの誘導体である、請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項５】
該結合部分は、アミドである請求項４に記載の反応性保護コロイド。
【請求項６】
該結合部分は、ウレタンである請求項４に記載の反応性保護コロイド。
【請求項７】
Ｒは、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー又はグラフトタイプもしくは櫛状のコポリマーである請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項８】
３５０～１００，０００の範囲の平均分子量を有する請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項９】
５００～３０，０００の範囲の平均分子量を有する請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１０】
式（ＩＩ）によって表されるＲは、少なくとも５０重量％のフッ素を含んで成る請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１１】
Ａは、アミノ基又はイソシアネート基である請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１２】
ｍは、２又はそれ以上である請求項１１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１３】
ｍは、２である請求項１２に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１４】
式（ＩＩ）の主鎖は、一又はそれ以上のフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されており、
Z_1は、酸素であり、Z_3は、存在せず、

ａは、０．８～０．９９５、ｂは、０、及びｃは、０．００５～０．２
である請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１５】
Ａは、－ＮＨ$_2$基、ｍは、２及び－Ｑ－Ｌ－は、アミド結合部分を有する結合鎖である請求項１４に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１６】
式（ＩＩ）の主鎖は、一又はそれ以上のフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されており、
Ｚ$_1$は、酸素であり、Ｚ$_2$は、存在せず、
ａは、０．８～０．９９５、ｂは、０．００５～０．２、及びｃは、０
である請求項１に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１７】
Ａは、イソシアネート基、ｍは、２、－Ｑ－Ｌ－は、ウレタン又はウレア結合部分を有する結合鎖である請求項１６に記載の反応性保護コロイド。
【請求項１８】
下記式によって示される請求項１に記載の反応性保護コロイド：
【化２】



ここで、
ａは、０．８～０．９９５の範囲で、ポリマー又はオリゴマー鎖内の繰り返し単位の重量割合である。
【請求項１９】
下記式によって示される請求項１に記載の反応性保護コロイド：
【化３】



ここで、
ａは、０．８～０．９９５の範囲で、ポリマー又はオリゴマー鎖内の繰り返し単位の重量割合である。
【請求項２０】
請求項１～１９のいずれかに記載の反応性保護コロイドの製造方法であって、

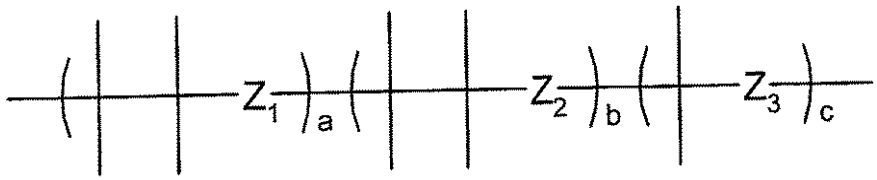
$$R-X_n \qquad (IV)$$

によって示される化合物と

$$(Y-L-(A)_m)_n \qquad (V)$$

によって示される化合物とを反応させることを含んで成る製造方法：
ここで、
ｍとｎは、独立して、１又はそれ以上の自然数であり；
ＱとＬは、共に結合鎖であり；
Ａは、アミノ、チオール、イソシアネート、チオイソシアネート、エポキサイド、アジリジン、トリメトキシシリル、酸無水物、酸クロライド又はクロロホルメートであり；及

び
Ｒは、下記式（ＩＩ）：
【化４】



(II)

ここで、
式（ＩＩ）によって表されるＲは、フッ素化されたポリマー又はオリゴマー鎖であり、
少なくとも２０重量％のフッ素を含んで成るとの条件で、式（ＩＩ）の鎖上のオープンの置換基位置（指定せず）は、水素、フッ素、フルオロアルキルから成る群から独立して選択され、
Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない及び
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲にあり、それらの合計は１より大きくない、
によって表され；
Ｘは、相補的な反応基Ｙと反応して結合部分Ｑを形成することができる反応基である。
【請求項２１】
ＸとＹが、互いに相補的であって、結合部分を形成するという条件で、ＸとＹは、独立して、－ＯＨ、－ＳＨ、－Ｉ、－Ｂｒ、－Ｃｌ、－NH_2、＝ＮＨ、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ、－ＣＯＣｌ、アクリレート、無水物、イソシアネート（－ＮＣＯ）、イソチオシアネート（－ＮＣＳ）、アミド（－$CONH_2$）又はウレアであってよい請求項２０に記載の製造方法。
【請求項２２】
Ｘは、エステル基、Ｙは、アミノ基であり、形成される結合部分は、アミド結合である請求項２１に記載の製造方法。
【請求項２３】
Ｘは、アルコール基であり、Ｙは、イソシアネート基であり、形成される結合部分は、ウレタン結合である請求項２１に記載の製造方法。
【請求項２４】
該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、ラジカル重合、縮合重合、開環重合又はイオン重合によって形成される請求項２０に記載の製造方法。
【請求項２５】
該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、ビニル、アクリレート、メタクリレート、スチレン、ジエン、マレイン酸無水物及びそれらの誘導体から成る群から選択されたオレフィン性モノマーの重合によって形成される請求項２０に記載の製造方法。
【請求項２６】
該モノマーは、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレート、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、又はクロロトリフルオロエチレンである請求項２５記載の製造方法。
【請求項２７】
該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、オキシラン、環状エーテル又はアルデヒドの重合によって形成される請求項２０に記載の製造方法。
【請求項２８】
該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、予め形成されたポリマー又はオリゴマーの側鎖の修

飾によって形成される請求項２０に記載の製造方法。
【請求項２９】
（ａ）ピグメント粒子を含んで成る内相であって、ピグメント粒子は、反応性モノマー又はオリゴマー及び場合により溶媒の混合物中に分散する内相；及び
（ｂ）請求項１に記載の反応性保護コロイドを含んで成る連続相
との間で界面重合／架橋反応することによって、ピグメントマイクロカプセルを製造するマイクロカプセル化方法。
【請求項３０】
内相の該溶媒が、１気圧で１５０℃より低い沸点を有する揮発性の溶媒である請求項２９に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３１】
該連続相は、パーフルオロアルカン、パーフルオロアルキルベンゼン、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－アミン、パーフルオロポリエーテル、ポリ（パーフルオロアルキルアクリレート）、及びポリ（パーフルオロアルキルメタクリレート）から成る群から選択されるフッ素化された溶媒を含んで成る請求項２９に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３２】
内相からの反応性モノマーもしくはオリゴマーと、連続相からの請求項１に記載の反応性保護コロイドとの間の界面重合／架橋が、マイクロカプセルの硬い殻を形成する請求項２９に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３３】
該界面重合／架橋は、次の組の一つの組によって達成される請求項３２に記載のマイクロカプセル化方法：
アミン／イソシアネート、アミン／チオイソシアネート、アミン／無水物、アミン／酸クロライド、アミン／クロロホルメート、アミン／エポキサイド、アルコール／イソシアネート、アルコール／チオイソシアネート、チオール／イソシアネート、チオール／チオイソシアネート、カルボジイミド／エポキサイド又はアルコール／シリル。
【請求項３４】
溶媒蒸発、現場ラジカル重合／架橋、開環重合／架橋又は縮合重合／架橋又はそれらの組み合わせによって、内相を、更に硬化する請求項３２に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３５】
該連続相は、第二の反応性モノマー又はオリゴマーを更に含んで成る請求項２９に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３６】
該第二の反応性モノマー又はオリゴマーは、低分子量多官能価アミンである請求項３５に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３７】
該第二の反応性モノマー又はオリゴマーは、トリス－（２－アミノエチル）アミンである請求項３５に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３８】
該第二の反応性モノマー又はオリゴマーは、トリス－（２－アミノエチル）アミンと$CF_3CF_2CF_2COOCH_3$の（１：１）の予備的縮合生成物である請求項３５に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項３９】
内相の該溶媒が、１気圧で１００℃より低い沸点を有する請求項３０に記載のマイクロカプセル化方法。
【請求項４０】
電気泳動懸濁液を安定化し、電気泳動ディスプレイの性能を向上するための、請求項１に記載の反応性保護コロイドの使用方法。
【請求項４１】

該電気泳動懸濁液は、連続相からの請求項１に記載の反応性保護コロイドを用いて界面重合によって製造したピグメントマイクロカプセルを含んで成る請求項４０に記載の方法。

【請求項４２】

該電気泳動懸濁液は、フッ素化された誘電溶媒を含んで成る請求項４０に記載の方法。

【請求項４３】

該ディスプレイは、マイクロカップにより製造されたディスプレイのセルを含んで成り、ポリマーシーリング層を用いて個々にシールされている請求項４０に記載の方法。

【請求項４４】

該ディスプレイは、マイクロカプセル化によって製造されたディスプレイのセルを含んで成る請求項４０に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【０００１】

電気泳動ディスプレイ（ＥＰＤ：electrophoretic display）は、着色した誘電溶媒に分散した帯電したピグメント粒子に影響を与える電気泳動現象に基づく非発光型デバイスである。このディスプレイの一般的なタイプは、１９６９年に初めて提案された。ＥＰＤは、典型的には、電極間に所定の距離を与えるスペーサーを有する、一組の対抗して離間したプレート状の電極を含んで成る。少なくとも一の電極、典型的には見る側の電極が、透明である。受動的な（又はパッシブ）タイプのＥＰＤには、上（見る側）と下のプレートの各々に行と列の電極が、ディスプレイを駆動するために必要である。一方、能動的な（又はアクティブ）タイプのＥＰＤについては、下のプレートに薄膜トランジスター（ＴＦＴ）のアレイが、上の見る側の基材にパターンが付されていない共通の透明導電性プレートが必要である。着色した誘電溶媒とそれに分散した帯電したピグメント粒子を含んで成る電気泳動流体は、二つの電極間に入れられる。

【０００２】

二つの電極間に電位差を引加すると、ピグメント粒子は、ピグメント粒子の電荷と反対の極性のプレートに、引力によって移動する。従って、選択的にプレートを帯電させることによって定まる、透明電極で示される色は、溶媒の色か、ピグメント粒子の色である。プレートの極性を逆転すると、粒子は反対のプレートに移動して、その結果、色が逆転する。透明電極での中間的なピグメントの濃度により、中間的な色の濃さ（又は灰色の色調）を、電圧の範囲内で又はパルスする時間でプレートの電荷を制御することで得ることができる。

【０００３】

反射型ＥＰＤを見るためには、外部光源が必要である。暗いところで見る用途には、バックライトシステム又はフロント・パイロット・ライト・システム（front pilot light system）を使用することができる。バックライトシステムを備えた半透過型（transflective）ＥＰＤは、外見的な理由と光の処理の理由から、通常フロント・パイロット・ライトを備えた反射型ＥＰＤより好ましい。しかし、常套のＥＰＤセルの光を散乱する粒子の存在は、バックライトシステムの効率を著しく低下させる。従って、明と暗の両方の環境において、高いコントラスト比（contrast ratio）を、常套のＥＰＤについて達成することは困難である。

【０００４】

バックライト、カラーフィルター及び二つの透明電極を有する基材が使用されている透過型ＥＰＤが、US Patent No. 6,184,856 に記載されている。電気泳動セルは、ライトバルブとして働く。集まった状態では、粒子は、セルの水平な領域の被覆を最小にし、バックライトがセルを通ることを可能にするように配置される。乱れた状態では、画素（又はピクセル）の水平領域を被覆し、バックライトを散乱し又は吸収するように配置される。しかし、このデバイスで使用されるバックライトとカラーフィルターは、多くの電力を消費し、従って、例えば、ＰＤＡ（パーソナル・デジタル・アシスタント又は携帯情報端末

）及びｅ－ブック（e-book）等の携帯用デバイス（又はハンドヘルドデバイス）について好ましくない。

【０００５】

別の画素又はセル構造のＥＰＤ、例えば、パーティション－タイプ（partition-type）のＥＰＤ（M.A. Hopper and V. Novotny, IEEE Trans. Electr. Dev., VOl. ED 26, No. 8, pp. 1148-1152 (1979)）とマイクロカプセル化されたＥＰＤ（US Patent Nos. 5,961, 804 and 5,930,026）が、先に報告されている。しかし、両方のタイプとも、下記に記載するように、それら自身の問題を有する。

【０００６】

パーティション－タイプのＥＰＤでは、例えば沈降（又は堆積）等の好ましくない粒子の運動を防止するため空間をより小さなセルに分割するために、二つの電極間にパーティション（又は仕切り）がある。しかし、パーティションを形成すること、ディスプレイを電気泳動流体で満たすこと、流体をディスプレイ中に封ずること及び異なる色の流体を互いに分離した状態に保つこと等の困難が有る。

