

(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
2011 年 12 月 29 日(29.12.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/161963 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/167 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/003577
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 22 日(22.06.2011)
- (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 2010-141322 2010 年 6 月 22 日(22.06.2010) JP
特願 2010-141321 2010 年 6 月 22 日(22.06.2010) JP
特願 2010-212325 2010 年 9 月 22 日(22.09.2010) JP
特願 2010-212291 2010 年 9 月 22 日(22.09.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 本間 正洋(HOMMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 加賀 紀彦(KAGA, Norihiko) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン

技術センター内 Tokyo (JP). 村田 和也(MURA-TA, Kazuya) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

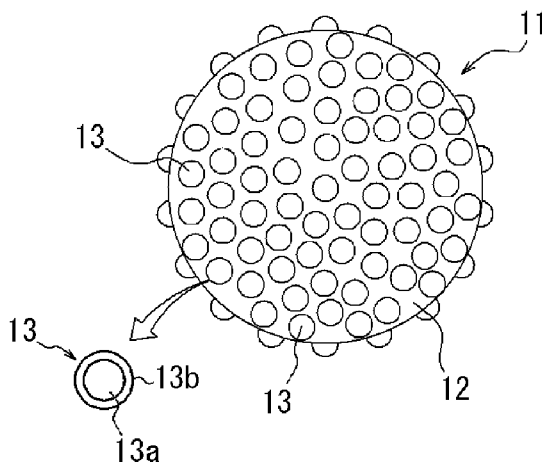
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: PARTICLES FOR DISPLAY MEDIUM AND INFORMATION DISPLAY DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 表示媒体用粒子、及びそれを用いた情報表示装置

FIG. 3



(57) Abstract: Disclosed are composite particles for a display medium, which are used for an information display device and have improved charge retention ability. Specifically disclosed are particles for a display medium, which are in the form of composite particles that are composed of base particles and smaller particles adhered to the surfaces of the base particles. The particles for a display medium are characterized in that: each smaller particle has a core portion and a shell portion that comprises a first shell layer covering the core portion; the core portion is formed of a condensation product of formaldehyde and a first amino compound that essentially contains a melamine; and the first shell layer is formed of a condensation product of formaldehyde and a second amino compound that essentially contains a guanamine.

(57) 要約: 本発明は、電荷保持能力の向上を図った、情報表示装置に用いる複合型の表示媒体用粒子を提供することを目的とする。本発明の表示媒体用粒子は、母粒子と、母粒子の表面に固着させた子粒子とからなる複合型粒子として形成され、子粒子が、コア部と、コア部を被覆する第1のシェル層を備えるシェル部とを有し、コア部が、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなり、第1のシェル層が、グアナミン類を必須とする第2のアミノ

化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなることを特徴とする。

WO 2011/161963 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：表示媒体用粒子、及びそれを用いた情報表示装置 技術分野

[0001] 本発明は、画像等の情報を表示する情報表示装置に用いる表示媒体を構成する表示媒体用粒子に関する。

背景技術

[0002] 情報表示装置として液晶表示装置（LCD）が広く普及している。しかし、一般に液晶表示装置は電力消費量が大きく、視野角が狭いなどの欠点があることが知られていた。そこで、液晶表示装置に代わるものとして、少なくとも一方が透明な2枚の基板（例えばガラス基板）間に隔壁によって仕切られた複数のセルを形成し、このセル内に表示媒体を構成する表示媒体用粒子を封入して、この表示媒体用粒子に電界を作用させて画像等の情報を表示する情報表示装置が提案されている。このような情報表示装置は、表示後において駆動電源をオフにしてもその表示状態を維持できるので、電力消費を大幅に低減できるというメリットがある。

[0003] 上記のような情報表示装置では、表示する情報が変化する都度、基板間に封入した表示媒体用粒子に電界を作用させて表示媒体用粒子を移動させる。よって、採用する表示媒体用粒子には、一定レベルの帯電安定性や耐久性などを有することが求められる。所定レベルに満たない表示媒体用粒子を使用すると表示状態が不安定となるので、情報表示装置として信頼を得ることができないからである。そのため表示媒体用粒子については従来から種々の検討がなされている。

具体的には、従来、母粒子の表面に多数の子粒子を固着させた構造の、いわゆる複合型の表示媒体用粒子についての検討がなされている。そして、例えば特許文献1では、子粒子の帯電量を制御することにより表示安定性を向上させるための技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-304409号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1では、母粒子と子粒子とからなる複合型粒子について、その帯電性を改善して表示状態を向上させる技術を提案する。しかし、情報表示装置で表示状態を実質的に向上させるためには、表示媒体用粒子の帯電性だけでなく、その帯電状態を一定時間以上にわたり保持する電荷保持能力も改善しなければならない。さらに、表示媒体用粒子には、前述したように耐久性への要求もあるので、上記複合型粒子については検討すべき課題が複数存在しているというのが実情である。

[0006] よって、本発明の主な目的は、電荷保持能力の向上を図った、情報表示装置に用いる複合型の表示媒体用粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に光学的反射率および帯電性を有する表示媒体を封入し、該表示媒体に電界を付与することによって気体中空間で表示媒体を移動させて画像等の情報を表示する情報表示装置に用いる、前記表示媒体を構成する表示媒体用粒子であって、

前記表示媒体用粒子が、母粒子と、該母粒子の表面に固着させた子粒子とからなる複合型粒子として形成され、

前記子粒子が、コア部と、該コア部を被覆する第1のシェル層を備えるシェル部とを有し、

前記コア部が、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなり、

前記第1のシェル層が、グアナミン類を必須とする第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる、ことを特徴とする表示媒体用粒子によって達成される。

[0008] ここで、本発明の表示媒体用粒子は、前記シェル部が、前記第1のシェル層を被覆する第2のシェル層を更に備え、前記第2のシェル層が、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなることが好ましい。

[0009] また、本発明の表示媒体用粒子は、前記第2のシェル層の形成に使用した前記フェノール化合物の量が、前記シェル部の形成に使用した前記第2のアミノ化合物、前記ホルムアルデヒドおよび前記フェノール化合物の合計量の1質量%以上60質量%以下であることがさらに好ましい。

[0010] 更に、本発明の表示媒体用粒子は、前記シェル部が、硬化処理を施された第1のシェル層を被覆する第2のシェル層を更に備え、前記第2のシェル層が、フッ素系シランカップリング剤の反応層からなることが好ましい。

[0011] また、本発明の表示媒体用粒子は、前記表示媒体用粒子が、硬化処理を施されたものであることが好ましい。

[0012] 更に、本発明の表示媒体用粒子は、前記硬化処理が、処理温度：100～200℃、気相加圧力：0.1～5.0 MPaの高温加圧処理であることがさらに好ましい。

[0013] また、本発明の表示媒体用粒子は、前記第1のアミノ化合物がメラミンであり、前記第2のアミノ化合物がベンゾグアナミンであることが好ましい。

[0014] 更に、本発明の表示媒体用粒子は、前記第1のアミノ化合物におけるメラミンの割合が80～100質量%であり、かつ、前記第2のアミノ化合物におけるベンゾグアナミンの割合が80～100質量%であることが好ましい。

[0015] 更に、本発明の表示媒体用粒子は、前記母粒子の平均粒子径が1～20 μmであり、前記子粒子の平均粒子径が0.1～1.0 μmであることが好ましい。

なお、本発明の表示媒体用粒子は、平衡重量平均帯電量 Q_1 が $1.0 < Q_1 < 50 \mu C/g$ であるのが好ましい。また、子粒子の平衡重量平均帯電量 Q_2 が $1.0 < Q_2 < 600 \mu C/g$ であるのが好ましい。更に、子粒子の電荷保持率が40%以上で、圧縮変形率が50%以下であるのが好ましい。

また、本発明の表示媒体用粒子は、電荷保持性が良好であり、帯電１日経過後の表面電位が、初期の表面電位の８０％以上であるのが好ましい。更に、前記子粒子は、電圧印加後１２時間経過した際の表面電位が初期の表面電位と比較して３０％以上であるのが好ましい。また、前記子粒子の硬度が５０％以下であるのが好ましい。

[0016] また、本発明の表示媒体用粒子は、前記複合型粒子の表面に外添剤を更に付着させてある形態とするのがより好ましい。

更に、本発明の表示媒体用粒子は、外添剤による表面被覆率が１００～１５００％であることが望ましい。なお、より好ましい表面被覆率は、３００～１０００％である。ここで、「表面被覆率」とは、複合型粒子の表面に外添剤が均一に一層付着した状態を１００％として表すものである。従って、外添剤が２層、３層付着した場合の表面被覆率は、２００％、３００％と判定される。

[0017] そして、上記に記載の表示媒体用粒子を用いて構成したことを特徴とする情報表示装置であれば、長期にわたり良好かつ安定に情報を表示できる信頼性のある表示デバイスとして提供できる。

発明の効果

[0018] 本発明に係る複合型の表示媒体用粒子に含まれる子粒子は、コア部と、該コア部を覆う第１のシェル層を備えるシェル部とを含むコア・シェル構造に形成してある。そして、このコア・シェル構造を有する子粒子は、コア部が、メラミン類を必須とする第１のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなり、高次網目構造をとっているため、形状安定性がある。また、コア部の外側を、グアナミン類を必須とする第２のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる第１のシェル層を備えるシェル部で覆っているため、この子粒子を含む表示媒体用粒子の電荷保持能力の向上も図ることができる。

そして、このような表示媒体用粒子を採用する情報表示装置は、長期にわたり情報を表示できるので信頼性のある表示デバイスとして提供できる。

[0019] なお、本発明の表示媒体用粒子では、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる第2のシェル層で前記第1のシェル層を被覆し、シェル部を2層構造とした場合、電荷保持能力を向上しつつ、摩擦帯電量を調整することが可能となる。また、本発明の表示媒体用粒子では、フッ素系シランカップリング剤の反応層からなる第2のシェル層で前記第1のシェル層を被覆し、シェル部を2層構造とした場合、高い電荷保持性能を維持したまま、摩擦帯電量の厳密な調整が可能となる。

[0020] また、本発明の表示媒体用粒子の子粒子は、特に限定されることなく、コア部をシェル部で被覆した後、高温加圧処理からなる硬化処理を施すことによって製造することができる。そして、このような所定の高温加圧処理を用いて製造された子粒子を有する本発明の表示媒体用粒子では、グアナミン類とホルムアルデヒドとの架橋反応が促進されて、子粒子の硬度および帯電性が向上しているので、耐久性および帯電特性が改善される。そして、このような表示媒体用粒子を採用する情報表示装置は、長期にわたり情報を表示できるので信頼性のある表示デバイスとして提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明に係る表示媒体用粒子を採用できる情報表示装置の原理的構成を説明するために示した図である。

[図2]本発明に係る表示媒体用粒子を採用できる情報表示装置の他の原理的構成を説明するために示した図である。

[図3]本発明の表示媒体用粒子の一構成例について示した図である。

[図4]本発明の表示媒体用粒子の他の構成例について示した図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明に係る表示媒体用粒子の実施形態を詳細に説明する。本発明に係る表示媒体用粒子は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に光学的反射率および帯電性を有する表示媒体として封入されるものである。そして、基板間に封入された表示媒体用粒子は、電界の付与されることより基板間を移動して画像等の情報を表示する。

ここで、本発明の理解を容易とするため、本発明に係る表示媒体用粒子を表示媒体として用いて画像等の情報を表示する情報表示装置の概略構成を、図面を参照して説明する。このような情報表示装置では、対向する2枚の透明な基板間に形成された空間に、光学的反射率および帯電性を有する粒子からなる粒子群として本発明に係る表示媒体用粒子からなる粒子群が封入される。そして、粒子群で構成した表示媒体に電界が付与されると、電界による力やクーロン力などにより表示媒体が付与された電界の方向に沿って引き寄せられ、画像等の情報表示がなされる。また、付与する電界の方向を変化させると、表示媒体が電界方向の変化によって移動することにより、表示情報が書き換えられる。従って、この情報表示装置は、表示媒体が均一に移動することができ、かつ、繰り返し表示情報を書き換える時または表示情報を継続して表示する時の安定性を維持することができるよう設計する必要がある。ここで、表示媒体を構成する粒子にかかる力は、粒子同士がクーロン力により引き付けあう力の他に、電極や基板との電気鏡像力、分子間力、液架橋力、重力などが考えられる。

[0023] 本発明に係る表示媒体用粒子を採用できる情報表示装置の例を、図1および図2を参照して説明する。

図1に示す情報表示装置では、少なくとも光学的反射率および帯電性を有する粒子を含んだ粒子群として構成される互いに光学的反射率および帯電特性が異なる少なくとも2種類の表示媒体（ここでは、負帯電性白色粒子3W aを含んだ粒子群として構成した白色表示媒体3Wと、正帯電性黒色粒子3B aを含んだ粒子群として構成した黒色表示媒体3B）が、基板間1、2に隔壁4で区画形成された各セルに封入されている。そして、この情報表示装置では、基板1に設けた電極5（TF T付き画素電極）と、透明な基板2に設けた透明電極6（共通電極）とで形成する電極対の間に電圧を印加することにより、電界を発生させて表示媒体を基板1、2間で垂直に移動させる。そして、図1の上側に示すように白色表示媒体3Wを観察者に視認させて白色ドットを表示し、或いは、図1の下側に示すように黒色表示媒体3Bを観

察者に視認させて黒色ドットを表示する。なお、図 1 においては、手前にある隔壁は省略している。

[0024] また、図 2 に示す情報表示装置では、少なくとも光学的反射率および帯電性を有する粒子を含んだ粒子群として構成される互いに光学的反射率および帯電特性が異なる少なくとも 2 種類の表示媒体（ここでは、負帯電性白色粒子 3 W a を含んだ粒子群として構成した白色表示媒体 3 W と、正帯電性黒色粒子 3 B a を含んだ粒子群として構成した黒色表示媒体 3 B）が、基板間 1、2 に隔壁 4 で区画形成された各セルに封入されている。また、この情報表示装置では、基板 1 に設けた電極 5（ライン電極）と、透明な基板 2 に設けた透明電極 6（ライン電極）とが直交するように対向配置されて、画素電極対を形成している。そして、この情報表示装置では、形成された画素電極対の間に電圧を印加することにより発生する電界に応じて、表示媒体が基板 1、2 間を垂直に移動する。そして、図 2 の上側に示すように白色表示媒体 3 W を観察者に視認させて白色ドットを表示し、或いは、図 2 の下側に示すように黒色表示媒体 3 B を観察者に視認させて黒色ドットを表示する。なお、図 2 において、手前にある隔壁は省略している。また、情報表示装置では、各電極 5、6 は、基板 1、2 の外側に設けても、基板の内側に設けても、基板内部に埋め込むように設けてもよい。更に、図 1 および図 2 では画素（ドット）とセルとを 1 対 1 に対応させた例を示しているが、本発明に係る表示媒体用粒子を採用した情報表示装置では、画素とセルとは対応させなくてもよい。

