

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-219829

(P2004-219829A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int.Cl.⁷

G02F 1/167

B01J 3/00

F I

G02F 1/167

B01J 3/00

テーマコード (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-8517 (P2003-8517)
 (22) 出願日 平成15年1月16日 (2003.1.16)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキ製造株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (72) 発明者 和久 寿男
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 高橋 政勝
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 上村 敏文
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 電気泳動表示装置用表示液

(57) 【要約】

【課題】本発明は、電気泳動速度が早い微粒子を利用した、色汚れやコンタミがなく反射率特性に優れ、かつメモリー性を有する電気泳動表示装置用表示液を提供することを目的とする。

【解決手段】少なくとも1種類の電気泳動性微粒子と電気絶縁性溶媒とを含んでなる電気泳動表示装置用表示液であって、

前記少なくとも1種類の電気泳動性微粒子が、樹脂粒子(A)と着色剤粒子(B)との複合体から形成される粒子径が0.01~5μmの微粒子であって、

前記微粒子が、溶媒中で10M~400MPaの圧力エネルギーをかけて、樹脂粒子(A)と着色剤粒子(B)とを複合化させてなる電気泳動表示装置用表示液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種類の電気泳動性微粒子と電気絶縁性溶媒とを含んでなる電気泳動表示装置用表示液であって、

前記少なくとも 1 種類の電気泳動性微粒子が、樹脂粒子 (A) と着色剤粒子 (B) との複合体から形成される粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の微粒子であって、

前記微粒子が、溶媒中で $10 \text{ M} \sim 400 \text{ MPa}$ の圧力エネルギーをかけて、樹脂粒子 (A) と着色剤粒子 (B) とを複合化させてなる電気泳動表示装置用表示液。

【請求項 2】

着色剤粒子 (B) の粒子径を 1 としたときの樹脂粒子 (A) の粒子径が $2 \sim 100$ である請求項 1 記載の電気泳動表示装置用表示液。 10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の電気泳動表示装置用表示液を含んでなるマイクロカプセル。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載の電気泳動表示装置用表示液を含んでなる電気泳動表示装置。

【請求項 5】

少なくとも 1 種類の電気泳動性微粒子と電気絶縁性溶媒とを含んでなる電気泳動表示装置用表示液の製造方法であって、

溶媒中で $10 \text{ M} \sim 400 \text{ MPa}$ の圧力エネルギーをかけて、樹脂粒子 (A) と着色剤粒子 (B) とを複合化させて、前記少なくとも 1 種類の電気泳動性微粒子とすることを特徴とする電気泳動表示装置用表示液の製造方法。 20

【請求項 6】

少なくとも 1 種類の電気泳動性微粒子の粒子径が、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項 5 記載の電気泳動表示装置用表示液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気泳動表示装置用表示液に関する。

【0002】

【従来の技術】

電界の作用により可逆的に視認状態を変化させうる表示方法としては、液晶、エレクトロクロミック、電気泳動、磁気泳動等があり、近年活発な研究開発が行われている。それらを用いた表示媒体は、一对の電極基板とその間に挿入された表示素子からなり、該表示媒体には各電極に画像を表示するための信号を印加する駆動回路が接続されている（非特許文献 1）。 30

【0003】

本発明はそれらの中の電気泳動法を用いた電気泳動表示装置とその表示液に関するものであり、以下にその技術動向を示す。

【0004】

電気泳動表示装置表示液はその動作原理で大きく 2 つに分類される。第一のタイプは電気絶縁性溶媒に染料を溶解させ着色し顔料粒子もしくは顔料 - 樹脂複合体粒子を該着色液に分散させた電気泳動表示装置用表示液、第二のタイプは異なる 2 種の色調の顔料粒子を無色の電気絶縁性溶媒中に分散させた電気泳動表示装置用表示液である。 40

【0005】

第一のタイプの電気泳動表示装置用表示液を使用した発明としては、電気泳動表示装置用表示液をマイクロカプセル中に封入し、このマイクロカプセルを表示素子とし電極間に配装する構成の電気泳動表示装置があり（特許文献 1）、この電気泳動表示装置用表示液は、染料を溶解して着色された分散媒中に二酸化チタンなどの高屈折率の無機顔料を分散させている。

【0006】

また、第一のタイプの別の例としては、表面に顔料成分を複合させた中空ポリマー粒子により比重を低減し、分散安定性を改善する方法も提案されている（特許文献2）。

【0007】

また、第二のタイプとしては、異なる極性をもつ2種類の異なる色調の着色粒子を分散した電気泳動表示装置用表示液を、少なくとも一方が透明な2枚の対向電極間にスペーサーを介して形成されるセル内に封入した電気泳動表示素子が提案されて（特許文献3、4）、電気泳動表示装置用表示液をマイクロカプセル内に内包した例が例示されている。