【０００７】

マイクロカプセル化ＥＰＤは、誘電溶媒と視覚的に対照をなす帯電したピグメント粒子のディスパージョン（又は分散体：dispersion）と誘電流体を含む電気泳動組成物をその中に各々が有するマイクロカプセルの実質的に二次元的配置を有する。マイクロカプセルは、典型的には水溶液中で製造し、有効なコントラスト比を達成するために、それらの平均粒子径は、相当大きい（５０～１５０ミクロン）。大きなマイクロカプセルのために、二つの対抗する電極間に大きなギャップが必要なので、大きなマイクロカプセルサイズは、低い引っ掻き耐性と所定の電圧に対して遅い応答時間をもたらす。水溶液で製造されたマイクロカプセルの親水性の殻（又はシェル）は、典型的には高い湿度と温度条件に敏感であるという結果も生ずる。これらの欠点を防止するために、大量のポリマーマトリックス中にマイクロカプセルを埋め込むと、マトリックスの使用により、より遅い応答時間及び／又はより低いコントラスト比という結果を生ずる。スイッチング速度を向上するために、電荷制御剤（charge-controlling agent：ＣＣＡ）が、しばしばこのタイプのＥＰＤに必要である。しかし、水溶液中でのマイクロカプセル化方法は、使用することができるＣＣＡのタイプについて制限を課す。マイクロカプセル系を有することによる他の欠点には、カラー用途に対して、アドレス可能度（addressability）が低いことと解像度が低いことである。

【０００８】

改良されたＥＰＤ技術が、同時継続出願の、２０００年３月３日出願の US Serial Number 09/518,488 （２００１年９月１３日発行の WO 01/67170 に対応）、２００１年１月１１日に出願の US Serial Number 09/759,212 （WO 02/56097 に対応）、２０００年６月２８日出願の US Serial Number 09/606,654 （WO 02/01281 に対応）及び２００１年２月１５日出願の US Serial Number 09/784,972 （WO 02/65215 に対応）に最近開示された。これらの全ては、引用することで、本明細書に組み込まれる。改良されたＥＰＤは、十分に規定された形状、寸法及びアスペクト比のマイクロカップ（microcup）により形成され、誘電溶媒内に、好ましくはフッ素化された溶媒内に分散された帯電したピグメント粒子で満たされた、分離されているセルを含んで成る。充填されたセルは、熱硬化性物質又は熱可塑性物質及びそれらの前駆体から成る群から選択される材料を含んで成る組成物から好ましくは形成されるポリマーシール層を用いて個々に封じられる。

【０００９】

マイクロカップ（microcup）構造により、フォーマットを可撓性にすることができ、ＥＰＤに対するロールからロールへの連続製造方法に有効なものとする。ディスプレイは、例えば、ＩＴＯ／ＰＥＴ等の導電性フィルムの連続ウェブ上に製造することができ、例えば、（１）ＩＴＯ／ＰＥＴフィルムに放射線硬化性組成物をコーティングすること、（２）マイクロエンボス（microembossing）又はホトリソグラフ（もしくは写真平板：photolithographic）法によってマイクロカップ構造を作ること、（３）マイクロカップを電気

泳動流体で満たし、マイクロカップを封じること、（４）封じたマイクロカップを他の導電性フィルムでラミネートすること及び（５）アセンブルするための所望のサイズ又はフォーマットにディスプレイをスライスしカットすること、によって製造できる。

【００１０】

このＥＰＤ設計の一の長所は、マイクロカップ壁は、事実上、上と下の基材を一定の距離に保つ作りつけのスペーサーとなることである。このタイプのディスプレイの機械的特性と構造の完全性は、スペーサー粒子を用いることにより製造されるものを含むいずれの従来技術のディスプレイより、極めて優れる。更に、ディスプレイが曲がり、巻かれ又は例えばタッチスクリーン用途からの加圧圧力下の場合に、マイクロカップを有するディスプレイは、信頼できるディスプレイ性能とともに好ましい機械的特性を有する。マイクロカップ技術の使用も、ディスプレイパネルのサイズを制限し予め定め、所定の領域の内側にディスプレイ流体を閉じこめるエッジシール接着剤の必要性も除去する。エッジシール接着法によって製造された常套のディスプレイの中のディスプレイ流体は、ディスプレイがいずれかの方法で切断された場合、又はディスプレイに穴が開けられた場合、完全に漏れ出るだろう。損傷したディスプレイは、もはや機能しないだろう。一方、マイクロカップ技術によって製造されたディスプレイ内のディスプレイ流体は、各々のセルに封じられ、分離されている。マイクロカップディスプレイは、能動的（又はアクティブ）領域のディスプレイ流体の損失によるディスプレイ性能を損傷するリスクなく、ほとんどいずれもの寸法に切断することができる。言い換えれば、マイクロカップ構造は、フォーマット可撓性ディスプレイ製造方法を可能にし、その方法は、いずれかの所望のサイズに切ることができる大きなシート状のフォーマットに、ディスプレイの連続的生産品を産する。例えば、色やスイッチング速度等の異なる特定の特性を有する流体で、セルを満たす場合、分離したマイクロカップ又はセル構造は、特に重要である。マイクロカップ構造を用いることなく、オペレーションの間に隣接する領域の流体が混ざること又はクロストーク（cross-talk）を受けることを防止することは極めて困難である。

【００１１】

暗い環境で見る用途については、マイクロカップ構造により、バックライトがマイクロカップ壁を通って見る人に達することが効率的に可能となる。常套のＥＰＤと相違して、低照度バックライトでさえ、暗所で、マイクロカップ技術に基づく半透過型ＥＰＤを見るために、ユーザーには十分である。染色した又は着色したマイクロカップ壁は、コントラスト比を向上し、マイクロカップＥＰＤを通るバックライトの強度を最適化することができる。そのようなＥＰＤの電力消費を更に減少させるために、バックライト強度を調節する光電セルセンサーも使用してよい。

【００１２】

マイクロカップＥＰＤは、常套のアップ／ダウン・スイッチング・モード（up/down switching mode）、イン－プレイン・スイッチング・モード（in-plane switching mode）又はデュアル・スイッチング・モード（dual switching mode）を有してよい。常套のアップ／ダウン・スイッチング・モード又はデュアル・スイッチング・モードを有するディスプレイにおいて、上の透明電極プレート、下の電極プレート及び二つの電極プレート間に閉じこめられた複数の分離されたセルが有る。イン－プレイン・スイッチング・モードを有するディスプレイにおいて、上の透明絶縁体層と下の電極プレートとの間にセルが挟まれて（又はサンドイッチされて）いる。

【００１３】

電気泳動ディスパージョン（又は分散体）は、例えば、US Patents Nos. 6,017,584, 5,914,806, 5,573,711, 5,403,518, 5,380,362, 4,680,103, 4,285,801, 4,093,534, 4,071,430, and 3,668,106 等の当業者に既知の方法を用いて製造することができる。更に、IEEE Trans. Electron Devices, ED-24, 827 (1977), and J. Appl. Phys. 49(9), 4820 (1978) も参照されたい。

【００１４】

帯電した一次（又は主）着色粒子は、通常白色であり、有機又は無機ピグメント（染料

、色素又は顔料）、例えばTiO_2であってよい。粒子も着色していてよい。粒子は、許容できる光学特性を有すべきであり、誘電溶媒によってふくれたり柔らかくなるべきでなく、化学的に安定であるべきである。

【００１５】

適当な帯電したピグメントディスパージョンは、すりつぶす（又はグラインディング：grinding）、粉にする（又はミリング：milling）、摩滅する（又はアトリーティング：attriting）、マイクロフルイダイジング（又は微少流動化する：microfluidizing）及び超音波技術を含むいずれかの既知の方法を用いて、製造してよい。例えば、微粉の形態のピグメント粒子を、適当な誘電溶媒に加えてもよく、高度に塊になった乾燥ピグメント粉を一次粒子に砕くために、得られた混合物を、数時間ボールミルで粉砕し又は摩滅させる。

【００１６】

しかし、電気泳動ディスパージョンに関する共通の問題は、ピグメント粒子の沈降又はクリーミング（creaming）である。この問題は、適当なポリマーを用いて粒子をコーティングする又はカプセル化して、誘電溶媒の比重と比重を釣り合わせることで、除去することができる。ピグメント粒子のマイクロカプセル化は、化学的に又は物理的に達成してよい。典型的なマイクロカプセル化方法は、界面重合、現場重合、相分離、コアセルベーション、静電コーティング、噴霧乾燥、流動床コーティング及び溶媒蒸発を含む。ＥＰＤ用途に使用するための比重が釣り合う粒子を製造するために、（１）非水系ポリマー溶液にピグメント粒子を分散させること、（２）界面活性剤を含む水溶液にディスパージョンを乳化すること、（３）有機溶媒を除去すること、（４）カプセル化した粒子を分離することを伴う方法が、US 4,891,245 に開示されている。しかし、方法に水溶液を用いることは、例えば、水から粒子を分離することによって生ずる凝集と環境に対するディスプレイの好ましくない過敏性等の重大な問題をもたらす。

【００１７】

マイクロカプセル化ピグメント粒子の分散安定性は、二種の安定化メカニズム、即ち、表面電荷によって誘起されるクーロン反発と、マイクロカプセルの表面上に吸着された保護コロイドによる立体安定化、によって達成され得る。両方の安定化メカニズムが、通常用いられるが、後者が特に非水系ディスパージョンに対して有効である。

【００１８】

電気泳動ピグメントディスパージョンを安定化するために、イオン性のフッ素化されたポリマー界面活性剤の使用が、US 4,285,801 に教示されている。しかし、吸着した安定剤を有するＥＰＤピグメントディスパージョンは、例えば、特に帯電した保護コロイドを使用した場合、ゆるく付着した保護コロイドが電界中で脱着すること及び電極上に保護コロイドが堆積することによる凝集又は沈降等の一定の欠点をなお有する。不十分な吸着による凝集又は沈降の危険性は、過剰量の保護コロイドを用いることによって減少することができるが、このアプローチは、しばしば、粘度増加とディスプレイのスイッチング速度低下を生ずる。

【００１９】

US 5914806 は、ピグメント、特に有機ピグメントの表面に共有結合で結合した保護コロイド又はポリマー安定剤を用いる、典型的な炭化水素溶媒中の電気泳動ピグメントディスパージョンの製造（又は調製）を教示する。これらのピグメントは、ポリマー安定剤の他の官能基と反応することができる表面の化学的な官能基を有し、二者の間に共有結合を形成する。しかし、教示は、ハロゲン化された溶媒、特に完全にフッ素化された溶媒等に用いる、比重が釣り合ったマイクロカプセル化ピグメント、ポリマーコートピグメント、無機ピグメントもしくは有機ピグメント（化学的な官能基を有さない）、又は安定化されたピグメントを含まない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００２０】

従って、いずれかのタイプのピグメント、特にマイクロカプセル化されたピグメントを安定化するための保護コロイドと、マイクロカップ系ＥＰＤで用いられるようなハロゲン化された／フッ素化された溶媒で用いるそれらの応用について、ニーズが更にある。

【課題を解決するための手段】

【００２１】

発明の要約

本発明は、電気泳動流体が、ハロゲン化された溶媒、特にフッ素化された溶媒、より特には完全にフッ素化された溶媒、又はそれらの混合物、又はハロゲン化された溶媒とハロゲン化されていない溶媒との混合物であってよい溶媒を含んで成る電気泳動ディスプレイの性能を向上するために適する新規な反応性保護コロイド系に向けられている。ハロゲン化されていない溶媒には、炭化水素、アリールアルカン及びアルキルベンゼン、例えば、ジフェニルエタン、ドデシルベンゼン及びオクチルベンゼン等が含まれるが、これらに制限されるものではない。これらのタイプの非水系溶媒は、それらの高比重、不活性、湿気に反応しないこと、低誘電率、低粘度及び低蒸気圧ゆえ、しばしば、電気泳動ディスプレイ用分散溶媒として使用される。

【００２２】

本発明の第一の要旨は、少なくとも一の反応性官能基を有する反応性のハロゲン化された保護コロイドの群に向けられている。反応性ハロゲン化保護コロイドは、高度にフッ素化された保護コロイドであってよい。典型的な反応性の官能基には、アミノ、ヒドロキシ、チオール、イソシアネート、チオイソシアネート、エポキサイド、アジリジン、トリメトキシシリル等の短鎖アルコキシシリル、酸無水物又は酸クロライド等のカルボン酸誘導体、クロロホルメート及び界面重合／架橋を行うことができる他の反応性官能基が含まれる。一より多くの反応性官能基を有する保護コロイドが有用である。

【００２３】

本発明の第二の要旨は、新規な反応性保護コロイドの合成に向けられている。

【００２４】

本発明の第三の要旨は、界面重合／架橋反応によって、その中に分散したピグメント（色素、染料又は顔料）粒子を有するマイクロカプセルを製造するための、新規な反応性保護コロイドの使用に向けられている。

【００２５】

本発明の第四の要旨は、界面重合／架橋反応を行い、その中に分散したピグメント粒子を有するマイクロカプセルの殻（又はシェル）を製造し、その後、溶媒蒸発及び／又は現場ラジカル、開環又は縮合重合／架橋反応によって粒子のコアを硬化する新規な反応性保護コロイドの使用に向けられている。