[0025] なお、上記基板 1、2 としては、ガラス基板、樹脂シート基板、樹脂フィルム基板等の基板を用いることができる。因みに、表示面側（観察側）とする基板 2 は、透明基板とする。また、所定の電圧および極性（正・負）を有する電圧を印加するための電極（図 1 などで説明した、共通電極またはライン電極）をこの基板 2 の情報表示画面領域に配設する場合には、透明電極とする。そして、図 1 及び図 2 に示した情報表示装置の情報表示用パネル部分を構成する基板 1 の表面には、マトリックス状電極対を構成するように薄膜

トランジスタ（TFT）付き画素電極もしくはライン電極が形成されている。従って、この情報表示装置では、対向電極対（マトリックス状電極対）に電圧を印加したときに、表示媒体（粒子群）に電界が印加され、表示媒体が移動して所望の表示を行うことができる。

[0026] 以下、本発明に係る、母粒子の表面に子粒子を固着させてなる複合型の表示媒体用粒子を詳細に説明する。本発明の表示媒体用粒子は、図1及び図2に示す情報表示装置などに適用することができ、少なくとも一方が透明な2枚の基板の間に表示媒体として封入されるものである。

ここで、図3は、本発明に係る複合型表示媒体用粒子の一構成例を示す図である。また、図4は、本発明に係る複合型表示媒体用粒子の他の構成例を示す図である。図3および図4に示す例において、本発明の表示媒体用粒子11は、母粒子12と、この母粒子12の表面に固着している多数の子粒子13とから構成されている。

[0027] そして、本発明に係る表示媒体用粒子の第一実施形態では、母粒子12の表面に固着している子粒子13が、図3に子粒子の断面を拡大して模式的に示すように、コア部13aと、コア部13aの外側を覆う第1のシェル層からなるシェル部13bとで構成されている。そして、この第一実施形態では、コア部13aが、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物により形成されていることを特徴とする。また、シェル部（第1のシェル層）13bが、グアニミン類を必須とする第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物により形成されていることも特徴とする。

ここで、子粒子13の中心側に位置するコア部13aは、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなり、高次網目構造を有して形状安定性があるので、適度な耐久性と摩擦帯電性も備えるものである。しかし、このコア部13aには、メチロール基やアミノ基などの官能基が残存している。そして、このコア部13aのみからなる子粒子を有する表示媒体用粒子では、この官能基のために帯電後に電荷が放出する

現象が生じる場合があり、これにより電荷保持能力が低下する可能性がある。しかし、本発明の第一実施形態の複合型表示媒体用粒子 1 1 の子粒子 1 3 の外側は、グアナミン類を必須とする第 2 のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなるシェル部 1 3 b で覆われている。従って、本発明の第一実施形態の複合型表示媒体用粒子 1 1 は、電荷減衰を抑えて電荷保持能力の向上も図った表示媒体用粒子とすることができる。

[0028] 以下、本発明に係る表示媒体用粒子の第一実施形態を順に説明する。

先ず、複合型粒子の母粒子について説明する。母粒子は、その主成分となるベース樹脂に着色剤として顔料を含んでいる。そして、母粒子には、更に必要に応じて、荷電制御剤、無機添加剤等を含ませることができる。以下に、樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

[0029] 表示媒体用粒子の母粒子のベース樹脂の例としては、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、チオウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルチオウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、アクリルフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンブタジエン樹脂、スチレンブタジエンアクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂、ノルボルネン樹脂、メチルペンチル樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂等を挙げることができる。これらは 2 種類以上混合して使用してもよい。また、母粒子のベース樹脂としては、予め重合した樹脂を粉砕処理したものを使用してもよいし、懸濁重合で形成したものを使用してもよい。ベース樹脂と、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤とを混練りした後、粉砕することにより母粒子を作製する場合には、母粒子の主成分は熱可塑性を有すると共に、粉砕しやすいことも必要である。この観点から、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メ

タクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル樹脂、アクリルフッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂、ノルボルネン樹脂、メチルペンチル樹脂、ポリスチレン系樹脂の各水素添加物等をベース樹脂として用いることが好ましい。なお、懸濁重合によりベース樹脂を形成する場合、その容易さからアクリル樹脂、アクリルフッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂の各水素添加物等が好適である。

[0030] 荷電制御剤としては、特に制限はないが、負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、含金属（金属イオンや金属原子を含む）の油溶性染料、4級アンモニウム塩系化合物、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物（ベンジル酸ホウ素錯体）、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられる。正荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。その他、超微粒子シリカ、超微粒子酸化チタン、超微粒子アルミナ等の金属酸化物、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、各種有機顔料、フッ素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることもできる。

[0031] 着色剤としては、以下に例示するような、有機または無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。黒色着色剤としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭等がある。青色着色剤としては、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 15、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルー BC 等がある。赤色着色剤としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッド D、ブリリアン

トカーミン 6 B、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン 3 B、C. I. ピグメントレッド 2 等がある。

[0032] また、黄色着色剤としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファーストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー G、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー NCG、タートラジンレーキ、C. I. ピグメントイエロー 12 等がある。緑色着色剤としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーン B、C. I. ピグメントグリーン 7、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G 等がある。橙色着色剤としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ RK、ベンジジンオレンジ G、インダンスレンブリリアントオレンジ GK、C. I. ピグメントオレンジ 31 等がある。紫色着色剤としては、マンガン紫、ファーストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ等がある。白色着色剤としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等がある。

[0033] 体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等がある。また、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルー等がある。

[0034] 無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

これらの顔料および無機系添加剤は、単独であるいは複数組み合わせ用

いることができる。このうち特に黒色顔料としてカーボンブラックが、白色顔料として酸化チタンが好ましい。上記着色剤をベース樹脂に配合することにより、所望の色で、複合型の表示媒体用粒子の前駆体である母粒子を作製できる。

[0035] また、表示媒体用粒子における母粒子の平均粒子径 $d(0.5)$ は、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、均一で揃っていることが更に好ましい。母粒子の平均粒子径 $d(0.5)$ がこの範囲より大きいと表示上の鮮明さに欠け、この範囲より小さいと粒子同士の凝集力が大きくなり過ぎるために表示媒体としての移動に支障をきたすようになる。

[0036] 更に、表示媒体用粒子における母粒子は、下記式に示される粒子径分布 Span (スパン) が 5 未満であることが好ましく、3 未満であることが更に好ましい。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粒子の 50% がこれより大きく、50% がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粒子の比率が 10% である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粒子が 90% である粒子径を μm で表した数値である。)

Span を 5 以下の範囲に納めることにより、各粒子のサイズが揃い、均一な表示媒体としての移動が可能となる。

[0037] さらにまた、帯電極性が互いに異なる 2 種類の表示媒体用粒子を用いて構成した 2 種類の表示媒体を用いた情報表示用パネルでは、平均粒子径 $d(0.5)$ が大きい方の表示媒体の平均粒径と、平均粒子径 $d(0.5)$ が小さい方の表示媒体の平均粒径との比を 10 以下とすることが肝要である。たとえ粒子径分布 Span を小さくしたとしても、互いに帯電極性の異なる表示媒体用粒子が互いに反対方向に動くので、互いの粒子サイズを同程度にし、互いの表示媒体用粒子が反対方向に容易に移動できるようにするのが好適であり、それがこの範囲となる。

[0038] なお、上記の粒子径分布および粒子径は、レーザ回折／散乱法などから求

めることができる。レーザ回折／散乱法では、測定対象となる粒子にレーザ光を照射すると空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。

ここで、本発明における上記母粒子の粒子径および粒子径分布は、体積基準分布から得られたものである。例えば、Mastersizer2000(シスメックス(株))測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフトにて、粒子径および粒子径分布の測定を行うことができる。

そして、上記母粒子の表面に固着される下記で説明する子粒子については、平均粒子径 d (0.5) を、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲とするのが好ましい。この範囲より大きいと、複合化のために子粒子を母粒子の表面に埋め込むのが困難になるという不都合がある。一方、この範囲より小さいと、埋め込みの制御が困難になるという不都合がある。ここで、子粒子の変動係数(CV値)は30%以下とするのが好ましい。変動係数(CV値)は、例えば走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)による画像を用いて目視で粒子径を測定して判断することができる。ここで、母粒子径を $1 \sim 20 \mu\text{m}$ とし、子粒子径を $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0039] 上記母粒子に固着される子粒子(図3参照)は、前述したように、従来にはない、新規なコア・シェル構造を採用して形成してある。このコア・シェル構造について、コア、シェルの順でそれぞれについて以下、更に詳細に説明する。

コア部を構成する第1のアミノ化合物はメラミンの割合が80～100質量%とするのが望ましい。第1のアミノ化合物がメラミン以外の化合物を含む場合(すなわち、第1のアミノ化合物におけるメラミンの割合が100質量%ではない場合)、メラミン以外に第1のアミノ化合物として用いられ得る化合物について、特に制限はない。例えば、分子内にアミノ基を有する化合物であれば、特に限定されないが、分子内にアミノ基を2つ以上有する化合物が好ましく、より好ましくは、トリアジン環を有する多官能アミノ化合

物が用いられ得る。かようなトリアジン環を有する多官能アミノ化合物としては、ベンゾグアナミン（2，4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン）、シクロヘキセンカルボグアナミン、アセトグアナミン、ノルボルネンカルボグアナミン、スピログアナミンなどのグアナミン化合物や、ジアミノトリアジン化合物などが挙げられる。

[0040] また、コア部を構成する第1のアミノ化合物として、メラミン以外の化合物が用いられる場合、かような化合物が1種のみ用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

本形態の正帯電粒子において、コア部は、上述した第1のアミノ化合物とホルムアルデヒド（ $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ）との縮合物を含む構成を有する。メラミンを初めとする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合反応は、メラミン樹脂の合成に関する技術分野において周知である。具体的な反応条件等については後述するが、反応の第1段階では、メラミンなどの第1のアミノ化合物の有するアミノ基とホルムアルデヒドとが反応することによりアミノ基上にメチロール基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基）が導入された化合物（例えば、メチロールメラミン）が生成する。そして、反応の第2段階では、上記で生成した化合物同士が反応することで一方からメチロール基が1つ脱離し、縮合反応が起こる。これを繰り返すことにより、コアを構成する縮合物が生成するのである。

[0041] コア部の形状については特に制限はなく、球状、針状、板状、俵状、繭状、金平糖状、不定形状などの任意の形状が採用されうる。なかでも好ましくは、コア部の形状は球状である。

コア部のサイズについて特に制限はないが、好ましい形態において、コア部の平均粒径粒子dは、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。コア部の平均粒子径がかような範囲内の値であれば、シェル部の厚みを大きくすることができ、コア・シェル粒子としての平均粒子径をサブミクロンサイズにコントロールすることができるという利点がある。コア部の平均粒子径dは、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.08 \sim 0.25 \mu\text{m}$

mであり、特に好ましくは0.1～0.2 μm である。なお、本発明において、コア部の平均粒子径dは、粒子総個数が200個前後になるようにSEM写真を撮影し、その写真より無作為に選んだ100個の粒子の直径（撮影された粒子（漸層）の最大径）をノギスにて計測し、その算術平均値を平均粒子径として採用するものとする。

[0042] 次に、シェル部（第1のシェル層）について説明する。このシェル部について、アルキル基若しくはフェニル基など疎水性の高い官能基を有する化合物を使用することで、より高い帯電保持性を持たせることが可能となる。

シェル部を構成する第2のアミノ化合物におけるベンゾグアナミン（2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン）の割合は、比較的高いことが好ましい。より具体的には、たとえば正帯電粒子において、第2のアミノ化合物におけるベンゾグアナミンの割合は、80～100質量%である。この割合は、好ましくは85～100質量%であり、より好ましくは90～100質量%であり、さらに好ましくは95～100質量%であり、特に好ましくは98～100質量%であり、最も好ましくは100質量%（すなわち、第2のアミノ化合物の全量がベンゾグアナミン）である。第2のアミノ化合物におけるベンゾグアナミンの割合がかような範囲内の値であると、電荷保持性に優れる正帯電粒子が提供され得る。

[0043] シェル部を構成する第2のアミノ化合物がベンゾグアナミン以外の化合物を含む場合（すなわち、第2のアミノ化合物におけるベンゾグアナミンの割合が100質量%ではない場合）、ベンゾグアナミン以外に第2のアミノ化合物として用いられうる化合物について特に制限はない。ただし、一例を挙げると、例えば、上述したグアナミン化合物（ベンゾグアナミン以外のもの）が奉げられる。

また、上述したグアナミン化合物以外の化合物もまた、シェル部を構成する第2のアミノ化合物として用いられ得る。具体的には、分子内にアミノ基を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内にアミノ基を2つ以上有する化合物が好ましく、より好ましくは、トリアジン環を有する多官能ア

ミノ化合物が用いられ得る。かようなトリアジン環を有する多官能アミノ化合物としては、上述したメラミンおよびメラミン以外のアミノ化合物や、同様に上述したジアミノトリアジン化合物などが挙げられる。本形態のシェル部を構成する第2のアミノ化合物として、ベンゾグアナミン以外の化合物が用いられる場合、かような化合物が1種のみ用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

[0044] シェル部は、上述した第2のアミノ化合物とホルムアルアルデヒド（ $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ）との縮合物を含む構成を有する。第2のアミノ化合物とホルムアルアルデヒドとの縮合反応およびこれにより得られる縮合物の形態については、第1のアミノ化合物について上述したのと同様であるため、ここでは説明を省略する。

シェル部のサイズについて特に制限はないが、好ましい形態において、シェル部の平均厚み t は $0.01\ \mu\text{m}$ 以上である。シェル部の平均厚みがかような範囲内の値であると十分に電荷保持性に優れる正帯電粒子が得られる。シェル部の平均厚み t は、より好ましくは、 $0.01\sim 0.25\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.02\sim 0.15\ \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.04\sim 0.10\ \mu\text{m}$ である。なお、本発明において、シェル部の平均厚み（平均値） t は、コア部の外表面にシェル部を形成して得られる正帯電粒子の平均粒子径を $D\ (\mu\text{m})$ とした場合に、上述したコアの平均粒子径 $d\ (\mu\text{m})$ を用いて、 $t = (D - d) / 2$ により算出されうる。また、正帯電粒子の状態から直接 t を測定するには、後述する実施例に記載のノギス法を用いることができる。

上述したコアの平均粒子径 d に対するシェル部の平均厚み t の比の値（ t / d ；「シェル部比」とも称する）についても特に制限はない。ただし、好ましい形態において、シェル部比は、 $0.01\sim 1$ である。シェル部比がかような範囲内の値であれば、正帯電粒子の電荷保持性が優れるという点で好ましい。このシェル部比は、より好ましくは $0.05\sim 0.75$ であり、特に好ましくは $0.10\sim 0.50$ である。

