

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5902481号  
(P5902481)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月18日 (2016. 3. 18)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/167 (2006. 01)

G O 2 F 1/167

C O 8 F 220/34 (2006. 01)

C O 8 F 220/34

C O 8 F 220/38 (2006. 01)

C O 8 F 220/38

C O 9 B 29/08 (2006. 01)

C O 9 B 29/08

A

C O 9 B 69/10 (2006. 01)

C O 9 B 69/10

A

請求項の数 8 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2011-548581 (P2011-548581)  
 (86) (22) 出願日 平成22年1月29日 (2010. 1. 29)  
 (65) 公表番号 特表2012-517485 (P2012-517485A)  
 (43) 公表日 平成24年8月2日 (2012. 8. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/000549  
 (87) 国際公開番号 W02010/089057  
 (87) 国際公開日 平成22年8月12日 (2010. 8. 12)  
 審査請求日 平成25年1月29日 (2013. 1. 29)  
 (31) 優先権主張番号 09001771.6  
 (32) 優先日 平成21年2月9日 (2009. 2. 9)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ  
 ト ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesell  
 schaft mit beschräe  
 nkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
 ルムシュタット フランクフルター シュ  
 トラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 O, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic o  
 f Germany  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気泳動ディスプレイのための粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気泳動デバイスにおいて用いるための着色されたポリマー粒子の調製方法であって、  
 a) アゾ基、アントラキノンならびにフタロシアニン基から選択される発色団基およびメ  
 タクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、アクリロニトリル、置換アクリレ  
 ート、スチレンおよびビニルエーテル、ビニルエステル、プロペニルエーテル、オキセタン  
 およびエポキシから選択される1種または2種以上の重合性基を含む、少なくとも1種の  
 重合性色素、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリレート、アクリレート、メタクリルア  
 ミド、アクリロニトリル、置換アクリレート、スチレンおよびビニルエーテル、ビニル  
 エステル、プロペニルエーテル、オキセタンおよびエポキシから選択される、少なくと  
 も1種のモノマー、非水性分散体 (NAD) 安定剤である、少なくとも1種の立体安定剤、  
 少なくとも1種の開始剤および任意にカチオン性モノマーまたはアニオン性モノマーであ  
 る、少なくとも1種の荷電コモノマーを、ドデカン、テトラデカン、デカンおよびノナン  
 からなる群から選択される非水性溶媒中で反応させること  
 を含む、前記方法。

【請求項 2】

さらに

b) 着色されたポリマー粒子を洗浄すること  
 を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

重合性色素が、水不溶性色素である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

重合性色素が、水溶性色素である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

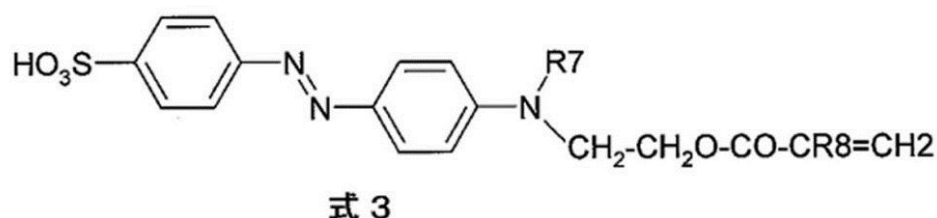
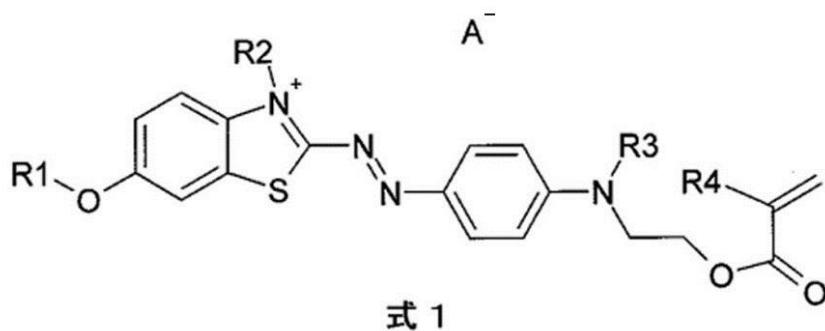
【請求項 5】

立体安定剤が、櫛型構造を有するブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

重合性色素が、ディスパースレッド 1 メタクリレートもしくはアクリレート、式 1 で表される色素、式 2 で表される色素、または式 3 で表される色素

【化 1】



式中、R 1、R 2、R 3、R 5、R 7 = C 1 ~ C 4 アルキルであり、

R 4、R 6、R 8 = H または C H 3 であり、

H a l = ハロゲンであり、

A<sup>-</sup> = ハロゲン、酢酸、プロピオン酸、乳酸、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、水酸化物および硝酸からなる群から選択されるアニオン

であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ポリマー粒子を、重合性色素、少なくとも 1 種のモノマー、立体安定剤、開始剤および非水性であり、無極性の溶媒を含む組成物から、バッチプロセスにおいて調製することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ポリマー粒子が、50～1000nmの直径を有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、好ましくは電荷保持のための表面機能性を有する着色されたポリマー粒子、それらの製造方法、電気泳動デバイスの作製のためのこれらの粒子の使用、そのような粒子を含むカラー電気泳動ディスプレイ、および新規な水溶性色素に関する。

【背景技術】

【0002】

10

近年、低電力、低コストおよび軽量ディスプレイデバイスについての必要性が高まっている。EPD（電気泳動ディスプレイ）は、この要件を満たすことができる。EPDの1つの使用は、電子ペーパー用である。画像が表示された後に、画像がさらなる電圧を印加せずに長期間にわたり保持され得ることが必須である。したがって、これは、低電力使用の要件を満たし、また画像が、他の画像が必要とされるまで視覚可能であり得ることを意味する。

【0003】

EPDは一般的に、各々が1つまたは2つ以上の電極を含む2つの基板間に分散した荷電電気泳動粒子を含む。電極間の空間は、粒子の色に対して異なる色である分散媒体で満たされている。電圧を電極間に印加した場合には、荷電粒子は、反対の極性を有する電極に移動する。粒子は、観察者の側の電極を被覆することができ、したがって、画像を観察者の側から観察した際に、粒子の色と同一の色が表示される。すべての画像を、多数のピクセルを用いて観察することができる。

20

【0004】

EPDの利用可能な技術は、商業的に電子書籍において用いられる電子ペーパーを含む。この用途は、白黒または淡色(light colour)を用いる。しかし、従来技術のEPDの主要な欠点は、鮮やかな(bright)全色系の欠如である。

【0005】

異なる着色粒子の単一のピクセルにおける使用は、最近の特許文献(US 7,304,634、GB 2 438 436、US2007/0268244)において例示されているが、これらのアプローチのすべては、複雑なセル構造および駆動スキームを用いることを必要とする。

30

【0006】

EPDのための特別な着色粒子およびそれらの調製のための方法は、US 2007/0297038、US 2008/0013156、US 6,822,782、WO 2007/048721、WO 2008/003619、WO 2008/003604、US 2005/0267263、WO 2006/126120およびJ. Nanosci. Nanotechn. 2006, Vol. 6, No. 11, p. 3450 - 3454に開示されている。無機粒子および樹脂粒子を含む2つの粒子系もまた、知られている(EP 1 491 941)。これらの着色粒子は、複雑なプロセスによって達成可能であるに過ぎず、かつ/またはそれらは、特定の用途に適するに過ぎない。同様の着色粒子およびそれらの調製プロセスは、分析手法について(US 5,607,864およびUS 5,716,855)、ならびにインクジェット印刷のためのトナー粒子として(US 4,613,559)知られている。

40

【0007】

無極性媒体中に容易に分散させることができ、電気泳動移動度を示し、分散剤中で色が滲出しない荷電着色粒子の単純な調製についての必要性がある。

【発明の概要】

【0008】

したがって、本発明の目的は、カラー電気泳動ディスプレイのための電気光学的に活性な媒体およびそのような媒体中で用いるための特別に設計された着色粒子を提供することにある。

【0009】

50

この目的は、電気泳動デバイスにおいて用いるための着色されたポリマー粒子の製造方法であって、a)少なくとも1種の重合性色素、少なくとも1種のモノマー、少なくとも1種の開始剤、好ましくは少なくとも1種の立体安定剤および任意に少なくとも1種の荷電モノマーを、非水性溶媒中で反応させる段階、ならびに好ましくはb)着色されたポリマー粒子を洗浄する段階を含む、前記方法によって、これらの粒子自体によって、これらの粒子を電気泳動デバイスの作製のために用いることによって、そのような粒子および新規な水溶性色素を含むカラー電気泳動ディスプレイによって解決される。

【0010】

本発明の主題は特に、特別に設計されたポリマー粒子および誘電性有機媒体中でのそれらの分散体を用いて、好ましくはフルカラー電子新聞または電気泳動ディスプレイの電氣的にスイッチング可能な部品として適した組成物を製造することに関する。

10

【0011】

それは、さらに特に、ポリマー粒子の合成、それらの表面を共有結合した置換基で修飾して、分散性(dispersability)および荷電の保持を促進すること、ならびに重合性色素を物理的かつ不可逆的に閉じこめて、色を粒子に付与することに関する。

【0012】

それはまた、特に誘電性有機媒体における前述のポリマー粒子の分散体に関し、それによって、印加された電界における粒子の電気泳動的スイッチングが可能になる。

【0013】

本発明のポリマー粒子の利点は、特に、以下のものであり得る：

20

- ・画質に関する、50～500nm、好ましくは150～400nmの小さい直径範囲を有する粒子のサイズ、単分散サイズ分布の優れた制御および/または
- ・光学的透明度および色適合性に関する、ガラス状のポリマーの性質および/または
- ・耐溶媒性に関する、均一な架橋ネットワーク構造および/または
- ・EPD溶媒媒体中に分散させた際の非膨張性、衝撃強度、硬度および/または

【0014】

- ・EPDに最も用いられている媒体である無極性の連続相における分散性、および/または
- ・誘電性媒体中での高い電気泳動移動度、および/または
- ・すべての色にわたる色素の包含に対して、技術が普遍的に適用可能である、および/または
- ・正確なゼータ電位が可能である、および/または

30

【0015】

- ・すべての色が、同一の密度を有する(沈降/凝集性能について良好である)、および/または
- ・同程度の電圧における優れたスイッチング挙動、より迅速な応答時間、および/または
- ・一貫した表面特性、および/または
- ・良好な再現性、および/または
- ・担体流体に近い密度。

【0016】

40

本発明の主要な利点は、適切な色、例えば赤色、緑色および青色またはシアン、マゼンタおよび黄色の組み合わせの粒子を調製することが可能であること、ならびに高い単分散性を有し、好ましくは荷電が包含された、着色された所望のサイズの粒子を調製することが可能であって、電気泳動的移動を可能にすることである。

【0017】

本プロセスが、費用効率的な製造工程を可能にする、EPDに適する着色された粒子を提供するための1段階反応であるのが、特に有利である。

【0018】

重合性色素を粒子の形成ステージにおいて用いることによって、色素がモノマーと不可逆的に結合し、粒子の本質的な部分となるのが可能になる。色素が粒子中のモノマー

50

に共有結合しているため、EPDに適するすべての溶媒中に滲出する傾向が高度に低い。

【0019】

さらに、色素を、所望の好適な色、例えばシアンまたは赤色を生じるように特定の設計することができる。色素上の重合可能な基を、適切な色素モノマーが他のモノマーと反応して粒子を形成することができるように、容易に修飾することができる（例えばメタクリレート、アクリレートなど）。