【００２６】

本発明の第五の要旨は、ＥＰＤディスパージョン（又は分散体）の安定性とスイッチング性能を向上し、粒子／カプセルのサイズ（又は寸法）とサイズの分布を制御するために、マイクロカプセル製造の際の、新規な反応性保護コロイドの使用に向けられている。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

発明の詳細な説明

本明細書において、他に定義されていない場合、全ての技術用語は、当業者によってそれらが通常用いられ理解されるような、それらの常套の定義に基づいて、本明細書では使用される。使用した材料を特定するために、商品名を使用し、それらの入手先も示した。

【００２８】

本発明のピグメントマイクロカプセル（pigment microcapsule）は、連続相（又は外相）内に内相（内部にある相又は分散相）を分散することによって製造される。内相は、反応性モノマー又はオリゴマー及び場合により溶媒との混合物に分散した、例えば、TiO_2等のピグメント粒子を含んで成るが、連続相は、本発明の反応性保護コロイドと内相用の非溶媒（又は溶媒ではないもの）を含んで成る。その中に分散したピグメント粒子を有

するピグメントマイクロカプセルを形成するために、内のピグメントディスパージョンを連続相内に乳化する。内相からの反応性モノマー又はオリゴマーと連続相からの反応性保護コロイドとの間で界面重合／架橋を生ずる結果、硬い殻（又はシェル）が、内のディスパージョン相の周囲に形成する。得られたピグメントマイクロカプセルは、溶媒蒸発又は現場重合／架橋によって、更に硬化される。

【００２９】

Ｉ．新規な反応性保護コロイド

本発明の反応性保護コロイドは、ディスパージョンの連続相内に溶解（又は相溶）して、内相の十分な立体的な安定性をもたらす一又はそれ以上のハロゲン化された（例えば、フッ素化された）部分を含んで成り、同時に、内相からの適当な相補的反応物との界面重合／架橋を行う（又は反応をする）一又はそれ以上の反応性官能基を有する。

【００３０】

本発明の反応性保護コロイドは、例えば、界面／架橋をするための所望の官能基を含む分子を、（ｉ）低分子量のハロゲン化された化合物、ハロゲン化された、好ましくはフッ素化された主鎖を含んで成るポリマー又はオリゴマーと、又は（ｉｉ）ハロゲン化された、好ましくはフッ素化された側鎖を有するポリマーもしくはオリゴマーと、結合させることで製造してよい。低分子量のハロゲン化された化合物には、ハロゲン化された長鎖アルカン、アルケン、アリールアルカン及びアルキルベンゼンが含まれるが、これらに制限されるものではない。

【００３１】

経路（ｉ）によって製造される本発明の反応性保護コロイドは、下記式（Ｉ）によって示すことができる：

$$R-[Q-L-(A)_m]_n \qquad (I)$$

ここで、

ｍとｎは、独立して、１又はそれ以上の自然数であり、好ましくは１～１０、より好ましくは２～６であり；

ＱとＬは、主鎖（Ｒ）と反応性官能基Ａを結合するための結合鎖を一緒に形成し；

Ａは、反応性官能基であり；及び

Ｒは、低分子量基、ポリマーもしくはオリゴマー鎖、及びそれらのハロゲン化された、（例えばフッ素化された）誘導体である。低分子量基は、アルキル、アリール、アリールアルキル又はアルキルアリールであり得る。

【００３２】

反応性官能基Ａは、アミノ、ヒドロキシ、チオール、イソシアネート、チオイソシアネート、エポキサイド、アジリジン、トリメトキシシリル等の短鎖アルコキシシリル、酸無水物又は酸クロライド等のカルボン酸誘導体、クロロホルメート又は界面重合／架橋を行うことができる他の反応性官能基であってよい。

【００３３】

Ｒに対してあてはまるアルキル基は、３～４０の炭素原子を有してよく、アリール基は、６～１８の炭素原子を有してよい。

【００３４】

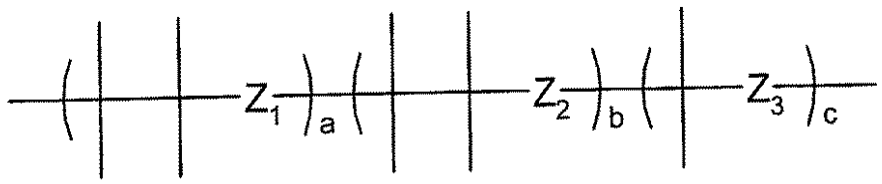
式（Ｉ）のＲが、ポリマー又はオリゴマー鎖又はそれらのハロゲン化された誘導体である場合、それらは、ラジカル重合、縮合重合又は開環重合によって、製造することができる。Ｒを製造するための適当なモノマーには、アクリレート、メタクリレート、スチレン、及びそれらのハロゲン化された誘導体；例えば、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン及びクロロトリフルオロエチレン等のビニル；例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、テトラフルオロエチレンオキサイド、パーフルオロプロピレンオキサイド及びパーフルオロフラン等のオキシラン又は環状エーテル；及びトリフルオロアセトアルデヒド等のアルデヒドが含まれるが、それに制限されるものではない。Ｒは、少なくとも２０重量％、好ましくは少なくとも５０重量％のフッ素を含んで成ってよい。Ｒの平均分子量（Ｍｗ）は、３００～１００，０００、好

ましくは５００～３０，０００の範囲であってよい。

【００３５】

一の態様において、式（Ｉ）のＲは、下記式（ＩＩ）によって表すことができる：

【化１】



(II)

ここで、

式（ＩＩ）の主鎖上のオープン（又は開放された）の置換基位置（指定せず）は、同じでも異なっていてもよく、水素、ハロゲン（特にフッ素）、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＯＲ^{1}、－ＯＣＯＲ^{1}、－ＣＯＯＲ^{1}、－ＣＯＮＲ^{1}Ｒ^{2}（ここで、Ｒ^{1}とＲ^{2}は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテルである）及びそれらの置換された誘導体から成る群から独立して選択してよく；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；及び

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位（又はユニット）の重量割合であり、独立して、０～１の範囲にあり、それらの合計は１より大きくない。

【００３６】

式（ＩＩ）であてはまるアルキル基は、１～２０の炭素原子を有してよく、アリール基は、６～１８の炭素原子を有してよい。

【００３７】

式（Ｉ）のｎが１の場合、式（ＩＩ）の主鎖上のオープンの置換基位置の一は、好ましくは二つの末端位置の一において、－Ｑ－Ｌ－（Ａ）$_{m}$で置換され、残った位置は、同じ又は異なってよく、互いに独立して、上述の群から選択される置換基を有する。式（Ｉ）のｎが１より大きい場合、式（ＩＩ）の主鎖上の一より多くのオープンの置換基位置が、－Ｑ－Ｌ－（Ａ）$_{m}$で置換され、残る位置は、同じでも異なっていてもよく、上述の群から独立して選択される置換基を有する。

【００３８】

式（ＩＩ）のポリマー又はオリゴマー鎖は、ホモポリマー（即ち、式ＩＩのｂとｃが０）、ランダムコポリマー（即ち、式ＩＩで繰り返し単位がランダムに配置されている）、ブロックコポリマー（即ち、式ＩＩで繰り返し単位が特定のシーケンスで配置されている）又はグラフトもしくは櫛形のコポリマーであってよい。

【００３９】

式（Ｉ）の結合鎖－Ｑ－Ｌ－は、低分子量の、ポリマーもしくはオリゴマーの鎖Ｒと結合する結合部分（Ｑ）を含んで成る鎖である。

【００４０】

反応性置換基Ａと結合する結合基Ｌは、最も広義に定義される。１～１００の炭素原子、好ましくは２～３０の炭素原子を有し、場合により例えば酸素、窒素又は硫黄等のヘテロ原子を含む結合基である。直鎖又は分枝状鎖を有してよく、一又はそれ以上の下記の部分を含んで成ってよい：飽和又は不飽和の炭化水素鎖であり、場合により一又はそれ以上のヘテロ原子、環式炭化水素部分及び複素環式部分（ここで、該炭化水素鎖、ヘテロ脂肪族鎖、環式炭化水素又は複素環は、場合により、一又はそれ以上の非反応性置換基、例えば、アルキル、オキソ（oxo）、アルキレン鎖、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド鎖、エーテル、チオエーテル、三級アミン、アミド、イミド、ウレア、ウレタン、スルホン又はスルホアミド（もしくはスルホンアミド）等によって置換されている）によ

って、中断され又は置換されている。

【００４１】

本発明の一の態様において、結合基Ｌは、１～２０の炭素原子、好ましくは２～１０の炭素原子の直鎖状又は分枝状炭化水素鎖であって、場合により一又はそれ以上のヘテロ原子によって中断又は置換されていてもよい。

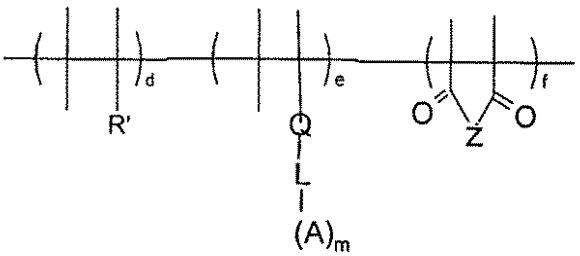
【００４２】

結合鎖－Ｑ－Ｌ－の結合部分（Ｑ）は、低分子量の、ポリマーの又はオリゴマーの鎖Ｒと結合する。本発明において、結合部分は、エーテル（－Ｏ－）、チオエーテル（－Ｓ－）、アミド（－ＣＯＮＲ^{3}－又は－Ｒ^{3}ＮＣＯ－）、イミド［（－ＣＯ）$_{2}$Ｎ－］、ウレア（又は尿素）（－Ｒ^{3}ＮＣＯＮＲ^{4}－）、チオウレア（又はチオ尿素）（－Ｒ^{3}ＮＣＳＮＲ^{4}－）、ウレタン（－ＯＣＯＮＲ^{3}－又は－Ｒ^{3}ＮＣＯＯ－）、チオウレタン（－ＯＣＳＮＲ^{3}－又は－Ｒ^{3}ＮＣＳＯ－）、エステル（－ＣＯＯ－又は－ＯＯＣ－）、カーボネート［－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－］、イミン（＝Ｎ－）、アミン（－ＮＲ^{3}－）及び類似体であり、ここで、Ｒ^{3}とＲ^{4}は、独立して、ハロゲン、アルキル、アリール、アルキルアリール、ポリエーテル、及びそれらの誘導体である。誘導体は、例えば、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル等のハロゲン化された誘導体であってよい。Ｒ^{3}又はＲ^{4}は、０～１００の炭素原子、好ましくは０～２０の炭素原子を有してよい。

【００４３】

別法では、本発明の反応性保護コロイドは、ハロゲン化された（例えば、フッ素化された）側鎖（上述した経路（ｉｉ））を含んで成るオリゴマー又はポリマーを用いることで製造してもよい。この場合、本発明の反応性保護コロイドは、下記式（ＩＩＩ）によって示してもよい：

【化２】



(III)

ここで、主鎖上のオープンの（又は開放の）置換基位置（指定せず）は、式（ＩＩ）で記載したように定義され、

Ｒ’は、水素、ハロゲン（特にフッ素）、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＯＲ^{1}、－ＯＣＯＲ^{1}、－ＣＯＯＲ^{1}、－ＣＯＮＲ^{1}Ｒ^{2}（ここで、Ｒ^{1}とＲ^{2}は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル）及びそれらの置換された誘導体であり；

Ｑ、Ｌ、Ａ及びｍは、式（Ｉ）で記載したように定義され；

Ｚは、酸素、ＮＲ^{5}、又はＮ－Ｌ－（Ａ）$_{m}$であり、Ｌ、Ａ及びｍは、式（Ｉ）で記載したように定義され、Ｒ^{5}は、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＣＯＯＲ^{1}、－ＣＯＮＲ^{1}Ｒ^{2}（ここで、Ｒ^{1}とＲ^{2}は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル）及びそれらの置換された誘導体；及び

