

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2013 年 6 月 6 日 (06.06.2013)

W O P O I P C T

(10) 国際公開番号
W O 2013/081001 A 1

- (51) 国際特許分類 :
G02F 1/17 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/080734
- (22) 国際出願日 : 2012 年 11 月 28 日 (28.11.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 201 1-264565 201 1 年 12 月 2 日 (02.12.201 1)
特願 2012-001 138 2012 年 1 月 6 日 (06.01.2012)
特願 2012-097670 2012 年 4 月 23 日 (23.04.2012)
- (71) 出願人 : D I C 株式会社 (DIC CORPORATION) ^{JP}
[JP/JP]; 〒 1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 宮川 篤 ^{JP} MIYAKAWA Atsushi ; 〒 2858668
千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社
総合研究所内 Chiba (JP). 北出 麻衣子 (KITADE
Maiko); 〒 3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小
室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場
内 Saitama (JP).
- (74) 代理人 : 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒 1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 Tokyo (7P).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

(54) Title: SEPARATED LIQUID COLORATION COMPOSITION AND COLORED LIQUID USING SAME

(54) 発明の名称 : 分離液状着色組成物、それに使用する着色液体

(57) Abstract: A separated liquid colorauon composition used in an optical modulation device for modulannng color or brightness by moving or deforming a liquid using an external electric field, the separated liquid coloration composition containing a colored li- quid, a non-colored liquid that does not mix with the colored liquid, and at least one additive selected from a fluorine-based surfact- ant and a silicone-based surfactant, and being used as a composition for generating an image in an optical modulation device for modulating color or brightness by moving or deforming a liquid using an external electric field.

(57) 要約 : 外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスに使用する分離液状着色組成物であって、着色液体、着色液体とは混和しない非着色液体、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤を含有する分離液状着色組成物、及び、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより、色あるいは明るさを発調する光変調方式のデバイスにおける画像を生成するための組成物としての使用。



W O 2 1 3 / 8 1 0 0 1 A 1

明 細 書

発明の名称 : 分離液状着色組成物、それに使用する着色液体

技術分野

[0001] 本発明は、外部電場を利用して液体を移動させる変調方式、特にエレクトロウエッティングデバイスに使用する分離液状着色組成物に関する。

背景技術

[0002] 外部電場を利用して液体を移動させる変調方式は、画像表示デバイス、あるいは光学シャッタ、光ピックアップ装置、液体光学レンズ等の光学素子として検討されている。これらの変調方式の代表的なものとしては、電気浸透 (electroosmosis) 方式、電気泳動 (electrophoretic) 方式、エレクトロフュージョン (electrofluidic) 方式、エレクトロウエッティング (electrowetting) 方式等がある。

[0003] この中でエレクトロウエッティング方式は、高いコントラスト比と広い視野角を有し、フロントライトやバックライトを必要としないため、消費電力のかからない画像表示デバイスとして検討がなされている。その原理は特許文献 1 及び 2 に記載されているように、「電気毛管」と呼ばれる概念に基づき、電圧の印加非印加により、分離即ち混和せず互いに異なる色調や透明度を有する 2 種の液体を使用し、一方の液体中に存在するもう一方の液滴を拡大ないし縮小することで、着色画像を形成するものである。例えば、非着色液体中に存在する黒等の着色液体からなる液滴を拡大ないし縮小して、透明な背景に黒等の色画像を形成したり、着色液体中に存在する非着色液体からなる液滴を拡大ないし縮小して、着色された背景に透明な画像を形成させたり、赤色液体中に存在する青色液滴を拡大ないし縮小することで、赤色の背景に紫色の画像を形成させたりすることも可能である。

[0004] このような、分離即ち混和せず互いに異なる色調や透明度を有する 2 種の液体 (以下、分離液状着色組成物と称する場合がある) は、分離即ち混和しない必要があることから、一般に、シリコンオイル等の非極性溶媒と、水

やアルコール、エチレングリコール等の極性溶媒とが使用され、その少なくともいずれかに一方に着色剤が添加されている。(以下、着色剤が添加されている液体を「着色液体」と称し、もう一方の液体を「着色液体とは混和しない液体」と称する場合がある)

例えば極性溶媒中に着色剤を添加する例として、特許文献3には、極性溶媒中に、カチオンとアニオンとを組み合わせた常温熔融塩を含有するイオン性液体と、カルボキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホン基、水酸基、リン酸基などの官能基を有する自己分散型顔料を添加した着色液体を使用することが開示されている。また特許文献4には、特定の粘度と表面張力を有する極性溶媒中に顔料や染料を添加されてなる、特定の電気導電度とイオン半径を有する着色液体を使用することが開示されている。

また、非極性溶媒中に着色剤を添加する例として、特許文献5には、デカン、デカリンもしくはテトラリン等の非極性溶媒中に、有機顔料及び/または無機顔料、溶媒可溶性のまたは溶媒分散可能なポリマー分散剤、及び、アルデヒド樹脂またはケトン樹脂を添加した着色液体を使用することが開示されている。

[0005] この分離液状着色組成物を用いた画像表示デバイスにおいては、極性の異なる液体が界面を隔てて接触している。そのため、着色液体中の着色剤が界面を超えて着色液体とは混和しない液体側に混入すると、着色液体の液滴の電圧印加による拡大ないし縮小によってもたらされる光変調のスイッチング性が低下もしくは失われる。したがって、表示デバイスを長期間安定的に動作させるためには、分離液状着色組成物の特性として、界面を超えて混入する着色剤の量を低く抑えることが求められる。

また、この画像表示デバイスを駆動している状況において、電圧の印加/非印加の繰り返しや予期せぬ振動等の影響により、該界面で一時的に混和が生じる場合がある。しかしながら、該混和状態のまま界面が不明確となったり、界面に凝集物等が発生した場合、着色液体の液滴の電圧印加による拡大ないし縮小によってもたらされる光変調のスイッチング性が低下もしくは失わ

れる恐れがあった。従って分離液状着色組成物の特性として、着色液体と着色液体とは混和しない液体が元の分離状態に速やかに戻ることも求められる。

[0006] 分離液状着色組成物の着色液体と着色液体とは混和しない液体との界面の挙動をコントロールする方法として、界面活性剤を添加する方法があげられるが、通常の界面活性剤では、疎水性の液体の分散性を求めるものとしてできなかつたり、エレクトロウエツティングデバイスの疎水性中間層を汚染したりするという問題が知られている（例えば特許文献6参照）。これに対し特許文献6においては、製造時にはエマルジョンインクとして存在し、製造後には、親水性の液体と疎水性の液体とが分離した層となるように、疎水性の高い化合物と非イオン性でありかつ親水性の高い化合物とからなり、上記疎水セグメントを有する化合物のSP値と上記親水セグメントを有する化合物のSP値との差が4以上である、光エンチオール反応によって反応させた非イオン性界面活性剤を添加している（例えば特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1 :特開平 10 —3 9 8 0 0 号公報
特許文献2 :特開平 10 —7 4 0 5 5 号公報
特許文献3 :特開 2 0 0 8 _ 2 0 3 2 8 2 号公報
特許文献4 :WO 2 0 1 1 / 0 1 7 4 4 6 号公報
特許文献5 :特表 2 0 1 1 - 5 1 0 3 3 6 号公報
特許文献6 :特開 2 0 1 2 - 6 8 5 0 7 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の課題は、着色液体中の着色剤が界面を超えて着色液体とは混和しない液体側に混入することを防ぐこと、及び/ または混和後に界面が不明確となつたり、界面に凝集物等が発生したりすることなく着色液体と着色液体

とは混和しない液体が速やかに分離することにより、着色液体とは混和しない液体中に存在する着色液体からなる液滴の光変調機能を安定的に維持できる、分離液状着色組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、分離液状着色組成物に、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤を添加することで、前記課題を解決することを見出した。

[0010] 即ち本発明は、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスに使用する分離液状着色組成物であって、着色液体（A）と、着色液体とは混和しない液体（B）と、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤（C）とを含有する分離液状着色組成物を提供する。

[0011] また本発明は、前記記載の分離液状着色組成物に使用する着色液体であって、着色剤と、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤（C）を含む着色液体を提供する。

[0012] また本発明は、前記記載の分離液状着色組成物に使用する着色液体とは混和しない液体であって、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤（C）を含む液体を提供する。

[0013] また本発明は、前記記載の分離液状着色組成物の、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより、色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスにおける画像を生成するための組成物としての使用を提供する。

発明の効果

[0014] 本発明により、着色液体中の着色剤が界面を超えて着色液体とは混和しない液体側に混入することを防ぐことができ、混和後に界面が不明確となったり、界面に凝集物等が発生したりすることなく着色液体と着色液体とは混和しない液体が速やかに分離する分離液状着色組成物を得ることができる。該

分離液状着色組成物は、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより、色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスにおける画像を生成するための組成物として有用に使用することができる。

発明を実施するための形態

[001 5] (言葉の定義)

本発明において、「混和しない」とは、2種の液体の接触界面において、視認できる混合層が形成されず、かつ、滑らかな界面を形成することを表す。本発明において、「分離液状着色組成物」とは、分離即ち混和せず互いに異なる色調や透明度を有する2種の液体を含む組成物を表す。本発明においては、前記2種の液体のうち、着色剤を必須成分として含む液体を着色液体(A)と称し、着色剤を任意成分として含んでも含まなくてもよく前記着色液体(A)とは分離即ち混和しない液体を「着色液体(A)とは混和しない液体(B)」(あるいは単に液体(B)と称する場合もある)と称す。

エレクトロウエッティング等の光変調方式のデバイスに使用した際、前記着色液体(A)は表示の絵柄を示す液体として動作し、前記液体(B)は、表示絵柄の背景を示す液体として動作する。

[001 6] (分離液状着色組成物)

本発明の分離液状着色組成物は、着色液体(A)と、前記着色液体(A)とは混和しない液体(B)と、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤(C)とを含有することを特徴とする。

[001 7] (着色液体)

本発明の着色液体(A)は、溶媒と着色剤を含有する。溶媒はその比誘電率によって極性溶媒、非極性溶媒に分類されるが、本発明においては、比誘電率が20以上の溶媒を極性溶媒、20未満の溶媒を非極性溶媒とする。本発明では、着色液体の溶媒として、極性溶媒、非極性溶媒のいずれも使用することができる。

[001 8] (極性溶媒)

本発明で使用する極性溶媒としては、エレクトロウエッティングデバイスにおいて通常使用されている極性溶媒であれば、特に限定はなく公知のものを使用できる。具体的には例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、グリセリンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 β -プロピオラクトン、 β -バレロラクトン、 α -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、またはそれらの任意の比率での混合物が挙げられる。

中でも、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1,2-プロパンジオール、エチレングリコール、またはそれらの混合物、またはそれらの物質を主成分として含むものが特に好ましい。

[0019] またより高い比誘電率を付与する目的で、極性溶媒中でイオン解離をする塩等の電解質を添加することもできる。イオンは、陽イオンであっても陰イオンであってもよい。

具体的には、例えば、ピラゾリン、2-イミダゾリン、ピラゾール、イミダゾリン-2-チオン、1,2,3-チアゾール、1,2,4-チアゾール、1H-テトラゾール、オキサゾリン、5-オキサゾロン、イソキサゾール、オキサゾール、2-チアゾリン、イソチアゾール、チアゾール、1,2,3-オキサジアゾすなわち、1,2,4-オキサジアゾすなわち、1,2,5-オキサジアゾすなわち、1,3,4-オキサジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1H-ピリジン-2-オン、ピペラジン、ピリジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、オキサジン、チオモルホリン、オキサジアジン、オキサチアゾン、インドリン、インドール、カルバゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、キノキサリン、フタラジン

、 1 , 5 - ナフチリジン、フエナジン、ベンゾチアゾール、 2 , 1 - 1 の 1 , 4 - ベンゾオキサジン、フエノキサジン、フエノチアジン等のカチオンを含む塩を使用することができる。