以上詳述したコア・シェル構造の子粒子は一定の耐久性を備えつつ、帯電保持性が向上した構造となっている。このような子粒子を母粒子表面に固着してなる複合型の粒子は、必要な耐久性を備えつつ電荷特性に優れた表示媒体用粒子となる。コア・シェル構造の子粒子は、電圧印加後の電荷保持性が20～60%であり、従来の正帯電の粒子（電圧印加後の電荷保持性が0～5%）と比較して電荷保持性が優れた粒子となる。そして、上記子粒子の平衡重量平均帯電量 Q_2 は、 $1.0 < Q_2 < 600 \mu C/g$ とするのが好ましい。

[0045] ここで、本発明の第一実施形態の表示媒体用粒子では、シェル部が第1のシェル層のみからなる場合について説明したが、本発明の表示媒体用粒子は、シェル部が複数のシェル層からなっても良い。具体的には、本発明の第二実施形態の表示媒体用粒子では、図4に模式的に示すように、母粒子12の表面に固着している子粒子13が、コア部13aと、コア部13aの外側を覆うシェル部13bとで構成されている。そしてシェル部13は、図4に子粒子の断面を拡大して模式的に示すように、コア部13aの外側を覆う第1のシェル層13b-1と、第1のシェル層13b-1を覆う第2のシェル層13b-2との2層構造になっている。

[0046] コア部13aは、先の第一実施形態の表示媒体用粒子の子粒子のコア部と同様の構成を有しており、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物により形成されている。

[0047] また、第1のシェル層13b-1は、先の第一実施形態の表示媒体用粒子の子粒子のシェル部（第1のシェル層）と同様の構成を有しており、グアニン類を必須とする第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物により形成されている。

[0048] そして、第2のシェル層13b-2は、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物、或いは、フッ素系シランカップリング剤の反応層からなる。

なお、この第2のシェル層13b-2は、摩擦帯電量の大きさを適宜調整

するためのものである。そして、この第二実施形態の表示媒体用粒子では、第1のシェル層13b-1による摩擦帯電量が大きすぎる場合などに、第2のシェル層13b-2の被覆量を制御することにより、摩擦帯電量の大きさを適宜調整することができる。

[0049] 従って、この第二実施形態の表示媒体用粒子では、コア部13aと、第1のシェル層13b-1とを有しているので、先の第一実施形態の表示媒体用粒子と同様に、電荷減衰を抑えて電荷保持能力の向上も図ることができる。また、第2のシェル層13b-2を有しているので、摩擦帯電量を調整することが可能となる。なお、第2のシェル層としてフッ素系シランカップリング剤の反応層を用いた場合には、高い電荷保持性能を維持したまま、摩擦帯電量の厳密な調整が可能となる。

[0050] ここで、「フェノール化合物」とは、フェノール性水酸基を有する化合物を意味する。従って、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物で第2のシェル層13b-2を形成する場合、フェノール化合物としては、特に制限はないが、例えば、フェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、混合クレゾール、*p*-*n*-プロピルフェノール、*o*-イソプロピルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、混合イソプロピルフェノール、*o*-*sec*-ブチルフェノール、*m*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、ベンチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,4-ジ-*sec*-ブチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*sec*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、3-メチル-5-イソプロピルフェノール、3-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-エチルフェノール等のフェノール性水酸基を有する化合物や、カテコール、レゾシルン、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS

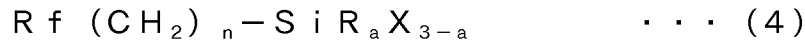
、ビスフェノールF等の分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物を用いることができる。特に好ましいフェノール化合物は、フェノールである。これらのフェノール化合物は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0051] また、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物で第2のシェル層13b-2を形成する場合、第2のシェル層13b-2の形成に使用したフェノール化合物の量は、シェル部13bの形成に使用した第2のアミノ化合物、ホルムアルデヒドおよびフェノール化合物の合計量の1質量%以上とするのが好ましく、10質量%以上とするのがより好ましい。一方、その上限値は、好ましくは60質量%以下であり、より好ましくは50質量%以下である。即ち、第2のシェル層13-bの形成時にホルムアルデヒドと反応させたフェノール化合物の量(A)は、第1のシェル層13-aの形成時に反応させた第2のアミノ化合物の量(B)およびホルムアルデヒドの量(C1)と、第2のシェル層13-bの形成時に反応させたフェノール化合物の量(A)およびホルムアルデヒドの量(C2)との合計量(A+B+C1+C2)の1~60質量%であることが好ましい。フェノール化合物の量が1質量%以上であれば、フェノール化合物を用いたことによる作用効果が十分に得られるため、好ましい。一方、フェノール化合物の量が60質量%以下であれば、高温圧縮変形率が低く抑えられるため、好ましい。

[0052] なお、第二実施形態において、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる第2のシェル層を形成するには、フェノール化合物を含ませたい部位に応じて適宜調整を加えつつ、従来公知の手法により行うことができる。例えば、フェノール化合物は、グアナミン類を必須とする第2のアミノ化合物と同時に反応系に供給されてもよいし、上記第2のアミノ化合物の供給後に反応系に供給されてもよい。また、フェノール化合物の添加形態についても特に制限はなく、連続滴下、分割添加、全量一括添加などが、適宜選択され得る。

[0053] また、「フッ素系シランカップリング剤」とは、1分子中に有機官能基お

よび加水分解性シリル基を有し、さらに有機官能基中にフッ素原子を含有するものを意味する。従って、フッ素系シランカップリング剤の反応層で第2のシェル層13b-2を形成する場合、フッ素系シランカップリング剤としては、特に制限はないが、下記式(4)で表わされる構造を有するものを好適に用いることができる。



式中、 R_f は炭素係数1~20のパーフルオロアルキル基であり、 R はメチル基またはエチル基であり、 X は加水分解性基であり、 n は0~5の整数であり、 a は0または1である。

[0054] 上記式(4)で表わされるフッ素系シランカップリング剤の具体例としては、例えば、 $CF_3(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ が挙げられる。これらの中でも $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ (トリフロロプロピルトリメトキシシラン)が好ましい。なお、これらのフッ素系シランカップリング剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0055] 子粒子の表面処理(第2のシェル層の形成)に用いられるフッ素系シランカップリング剤の量については、特に制限はないが、処理される粒子(コア部の表面を第1のシェル層で被覆してなるコア・シェル粒子)100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは、1.0質量%以上である。一方、フッ素系シランカップリング剤の量の上限値は、処理される粒子100質量%に対して、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下である。フッ素系シランカップリング剤の量が

0.1質量%以上であると、表面処理による作用効果が十分に発揮され得る。一方、この量が50質量%以下であれば、コア・シェル粒子（正帯電粒子）の帯電量を適切に制御できる。

[0056] なお、第二実施形態の表示媒体用粒子の子粒子において、シェル部13bの平均厚み（平均値） t （第1のシェル層の厚み t_1 + 第2のシェル層の厚み t_2 ）は、コア部の外表面にシェル部を形成して得られる正帯電粒子の平均粒子径を D （ μm ）とした場合に、上述したコアの平均粒子径 d （ μm ）を用いて、 $t = (D - d) / 2$ により算出されうる。また、正帯電粒子の状態から直接 t を測定するには、後述する実施例に記載のノギス法を用いることができる。

そして、シェル部13bの平均厚み t の大きさは、第一実施形態の表示媒体用粒子と同様にすることができる。また、上述したコアの平均粒子径 d に対するシェル部の平均厚み t の比の値（ t / d ；「シェル部比」とも称する）についても、第一実施形態の表示媒体用粒子と同様に、特に制限はない。ただし、好ましい形態において、シェル部比は、0.01～1である。シェル部比がかような範囲内の値であれば、正帯電粒子の電荷保持性が優れるという点で好ましい。このシェル部比は、より好ましくは0.05～0.75であり、特に好ましくは0.10～0.50である。

[0057] 以上詳述したコア・シェル構造の子粒子は、一定の耐久性を備えつつ、帯電保持性が向上した構造となっている。従って、このような子粒子を母粒子表面に固着してなる複合型の粒子は、必要な耐久性を備えつつ電荷特性に優れた表示媒体用粒子となる。なお、コア・シェル構造の子粒子は、電圧印加後の電荷保持性が20～60%であり、従来の正帯電の粒子（電圧印加後の電荷保持性が0～5%）と比較して電荷保持性が優れた粒子となる。そして、上記子粒子の平衡重量平均帯電量 Q_2 は、 $1.0 < Q_2 < 600 \mu\text{C} / \text{g}$ とするのが好ましい。

[0058] 上述した本発明に係るコア・シェル構造の子粒子について以下に更に説明するが、この子粒子は正帯電の粒子として形成されるものである。

(正帯電粒子)

上記第一実施形態および第二実施形態における子粒子である正帯電粒子は、コア部およびシェル部についてそれぞれ上述したところからも明らかなように、コア部および第1のシェル層がアミノ化合物とホルムアルデヒドの縮合物からなる。そして、この正帯電粒子は、コア部およびシェル部がそれぞれ特定の組成を有する点に特徴を有するものである。以下、正帯電粒子としての好ましい形態について説明する。

正帯電粒子の形状について特に制限はなく、上述したコア部と同様の、球状、針状、板状、俵状、鱗状、金平糖状、不定形状などの任意の形状が採用されうる。なかでも好ましくは、正帯電粒子の形状は球状である。

正帯電粒子のサイズについて特に制限はないが、好ましい形態において、正帯電粒子の平均粒子径Dは、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲である。正帯電粒子の平均粒子径Dがかような範囲内であれば、表示媒体用粒子を構成する母粒子との複合化を均一に行うことができる。正帯電粒子の平均粒子径Dは、より好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。

なお、本発明において、正帯電粒子の平均粒子径Dは、上述したコア部の平均粒子径dと同様の測定方法により測定され得る。また、正帯電粒子の粒子径の変動係数(CV)の値は、好ましくは30%以下である。正帯電粒子の粒子径のCV値がかような範囲内の値であれば、安定した帯電性能を達成することができるため、好ましい。正帯電粒子の粒子径のCV値は、より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは15%以下である。なお、正帯電粒子のCV値は、平均粒子径Dに対する粒子径の標準偏差の百分率(%)として算出される値であり、正帯電粒子の粒子径のばらつきの程度を示す指標である。一般に、CV値が小さいほど粒子径のばらつきも小さい。

[0059] (正帯電のコア・シェル子粒子の製造方法)

上述した正帯電コア・シェル子粒子の製造方法については、特に制限はなく、上述した構成を有する正帯電粒子が得られるように、従来公知の手法が

適宜採用され得る。以下、上述した正帯電粒子を製造するための手法の好ましい一例について説明するが、下記に説明する製造方法によって本発明の表示媒体用粒子の子粒子である正帯電粒子の技術的範囲が影響を受けることはない。

正帯電粒子の製造工程では、簡単に言えば、まず第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとを水性溶媒中で縮合させ、得られた縮合物を含むコア部を作製する。次いで、得られたコア部を水系媒体中に分散させ、加熱しながら第2のアミノ化合物およびホルムアルデヒドを添加することにより、コア部の外表面において第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとを縮合させ、得られた縮合物を含む第1のシェル部を形成する。なお、上記第二実施形態のようにシェル部を2層構造にする場合、任意に、第1のシェル層をそなえるコア部を、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる第2のシェル層で覆うことにより、或いは、フッ素系シランカップリング剤の反応層で覆うことにより、第1のシェル層と第2のシェル層とからなるシェル部を形成することができる。これにより、正帯電粒子が製造され得るのである。以下、工程順に簡単に説明する。

[0060] (コア部の製造)

コア部を製造する際には、例えば、第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとを縮合反応させることにより、まずコア部前駆体を得る。

コア部前駆体を作製するために用いられる原料は、第1のアミノ化合物およびホルムアルデヒドである。正帯電粒子を製造するには、第1のアミノ化合物におけるメラミンの割合を80～100質量%とすることができる。なお、第1のアミノ化合物の具体的な形態については上述した通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

一方、コア部前駆体の作製に用いられるホルムアルデヒドは、水溶液の形態（すなわち、ホルマリン）であってもよいし、トリオキサシヤパラホルムアルデヒドといった水中でホルムアルデヒドを発生しうる前駆体の水溶液の形態であってもよい。

続いて、上記で得られたコア部前駆体を水系媒体中で界面活性剤と混合し、この混合液に硬化触媒を添加し、好ましくは加熱する。これにより、コア部前駆体を水系媒体中で硬化・析出させて、コア部へと粒子化する。

[0061] (シェル部の製造)

続いて、上記で得られたコア部の外周部（外表面上）に、シェル部を形成する。コア部の外周部へのシェル部の形成は、例えば、上記で得られたコア部を水系媒体に分散させ、硬化触媒の存在下、第2のアミノ化合物を好ましくはホルムアルデヒドとともに添加して、反応系を加熱することにより行う。これにより、コア部の外周部に第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物が成長し、第1のシェル層が形成されるのである。

[0062] 上述の好ましい製法により、コア・シェル構造の正帯電粒子が水性媒体中に分散含有された反応液が得られる。該反応液から、遠心分離法などの従来公知の分離方法により粒子を分離し、粒子表面に付着した溶媒を必要に応じて洗浄した後に乾燥することによって、粉体状の正帯電粒子（正帯電粒子粉体）が得られる。なお、乾燥時に正帯電粒子の2次凝集が起こる場合には、従来公知の解砕処理を行うことが好ましい。

[0063] なお、シェル部を2層構造とする場合には、上記のようにしてコア部の外周部を第1のシェル層で被覆した後、その表面に、さらに第2のシェル層を形成する。具体的には、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる第2のシェル層を形成する場合には、上記で得られた、コア部を第1のシェル層で被覆してなる粒子を水系媒体に分散させ、硬化触媒の存在下で、フェノール化合物を、好ましくはホルムアルデヒドと共に添加して反応系を加熱する。また、フッ素系シランカップリング剤の反応層からなる第2のシェル層を形成する場合には、特に限定されることなく、例えば以下の方法を用いる。なお、フッ素系シランカップリング剤の反応層からなる第2のシェル層の形成は、第1のシェル層に対して硬化処理を施した後に行うことが好ましい。因みに、第1のシェル層の硬化処理は、後に詳細に記載するシェル部の硬化処理（高温加圧処理）と同様の条件で実施することができる。

[0064] 乾式処理により第2のシェル層を形成する場合には、例えば、乾燥・粉碎を行った粉体（コア部を第1のシェル層で被覆してなる粒子）をヘンシェルミキサーなどの流動槽乾燥機を用いて容器の中で浮遊させながら、フッ素系シランカップリング剤を投入する。この際、フッ素系シランカップリング剤は水や有機溶媒などで希釈して用いてもよく、さらに反応系に酸またはアルカリを投入してもよい。投入は、噴霧、逐次投入、分割投入、一括投入などいずれの方法で行ってもよい。投入後は反応系を加熱して所定温度まで昇温させ、その後、所定時間保持することで、表面処理（第2のシェル層の形成）が達成され得る。