ｄ、ｅ及びｆは、対応する繰り返し単位（又はユニット）の重量割合であり、それらの合計は１より大きくない。

より特には、ｄは、０．２～０．９９５、好ましくは０．５～０．９５の範囲であって

よく、ｅは、０．００５～０．８、好ましくは０．０１～０．５の範囲であってよく、ｆは、０～０．８、好ましくは０．００１～０．２の範囲であってよい。

【００４４】

式（ＩＩＩ）の反応性保護コロイドは、少なくとも２０重量％、好ましくは少なくとも５０重量％のフッ素含有量を有してよい。

【００４５】

本発明の反応性保護コロイドは、マイクロカプセルディスパージョンの連続相に、溶解し又は少なくとも容易に分散し、同時に、分散相からの適当な相補的反応物との界面重合／架橋を行う。電気泳動懸濁液（又はサスペンジョン：suspension）の誘電溶媒中の反応性保護コロイドの溶解性は、Ｒの鎖長、ＱとＬの鎖長、ａ、ｂ及びｃの比、又はｄ、ｅ及びｆの比を変えることによって、調節することができる。例えば、ＨＴ及びＺＴシリーズ（ニュージャージー州トロフェアのアウジモントから市販：Ausimont, Thorofare, NJ）等の完全にフッ素化された溶媒を、電気泳動懸濁液中の誘電溶媒として用いる場合、反応性保護コロイドのフッ素含有量は、所望の溶解性又は分散性を達成するために、十分に高く、好ましくは２０重量％より高く、より好ましくは５０重量％より高くなければならない。

【００４６】

フッ素化されたポリエーテル溶媒を誘電溶媒として用いる場合、例えば、アミノ又はイソシアネート等の反応性基によって官能化されたフルオロポリエーテルが、好ましい反応性保護コロイドであってよい。一の態様において、コロイドは、一より多くの反応性官能基を有してよい。他の態様において、反応性保護コロイドは、少なくとも２の（一級又は二級）アミノ基又はイソシアネート基（－ＮＣＯ）を有するフルオロポリエーテル鎖（Ｒ）を有してよい。アミノ及びイソシアネート官能基の配置は、表面の活性と隣接基効果を最大にして、界面重合／架橋反応をスピードアップするために、フッ素化されたＲ基と反対の、結合鎖の片方の端部の付近に、集中していてよい。このことは、第一アミノ基又はイソシアネート基が内相（分散相）からの相補的反応性基と粒子表面で反応後、反応性保護コロイドが連続相内に戻る、好ましくない脱離及び拡散を減少させる。連続相内でのそれらの高い溶解性又は分散性のために、界面重合／架橋のために唯一の反応性官能基しか有さない保護コロイドは、内相の相補的反応性モノマー又はオリゴマーと粒子表面で反応後、粒子から脱離し、連続相内に戻る拡散をする傾向にある。その結果、唯一の反応性官能基しか有さない保護コロイドを用いるマイクロカプセル化は、カプセルの内部に広範なピグメント含有量分布と広範なカプセル比重の分布を有するカプセルを生じ得る。

【００４７】

本発明の一の態様においては、結合鎖（－Ｑ－Ｌ－）を有しフルオロポリエーテル鎖（Ｒ）を有する反応性保護コロイドの結合部分Ｑは、エーテル、アミド、ウレア又はウレタンである。

【００４８】

本発明の他の態様において、式（Ｉ）の反応性保護コロイドのＲは、式（ＩＩ）であり、Ｑは、エーテル、アミド、ウレア又はウレタンであり、Ｌは、直鎖状又は分枝状の炭化水素鎖であり、場合により、ヘテロ原子によって又は場合により置換された複素環式部分によって置換された直鎖状もしくは分枝状の炭化水素鎖によって中断されていてよい。また、Ａは、アミノ基又はイソシアネート基であり、ｍは２又はそれ以上であり、ｎは１である。

【００４９】

ＩＩ．反応性保護コロイドの合成

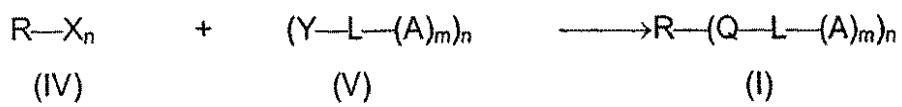
反応性保護コロイドは、種々の方法又はそれらの組み合わせを用いて製造してよい。ハロゲン化された（例えば、フッ素化された）ポリマー又はオリゴマー鎖（式ＩのＲ）は、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー又はグラフトタイプのコポリマーもしくは櫛形のコポリマーであってよく、既知のラジカル、縮合、開環又はイオン重合メカニズムによって、適当な置換又は未置換モノマー、触媒及び開始剤を用いて製造して

よい。適当な置換又は未置換モノマーには、ビニル、アクリレート、スチレン、ジエン、マレイン酸無水物、オキシラン、エポキサイド、環状エーテル、アルデヒド、アセタール、ラクトン及びそれらのフッ素化された誘導体が含まれる。別法では、ポリマー又はオリゴマー鎖は、予備的に形成したポリマーの側鎖を修飾（又は変性）することで製造してよい。これらの全ての方法は、熱的に又は光化学作用を有する放射線によって活性化してよい。

【００５０】

ポリマー又はオリゴマー鎖を形成後、本発明の反応性保護コロイドを、下記反応式に基づいて製造してよい：

【化３】



この反応式において、Ｒ、Ｑ、Ｌ、Ａ、ｍ及びｎは、上述したように定義され、Ｘは、相補的な反応基Ｙと反応して結合部分Ｑを形成することができる反応基である。

ＸとＹは、互いに相補的であって、結合部分を形成するという条件で、例えば、ＸとＹは、独立して、－ＯＨ、－ＳＨ、－Ｉ、－Ｂｒ、－Ｃｌ、－NH_2、＝ＮＨ、カルボキシル又は誘導体（例えば、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ又は－ＣＯＣｌ）、アクリレート、無水物（又は酸無水物）、イソシアネート（－ＮＣＯ）、イソチオシアネート（－ＮＣＳ）、アミド（－$CONH_2$）又はウレアであってよい。

【００５１】

官能基Ａを有する式（Ｖ）の化合物を、式（Ｉ）の化合物の所望の構造に基づいて、常套の方法を用いて合成してよい、又は多くの場合、それらは、商業的供給源から得てよい。

【００５２】

式（Ｉ）の化合物を製造する際、結合部分をＸ基とＹ基との間の反応から形成する。例えば、アミド結合部分は、Ｘがエステル基である式（ＩＶ）の化合物と、Ｙがアミノ基である式（Ｖ）の化合物との反応によって形成され得る。パーフルオロアミド部分の形成は、室温で、フッ素化された溶媒又は溶媒混合物中で、穏やかな反応条件下行うことができる。本発明のフッ素化された保護コロイドを合成するために適する溶媒には、１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン、α，α，α－トリフルオロトルエン、パーフルオロアルカン又はパーフルオロシクロアルカン（例えばパーフルオロデカリン）、３Ｍ社（セントポール、ミネソタ州）（3M Company, St. Paul, MN）から市販のＰＦ－５０６０ＤＬ、パーフルオロアリールアルカン（例えばパーフルオロトルエン又はパーフルオロキシレン）、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－アミン、例えば、３Ｍ社（セントポール、ミネソタ州）から市販のＦＣ－４３、ＦＣ－７０、例えば、ハロカーボン・プロダクト社（Halocarbon Product Corp.）（リバーエッジ、ニュージャージー州）（River Edge, NJ）から市販のハロカーボン・オイル（Halocarbon Oil）等のポリ（クロロトリフルオロエチレン）、ダイキン工業から市販のＣＴＦＥオイル（CTFE oil）又はダイフロイル（Daifloil）、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、パーフルオロエーテル（例えば、３Ｍ社から市販のパーフルオロテトラヒドロフラン誘導体ＦＣ－７５、ＦＣ－７７）、例えば、デュポンから市販のクライトックス（Krytox）（登録商標）Ｋ－fluid、Ｋ－６及びＫ－７等の低分子量パーフルオロポリエーテル、ダイキン工業（オレンジバーク、ニューヨーク州：Orangeburg, NY）から市販のデムナム潤滑油、アウジモントから市販のガルデン／フォンブリン（Galden/Fomblin）流体ＨＴ－１７０、ＨＴ－２００、ＨＴ－２３０、ＴＣＩアメリカ（ポートランド、オレゴン州）（TCI America, Portland, Oregon）から市販のポリ（パーフルオロプロピレンオキサイド）、例えば、アウジモントから市販のＺＴシリーズ等のハイドロフルオロポリエーテル及び類似体が含まれる。１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン、α，α，α－トリフルオロトルエン又はそれ

らの混合物が特に好ましい。反応収率を増加させるために、過剰の式（Ｖ）の化合物を用いてよい。反応は、例１Ａにて、説明する。

【００５３】

ウレタン結合部分は、Ｘが一級アルコール（－ＣＨ$_2$ＯＨ）である式（ＩＶ）の化合物と、Ｙがイソシアネート基である式（Ｖ）の化合物とを、触媒を用いて又は用いないで、反応させることによって生成することができる。この場合、過剰の式（Ｖ）の化合物を使用してよく、反応は、例えば、１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン、α，α，α－トリフルオロトルエン又はそれらの混合物等の環流したフッ素化溶媒中で行うことができる。この反応は、例１Ｂにて説明する。同様に、（－ＳＣＯＮ＝）結合部分は、Ｘがチオール基である式（ＩＶ）の化合物と、Ｙがイソシアネート基である式（Ｖ）の化合物とを反応させることで形成される。

【００５４】

他の結合部分も常套の方法により形成することができる。例えば、エーテル又はチオエーテル結合部分は、アルコール又はチオール基と、ハロゲンとの間の反応によって形成され得る。例えば、イミド結合部分は、コハク酸ジエステル又はｏ－フタル酸ジエステルと、一級アミンとを反応させることによって形成され得る。ウレア又はチオウレア基は、イソシアネート又はイソチオシアネートと、一級又は二級アミンとの間の反応によって形成され得る。例えば、アミン結合基は、アミンと、ハライド又はトシル化されたアルコールとの間の反応によって形成され得る。エステル結合基は、カルボキシル基とアルコール基との間の反応によって形成され得る。上述のリストは、完全なものではないことは明らかである。他の有用な合成式は、一般的な有機化学の教科書から、容易に利用できる。これらの結合部分を形成するための反応条件も、当業者には既知である。簡潔にするために、詳細な説明は、省略する。

【００５５】

ポリマー又はオリゴマー鎖（Ｒ）の一連の合成（又は合成順序）は、種々変更することができ、例えば、重合して、その後に、鎖を修飾（又は変性）すること又は予め存在する鎖を修飾して官能基又はそれらの組み合わせを追加する又は修飾することを伴ってよい。

【００５６】

式（ＩＩＩ）の反応性保護コロイドは、例えば、パーフルオロアクリレート、テトラフルオロエチレン又はフッ化ビニリデン等のフッ素化されたモノマーと、例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトスチレン、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート又はマレイン酸無水物等の官能性モノマーとのランダム共重合後、多官能アミン、チオール、アルコール、酸、イソシアネート又はエポキサイドを用いて誘導体化することによって製造してよい。

【００５７】

ＩＩＩ．本発明の反応性保護コロイドを用いるピグメントマイクロカプセルの製造

ピグメントマイクロカプセルは、内相を、連続相内に十分に乳化又は分散する間に又はした後で、界面重合／架橋又は現場重合によって、製造することができる。界面反応と現場重合の組み合わせは、高度に架橋したマイクロカプセルを製造するために有用である。

【００５８】

内相（又は分散相）は、例えば、ＴｉＯ$_2$粒子等のピグメント粒子を、反応性モノマー又はオリゴマー、及び場合により揮発性（又は逃避性）の溶媒の混合物中に、例えば、ホモジナイザー、超音波発生器（又はソニケーター）、コロイドミル（colloidal mill）、高せん断ミキサー及び類似体等の常套の分散又はミリング装置を用いて、分散することで製造する。本発明に適する反応性モノマー又はオリゴマーには、多官能イソシアネート、チオイソシアネート、エポキサイド、酸クロライド、クロロホルメート、アルコキシシラン、アミン、チオール、アルコール及びそれらの予備的縮合物（又はプレコンデンセート：precondensate）、及び例えばアクリレート、メタクリレート及びスチレン等のビニルモノマーが含まれる。ポリイソシアネート及びポリオールは、内相に用いられるピグメントを基準として、５～３００重量％、好ましくは５０～１５０重量％、より好ましくは８