【0008】

また、第二のタイプの別の方法としては、電気極性が同一で色調および電気泳動速度が互いに異なる少なくとも2種類の電気泳動性粒子を分散した電気泳動表示装置用表示液を、少なくとも一方が透明な2枚の対向電極間にスペーサーを介して形成されるセル内に封入した電気泳動表示素子が提案されている（特許文献5）。

10

【0009】

一方、このような第二のタイプの異なる電荷を持つ電気泳動性粒子の凝集を防止する手段として、立体障害剤や電荷調整剤により立体的あるいは電氣的反発効果を用いることが提案されている（特許文献6）。

【0010】

また、第二のタイプのさらなる別の方法としては、樹脂と白色顔料からなる大きめの隠蔽用白色粒子と表示用磁性着色粒子と溶媒からなる電気泳動表示装置用表示液が提案されている（特許文献7）。

20

【0011】

さらに、第一、第二のそれぞれのタイプを包含する例として、少なくとも1種類の帯電粒子と、界面活性剤とを含んだ分散媒体によって構成されており、前記帯電粒子の少なくとも1種類には、少なくとも第4級アンモニウム化合物が含有されているものがある（特許文献8）。

【0012】

これら列挙した発明は、粒子の分散方法が記載されていないかまたは、記載されているものは着色樹脂粒子の混練・粉碎若しくは通常のビーズ粉碎で粒子を作成している。

【0013】

【非特許文献1】デジタルペーパーの最新技術、CMC社、2001年

30

【特許文献1】特許第2551783号

【特許文献2】特開平2000—227612号公報

【特許文献3】特開昭62—269124号公報

【特許文献4】国際公開第98/03896号パンフレット

【特許文献5】特開昭63—50886号公報

【特許文献6】特表平8—510790号公報

【特許文献7】特開平10—149117号公報

【特許文献8】特開平11—119704号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

40

前述の第一、第二のタイプいずれも白状態を表示するために代表例として酸化チタンあるいは酸化チタンと樹脂の複合粒子を使用している。

【0015】

酸化チタンをそのまま利用する場合は、このようなサブミクロンの粒子は、凝集性が強く比重が大きいののでその相乗効果により沈降速度が速く、電気泳動表示装置用表示液用の粒子として使うには、そのメモリ性や移動速度に課題があり、凝集を解きほぐして分散安定化する必要がある。

【0016】

また樹脂と酸化チタンの複合体を利用する場合は、その微細化における工程で、適正な分散機とその条件を選択することによりおよそ2 μmまではほとんど汚れない状態を保つ

50

ことが可能であるが、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にしようとするとその必要とされるエネルギーの大きさにより、ビーズ・シャフト・ベッセルなどの磨耗による汚れを防止するのが困難になる。

【0017】

中空ポリマーを利用して比重を軽くし、また汚れのない白色粒子を作ることにも可能であるが、中空粒子だと粒子径が大きく高解像度の表現が難しいなり、また、電気泳動速度が遅くなる。

【0018】

また、白色以外の表示材料として、汚れを比較的気にしない着色粒子においても、サブミクロンの微細化エネルギーは大きく、微細化に要する時間が長く、ビーズ・シャフト・ベッセルなどの磨耗によるコンタミによる粒子特性への影響や、その微粒子生産性に課題があった。

10

【0019】

本発明は、電気泳動速度が早い微粒子を利用した、色汚れやコンタミがなく反射率特性に優れ、かつメモリー性を有する電気泳動表示装置用表示液を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも1種類の電気泳動性微粒子と電気絶縁性溶媒とを含んでなる電気泳動表示装置用表示液であって、

前記少なくとも1種類の電気泳動性微粒子が、樹脂粒子(A)と着色剤粒子(B)との複合体から形成される粒子径が $0.01\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子であって、

20

前記微粒子が、溶媒中で $10\text{M}\sim 400\text{MPa}$ の圧力エネルギーをかけて、樹脂粒子(A)と着色剤粒子(B)とを複合化させてなる電気泳動表示装置用表示液に関する。