添加量としては、所望の比誘電率に応じて適宜選択することができる。例えば 10 重量 % 以内の範囲内で使用することができる。

[0020] (非極性溶媒)

本発明で使用する非極性溶媒としては、エレクトロウエッティングデバイスにおいて通常使用されている非極性溶媒であれば、特に限定はなく公知のものを使用できる。具体的には例えば、非水性の直鎖状及び/または分枝状または環状の炭素原子数 4 ~ 30 のアルカン、好ましくは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、特に好ましくは、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン及びテトラデカンまたはこれらの任意の比率の混合物 ; 直鎖状及び/または分枝状及び/または環状の炭素原子数 1 ~ 30 のハロアルカン、好ましくはジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロシクロヘキサン、及びそれらの位置異性体 ; 炭素原子数 6 ~ 22 の芳香族化合物、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、またはこれらの任意の比率の混合物 ; あるいは水素添加された炭素原子数 10 ~ 22 の芳香族化合物、好ましくは、テトラリン、シス-デカリン及びトランス-デカリン、またはこれらの任意の比率の混合物、特に好ましくは、シス-デカリン及びトランス-デカリン ;

[0021] ハロゲン化炭素原子数 6 ~ 22 の芳香族化合物、好ましくは、クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジクロロベンゼンまたはジフルオロベンゼン、トリクロロベンゼンまたはトリフルオロベンゼン、クロロナフタレンまたはフルオロナフタレン、及びそれらの位置異性体 ; 直鎖状及び/または分枝状及び/または環状の炭素原子数 4 ~ 22 のアルコール、好ましくは、ブタノール

、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、ベンジルアルコール、フェニルエタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、またはシクロオクタノール、及びそれらの位置異性体；直鎖状及び/または分枝状及び/または環状のエーテル、好ましくは、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、tert-アミルメチルエーテル、tert-アミルエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロメチルフラン、ジオキソラン、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、メトキシベンゼン、メチルチオベンゼン、エトキシベンゼン、及びそれらの位置異性体；

[0022] 直鎖状及び/または分枝状及び/または環状のケトン、好ましくは、トリクロロアセトン、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、オクタノン、ノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、及びそれらの位置異性体；

直鎖状及び/または分枝状及び/または環状のアミン、好ましくは、tert-ブチルアミン、ジアミノエタン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルアニリン、及びN,N-ジメチルアニリン、及びそれらの位置異性体；ヘキサメチルジシラン、ジフェニルジメチルシラン、クロロフェニルトリメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、フェネチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、フェニルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、ポリジメチルシロキサン、テトラフェニルテトラメチルトリシロキサン、ポリ（3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン）、3,5,7-トリフェニルノナメチルペンタシロキサン、3,5-ジフェニルオクタメチルテトラシロキサン、1,1,5,5-テトラフェニル-1,3,3,5-テトラメチルトリシロキサン、及びヘキサメチルシクロトリシロキサン；ハイドロフルオロエーテル、クロロジフルオロメタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタ

ン、ペンタフルオロエタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、オクタフルオロプロパン、または上記溶媒の任意の比率での混合物が挙げられる。

中でも、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、デカリン、テトラリン、またはそれらの混合物、またはそれらの物質を主成分として含むものが特に好ましい。

[0023] (着色剤)

本発明の着色液体 (A) で使用する着色剤としては、公知慣用の顔料や染料等を使用することができるが、耐候性等の観点から顔料を使用することが好ましい。顔料としては、公知慣用の有機顔料あるいは無機顔料を使用することができる。また、前記顔料を樹脂で被覆してなる着色剤を使用することもできる。

[0024] 有機顔料としては、例えば、ペリレン・ペリノン系化合物顔料、キナクリドン系化合物顔料、フタロシアニン系化合物顔料、アントラキノン系化合物顔料、フタロン系化合物顔料、ジオキサジン系化合物顔料、イソインドリノン系化合物顔料、イソインドリン系化合物顔料、ジケトピロロピロール系化合物顔料、不溶性アゾ系化合物顔料、溶性アゾ系化合物顔料、縮合アゾ系化合物顔料、アニリンブラック顔料等が挙げられる。有機顔料の具体例を挙げると、例えば次の通りである。

[0025] ペリレン・ペリノン系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Violet 29、C. に Pigment Red 123、同149、同178、同179、C. に Pigment Black 31、同32、C. l. Pigment Orange 43等の顔料が挙げられる。

キナクリドン系化合物顔料としては、例えばC. l. Pigment Violet 19、同42、C. に Pigment Red 122、同202、同206、同207、同209、同282、C. に Pigment

t Orange 48、同49等の顔料が挙げられる。

- [0026] フタロシアニン系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Blue 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、C. に Pigment Green 7、同36等の顔料が挙げられる。

アントラキノ系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Blue 60、C. に Pigment Yellow 24、同108、C. に Pigment Red 168、同177、C. に Pigment Orange 40等の顔料が挙げられる。

- [0027] フタロン系化合物顔料としては、例えば、C. に Pigment Yellow 138等の顔料が挙げられる。

ジオキサジン系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Violet 23、同37等の顔料が挙げられる。

- [0028] イソインドリノン系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Yellow 109、同110、同173、C. に Pigment Orange 61等の顔料が挙げられる。

イソインドリン系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Yellow 139、同185、C. に Pigment Orange 66、C. に Pigment Brown 38等の顔料が挙げられる。

ジケトピロロピロール系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Red 254、同255等の顔料がある。

- [0029] 不溶性アゾ系化合物顔料としては、例えば C. に Pigment Yellow 1、同3、同12、同13、同14、同17、同55、同73、同74、同81、同83、同97、同130、同151、同152、同154、同156、同165、同166、同167、同170、同171、同172、同174、同175、同176、同180、同181、同188、C. に Pigment Orange 16、同36、同60、C. に Pigment Red 5、同22、同31、同112、同146、同150、同171、同175、同176、同183、同185、同208、同213、C

に Pigment Violet 43、同44、C. に Pigment Blue 25、同26等の顔料が挙げられる。

[0030] 溶性アゾ系化合物顔料としては、例えばC. に Pigment Red 53 : 1、同57 : 1、同48等の顔料がある。

縮合アゾ系化合物顔料としては、例えば C. に Pigment Yellow 93、同94、同95、同128、同166、C. に Pigment Orange 31 C. に Pigment Red 144、同166、同214、同220、同221、同242、同248、同262、C. に Pigment Brown 41、同42等の顔料がある。

アニリンブラック顔料としては、C. I. Pigment Black 1 があげられる。

[0031] 無機顔料としては、例えば、酸化チタン、硫化亜鉛、鉛白、亜鉛華、リトボン、アンチモンホワイト、塩基性硫酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、シリカ、カーボンブラック、鉄黒、チタンブラック、コバルトバイオレット、バーミリオン、モリブデンオレンジ、鉛丹、ベンガラ、黄鉛、カドミウムイエロー、ジンククロメート、イエローオーカー、酸化クロム、群青、紺青、コバルトブルー等が挙げられる。

[0032] また、染料としては、例えば、C. に アシッド ブラック1、2、7、16、17、24、26、28、31、41、48、52、58、60、63、94、107、109、112、118、119、121、122、131、155、156 ; C. I. アシッド イエロー1、3、4、フ、11、12、13、14、18、19、23、25、29、34、38、40、41、42、44、49、53、55、59、61、71、72、76、78、79、99、111、114、116、122、135、142、161、172、; C. I. アシッド オレンジ7、8、10、19、20、24、28、33、41、45、51、56、64 ; C. I. アシッド レッド1、4、6、8、13、14、15、18、19、21、26、27、30、32、34、35、37、40、42、44、51、52、54

、 57、80、82、83、85、87、88、89、92、94、97、
 106、108、110、111、114、115、119、129、13
 1、133、134、135、143、143 :1、144、152、15
 4、155、172、176、180、184、186、187、249、
 254、256、289、317、318 ; C. I. アシッド ^ツ _ド バイオレッ
 ト7、11、15、34、35、41、43、49、51、75 ; C. に
 アシッド _ド プルー1、7、9、15、22、23、25、21、29、40
 、41、43、45、49、51、53、55、56、59、62、78、
 80、81、83、90、92、93、102、104、111、113、
 117、120、124、126、138、145、16 , 171、17
 5、183、229、234、236、249 ; c. I. アシッド ダリー
 ン3、9、12、16、19、20、25、27、41、44 ; C. に ア
 シッド ブラウン4、14等の酸性染料や、

[0033] C. に ベイシック ブラック2、8 ; C. I. ベイシック イエロー- 1、
 2、11、12、14、21、32、36 ; C. に ベイシック オレンジ
 2、15、21、22 ; C. I. ベイシック レッド1、2、9、12、1
 3、37 ; C. に ベイシック バイオレット1、3、7、10、14 ; C
 . I. ベイシック プルー1、3、5、7、9、24、25、26、28、
 29 ; C. に ベイシック グリーン1、4 ; ベイシック ブラウン1、1
 2等の塩基性染料や、

[0034] C. に ダイレクト ブラック2、4、9、11、14、1 , 19、22
 、27、32、36、38、41、48、49、51、56、62、71、
 74、75、77、78、80、105、106、107、108、112
 、113、117、132、146、154、168、171、194 ; I
 . C. ダイレクト イエロー- 1、2、4、8、11、12、24、26、2
 7、28、33、34、39、41、42、44、50、51、58、12
 、85、86、87、88、98、100、110、127、135、14
 1、142、144 ; C. I. ダイレクト オレンジ6、8、10、26、

29、41、49、52、102；C. にダイレクト レッド1、2、4、8、9、11、13、15、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、47、48、51、59、62、63、13、75、77、80、81、83、84、85、87、89、90、94、95、99、101、108、110、145、189、197、220、224、225、226、227、230、250、254、256、257；C. にダイレクト バイオレット1、7、9、12、35、48、51、90、94；C. にダイレクト ブルー1、2、6、8、15、22、25、34、69、70、71、72、75、76、78、80、81、82、83、86、90、98、106、110、110、120、123、158、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、218、236、237、239、246、258、287；ダイレクト グリーン1、6、8、28、33、37、63、64；C. I. ダイレクト ブラウン1A、2、6、25、27、44、58、95、10、101、106、112、113、194、195、209、210、211等の直接染料や、

[0035] C. にリアクテプ ブラック1、3、5、6、8、12、14；C. I. リアクテプ イエロー1、2、3、13、14、15、17；C. I. リアクテプ オレンジ2、5、7、16、20、24；、リアクテプ レッド6、7、11、12、15、17、21、23、24、35、36、42、63、66、84、184；C. I. リアクテプ バイオレット2、4、5、8、9；C. にリアクテプ ブルー2、5、7、12、13、14、15、17、18、19、20、21、25、27、28、37、38、40、41；C. にリアクテプ ダリ ン5、7；リアクテプ ブラウン1、7、16等の反応性染料や、

[0036] C. にフード ブラック1、2；C. にフード イエロー3、4、5；C. にフード レッド2、3、7、9、14、52、87、92、94、102、104、105、106；C. にフード バイオレット2；C.