０～１２０重量％の量で、加えることができる。

【００５９】

連続相（又は外相）は、本発明の反応性保護コロイドと、内相と相溶しない（又は相性があわない）溶媒とを含んで成ってよい。連続相に適する溶媒の例には、パーフルオロアルカン又はパーフルオロシクロアルカン（例えばパーフルオロデカリン）、パーフルオロアリールアルカン（例えばパーフルオロトルエン又はパーフルオロキシレン）、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－アミン、ガルデン／フォンブリン（Galden/Fomblin）から提供のもの及びパーフルオロポリエーテルＨＴシリーズ、特にＨＴ－１７０、ＨＴ－２００、及びＨＴ－２３０等のパーフルオロポリエーテル、及びアウジモント（Ausimont）から市販のハイドロフルオロポリエーテル（ＺＴシリーズ）、３Ｍ社（セントポール、ミネソタ州）（3M Company, St. Paul, MN）から市販のＦＣ－７５又はＦＣ－７７（パーフルオロテトラヒドロフラン誘導体）、ＰＦ－５０６０又はＰＦ－５０６０ＤＬ（パーフルオロヘキサン）、ＦＣ－４３（ヘプタコサフルオロトリブチルアミン）、ＦＣ－７０（パーフルオロトリ－ｎ－ペンチルアミン）、ＴＣＩアメリカ（ポートランド、オレゴン州）（TCI America, Portland, Oregon）から市販のポリ（パーフルオロプロピレンオキサイド）等の低分子量ポリマー、ハロカーボン・プロダクト社（Halocarbon Product Corp.）（リバーエッジ、ニュージャージー州）（River Edge, NJ）から市販のハロカーボン・オイル（Halocarbon Oil）等のポリ（クロロトリフルオロエチレン）、デュポンから市販のクライトックス（Krytox）（登録商標）K-fluid （トリフルオロ（トリフルオロメチル）オキシラン、ホモポリマー）及びダイキン工業から市販のデムナム潤滑油等が含まれるが、これらに制限されるものではない。アウジモントのＨＴ－１７０、ＨＴ－２００、ＨＴ－２３０、ＺＴ－１８０及びデュポンのＫ－６及びＫ－７流体等のパーフルオロポリエーテル及びハイドロフルオロポリエーテルが有用である。

【００６０】

その中に分散したピグメント粒子を有するマイクロカプセルを生成するために、ピグメント粒子を含む内相を、連続相内に乳化する。その後、内相からの反応性モノマー又はオリゴマーと、連続相からの反応性保護コロイドとの間の、界面重合／架橋の結果として、内相粒子の周囲に硬い殻（又はシェル）が生成する。

【００６１】

分散相内の反応性モノマー又はオリゴマーの相補的反応性基は、連続相内の反応性保護コロイドの官能基の選択によって、逆に決められる。反応性基の組の例には、アミン／イソシアネート、アミン／チオイソシアネート、アミン／無水物、アミン／酸クロライド、アミン／クロロホルメート、アミン／エポキサイド、アルコール／イソシアネート、アルコール／チオイソシアネート、チオール／イソシアネート、チオール／チオイソシアネート、カルボジイミド／エポキサイド又はアルコール／シリルが含まれ得る。

【００６２】

反応性保護コロイドに加え、更に、界面重合／架橋のための第二の共同反応物、例えば、低分子量多官能アミン及びポリイソシアネートも、殻の厚さと架橋密度を増加させるために、場合により、連続相に加えてもよい。第二の共同反応物は、界面活性であり、又は連続相内に可溶性であることを、要求されない。第二の共同反応物は、反応性保護コロイドの存在下、連続相内に分散し又は可溶性であってよい。第二の共同反応物は、保護コロイドと反応しなくてよい。適当な低分子量多官能価アミンには、トリス－（２－アミノエチル）アミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、バイエルから市販のデスモジュール（Desmodure）（登録商標）Ｎ－３３００、Ｎ－３４００等のポリイソシアネート及びそれらの類似体が含まれ、内相を基準として０～１０重量％、好ましくは２～５重量％の範囲の量で加えることができる。ピグメント粒子が分散する内相のコア（又は核）は、殻を形成する間に又はした後、溶媒蒸発、現場付加重合／架橋反応又は現場縮合重合／架橋反応によって、更に硬化してよい。

【００６３】

得られたマイクロカプセルは、マイクロカプセルの内部に十分に分散したピグメント粒

子を有する。マイクロカプセルのサイズは、０．１～１０μｍ、好ましくは０．４～３μｍ、より好ましくは０．５～１．２μｍの範囲となり得る。ピグメント一次（又は主）粒子のサイズは、サブミクロンであり、好ましくは０．０１～０．５μｍ、より好ましくは０．１～０．４μｍであってよい。得られたピグメントマイクロカプセルの比重は、１．４～２．０、好ましくは１．５～２．５、より好ましくは１．６～１．８の範囲にあってよく、比重は、連続相と界面の反応性保護コロイドの種類と濃度、及び内相に使用されるモノマー／オリゴマーの種類と濃度及びピグメントの種類と濃度を制御することによって微調整してよい。

【００６４】

本発明は、多くの長所を有する。初めに、本発明の反応性コロイドは、ピグメント上に直接結合していない。その代わり、ピグメントをポリマー材料でカプセル化し又はコートして、誘電溶媒の比重とその比重を釣り合わせしめる（又はマッチさせる）。そして、反応性保護コロイドを、マイクロカプセルの表面と化学的に結合させ、マイクロカプセルを安定化し、スイッチング性能を向上させる。ピグメント表面に官能基は不要である。従って、本発明の反応性保護コロイドとマイクロカプセル化方法は、全ての種類のピグメント（有機、無機、酸性、塩基性及び中性のピグメント（化学的反応基を有さないものを含む））に対して有用である。

【００６５】

マイクロカプセル内の広範な範囲のピグメント濃度を、本発明の方法によって、容易に調製することができる。その結果、本発明のマイクロカプセルは、種々の誘電溶媒と密度を容易に合わせることができ、高い遮蔽能又は光散乱効率を維持することができる。更に、全ての反応性保護コロイド分子は、マイクロカプセル表面と共有結合で結合しているので、連続相内への保護コロイドの脱離は生じないであろう。低粘度で、安定なマイクロカプセルディスパージョンを、最小量の保護コロイドを用いて製造することができる。その結果、本発明の反応性コロイドを用いるマイクロカプセル化方法によって製造されたピグメントマイクロカプセルを用いて、ＥＰＤの貯蔵寿命、コントラスト比及びスイッチング速度を、著しく向上することができる。更に、連続相内に遊離の保護コロイドが存在しないので、強電界で長期のスイッチングサイクル後でさえ、電極上に保護コロイドの沈降を生じ得ない。本発明のＥＰＤディスプレイは、連続的な長期間の操作の間に、著しく向上した性能と信頼性を示した。

【００６６】

更に、本発明は、マイクロカプセルの不安定性を生じさせることなく、マイクロカプセルを精製することで、ディスプレイの性能をいっそう向上させることを可能とする。マイクロカプセルの精製は、遠心分離法、作用場流動分画法（field flow fractionation）、抽出法又は透析法によって、ディスパージョンから未反応の又は遊離の保護コロイドを分離することで、達成することができる。

【００６７】

保護コロイドが、マイクロカプセルと化学的に結合していない場合、通常、粒子表面に未反応で吸着した保護コロイドと、連続相内の遊離の保護コロイドとの間に、等温吸着平衡が存在する。吸着したコロイドを用いる従来技術の応用では、連続相からの遊離の保護コロイドを分離する過程により、保護コロイドの脱着を必然的に生じ、ディスパージョンの劣化とディスプレイの短い貯蔵寿命をもたらす、この平衡をシフトするであろう。

【００６８】

本発明のピグメントマイクロカプセル又は微粒子は、常套のタイプの電気泳動ディスプレイを含む、当業者に既知のいずれのタイプの電気泳動ディスプレイにも使用できる。ディスプレイは、マイクロエンボス（microemboss）又は写真平板（もしくはホトリソグラフィー）技術を伴う新規なマイクロカップ技術を用いて製造してもよい。この場合、ディスプレイのセル（cell）は、十分に規定されたサイズ、形状及びアスペクト比を有し、好ましくはポリマーシール層を用いて個々にシールされている。ディスプレイのセルは、マイクロカプセル化技術（US Patent No. 5,961,804 及び No. 5,903,026）によって製造し

てよい。このタイプのディスプレイでは、ディスプレイのセルのサイズは、５～５００ミクロン、好ましくは２５～２５０ミクロンの範囲にあってよい。マイクロカプセルのセルの殻（又はシェル）は、例えば、界面重合／架橋、現場重合／架橋、複雑なコアセルベーション（complex coacervation）等の化学的カプセル化方法及び例えば、単純コアセルベーション（simple coacervation）、溶媒蒸発等の物理的カプセル化方法等によって形成され得る。本発明のピグメントマイクロカプセルディスパージョンは、このマイクロカプセル－イン－マイクロカプセル系（microcapsule-in-microcapsule system）のコア又は内相である。この場合、第二のマイクロカプセル化方法の連続相は、第一のマイクロカプセル化方法の連続相として使用される溶媒と不相溶性であるべきである。マイクロカプセル－イン－マイクロカプセルのサイズは、ディスプレイセルのサイズとおよそ同じであり、５～５００ミクロン、好ましくは２５～２５０ミクロンの範囲であってよい。

【００６９】

ディスプレイは、常套のアップ／ダウン・スイッチング・モード、イン－プレイン・スイッチング・モード又はデュアル・スイッチング・モードを有してよい。

【００７０】

常套のアップ／ダウン・スイッチング・モード又はデュアル・スイッチング・モードを有するディスプレイでは、個々にシールされたセルが二つの電極プレートの間に閉じこめられており、その少なくとも片方が透明である。アップ／ダウン・モードは、マイクロカプセル化ピグメント粒子が、垂直（アップ／ダウン）方向に移動することを可能とするが、デュアル・スイッチング・モードは、マイクロカプセル化ピグメント粒子が、垂直（アップ／ダウン）方向又は水平（左／右）方向のいずれかに移動することを可能とする。イン－プレイン・スイッチング・モードを有するディスプレイでは、セルは、絶縁体層と電極プレートとの間に、挟まれる。イン－プレイン・スイッチング・モードは、マイクロカプセル化ピグメント粒子が水平方向にのみ移動することを可能とする。

本発明の主な態様を以下に示す：

１．式（Ｉ）の反応性保護コロイド：

$$R-[Q-L-(A)_m]_n \qquad (I)$$

ここで、

ｍとｎは、独立して、１又はそれ以上の自然数であり；

ＱとＬは、共に結合鎖であり；

Ａは、反応性官能基であり；及び

Ｒは、低分子量基、ポリマーもしくはオリゴマー鎖、又はそれらのハロゲン化誘導体である。

２．ｍとｎは、独立して１～１０である上記１に記載の反応性保護コロイド。

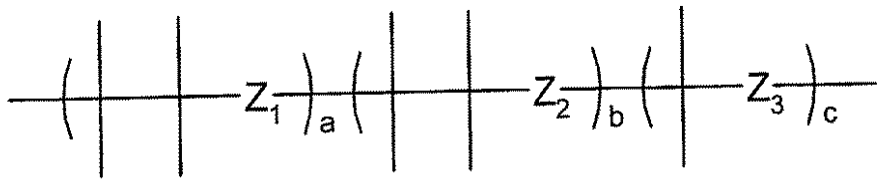
３．ｍとｎは、独立して２～６である上記２に記載の反応性保護コロイド。

４．結合部分Ｑは、エーテル（－Ｏ－）、チオエーテル（－Ｓ－）、アミド（－ＣＯＮＲ^3－又は－Ｒ^{3}ＮＣＯ－）、イミド［（－ＣＯ）$_2$Ｎ－］、ウレア（－Ｒ^{3}ＮＣＯＮＲ^4－）、チオウレア（－Ｒ^{3}ＮＣＳＮＲ^4－）、ウレタン（－ＯＣＯＮＲ^3－又は－Ｒ^{3}ＮＣＯＯ－）、チオウレタン（－ＯＣＳＮＲ^3－又は－Ｒ^{3}ＮＣＳＯ－）、エステル（－ＣＯＯ－又は－ＯＯＣ－）、カーボネート［－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－］、イミン（＝Ｎ－）又はアミン（－ＮＲ^3－）であり、ここで、Ｒ^{3}とＲ^{4}は、独立して、ハロゲン、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル又はそれらの誘導体である、上記１に記載の反応性保護コロイド。

５．該結合部分は、アミドである上記４に記載の反応性保護コロイド。

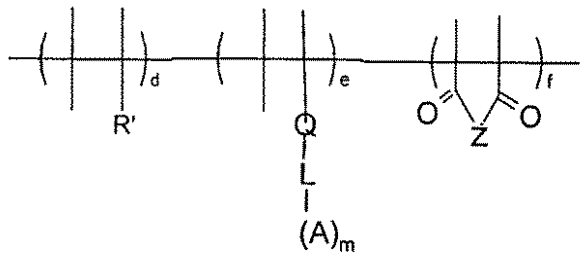
６．該結合部分は、ウレタンである上記４に記載の反応性保護コロイド。

７．Ｒが、下記式によって表される上記１に記載の反応性保護コロイド：



(II)