【0020】

本発明によって、以前にEPDのための着色されたポリマー粒子の合成について報告されているように、水性媒体の使用が回避される。水性媒体中での調製が、健康、安全および環境的項目の点において明らかな利点を有する一方、最終的には、着色されたポリマー粒子を、EPDにおいて用いるために非水性の無極性媒体中に再分散させなければならない。粒子を水中で調製する場合には、通常は、長時間にわたる電力を消費するプロセス、例えば凍結乾燥または噴霧乾燥が、水を除去するために必要とされる。本発明によって、そのような時間を消費する段階が回避され、着色されたポリマー粒子を、EPDのための好適な無極性溶媒中に再分散させる必要はない。この経路によってまた、不要な微量の水がEPD分散体中に包含されるのが回避される。したがって、本発明のプロセスは、EPDに適する着色された粒子を製造するための、凍結または噴霧乾燥を必要とせず、費用効率的な製造プロセスを可能にする1段階反応を提供する。溶媒の移動は、必要ではない。

【0021】

本発明は、荷電および色を互いに独立して制御することができる、着色されたポリマー粒子を製造するための容易な方法を提供する。本発明の粒子が、いかなる色をも、EPDにおける担体流体を用いる無極性溶媒中に、長期間にわたってさえも滲出させないのが、特に有利である。

【0022】

EPDのための粒子の設計および合成において、本発明は、色、荷電、大きさ、単分散性などを独立して操作して、着色されたEPDについてのすべての所望の特徴を有する粒子を製造する機会を提供する。

【0023】

本発明の必須の構成要素は、重合性色素である。一般的に、重合性色素は、溶媒に可溶性であるかまたは水溶性であり得、それらは、アニオン性、カチオン性または非荷電であり得る。1つの例において、色素を用い、これは、粒子に共有結合しており、かつ粒子に優先的に可溶である。このアプローチは、最大の可能な耐変色性を提供する。

【0024】

重合性色素の機能は、粒子を着色することである。重合性色素は、発色団、1種または2種以上の重合した基、任意のリンカー基（スペーサー）、ならびに物理的特性（例えば可溶性、光への耐性など）を改変する任意の基、ならびに任意に荷電基（1つまたは2つ以上）からなる。

【0025】

重合性色素は、好ましくは、発色団基ならびに重合性基、例えばメタクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、アクリロニトリル、置換アクリレート、スチレンおよびビニルエーテル、ビニルエステル、プロペニルエーテル、オキセタンおよびエポキシなど、特にメタクリレートおよびアクリレートから選択される、官能基または複数の官能基を含む。

【0026】

重合性基を、発色団基に直接結合させてもよいが、またはリンカー基を介して結合させてもよい。好適なリンカー基の例は、任意に置換されたアルキル鎖、ポリエーテルアルキル鎖、シクロアルキルまたは芳香環、芳香族複素環またはその組み合わせである。

【0027】

発色団基は、好ましくは共役芳香族（芳香族複素環を含む）および/または以下のものを含む多重結合を含む：アゾ（モノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾ、結合したアゾなどを含

10

20

30

40

50

む)、金属化されたアゾ、アントラキノ、ピロリン、フタロシアニン、ポリメチン、アリールカルボニウム、トリフェンジオキサジン、ジアリールメタン、トリアリールメタン、アントラキノ、フタロシアニン、メチン、ポリメチン、インドアニリン、インドフェノール、スチルベン、スクアリリウム(squarilium)、アミノケトン、キサンテン、フルオリン、アクリデン(acridene)、キノレン、チアゾール、アジン、インジュリン、ニグロシン、オキサジン、チアジン、インジゴイド、キノニオイド(quinonoid)、キナクリドン、ラクトン、ベンゾジフラノン、フラボノール、ケイロン、ポリエン、クロマン、ニトロ、ナフトラクタム、ホルマゼンもしくはインドレン基または2種もしくは3種以上のそのような基の組み合わせ。

#### 【0028】

10

好ましい発色団基は、アゾ基(特にモノアゾおよびビスアゾ)、アントラキノならびにフタロシアニン基である。

好ましくは、重合性色素は、発色団基およびアクリレートまたはメタクリレート骨格から選択される1種または2種以上の官能基を含む。

#### 【0029】

重合性色素は、例えば鮮やかな黄色、マゼンタまたはシアン色および自己色調黒色(self shade blacks)を有する単一の発色団を含んでいてもよい。しかし、それはまた、混合された共有結合した発色団を含んで、例えば共有結合した茶色および青または黄色、マゼンタおよびシアンによって黒色を得てもよい。緑色を、黄色およびシアンなどによって得ることができる。拡張された共役発色団をまた用いて、数種の色調を得ることができる。例えば、ビスおよびトリスアゾ化合物を用いて、黒色および他のよりぼんやりした色調(ネービーブルー、茶色、オリーブグリーンなど)を得ることができる。

20

#### 【0030】

重合性色素の混合物をまた用いて、正確な粒子の色調を得ることができる;例えば茶色および青色または黄色、マゼンタおよびシアン前重合性色素の単一成分の混合物からの黒色。同様に、色調を、例えば少量の別個の重合性色素を加えて、粒子の色を改変する(例えばより緑色を帯びた黄色色調を得るために、95%の黄色および5%のシアン)ことによって調整することができる。

#### 【0031】

カラーインデックス(The Society of Dyers and Colorists with the American Association of Textile Chemists and Colorists、例えば第3版、1982によって発行された)によって定められている、反応性(アニオン性)色素、直接(direct)(アニオン性)色素、酸性(アニオン性)色素および塩基性(カチオン性)色素の効用(application group)からの修飾された重合性色素(反応性基(1種または2種以上)を有する)が好ましい。

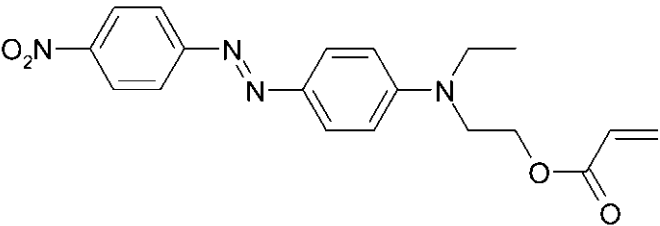
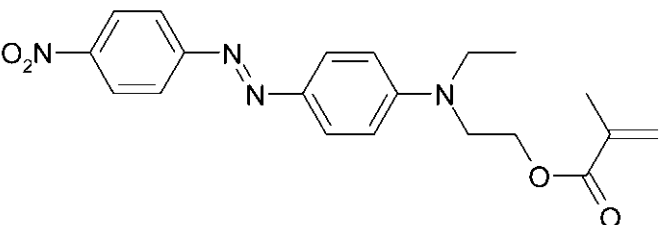
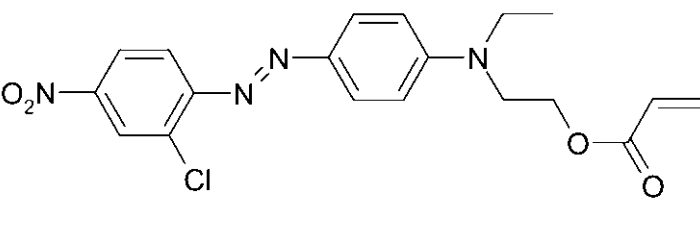
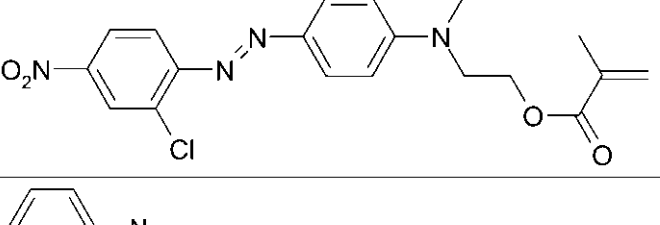
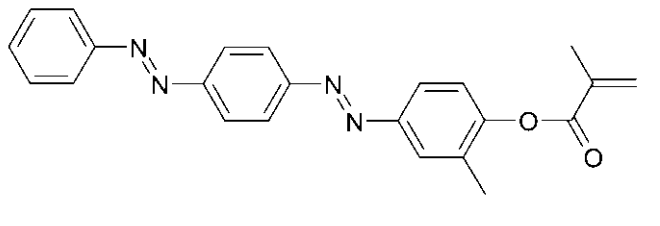
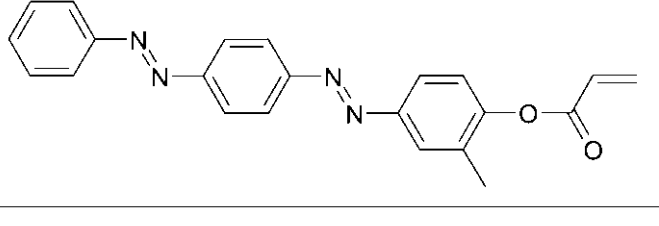
30

#### 【0032】

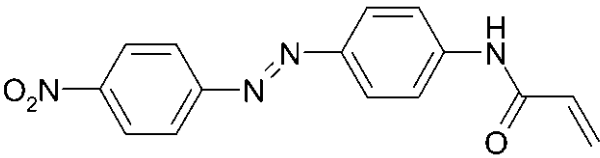
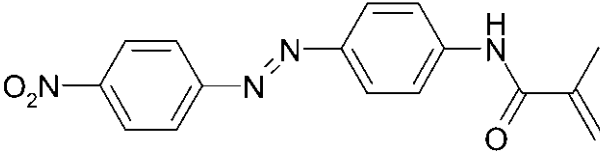
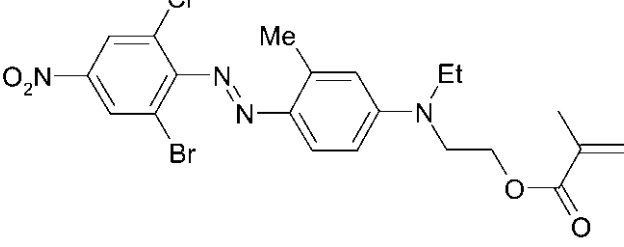
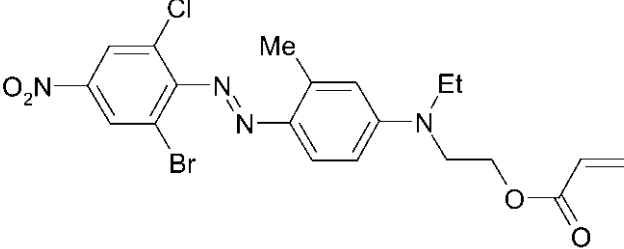
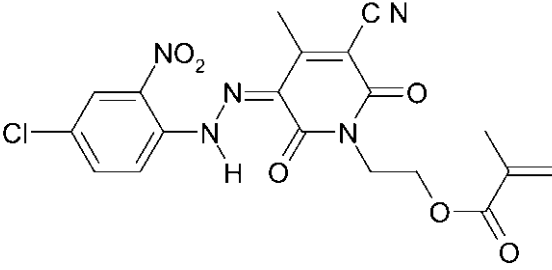
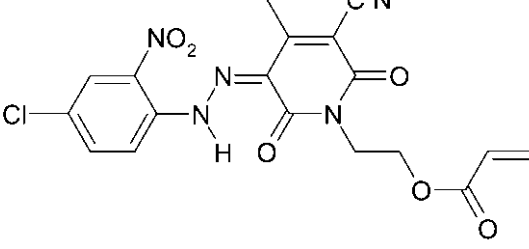
重合性色素の好ましい例を、以下の表に要約する。