に フード プルー 1、2 ;C. に フード グリーン 2、3 等の食品用色素等が挙げられる。

[0037] (着色剤 :添加量)

前記着色液体 (A) において、使用する溶媒に対する前記着色剤の添加量は 1 ~ 50 重量%の範囲が好ましく、より好ましくは 2 ~ 10 重量%の範囲である。

[0038] また、前記顔料を樹脂で被覆することで、媒体中に安定に顔料分散させることができ、より色濃度の高い着色液体 (A) を得ることができ、同種の顔料を使用した場合と比較すると、同じ配合量であってもより高い着色度を得ることができる。

[0039] (被覆樹脂)

前記顔料を被覆する樹脂としては特に限定はなく、各種樹脂を使用することができる。例えば、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系高分子化合物等が挙げられる。また樹脂の被覆方法としても、特に限定はなく公知の方法で被覆された顔料を得ることができる。具体的な例としては、例えば、前記樹脂を溶解させた溶液中に顔料を加え樹脂の溶解性を変化させて顔料に樹脂を被覆させる方法や、樹脂と顔料を強制混練させて顔料に樹脂を被覆させる方法、顔料の存在下で樹脂原料であるモノマーを反応させながら顔料に樹脂を被覆させる方法等が挙げられる。

[0040] 例えば、顔料表面に反応性化合物を吸着させた後、重合開始剤を加えて重合させる方法がある。具体的な例としては、高分子を構成する分子鎖 (主鎖又は側鎖) 中、又は分子鎖末端にメルカプト基を有するか、又は、アゾ系重合開始剤又は過氧化物系重合開始剤が化学的に結合した状態で導入された構造を有する、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸等の水溶性高分子の溶液中に顔料

粒子を分散させて、顔料粒子表面に前記水溶性高分子を吸着させる第一工程、及び吸着処理された顔料粒子の水性分散液に、ビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルシアン化合物、N—置換マレイミド誘導体等のビニル単量体を加え、重合開始剤の存在下、重合を行って、顔料粒子表面に重合体層を形成させる第二工程により、樹脂で被覆された顔料を得ることができる。

[0041] また、重合性界面活性剤を使用する方法もある。具体的な例としては、水性有機溶媒および/または水中において、顔料と重合性ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤とを加えて、超音波、ボールミルあるいはサンドグラインダーなどにより分散し湿式粉碎した後に、必要に応じて粉碎処理を続けながら、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、およびメタクリル酸エステル等のモノマーと重合開始剤とを加えて、40～100℃で10～60時間重合反応させることにより、樹脂で被覆された顔料を得ることができる。

[0042] また、顔料表面でグラフト重合させる方法もある。具体的な例としては、水性有機溶媒および/または水中において、シランカップリング処理をした顔料に、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、N—ビニルピロリドン等のモノマーを反応させることで、顔料で被覆された顔料を得ることができる。

[0043] また、両性ポリマーと顔料を有機溶媒中で分散後、水相に転相乳化する方法もある。具体的な例としては、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系高分子化合物であって、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基等のアニオン性基を有する有機高分子化合物の中和物と顔料とを含有する混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に該有機溶媒相を投入することにより自己

分散（転相乳化）させることで、樹脂で被覆された顔料を得ることができる。

[0044] また、溶媒として非水溶媒を使用する方法もある。具体的な例としては、ヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、エクソン社のアイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、フィリップ石油社のソルトール、出光石油化学社のIPソルベント、石油ナフサではシェル石油化学社のS. B. R.、シェルゾール70、シェルゾール71、モービル石油社のベガゾール等の非水溶媒中で、必要によりロジン処理、ポリマー処理、グラフト化処理、プラズマ処理等の方法で表面処理した顔料を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシート粒子として、炭素数1～6の脂肪族カルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、モノクロロ酢酸、トリフロロプロピオン酸等）のビニルエステル類あるいはアリルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸の炭素数1～4の置換されてもよいアルキルエステル類またはアミド類；スチレン誘導体；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；マレイン酸、イタコン酸の環状酸無水物；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；重合性二重結合基含有のヘテロ環化合物等の一官能性重合性単量体の少なくとも一種と、該非水溶媒に溶媒和する部分と、該非水溶媒に溶媒和しにくく、重合により生成する樹脂粒子に会合又は吸着しやすい部分を持っているような、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤を加えた分散液を、重合開始剤の存在下に分散重合させることで、樹脂で被覆された顔料を得ることができる。

[0045] （着色液体 製造方法）

本発明で使用する着色液体は、公知の顔料分散体の製造方法によって得ることができる。

一例を挙げると、前記着色剤、及び溶媒、必要に応じ分散安定化のための分散剤を加えた混合物をビーズミル等の通常の分散機を用いて前記色素を分

散することで得ることができる。また、予め、ビーズミル等の通常の分散機を用いて高濃度の分散液（ミルベース）を作製後、更に非極性溶媒で所望の粘度に混合攪拌して、希釈することで調整できる。

[0046] 颜料を分散させるための攪拌・分散装置としては、ビーズミルの他、たとえば超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシエーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマツト、SCミル、ナノマイザーなど、公知慣用の各種分散機を使用することができる。

[0047] このようにして得られた着色液体は、低粘度である方が光変調のスイッチングにおける応答速度を向上させることができる。このためには、着色液体の粘度が25℃において300 mPa・s未満、より好ましくは100 mPa・s未満が好ましい。

[0048] （着色液体とは混和しない液体（B））

本発明で使用する液体（B）は、前記着色液体（A）が極性溶媒を含有するときは、通常、前記液体（B）には非極性溶媒が使用される。また前記着色液体（A）が非極性溶媒を含有するときは、通常、前記液体（B）には極性溶媒が使用される。

[0049] 前述の通り、前記液体（B）は表示絵柄の背景を示す液体として動作することから、視認性の面から、前記着色液体（A）よりも透過度が高いほうが好ましい。この観点から、前記液体（B）は、着色剤を含まないか（この場合、背景が透明の表示絵柄が得られる）、あるいは画像表示機能に影響を及ぼさない範囲で、例えば前記着色液体（A）よりも透明度が高い状態となるように、着色剤を含んでいてもよい。

具体的には、後述の着色液状組成物が黒色に着色されていた場合、前記液体（B）は透明性を有しておれば無色である必要はなく、有色であってもよい。例えば、色純度と色濃度が高く、透明性の高い着色剤を使用し、シアン、マゼンタ、イエロー、必要に応じて緑や白等に着色した液体（B）とすることができる。

着色剤は色剤として使用されているものなら特に限定はなく、前述の着色液体 (A) で使用する着色剤として使用する有機顔料、無機顔料、染料等が使用できる。デバイスとして使用する場合は、前記着色液体 (A) に使用する色味とは異なる色味の着色剤を選択することが好ましい。

[0050] (添加剤 (C))

本発明で使用する添加剤 (C) は、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤である。添加剤 (C) は、前記着色液体 (A) に添加した後、前記液体 (B) と混合させてもよく、あるいは前記液体 (B) に添加した後前記着色液体 (A) と混合させてもよく、あるいは前記着色液体 (A) と前記液体 (B) と添加剤 (C) とを同時に混合させてもよく、特に限定はない。

[0051] (フッ素系界面活性剤)

本発明の添加剤 (C) として用いることのできるフッ素系界面活性剤は、具体的には、フッ素化アルキル基、フッ素化アルキレン基、フッ素化アルキルエーテル基、及びフッ素化アルキレンエーテル基からなる群から選ばれる少なくともひとつの官能基を有するフッ素系重合体であるフッ素系界面活性剤である。

前記フッ素化アルキル基とは、アルキル基中の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたもの (パーフルオロアルキル基) と、アルキル基中の一部の水素原子がフッ素原子で置換されたもの (例えば、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ —等) との総称であり、直鎖状、分岐状の何れの基でも良い。

またフッ素化アルキルエーテル基は前記フッ素化アルキル基中に酸素原子を含むもの (例えば、 CF_3 — $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_2$ —等) である。

また、フッ素化アルキレン基とは、例えば、炭素原子数 1~3 の 2 価フッ素化アルキル基と酸素原子が交互に連結した構造である。炭素原子数 1~3 の 2 価フッ素化アルキル基は、一種類であっても良いし複数種の混合であっても良い。

またフッ素化アルキレンエーテル基は、前記フッ素化アルキレン基中に酸素

原子を含むものである。

[0052] 一般に、フッ素化アルキル基またはフッ素化アルキレン基は疎水性であり且つ疎油性である。従って、フッ素化アルキル基を有する化合物を界面活性剤として機能させるためには、これが添加される様々な媒体（溶液や樹脂）との相溶性を維持する必要がある。すなわち、前記活性剤は親媒性基（親油性基及び/又は親水性基）を有する必要がある。

本発明においては、媒体は極性媒体あるいは非極性媒体のいずれも使用可能であることから、フッ素系界面活性剤が有する必要のある親媒性基は多様にわたる。このようなフッ素系界面活性剤では、フッ素を含む官能基と、媒体に対して相溶性を維持する親媒性基の組み合わせについて、自由度の高い設計を行うことのできる、重合体を選択することが有利である。このような重合体型のフッ素系界面活性剤は、後述のフッ素化アルキル基、フッ素化アルキレン基、フッ素化アルキルエーテル基、フッ素化アルキレンエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基と、片末端または両末端に重合性基を有する単量体（FM）と、親媒性基を有する単量体（HM）とを共重合させることで得ることができる。

[0053] 前記フッ素化アルキル基、フッ素化アルキレン基、フッ素化アルキルエーテル基、及びフッ素化アルキレンエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基と、片末端または両末端に重合性基を有する単量体（FM）としては、例えば、フッ素化ヘキシルメチル（メタ）アクリレート、2-フッ素化ヘキシルエチル（メタ）アクリレート、フッ素化オクチルメチル（メタ）アクリレート、2-フッ素化オクチルエチル（メタ）アクリレート、フッ素化プタンジオールジ（メタ）アクリレート、フッ素化ヘキサジオール（メタ）アクリレート、フッ素化ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、フッ素化ポリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フッ素化ポリメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、フッ素化ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フッ素化ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、フッ素化ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）

アクリレー ト、フッ素化ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、フッ素化ヘキサノール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト付加物、フッ素化オクタノール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト付加物、フッ素化ヘキサンジオール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト2付加物、フッ素化オクタンジオール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト2付加物、ビス (フッ素化ヘキシル) グリセリン₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト付加物、ビス (フッ素化オクチル) グリセリン₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト2付加物、フッ素化ポリメチレングリコール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト付加物、フッ素化ポリメチレングリコール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト2付加物、フッ素化ポリエチレングリコール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト付加物、フッ素化ポリエチレングリコール₂ イソシアナトエチル (メタ) アクリレー ト2付加物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なおここでのフッ素化とは、アルキル基もしくはアルキレン基の水素原子の一部もしくは全部がフッ素原子で置換されていることを示す。またこれらの単量体 (FM) は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。またフッ素化アルキレン基を有するジ (メタ) アクリレー トは、あまり大量に使用するとゲル化の恐れがあることから、使用量は控えめとすることが好ましい。

なお本発明において (メタ) アクリレー トは特に断りのない限り、アクリレー ト及び/又はメタクリレー トを示す。

[0054] また、親媒性基を有する単量体 (HM) としては、アルキル基を有する単量体、芳香族基を有する単量体、ポリオキシアルキル基を有する単量体、ポリオキシアルキレン基を有する単量体、ポリオルガノシロキサン基を有する単量体、(メタ) アクリルアミド、ビニルピリジン類等があげられ、適宜組み合わせ使用することもできる。

[0055] アルキル基を有する単量体としては、例えば、メチル (メタ) アクリレー ト、エチル (メタ) アクリレー ト、プロピル (メタ) アクリレー ト、ブチル

(メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸の炭素原子数が1~18のアルキルエステル ;ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、ジメチルアダマンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸の炭素原子数1~18の橋架け環状アルキルエステル ;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のアルキルマレイミド類などが挙げられる。

[0056] 芳香族基を有する単量体としては、同一分子内に、ビニル基と、置換基を有していてもよいベンゼン環やナフタレン環等の芳香環とを併せ持つ構造を有する単量体であれば、特に制限なく用いることができる。例えば、スチレン、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0057] ポリオキシアルキル基またはポリオキシアルキレン基を有する単量体としては、例えばポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール・プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール・テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール・テトラメチレングリコール) モノ (