一方、湿式処理により第2のシェル層を形成する場合には、例えば、乾燥・粉碎を行った粉体（コア部を第1のシェル層で被覆してなる粒子）または反応液をろ過したケーキを、アルコール類などの有機溶媒中にビーズミルや超音波分散機などを用いて分散させる。次いで、この分散液中にフッ素系シランカップリング剤を投入する。この際、投入は噴霧、逐次投入、分割投入、一括投入などいずれの方法で行ってもよい。投入後は反応系を加熱して所定温度まで昇温させ、その後、所定時間保持することで、表面処理（第2のシェル層の形成）が達成され得る。

[0065] さらに、上述した正帯電粒子（子粒子）の製造プロセスでは、上記の工程の後に、シェル部に対する硬化処理（高温加圧処理）を施すことができる。この硬化処理によってシェル部は硬化し、これにより、複合化時に該粒子が変形したり癒着したりすることがなくなるという効果が得られる。

ここに、上記した硬化処理としては、通常、耐圧容器中で反応液を加圧・加熱するが、耐圧容器内の気相部の圧力（加圧力）を好ましくは0.1～5.0 MPa、より好ましくは0.5～2.5 MPaの範囲とし、温度を好ましくは100～250℃、より好ましくは150～200℃の範囲として、加熱保持することが好ましい。

なお、シェル部を形成するグアナミン類の樹脂は、架橋反応（架橋ネットワーク）が不十分となる傾向がある。架橋反応が不十分であると、一般に帯

電量の制御が困難である。また、架橋反応が不十分である樹脂は硬度が不十分となる傾向があるので、コア・シェル構造を有する子粒子の外側シェル部の硬度が不足して、母粒子表面に複合化処理する過程で子粒子が変形したり、情報表示装置に封入した後に劣化したりすることが懸念される。しかし、子粒子の製造工程で高温加圧処理（硬化処理）を施すことで架橋反応を促進して、子粒子の硬度および帯電性が向上させれば、帯電量の制御が可能となり、更に硬度の改善により耐久性も向上させた複合型粒子とすることができる。

[0066] 以上詳述した方法で製造したコア・シェル構造の子粒子（正帯電粒子）は、一定の耐久性を備えつつ、帯電保持性が向上した構造となっている。このような子粒子を母粒子表面に固着してなる複合型の粒子は、必要な耐久性を備えつつ帯電特性に優れた表示媒体用粒子となる。上記のようにして得たコア・シェル構造の正帯電粒子は、電圧印加後の電荷保持性が30～80%あり、高温加圧処理を施さない正帯電粒子と比較して、10～40%以上電荷保持性が向上した粒子となる。また、高温加熱処理前後で比較して、変形率（圧縮変形率）を50～80%低減させることとなる。よって、上記方法で製造したコア・シェル構造の子粒子を有する表示媒体用粒子では、帯電性および硬度を向上させて、表示媒体用粒子としての帯電特性および耐久性を向上させることができる。その理由は、高温加熱処理により、未反応であったメチロールや1級アミノ基といった電荷保持性の低い官能基の反応が促進されるからである。即ち、電荷保持性の低い官能基の架橋反応が進み、電荷保持性の低下が抑制されると同時に、架橋反応が進むことにより硬度が増加するので、粒子としての耐久性が向上するからである。

なお、上述した正帯電粒子を有する表示媒体用粒子としての摩擦帯電量 Q_1 は、 $1.0 < Q_1 < 50 \mu C / g$ とするのが好ましい。

[0067] 以下では、上述した複合型粒子（母粒子の表面に子粒子を固着させた粒子）の表面に付着させる外添剤について説明する。複合型粒子の流動性を向上させるために、外添剤を複合型粒子表面に付着させるのが望ましい。外添剤

としては、シリカ、チタニア、アルミナ、イットリア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化ベリリウム、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物系の無機微粒子、および、上記金属酸化物にシリコンオイル、HMDS、アルキルトリアルコキシシラン、アミノアルキルトリアルコキシシラン等で化学処理を施してなる表面処理金属酸化物、並びに、スチレン-ジビニルベンゼン系架橋樹脂微粒子、アクリル系架橋樹脂微粒子、シクロオレフィン系架橋樹脂微粒子等が挙げられる他、電子写真用トナーで用いる外添剤を構成する微小粒子が挙げられる。これら外添剤は1種類以上用いるのが好ましい。外添剤の粒子径は1次粒子径が80nm以下であることが好ましく、1~60nmであることがより好ましく、2~40nmであることが更に好ましい。外添剤による複合型粒子の表面被覆率は100~1500%とするのが望ましい。外添剤は凝集力が強いので、複合型粒子の表面に均一に被覆するためには、表面被覆率を300~1000%とすることがより好ましい。ここで、「表面被覆率」とは、複合型粒子の表面に外添剤が均一に一層付着した状態を100%として表すものである。従って、外添剤が2層、3層付着した場合の表面被覆率は、200%、300%と判定される。

[0068] 以下では、更に、本発明による複合型の表示媒体用粒子を用いる情報表示装置の情報表示用パネル部分を構成する各部材について説明する。

[0069] 前述した基板のうち少なくとも一方の基板は、パネル外側から表示媒体の色が確認できる透明基板である。そして、透明基板の材料としては、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。もう一方の基板となる背面基板は、透明でも不透明でもかまわない。基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレン（PE）、ポリカーボネート（PC）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルサルフィン（PES）、アクリル等の有機高分子系基板や、ガラスシート、石英シート、金属シート等が挙げられる。表示面側にはこれらの基板材料のうち透明なものを用いる。基板の厚みは、2~2000μmが好ましく、さらに5~1000μmが好適である。基板が薄すぎると、強

度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、基板の厚みが $2000\mu\text{m}$ より厚いと、薄型情報表示用パネルとする場合に不都合となる。

[0070] 必要に応じて上記基板に設ける電極の形成材料としては、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等の金属類や、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化亜鉛アルミニウム（AZO）、酸化インジウム、導電性酸化錫、アンチモン錫酸化物（ATO）、導電性酸化亜鉛等の導電金属酸化物類や、ポリアニリン、ポリピローラ、ポリチオフェンなどの導電性高分子類を例示でき、これらを適宜に選択して用いることができる。電極の形成方法としては、上記例示の材料をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD（化学蒸着）法、塗布法等で薄膜状にパターニング形成する方法や、金属箔をラミネートする方法（例えば圧延銅箔法）や、導電剤を溶媒や合成樹脂バインダーに混合して塗布してパターニング形成する方法を用いることができる。

視認側（表示面側）基板の情報表示画面領域に設ける電極は透明である必要があるが、情報表示画面領域外や背面側基板に設ける電極は透明である必要はない。いずれの場合も、パターン形成が可能な、導電性を有する上記材料を好適に用いることができる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障がなければ良い。電極厚みとしては、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ が好適である。背面側基板に設ける電極の材質や厚みなどは上述した表示面側基板に設ける電極と同様であるが、透明である必要はない。

[0071] 基板に設ける隔壁については、その形状は表示にかかわる表示媒体の種類や、配置する電極の形状および配置により適宜最適設定され、一概には限定されないが、隔壁の幅は $2\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 50\mu\text{m}$ である。隔壁の高さは、基板間ギャップ以内で、基板用ギャップ確保用部分は基板間ギャップと同じに、それ以外のセル形成用部分は基板間ギャップと同じか、それよりも低くすることができる。また、隔壁を形成する方法としては、対向する両基板1、2の各々にリブを形成した後に接合する両リブ法や、片側

の基板上にのみリブを形成する片リブ法が考えられる。この発明では、いずれの方法も好適に用いられる。隔壁の高さは、基板間距離に合わせるが、部分的に基板間距離よりも低くすることもできる。

これらのリブからなる隔壁により形成されるセルの形状としては、例えば基板平面方向からみて四角状、三角状、ライン状、円形状、六角状が例示される。また、セルの配置としては格子状やハニカム状や網目状が例示される。表示面側から見える隔壁断面部分に相当する部分（セルの枠部の面積）は、表示状態の鮮明さを増す観点から、できるだけ小さくした方がよい。

ここで、隔壁の形成方法を例示すると、金型転写法、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、フォトリソ法、アディティブ法が挙げられる。いずれの方法もこの発明の情報表示装置に搭載する情報表示用パネルに好適に用いることができるが、これらのうち、レジストフィルムを用いるフォトリソ法や金型転写法を好適に用いられる。

[0072] さらに、表示媒体用粒子で構成する表示媒体を気体中空間で駆動させる乾式の情報表示用パネルでは、基板間の表示媒体を取り巻く空隙部分の気体の管理が重要であり、気体の管理は表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度について、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下とすることが重要である。

この空隙部分とは、図1および図2において、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、電極5、6（電極を基板の内側に設けた場合）、表示媒体3の占有部分、隔壁4の占有部分、情報表示用パネルのシール部分を除いた、いわゆる表示媒体が接する気体部分を指すものとする。空隙部分の気体は、先に述べた湿度の範囲であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥アルゴン、乾燥ヘリウム、乾燥二酸化炭素、乾燥メタンなどが好適である。この気体は、その湿度が保持されるように情報表示用パネルに封入することが必要であり、例えば、表示媒体の充填、情報表示用パネルの組み立てなどを所定湿度環境下にて行い、さらに、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

[0073] 本発明による表示媒体用粒子が採用される情報表示用パネルにおける基板と基板との間隔は、表示媒体が移動できて、コントラストを維持できればよいが、通常 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ とする。帯電粒子移動方式の情報表示用パネルでは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ に調整される。

対向する基板間の気体中空間における表示媒体の体積占有率は $5 \sim 70\%$ が好ましく、 $5 \sim 60\%$ が更に好ましい。なお、体積占有率が 70% を超える場合には表示媒体の移動に支障をきたし、 5% 未満の場合にはコントラストが不明確となり易い。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0075] (物性測定方法)

なお、以下に記載する実施例および比較例では、粒子径（平均粒子径）は日本電子製透過型電子顕微鏡（JSM-7500F）を用いて、粒子総個数が 200 個前後となるように写真を撮影し、その写真より無作為に選んだ 100 個の粒子の直径（撮影された粒子（漸層）の最大径）をノギスにて計測して求めた。具体的には、測定した直径の算術平均を平均粒子径とした。

また、摩擦帯電量は下記装置を用い、下記の条件にて一般的なフローオフ法に基づいて測定した。

測定装置：ブローオフ方式帯電量測定機（京セラケミカル社製、TB-203）

メッシュアバーチャ： $32 [\mu\text{m}]$

ブロー圧／サクション圧： $4.5 [\text{kPa}] / 9.5 [\text{kPa}]$

キャリア：F96-80（パウダーテック社製）

振とう回数： 1000 回

更に、表示媒体用粒子の電荷保持性は、下記に示す条件にて測定した。

(1) 銅製セルに粒子を層厚 $300 (\mu\text{m})$ で充填する。

(2) スコトロロン帯電器（ニードル印加電圧 $\pm 10 (\text{kV})$ 、グリッド電

圧±1 (kV)) により粒子表面電位±1 (kV) となるように電荷を付与する。

(3) グラウンド (GND) 結線し、室温 (22℃)、湿度 (50RH%) で測定を開始し、24時間後経過した時の表面電位を初期表面電位で割ったものを電荷保持率 (%) とした。

(4) 電荷保持性の判断は、複合型粒子の電荷保持率が80 (%) 以上であれば、電荷保持性が高いと判断した。

そして、表示媒体用粒子の流動性は、下記に示す条件にて測定した。

測定装置：パウダーテスター（ホソカワミクロン（株）製：PT-R型）

粒子3gを秤量し、32μm目開きの篩に静かにのせる。1mm振幅で2分間振動させた後の篩上に残った粒子の重量（篩残分重量）を秤量し、以下の式から流動性を求めた。数値が低い程流動性が良いと判断した。

流動性 (%) = { (初期重量 - 篩残分重量) / 初期重量 } × 100

また、子粒子（正帯電粒子）の変形性の程度の指標としての圧縮変形率は、以下のようにして測定した。具体的にはフローテスターの試料充填室の底を封じ、試料0.5gを投入し、その試料に300kg/cm²の荷重をかけながら、常温から240℃まで10℃/分で昇温した。その際に温度100～240℃の間に変形した高さを読み取り、下記式にて圧縮変形率を算出した。

圧縮変形率 (%) = 100～240℃の間に変形した高さ (mm) / (最密充填高さ - 完全圧縮時の高さ) (mm)

更に、複合化後の子粒子の変形程度は日本電子製透過型電子顕微鏡 (JSM-7500F) を用いて、複合型粒子の総個数が200個となるように写真撮影し、該写真に基づき判断した。具体的には、複合型粒子の子粒子の形状を目視により観察し、変形した子粒子を含む複合型粒子の数を求め、その割合から、変形した子粒子を含む複合粒子の数が40%未満であれば (○)、40以上70%未満であれば (△)、70%以上であれば (×) と判断した。

[0076] また、以下の実施例および比較例では、表示媒体装置に封入するための表示媒体用粒子として、複合型の表示媒体用粒子を以下のようにして製造した。

（母粒子の製造）

シクロオレフィンポリマー（TOPAS：ポリプラスチック（株）製）100質量部と、カーボンブラック（SPECIAL BLACK4：エボニック・デグッサ（株）製）5質量部とを2軸混練して、ジェットミル（ラボジェットミルIDS-LJ型：日本ニューマテック（株）製）で粉碎分級することにより、平均粒子径10 μ mの黒色表示媒体用母粒子を得た。

また、シクロオレフィンポリマー（TOPAS：ポリプラスチック（株）製）100質量部と、二酸化チタン（タイペークCR-50：石原産業（株）製）100質量部とを2軸混練して、ジェットミル（ラボジェットミルIDS-LJ型：日本ニューマテック（株）製）で粉碎分級することにより、平均粒子径10 μ mの白色表示媒体用母粒子を得た。

（複合型粒子の製造）

製造した母粒子と、後に詳細に説明する条件で製造した子粒子とを複合化し、母粒子の表層に子粒子を固着させて複合型粒子を製造した。

なお、複合化には複合化装置（ノビルタミル（NOB-130）：ホソカワミクロン（株））を用いた。この装置は、容器中に回転可能な攪拌羽根を設けたものである。そして、この装置では、攪拌羽根と容器内面との間に、母粒子および子粒子が圧密され、攪拌羽根と容器内面との間に存在する母粒子および子粒子に剪断力が与えられる。なお、複合化は、投入エネルギーが2400kJとなるようにして行った。

（外添剤の付与）

外添剤の付与は、複合型粒子表面に外添剤が均一に付与されるように行った。具体的には、外添剤の付与は、複合型粒子を、所定の表面被覆率となる量の外添剤とあらかじめ混合した後、カーボンミキサー処理機（SMT（株）製：HFM-001C）に投入し、4000rpmで攪拌して行った。