【表 1 - 1】

**表1. 溶媒可溶性の反応性色素の例、色素例1～8は、Sigma-Aldrich化学社から商業的に入手できる。**

1	ディスパーズレッド1アクリレート		10
2	ディスパーズレッド1メタクリレート		20
3	ディスパーズレッド13アクリレート		30
4	ディスパーズレッド13メタクリレート		40
5	ディスパーズイエロー7メタクリレート		
6	ディスパーズイエロー7アクリレート		

【表 1 - 2】

7	ディスパースオレンジ3アクリルアミド	
8	ディスパースオレンジ3メタクリルアミド	
9		
10		
11		
12		

10

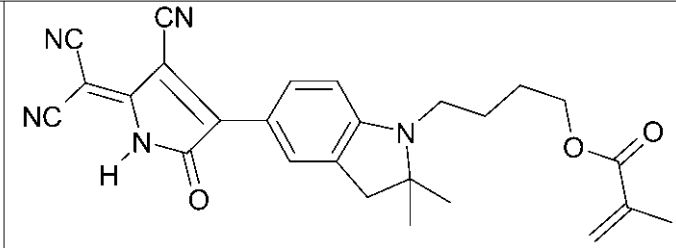
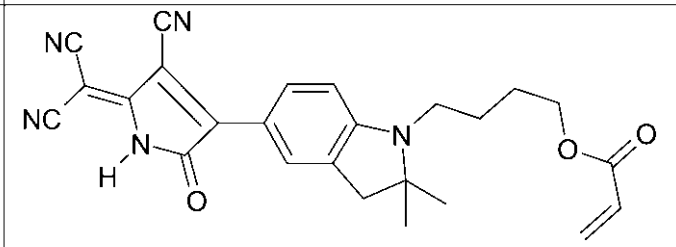
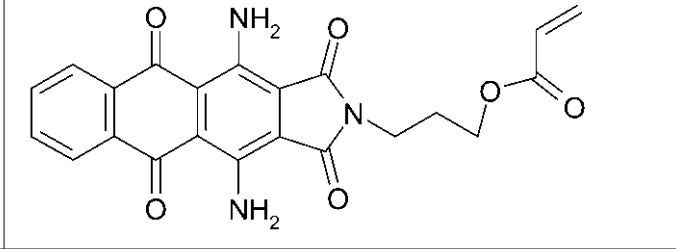
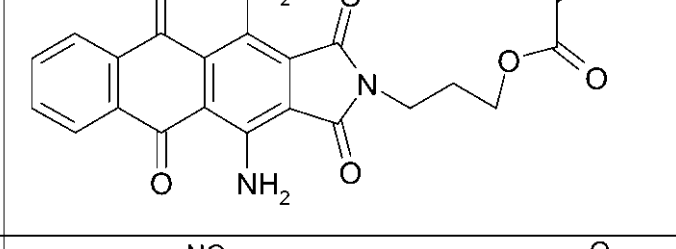
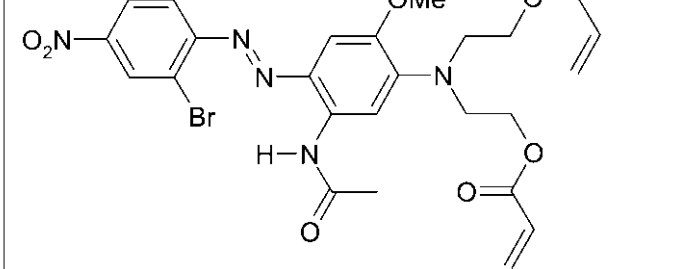
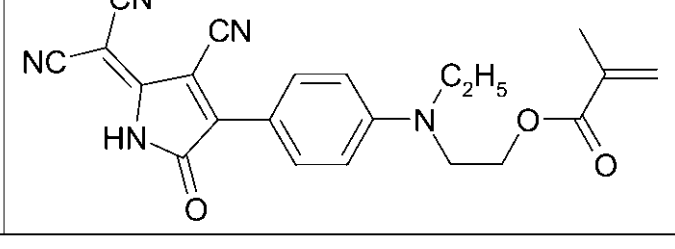
20

30

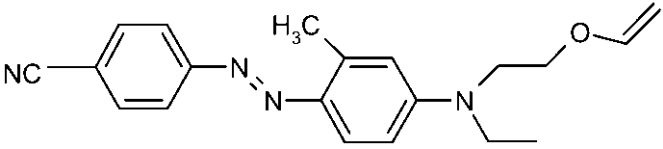
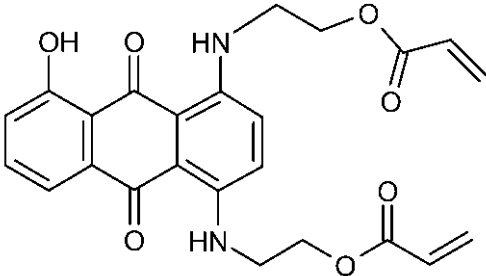
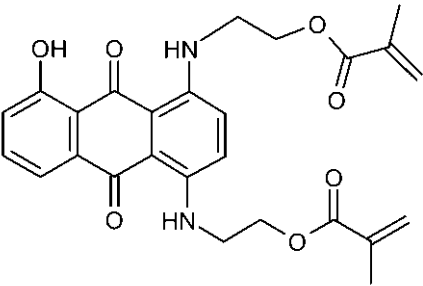
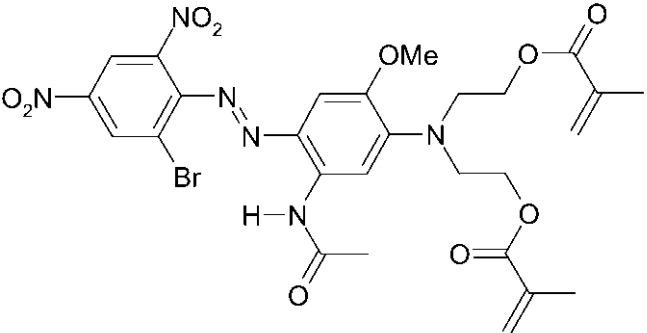
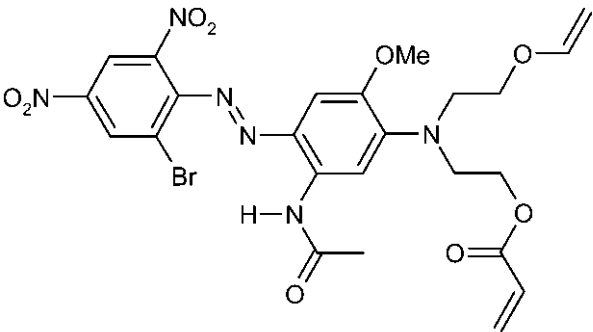
40



【表 1 - 3】

13			
14			10
15			20
16			30
17			40
18			

【表 1 - 4】

19			
20			10
21			20
22			30
23			40

## 【 0 0 3 6 】

カチオン性重合性色素は、用途において正の荷電を有する共有結合した基（１つまたは２つ以上）を含むか、または発色団基中に正の荷電を含む。それらは、窒素、リン、酸素もしくは硫黄原子またはそれらを含む基、例えばヘテロ芳香族（チアゾール、イミダゾール）非局在化窒素塩基（グアニジンなど）のプロトン化または第四級化(quaternation)から誘導され得る。関連するアニオンは、好ましくは単一の荷電を有し、ハロゲン（F<sup>-</sup>、

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  など)、一塩基酸（オキソ）アニオン（酢酸、プロピオン酸、乳酸、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、水酸化物、硝酸など）であり得る。

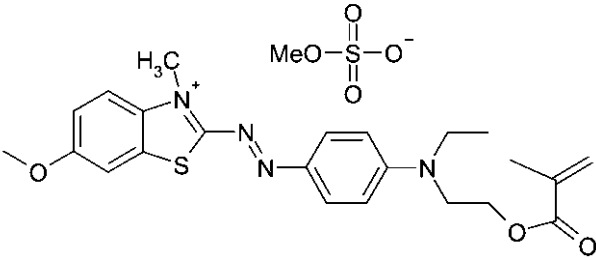
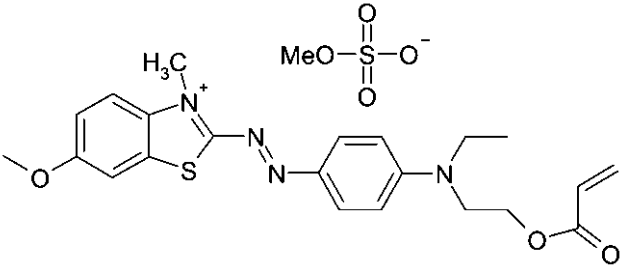
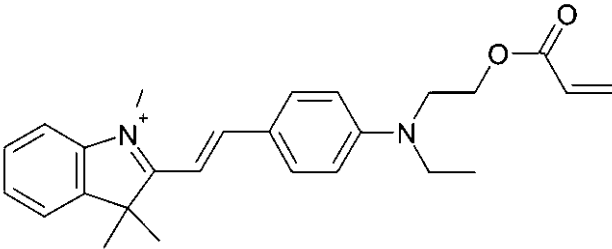
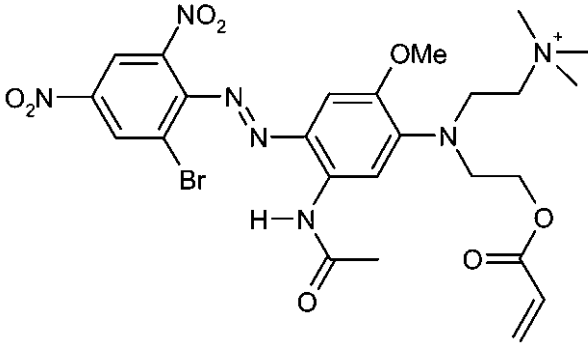
【0037】

水溶性のカチオン性重合性色素の好ましい例を、表2に列挙する（対イオン  $\text{MeOSO}_3^-$ 、また、好ましくは、適するのは  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、アセテートである）

【0038】

【表2】

表2

1	塩基性青色41メ タクリレート		10
2			20
3			30
4			40

【0039】

アニオン性重合性色素は、当該用途において負の荷電を有する共有結合した基（1つまたは2つ以上）を含み、酸性基、例えばスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸の脱プロトン化から誘導され得る。関連するカチオンは、好ましくは、単一の荷電を有し、金属（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  など）、荷電した窒素（ $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NEt}_3\text{H}^+$ 、 $\text{NEt}_4^+$ 、 $\text{NMe}_4^+$ 、イミダゾリウムカチオンなど）、正に荷電したリン、硫黄などであり得る。水溶

10

20

30

40

50

性アニオン性色素の好ましい例は、酸の $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NEt}_4^+$ 塩である。

【0040】

他の好ましい例は、 $\text{CuPc}(\text{SO}_3^-)_n(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCMe}=\text{CH}_2)_m$ であり、式中CuPcは、銅フタロシアニンであり、 $m > 1$ 、 $n > 1$ 、 $m + n > 2$ かつ $< 16$ および好ましくは2～5の範囲内である。