メタ) アクリレー ト、ポリプロピレングリコール・ポリテトラメチレンダリ
 コールモノ (メタ) アクリレー ト、ポリ (プロピレングリコール・プチレン
 グリコール) モノ (メタ) アクリレー ト、ポリプロピレングリコール・ポリ
 プチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、ポリ (エチレングリコール
 ・プチレングリコール) モノ (メタ) アクリレー ト、ポリエチレングリコー
 ル・ポリプチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、ポリ (テトラエチ
 レングリコール・プチレングリコール) モノ (メタ) アクリレー ト、ポリテ
 トラエチレングリコール・ポリプチレングリコールモノ (メタ) アクリレー
 ト、ポリプチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、ポリ (エチレング
 リコール・トリメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレー ト、ポリエチ
 レングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、
 ポリ (プロピレングリコール・トリメチレングリコール) モノ (メタ) アク
 リレー ト、ポリプロピレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ (メ
 タ) アクリレー ト、ポリ (トリメチレングリコール・テトラメチレンダリ
 コール) モノ (メタ) アクリレー ト、ポリトリメチレングリコール・ポリテ
 トラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、ポリ (プチレングリコ
 ール・トリメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレー ト、ポリプチレン
 グリコール・ポリトリメチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト等が挙
 げられる。

[0058] ポリオルガノシロキサン基を有する単量体としては、3 _ (メタ) アクリ
 ロキシプロピルトリメトキシシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルメ
 チルジメトキシシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルジメチルメトキ
 シシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 _ (メ
 タ) アクリロキシプロピルエチルジェトキシシラン、3 _ (メタ) アクリ
 ロキシプロピルジェチルエトキシシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピ
 ルメチルジェトキシシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルトリクロロ
 シシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルモノメチルジクロロシシラン
 、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルジメチルクロロシシラン、3 _ (メタ)

アクリロキシプロピルモノエチルジクロロシラン、3 _ (メタ) アクリロキシプロピルジェチルクロロシラン等のシランカッピング基含有単量体、3 - (1, 1, 2, 2, 2 _ ペンタメチルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、3 _ (2, 2, 2 _ トリメチル _ 1, 1 - ジフエニルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、3 _ (1, 2, 2, 2 - テトラメチル - 1 - フエニルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、3 - (2, 2, 2 _ トリメチル _ 1, 1 - ジプロピルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、3 _ (2, 2, 2 _ トリメチル _ 1, 1 - ジオクチルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、3 _ (2, 2, 2 _ トリメチル - 1, 1 - ジドデシルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、3 _ (1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 _ ヘプタメチルトリシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート、2 _ (2 _ (1, 1, 2, 2, 2 _ ペンタメチルジシロキシ) - エトキシ) エチル (メタ) アクリレート、1, 1 - トリフルオロメチル - 3 _ (1, 1, 2, 2, 2 - ペンタメチルジシロキシ) - プロピル (メタ) アクリレート等のシリコーン鎖含有単量体等が挙げられる

[0059] (メタ) アクリルアミドとしては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - エチル (メタ) アクリルアミド、N - プロピル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - ヘキシル (メタ) アクリルアミド、N - オクチル (メタ) アクリルアミド、N - ドデシル (メタ) アクリルアミド、N - エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - 2 - エトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル (メタ) アクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、6 _ アクリルアミドヘキサノ酸等が挙げられる。

[0060] ビニルピリジン類としては、例えば、2 _ ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、4 _ ビニルピリジン、6 _ メチル _ 2 _ エテニルピリジン、6 - エチル - 2 _ エテニルピリジン、1 _ ビニルピリジン _ 2 (1 H) - オン等が挙げられる。

[0061] 前記フッ素系界面活性剤は、前記単量体を公知の方法で共重合させて得ることもできるし、市販品を利用することもできる。共重合方法としては例えば、前記単量体 (F M) 及び前記単量体 (H M)、必要に応じて用いるこれら以外の重合性単量体を有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を使用して重合させる方法が挙げられる。ここで用いる有機溶媒としては、ケトン類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、炭化水素類が好ましく、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、沸点、相溶性、重合性を考慮して適宜選択される。ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が例示できる。さらに必要に応じてラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤を使用することができる。

[0062] また、市販品としては、DIC社のメガファック、AGCセイミケミカル社のサーフロン、ネオス社のフタージェント、3M社のノベック等が挙げられる。

[0063] 本発明で使用するフッ素系界面活性剤の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は特に限定はなく、非極性溶媒に添加した際の所望される粘度等に応じて適宜選択することができる。例えば数平均分子量 (M_n) は、500～20,000の範囲が好ましく、1,500～10,000の範囲がより好ましい。また、重量平均分子量 (M_w) は、2,000～100,000の範囲が好ましく、3,000～50,000の範囲がより好ましい。なお、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (以下、「GPC」と略記する。) 測定に基づきポリス

チレン換算した値である。なお、GPCは測定装置 東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、を使用し、標準試料として単分散ポリスチレンを使用した。

[0064] また、前記フッ素系界面活性剤の原料として用いる前記単量体 (FM)、前記単量体 (HM)、及び必要に応じて用いるこれら以外の重合性単量体の合計中のフッ素含有率も特に限定はなく、極性溶媒に添加した際の所望される粘度等に応じて適宜選択することができる。尚、前記フッ素系重合体中のフッ素原子含有率は、前記フッ素系重合体を燃焼分解させた後、分解物を水又はアルカリ水で抽出させイオンクロマトグラフィー法によってフッ素イオン濃度を定量することにより算出可能である。

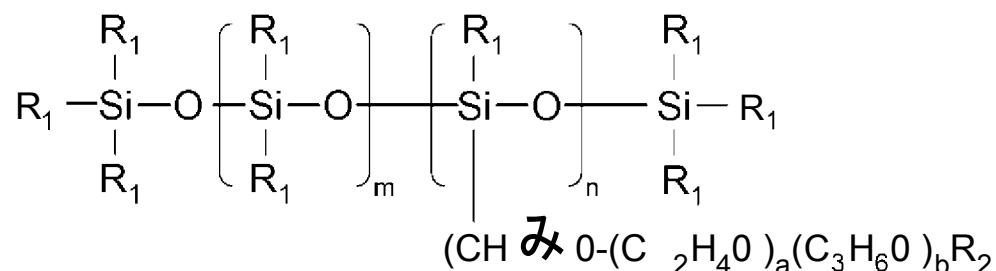
[0065] (フッ素系界面活性剤 : 含有量)

前記着色液体 (A) 及び着色液体とは混和しない液体 (B) からなる分離液状着色組成物に対する前記フッ素系界面活性剤の添加量は、0.0005 ~ 10 重量%の範囲が好ましく、0.0001 ~ 5 重量%がより好ましく、0.001 ~ 2 重量%がさらに好ましい。

[0066] (シリコーン系界面活性剤)

本発明で添加剤 (C) として用いることのできるシリコーン系界面活性剤としては、シリコーン鎖と親媒性基をともに分子中に含む界面活性剤が挙げられる。中でも、シリコーン主鎖にアルキレンオキシドが付加した一般式 (1) で表されるアルキレンオキシド変性ポリオルガノシロキサンが好ましく、更に好ましくは、アルキレンオキシド変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0067] [化1]



(1)

[0068] 前記一般式 (1) において、 R_1 は各々異なってもよい水素原子又は炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基又はアリール基、 R_2 は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基又はアリール基、 m 、 n 、 p 、 a 及び b は各々独立して繰り返し単位の整数を表し、 m は $1 \leq m \leq 100$ 、 n は $1 \leq n \leq 100$ 、 p は $0 \leq p \leq 10$ 、 a は $1 \leq a \leq 100$ 、 b は $0 \leq b \leq 100$ の正数である。

[0069] 前記シリコーン系界面活性剤は市販品を使用することができ、例えば、東レダウコーニング社製や信越化学社製等のポリエーテル変性シリコーン等が使用できる。

[0070] 本発明においては、前記シリコーン系界面活性剤のHLB値が4以上であることが好ましく、4 ~ 14 であることがなお好ましい。HLB値が4を下回ると、着色液体と着色液体とは混和しない液体との界面に凝集物が発生する可能性があり、エレクトロウエツティング特性に悪影響を及ぼす恐れがある。一方HLB値が14を越えると、ガラス基材に着色剤の付着が発生し、エレクトロウエツティング特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

なおHLB値は界面活性剤の親水性、親油性を表す指標として用いられるものであって、計算方法がいくつか提案されている。本発明においては特に限定はない。例えば界面活性剤の市販品にはHLBが明記されておりこれを指標とすることができる。またHLBが記載されていない界面活性剤については、計算により求めることができる。HLBの計算方法の代表的なものに「グリフィン法」、「川上法」、「デビス法」等（資料 (S-1) ~ (S-7) 「新界面活性剤」発行所三共出版株式会社 昭和50年10月10日初版発行）、(S-8) ~ (S-15) 「非イオン界面活性剤」発行所誠文堂新光社 昭和37年10月25日 第1版発行）参照）があり、この中でグリフィン法は製品のケン化価と酸の酸価から求める方法であり、例えば、ノニオン系界面活性剤HLB値は、グリフィン法をエチレンオキシド鎖を有する界面活性剤にあてはめた、下記の式で算出することもできる。

[0071] [数 1]

$$HLB = \left[\left\{ \left(\text{エチレンオキシド鎖の分子量} \right) / \left(\text{界面活性剤の分子量} \right) \right\} \times 100 \right] \div 5$$

[0072] (シリコーン系界面活性剤 : 添加量)

前記着色液体 (A) 及び着色液体とは混和しない液体 (B) からなる分離液状着色組成物に対する前記シリコーン系界面活性剤の添加量は、少なくとも 0.0005 重量%以上添加すれば本発明の効果を得ることができる。添加量が 0.0005 重量%未満であると、前記着色液体 (A) と前記液体 (B) との間に安定的な界面を形成することができないおそれがある。上限としては 5 重量%以内であればよく、0.005 ~ 3 重量%の範囲が好ましく、0.01 ~ 1 重量%がより好ましい。添加量が 5 重量%より多くなると、分離液状着色組成物に濁りが発生し、エレクトロウエツティング特性に悪影響を与える恐れがある。

[0073] 界面活性機能を有する添加剤 (C) を添加することで、前記着色液体 (A) と前記液体 (B) との界面張力を調製することが可能である。前記添加剤 (C) であるフッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤は界面張力調整機能が高く、少量の添加で目的の界面張力を得ることができ、エレクトロウエツティング特性に悪影響を及ぼさない。また前記添加剤 (C) は、前記着色液体 (A) と前記液体 (B) との界面に存在するために、前記着色液体中の着色剤が界面を超えて前記液体 (B) 側に混入することを防ぐことができ、結果、液体 (B) 中に存在する着色液体 (A) からなる液滴の光変調機能を安定的に維持することが可能となる。

[0074] (添加剤 (C) : 添加方法)

前記添加剤 (C) は、前記着色液体 (A) または前記液体 (B) のいずれか、もしくは両方に含有させることができるが、その添加する手段は公知慣用の添加方法のいずれを用いてもよく、また添加させる時期も任意の時期に行うことができる。例えば、前記着色液体 (A) を得る製造工程において、着色剤を溶媒に分散・溶解させる前に、溶媒の一部に前記添加剤 (C) をあ

らかじめ溶解・混合した後、残りの溶媒で希釈してもよく、あるいは着色剤を分散・溶解させた前記着色液体 (A) に前記添加剤 (C) を直接溶解・混合することもできる。また前記液体 (B) に前記添加剤 (C) を添加する場合には、前記液体 (B) に直接前記添加剤 (C) を添加することができる。さらには、前記着色液体 (A) と前記液体 (B) を混合させて分離液状着色組成物を製造した後に、前記添加剤 (C) を公知慣用の方法で添加することも可能である。

[0075] (その他の添加物)