【0021】

また、本発明は、着色剤粒子(B)の粒子径を1としたときの樹脂粒子(A)の粒子径が $2\sim 100$ である上記電気泳動表示装置用表示液に関する。

【0022】

また、本発明は、上記電気泳動表示装置用表示液を含んでなるマイクロカプセルに関する。

【0023】

また、本発明は、請上記電気泳動表示装置用表示液を含んでなる電気泳動表示装置に関する。

30

【0024】

また、本発明は、少なくとも1種類の電気泳動性微粒子と電気絶縁性溶媒とを含んでなる電気泳動表示装置用表示液の製造方法であって、

溶媒中で $10\text{M}\sim 400\text{MPa}$ の圧力エネルギーをかけて、樹脂粒子(A)と着色剤粒子(B)とを複合化させて、前記少なくとも1種類の電気泳動性微粒子とすることを特徴とする電気泳動表示装置用表示液の製造方法に関する。

【0025】

また、本発明は、少なくとも1種類の電気泳動性微粒子の粒子径が、 $0.01\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である上記電気泳動表示装置用表示液の製造方法に関する。

40

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる少なくとも1種類の電気泳動性微粒子は、溶媒中で $10\sim 400\text{MPa}$ の圧力エネルギーをかけることにより、平均粒子径の比率A:Bが $2\sim 100:1$ である樹脂粒子(A)と着色剤粒子(B)の複合体を形成させることにより作製される。

【0027】

電気泳動性微粒子は1種類の着色複合粒子でもよく、複数種類の着色複合粒子であっても構わない。

【0028】

50

本発明で用いられる白色粒子の着色剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、シリカ、珪酸カルシウム、アルミナ、硫化亜鉛、鉛白、亜鉛華、リトポン、二酸化アンチモン、カオリン、雲母、硫酸バリウム、グロスホワイト、タルクなどが使用可能である。

【0029】

酸化チタンは、その表面をアルミナ、シリカ、シランカップリング剤あるいは有機物で処理したものいずれでも構わない。また、アンチモンドープ酸化スズを被覆し導電性を向上させたものや、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子タイプのもので問題無く使用出来る。

本発明で用いられる白色以外の着色剤としては、カドミウムイエロー、カドミウムリボトンイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、チタンバリウムイエロー、カドミウムオレンジ、カドミウムリボトンオレンジ、モリブデートオレンジ、ベンガラ、鉛丹、銀朱、カドミウムレッド、カドミウムリボトンレッド、アンバー、褐色酸化鉄、亜鉛鉄クロムブラウン、クロムグリーン、酸化クロム、ビリジアン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、チタンコバルトグリーン、紺青、コバルトブルー、群青、セルリアンブルー、コバルトアルミニウムクロムブルー、コバルトバイオレット、ミネラルバイオレット、カーボンブラック、鉄黒、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、銅クロムブラック、銅クロムマンガンブラック、チタンブラック、アルミニウム粉、銅粉、鉛粉、鈴粉、亜鉛粉、ニグロシン、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アントラピリミジンイエロー、イソインドリンイエロー、銅アゾメチンイエロー、キノフタロインイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、ニッケルジオキシムイエロー、モノアゾイエローレーキ、ジニトロアニリンオレンジ、ピラゾロンオレンジ、ペリノンオレンジ、ナフトールレッド、トルイジンレッド、パーマネントカーミン、ブリリアントファストスカーレット、ピラゾロンレッド、ローダミン6Gレーキ、パーマネントレッド、リゾールレッド、ボンレーキレッド、レーキレッド、ブリリアントカーミン、ボルドー10B、ナフトールレッド、キナクリドンマゼンタ、縮合アゾレッド、ナフトールカーミン、ペリレンスカーレット、縮合アゾスカーレット、ベンズイミダゾロンカーミン、アントラキノニルレッド、ペリレンレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンマルーン、キナクリドンスカーレット、キナクリドンレッド、ジケトピロロピロールレッド、ベンズイミダゾロンブラウン、フタロシアニングリーン、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、アルカリブルートナー、インダントロンブルー、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット、ナフトールバイオレット等が挙げられる。

【0030】

本発明で用いるチタンブラックは黒酸化チタンといわれるもので、 TiO_2 の酸素の一部を遊離させ、さらに強制還元をして合成される、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 等を主成分とする黒色微粉末である。合成法としては TiO_2 粉末還元法、 TiCl_4 気相反応法、 TiH 酸化法等がある。さらに、本発明で用いるチタンブラックは、平均粒子径が $0.02\sim0.08\mu\text{m}$ であり、 $10^3\sim10^6$ オームセンチの高抵抗を有するものである。このような高抵抗とする方法には、 TiO_2 の調整の過程におけるバナジウムのドーブ、 SiO_2 、 Al_2O_3 、高級脂肪酸等による表面処理がある。

【0031】

また、これらの顔料成分は、顔料単独の微粒子としてだけでなく、各種表面処理した状態でも用いることが好ましい。この場合の表面処理の方法としては、顔料粒子に対して通常行われる各種の方法を適用することができ、例えば、ポリマーをはじめとする各種化合物を顔料表面にコーティングしたもの、チタネート系・シラン系等の各種カップリング剤によるカップリング処理したもの、グラフト重合処理したもの等があげられる。