【0041】

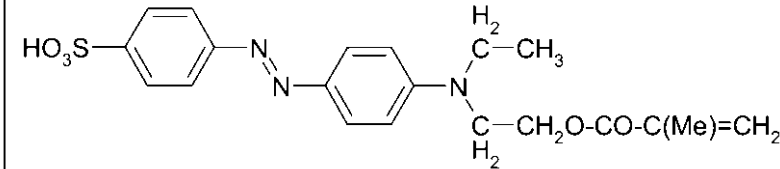
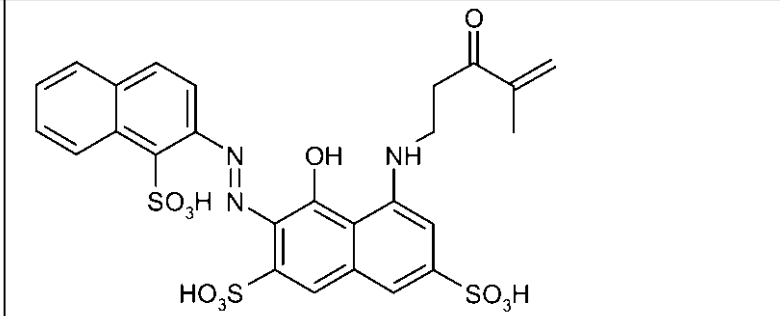
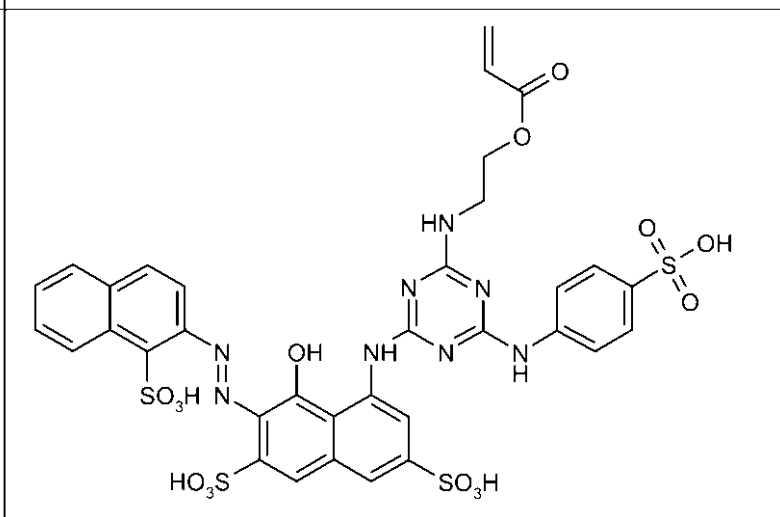
好ましい色素酸を、表3に列挙する。好ましい水分散性の中性の色素を、表4に列挙する。

【0042】

【表3】

10

表3

1	
2	
3	

20

30

40

【0043】

【表 4】

表4

1	
2	

10

20

## 【 0 0 4 4 】

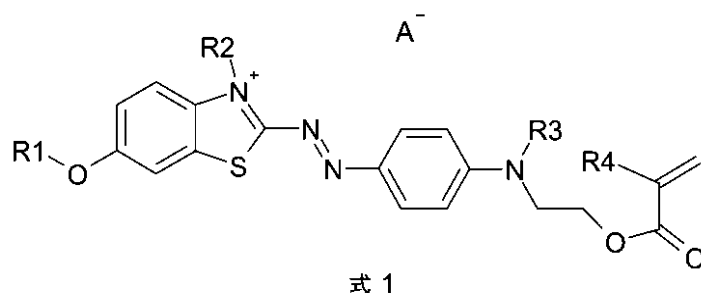
好ましくは、重合性水溶性色素モノマーを用いる。これは、そのような色素が非水性媒体に溶解せず、ポリマー粒子中に強力に固定されるため、有利である。したがって、微量の重合していない色素が、粒子が形成された後に粒子中に存在する場合には、それはEPD流体中に滲出しない。

## 【 0 0 4 5 】

好ましくは、重合性の水溶性色素モノマー、例えばカチオン性塩基性青色41（番号1および2として表2に列挙した）ならびに式1による同様の色素のアクリレートまたはメタクリレート誘導体を、用いることができる。

## 【化 1】

30



40

式中、R1、R2、R3 = アルキル、好ましくはC1～C4アルキルであり、

R4 = HまたはCH3であり、

A<sup>-</sup> = ハロゲン、一塩基酸（オキソ）アニオン、好ましくは酢酸、プロピオン酸、乳酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、水酸化物または硝酸であり、好ましくはR1、R2、R4 = CH<sub>3</sub>およびR3 = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>およびA<sup>-</sup> = メタンスルホン酸である。

## 【 0 0 4 6 】

特に好ましい重合性水溶性色素は、カチオン性塩基性青色41のメタクリレート誘導体である。

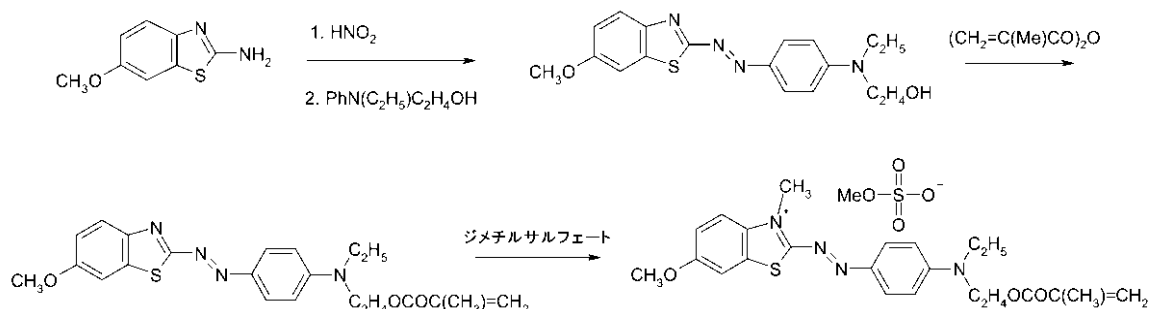
## 【 0 0 4 7 】

そのような重合性色素の調製を、カチオン性塩基性青色41のメタクリレート誘導体に

50

ついて例証し、それを、以下のスキームにおいて示すように３段階反応によって調製することができる：

【化２】



10

【００４８】

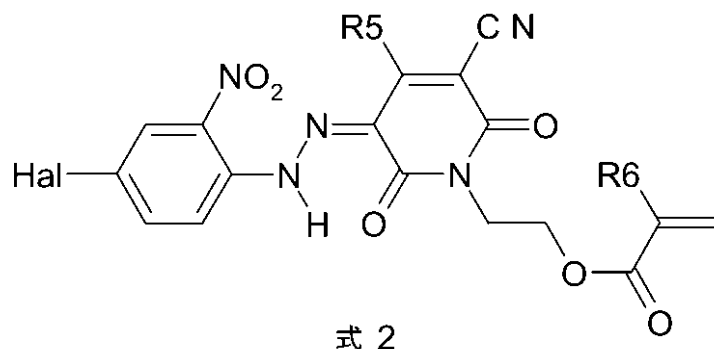
本発明のプロセスについての他の予期されない利点は、カチオン性またはアニオン性色素を用いる場合には、電荷が粒子中に同時に導入され、それが、中性色素を用いる場合には欠落していることである。これは、EPDセルにおけるゼータ電位および移動度に対して好ましい。

【００４９】

しかし、また、溶媒に可溶である色素、例えば商業的に入手できるディスパースレッド 1 メタクリレートを重合させることが、可能である。また好ましいのは、表 1 の色素 1 1 もしくは 1 2 のような構造を有する色素または式 2 に示す同様の色素である。

20

【化３】



30

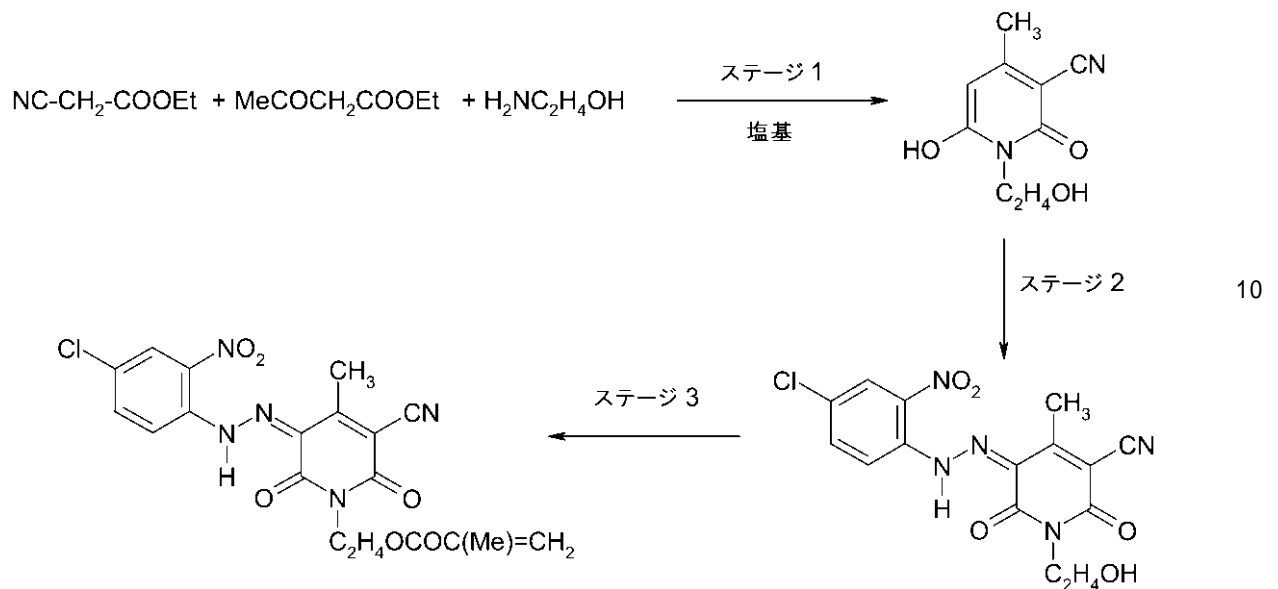
式中、 $\text{R}5 = \text{C}1 \sim \text{C}4$  アルキル、好ましくは  $\text{CH}_3$  であり、  
 $\text{R}6 = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$ 、好ましくは  $\text{CH}_3$  であり、  
 $\text{Hal} =$  ハロゲン、好ましくは  $\text{Cl}$  である。

【００５０】

そのような重合性色素の調製を、メタクリレート誘導体（表 1 の色素 1 1）について例証し、それを、以下のスキームにおいて示すように３段階反応によって調製することができる：