本発明の分離液状着色組成物には、その他、本発明の効果を損なわない範囲において、界面活性剤、分散剤、湿潤剤、増粘剤、保存料、粘度安定剤、粉碎助剤、充填剤、沈殿防止剤、光保護剤、酸化防止剤、殺生物剤、脱気剤／消泡剤、発泡抑制剤、ベーキング防止剤等添加剤を加えても良い。これらは、導電率を増加させない程度にとどめておくことが望ましい。例えば使用可能な分散剤としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、polyvinyl oxazolidones、ポリスチレン、ポリエポキシド、ポリウレタン、及びポリビニルハロゲン等が挙げられる。市販の分散剤としては、LUBRIZOL社のソルスパース、EVONIK社のTegoseperse、B八三「社の「べ八、ビッケミー社のDISPERBYK等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0076] (エレクトロウエッティング方式のデバイス)

本発明の分離液状着色組成物は、外部電場を利用して着色液状組成物を移動させるエレクトロウエッティング方式のデバイスに好適に使用可能である。特に着色剤として顔料を使用すると、より耐光性等に優れ好ましい。中でも、画像表示デバイスに使用すること、本発明の効果である分散安定性により、長期間にわたるデバイスの安定駆動を最大限に発揮でき好ましい。

前記分離液状着色組成物を使用できるエレクトロウエッティング方式のデバイスの一例を挙げる。

即ち、電極を設けた層の間に表示用空間を備え、該表示用空間には、前記

分離液状着色組成物が充填されている。

前記表示用空間の表示側の前記層は着色液状組成物が透視できる透明等の層とされる一方、非表示側の前記層は光散乱層とされ、前記着色液状組成物への電圧印加時に前記表示側空間に前記着色液状組成物がエレクトロウエッティング現象で移動され或いは表示側の表面積を増大させて着色表示させる。

[0077] 前記液状組成物中に光散乱分子を配合して光散乱流体とすると、前記非表示側の層に光散乱層を配置しない構成とすることができる。

[0078] 具体的には、表示側となる上部層と、貫通孔を有する光散乱体からなる中間層と、下部層とを備え、上部層と中間層との間に表示側上部空間、中間層と下部層との間に下部空間を設け、下部空間、貫通孔、上部空間を密閉された連通流路からなる液体貯留部とする。液体貯留部に、前記分離液状着色組成物が充填されている。これら上下空間を前記貫通孔で連通した着色液状組成物の通路を備え、前記着色液状組成物への電圧の印加の有無で表示側上部空間へ着色液状組成物をエレクトロウエッティング方式で流入・流出させる。

流入時には着色画像が表示され、流出時には前記光散乱体の光散乱による白色表示が行われる。

[0079] 前記デバイスでは、上部層に電極を配置すると共に、貫通孔の内面に電極を配置した2端子構造とし、該2端子をスイッチを介して接続し、該スイッチをオン・オフすることで前記表示側の上部空間に着色液状組成物を流入させて着色画像を表示すると共に、前記上部空間から着色液状組成物を流出させて白色散乱画面に切り替えることができる。あるいは、前記2端子構造に代えて、3端子構造としてもよい。

前記3端子構造では、上部空間の上面あるいは/及び下面に上部電極、下部空間の上面あるいは/及び下面に下部電極、前記白色散乱シートの貫通孔の内面に沿って配置される共通電極を設け、共通電極と上部電極、該共通電極と下部電極に接続すると共に回路開閉手段がそれぞれ介設された上部側電

源回路と下部側電源回路を備え、上部側電源回路の回路開閉手段と下部側電源回路の回路開閉手段とを交互に開閉させ、前記上部空間への前記着色液状組成物の流入・流出が切り替えられる表示装置としてもよい。

該3端子構造とすると、上部空間への着色液状組成物の流入・流出を上部側電源回路と下部側電源回路との交互の開閉による行うため、上部空間への着色液状組成物の流入・流出速度を迅速に行うことができる。

[0080] 前記デバイスを前記いずれの構成としても、前記電極の着色液状組成物と接する側には誘電体層を配置することもできる。該誘電体層には、例えば、パリレンあるいは酸化アルミナを含有させ、その層厚を $1 \sim 0,1 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

また、該誘電体層の表面に、電圧の印加時には親水層となる撥水膜を積層し、着色液状組成物に撥水膜が接触する構成とすると、着色液状組成物を高速で移動あるいは表面積を増減できるため、動画表示として好適とものとなる。

[0081] 前記デバイスは、前記表示用空間を各画素毎に仕切壁で仕切り、各画素毎に用いる前記着色液状組成物はR、G、Bのいずれかの着色液体あるいはC、M、Y、Kのいずれかの液体とし、表示用空間に着色液状組成物が導入されて広がることにより、フルカラーの画像表示をさせ、かつ、該着色液状組成物を高速移動させることで、フルカラーの動画表示を行う構成としている。

[0082] また前記デバイスは、前記表示用空間を光が通過する前後において、R、G、BあるいはC、M、Y、Kのいずれかのカラーフィルターを形成し、さらに光変調を行う構成とすることができる。

実施例

[0083] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、下記実施例に何ら制限されるものではない。なお、以下実施例中にある%は質量換算である。また、下記合成例において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、下記の条件でGPC測定により求めた。

[0084] [GPC 測定条件]

測定装置 : 東ソー株式会社製 「HLC-8220 GPC」、

カラム : 東ソー株式会社製 ガードカラム 「HHR-H」 (6.0 mm に D
. X 4 cm)

+ 東ソー株式会社製 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8 mm に
D. X 30 cm)

+ 東ソー株式会社製 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8 mm に
D. X 30 cm)

+ 東ソー株式会社製 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8 mm に
D. X 30 cm)

+ 東ソー株式会社製 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8 mm に
D. X 30 cm)

検出器 : ELSA (オルテック製 「ELSD2000」)

データ処理 : 東ソー株式会社製 「GPC-8020 モデル II データ解析バ
ージョン4.30」

測定条件 : カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン (THF)

流速 1.0 ml/分

試料 : 樹脂固形分換算で 1.0% のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフイ
ルターでろ過したもの (5 バルブ)。

標準試料 : 前記 「GPC-8020 モデル II データ解析バージョン4.3
0」 の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレ
ンを用いた。

[0085] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製 「A-500」

東ソー株式会社製 「A-1000」

東ソー株式会社製 「A-2500」

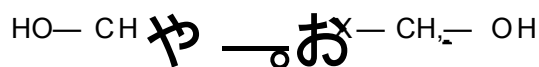
東ソー株式会社製 「A-5000」

東ソー株式会社製 「F - 1」
 東ソー株式会社製 「F - 2」
 東ソー株式会社製 「F - 4」
 東ソー株式会社製 「F - 10」
 東ソー株式会社製 「F - 20」
 東ソー株式会社製 「F - 40」
 東ソー株式会社製 「F - 80」
 東ソー株式会社製 「F - 128」
 東ソー株式会社製 「F - 288」
 東ソー株式会社製 「F - 550」

[0086] (合成例 1)

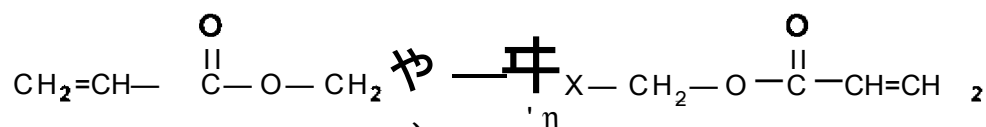
攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記式 (X - 1) で表される両末端に水酸基を有するパーフルオロアルキレンポリエーテル化合物 20 g、溶媒としてジイソプロピルエーテル 20 g、重合禁止剤として p-メトキシフェノール 0.02 g 及び中和剤として トリエチルアミン 3.1 g を仕込み、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内を 10℃ に保ちながらアクリル酸クロライド 2.7 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、10℃ で 1 時間攪拌し、昇温して 30℃ で 1 時間攪拌した後、50℃ に昇温して 10 時間攪拌することにより反応を行い、ガスクロマトグラフィ測定にてアクリル酸クロライドの消失が確認された。次いで、溶媒としてジイソプロピルエーテル 40 g を追加した後、イオン交換水 80 g を混合して攪拌してから静置し水層を分離させて取り除く方法による洗浄を 3 回繰り返した。次いで、重合禁止剤として p-メトキシフェノール 0.02 g を添加し、脱水剤として硫酸マグネシウム 8 g を添加して 1 日間静置することで完全に脱水した後、脱水剤を濾別した。次いで、減圧下で溶媒を留去することによって、下記式 (X - 2) で表されるポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖とその両末端にアクリロイル基を有する重合性単量体 (M - 1) を得た。

[0087] [化2]



(X - 1)

[0088] [化3]



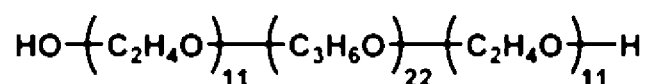
(X - 2)

[0089] (式中、X はパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、1分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均7個、パーフルオロエチレン基が平均8個存在するものであり、フッ素原子の数が平均46である。また、GPCによる数平均分子量は1,500である。)

[0090] (合成例2)

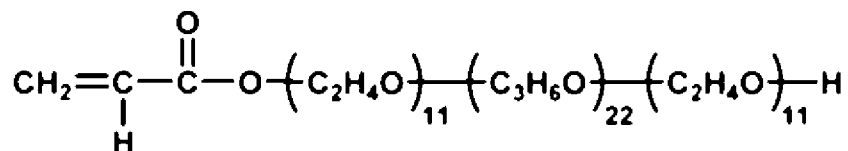
攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記式(Y-1)で表されるエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体30g、アクリル酸2.8g、溶媒としてトルエン64g、重合禁止剤としてフエノチアジン0.03g及び触媒としてメタンスルホン酸0.6gを仕込み、空気気流下にて攪拌を開始し、120℃へ加熱、還流脱水した。0.63gの脱水を確認後、65℃へ冷却し、トリエチルアミンにて中和した。中和後、85℃へ昇温し、イオン交換水2.3gを加え、分液、下層抜き出しを行った。下層のpHを測定し、pHが7以上となるまで、洗浄操作を繰り返し実施した。30℃に冷却後、減圧下で溶媒を留去することによって、下記式(Y-2)で表される重合性単量体(M-2)を得た。

[0091] [化4]



(Y - 1)

[0092] [化5]



(Y - 2)

[0093] (合成例3 フッ素系界面活性剤 (CF₁) の合成)

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置、温度計を備えたガラスフラスコに、メチルイソブチルケトン133gを入れ、窒素気流中、攪拌しながら90℃に昇温した。次いで、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルアクリレート (以下、TDFOA) 50g、ステアリルアクリレート50gをメチルイソブチルケトン80gに溶解させたモノマー溶液と、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート6gをメチルイソブチルケトン20gに溶解させたラジカル重合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別の滴下装置にセットし、フラスコ内を90℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で10時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去することにより、フッ素系界面活性剤 (CF₁) を得た。このフッ素系界面活性剤 (CF₁) は、数平均分子量3, 800、重量平均分子量7, 500であった。

[0094] (合成例4 フッ素系界面活性剤 (CF₂) の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、メチルイソブチルケトン297.5gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、合成例1で得られた重合性単量体 (M₁) 59.5gと、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート238gをメチルイソブチルケトン154.4gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート44.6gをメチルイソブチルケトン100.6gに溶解した重合開始剤溶液との3種類

の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で10時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することによって、フッ素系界面活性剤 (CF-2) を得た。このフッ素系界面活性剤 (CF-2) の分子量をGPC (ポリスチレン換算分子量) で測定した結果、数平均分子量2,500、重量平均分子量6,000であった。

[0095] (合成例5 フッ素系界面活性剤 (CF-3) の合成)