[0077] (子粒子の製造)

以下のように、コアシェル構造の粒子を作製して、その帯電性と電荷保持性を確認した。

[0078] [製造例 1]

(コア部の形成)

攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた4つ口の2 Lセパラブルフラスコに、メラミン400質量部、37質量%ホルマリン772質量部、25質量%アンモニア水12質量部を仕込み、加熱攪拌した。得られた反応液を、別途調整した固形分濃度65質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(ネオペレックスG65:花王(株)製:以下、単に「DBSNa」とも称する。)25.2質量部と、イオン交換水5600質量部とからなる均一な界面活性剤水溶液に投入した。次いで、10質量%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液(以下、単に「DBS」とも称する。)200質量部を添加した。この状態で5時間保持して、コア部としてのアミノ樹脂架橋粒子(1)を含有する液(以下、単に「メラミン樹脂シード液(1)」とも称する。)7009.2質量部を得た。なお、メラミン樹脂シード液(1)が含有するアミノ樹脂架橋粒子(1)の平均粒子径を測定したところ、 $0.19\mu\text{m}$ であり、CV値は12.0%であった。

(シェル部の形成)

ベンゾグアナミン(以下、単に「BG」とも称する。)200質量部、37質量%ホルマリン260質量部、DBSNa12.6質量部、DBS10質量部およびイオン交換水2560質量部を均一に分散混合して、BG分散液3042.6質量部を得た。そして、上記で調製したメラミン樹脂シード液(1)7009.2質量部中に、上記BG分散液の全量を滴下し、滴下終了後にさらに5時間保持した。これにより、アミノ樹脂架橋粒子(1)の表面がBGとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1)を含有する分散液(1)(以下、単に「BG被覆スラリー(1)」とも称する。)10051.9質量部を得た。

(洗浄～乾燥～粉碎処理)

上記で得られたBG被覆スラリー(1)を遠心分離機にて固液分離し、上澄み液を除去した後、沈降したケーキ(脱水ケーキ)を取り出した。得られたケーキをメタノールに分散させた後、遠心分離機にて再び固液分離を行う操作を2回繰り返し、ケーキを得た。得られたケーキに対して190℃にて3時間真空乾燥を行い、得られた乾燥粉体を粉碎処理して、正帯電粒子であるBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1)を得た。BG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1)の平均粒子径は0.22 μ m、CV値は8.2%、摩擦帯電量は71.5 μ C/g、電荷保持率は29.1%であった。

[0079] [製造例2]

(コア部の形成)

上述した製造例1と同様の手法により、アミノ架橋樹脂粒子(2)を含有する液(以下、単に「メラミン樹脂シード液(2)」とも称する。)を得た。メラミン樹脂シード液(2)に含有されるアミノ樹脂架橋粒子(2)の平均粒子径を測定したところ、0.14 μ mであり、CV値は8.5%であった。

(シェル部の形成)

BG400質量部、37質量%ホルマリン520質量部、DBSNa25.2質量部、DBS20質量部およびイオン交換水4700質量部を均一に分散混合して、BG分散液5665.2質量部を得た。そして、上記で調製したメラミン樹脂シード液(2)2342.3質量部中に、上記BG分散液の全量を滴下し、滴下終了後にさらに5時間保持した。これにより、アミノ樹脂架橋粒子(2)の表面がBGとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(2)を含有する分散液(2)(以下、単に「BG被覆スラリー(2)」とも称する。)8007.6質量部を得た。

(洗浄～乾燥～粉碎処理)

上記で得られたBG被覆スラリー(2)を遠心分離機にて固液分離し、上

澄み液を除去した後、沈降したケーキを取り出した。得られたケーキをメタノールに分散させた後、遠心分離機にて再び固液分離を行う操作を2回繰り返し、ケーキを得た。得られたケーキに対して190℃にて3時間真空乾燥を行い、得られた乾燥粉体を粉碎処理して、正帯電粒子であるBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(2)を得た。BG被覆アミノ樹脂架橋粒子(2)の平均粒子径は0.24 μm 、CV値は6.1%、摩擦帯電量は61.0 $\mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は55.1%であった。

[0080] [比較製造例1]

正帯電粒子の1種であるメラミン架橋粒子として、エポスターS((株)日本触媒製)を準備した。メラミン樹脂架橋粒子の平均粒子径は0.20 μm 、CV値は12.4%、摩擦帯電量は129.0 $\mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は0.0%であった。

粒子の物性の測定結果を下記表1に示す。

[0081] [表1]

	製造例1	製造例2	比較製造例1
架橋粒子	BG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1)	BG被覆アミノ樹脂架橋粒子(2)	メラミン樹脂架橋粒子(エポスターS)
平均粒子径(μm)	0.22	0.24	0.20
CV値(%)	8.2	6.1	12.4
電荷保持率(%)	29.1	55.1	0
摩擦帯電量($\mu\text{C/g}$)	71.5	61.0	129.0

[0082] (複合型表示媒体用粒子の製造)

[実施例1]

母粒子として平均粒子径10 μm のシクロオレフィンポリマー球状粒子を用い、子粒子としてBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1)を用いて、複合型粒子(1)を作製した。なお、複合化には複合化装置(ノビルタミル(NOB-130):ホソカワミクロン(株)製)を用い、投入エネルギーは2400 kJとした。複合型粒子(1)の摩擦帯電量は23.7 $\mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は91.2%であり、複合型粒子(1)は正帯電を示し、かつ、駆動に

必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例 2]

子粒子として B G 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして複合型粒子 (2) を作製した。複合型粒子 (2) の摩擦帯電量は $29.5 \mu\text{C}/\text{g}$ 、電荷保持率は 94.1% であり、複合型粒子 (2) は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[比較例 1]

子粒子としてメラミン架橋粒子 (エポスター S) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして複合型粒子 (3) を作製した。複合型粒子 (3) の摩擦帯電量は $29.0 \mu\text{C}/\text{g}$ 、電荷保持率は 63.2% であり、複合型粒子 (3) は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有していたが、電荷保持率は低かった。

複合型表示媒体用粒子 (複合型粒子) の物性の測定結果を下記表 2 に示す。

[0083] [表2]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
架橋粒子	B G 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (1)	B G 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (2)	メラミン樹脂架橋粒子 (エポスター S)
表示媒体用粒子 電荷保持率 (%)	複合型粒子 (1) 91.2	複合型粒子 (2) 94.1	複合型粒子 (3) 63.2
摩擦帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	23.7	29.5	29.0

[0084] (黒色表示媒体用粒子の製造)

[実施例 3]

実施例 2 で作製した複合型粒子 (2) 100g と、外添剤 (HDK H3050VP: WACKER 社製) 1.7g とをあらかじめ混合した後、カーボンミキサー処理機 (SMT (株) 製: HFM-001C) を用いて 4000rpm で攪拌した。そして、複合型粒子の表面に外添剤が均一に付与 (表面被覆率 250%) された黒色表示媒体用粒子 (1) を作製した。黒色表示

媒体用粒子（１）の流動性は５．０％であり、高い流動性を示した。

〔実施例４〕

実施例２で作製した複合型粒子（２）１００ｇと、外添剤（ＨＤＫ　Ｈ３０５０ＶＰ：ＷＡＣＫＥＲ社製）３．３ｇとを用いた以外は実施例３と同様にして、表面被覆率が５００％の黒色表示媒体用粒子（２）を作製した。黒色表示媒体用粒子（２）の流動性は５．３％であり、高い流動性を示した。

〔実施例５〕

実施例２で作製した複合型粒子（２）１００ｇと、外添剤（ＨＤＫ　Ｈ３０５０ＶＰ：ＷＡＣＫＥＲ社製）４．８ｇとを用いた以外は実施例３と同様にして、表面被覆率が７５０％の黒色表示媒体用粒子（３）を作製した。黒色表示媒体用粒子（３）の流動性は５．０％であり、高い流動性を示した。

〔実施例６〕

実施例２で作製した複合型粒子（２）１００ｇと、外添剤（ＨＤＫ　Ｈ３０５０ＶＰ：ＷＡＣＫＥＲ社製）６．６ｇとを用いた以外は実施例３と同様にして、表面被覆率が１０００％の黒色表示媒体用粒子（４）を作製した。黒色表示媒体用粒子（４）の流動性は５．９％であり、高い流動性を示した。

〔実施例７〕

実施例２で作製した複合型粒子（２）を、外添剤付与処理を行わずに、そのまま黒色表示媒体用粒子（５）とした。流動性は２４．４％と外添剤付与処理を行った黒色表示媒体用粒子と比較して、悪かった。

〔比較例２〕

比較例１で作製した複合型粒子（３）１００ｇと、外添剤（ＨＤＫ　Ｈ３０５０ＶＰ：ＷＡＣＫＥＲ社製）６．６ｇとを用いた以外は実施例３と同様にして、表面被覆率が１０００％の黒色表示媒体用粒子（６）を作製した。黒色表示媒体用粒子（６）の、流動性は６．１％であり、高い流動性を示した。

黒色表示媒体用粒子の物性の測定結果を下記表３に示す。

[0085] (情報表示用パネルの作製)

上記実施例 3 から 7 および比較例 2 で作製した黒色表示媒体用粒子 (1) から (6) と、白色表示媒体用粒子とを組合せて、透明電極 (ITO) が製膜されているパネル間に粒子充填量 5 g/m^2 で充填し、情報表示用パネルを作製した。なお、白色表示媒体用粒子としては、白色表示媒体用母粒子と、シリカ (シーホスタ-S 30 : 日本触媒 (株)) との複合型粒子に外添剤 (HDK H 3004 : WACKER 社製) を表面被覆率 500% となる様に付与した粒子を用いた。

今回用いたパネルは電極間距離が $40 \mu\text{m}$ で、 80 V の電圧印加において $2 \times 10^6 \text{ (V/m)}$ の電界を表示媒体用粒子に作用させるものである。

[0086]

[表3]

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2
複合型粒子 黒色表示媒体用 粒子	(2) (1)	(2) (2)	(2) (3)	(2) (4)	(2) (5)	(3) (6)
表面被覆率 (%)	250	500	750	1000	0	1000
流動性 (%)	5.0	5.3	5.0	5.9	24.4	6.1

[0087] 表3より、黒色表示媒体用粒子(1)から(4)は良好な流動性を示すこ

とが分かる。なお、黒色表示媒体用粒子（１）から（４）を用いた情報表示用パネルは、長期にわたり情報を安定かつ非常に良好に表示することができた。また、黒色表示媒体用粒子（５）を用いた情報表示用パネルは、長期にわたり情報を表示することができた。

[0088] （子粒子の製造）

以下のように、コアシェル構造の粒子を作製して、その帯電性と電荷保持性を確認した。なお、シェル部は２層構造とした。

[0089] [製造例３]

（コア部の形成）

製造例１と同様にしてコア部を形成した。

具体的には、攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた４つ口の２Ｌセパラブルフラスコに、メラミン４００質量部、３７質量％ホルマリン７７２質量部、２５質量％アンモニア水１２質量部を仕込み、加熱攪拌した。得られた反応液を、別途調整した固形分濃度６５質量％ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（ネオペレックスＧ６５：花王（株）製：以下、単に「ＤＢＳＮａ」とも称する。）２５．２質量部と、イオン交換水５６００質量部とからなる均一な界面活性剤水溶液に投入した。次いで、１０質量％ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液（以下、単に「ＤＢＳ」とも称する。）２００質量部を添加した。この状態で５時間保持して、コア部としてのアミノ樹脂架橋粒子（１'）を含有する液（以下、単に「メラミン樹脂シード液（１'）」とも称する。）７００９．２質量部を得た。なお、メラミン樹脂シード液（１'）が含有するアミノ樹脂架橋粒子（１'）の平均粒子径を測定したところ、０．１９μmであり、ＣＶ値は１２．０％であった。

（シェル部の形成）

<ベンゾグアナミン樹脂被覆層（第１のシェル層）の形成>

ベンゾグアナミン（以下、単に「ＢＧ」とも称する。）２００質量部、３７質量％ホルマリン２６０質量部、６５質量％ＤＢＳＮａ１２．６質量部、ＤＢＳ１０質量部およびイオン交換水２７７０．３質量部を均一に分散混合

して、BG分散液を得た。そして、上記で調製したメラミン樹脂シード液（1'）4177.8質量部中に、上記BG分散液を滴下し、滴下終了後にさらに5時間保持した。これにより、アミノ樹脂架橋粒子（1'）の表面がBGとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（1'）を含有する分散液（1'）（以下、単に「BG被覆スラリー（1'）」とも称する。）7430.7質量部を得た。

<フェノール樹脂被覆層（第2のシェル層）の形成>

予め加熱溶解したフェノール（以下、「PhOH」とも称する。）50質量部、37質量%ホルマリン129.7質量部、65質量%DBSNa3.2質量部、DBS2.5質量部およびイオン交換水815質量部を均一に分散混合して、PhOH分散水溶液を得た。そして、上記で調整されたメラミン樹脂シード液（1'）7430.7質量部中に、上記のPhOH分散水溶液を滴下し、滴下終了後にさらに5時間保持した。その後室温まで冷却して、上記BG被覆アミノ樹脂架橋粒子（1'）の表面がPhOHとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたPhOH/BG被覆アミノ樹脂架橋粒子（1'）を含有する分散液（1'）（以下、単に「PhOH/BG被覆スラリー（1'）」とも称する。）8431.1質量部を得た。

（加圧～洗浄～乾燥～粉碎処理）

上記で得られたPhOH/BG被覆スラリー（1'）8000質量部および硬化触媒（キャタニットA：MRCユニテック製）24質量部を、容積10Lの加圧容器に仕込み、攪拌しながら昇温した。そして、容器内温が170℃にて加熱処理を行い、高温加圧処理PhOH/BG被覆スラリー（1'）を得た。得られた高温加圧処理PhOH/BG被覆スラリー（1'）を遠心分離機にて固液分離し、上澄み液を除去した後、沈降したケーキ（脱水ケーキ）を取り出した。得られたケーキをメタノールに分散させた後、遠心分離機にて再び固液分離を行う操作を2回繰り返し、メタノールで洗浄したケーキを得た。得られたケーキに対して190℃にて3時間真空乾燥を行い、得られた乾燥粉体を粉碎処理して、正帯電粒子であるPhOH/BG被覆ア

ミノ樹脂架橋粒子（１'）を得た。

このPhOH／BG被覆アミノ樹脂架橋粒子（１'）の平均粒子径は0.25 μ m、CV値は7.3%、圧縮変形率は21.9%、摩擦帯電量は42.8 μ C／g、電荷保持率は53.7%であった。

[0090] [製造例4～7]

（コア部の形成）

上述した製造例3と同様にして、表4に示す平均粒子径およびCV値になる、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物からなるアミノ樹脂架橋粒子（２'）～（５'）を分散含有する液（以下、単に「メラミン樹脂シード液（２'）～（５'）」ともいう。）を調製した。