40

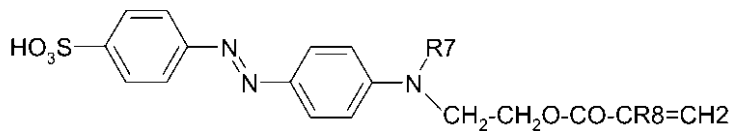
## 【化 4】



## 【 0 0 5 1 】

また、式 3 に示す表 3 の色素 1 または同様の色素と同様の構造を有する色素を重合させることが、可能である。 20

## 【化 5】



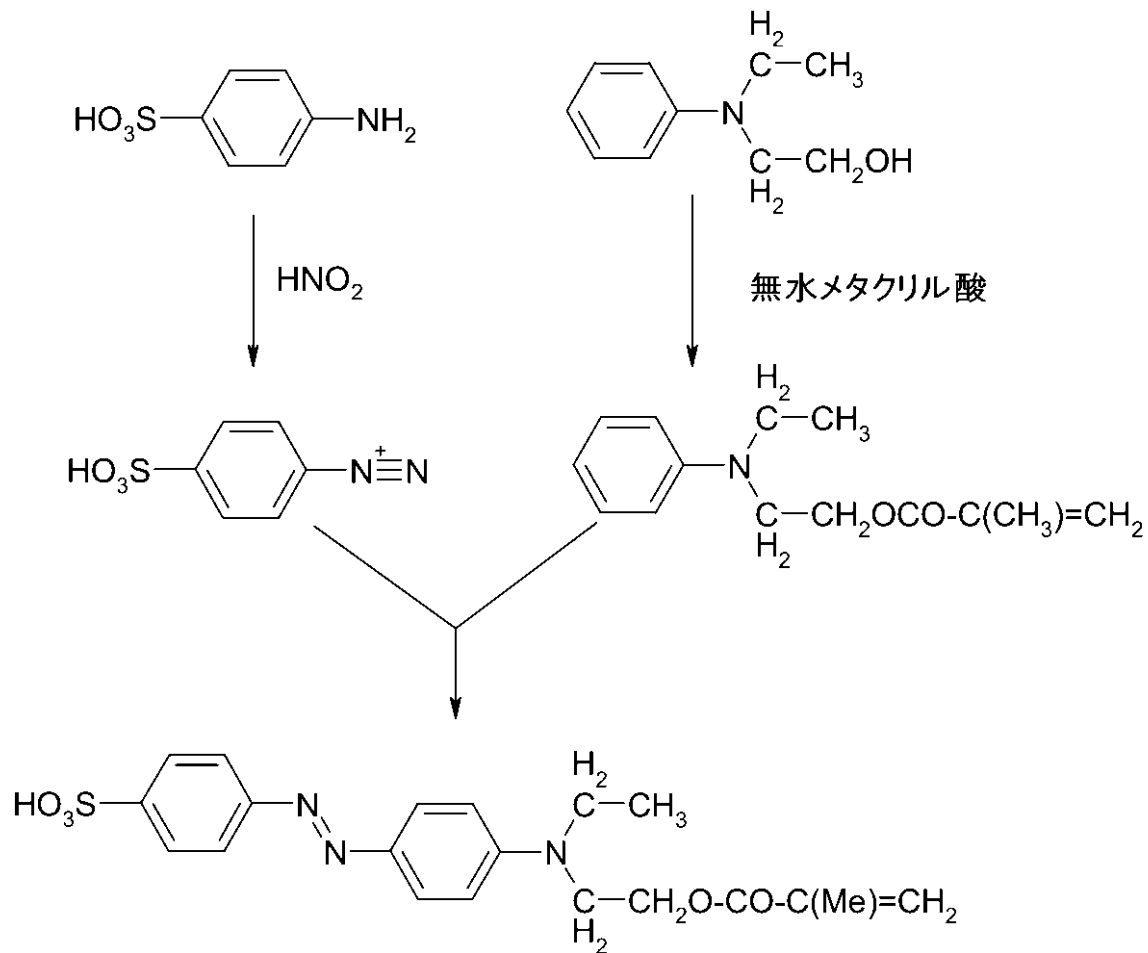
式 3

式中、R 7 = アルキル、好ましくは C 1 ~ C 4 アルキル、特に C H<sub>3</sub> であり、  
R 8 = H または C H<sub>3</sub>、好ましくは C H<sub>3</sub> である。 30

## 【 0 0 5 2 】

そのような重合性色素の調製を、メタクリレート誘導体（表 3 の色素 1）について例証し、それを、以下のスキームにおいて示すように 3 段階反応によって調製することができる：

## 【化 6】



## 【 0 0 5 3 】

好ましくは、ディスパースレッド 1、式 1 で表される色素のアクリレートまたはメタクリレート誘導体、特にカチオン性塩基性青色 41 のメタクリレートまたはアクリレート誘導体、式 2 で表される、特に R 5 および R 6 = CH<sub>3</sub> であり、H a 1 = C 1 である色素、ならびに式 3 で表される、特に R 7 および R 8 = CH<sub>3</sub> である色素を、本発明のための重合性色素として用いる。特に好ましいのは、ディスパースレッド 1 メタクリレート、カチオン性塩基性青色 41 のメタクリレート誘導体および式 3 で表され、R 7 および R 8 = CH<sub>3</sub> である色素である。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の着色されたポリマー粒子を、非水性、好ましくは無極性媒体中での単純な 1 段階反応において調製することができる。好ましい溶媒は、無極性炭化水素溶媒、特に E P D 流体において用いられるもの、即ち Isopar シリーズ (Exxon-Mobil)、Norpar、Shell-Sol (Shell)、Sol-Trol (Shell)、ナフサ、および他の石油溶媒、ならびに長鎖アルカン、例えばドデカン、テトラデカン、デカンおよびノナンである。特に好ましいのは、ドデカンである。好ましくは、着色されたポリマー粒子を、単に好ましくは孔サイズフィルター、即ち 0.1 μm の孔サイズフィルターを通して懸濁液を注ぐことによって、濾過によって反応懸濁液から分離するか、または粒子を、遠心分離によって清浄にすることができる。

## 【 0 0 5 5 】

重合条件の選択は、粒子の所要のサイズおよびサイズ分布に依存する。重合条件の調整は、当業者に周知である。

## 【 0 0 5 6 】



好ましくは、すべての反応体を重合プロセスの開始時に完全に加えるバッチ重合プロセスを用いる。そのようなプロセスにおいて、比較的少数の変数のみを、所与の処方物について調節しなければならない。そのような場合において行うことができる好ましい変更は、反応温度、反応器設計ならびに攪拌のタイプおよび速度に対するものである。

したがって、バッチ重合プロセスを、反応処方物の限定された多用途性および単純な評価のために、製造対半連続的バッチ操作のために用いる。

【0057】

本発明のプロセスの他の長所は、それが界面活性剤を有しないことである。保護コロイド（水溶性ポリマー）および界面活性剤は、粒子内安定性および粒径制御に対するそれらの影響のため、通常エマルジョン重合における重要な処方物変数であるが、それらは、電気泳動的応答に対して悪影響を及ぼし得る。

【0058】

好ましくは、本発明の重合は、遊離基重合である。

通常、本発明のモノマー組成物は、少なくとも1種の重合性色素、少なくとも1種のモノマー、少なくとも1種の開始剤、好ましくは少なくとも1種の立体安定剤、および任意に少なくとも1種の荷電コモノマーを含む。

【0059】

好ましくは、本発明のモノマー組成物は、重合性色素、少なくとも1種のモノマー、立体安定剤、開始剤および非水性の無極性溶媒を含む。

【0060】

ポリマー粒子の調製のために以下に記載するモノマーを、重合性色素と混ぜ合わせて、重合性色素/モノマー混合物を生成することができ、かつ/またはモノマーを、重合性混合物中に段階的に包含させて、特別の効果、例えばコア-シェル効果を生じさせて、より多くの色素が粒子のシェル上にあるようにすることができる。特に好ましいのは、重合性色素、例えばディスパースレッド1アクリレートとのメチルメタクリレートと類似するモノマーである。

【0061】

粒子は、ほとんどのモノマータイプ、特にメタクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、アクリロニトリル、置換アクリレート、スチレンおよびビニルエーテル、ビニルエステル、プロペニルエーテル、オキセタンおよびエポキシから調製することができるが、典型的には、モノマー、次に架橋剤であるべき最大の百分率から調製し、荷電モノマー（例えば第四級化されたモノマー）を含む。

【0062】

以下のものは、用いることができるすべての例であり、それは、Sigma-Aldrich化学社から商業的に入手可能である。モノマーの混合物もまた、用いてもよい。

【0063】

メタクリレート：

メチルメタクリレート（MMA）、エチルメタクリレート（EMA）、n-ブチルメタクリレート（BMA）、2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩、アシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-（tert-ブチルアミノ）エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、カプロラクトン2-（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、

【0064】

2-（ジエチルアミノ）エチルメタクリレート、ジ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート、2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジシクロペンチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリコシルオキシエチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート

10

20

30

40

50

、ヒドロキシブチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、

【0065】

ヒドロキシプロピルメタクリレートとヒドロキシイソプロピルメタクリレートとのヒドロキシプロピルメタクリレート混合物、2 - ヒドロキシプロピル2 - (メタクリロイルオキシ)エチルフタレート、イソボルニルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2 - イソシアナトエチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、塩化メタクリロイル、メタクリル酸、2 - (メチルチオ)エチルメタクリレート、モノ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルマレエート、モノ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルスクシネート、ペンタプロモフェニルメタクリレート、フェニルメタクリレート、リン酸2 - ヒドロキシエチルメタクリレートエステル、ステアリルメタクリレート、3 - スルホプロピルメタクリレートカリウム塩、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3 - (トリクロロシリル)プロピルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、3 - (トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、ビニルメタクリレート。好ましくは、メチルメタクリレート(MMA)、メタクリル酸、エチルメタクリレート(EMA)、メタクリル酸および/またはn - ブチルメタクリレート(BMA)を用いる。

10

【0066】

アクリレート：

アクリル酸、4 - アクリロイルモルホリン、[2 - (アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド、2 - (4 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレート、ベンジル2 - プロピルアクリレート、2 - ブトキシエチルアクリレート、ブチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、2 - [(ブチルアミノ)カルボニル]オキシ]エチルアクリレート、tert - ブチル2 - プロモアクリレート、4 - tert - ブチルシクロヘキシルアクリレート、2 - カルボキシエチルアクリレート、無水2 - カルボキシエチルアクリレートオリゴマー、2 - (ジエチルアミノ)エチルアクリレート、i (エチレングリコール)エチルエーテルアクリレート技術的等級、ジ(エチレングリコール)2 - エチルヘキシルエーテルアクリレート、2 - (ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3 - (ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、エチルアクリレート、2 - エチルアクリロイルクロリド、エチル2 - (プロモメチル)アクリレート、

20

30

【0067】

エチルシス( - シアノ)アクリレート、エチレングリコールジシクロペンテニルエーテルアクリレート、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、エチル2 - エチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、エチル2 - プロピルアクリレート、エチル2 - (トリメチルシリルメチル)アクリレート、ヘキシルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチル2 - アセトアミドアクリレート、メチルアクリレート、メチル - プロモアクリレート、メチル2 - (プロモメチル)アクリレート、メチル3 - ヒドロキシ - 2 - メチレンブチレート、オクタデシルアクリレート、ペンタプロモベンジルアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(プロピレングリコール)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート大豆油、エポキシド化アクリレート、3 - スルホプロピルアクリレートカリウム塩、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3 - (トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、3, 5, 5 - トリメチルヘキシルアクリレート。好ましくは、メチルアクリレート、アクリル酸、エチルアクリレート(EMA)および/またはn - ブチルアクリレート(BMA)を用いる。

40

50

## 【 0 0 6 8 】

アクリルアミド：

2 - アクリルアミドグリコール酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩溶液、( 3 - アクリルアミドプロピル ) トリメチルアンモニウムクロリド溶液、3 - アクリロイルアミノ - 1 - プロパノール溶液プラム(purum)、N - ( ブトキシメチル ) アクリルアミド、N - t e r t - ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - [ 3 - ( ジメチルアミノ ) プロピル ] メタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - ( ヒドロキシメチル ) アクリルアミド、N - ( イソブトキシメチル ) アクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - イソプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - [ トリス ( ヒドロキシメチル ) メチル ] アクリルアミド、

10

## 【 0 0 6 9 】

スチレン

スチレン、ジビニルベンゼン、4 - アセトキシスチレン、4 - ベンジルオキシ - 3 - メトキシスチレン、2 - ブロモスチレン、3 - ブロモスチレン、4 - ブロモスチレン、 - ブロモスチレン、4 - t e r t - ブトキシスチレン、4 - t e r t - ブチルスチレン、4 - クロロ - - メチルスチレン、2 - クロロスチレン、3 - クロロスチレン、4 - クロロスチレン、2 , 6 - ジクロロスチレン、2 , 6 - ジフルオロスチレン、1 , 3 - ジイソプロペニルベンゼン、3 , 4 - ジメトキシスチレン、 , 2 - ジメチルスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、2 , 5 - ジメチルスチレン、N , N - ジメチルビニルベンジルアミン、