ここで、
主鎖上のオープンの置換基位置（指定せず）は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＣＯＯＲ[1]、－ＣＯＮＲ[1]Ｒ[2]（ここで、Ｒ[1]とＲ[2]は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテルである）及びそれらの置換された誘導体から成る群から独立して選択され、；
Ｚ[1]、Ｚ[2]及びＺ[3]は、独立して、酸素であるか又は存在しない；及び
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲にあり、それらの合計は１より大きくない。
８．ハロゲンは、フッ素である上記７に記載の反応性保護コロイド。
９．Ｒは、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー又はグラフトタイプもしくは櫛状のコポリマーである上記１に記載の反応性保護コロイド。
１０．３５０～１００，０００の範囲の平均分子量を有する上記１に記載の反応性保護コロイド。
１１．５００～３０，０００の範囲の平均分子量を有する上記１に記載の反応性保護コロイド。
１２．Ｒは、少なくとも２０重量％のフッ素を含んで成る上記１に記載の反応性保護コロイド。
１３．Ｒは、少なくとも５０重量％のフッ素を含んで成る上記１に記載の反応性保護コロイド。
１４．Ａは、アミノ基又はイソシアネート基である上記１に記載の反応性保護コロイド。
１５．ｍは、２又はそれ以上である上記１４に記載の反応性保護コロイド。
１６．ｍは、２であるである上記１５に記載の反応性保護コロイド。
１７．Ｒは式（ＩＩ）であって、
式（ＩＩ）の主鎖は、一又はそれ以上のフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されており、
Ｚ[1]は、酸素であり、Ｚ[3]は、存在せず、
ａは、０．８～０．９９５、ｂは、０、及びｃは、０．００５～０．２
である上記１に記載の反応性保護コロイド。
１８．Ａは、－ＮＨ[2]基、ｍは、２及び－Ｑ－Ｌ－は、アミド結合部分を有する結合鎖である上記１７に記載の反応性保護コロイド。
１９．Ｒは式（ＩＩ）であって、
式（ＩＩ）の主鎖は、一又はそれ以上のフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されており、
Ｚ[1]は、酸素であり、Ｚ[2]は、存在せず、
ａは、０．８～０．９９５、ｂは、０．００５～０．２、及びｃは、０
である上記１に記載の反応性保護コロイド。
２０．Ａは、イソシアネート基、ｍは、２、－Ｑ－Ｌ－は、ウレタン又はウレア結合部分を有する結合鎖である上記１９に記載の反応性保護コロイド。
２１．式（ＩＩＩ）の反応性保護コロイド：



(III)

ここで、主鎖上のオープンの置換基位置（指定せず）は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＣＯＯＲ[1]、－ＣＯＮＲ[1]Ｒ[2]（ここで、Ｒ[1]とＲ[2]は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテルである）及びそれらの置換された誘導体から成る群から独立して選択され、；

Ｒ’は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＯＲ[1]、－ＯＣＯＲ[1]、－ＣＯＯＲ[1]、－ＣＯＮＲ[1]Ｒ[2]（ここで、Ｒ[1]とＲ[2]は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル）又はそれらの置換誘導体であり；

－Ｑ－Ｌ－は、結合鎖であり；

Ａは、反応性官能基であり；

ｍは、１又はそれ以上の自然数であり；

Ｚは、酸素、ＮＲ[5]、又はＮ－Ｌ－（Ａ）ｍであり、Ｌは、結合鎖であり、Ａは、反応性官能基であり、ｍは、１又はそれ以上の自然数であり、Ｒ[5]は、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール、－ＣＯＯＲ[1]、－ＣＯＮＲ[1]Ｒ[2]（ここで、Ｒ[1]とＲ[2]は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルキルアリール又はフッ素化されたポリエーテル）又はそれらの置換誘導体；及び

ｄ、ｅ及びｆは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、それらの合計は１より大きくない。

２２．ｄは、０．２～０．９９５の範囲である上記２１に記載の反応性保護コロイド。

２３．ｄは、０．５～０．９５である上記２２に記載の反応性保護コロイド。

２４．ｅは、０．００５～０．８の範囲である上記２１に記載の反応性保護コロイド。

２５．ｅは、０．０１～０．５である上記２４に記載の反応性保護コロイド。

２６．ｆは、０～０．８の範囲である上記２１に記載の反応性保護コロイド。

２７．ｆは、０．００１～０．２である上記２６に記載の反応性保護コロイド。

２８．少なくとも２０重量％のフッ素を含んで成る上記２１に記載の反応性保護コロイド。

２９．少なくとも５０重量％のフッ素を含んで成る上記２８に記載の反応性保護コロイド。

３０．式（Ｉ）：

Ｒ－［Ｑ－Ｌ－（Ａ）$_m$］$_n$　　（Ｉ）

ここで、

ｍとｎは、独立して、１又はそれ以上の自然数であり；

ＱとＬは、共に結合鎖であり；

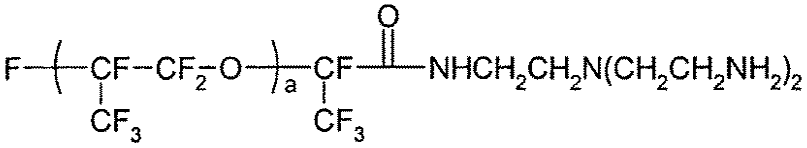
Ａは、反応性官能基であり；及び

Ｒは、低分子量の、ポリマーのもしくはオリゴマーの鎖、又はそれらのハロゲン化された誘導体である

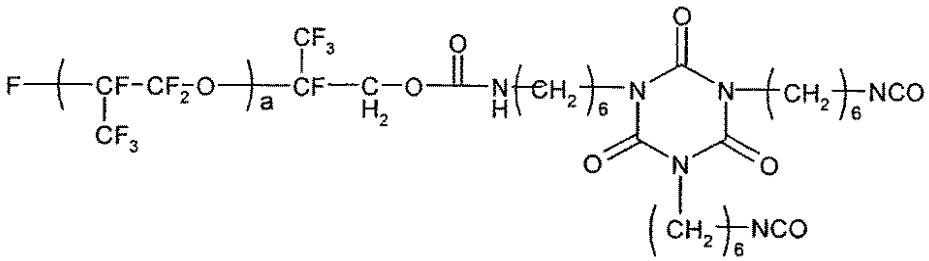
の反応性保護コロイドの製造方法であって、

$R-X_n$ （ＩＶ）
によって示される化合物と
$(Y-L-(A)_m)_n$ （Ｖ）
によって示される化合物とを反応させることを含んで成る製造方法：
ここで、Ｒ、Ｌ、Ａ、ｍ及びｎは、上述したように定義され、Ｘは、相補的な反応基Ｙと反応して結合部分Ｑを形成することができる反応基である。
３１．ＸとＹが、互いに相補的であって、結合部分を形成するという条件で、ＸとＹは、独立して、－ＯＨ、－ＳＨ、－Ｉ、－Ｂｒ、－Ｃｌ、$-NH_2$、＝ＮＨ、カルボキシル又は誘導体（例えば、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ又は－ＣＯＣｌ）、アクリレート、無水物、イソシアネート（－ＮＣＯ）、イソチオシアネート（－ＮＣＳ）、アミド（$-CONH_2$）又はウレアであってよい上記３０に記載の製造方法。
３２．Ｘは、エステル基、Ｙは、アミノ基であり、形成される結合部分は、アミド結合である上記３１に記載の製造方法。
３３．Ｘは、アルコール基であり、Ｙは、イソシアネート基であり、形成される結合部分は、ウレタン結合である上記３１に記載の製造方法。
３４．該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、ラジカル重合、縮合重合、開環重合又はイオン重合によって形成される上記３０に記載の製造方法。
３５．該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、ビニル、アクリレート、メタクリレート、スチレン、ジエン、マレイン酸無水物及びそれらの誘導体から成る群から選択されたオレフィン性モノマーの重合によって形成される上記３０に記載の製造方法。
３６．該モノマーは、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレート、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、又はクロロトリフルオロエチレンである上記３５記載の製造方法。
３７．該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、オキシラン、環状エーテル又はアルデヒドの重合によって形成される上記３０に記載の製造方法。
３８．該ポリマー又はオリゴマー鎖Ｒは、予め形成されたポリマーの側鎖の修飾によって形成される上記３０に記載の製造方法。
３９．（ａ）反応性モノマー又はオリゴマー及び場合により溶媒の混合物中に分散したピグメント粒子を含んで成る内相；及び
（ｂ）上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドを含んで成る連続相
との間で界面重合／架橋反応することによって、ピグメントマイクロカプセルを製造するマイクロカプセル化方法。
４０．内相の該溶媒が、１気圧で１５０℃より低い沸点を有する揮発性の溶媒である上記３９に記載のマイクロカプセル化方法。
４１．該連続相は、パーフルオロアルカン、パーフルオロアルキルベンゼン、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－アミン、パーフルオロポリエーテル、ポリ（パーフルオロアルキルアクリレート）、及びポリ（パーフルオロアルキルメタクリレート）から成る群から選択されるフッ素化された溶媒を含んで成る上記３９に記載のマイクロカプセル化方法。
４２．内相からの反応性モノマーもしくはオリゴマーと、連続相からの上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドとの間の界面重合／架橋が、マイクロカプセルの硬い殻を形成する上記３９に記載のマイクロカプセル化方法。
４３．該界面重合／架橋は、次の組の一つの組によって達成される上記４２に記載のマイクロカプセル化方法：
アミン／イソシアネート、アミン／チオイソシアネート、アミン／無水物、アミン／酸クロライド、アミン／クロロホルメート、アミン／エポキサイド、アルコール／イソシアネート、アルコール／チオイソシアネート、チオール／イソシアネート、チオール／チオイソシアネート、カルボジイミド／エポキサイド又はアルコール／シリル。
４４．溶媒蒸発、現場ラジカル重合／架橋、開環重合／架橋又は縮合重合／架橋又はそれらの組み合わせによって、内相を、更に硬化する上記４２に記載のマイクロカプセル化

方法。
４５．該連続相は、第二の反応性モノマー又はオリゴマーを更に含んで成る上記３９に記載のマイクロカプセル化方法。
４６．該第二の反応性モノマー又はオリゴマーは、低分子量多官能価アミンである上記４５に記載のマイクロカプセル化方法。
４７．該第二の反応性モノマー又はオリゴマーは、トリス－（２－アミノエチル）アミンである上記４５に記載のマイクロカプセル化方法。
４８．該第二の反応性モノマー又はオリゴマーは、トリス－（２－アミノエチル）アミンと$CF_3CF_2CF_2COOCH_3$の（１：１）の予備的縮合生成物である上記４５に記載のマイクロカプセル化方法。
４９．電気泳動懸濁液を安定化し、電気泳動ディスプレイの性能を向上するための、上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドの使用方法。
５０．該電気泳動懸濁液は、連続相からの上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドを用いて界面重合によって製造したピグメントマイクロカプセルを含んで成る上記４９に記載の方法。
５１．該電気泳動懸濁液は、フッ素化された誘電溶媒を含んで成る上記４９に記載の方法。
５２．該ディスプレイは、マイクロカップにより製造されたディスプレイのセルを含んで成り、ポリマーシーリング層を用いて個々にシールされている上記４９に記載の方法。
５３．該ディスプレイは、マイクロカプセル化によって製造されたディスプレイのセルを含んで成る上記４９に記載の方法。
５４．上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドを使用し、
常套のアップ／ダウン・スイッチング・モードを有する電気泳動ディスプレイ。
５５．上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドを使用し、
イン－プレイン・スイッチング・モードを有する電気泳動ディスプレイ。
５６．上記１又は２１に記載の反応性保護コロイドを使用し、
デュアル・スイッチング・モードを有する電気泳動ディスプレイ。
５７．下記式によって示される上記１に記載の反応性保護コロイド：



ここで、
ａは、０．８～０．９９５の範囲で、ポリマー鎖内の繰り返し単位の重量割合である。
５８．下記式によって示される上記１に記載の反応性保護コロイド：



ここで、
ａは、０．８～０．９９５の範囲で、ポリマー鎖内の繰り返し単位の重量割合である。
５９．Ｒは、低分子量基、ポリマーもしくはオリゴマー鎖、又はそれらのフッ素化された誘導体である上記１に記載の反応性保護コロイド。
６０．該誘導体は、フッ素化された誘導体である上記３５に記載の製造方法。
６１．オキシラン又は環状エーテルは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、

テトラヒドロフラン、テトラフルオロエチレンオキサイド、パーフルオロプロピレンオキサイド及びパーフルオロフランであり、アルデヒドは、トリフルオロアセトアルデヒドである上記３７に記載の製造方法。

６２．内相の該溶媒が、１気圧で１００℃より低い沸点を有する上記４０に記載のマイクロカプセル化方法。

【実施例】

【００７１】

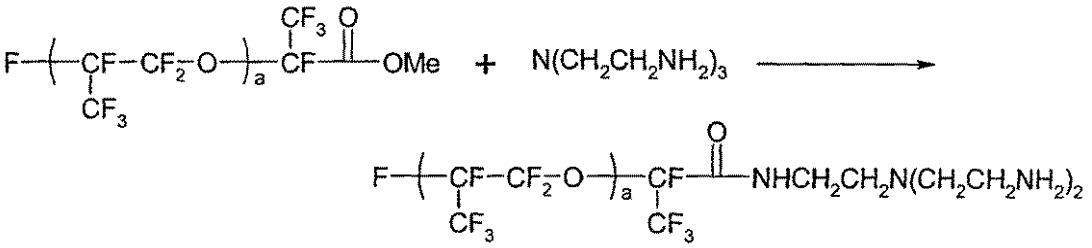
下記の実施例は、当業者が、本発明をより明確に理解し、実施することができるように記載した。それらは、本発明の範囲を制限するものではなく、単に本発明を説明するものであり、代表的なものであるとして考えるべきである。