（シェル部の形成）

メラミン（Me）量に対するベンゾグアナミン量、フェノール量（質量比）を表4に示すように変更し、ベンゾグアナミン樹脂被覆層およびフェノール樹脂被覆層をコア部上に順次形成して、PhOH／BG被覆されたアミノ樹脂架橋粒子（２'）～（５'）を含有する分散液（２'）～（５'）を製造した。その後、製造例3と同様にして、加圧、洗浄、乾燥、粉碎することにより、PhOH／BG被覆アミノ樹脂架橋粒子（２'）～（５'）を得た。

[0091] [比較製造例2]

比較製造例1と同様にして、正帯電粒子の1種であるメラミン架橋粒子として、エポスターS（（株）日本触媒製）を準備した。メラミン樹脂架橋粒子の平均粒子径は0.20 μ m、CV値は12.4%、摩擦帯電量は129.0 μ C／g、電荷保持率は0.0%であった。

粒子の物性の測定結果を下記表4に示す。

[0092]

[表4]

	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	比較製造例 2
架橋粒子	(1')	(2')	(3')	(4')	(5')	メラミン樹脂架橋粒子 (エポスター S)
PhOH/BQ/Me (質量比)	10/40/50	25/25/50	8/72/20	16/64/20	24/56/20	0/0/100
アミノ樹脂架橋粒子 平均粒子径 D/CV 値	0.21/11.2	0.21/11.2	0.15/9.5	0.15/9.5	0.15/9.5	-
粒子径 (μm)	0.25	0.26	0.25	0.27	0.27	0.20
CV 値 (%)	7.3	10.3	9.1	6.3	7.4	12.4
高温圧縮変形率 (%)	21.9	27.5	29.4	33.8	45.1	37
電荷保持率 (%)	53.7	44.9	69.2	72.4	72.1	0
摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	42.8	61.0	37.9	28.3	22	129

[0093] 表 4 に示したとおり、製造例 3 ～ 7 の粒子はいずれも、比較製造例 2 の粒

子と比較して、高い電荷保持率を示している。

[0094] (複合型表示媒体用粒子の製造)

[実施例 8]

母粒子として平均粒子径 $9\ \mu\text{m}$ のシクロオレフィンポリマー球状粒子を用い、子粒子として P h O H / B G 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (1') を用いて、複合型粒子 (1') を作製した。なお、複合化には複合化装置 (ノビルタミル (NOB-130) : ホソカワミクロン (株) 製) を用い、投入エネルギーは $2400\ \text{kJ}$ とした。この複合化による粒子の変形は見られなかった。複合型粒子 (1') の摩擦帯電量は $29.8\ \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は 94.6% であり、複合型粒子 (1') は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例 9 ~ 12]

子粒子として P h O H / B G 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (2') ~ (5') を用いた以外は、実施例 8 と同様にして複合型粒子 (2') ~ (5') を作製した。この複合化による粒子の変形は見られなかった。

[比較例 3]

子粒子としてメラミン架橋粒子 (エポスター S) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして複合型粒子 (6') を作製した。複合型粒子 (6') の摩擦帯電量は $29.0\ \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は 63.2% であり、複合型粒子 (6') は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有していたが、電荷保持率は低かった。

複合型表示媒体用粒子 (複合型粒子) の物性の測定結果を下記表 5 に示す。

[0095]

[表5]

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3
架橋粒子	(1')	(2')	(3')	(4')	(5')	メラミン樹脂脂架橋粒子 (エポスター S)
表示媒体用 粒子	複合型粒子 (1')	複合型粒子 (2')	複合型粒子 (3')	複合型粒子 (4')	複合型粒子 (5')	複合型粒子 (6')
加工時の変形性	○	○	○	○	○	○
電荷保持率 (%)	94.6	94.9	95.7	96	96	63.2
摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	29.8	11.3	7.6	6.7	3.4	29.0

[0096] 表 5 に示したとおり、実施例 8 ～ 12 はいずれも、比較例 3 と比較して、

高い電荷保持率を達成している。また、実施例 8～9 および実施例 10～12 より、シェル部（第 2 のシェル層）の形成に使用したフェノール化合物の量（反応系への仕込み量）が多くなると摩擦帯電量が減少する傾向を呈することが分かる。これによりフェノール化合物の使用量に応じた摩擦帯電量の調整が可能であることが分かる。

[0097] （黒色表示媒体用粒子の製造）

[実施例 13]

実施例 12 で作製した複合型粒子（5'）100g と、外添剤（HDK H3050VP：WACKER 社製）1.7g とをあらかじめ混合した後、カーボンミキサー処理機（SMT（株）製：HFM-001C）を用いて 4000rpm で攪拌した。そして、複合型粒子の表面に外添剤が均一に付与（表面被覆率 250%）された黒色表示媒体用粒子（1'）を作製した。黒色表示媒体用粒子（1'）の流動性は 5.1% であり、高い流動性を示した。

[実施例 14]

実施例 12 で作製した複合型粒子（5'）100g と、外添剤（HDK H3050VP：WACKER 社製）3.3g とを用いた以外は実施例 13 と同様にして、表面被覆率が 500% の黒色表示媒体用粒子（2'）を作製した。黒色表示媒体用粒子（2'）の流動性は 5.2% であり、高い流動性を示した。

[実施例 15]

実施例 12 で作製した複合型粒子（5'）100g と、外添剤（HDK H3050VP：WACKER 社製）4.8g とを用いた以外は実施例 13 と同様にして、表面被覆率が 750% の黒色表示媒体用粒子（3'）を作製した。黒色表示媒体用粒子（3'）の流動性は 5.0% であり、高い流動性を示した。

[実施例 16]

実施例 12 で作製した複合型粒子（5'）100g と、外添剤（HDK

H3O50VP:WACKER社製) 6.6gとを用いた以外は実施例13と同様にして、表面被覆率が1000%の黒色表示媒体用粒子(4')を作製した。黒色表示媒体用粒子(4')の流動性は5.3%であり、高い流動性を示した。

[実施例17]

実施例12で作製した複合型粒子(5')を、外添剤付与処理を行わずに、そのまま黒色表示媒体用粒子(5')とした。流動性は22.3%と外添剤付与処理を行った黒色表示媒体用粒子と比較して、悪かった。

[比較例4]

比較例3で作製した複合型粒子(6') 100gと、外添剤(HDK H3O50VP:WACKER社製) 6.6gとを用いた以外は実施例13と同様にして、表面被覆率が1000%の黒色表示媒体用粒子(6')を作製した。黒色表示媒体用粒子(6')の流動性は5.9%であり、高い流動性を示した。

黒色表示媒体用粒子の物性の測定結果を下記表6に示す。

[0098] (情報表示用パネルの作製)

上記実施例13から17および比較例4で作製した黒色表示媒体用粒子(1')から(6')と、白色表示媒体用粒子とを組合せて、透明電極(ITO)が製膜されているパネル間に粒子充填量 5 g/m^2 で充填し、情報表示用パネルを作製した。なお、白色表示媒体用粒子としては、白色表示媒体用母粒子と、シリカ(シーホスター-S30:日本触媒(株))との複合型粒子に外添剤(HDK H3004:WACKER社製)を表面被覆率500%となる様に付与した粒子を用いた。

今回用いたパネルは電極間距離が $40\text{ }\mu\text{m}$ で、80Vの電圧印加において $2\times 10^6\text{ (V/m)}$ の電界を表示媒体用粒子に作用させるものである。

[0099]

[表6]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例4
複合型粒子	(5')	(5')	(5')	(5')	(5')	(6')
黒色表示媒体用 粒子	(1')	(2')	(3')	(4')	(5')	(6')
表面被覆率 (%)	250	500	750	1000	0	1000
流動性 (%)	5.1	5.2	5.0	5.3	22.3	5.9

[0100] 表6より、黒色表示媒体用粒子（1'）から（4'）は良好な流動性を示

すことが分かる。なお、黒色表示媒体用粒子（１’）から（４’）を用いた情報表示用パネルは、長期にわたり情報を安定かつ非常に良好に表示することができた。また、黒色表示媒体用粒子（５’）を用いた情報表示用パネルは、長期にわたり情報を表示することができた。

[0101] （子粒子の製造）

以下のように、コアシェル構造の粒子を作製して、その帯電性と電荷保持性を確認した。

[0102] [製造例 8]

（コア部の形成）

製造例 1、3 と同様にしてコア部を形成した。

具体的には、攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた 4 つ口の 2 L セパラブルフラスコに、メラミン 400 質量部、37 質量%ホルマリン 772 質量部、25 質量%アンモニア水 12 質量部を仕込み、加熱攪拌した。得られた反応液を、別途調整した固形分濃度 65 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（ネオペレックス G 65：花王(株)製：以下、単に「DBSNa」とも称する。）25.2 質量部と、イオン交換水 5600 質量部とからなる均一な界面活性剤水溶液に投入した。次いで、10 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液（以下、単に「DBS」とも称する。）200 質量部を添加した。この状態で 5 時間保持して、コア部としてのアミノ樹脂架橋粒子（1”）を含有する液（以下、単に「メラミン樹脂シード液（1”）」とも称する。）7009.2 質量部を得た。なお、メラミン樹脂シード液（1”）が含有するアミノ樹脂架橋粒子（1”）の平均粒子径を測定したところ、0.19 μm であり、CV 値は 12.0%であった。

（シェル部の形成）

<ベンゾグアナミン樹脂被覆層（第 1 のシェル層）の形成>

製造例 1 と同様にしてシェル部（第 1 のシェル層）を形成した。

具体的には、ベンゾグアナミン（以下、単に「BG」とも称する。）200 質量部、37 質量%ホルマリン 260 質量部、65 質量%DBSNa 12

、6質量部、DBS10質量部およびイオン交換水2560質量部を均一に分散混合して、BG分散液3042.6質量部を得た。そして、上記で調製したメラミン樹脂シード液(1")7009.2質量部中に、上記BG分散液の全量を滴下し、滴下終了後にさらに5時間保持した。これにより、アミノ樹脂架橋粒子(1")の表面がBGとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1")を含有する分散液(1") (以下、単に「BG被覆スラリー(1")」とも称する。)10051.9質量部を得た。

(加圧～洗浄～乾燥～粉砕処理)

上記で得られたBG被覆スラリー(1")8000質量部および硬化触媒(キャタニットA:MRCユニテック製)24質量部を、容積10Lの加圧容器に仕込み、攪拌しながら昇温した。そして、0.9MPaの高圧条件下、175℃にて加圧処理を行い、加圧処理BG被覆スラリー(1")を得た。得られた加圧処理BG被覆スラリー(1")を遠心分離機にて固液分離し、上澄み液を除去した後、沈降したケーキ(脱水ケーキ)を取り出した。得られたケーキをメタノールに分散させた後、遠心分離機にて再び固液分離を行う操作を2回繰り返し、ケーキを得た。得られたケーキに対して190℃にて3時間真空乾燥を行い、得られた乾燥粉体を粉砕処理して、正帯電粒子であるBG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1")を得た。BG被覆アミノ樹脂架橋粒子(1")の平均粒子径は0.23 μ m、CV値は6.9%、圧縮変形率は17%、摩擦帯電量は164.5 μ C/g、電荷保持率は39.1%であった。

[0103] [製造例9]

(コア部の形成)

上述した製造例8と同様の手法により、アミノ架橋樹脂粒子(2")を含有する液(以下、単に「メラミン樹脂シード液(2")」とも称する。)を得た。メラミン樹脂シード液(2")に含有されるアミノ樹脂架橋粒子(2")の平均粒子径を測定したところ、0.14 μ mであり、CV値は8.5

%であった。

(シェル部の形成)

B G 4 0 0 質量部、3 7 質量%ホルマリン5 2 0 質量部、D B S N a 2 5 . 2 質量部、D B S 2 0 質量部およびイオン交換水4 7 0 0 質量部を均一に分散混合して、B G 分散液5 6 6 5 . 2 質量部を得た。そして、上記で調製したメラミン樹脂シード液(2") 2 3 4 2 . 3 質量部中に、上記B G 分散液の全量を滴下し、滴下終了後にさらに5時間保持した。これにより、アミノ樹脂架橋粒子(2") の表面がB G とホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたB G 被覆アミノ樹脂架橋粒子(2") を含有する分散液(2")

(以下、単に「B G 被覆スラリー(2") 」とも称する。) 8 0 0 7 . 6 質量部を得た。

(加圧～洗浄～乾燥～粉碎処理)

上記で得られたB G 被覆スラリー(2") を上述した製造例8と同様の手法で加圧処理し、加圧処理B G 被覆スラリー(2") を得た。得られた加圧処理B G 被覆スラリー(2") を遠心分離機にて固液分離し、上澄み液を除去した後、沈降したケーキを取り出した。得られたケーキをメタノールに分散させた後、遠心分離機にて再び固液分離を行う操作を2回繰り返し、ケーキを得た。得られたケーキに対して1 9 0 °Cにて3時間真空乾燥を行い、得られた乾燥粉体を粉碎処理して、正帯電粒子であるB G 被覆アミノ樹脂架橋粒子(2") を得た。B G 被覆アミノ樹脂架橋粒子(2") の平均粒子径は0 . 2 4 μ m、C V 値は6 . 1 %、圧縮変形率は2 2 %、摩擦帯電量は4 3 . 9 μ C / g、電荷保持率は7 5 . 7 %であった。

[0104] [製造例10]

上述した製造例9で得られたB G 被覆アミノ樹脂架橋粒子(2") とメタノールとを混合し、総量が1 0 0 0 質量部(固形分濃度1 0 質量%)になるように希釈し、ホモディスパーで予備分散させたのち、超音波ホモジナイザーにて3 0 分間分散させた。そのB G 被覆スラリー1 0 0 0 質量部を容積2 L のガラス製ナス形フラスコに移し取り、その中にトリフルオロプロピルト

リメトキシシラン（信越シリコン社製／LS-1090）5質量部を投入した。その後、ナス形フラスコをエバポレーターに装着して、オイルバスの温度70℃にてナス形フラスコ内の混合物を真空乾燥させ、乾燥粉末を得た。さらに、その乾燥粉末を190℃にて真空乾燥し、得られた乾燥粉末を粉碎処理してトリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（3''）を得た。そのトリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（3''）の平均粒子径は0.24 μm 、CV値は6.6%、圧縮変形率は28.8%、摩擦帯電量は306.0 $\mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は51.2%であった。

[0105] [製造例11]

トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン社製／LS-1090）の投入量を5質量部から10質量部に変更した以外は、製造例10と同様にして、トリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（4''）を得た。そのトリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（4''）の平均粒子径は0.24 μm 、CV値は6.6%、圧縮変形率は31.3%、摩擦帯電量は568.0 $\mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は48.8%であった。

[0106] [製造例12]

トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン社製／LS-1090）の投入量を5質量部から20質量部に変更した以外は、製造例10と同様にして、トリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（5''）を得た。そのトリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理されたBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（5''）の平均粒子径は0.24 μm 、CV値は6.6%、圧縮変形率は31.9%、摩擦帯電量は274.0 $\mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は51.4%であった。

[0107] [製造例13]

（コア部の形成）

上述した製造例8と同様にして、アミノ樹脂架橋粒子（1''）を含有する

液「メラミン樹脂シード液（１”）」７００９．２質量部を得た。

（シェル部の形成）

同じく、製造例８と同様にして、メラミン樹脂シード液（１”）７００９．２質量部中に、ＢＧ分散液の全量を滴下し、滴下終了後にさらに５時間保持することにより、アミノ樹脂架橋粒子（１”）の表面がＢＧとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（１”）を含有する分散液（１”）「ＢＧ被覆スラリー（１”）」１００５１．９質量部を得た。

（洗浄～乾燥～粉砕処理）

上記で得られたＢＧ被覆スラリー（１”）を遠心分離機にて固液分離し、上澄み液を除去した後、沈降したケーキ（脱水ケーキ）を取り出した。得られたケーキをメタノールに分散させた後、遠心分離機にて再び固液分離を行う操作を２回繰り返し、ケーキを得た。得られたケーキに対して１９０℃にて３時間真空乾燥を行い、得られた乾燥粉体を粉砕処理して、正帯電粒子であるＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（６”）を得た。ＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（６”）の平均粒子径は０．２２μm、ＣＶ値は８．２％、圧縮変形率は８５％、摩擦帯電量は７１．５μC／g、電荷保持率は２９．１％であり、ＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（１”）と比較して、ＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（６”）は硬度が小さく、電荷保持率も低かった。

[0108] [製造例１４]

（コア部の形成）

上述した製造例９と同様の手法により、アミノ架橋樹脂粒子（２”）を含有する液「メラミン樹脂シード液（２”）」を得た。

（シェル部の形成）

同じく、製造例９と同様にして、メラミン樹脂シード液（２”）２３４２．３質量部中に、ＢＧ分散液の全量を滴下し、滴下終了後にさらに５時間保持することにより、アミノ樹脂架橋粒子（２”）の表面がＢＧとホルムアルデヒドとの縮合物により被覆されたＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（２”）を含有する分散液（２”）を得た。

有する分散液（２”）「ＢＧ被覆スラリー（２”）」８００７．６質量部を得た。

（洗浄～乾燥～粉碎処理）

上述した製造例１３と同様の条件で、洗浄、乾燥、粉碎処理を行い、正帯電粒子であるＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（７”）を得た。ＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（７”）の平均粒子径は０．２４μm、ＣＶ値は６．１％、圧縮変形率は９２％、摩擦帯電量は６１．０μC／g、電荷保持率は５５．１％であり、ＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（２”）と比較して、ＢＧ被覆アミノ樹脂架橋粒子（７”）は硬度が小さく、電荷保持率も低かった。

粒子の物性の測定結果を下記表７に示す。

[0109]

[表7]

	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14
BG被覆アミノ樹脂架橋粒子	(1")	(2")	(3")	(4")	(5")	(6")	(7")
粒子固形分100質量部当たりの シランカップリング剤添加量 (質量部)	—	—	5	10	20	—	—
粒子径 (μm)	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.22	0.24
CV値 (%)	6.9	6.1	6.6	6.6	6.6	8.2	6.2
高温圧縮変形率 (%)	17	22	28.8	31.3	31.9	85	92
電荷保持率 (%)	39.1	75.7	51.2	48.8	51.4	29.1	55.1
摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	164.5	43.9	306	568	274	71.5	61.0

[0110] (複合型表示媒体用粒子の製造)

[実施例 18]

母粒子として平均粒子径 $9\ \mu\text{m}$ のシクロオレフィンポリマー球状粒子を用い、子粒子として BG 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (1") を用いて、複合型粒子 (1") を作製した。なお、複合化には複合化装置 (ノビルタ (NOB-130) : ホソカワミクロン (株) 製) を用い、投入エネルギーは $2400\ \text{kJ}$ とした。この複合化による粒子の変形は見られなかった。複合型粒子 (1") の摩擦帯電量は $29.8\ \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は 94.6% であり、複合型粒子 (1") は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例 19]

子粒子として BG 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (2") を用いた以外は、実施例 18 と同様にして複合型粒子 (2") を作製した。この複合化による粒子の変形は見られなかった。複合型粒子 (2") の摩擦帯電量は $29.7\ \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は 95.0% であり、複合型粒子 (2") は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例 20]

子粒子として BG 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (3") を用いた以外は、実施例 18 と同様にして複合型粒子 (3") を作製した。この複合化による粒子の変形は見られなかった。複合型粒子 (3") の摩擦帯電量は $6.7\ \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は 94.1% であり、複合型粒子 (3") は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例 21]

子粒子として BG 被覆アミノ樹脂架橋粒子 (4") を用いた以外は、実施例 18 と同様にして複合型粒子 (4") を作製した。この複合化による粒子の変形は見られなかった。複合型粒子 (4") の摩擦帯電量は $2.1\ \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は 94.3% であり、複合型粒子 (4") は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例 22]

子粒子としてBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（5”）を用いた以外は、実施例18と同様にして複合型粒子（5”）を作製した。この複合化による粒子の変形は見られなかった。複合型粒子（5”）の摩擦帯電量は $3.5 \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は94.6%であり、複合型粒子（5”）は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示した。

[実施例23]

子粒子としてBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（6”）を用いた以外は、実施例18と同様にして複合型粒子（6”）を作製した。複合型粒子（6”）の摩擦帯電量は $23.7 \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は91.2%であり、複合型粒子（6”）は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示したが、正帯電粒子（子粒子）は複合化により著しく変形していた。

[実施例24]

子粒子としてBG被覆アミノ樹脂架橋粒子（7”）を用いた以外は、実施例18と同様にして複合型粒子（7”）を作製した。複合型粒子（7”）の摩擦帯電量は $29.5 \mu\text{C/g}$ 、電荷保持率は94.1%であり、複合型粒子（7”）は正帯電を示し、かつ、駆動に必要な帯電量を有し、高い電荷保持率を示したが、正帯電粒子（子粒子）は複合化により変形していた。

複合型表示媒体用粒子（複合型粒子）の物性の測定結果を下記表8に示す。

[0111]

[表8]

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
BG被覆アミノ樹脂架橋粒子	(1")	(2")	(3")	(4")	(5")	(6")	(7")
表示媒体用粒子	複合型粒子 (1")	複合型粒子 (2")	複合型粒子 (3")	複合型粒子 (4")	複合型粒子 (5")	複合型粒子 (6")	複合型粒子 (7")
加工時の変形性	○	○	○	○	○	△	△
電荷保持率 (%)	94.6	95	94.1	94.3	94.6	91.2	94.1
摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	29.8	29.7	6.7	2.1	3.5	23.7	29.5

[0112] 表8より、複合型粒子(1")~(7")は何れも高い電荷保持率を有し

ていることが分かる。また、複合型粒子（1”）～（5”）は、加工時の耐変形性にも優れていることが分かる。

[0113]（黒色表示媒体用粒子の製造）

[実施例25]

実施例19で作製した複合型粒子（2”）100gと、外添剤（HDK H3050VP：WACKER社製）1.7gとをあらかじめ混合した後、カーボンミキサー処理機（SMT（株）製：HFM-001C）を用いて4000rpmで攪拌した。そして、複合型粒子の表面に外添剤が均一に付与（表面被覆率250%）された黒色表示媒体用粒子（1”）を作製した。黒色表示媒体用粒子（1”）の流動性は4.8%であり、高い流動性を示した。

[実施例26]

実施例19で作製した複合型粒子（2”）100gと、外添剤（HDK H3050VP：WACKER社製）3.3gとを用いた以外は実施例25と同様にして、表面被覆率が500%の黒色表示媒体用粒子（2”）を作製した。黒色表示媒体用粒子（2”）の流動性は4.7%であり、高い流動性を示した。

[実施例27]

実施例19で作製した複合型粒子（2”）100gと、外添剤（HDK H3050VP：WACKER社製）4.8gとを用いた以外は実施例25と同様にして、表面被覆率が750%の黒色表示媒体用粒子（3”）を作製した。黒色表示媒体用粒子（3”）の流動性は4.5%であり、高い流動性を示した。

[実施例28]

実施例19で作製した複合型粒子（2”）100gと、外添剤（HDK H3050VP：WACKER社製）6.6gとを用いた以外は実施例25と同様にして、表面被覆率が1000%の黒色表示媒体用粒子（4”）を作製した。黒色表示媒体用粒子（4”）の流動性は5.3%であり、高い流動

性を示した。

[実施例 29]

実施例 20 で作製した複合型粒子 (3") 100 g と、外添剤 (HDK H3050VP : WACKER 社製) 6.6 g とを用いた以外は実施例 25 と同様にして、表面被覆率が 1000% の黒色表示媒体用粒子 (5") を作製した。黒色表示媒体用粒子 (5") の流動性は 5.5% であり、高い流動性を示した。

[実施例 30]

実施例 21 で作製した複合型粒子 (4") 100 g と、外添剤 (HDK H3050VP : WACKER 社製) 6.6 g とを用いた以外は実施例 25 と同様にして、表面被覆率が 1000% の黒色表示媒体用粒子 (6") を作製した。黒色表示媒体用粒子 (6") の流動性は 5.4% であり、高い流動性を示した。

[実施例 31]

実施例 22 で作製した複合型粒子 (5") 100 g と、外添剤 (HDK H3050VP : WACKER 社製) 6.6 g とを用いた以外は実施例 25 と同様にして、表面被覆率が 1000% の黒色表示媒体用粒子 (7") を作製した。黒色表示媒体用粒子 (7") の流動性は 5.7% であり、高い流動性を示した。

[実施例 32]

実施例 23 で作製した複合型粒子 (6") 100 g と、外添剤 (HDK H3050VP : WACKER 社製) 6.6 g とを用いた以外は実施例 25 と同様にして、表面被覆率が 1000% の黒色表示媒体用粒子 (8") を作製した。黒色表示媒体用粒子 (8") の流動性は 5.8% であった。

[実施例 33]

実施例 24 で作製した複合型粒子 (7") 100 g と、外添剤 (HDK H3050VP : WACKER 社製) 6.6 g とを用いた以外は実施例 25 と同様にして、表面被覆率が 1000% の黒色表示媒体用粒子 (9") を作

製した。黒色表示媒体用粒子（9”）の流動性は5.9%であった。

[0114]（情報表示用パネルの作製）

上記実施例25から33で作製した黒色表示媒体用粒子（1”）から（9”）と、白色表示媒体用粒子とを組合せて、透明電極（ITO）が製膜されているパネル間に粒子充填量 5 g/m^2 で充填し、情報表示用パネルを作製した。なお、白色表示媒体用粒子としては、白色表示媒体用母粒子と、シリカ（シーホスタ-S30：日本触媒（株））との複合型粒子に外添剤（HDK H3004：WACKER社製）を表面被覆率500%となる様に付与した粒子を用いた。

今回用いたパネルは電極間距離が $40 \mu\text{m}$ で、80Vの電圧印加において $2 \times 10^6 \text{ (V/m)}$ の電界を表示媒体用粒子に作用させるものである。

[0115]（パネルの評価）

作製した情報表示用パネルの評価は、電極間に80Vの電圧を電圧の向きを変えて印加し、白色および黒色を表示することにより実施した。そして、白表示および黒表示のそれぞれにおいて、光学濃度計（サカタインクスエンジニアリング（株）：RD191）を用いてOD値（光学濃度）の測定を行った。白表示のOD：WODと黒表示のOD：BODをもとにコントラスト $CR = 10^{(BOD - WOD)}$ を算出し、これをパネル性能の指標とした。80V駆動時のCRが $CR > 5$ となる場合を合格（○）とし、 $CR \leq 5$ となる場合を不合格（×）とした。また、10分間隔または30分間隔で電圧を印加し、CRが $CR > 5$ となる場合を合格（○）とし、 $CR \leq 5$ となる場合を不合格（×）とした。評価結果を表9に示す。

[0116]

[表9]

	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
複合型粒子	(2")	(2")	(2")	(2")	(3")	(4")	(5")	(6")	(7")
黒色表示媒体用 粒子	(1")	(2")	(3")	(4")	(5")	(6")	(7")	(8")	(9")
表面被覆率 (%)	250	500	750	1000	1000	1000	1000	1000	1000
流動性 (%)	4.8	4.7	4.5	5.3	5.5	5.4	5.7	5.8	5.9
80V 駆動	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10 分間隔駆動	○	○	○	○	○	○	○	○	○
30 分間隔駆動	○	○	○	○	○	○	○	×	×

[0117] 表9より、黒色表示媒体用粒子（1"）～（7"）を用いた場合はいずれ

も、80V駆動、10分および30分間隔駆動で良好なコントラストを示すことが分かる。

これに対し、黒色表示媒体用粒子（8”）、（9”）を用いた場合は、80V駆動、10分間隔駆動では良好なコントラストを示すものの、30分間の長間隔駆動では、粒子が駆動し難くなり、良好なコントラストは得られなくなることが分かる。

[0118] 以上で説明した複合型の表示媒体用粒子は、母粒子表面に固着される子粒子がコア・シェル構造で形成されている。そして、その子粒子のコア部は、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物により形成され、その外側のシェル部（第1のシェル層）は、グアナミン類を必須とする第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物から形成されている。このような子粒子を含む複合型の表示媒体用粒子は、必要な耐久性を備えつつ、帯電安定性の向上を図ることができる。そして、その表面に外添剤を更に付着させてある形態とすると、流動性も向上させた、より優れた表示媒体用粒子となる。

このような表示媒体用粒子を採用する情報表示装置は、長期にわたり良好かつ安定に情報を表示できる信頼性のある表示デバイスとして提供できる。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の表示媒体用粒子が使用される情報表示装置は、ノートパソコン、電子手帳、PDA(Personal Digital Assistants)と呼ばれる携帯型情報機器、携帯電話、ハンディターミナル等のモバイル機器の表示部、電子書籍、電子新聞等の電子ペーパー、看板、ポスター、黒板（ホワイトボード）等の掲示板、電子卓上計算機、家電製品、自動車用品等の表示部、ポイントカード、ICカード等のカード表示部、電子広告、情報ボード、電子POP(Point Of Presence, Point Of Purchase advertising)、電子値札、電子棚札、電子楽譜、RF-ID機器の表示部のほか、POS端末、カーナビゲーション装置、時計など様々な電子機器の表示部に好適に用いられる。他に、リライタブルペーパー（外部電界形成手段を用いて書換えできる）としても好適に用

いられる。

符号の説明

- [0120] 1、2 基板
- 3 W 白色表示媒体
- 3 W a 負帯電性白色粒子
- 3 B 黒色表示媒体
- 3 B a 正帯電性黒色粒子
- 4 隔壁
- 5、6 電極
- 1 1 表示媒体用粒子
- 1 2 母粒子
- 1 3 子粒子
- 1 3 a コア部
- 1 3 b シェル部
- 1 3 b - 1 第1のシェル層
- 1 3 b - 2 第2のシェル層