20

## 【 0 0 7 0 】

2 , 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - エトキシスチレン、2 - フルオロスチレン、3 - フルオロスチレン、4 - フルオロスチレン、2 - イソプロペニルアニリン、3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネート、メチルスチレン、 - メチルスチレン、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、3 - ニトロスチレン、2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロスチレン、2 - ( トリフルオロメチル ) スチレン、3 - ( トリフルオロメチル ) スチレン、4 - ( トリフルオロメチル ) スチレン、2 , 4 , 6 - トリメチルスチレン。好ましくは、スチレンおよび/またはジビニルベンゼンを用いる。

30

## 【 0 0 7 1 】

ビニル群

3 - ビニルアニリン、4 - ビニルアニリン、4 - ビニルアニソール、9 - ビニルアントラセン、3 - ビニル安息香酸、4 - ビニル安息香酸、ビニルベンジルクロリド、4 - ビニルベンジルクロリド、( ビニルベンジル ) トリメチルアンモニウムクロリド、4 - ビニルビフェニル、2 - ビニルナフタレン、2 - ビニルナフタレン、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニル4 - t e r t - ブチルベンゾエート、クロロギ酸ビニル、クロロギ酸ビニル、ケイ皮酸ビニル、デカン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ピバル酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、

40

## 【 0 0 7 2 】

用いてもよい他のモノマーは、粒子の安定化を助けるための基を有するもの、例えばポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ラウリルアクリレートおよび上記のもののフッ素化されたモノマーである。

## 【 0 0 7 3 】

モノマーの数種は、所望によりさらなる反応のための基、例えばグリシジルエタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートを含む。

## 【 0 0 7 4 】

以下の化合物を、可溶性制御および溶媒膨張耐性のための粒子内架橋モノマーとして用

50

いることができる：エチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）、アリルメタクリレート（ALMA）、ジビニルベンゼン、ビス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕アジペート、ビス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕1,6-ヘキサンジイルビスカルバメート、ビス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕イソフタレート、ビス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕（メチレンジ-4,1-フェニレン）ビスカルバメート、ビス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕スクシネート、ビス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕テレフタレート、ビス〔4-（ビニルオキシメチル）シクロヘキシルメチル〕グルタレート、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、

【0075】

1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールビニルエーテル、ジ（エチレングリコール）ジビニルエーテル、ジ（エチレングリコール）ビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、エチレングリコールビニルエーテル、トリス〔4-（ビニルオキシ）ブチル〕トリメリテート、3-（アクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビス〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕ホスフェート、ビスフェノールAプロポキシレートジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、N,N'-（1,2-ジヒドロキシエチレン）ビスアクリルアミド、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート、ジウレタンジメタクリレート、N,N'-エチレンビス（アクリルアミド）、

【0076】

グリセロール1,3-ジグリセレート、グリセロールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジイルビス〔オキシ（2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル）〕ビスアクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートビス〔6-（アクリロイルオキシ）ヘキサノエート〕、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリ（プロピレングリコール）ジアクリレート、ポリ（プロピレングリコール）ジメタクリレート、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、トリシクロ〔5.2.1.0〕デカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパンベンゾエートジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートメチルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス〔2-（アクリロイルオキシ）エチル〕イソシアヌレート、トリ（プロピレングリコール）ジアクリレート。

【0077】

任意に、モノマー組成物は、少なくとも1種の荷電モノマーを含む。

粒子安定性および粒径制御のためのカチオン性モノマーの例は、2-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（MOTAC）、アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（AOTAC）、〔3-（メタクリロイルアミノ）プロピル〕トリメチルアンモニウムクロリド、〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムメチルサルフェート溶液、テトラアリルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、（ビニルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリドである。好ましくは、2-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（MOTAC）およびアクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（AOTAC）を用いる。

【0078】

アニオン性モノマーの例は、メタクリル酸、アクリル酸、2-（トリフルオロメチル）アクリル酸、3-（2-フリル）アクリル酸、3-（2-チエニル）アクリル酸、3-（

10

20

30

40

50

フェニルチオ) アクリル酸、ポリ(アクリル酸) カリウム塩、ポリ(アクリル酸) ナトリウム塩、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリル酸、ナトリウム塩) 溶液、トランス - 3 - (4 - メトキシベンゾイル) アクリル酸、2 - メトキシケイ皮酸、3 - インドールアクリル酸、3 - メトキシケイ皮酸、4 - イミダゾールアクリル酸、4 - メトキシケイ皮酸、ポリ(スチレン) - ブロック - ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル - コ - ブタジエン - コ - アクリル酸)、ジカルボキシ末端、ポリ(アクリロニトリル - コ - ブタジエン - コ - アクリル酸)、ジカルボキシ末端、グリシジルメタクリレートジエステル、

【0079】

2, 3 - ジフェニル - アクリル酸、2 - Me - アクリル酸、3 - (1 - ナフチル) アクリル酸、3 - (2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゾイル) アクリル酸、3 - (4 - メトキシフェニル) アクリル酸、3 - (4 - ピリジル) アクリル酸、3 - p - トリル - アクリル酸、5 - ノルボルネン - 2 - アクリル酸、トランス - 3 - (2, 5 - ジメチルベンゾイル) アクリル酸、トランス - 3 - (4 - エトキシベンゾイル) アクリル酸、トランス - 3 - (4 - メトキシベンゾイル) アクリル酸、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) ビス(3 - (2 - アミノフェニル) アクリル酸)、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) ビス(3 - (2 - アミノフェニル) アクリル酸) 塩酸塩、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) ビス(3 - (2 - ニトロフェニル) アクリル酸)、2 - [2 - (2', 4' - ジフルオロ[1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - 2 - オキシエチル] アクリル酸、2 - (2 - (2 - クロロアニリノ) - 2 - オキシエチル) - 3 - (4 - メトキシフェニル) アクリル酸、2 - (2 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ) - 2 - オキシエチル) - 3 - (4 - メトキシフェニル) アクリル酸、2 - (2 - (シクロヘキシルアミノ) - 2 - オキシエチル) - 3 - (4 - メトキシフェニル) アクリル酸のナトリウム、カリウムまたはトリエチルアミン塩である。

【0080】

好ましいモノマー組成物は、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸を含む。

好ましくは、油溶性開始剤を、界面活性剤のないエマルジョン共重合において用いて、サイズ、粒子形態を制御し、反応の終了時における残留モノマーを減少させる。好ましくは、油溶性熱開始剤を、本プロセスの段階c)において加える。例は、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、またVazo 67 (DuPont)として知られている2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス[N - (2 - プロペニル) - 2 - メチルプロピオンアミド]、1 - [(1 - シアノ - 1 - メチルエチル) アゾ]ホルムアミド、2, 2' - アゾビス(N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド) (すべてWakoから入手可能) ; Vazo 52およびVazo 64 (DuPontから入手可能)、Luperox 331である。

【0081】

好ましくは、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)またはVazo 67を用いる。

本発明の重合性組成物は通常、0.1 ~ 15、好ましくは1 ~ 10重量%の色素、50 ~ 95重量%、好ましくは70 ~ 90重量%のモノマー、1 ~ 40重量%、好ましくは1 ~ 10重量%の架橋モノマー、1 ~ 30重量%、好ましくは1 ~ 10重量%のイオン性モノマーおよび0.1 ~ 10重量%、好ましくは0.1 ~ 5重量%の開始剤を含み、すべての百分率は、重合可能な組成物の合計重量(溶媒を除く)を基準とする。

【0082】

本発明において調製するポリマー粒子は、好ましくは、50 ~ 1000 nmの範囲内のサイズ(直径)を有し、好ましくは単分散性の粒度分布を有する球形粒子である。好ましい粒径は、50 ~ 600 nm、好ましくは50 ~ 560 nm、特に50 ~ 500 nm、さ

10

20

30

40

50

らにより好ましくは100～400nmである。特に好ましいのは、150～400nm、特に150～350nmの粒径を有する粒子である。粒径を、一般的な装置、例えばMalvern NanoZS粒子分析器によって、水性粒子分散体の光子相関分光法によって決定する。

#### 【0083】

電気泳動的流体中のポリマー粒子のサイズは、溶媒および/または界面活性剤の影響のために、水性分散体中で測定されるサイズと異なり得る。電気泳動的流体において、本発明のポリマー粒子は、好ましくは100～800nm、特に100～700nmの粒径を有し、好ましくは150～700nmが好ましい。特に好ましいのは、150～600nmの粒径を有するポリマー粒子である。

#### 【0084】

ポリマー粒子の無極性連続相中での表面安定化または立体反発を増強するために、立体安定剤を、好ましくは着色されたポリマー粒子中に包含させる。好ましくは、非水性分散体(NAD)安定剤を、粒子中に吸着させる。

#### 【0085】

好適なNAD安定剤は、櫛型構造を有するブロックコポリマーである。特に、約10,000～100,000の分子量を有するブロックコポリマーを、用いることができる。骨格対毛髪状のもの(hairs)の分子量比は、約1:1であり得る。粒子分散媒体(無極性溶媒)は、好ましくは骨格のための貧溶媒である。骨格化学は、好ましくは粒子と類似している。毛髪状のものは好ましくは強く、毛髪状のものの長さは、好ましくは粒子を立体的に安定化するのに必要な距離の程度である。粒子分散媒体は、好ましくは毛髪状のもののための良溶媒である。発色団および/または荷電基を、骨格およびまたは毛髪状のものに結合させることが可能である。

#### 【0086】

NAD安定剤は、商業的に入手できるか、または例えば'Dispersion Polymerization in Organic Media', ISBN 0471 054186、K.E.J. Barrett編、John Wiley and Sons出版、Copyright 1975、Imperial Chemical Industries Ltdによる、に記載されている既知の方法で調製することができる。好ましいNAD安定剤は、例えばポリ(ヒドロキシステアリン酸)およびポリ(ヒドロキシステアリン酸)グラフト(ポリ)メチルメタクリレートおよびメタクリル酸コポリマー、Lubrizol Ltd., UKからのSolisperse 3000、Solisperse 11,200、Solisperse 13,300およびSolisperse 13,240である。有利には、追加的に共重合したグリシジルメタクリレートを含む安定剤を、ポリマー粒子に永久的に固定してもよい。これを単に、同一の容器中で、温度を上昇させ、ジエタノールアミンを加えることによって行う。これによってグリシジル環が開放され、それは次に、メタクリル酸モノマーからの未反応のカルボン酸基と重合するために利用可能である。

#### 【0087】

架橋コポリマーナノ粒子を、好ましくはアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)または2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル(Vazo 67))を開始剤として用いた、メチルメタクリレート(MMA)、メタクリル酸、色素モノマー、1-オクタンチオールおよびNAD安定剤の乳化剤のない共重合によって調製することができる。好ましくは、重合を、バッチプロセスを用いて行う。

#### 【0088】

本発明の粒子は、主に電気泳動ディスプレイにおいて用いるために設計される。典型的な電気泳動ディスプレイは、好ましくは、低極性の、または無極性の溶媒中に分散させた粒子、これと共に電気泳動的特性、例えば安定性および荷電を改善するための添加剤からなる。そのような分散体の例は、文献、例えばUS 7,247,379; WO 99/10767; US 2007/0128352; US 7,236,290; US 7,170,670; US 7,038,655; US 7,277,218; US 7,226,550; US 7,110,162; US 6,956,690; US 7,052,766; US 6,194,488; US 5,783,614; US 5,403,518; US 5,380,362に十分に記載されている。

#### 【0089】

流体の安定性を(立体的安定化によって、または荷電剤として用いることによって)改

10

20

30

40

50

善するための典型的な添加剤は、当該分野における専門家に知られており、Brij、SpanおよびTweenシリーズの界面活性剤(Aldrich)、Solspense、IrcospenseおよびColorburstシリーズ(Lubrizol)、OLOA荷電剤(Chevron Chemicals)ならびにAerosol-OT(Aldrich)を含む(しかしそれらには限定されない)。