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置、温度計を備えたガラスフラスコに、トルエン200gを入れ、窒素気流中、攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、TDFOA31g及び合成例2で得た重合性単量体 (M-2) 69gをトルエン125gに溶解したモノマー溶液と、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート8gをトルエン20gに溶解したラジカル重合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で13時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することにより、フッ素系界面活性剤 (CF-3) を得た。このフッ素系界面活性剤 (CF-3) の分子量をGPC (ポリスチレン換算分子量) で測定した結果、数平均分子量5,400、重量平均分子量10,700であった。

[0096] (合成例6 フッ素系界面活性剤 (CF-4) の合成)

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置、温度計を備えたガラスフラスコに、トルエン200gを入れ、窒素気流中、攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、TDFOA37g及び合成例1で得た重合性単量体 (M-1) 63gをトルエン125gに溶解したモノマー溶液と、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート8gをトルエン20gに溶解したラジカル重合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で13時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することにより、フッ素系界面活性剤 (CF-4) を得た。このフッ素系界面活性剤 (CF-4) の分

子量をGPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した結果、数平均分子量5,000、重量平均分子量10,100であった。

[0097] （合成例7 フッ素系界面活性剤（CF₃-5）の合成）

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置、温度計を備えたガラスフラスコに、メチルイソブチルケトン133gを入れ、窒素気流中、攪拌しながら90℃に昇温した。次いで、TDFOA32g、繰り返し単位数1のオキシプロピレン部位と平均繰り返し単位数6のオキシブチレン部位を有するプロピレングリコール・ポリブチレングリコールモノメタクリレート68gをメチルイソブチルケトン80gに溶解させたモノマー溶液と、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート6gをメチルイソブチルケトン20gに溶解させたラジカル重合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別の滴下装置にセットし、フラスコ内を90℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で10時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去することにより、フッ素系界面活性剤（CF₃-5）を得た。このフッ素系界面活性剤（CF₃-5）は、数平均分子量3,600、重量平均分子量9,500であった。

[0098] （合成例8 フッ素系界面活性剤（CF₃-6）の合成）

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、メチルイソブチルケトン297.5gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、TDFOA45gと、ポリエチレングリコールモノアクリレート、オキシエチレン単位の繰り返し数（平均10）55gをメチルイソブチルケトン154.4gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート6gをメチルイソブチルケトン100.6gに溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で10時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去することによって、フッ素系界面活性剤（CF₃-6）を得た。このフッ素系界面活性剤（CF₃-6）の分子量をGPC（ポ

リスチレン換算分子量)で測定した結果、数平均分子量 2,800、重量平均分子量 6,700 であった。

[0099] (合成例 9 フッ素系界面活性剤 (CF₇) の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、メチルイソブチルケトン 200 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 105℃ に昇温した。次いで、TDFOA 30 g と、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、オキシプロピレン単位の繰り返し数 (平均 6) 70 g をメチルイソブチルケトン 100 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 6 g をメチルイソブチルケトン 100 g に溶解した重合開始剤溶液との 3 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105℃ に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃ で 10 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することによって、フッ素系界面活性剤 (CF₇) を得た。このフッ素系界面活性剤 (CF₇) の分子量を GPC (ポリスチレン換算分子量) で測定した結果、数平均分子量 39,000、重量平均分子量 107,000 であった。

[0100] (シリコーン系界面活性剤 (CS-1) ~ (CS-6) 及び (CSH-1))

シリコーン系界面活性剤としては、以下の信越シリコーン (株) 社製のポリエーテル変性シリコーンオイルを使用した。

(CS-1) : KF-354L (HLB = 16)

(CS-2) : KF-640 (HLB = 14)

(CS-3) : KF-351A (HLB = 12)

(CS-4) : KF-615A (HLB = 10)

(CS-5) : KF-352A (HLB = 7)

(CS-6) : KF-945 (HLB = 4)

(CS-7) : X-22-2516 (HLB = 1)

[0101] (合成例 10 被覆顔料用アクリル樹脂溶液 (D-1) の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、酢酸プチルの40.8gを仕込んで80℃に昇温し、同温度に達したところで、ステアリルアクリレート57g、ジメチルアミノエチルメタクリレート3g、2,2'-アゾビス(2-メチルプチロニトリル)0.4g、酢酸プチル19.2gからなる混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後90℃に昇温し、10時間保持して反応を続行した。

反応液の温度を50℃に下げ、t-ブチルピロカテコール0.01gを酢酸プチル0.9gに溶解した溶液を加え、さらにダリシジルメタクリレート0.9gを加えた後に、80℃まで昇温し、同温度で10時間反応を行う事で、アクリル樹脂溶液(D-1)を得た。

[01 02] (合成例 1 1 分散用樹脂 (D-2) の合成)

攪拌装置、滴下装置、還流装置を有する反応容器にメチルエチルケトン100gを仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した。反応容器内を窒素雰囲気中に保ちながら加温し、メチルエチルケトン還流状態とした後、滴下装置からスチレン86g、アクリル酸6g、メタクリル酸7.9g、アクリル酸プチル0.1g及び重合触媒(2,2'-アゾビス(2-メチルプチロニトリル))8gの混合液を2時間かけて滴下した。なお滴下の途中より、反応系の温度を80℃に保った。

滴下終了後、同温度でさらに25時間反応を続けた。なお、反応の途中において、原料の消費状況を確認しながら、適宜、重合触媒を追加した。反応終了後、メチルエチルケトンを減圧下で留去し、得られた個体を粉碎して、スチレン-アクリル酸系共重合体(D-2)の粉体を得た。

以上により、スチレン/アクリル酸/メタクリル酸/アクリル酸プチル=86/6/7.9/0.1(重量%)であり、重量平均分子量11000、酸価98mg KOH/gであるスチレンアクリル酸系樹脂(D-2)を製造した。

[01 03] (調製例 1 被覆顔料(PC)の調製)

MA8(三菱化学社製カーボンブラック)を25g、前記アクリル樹脂溶

液 (D — 1) 17.1 g、テトラデカン 108.5 g、0.5 mm ジルコニアビーズ 400 g をポリエチレン広口瓶に入れ、ペイントシェイカー (東洋精機株式会社) で 120 分間混合を行った。テトラデカン 32.5 g で希釈した後、ジルコニアビーズを除去し、顔料混合液を作成した。得られた顔料混合液 229 g を温度計、攪拌機、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに仕込んだ後、メタクリル酸メチル 1.5 g 及びエチレングリコールジメタクリレート 2.7 g の重合性単量体組成物に 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピルニトリル) 0.8 g を溶解したものを加えた。室温で 30 分間攪拌を続けた後、80℃に昇温し、同温度で 15 時間反応を続け、固形分比率約 16% の被覆顔料 (PC) のテトラデカン分散液を得た。被覆顔料 (PC) は必要に応じてろ過、または遠心分離等で洗浄を行った。

[01 04] (参考例 1 極性溶媒 (P) の調製)

1 L のポリエチレン瓶に、エチレングリコール (和光純薬工業社製) 500 g とイオン交換水 500 g とをとり、ペイントコンディショナーで 30 分間混合することで極性溶媒 (P) を得た。

[01 05] (実施例 着色液体の製造方法)

(実施例 1)

ガラスフラスコに、着色剤として # 2300 (三菱化学 (株) 社製カーボンブラック) 1 g と、非極性溶媒として p-キシレン 99 g を仕込み、超音波分散機を用いて 15 分間分散し、着色液体 (A _ 1) を得た。

[01 06] (実施例 2)

着色剤として被覆顔料 (PC) のテトラデカン分散液 17.6 g、非極性溶媒としてテトラデカン 22.4 g を仕込み、超音波分散機で 2 時間超音波分散を行って着色液体 (A _ 2) を得た。

[01 07] (実施例 3)

100 ml のポリエチレン瓶に、MA-8 (三菱化学 (株) 社製カーボンブラック) 3 g、KF-859 (信越化学工業 (株) 社製アミノ変性シリコ

ーンオイル) 3 g、KF-96-2cs (信越化学工業 (株) 社製ジメチルシリコンオイル) 24 g、0.5 mmジルコニアビーズを180 g加えて、ペイントコンディショナーで120分分散し着色液体 (A-3) を得た。

[01 08] (実施例 4)

100 ml のポリエチレン瓶に、Fastgen Blue TGR (DIC (株) 社製フタロシアニン顔料) 3 g、ソルスパス 11200 (ループリゾール (株) 社製) 6 g、テトラデカン 21 g、0.5 mmジルコニアビーズを180 g加えて、ペイントコンディショナーで120分分散し着色液体 (A-4) を得た。

[01 09] (実施例 5)

100 ml のポリエチレン瓶に、Cinquasia Magenta L4400 (BASF (株) 社製キナクリドン顔料) 3 g、ソルスパス 11200 (ループリゾール (株) 社製) 6 g、テトラデカン 21 g、0.5 mmジルコニアビーズを180 g加えて、ペイントコンディショナーで120分分散し着色液体 (A-5) を得た。

[01 10] (実施例 6)

100 ml のポリエチレン瓶に、Fast Yellow 7413 (山陽色素 (株) 社製アゾ顔料) 3 g、ソルスパス 11200 (ループリゾール (株) 社製) 6 g、テトラデカン 21 g、0.5 mmジルコニアビーズを180 g加えて、ペイントコンディショナーで120分分散し着色液体 (A-6) を得た。

[01 11] (実施例 7)

100 ml のポリエチレン瓶に、Fastgen Blue TGR (DIC (株) 社製フタロシアニン顔料) 4 g、分散用樹脂 (D-2) 2.4 g、ジエチレングリコール 4 g、イオン交換水 29.4 g、0.5 mmジルコニアビーズを180 g加えて、ペイントコンディショナーで120分分散し着色液体 (A-7) を得た。

[01 12] (実施例 8)

100 ml のポリエチレン瓶に、C i n q u a s i a M a g e n t a L 4 4 0 0 (B A S F (株) 社製キナクリドン顔料) 4 g、(D - 2) 2 . 4 g、ジエチレングリコール 4 g、イオン交換水 2 9 . 4 g、0 . 5 mm ジルコニアビーズを 1 8 0 g 加えて、ペイントコンディショナーで 1 2 0 分分散し着色液体 (A _ 8) を得た。

[01 13] (実施例 添加剤 (C) としてフッ素系界面活性剤を使用した分離液状着色組成物の製造方法)

(実施例 9)

5 0 m L のガラス瓶に、着色液体 (A — 1) 1 0 g と、イオン交換水 1 0 g に合成例 3 で得たフッ素系界面活性剤 (C F — 1) を 0 . 0 1 g 溶解させた液体 (B _ 1) を仕込み、分離液状着色組成物 (J 1) を得た。

[01 14] (実施例 1 0)

液体 (B — 1) の代わりに、イオン交換水 1 0 g に合成例 4 で得たフッ素系界面活性剤 (C F — 2) を 0 . 0 1 g 溶解させた液体 (B — 2) を用いた以外は実施例 9 と同じ操作を行い、分離液状着色組成物 (J 2) を得た。

[01 15] (実施例 1 1)

5 0 m L のガラス瓶に、着色液体 (A — 1) 1 0 g と、合成例 3 で得たフッ素系界面活性剤 (C F — 1) を 0 . 0 1 g 溶解させた。次いで、同じガラス瓶に液体 (B) としてイオン交換水 1 0 g を仕込み、分離液状着色組成物 (J 3) を得た。

[01 16] (実施例 1 2)

5 0 m L のガラス瓶に、着色液体 (A — 1) 1 0 g と、合成例 4 で得たフッ素系界面活性剤 (C F — 2) を 0 . 0 1 g 溶解させた。次いで、同じガラス瓶に液体 (B) としてイオン交換水 1 0 g を仕込み、分離液状着色組成物 (J 4) を得た。

[01 17] (実施例 1 3)

5 0 m L のガラス瓶に着色液体 (A _ 1) 1 0 g に、合成例 5 で得たフッ素系界面活性剤 (C F — 3) を 0 . 0 1 g 溶解させた。次に、同じガラス瓶