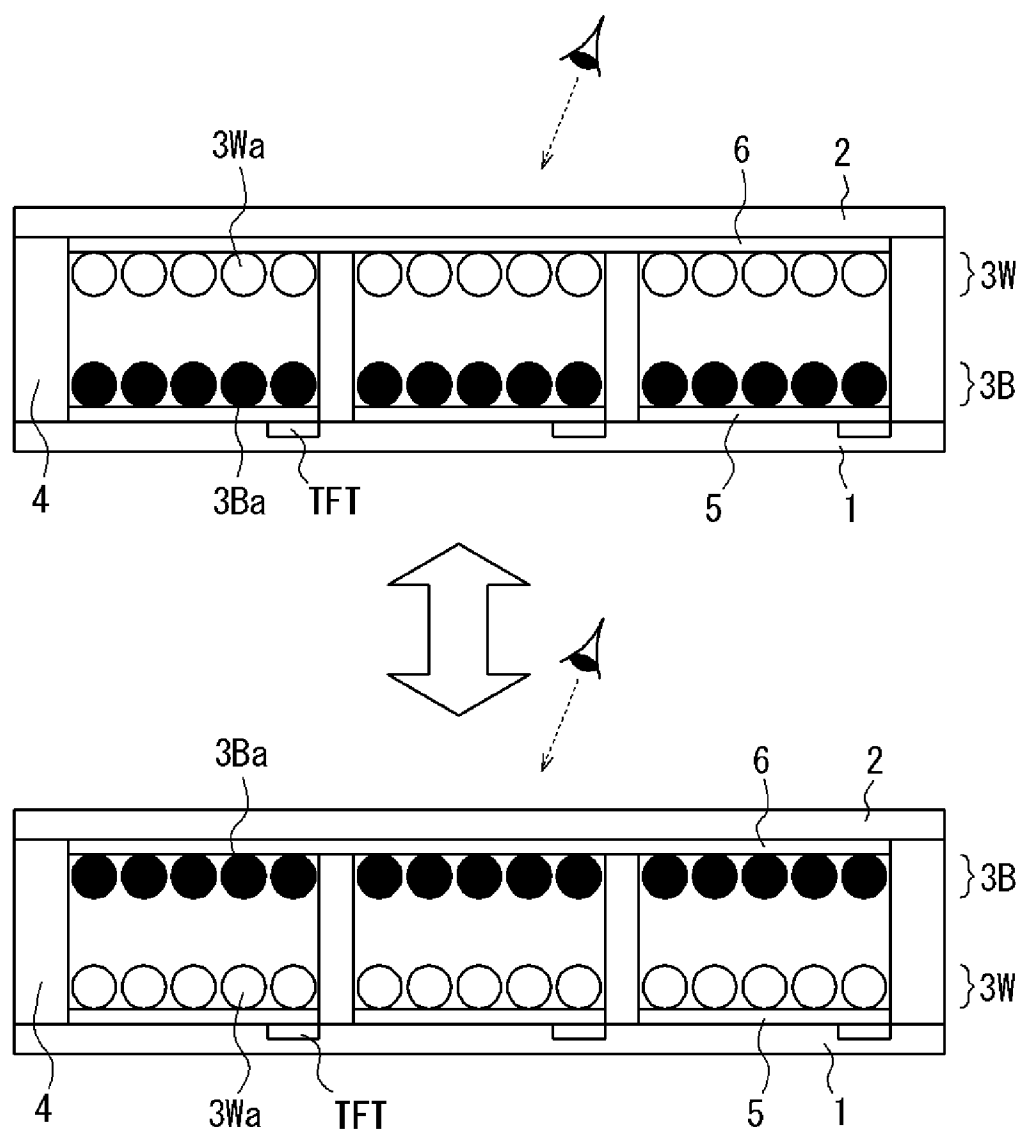
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方が透明な2枚の基板間に光学的反射率および帯電性を有する表示媒体を封入し、該表示媒体に電界を付与することによって気体中空間で表示媒体を移動させて画像等の情報を表示する情報表示装置に用いる、前記表示媒体を構成する表示媒体用粒子であって、
- 前記表示媒体用粒子が、母粒子と、該母粒子の表面に固着させた子粒子とからなる複合型粒子として形成され、
- 前記子粒子が、コア部と、該コア部を被覆する第1のシェル層を備えるシェル部とを有し、
- 前記コア部が、メラミン類を必須とする第1のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなり、
- 前記第1のシェル層が、グアナミン類を必須とする第2のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる、ことを特徴とする表示媒体用粒子。
- [請求項2] 前記シェル部が、前記第1のシェル層を被覆する第2のシェル層を更に備え、
- 前記第2のシェル層が、フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合物からなる、ことを特徴とする請求項1に記載の表示媒体用粒子。
- [請求項3] 前記第2のシェル層の形成に使用した前記フェノール化合物の量が、前記シェル部の形成に使用した前記第2のアミノ化合物、前記ホルムアルデヒドおよび前記フェノール化合物の合計量の1質量%以上60質量%以下である、ことを特徴とする請求項2に記載の表示媒体用粒子。
- [請求項4] 前記シェル部が、硬化処理を施された第1のシェル層を被覆する第2のシェル層を更に備え、
- 前記第2のシェル層が、フッ素系シランカップリング剤の反応層からなる、ことを特徴とする請求項1の表示媒体用粒子。

- [請求項5] 前記表示媒体用粒子が、硬化処理を施されたものである、ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の表示媒体用粒子。
- [請求項6] 前記硬化処理が、処理温度：100～200℃、気相加圧力：0.1～5.0MPaの高温加圧処理である、ことを特徴とする請求項4または5に記載の表示媒体用粒子。
- [請求項7] 前記第1のアミノ化合物がメラミンであり、前記第2のアミノ化合物がベンゾグアナミンである、ことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の表示媒体用粒子。
- [請求項8] 前記第1のアミノ化合物におけるメラミンの割合が80～100質量％であり、かつ、前記第2のアミノ化合物におけるベンゾグアナミンの割合が80～100質量％である、ことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の表示媒体用粒子。
- [請求項9] 前記母粒子の平均粒子径が1～20μmであり、前記子粒子の平均粒子径が0.1～1.0μmである、ことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の表示媒体用粒子。
- [請求項10] 前記複合型粒子の表面に外添剤を更に付着させてある、ことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の表示媒体用粒子。
- [請求項11] 前記外添剤による表面被覆率が100～1500％である、ことを特徴とする請求項10に記載の表示媒体用粒子。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載の表示媒体用粒子を用いて構成した、ことを特徴とする情報表示装置。

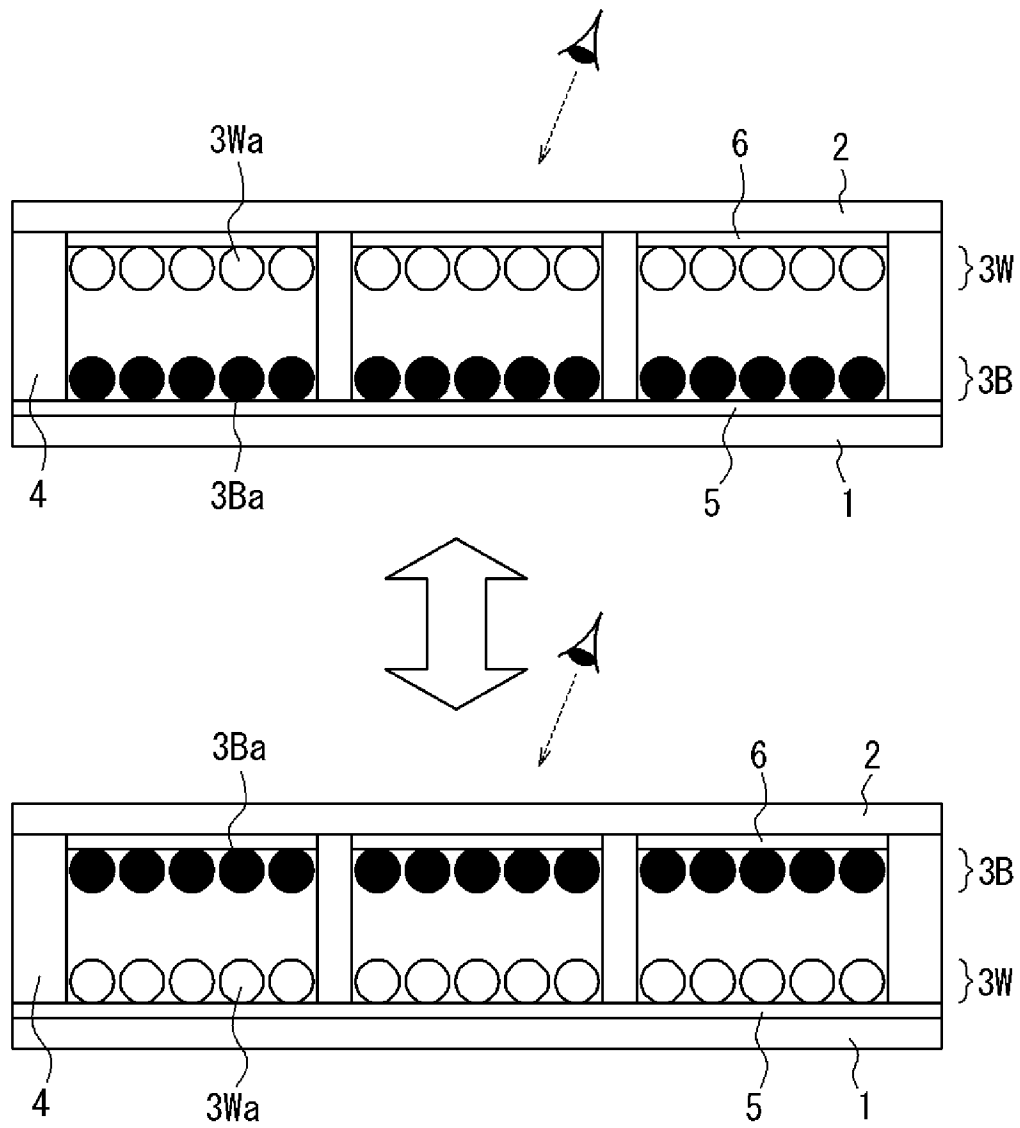
[図1]

FIG. 1

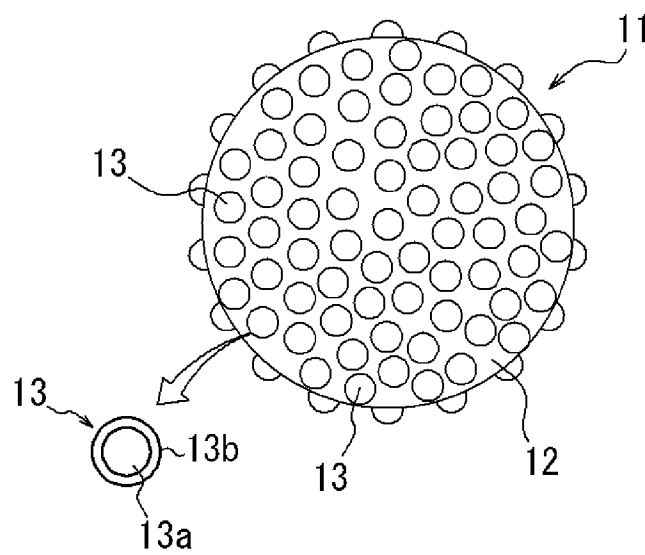


[図2]

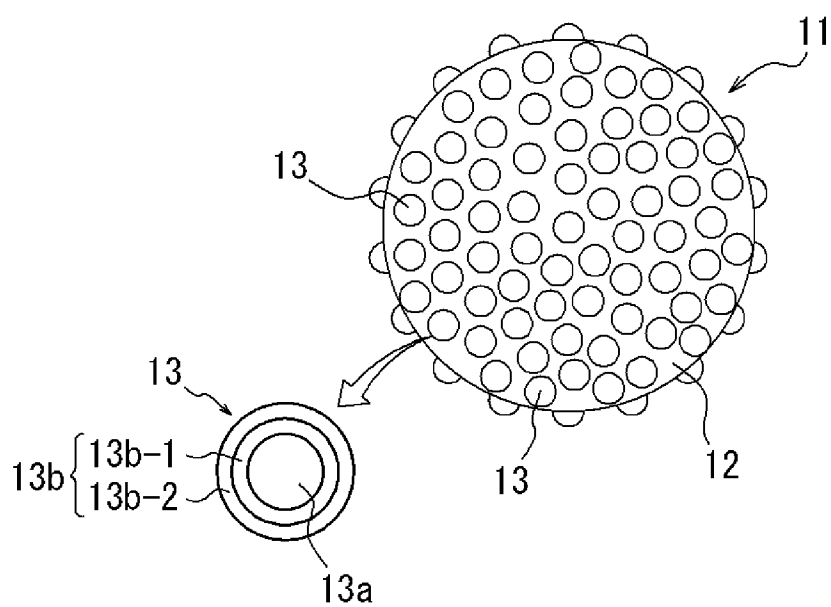
FIG. 2



[図3]

FIG. 3

[図4]

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/167 (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)

G02F1/167

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2008-165206 A (Bridgestone Corp., Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraphs [0048] to [0049] & US 2010/45591 A1 & EP 2096491 A2 & WO 2008/69140 A2 & CN 101689003 A	1-12
A	JP 2009-139751 A (Bridgestone Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraphs [0020] to [0023]; fig. 6 (Family: none)	1-12
A	JP 2006-309212 A (Bridgestone Corp.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraph [0008] (Family: none)	1-12

☒ 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

“T” 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
15 July, 2011 (15.07.11)

Date of mailing of the international search report
02 August, 2011 (02.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003577

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 2009-63717 A (Brother Industries, Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraph [0046]; fig. 3 & US 2010/149631 A & WO 2009/31345 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/167 (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. G02F1/167

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

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

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
A	JP 2008-165206 A (株式会社ブリヂストン, 日本ゼオン株式会社) 2008.07.17, 段落[0048]-[0049] & US 2010/45591 A1 & EP 2096491 A2 & WO 2008/69140 A2 & CN 101689003 A	1 - 1 2
A	JP 2009-139751 A (株式会社ブリヂストン) 2009.06.25, 段落[0020]-[0023]、図6 (ファミリーなし)	1 - 1 2

☒ 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

「A」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
「E」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
「L」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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」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
「Y」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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 1

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)

右田 昌士

2 L

9 5 1 3

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

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 2006-309212 A (株式会社ブリヂストン) 2006. 11. 09, 段落[0008] (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2009-63717 A (ブラザー工業株式会社) 2009. 03. 26, 段落[0046]、図 3 & US 2010/149631 A & WO 2009/31345 A1	1 - 1 2