【0090】

電気泳動的特性を改善するすべての他の添加剤を、それらが処方物媒体、特に硬化効果を最小にするように設計された増粘剤またはポリマー添加剤に可溶である場合に、包含させることができる。

【0091】

分散溶媒を、主に誘電率、屈折率、密度および粘度を基準として選択することができる。好ましい溶媒の選択によって、低い誘電率( $< 10$ 、より好ましくは $< 5$ )、高い体積抵抗率(約 $10^{15}$  オーム-cm)、低い粘度(5 cSt未満)、低い水溶性、高い沸点( $> 80$ )および屈折率ならびに粒子のものと同様の密度が示される。これらの変数を微調整することは、最終的な用途の挙動を変化させるために有用であり得る。例えば、低速スイッチング用途、例えばポスターディスプレイまたは棚ラベルにおいて、増大した粘度を有して、より遅いスイッチング速度を犠牲にして画像の存続期間を改善することが、有利であり得る。しかし、迅速なスイッチング、例えば電子書籍およびディスプレイを必要とする用途において、画像が依然として安定である(およびしたがってディスプレイとしての電力消費の増大がより頻繁なアドレッシングを必要とする)、より低い粘度によって、存続期間を犠牲にしてより速いスイッチングが可能になる。

【0092】

好ましい溶媒は、しばしば無極性炭化水素溶媒、例えばIsoparシリーズ(Exxon-Mobil)、Norpar、Shell-Sol (Shell)、Sol-Trol (Shell)、ナフサおよび他の石油溶媒、ならびに長鎖アルカン、例えばドデカン、テトラデカン、デカンおよびノナンである。これらは、低誘電性、低粘度かつ低密度の溶媒である傾向がある。密度整合粒子/溶媒混合物によって、はるかに改善された沈殿/沈降特徴が得られ、したがって所望される。この理由によって、しばしば、ハロゲン化溶媒を加えて密度整合を可能にすることが、有用であり得る。そのような溶媒の典型的な例は、Halocarbon油シリーズ(Halocarbon製品)またはテトラクロロエチレン、四塩化炭素、1, 2, 4-トリクロロベンゼンおよび同様の溶媒である。これらの溶媒の多くの否定的な観点は、毒性および環境適合性であり、したがっていくつかの場合において、そのような溶媒を用いることよりもむしろ、添加剤を加えて沈降に対する安定性を増強することが、有益であり得る。

【0093】

本発明の粒子の処方において用いる好ましい添加剤および溶媒は、OLOA11000(Chevron Chemicals)、Ircospense 2153(Lubrizol Ltd)およびドデカン(Sigma Aldrich)である。

【0094】

通常、電気泳動的流体は、表面層で被覆して誘電性媒体および誘電性流体媒体中への良好な分散性を促進した、荷電無機ナノ粒子、例えばチタニア、アルミナまたは硫酸バリウムを含む。粒子を分散させるために用いる溶媒および添加剤は、本発明の例内で用いるものに限定されておらず、多くの他の溶媒および/または分散剤を、用いることができる。電気泳動ディスプレイに適する溶媒および分散剤のリストを、既存の文献、特にWO 99/10767およびWO 2005/017046中に見出すことができる。次に、電気泳動的流体を、電気泳動ディスプレイ素子中に種々のピクセル構造によって包含させ、それは、例えばElsevier B.V., Amsterdamによって公表されているC. M. Lampert, Displays; 2004, 25(5)中に見出され得る。

【0095】

電気泳動ディスプレイは、典型的に、ピクセルまたはパターン化された素子を白黒光学的状態またはそれらの中間のグレースケール状態間でスイッチングするのに適する、モノリシックまたはパターン化されたバックプレーン電極構造を密接に組み合わせた電気泳動ディスプレイ媒体を含む。

## 【 0 0 9 6 】

本発明の電気泳動的粒子は、すべての既知の電気泳動的媒体および電気泳動ディスプレイ、例えば柔軟なディスプレイ、1粒子系、2粒子系、染色された流体、マイクロカプセルを含むシステム、マイクロカップシステム、エアギャップシステムおよび他のものに適し、それは、Elsevier B.V., Amsterdamによって公表されたC. M. Lampert, Displays; 2004, 25(5)に記載されている通りである。柔軟なディスプレイの例は、動的キーパッド、電子新聞腕時計、動的価格設定および広告、電子書籍リーダー、ロール可能な(rollable)ディスプレイ、スマートカード媒体、製品包装、携帯電話、ラптоップ(lab top)、ディスプレイカード、電子看板である。

## 【 0 0 9 7 】

記載中に述べた好ましい化合物、その使用、組成物およびプロセスに加えて、特許請求の範囲に、本発明の主題のさらなる好ましい組み合わせを開示する。

したがって、引用した参考文献中の開示はまた、明らかに本出願の開示内容の一部である。

## 【 0 0 9 8 】

以下の例は、本発明を、保護の範囲を限定せずにさらに詳細に説明する。特に、関連する例が基づく化合物の、例中に記載した特徴、特性および利点をまた、詳細に記載していない他の物質および化合物に適用することができるが、他の箇所に述べない限り、保護の範囲内にある。さらに、本発明を、クレームした範囲全体を通じて行うことができ、本明細書中に述べた例に限定されない。

## 【 0 0 9 9 】

例

処方物の特徴づけを、Malvern NanoZS粒子分析器を用いて行った。この機器は、分散体中の粒子のサイズおよび電気泳動的流体のゼータ電位を測定する。ゼータ電位(ZP)は、電気泳動移動度の即時の測定値から誘導され、したがって電気泳動的用途において用いるための流体の好適性の指標である。

## 【 0 1 0 0 】

例 1 : 分散重合によるディスパースレッドメタクリレートを含む赤色粒子の調製

溶媒(ICI Ltd. から得た、製品コードX190-442)中の装飾的NAD安定剤33.8重量%を、冷メタノール中で沈殿させ、乾燥させ、酢酸エチル(Aldrich)および酢酸ブチル(Aldrich)の50:50混合物に溶解する。

## 【 0 1 0 1 】

メチルメタクリレート(25.5g)、メタクリル酸(0.5g)、ディスパースレッド1メタクリレート(0.53g)、AIBN(0.23g)、1-オクタンチオール(0.14g)、ドデカン(23.63g)およびNAD安定剤(4.25g)(50:50 酢酸エチル/酢酸ブチル中30重量%)を混合し、フラスコ中で80℃にて2時間加熱する。温度を、120℃に上昇させる。ジエタノールアミン(0.2g)を加える。12時間後、反応混合物を室温に放冷する。分散体を、ステンレス鋼ホルダー中の47mmのディスクフィルターを通して、真空をブフナー(Buchner)フラスコに加えることによって濾過する。0.1μm孔サイズのDurapore膜を、濾過媒体として用いる。粒子を、ドデカンで洗浄する。洗浄したものが無色になった後に、粒子をドデカン中に再分散させる。

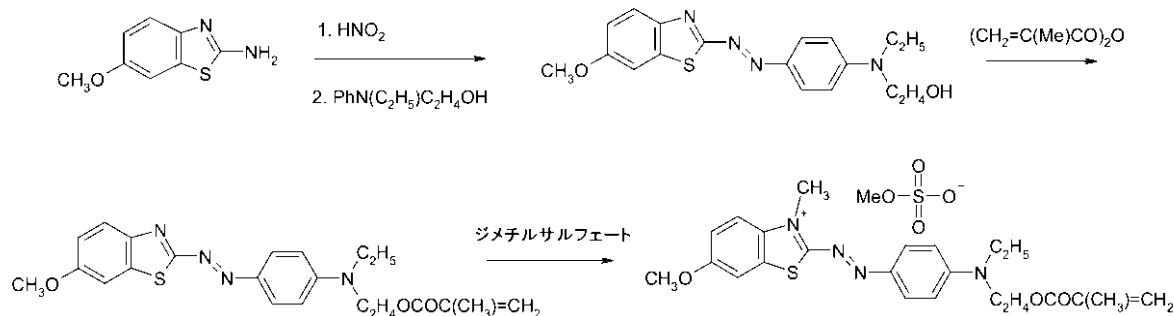
収量: 23g。

## 【 0 1 0 2 】

例 2 : CI塩基性青色41のメタクリレートエステル誘導体の調製



## 【化 7】



10

## ステージ 1

2 - アミノ - 6 - メトキシベンゾチアゾール (18.0 g) を、酢酸 (70 ml) およびプロピオン酸 (50 ml) の混合物中で、50 にて攪拌する。得られた溶液を、-10 に冷却する。ニトロシル硫酸溶液 (硫酸中 40 重量%) (32.0 g) を滴加する。この混合物を、N - エチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) アニンおよびスルファミン酸 (1.0 g) を酢酸 (25 ml) および氷 / 水 (100 ml) に溶解した、攪拌した溶液に加える。20 分後、pH は、水酸化カリウム溶液の滴加によって 4 まで上昇する。タール状残留物が生成する；混合物を、タールが固化するまでさらに 2 時間攪拌する。この固体を採集し、水で洗浄し、次にアルコールおよびアセトンに溶解して、深い赤色の溶液を得る。高温水を加えて、固体を沈殿させ、それを濾過によって除去する。固体を、冷アルコールで洗浄し、乾燥する (29.5 g、収率 83%)。Mp 178 ~ 179。

20

## 【0103】

## ステージ 2

上記のヒドロキシエチル分散色素 (10.7 g) 色素を、塩化メチレン (100 ml) およびピリジン (20 ml) 中で攪拌する。無水メタクリル酸 (10 ml) を加え、混合物を環流下で 24 時間加熱する。室温に冷却した際に、水 (5 ml) を加え、混合物を 2 時間攪拌する。揮発性物質を、減圧下で除去して、タール状残留物を残留させ、それを、5 重量%の水性重炭酸ナトリウム溶液中で 16 時間攪拌する。得られた粗生成物を塩化メチレン / ヘキサン (60 / 40) に溶解し、シリカゲルに通じる。溶媒を除去した後、固体残留物 (9.7 g) を、プロパン - 2 - オールから結晶化して、ルビン (rubine) 結晶質固体を得る。

30

収量 7.0 g、55%。mp 123 ~ 125。

## 【0104】

## ステージ 3

ジメチルサルフェート (1 ml) を、メタクリレートエステル (1.06 g) をトルエン (25 ml) に溶解した攪拌した溶液に、100 にて滴加する。10 分後、タールがフラスコの壁上に蒸着を開始し、混合物を室温に放冷する。タールを冷トルエンで洗浄し、酢酸エチル (25 ml) 中で一晩攪拌する。得られた半固体残留物を採集し、プロパン - 2 - オールに加え、混合物を加熱して沸騰させる。冷却の際に、固体が沈殿し、それを冷プロパン - 2 - オールで洗浄し、乾燥する。

40

## 【0105】

収量 1.22 g、89%。Mp 140 ~ 142 (97.3%、hplc による主成分)

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_5$  によって、439 の質量イオンが得られる。

試料の質量スペクトルによって、正のイオンモードにおけるスペクトルが得られた。(EI+)