に液体 (B) としてイオン交換水 10 g を仕込み、分離液状着色組成物 (J 5) を得た。

[01 18] (実施例 14)

50 mL のガラス瓶に着色液体 (A-1) 10 g に、合成例 6 で得たフッ素系界面活性剤 (CF-4) を 0.01 g 溶解させた。次に、同じガラス瓶に液体 (B) としてイオン交換水 10 g を仕込み、分離液状着色組成物 (J 6) を得た。

[01 19] (比較例 1)

50 mL のガラス瓶に、着色液体 (A-1) 10 g と、液体 (B) としてイオン交換水 10 g を仕込み、分離液状着色組成物 (H 1) を得た。

[01 20] 表 1 に、実施例の分離液状着色組成物 J 1 ~ J 6、及び比較例の分離液状着色組成物 H 1 の組成を示す。なお表中、実は実施例の略であり、比は比較例の略である。

[01 21] [表 1]

実施例・比較例番号		実9	実10	実11	実12	実13	実14	比1
分離液状着色組成物のサンプル名		J1	J2	J3	J4	J5	J6	H1
着色液体 (A)	着色液体	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	添加剤 (C)	なし	なし	CF-1	CF-2	CF-3	CF-4	なし
液体 (B)	液体	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水
	添加剤 (C)	CF-1	CF-2	なし	なし	なし	なし	なし
分離液状着色組成物に対する添加剤 (C) の濃度		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0%

[01 22] (実施例)

表 2 ~ 表 4 に示した組成からなる液体 (B) の実施例 (BF-1) ~ (BF-17) を用いて、表 5 ~ 表 8 に示した実施例の分離液状着色組成物 (J 7) ~ (J 26)、及び比較例の分離液状着色組成物 (H 2) ~ (H 8) を得た。

具体的には、液体 (B) の実施例 (BF-1) ~ (BF-17) 10 g と、着色液体 (A-2) ~ (A-8) 1 g とを、20 mL のガラス瓶に仕込み、分離液状着色組成物を得た。

[0123] [表2]

実施例・比較例番号		実15	実16	実17	実18	実19	実20
液体(B)	サンプル名	BF-1	BF-2	BF-3	BF-4	BF-5	BF-6
	溶媒名	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG
	添加剤(C)	CF-3	CF-3	CF-4	CF-4	CF-5	CF-5
	添加剤(C)の添加量(%)	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%

[0124] [表3]

実施例・比較例番号		実21	実22	実23	実24	実25	実26
液体(B)	サンプル名	BF-7	BF-8	BF-9	BF-10	BF-11	BF-12
	溶媒名	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG
	添加剤(C)	CF-5	CF-5	CF-6	CF-6	CF-6	CF-6
	添加剤(C)の添加量(%)	0.005%	0.001%	0.1%	0.01%	0.005%	0.001%

[0125] [表4]

実施例・比較例番号		実27	実28	実29	実30	実31
液体(B)	サンプル名	BF-13	BF-14	BF-15	BF-16	BF-17
	溶媒名	DEG	DEG	P	P	オクタノール
	添加剤(C)	CF-7	CF-7	CF-5	CF-6	CF-3
	添加剤(C)の添加量(%)	0.1%	0.01%	0.1%	0.1%	0.2%

[0126]

[表 5]

実施例・比較例番号	比2	実32	実33	実34	実35	実36	実37
分離液状着色組成物のサンプル名	H2	J7	J8	J9	J10	J11	J12
着色液体(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
液体(B)	DEG	BF-1	BF-2	BF-3	BF-4	BF-5	BF-6
分離液状着色組成物に対する添加剤(C)の濃度	0%	0.09%	0.009%	0.09%	0.009%	0.09%	0.009%

[0 127] [表 6]

実施例・比較例番号	実38	実39	実40	実41	実42	実43	実44
分離液状着色組成物のサンプル名	J13	J14	J15	J16	J17	J18	J19
着色液体(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
液体(B)	BF-7	BF-8	BF-9	BF-10	BF-11	BF-12	BF-13
分離液状着色組成物に対する添加剤(C)の濃度	0.0045%	0.0009%	0.09%	0.009%	0.0045%	0.0009%	0.09%

[0 128] [表 7]

実施例・比較例番号	比3	実45	実46	比4	実47	比5	実48
分離液状着色組成物のサンプル名	H3	J20	J21	H4	J22	H5	J23
着色液体(A)	A-3	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5
液体(B)	P	BF-15	BF-16	P	BF-11	P	BF-11
分離液状着色組成物に対する添加剤(C)の濃度	0%	0.09%	0.09%	0%	0.0045%	0%	0.0045%

[0 129] [表 8]

実施例・比較例番号	比6	実49	比7	実50	比8	実51
分離液状着色組成物のサンプル名	H6	J24	H7	J25	H8	J26
着色液体(A)	A-6	A-6	A-7	A-7	A-8	A-8
液体(B)	P	BF-11	オクタノール	BF-17	オクタノール	BF-17
分離液状着色組成物に対する添加剤(C)の濃度	0%	0.0045%	0%	0.18%	0%	0.18%

[01 30] (実施例 添加剤 (C) としてシリコン系界面活性剤を使用した分離液状着色組成物の製造方法)

20 mL のガラス瓶に、着色液体 (A) 1 g、液体 (B) 10 g、及び添加剤 (C) をとり、分離液状着色組成物 (J 2 7) ~ (J 5 6) 及び比較例用分離液状着色組成物 (H 9) ~ (H 1 6) を得た。添加剤 (C) の添加量は表 9 ~ 表 1 4 に記載した。

[01 31] [表 9]

実施例・比較例番号	比9	実52	実53	実54	実55	実56	実57
分離液状着色組成物のサンプル名	H9	J27	J28	J29	J30	J31	J32
着色液体(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
液体(B)	P	P	P	P	P	P	P
添加剤(C)	なし	CS-1	CS-1	CS-2	CS-2	CS-2	CS-3
添加剤(C)の添加量(%)	0%	0.2%	1%	0.01%	0.1%	1%	0.01%

[01 32] [表 10]

実施例・比較例番号	実58	実59	実60	実61	実62	実63	実64
分離液状着色組成物のサンプル名	J33	J34	J35	J36	J37	J38	J39
着色液体(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
液体(B)	P	P	P	P	P	P	P
添加剤(C)	CS-3	CS-3	CS-3	CS-4	CS-4	CS-4	CS-4
添加剤(C)の添加量(%)	0.05%	0.1%	1%	0.005%	0.01%	0.1%	1%

[01 33] [表 11]

実施例 - 比較例番号	H65	実66	実67	実68	H69	実70	実71
分離液状着色組成物のサンプル名	J40	J41	J42	J43	J44	J45	J46
着色液体(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
液体(B)	P	P	P	P	P	P	P
添加剤(C)	CS-5	CS-5	CS-5	CS-5	CS-6	CS-6	CS-7
添加剤(C)の添加量(%)	0.005%	0.01%	0.1%	1%	0.05%	1%	0.2%

[01 34] [表 12]

実施例・比較例番号	実72	比10	実73	実74	比11	実75	実76
分離液状着色組成物の サンプル名	J47	H10	J48	J49	H11	J50	J51
着色液体(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-3	A-3	A-3
液体(B)	P	DEG	DEG	DEG	P	P	P
添加剤(C)	CS-7	なし	CS-4	CS-5	なし	CS-4	CS-5
添加剤(C)の添加量(%)	1%	0%	0.2%	0.2%	0%	0.1%	0.1%

[01 35] [表 13]

実施例・比較例番号	比12	実77	比13	実78	比14	実79	比15
分離液状着色組成物の サンプル名	H12	J52	H13	J53	H14	J54	H15
着色液体(A)	A-4	A-4	A-5	A-5	A-6	A-6	A-7
液体(B)	P	P	P	P	P	P	オクタノール
添加剤(C)	なし	CS-5	なし	CS-5	なし	CS-5	なし
添加剤(C)の添加量(%)	0%	0.1%	0%	0.1%	0%	0.1%	0%

[01 36] [表 14]

実施例・比較例番号	実80	比16	実81
分離液状着色組成物の サンプル名	J55	H16	J56
着色液体(A)	A-7	A-8	A-8
液体(B)	オクタノール	オクタノール	オクタノール
添加剤(C)	CS-3	なし	CS-3
添加剤(C)の添加量(%)	0.2%	0%	0.2%

[01 37] 表 1 ~ 14 中、略称は、以下の通りである (ただしサンプル名称を除く)。

DEG : ジエチレングリコール (和光純薬工業 (株) 社製)

オクタノール : 1-オクタノール (和光純薬工業 (株) 社製)

[01 38] (添加剤 (C) の添加効果の評価 : 透過率)

前記実施例及び比較例の分離液状着色組成物の入ったガラス瓶を30秒間震とうした後、24時間静置し、液体(B)の透過率を測定することで、液体(B)への着色剤の混入の程度を評価した。透過率の測定は以下の条件で行った。

測定機器：日立ハイテクノロジーズ製分光光度計U—4100

測定波長範囲：400～700nm

セル長：1cm

スリット幅：2.00nm

サンプリング間隔：1.00nm

スキンスピード：300nm/分

ここでは、測定波長範囲の平均透過率を極性液体層の透過率とした。透過率が添加剤(C)を添加していない場合よりも上昇していたら良好(YES)、そうでなければ不良(NO)と評価した。

[0139] (添加剤(C)の添加効果の評価：界面の状態)

前記実施例及び比較例の分離液状着色組成物の入ったガラス瓶を30秒間震とうした後、24時間静置後の、着色液体(A)と液体(B)との界面の状態を目視で確認した。界面が清澄であれば良好(YES)、界面に凝集物が発生している場合や、界面において着色液体(A)と液体(B)の混合層が形成され、明瞭な界面が確認できない場合は不良(NO)と評価した。

[0140] (添加剤(C)の添加効果の評価：ガラス壁汚れ)

前記実施例及び比較例の分離液状着色組成物の入ったガラス瓶を30秒間震とうした後、24時間静置後の、ガラス壁面の状態を目視で確認した。下記の基準で3段階評価した。

A：ガラス壁に汚れがない B：ガラス壁に着色物の付着が見られる C：ガラスが壁着色

[0141]

[表 15]

透過率結果	実9	実10	実11	実12	実13	実14	比1
分離液状着色組成物名	J1	J2	J3	J4	J5	J6	H1
透過率 (%)	8.50%	43.50%	99.90%	45.80%	80.80%	98.70%	0%
判定	YES	YES	YES	YES	YES	YES	—
界面の状態	YES	YES	YES	YES	YES	YES	NO

[0142] 表 15 より、比較例 1 で得た液体 (B) 層の透過率は非常に低く、かつ、着色剤による着色が濃く、界面が不明瞭であることから、着色液体 (A) 層中に分散させた着色剤が多く液体 (B) 層に混入していることがわかる。これに対して、実施例 9 ~ 14 で得た液体 (B) 層は透過率が比較例よりも高く、かつ、界面が清澄であることから、液体 (B) 層に混入した着色剤の量が比較例よりも少ないことが明らかである。

[0143] [表 16]

界面の状態結果	比2	実32	実33	実34	実35	実36	実37
分離液状着色組成物名	H2	J7	J8	J9	J10	J11	J12
透過率 (%)	37.8%	66.7%	44.4%	68.9%	45.6%	83.3%	77.7%
判定	—	YES	YES	YES	YES	YES	YES
界面の状態	NO	YES	YES	YES	YES	YES	YES

[0144] [表 17]

界面の状態結果	実38	実39	実40	実41	実42	実43	実44
分離液状着色組成物名	J13	J14	J15	J16	J17	J18	J19
透過率 (%)	73.3%	72.2%	71.1%	66.7%	65.6%	61.1%	72.4%
判定	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES
界面の状態	YES	YES	YES	YES	YES	YES	NO