【００７２】

例１Ａ

マイクロカプセル化するための官能化されハロゲン化されたポリマーの合成

【化４】



【００７３】

１７．８ｇのクライトックス（Krytox）（登録商標）メチルエステル（ＭＷ＝～１７８０、ａ（重量割合）＝約０．９３３（１０繰り返し単位）、デュポンから市販）を、１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン（アルドリッチ）１２ｇ及びα，α，α－トリフルオロトルエン（アルドリッチ）１．５ｇを含む溶媒混合物中に溶解した。α，α，α－トリフルオロトルエン２５ｇと１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン３０ｇの中にトリス（２－アミノエチル）アミン（ＭＷ＝１４６、アルドリッチから市販）を７．３ｇ含む溶液に、得られた溶液を２時間かけて、室温で攪拌しながら、一滴ずつ加えた。その後、混合物を更に８時間攪拌し、反応を完結させた。生成物のＩＲスペクトルは、１７８０ｃｍ$^{-1}$のメチルエステルのＣ＝Ｏ伸縮の消失と１６９５ｃｍ$^{-1}$のアミド生成物のＣ＝Ｏ伸縮の発生を明確に示した。溶媒は、ロータリーエバポレーションによって除去し、その後１００℃で４～６時間かけて、減圧して除去した（１Torr）。その後、粗生成物を、ＰＦＳ２溶媒（低分子量パーフルオロポリエーテル、アウジモントから市販）５０ｍｌ中に溶解し、酢酸エチル２０ｍｌを用いて三回抽出し、その後乾燥して、ＨＴ２００に優秀な溶解性を示す精製した生成物（Ｒｆ－アミン１９００）１７ｇを与えた。

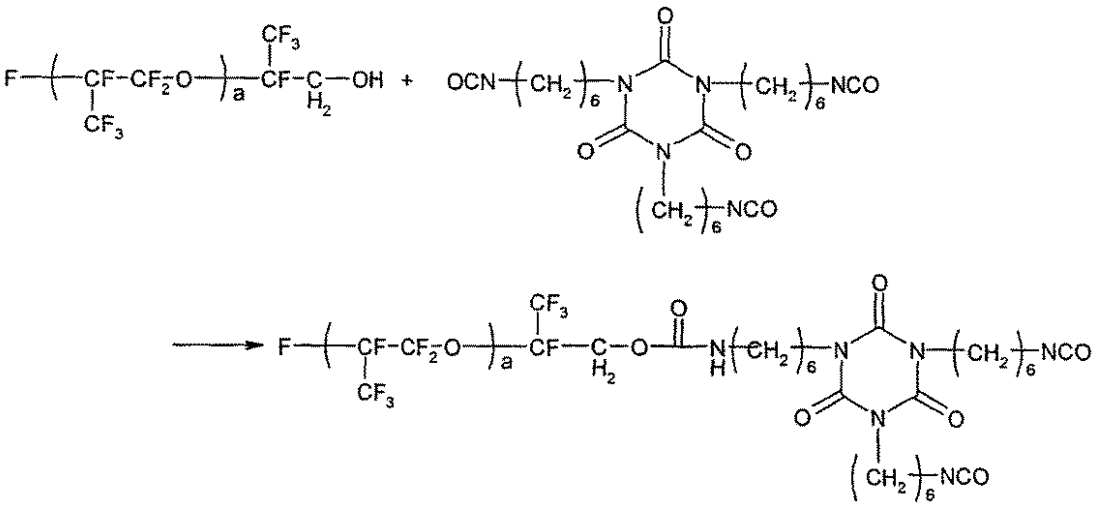
【００７４】

例えば、Ｒｆ－アミン４９００（ａ＝０．９７７、繰り返し単位３０）、Ｒｆ－アミン２０００（ａ＝０．９３９、繰り返し単位１１）、Ｒｆ－アミン８００（ａ＝０．８４８、繰り返し単位４）及びＲｆ－アミン６５０（ａ＝０．８０７、繰り返し単位３）等の異なる分子量を有する式（Ｉ）の他の多官能価Ｒｆ－アミンも、同じ手順で合成した。Krytox（登録商標）メチルエステルを、$CF_3CF_2CF_2COOCH_3$（シンクエスト・ラブ、アラチュア、フロリダ州）（SynQuest Labs, Alachua FL）で置き換えたことを除いて、Ｒｆ－アミン３５０も、同様の手順で製造した。

【００７５】

例１Ｂ

【化５】



【００７６】

１２ｇのクライトックス（Krytox）（登録商標）アルコール（ＭＷ＝１２００、デュポンから市販）を、１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン５０ｇ中に溶解した。５．８５ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）Ｎ３４００（ＥＷ＝１９５、バイエルから市販）、３０ｇの１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン及び５ｇのα，α，α－トリフルオロトルエンを含む環流している溶液に、得られた溶液を４時間かけて、攪拌しながら、一滴ずつ加えた。環流を更に１０時間続け、反応を完結させた。溶媒を除去し、粘ちょうな液体を得た。赤外線吸収スペクトルは、生成物中にウレタン基の特徴の１７３０ｃｍ$^{-1}$の吸収の出現を示した。

【００７７】

一連のフッ素化された多官能価イソシアネートを、同じ反応手順を用いて、１Ｈ，１Ｈ，１１Ｈ－パーフルオロ－１－ウンデカノール（アルドリッチ）、ゾニルＦＳＯ及びＦＳＮ（Zonyl FSO and FSN）（デュポン）及び２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロ－１－ペンタノール（アルドリッチ）を含む種々のフルオロアルコールから合成した。

【００７８】

例２Ａ及び２Ｂ

界面重合によるマイクロカプセル化

３．８２ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400 脂肪族ポリイソシアネート（バイエル社から市販）と、１．８７ｇのムルトラノール（Multranol）（登録商標）9175（バイエル社）を、４．２ｇのＭＥＫ（メチルエチルケトン）に溶解した。得られた溶液に、TiO_2 R900（デュポン）６．９４ｇを加え、室温で１分間ホモジナイズし；ジブチルスズジラウレート（アルドリッチ）０．０１３ｇを加えて、２分間ホモジナイズし；最後にＲｆ－アミン４９００（例１で製造）０．６７ｇを含むＨＴ－２００溶液２６．７０ｇを加えて、さらにホモジナイズした。室温で減圧してＭＥＫを除去した。

【００７９】

上述のように製造したスラリーを、ホモジナイザーを用いて、室温でゆっくりと、Ｒｆ－アミン１９００（例１で製造）０．６６ｇ、クライトックス（Krytox）(登録商標)157 FSLの１．３ｇ、トリス（２－アミノエチル）アミン（アルドリッチ）０．１５ｇ及び４－（アミノエチル）ピリジン（アルドリッチ）０．４０ｇを含むＨＴ－２００溶液３０ｇ中に乳化した。得られたマイクロカプセルディスパージョンを、攪拌しながら２時間８０℃で加熱し、粒子を後硬化した。

【００８０】

１重量％の完全にフッ素化されたＣｕフタロシアニン色素ＦＣ－３２７５（３Ｍから市販）及び８重量％のTiO_2マイクロカプセルを、ＨＴ２００中に含む（例２Ａ）ＥＰＤ

流体及びＨＴ２００とＺＴ１８０の４：１（ｗ／ｗ）混合物中に含む（例２Ｂ）ＥＰＤ流体の二種類のＥＰＤ流体を調製した。３５ミクロンのＰＥＴフィルム（バージニア州ホープウェル、デュポン：Dupont, Hopewell, VA）をスペーサーとして用いて、二枚のＩＴＯガラスプレート（Part No. CG-401N-S215, Delta Technologies, Limited, Stillwater, MN）の間のＥＰＤセル内でのそれらのスイッチング性能を、表１に示した。

【００８１】

例３

界面重合によるマイクロカプセル化

４－（アミノメチル）－ピリジンを、１－（２－アミノエチル）ピペラジン（アルドリッチ）に置き換えた以外は例２の手順を繰り返した。例２Ａと同様にしてＨＴ－２００のＥＰＤ流体を製造し、スイッチング性能を表１に示した。

【００８２】

例４

界面重合によるマイクロカプセル化

１－（２－アミノエチル）ピペラジンを、１－（３－アミノプロピル）イミダゾール（アルドリッチ）に置き換えた以外は例３の手順を繰り返した。結果は表１に示した。

【００８３】

例５（比較例）

ＭＥＫ中のＡＯＴ（ジオクチルスルホスクシネート、ナトリウム塩、アルドリッチから市販）の５％溶液３．４ｇを、例３で調製したようなマイクロカプセルディスパージョン５０ｇに加えた。ディスパージョンを８０～８５℃で１時間加熱し、残留ＭＥＫを減圧して除去した。例２Ａに記載したようにＨＴ－２００のＥＰＤ流体を調製した。スイッチング性能を、表１に示した。

【００８４】

例６

界面重合によるマイクロカプセル化

４．５４ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400 （脂肪族ポリイソシアネート、バイエルから市販）と、０．７７ｇの１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］２－プロパノール（アルドリッチ）を、３．７４ｇのＭＥＫに溶解した。得られた溶液に、TiO_2 R900（デュポン）５．９０ｇを加え、５～１０℃で２分間ホモジナイズし；ジブチルスズジラウレート（アルドリッチ）０．０１３ｇを加えて、更に３０秒間５～１０℃でホモジナイズし；最後にＲｆ－アミン４９００（例１で製造）０．４７ｇを含むＨＴ－２００溶液２０ｇを加えて、しばらくホモジナイズした。

【００８５】

上述のように製造したスラリーを、ホモジナイザーを用いて、室温でゆっくりと、Ｒｆ－アミン２０００（例１で製造）０．０９ｇ、Krytox(登録商標)157 FSLの１．４ｇ、トリス（２－アミノエチル）アミン０．４３ｇ及び４－（アミノエチル）ピリジン０．１５ｇを含むＨＴ－２００溶液３６ｇ中に乳化した。得られたマイクロカプセルディスパージョンを、機械的に攪拌しながら３時間８０℃で加熱し、ＭＥＫを除去し、マイクロカプセルを後硬化した。

【００８６】

ＥＰＤ流体を例２Ｂに記載したように調製して評価した。結果は表１に示した。

【００８７】

例７

界面重合によるマイクロカプセル化

４．５４ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400 （脂肪族ポリイソシアネート、バイエル社から市販）と、０．７７ｇの１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］２－プロパノール（アルドリッチ）を、３．７４ｇのＭＥＫに溶解した。得られた溶液に、TiO_2 R900（デュポン）５．９０ｇを加え、５～１０℃で２分間ホモジナイズし；ジブチルスズジラウレート（アルドリッチ）０．０１３ｇを加えて、更に５

～１０℃で３０秒間ホモジナイズし；最後にＲｆ－アミン４９００（例１で製造）０．４７ｇを含むＨＴ－２００溶液２０ｇを加えて、しばらくホモジナイズした。

【００８８】

上述のように製造したスラリーを、ホモジナイザーを用いて、室温でゆっくりと、Ｒｆ－アミン３５０（例１で製造）０．９２ｇ、Krytox(登録商標)FS1366の０．５ｇ、１－（２－アミノエチル）ピペラジン０．４８ｇを含むＨＴ－２００溶液３６ｇ中に乳化した。得られたマイクロカプセルディスパージョンを、機械的に攪拌しながら３時間８０℃で加熱し、ＭＥＫを除去し、マイクロカプセルを後硬化した。ＥＰＤ流体を例６に記載したように調製して評価した。結果は表１に示した。

【００８９】

例８

界面重合によるマイクロカプセル化

４．５４ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400と、０．７７ｇの １－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］２－プロパノール（アルドリッチ）を、３．７４ｇのＭＥＫに溶解した。得られた溶液に、TiO_2 R900（デュポン）５．９０ｇを加え、５～１０℃で２分間ホモジナイズした後、ジブチルスズジラウレート（アルドリッチ）０．０１３ｇと酢酸エチル中$Zr(acac)_4$（アルドリッチから市販、ａｃａｃ＝アセチルアセトネート）の５％溶液０．２ｇを加えた。スラリーを更に５～１０℃で３０秒間ホモジナイズし、その後、Ｒｆ－アミン４９００（例１で製造）０．４７ｇを含むＨＴ－２００溶液２０ｇを加えた。更にしばらくホモジナイズした。