スペクトルは、 $m/z$  439 にてイオンを示し、それは、提案された構造についてカチオンと一致する。

## 【0106】

50

例 3：塩基性青色 4 1 メタクリレートを含む青色粒子の調製

100 ml の円錐フラスコ中に、25.5 g のメチルメタクリレートおよび 0.5 g のメタクリル酸、0.53 g の塩基性青色 4 1 メタクリレート、0.23 g の AIBN、0.14 g の 1 - オクタンチオール、23.63 g のドデカンおよび例 1 において用いた 4.25 g の NAD 安定剤（50：50 酢酸エチル/酢酸ブチル中 30 重量%）を加える。反応混合物を、水浴中で 80 にて 2 時間、振とうしながら加熱する。温度を 120 に上昇させる。ジエタノールアミン（0.2 g）を加える。12 時間後、反応混合物を室温に放冷する。分散体を、ステンレス鋼ホルダー中の 47 mm のディスクフィルターを通して、真空をブフナー（Buchner）フラスコに加えることによって濾過する。0.1 μm 孔サイズの Durapore 膜を、濾過媒体として用いる。粒子を、ドデカンで洗浄する。洗浄したものが無色になった後に、粒子をドデカン中に再分散させる。

10

収量：約 20 g。

【0107】

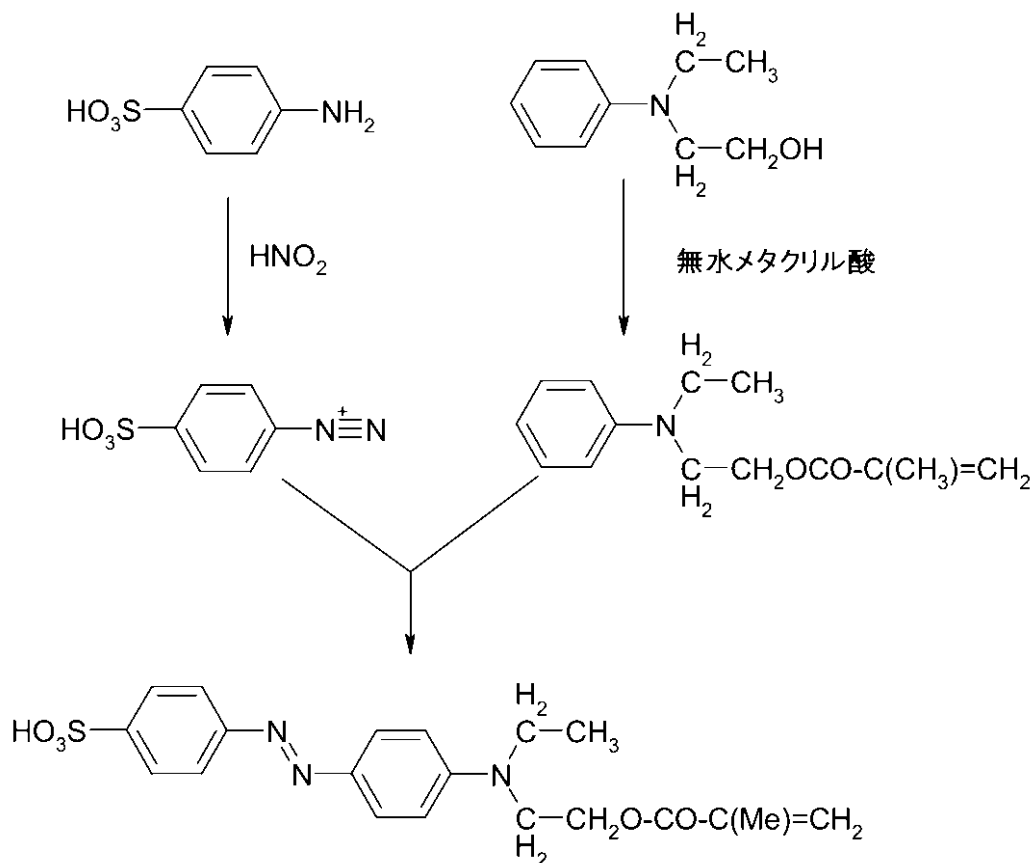
粒子の耐変色性を、粒子分散体を少量の水で洗浄することによって試験する - 色を、水相において検出することはできない。実験を、少量の塩基性青色 4 1 メタクリレートを含むドデカンを用いて繰り返す場合には、色素は、水相中で明らかに検出可能である。これは、色素の粒子中への包含および耐変色性についての強力な実験的証明である。

【0108】

例 4：例 5 の粒子処方物において用いる黄色色素の調製

【化 8】

20



30

40

ステージ 1

無水メタクリル酸（7.7 g、0.05 mol）を、 $N$  -（2 - ヒドロキシエチル） -  $N$  - エチルアニリン（6.6 g、0.04 mol）をピリジン（25 ml）に溶解した溶液に加え、混合物を 55 にて 2 時間攪拌する。冷却した際に、混合物をシリカゲルに通じて、 $N$  -（2 - アクリロイルオキシエチル） -  $N$  - エチルアニリンを淡黄色油として得る。5.3 g、65%。

50

## 【0109】

## ステージ2

2 N 亜硝酸ナトリウム (10.2 ml、0.0204 mol) およびスルファニル酸 (3.46 g、0.02 mol) の冷溶液を、氷 / 希塩酸の攪拌した混合物に加える。0 ~ 5 にて1時間後に、過剰の亜硝酸を、スルファミン酸を加えることによって破壊し、得られたジアゾニウム塩を、N - (2 - アクリロイルオキシエチル) - N - エチルアニリン (4.06 g、0.02 mol) を水性酢酸に溶解した溶液に加える。冷溶液の pH を、水性アンモニアを滴加することによって4.5にゆっくりと上昇させる。2時間後、混合物を室温に放温し、硫酸アンモニウム (5%) を攪拌しながらゆっくり加える。得られた粘着性の固体 (4) を採集し、アセトンで粉末にし、乾燥する。7.1 g、82%。<sup>1</sup>H NMRによって、予期されたシグナルが示される。

10

## 【0110】

## 例5：例4からの酸性黄色メタクリレート色素を含む黄色粒子の調製

250 ml の三口フラスコ中に、メチルメタクリレート (8.5 g、0.085 mol) およびメタクリル酸 (0.17 g、1.93 mmol)、酸性黄色色素メタクリレート (4) (0.18 g)、Vazo 67 (0.8 g)、1 - オクタンチオール (0.5 g、0.319 mmol)、ドデカン (7.87 g) および例1において用いたNAD安定剤 (1.42 g) (50 : 50 酢酸エチル / 酢酸ブチル中30重量%)を加える。反応混合物を、油浴中で80 にて2時間攪拌する。温度を120 に上昇させる。ジエタノールアミン (0.2 g) を加える。12時間後、反応混合物を室温に放冷する。分散体を、50 ミクロンの布を通して濾過する。粒子をドデカンで洗浄する。洗浄したものが無色になった後に、粒子をドデカン中に再分散させる。

20

## 【0111】

洗浄した黄色分散体を遠心分離し、数回再分散させて、黄色色素が粒子から滲出しているか否かをチェックする。

上清は無色かつ透明の外見を呈して、色素がドデカン中に滲出していないことを示す。

さらに、上清を、好適な範囲 (典型的に350 ~ 700 nm) にわたり、紫外線 / 可視分光光度分析によって分析して、色素滲出が発生しているか否かを決定する。滲出は検出されない。

30

## 【0112】

## 例6：例1の赤色粒子を含む電気泳動的処方物

0.00643 g のAerosol-OT(Sigma-Aldrich)を、ドデカン (~ 25% 固体含量) 中の2.13900 g の例1の赤色粒子に加え、ボルテックス混合する。分散体を、次に一晚ローラー混合する。

サイズ (438 nm)、電気泳動移動度 (0.04175  $\mu\text{m cm} / \text{Vs}$ )、ZP (-47.3 mV)。

## 【0113】

## 例7：例1の赤色粒子を含む電気泳動的処方物

0.00616 g のOLOA-11000(Chevron Chemicals)を、ドデカン (~ 25% 固体含量) 中の2.00151 g の例1の赤色粒子に加え、ボルテックス混合する。分散体を、次に一晚ローラー混合する。

40

サイズ (438 nm)、電気泳動移動度 (0.02538  $\mu\text{m cm} / \text{Vs}$ )、ZP (-24.7 mV)。

## 【0114】

## 例8：例3の青色粒子を含む電気泳動的処方物

0.0500 g のA-OT (Sigma Aldrich)を、ドデカン (~ 25% 固体含量) 中の0.1139 g の例3の青色粒子および0.8350 g のドデカンに加え、次にボルテックス混合する。分散体を、次に一晚ローラー混合する。

サイズ (320 nm)、電気泳動移動度 (2.305  $\text{m}^2 / \text{Vs} \times 10^{-10}$ )、ZP (-24.8 mV)。

50

## 【 0 1 1 5 】

例 9：例 3 の青色粒子を含む電気泳動的処方物

0 . 0 0 7 6 g の洗剤Infineum E (Infineum Corporation)を、ドデカン ( ~ 2 5 % 固体含量 ) 中の 0 . 1 1 3 2 g の例 3 の青色粒子および 0 . 8 7 8 9 g のドデカンに加え、次にボルテックス混合する。分散体を、次に一晩ローラー混合する。

サイズ ( 3 0 7 nm )、電気泳動移動度 (  $8 . 1 4 8 \text{ m}^2 / \text{Vs} \times 10^{-10}$  )、Z P ( + 8 7 . 8 mV )。

## フロントページの続き

- (72)発明者 グライナート, ニルス  
イギリス国 ストーンハウス ジーエル 1 0 3 キューダブリュ、ボックス ドライブ 7 5
- (72)発明者 ファランド, ルイーズ, ダイアン  
イギリス国 ドーセット ディーティー 1 1 7 ビーダブリュ、ブランドフォード フォーラム、  
ホワイト クリフ ミル ストリート 3 7
- (72)発明者 ジェームズ, マーク  
イギリス国 ラムジー エスオー 5 1 7 エルユー、ナーキス クローズ 2
- (72)発明者 スミス, アシュリー, ネイサン  
イギリス国 サウサンプトン エスオー 1 5 2 ティーディー、グレンビル コート シルバーデ  
ール ロード 2 7
- (72)発明者 グールディング, マーク, ジョン  
イギリス国 リングウッド ピーエイチ 2 4 1 エスエイチ、シーモア ロード 5 0
- (72)発明者 ウォーカー, ダニエル  
ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 5 ダルムシュタット、クラッパッハー シュトラーセ 5
- (72)発明者 カン, サフヤン  
イギリス国 ブリストル ビーエス 7 0 エイチティー、ホーフィールド、サンドリング アヴェ  
ニュー 1 2
- (72)発明者 レイノルズ, ポール  
イギリス国 ウィンフォード ビーエス 4 0 8 ディーディー、ウォルトン クレッシェント 4
- (72)発明者 ホーキンス, スーザン  
イギリス国 ブリストル ビーエス 7 8 エルエイチ、ピショップストン、コーンウォール ロ  
ード 6 4
- (72)発明者 ヒューズ, ロイ  
イギリス国 ブリストル ビーエス 6 6 ユーエイチ、グローブ ロード 2 5

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開昭 5 9 - 0 1 7 8 1 1 ( J P , A )  
米国特許第 0 5 6 6 3 0 2 4 ( U S , A )  
特開 2 0 0 5 - 0 2 3 3 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 3 2 6 9 0 4 ( J P , A )  
TSE ALBERT S , SYNTHESIS OF DYED MONODISPERSE POLY(METHYL METHACRYLATE) COLLOIDS FOR TH  
E PREPARATION 以下備考, MACROMOLECULES , 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 1 9 9 5 年  
1 月 1 日 , V28 , P6533-6538 , OF SUBMICRON PERIODIC LIGHT-ABSORBING ARRAYS

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F 1 / 1 5 - 1 / 1 9  
C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 - 2 2 0 / 7 0  
C 0 9 B 1 / 0 0 - 6 9 / 1 0