[0145]

[表 18]

界面の状態結果	比3	実45	実46	比4	実47	比5	実48
分離液状着色組成物名	H3	J20	J21	H4	J22	H5	J23
透過率 (%)	70.1%	82.3%	78.5%	29.6%	84.2%	47.4%	82.0%
判定	—	YES	YES	—	YES	—	YES
界面の状態	NO	YES	YES	NO	YES	NO	YES

[0 146] [表 19]

界面の状態結果	比6	実49	比7	実50	比8	実51
分離液状着色組成物名	H6	J24	H7	J25	H8	J26
透過率 (%)	70.0%	78.2%	55.9%	92.3%	31.7%	69.7%
判定	—	YES	—	YES	—	—
界面の状態	NO	YES	NO	YES	NO	YES

[0147] 表 16 ~ 19 より、比較例 2 と実施例 3 2 ~ 4 3、比較例 3 と実施例 4 5 ~ 4 6、比較例 4 と実施例 4 7、比較例 5 と実施例 4 8、比較例 6 と実施例 4 9、比較例 7 と実施例 5 0、及び比較例 8 と実施例 5 1を比較すると、実施例はいずれも液体 (B) の透過率が比較例よりも高く、かつ、界面が清澄であることから、液体 (B) 層に混入した着色剤の量が比較例よりも少ないことが明らかである。また、フッ素系界面活性剤 (CF—7) を使用した実施例 4 4 では液体 (B) 層に混入した着色剤の量が比較例 2 よりも少ないものの清澄な界面は形成されていない。したがって、重量平均分子量が 100,000 を超えるフッ素系界面活性剤 (CF—7) の効果は限定的であることから、添加剤 (C) の重量平均分子量は 2,000 ~ 100,000 の範囲が好ましいことがわかる。

[0 148]

[表20]

透過率結果	比9	実52	実53	実54	実55	実56	実57
分離液状着色組成物名	H9	J27	J28	J29	J30	J31	J32
透過率 (%)	66.7%	83.6%	76.5%	73.8%	71.5%	70.5%	86.7%
判定	—	YES	YES	YES	YES	YES	YES
界面の状態	NO	YES	YES	YES	YES	YES	YES
ガラス壁汚れ	C	C	C	B	B	B	B

[0149] [表21]

透過率結果	実58	実59	実60	実61	実62	実63	実64
分離液状着色組成物名	J33	J34	J35	J36	J37	J38	J39
透過率 (%)	90.0%	90.5%	90.6%	85.4%	90.2%	90.8%	90.4%
判定	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES
界面の状態	YES	YES	YES	NO	YES	YES	YES
ガラス壁汚れ	B	A	A	C	B	A	A

[0150] [表22]

透過率結果	実65	実66	実67	実68	実69	実70	実71
分離液状着色組成物名	J40	J41	J42	J43	J44	J45	J46
透過率 (%)	89.9%	90.7%	90.8%	90.7%	83.3%	82.5%	68.7%
判定	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES
界面の状態	NO	YES	YES	YES	YES	YES	NO
ガラス壁汚れ	C	B	A	A	B	A	C

[0151]

[表 23]

透過率結果	実72	比10	実73	実74	比11	実75	実76
分離液状着色組成物名	J47	H10	J48	J49	H11	J50	J51
透過率 (%)	69.0%	37.8%	62.3%	63.8%	67.9%	83.2%	85.4%
判定	YES	—	YES	YES	—	YES	YES
界面の状態	NO	NO	YES	YES	NO	YES	YES
ガラス壁汚れ	C	C	A	A	B	B	B

[01 52] [表 24]

透過率結果	比12	実77	比13	実78	比14	実79	比15
分離液状着色組成物名	H12	J52	H13	J53	H14	J54	H15
透過率 (%)	29.6%	63.9%	47.4%	79.7%	70.0	85.3%	55.9
判定	—	YES	—	YES	—	YES	—
界面の状態	NO	YES	NO	YES	NO	YES	NO
ガラス壁汚れ	C	B	C	B	C	B	C

[01 53] [表 25]

透過率結果	実80	比16	実81
分離液状着色組成物名	J55	H16	J56
透過率 (%)	91.7%	31.7%	73.6%
判定	YES	—	YES
界面の状態	YES	NO	YES
ガラス壁汚れ	B	C	B

[0154] 表 20～25 より、比較例 9 と実施例 52～60、実施例 62～64、実施例 66～70、比較例 10 と実施例 73～74、比較例 11 と実施例 75～76、比較例 12 と実施例 78、比較例 13 と実施例 78、比較例 14 と実施例 79、比較例 15 と実施例 80 及び比較例 16 と実施例 81 を比較す

ると、実施例はいずれも液体 (B) の透過率が比較例よりも高く、かつ、界面が清澄であることから、液体 (B) 層に混入した着色剤の量が比較例よりも少ないことが明らかである。

[0155] 実施例 6 1 及び実施例 6 2 は添加量 0.01% に満たない例であるが、いずれも液体 (B) 層に混入した着色剤の量は比較例 9 よりも少なく効果が得られた。一方で界面の状態の評価は NO であった。このことから、添加剤 (C) の添加量は 0.01% 以上がなお好ましいことがわかる。

実施例 7 1 及び実施例 7 2 は添加剤 (C) の HLB が 4 未満の例であるが、いずれも液体 (B) 層に混入した着色剤の量は比較例 9 よりも少なく効果が得られた。一方で界面の状態の評価は NO であった。このことから、添加剤 (C) の HLB は 4 以上の範囲がなお好ましいことがわかる。

[0156] 以上のことから、本発明により、着色液体中の着色剤が界面を超えて着色液体とは混和しない液体側に混入することを防ぎ、かつ/または両液体の接触層において清澄な界面を形成することが可能となることから、エレクトロウエツティングディスプレイにおける着色液滴による光変調機能を安定的に維持できる、分離液状着色組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスに使用する分離液状着色組成物であって、着色液体 (A) と、着色液体とは混和しない液体 (B) と、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤 (C) とを含有することを特徴とする分離液状着色組成物。
- [請求項2] 前記フッ素系界面活性剤が、フッ素化アルキル基、フッ素化アルキレン基、フッ素化アルキルエーテル基、及びフッ素化アルキレンエーテル基からなる群から選ばれる少なくともひとつの官能基を有するフッ素系重合体である請求項1に記載の分離液状着色組成物。
- [請求項3] 前記フッ素系界面活性剤が、フッ素化アルキル基、フッ素化アルキレン基、フッ素化アルキルエーテル基、及びフッ素化アルキレンエーテル基からなる群から選ばれる少なくともひとつの官能基と、片末端または両末端に重合性基を有する単量体 (X) を必須の単量体として重合または共重合させた重合体または共重合体である請求項1または2に記載の分離液状着色組成物。
- [請求項4] 前記フッ素系界面活性剤が、フッ素化アルキル基、フッ素化アルキレン基、フッ素化アルキルエーテル基、及びフッ素化アルキレンエーテル基からなる群から選ばれる少なくともひとつの官能基と、片末端または両末端に重合性基を有する単量体 (X)、及び、アルキル基を有する単量体、芳香族基を有する単量体、ポリオキシアルキレン基を有する単量体、ポリオルガノシロキサン基を有する単量体、(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジン類からなる群から選ばれる少なくともひとつの単量体 (Y) とを共重合させた共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の分離液状着色組成物。
- [請求項5] 前記シリコン系界面活性剤が、HLBが4以上のアルキレンオキシド変性ポリオルガノシロキサンである請求項1に記載の分離液状着色

組成物。

[請求項6] 前記シリコン系界面活性剤を0.01重量%以上含有する請求項1または5に記載の分離液状着色組成物。

[請求項7] 前記着色液体(A)が非極性溶媒及び着色剤を含み、且つ、前記液体(B)が極性溶媒を含む請求項1～6のいずれかに記載の分離液状着色組成物。

[請求項8] 前記着色液体(A)が極性溶媒及び着色剤を含み、且つ、前記液体(B)が非極性溶媒を含む請求項1～6のいずれかに記載の分離液状着色組成物。

[請求項9] 前記着色剤が顔料である請求項7または8に記載の分離液状着色組成物。

[請求項10] 前記光変調方式がエレクトロウエッティング方式またはエレクトロフルイデック方式である請求項1～9のいずれかに記載の分離液状着色組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の分離液状着色組成物に使用する着色液体であつて、着色剤と、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤(C)とを含むことを特徴とする着色液体。

[請求項12] 非極性溶媒を含む請求項11に記載の着色液体。

[請求項13] 極性溶媒を含む請求項11に記載の着色液体。

[請求項14] 請求項1～10のいずれかに記載の分離液状着色組成物に使用する着色液体とは混和しない液体であつて、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれる少なくともひとつの添加剤(C)を含むことを特徴とする液体。

[請求項15] 非極性溶媒を含む請求項14に記載の液体。

[請求項16] 極性溶媒を含む請求項14に記載の液体。

[請求項17] 請求項1～10のいずれかに記載の分離液状着色組成物の、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより、色あるいは明る

さを変調する光変調方式のデバイスにおける画像を生成するための組成物としての使用。

[請求項18] 請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の着色液体の、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより、色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスにおける画像を生成するための組成物としての使用。

[請求項19] 請求項 14 ~ 16 のいずれかに記載の着色液体とは混和しない液体の、外部電場によって液体を移動もしくは変形させることにより、色あるいは明るさを変調する光変調方式のデバイスにおける画像を生成するための組成物としての使用。

[請求項20] 前記光変調方式がエレクトロウエッティング方式またはエレクトロフルイデック方式である請求項 18 または 19 に記載の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 080734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1 / 17 {2006.01} i, C08F220 / 22 (2006.01) i, G09F9/30 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/17, C08F220/22, G09F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-107772 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), paragraphs [0019], [0029] to [0030]; fig. 5 (Family: none)	1, 2, 6-20
Y	JP 3-266818 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 November 1991 (27.11.1991), specification, page 2, upper right column, line 13 to page 3, lower left column, line 20 (Family: none)	1, 2, 6-20
Y	JP 2011-7927 A (Ricoh Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraph [0053] (Family: none)	7-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 January, 2013 (22.01.13)Date of mailing of the international search report
29 January, 2013 (29.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 080734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-62420 A (Sei ko Eps on Corp .), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraph [0107] & US 2009/0061209 A1	1-20
A	JP 2010-244069 A (Sei ko Ep son Corp .), 28 Octobe r 2010 (28.10.2010), paragraph [0070] (Fami ly : none)	1-20
A	JP 2011-170044 A (Fu ji Xerox Co ., Ltd .), 01 Septembe r 2011 (01.09.2011), paragraph [0155] (Fami ly : none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/17 (2006. 01) i , C08F220/22 (2006. 01) i , G09F9/30 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/17, C08F220/22, G09F9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0

国際調査で使用する電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
8 年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-107772 A (株式会社 リコー) 2002. 04. 10, 段落 【0019】、 【0029】 - 【0030】、図 5】 (ファミリーなし)	1, 2, 6-20
Y	JP 3-266818 A (日立化成工業株式会社) 1991. 11. 27, 明細書第 2 頁 右上欄第 13 行 - 第 3 頁左下欄第 20 行 (ファミリーなし)	1, 2, 6-20
Y	JP 2011-7927 A (株式会社 リコー) 2011. 01. 13, 段落 【0053】 (フ ァミリーなし)	7-20

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
IE」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
Iθ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
IY」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
I&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲高▼木 尚哉

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

2 L

3 6 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-62420 A (セイコーエプソン株式会社) 2009. 03. 26, 段落 ¶107】 & US 2009/0061209 A1	1-20
A	JP 2010-244069 A (セイコーエプソン株式会社) 2010. 10. 28, 段落 ¶070】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2011-170044 A (富士ゼロックス株式会社) 2011. 09. 01, 段落 ¶155】 (ファミリーなし)	1-20