【００９０】

上述のように製造したスラリーを、ホモジナイザーを用いて、室温でゆっくりと、Ｒｆ－アミン３５０（例１で製造）０．９２ｇ、Krytox(登録商標)FS1366の０．５ｇ、１－（２－アミノエチル）ピペラジン０．４８ｇを含むＨＴ－２００溶液３６ｇ中に乳化した。得られたマイクロカプセルディスパージョンを、機械的に攪拌しながら３時間８０℃で加熱し、ＭＥＫを除去し、マイクロカプセルを後硬化した。ＥＰＤ流体を例６に記載したように調製して評価した。結果は表１に示した。

【００９１】

例９

界面重合によるマイクロカプセル化

３６ｇのＨＴ－２００溶液は、０．３０ｇのジルコニウム（ヘキサフルオロアセトアセテート）［$Zr(HFA)_4$］（ゲレストから市販：Gelest）も含むことを除いて、例８の手順を繰り返した。

【００９２】

例１０（比較例）

０．２ｇの$Zr(acac)_4$を、ＭＥＫ中の５％ＡＯＴ溶液０．１５ｇで置き換えたことを除いて、例８の手順を繰り返した。

【００９３】

【表１】

表１：ＥＰＤの性能（例２～１０）

例	平均サイズ（μｍ）	コントラスト比	Ｔon 30V (msec)	Ｔoff 30V (msec)	溶媒
2A	1.6±0.7	35	330	280	HT200
2B			120	110	HT200/ZT180=4/1
3	1.5±0.8	10	100	100	HT200
4	1.8±0.9	20	350	300	HT200
5	1.5±0.8	10	250	300	HT200
6	1.5±0.8	30	70	70	HT200/ZT180=4/1
7	1.5±0.8	15	90	120	HT200/ZT180=4/1
8	1.7±0.8	15	175	288	HT200/ZT180=4/1
9	1.7±0.8	11	250	330	HT200/ZT180=4/1
10	1.7±0.8	14	350	400	HT200/ZT180=4/1

【００９４】

例１１

現場ラジカル重合を伴う界面重合によるマイクロカプセル化

Ｔｉ－Ｐｕｒｅ（登録商標） R706（TiO_2、デュポンから市販）６８．８１部（ｗ／ｗ）を、２２．１２部のイソボルニルメタクリレート、７．３７部のドデシルメタクリレート（両方アルドリッチから市販）及び１．７部の Disperbyk（登録商標）142（BYK Chemie）を含む溶液中に、オン／オフ・パルスモード（on/off pulsed mode）を適用して、２５℃で、１５分間、直径１／２インチのフラット／チップ（flat tip）を用いて、超音波処理して（Fishcer Model 550）、分散した。バイアル中の上述のTiO_2スラリー７．５５部に、０．０３部のラジカル開始剤ＡＩＢＮ（VAZO64、デュポン）、０．９６部のデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400（バイエル）、０．２８部のＳＲ３９９（多官能価アクリレート、Sartomer）、０．２８部のＨＤＯＤＡ（ジアクリレート、ＵＣＢから市販）及び０．１部の４－ビニルピリジン（アルドリッチ）を加えた。得られたTiO_2ディスパージョンを、０．６４部のKrytox（登録商標）157FSL（デュポン）及び６０部のガルデン（Galden） HT200（アウジモント）から成る溶液に、３５℃で、７５００ｒｐｍでホモジナイザー（PowerGen（登録商標）700）を用いながら、一滴ずつ加えて、乳化した。１分後、３０部のＨＴ２００及び０．１５部のＲｆ－アミン１９００（例１で製造）をフラスコに一度に加えた。１時間後、フラスコを２０分間アルゴンを用いてパージし、マイクロカプセルスラリーを７５００ｒｐｍで攪拌しながら、アルゴン下、７０℃で８時間保持した。例１１の評価は、例３に記載したように行い、結果は、表２に示した。

【００９５】

例１２（比較例）

Ｒｆ－アミン１９００を、１，１０－ジアミノ－３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８－ドデカフルオロ－デカン（ＤＡＤＦＤ）（カリフォルニア州アスザ、フルオロケム社：Fluorochem, Inc., Asuza, CA）で置き換えたことを除いて、例１１の手順を繰り返した。ＳＥＭを用いて観察された粒子は、例１１で形成された粒子とサイズと形状で同様であった。ディスパージョンを例１１に記載したように評価したが、ガラス電極上に不可逆的にクラスターを形成したので、１分以内にスイッチングが止まった。

【００９６】

例１３

現場ラジカル重合を伴う界面重合によるマイクロカプセル化

Ｔｉ－Ｐｕｒｅ（登録商標） R706（デュポン）粒子６４．７６部（ｗ／ｗ）を、例１

１に記載したように、２３．８５部のイソボルニルメタクリレート（アルドリッチ）、２．１６部のSartomer（登録商標）ＳＲ３９９（Sartomer）、２．９２部のＨＤＯＤＡ（ＵＣＢ）、４．７１部の４－ビニルピリジン（アルドリッチ）及び１．６部のDisperbyk（登録商標）142（BYK Chemie）を含む溶液に分散した。バイアル中の上述のＴｉＯ$_2$スラリー２０．５９部に、０．３５部のＡＩＢＮ（VAZO64、デュポン）、５．４７部のデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400（バイエル）、１．６６部のKrytox（登録商標）157FSL（デュポン）を加えた。得られたＴｉＯ$_2$ディスパージョンを、０．６６部のＲｆ－アミン１９００及び６４部のガルデン（Galden） HT200（アウジモント）を含む溶液中に、３５℃で高いせん断下で、２５，０００ｒｐｍでスピンするPowerGen（登録商標）700 を用いながら混合して、一滴ずつ加えて、乳化した。１分後、７部のGalden ＨＴ２００及び０．２８部のトリス（２－アミノエチル）アミンをディスパージョンに加えた。更に４分後、ディスパージョンを反応器からキャップをしていないバイアルに移し、２０分間アルゴンを用いてパージした後、キャップをして、７０℃で、８時間振り混ぜた。例１３の評価は、例１１に記載したように行い、結果は、表２に示した。

【００９７】

【表２】

表２：ＥＰＤの性能（例１１～１３）

例	平均サイズ	コントラスト比	Ｔon 30V (msec)	Ｔoff 30V (msec)
11	2.1±1.7	11	500	275
12	2.0±1.0	N/A	N/A	N/A
13	2.8±1.2	12	325	140

【００９８】

例１４

界面重合によるマイクロカプセル化

１８．２ｇのＴｉＯ$_2$ R900（デュポン）を、１０．９ｇのＭＥＫ、１２．６ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）N3400脂肪族ポリイソシアネート（バイエル）及び２．０ｇの１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－プロパノール（アルドリッチ）から成る溶液に加えた。得られたスラリーを、５～１０℃で１分間ホモジナイズし、０．０２ｇのジブチルスズジラウレート（アルドリッチ）を加えた。更に、５～１０℃でホモジナイズを続け、５５ｇのＨＴ－２００と１．４ｇのＲｆ－アミン４９００（例１で製造）を含む溶液を加え、室温で更に３分間ホモジナイズした。

【００９９】

上述のように製造したスラリーを、ゆっくりと室温でホモジナイザーを用いて、１．８ｇのＲｆ－アミン２０００（例１で製造）及びＲｆ－アミン３５０（例１で製造）を含む９５ｇのＨＴ－２００溶液に加えた。得られたマイクロカプセルディスパージョンは、メカニカルスタラーによって、低せん断下にて３５℃で３０分間、その後８５℃で３時間攪拌を続けて、ＭＥＫを除去し、マイクロカプセルを後硬化した。マイクロカプセルディスパージョンは、０．５～３．５ミクロンの範囲の狭い粒子サイズ分布を示した。

【０１００】

マイクロカプセルを、遠心分離により分離し、ＨＴ－２００中に再分散した。ＩＴＯガラスプレートを５ミクロンポリスチレン層を用いて予めコートしたことを除いて、ＥＰＤ流体を例３に記載したように製造し、評価した。８５Ｖで約２０のコントラスト比及び１０ｍｓｅｃのＴｔｏｔが観察された。ここで、Ｔｔｏｔは、Ｔon（time on）とＴｏｆｆ（time off）の合計である。性能は、長期間のスイッチングサイクル後でも、満足なものであった。

【０１０１】

例１５

界面重合によるマイクロカプセル化

５．９ｇのＴｉＯ$_2$ R900（デュポン）を、３．７７ｇのＭＥＫ、４．５４ｇのN3400脂肪族ポリイソシアネート（バイエル社）及び０．７７ｇの１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－プロパノール（アルドリッチ）から成る溶液に加えた。得られたスラリーを、５～１０℃で１分間ホモジナイズし；０．０１ｇのジブチルスズジラウレート（アルドリッチ）を加えて、更に５～１０℃でしばらくホモジナイズし；最後に２０ｇのＨＴ－２００と０．４７ｇのＲｆ－アミン４９００（例１で製造）を含む溶液を加え、室温で更に３分間ホモジナイズした。

【０１０２】

上述のように製造したスラリーを、ゆっくりと室温でホモジナイザーを用いながら、３１ｇのＨＴ－２００、２．２８ｇのＲｆ－アミン６５０（例１で製造）を含む混合物に加えた。得られたマイクロカプセルディスパージョンは、メカニカルスタラーによって、低せん断下にて３５℃で３０分間攪拌しつづけ、さらに８０℃で３時間加熱して、ＭＥＫを除去し、マイクロカプセルを後硬化した。マイクロカプセルディスパージョンは、０．５～３．５ミクロンの範囲の狭い粒子サイズ分布を示した。

【０１０３】

マイクロカプセルを、遠心分離により分離し、ＨＴ－２００中に再分散した。ＩＴＯガラスプレートを５ミクロンポリスチレン層を用いて予めコートしたことを除いて、ＥＰＤ流体を例３に記載したように製造し、評価した。８５Ｖで約２０のコントラスト比及びＴｏｔ＝１０ｍｓｅｃが観察された。ここで、Ｔｔｏｔは、Ｔｏｎ（time on）とＴｏｆｆ（time off）の合計である。性能は、長期間のスイッチングサイクル後でも、満足なものであった。

【０１０４】

新規な電気泳動ディスパージョンは、ディスプレイのスイッチング速度、応答時間（立ち上がり時間及び降下時間：rising time and falling time）及びコントラスト比の著しい向上をもたらす。電極上への好ましくない粒子の沈降が著しく減少した。本発明のマイクロカプセルディスパージョンを用いて製造された新規な電気泳動ディスプレイは、長いスイッチングの後でさえ、著しく良好な貯蔵寿命安定性及び性能の調和を示した。

【０１０５】

本発明を、それらの特定の態様を参照して説明したが、当業者であれば、種々の変更を行うことができ、等価なものは、本発明の真の精神と範囲から離れることなく置換することができることを理解するべきである。更に、特定の状況、材料、組成物、方法、方法の工程又は工程を、本発明の目的、精神及び範囲に適用するために、多くの変更を行ってよい。全てのそのような変更は、添付した特許請求の範囲の範囲内にあるように意図される。

【０１０６】

従って、従来技術と同様の広範な添付した特許請求の範囲に記載した範囲によって特定されるべき本発明は、明細書を考慮して、認められるだろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C08G 18/78 (2006.01) C08G 18/78

(72)発明者 ザン・ホンメイ
アメリカ合衆国９４０８６カリフォルニア州サニーベイル、アパートメント・ナンバー・ディ、イースト・レッド・オーク・ドライブ２０９番
(72)発明者 フイヨン・ポール・チェン
アメリカ合衆国９５１３２カリフォルニア州サンノゼ、カットフォース・コート１３６４番
(72)発明者 マーモウドーゾーディ・アルムーシュ
アメリカ合衆国９５０５０カリフォルニア州サンタ・クララ、デボラ・ドライブ・ナンバー４、２２４５番
(72)発明者 デニス・ルルー
アメリカ合衆国０２１５５マサチューセッツ州メッドフォード、アパートメント・ナンバー２、サマー・ストリート１２６番
(72)発明者 ロンチ・ユ
アメリカ合衆国１２０７７ニューヨーク州グレンモント、ヘンダーソン・ロード１１番
(72)発明者 ロンーチャン・リアン
アメリカ合衆国９５０１４カリフォルニア州クペルティノ、パシフィカ・ドライブ２０１４２番

審査官 佐藤 玲奈

(56)参考文献 国際公開第９７／０２８１１１（WO，Ａ１）
国際公開第９５／０３３７８２（WO，Ａ１）
国際公開第０１／０６７１７０（WO，Ａ１）
特表２００３－５２６８１７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０３／００２６２８（WO，Ａ１）
米国特許第０５２０４１８５（ＵＳ，Ａ）
特開平０９－１５１１７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３８３５９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３０２９３８（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３５７４７７０（ＵＳ，Ａ）
特表平１１－５１３４２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３３５８０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３２０５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 65/00 - 67/04
B01J 13/14
C08F 8/30
C08G 18/48
C08G 18/62
C08G 18/78
CA/REGISTRY(STN)