【0032】

この電気泳動性着色樹脂粒子に使用される樹脂としては、エチレン系、プロピレン系、スチレン系、スチレン-アクリル系、スチレン-イソブレン系、ジビニルベンゼン系、メチ

10

20

30

40

50

ルメタクリレート系、メタクリレート系、エチルメタクリレート系、エチルアクリレート系、*n*-ブチルアクリレート系、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等のアクリル酸系、アクリロニトリル系、アクリルゴム-メタクリレート系、ポリエチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン-メタクリル酸共重合体、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンメタクリル酸共重合体のNa塩、Zn塩、Ca塩、エチレンアクリル酸共重合体のNa塩、Zn塩、Ca塩、Mg塩、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンマレイン酸共重合体等のエチレン系、ナイロン系、シリコーン系、ウレタン系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、フェノール系、フッソ(テトラクロロエチレン)系、塩化ビニリデン系、4級ピリジニウム塩系、合成ゴム、セルロース、酢酸セルロース、キトサン、アルギン酸カルシウム、ポリ塩化ビニル樹脂、ニトロセルロース、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられるが、これらのポリマー材料に限定されるものではない。

10

【0033】

分散安定性が不足する場合は、公知の界面活性剤などの分散剤を添加する。

分散媒に対して溶解又は分散状態に混ざり合うことのできるノニオン(非イオン)系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤のイオン系界面活性剤を単独又は、2種以上混合して用いることができる。

これらの分散剤としてノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノール、ポリオキシポリオキシエチレンビスフェノールA、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ノニルフェノールエトキシレート等のポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類。

20

【0034】

ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシアルキレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシブロピレンエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル類。モノオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、ジオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、トリオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、モノオール系ブロックタイプのポリアルキレングリコール、ジオール系ブロックタイプのポリアルキレングリコール、ランダムタイプのポリアルキレングリコール等のグリコール類。

30

【0035】

オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアルコールエトキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート等の第1級直鎖アルコールエトキシレート及び、第2級直鎖アルコールエトキシレート、多核フェノールエトキシレート等のアルキルアルコールエーテル類。

ポリオキシエチレンロジンエステル、ポリオキシエチレンラウリルエステル、ポリオキシエチレンオレイルエステル、ポリオキシエチレンステアリルエステル等のポリオキシアルキレンアルキルエステル類。ソルビタンモノラウレイト、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジラウレイト、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンセスキラウレイト、ソルビタンセスキパルミテート、ソルビタンセスキステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類。

40

【0036】

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンジラウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンジパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキラウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンセスキパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキステア

50

レート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類。

飽和脂肪酸メチルエステル、不飽和脂肪酸メチルエステル、飽和脂肪酸ブチルエステル、不飽和脂肪酸ブチルエステル、飽和脂肪酸ステアリルエステル、不飽和脂肪酸ステアリルエステル、飽和脂肪酸オクチルエステル、不飽和脂肪酸オクチルエステル、ステアリン酸ポリエチレングリコールエステル、オレイン酸ポリエチレングリコールエステル、ロジンポリエチレングリコールエステル等の脂肪酸エステル類。ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸等の脂肪酸類及び、これら脂肪酸のアミド化合物類。

【0037】

ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミン類。 10

ラウリル酸モノエタノールアミド、椰子脂肪酸ジエタノールアミド等の高級脂肪酸モノエタノールアミド類、高級脂肪酸ジエタノールアミド類、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ヤシジエタノールアミド(1-2型/1-1型)、アルキルアルキロールアミド等のアミド化合物類及び、アルカノールアミド類。 $R-(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $R-NH-C_3H_6-NH_2$ 〔 R =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表されるアルカノールアミン類。

$R-NH_2$ 〔 R =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表される1級アミン類。 R^1R^2-NH 〔 $R^1 \cdot R^2 = R$ =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表される2級アミン類。 20

【0038】

$R^1R^2R^3N$ 〔 $R^1 \cdot R^2 \cdot R^3$ =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表される3級アミン類。各種合成系高級アルコール類及び、各種天然系高級アルコール類。アクリル酸系化合物、ポリカルボン酸系化合物、ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー、ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー変成物等の高分子類及び、オリゴマー類を使用することができる。

【0039】

アニオン系界面活性剤としては、例えばポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリカルボン酸型陰イオン活性剤、特殊脂肪酸石鹸、ロジン石鹸等のカルボン酸塩類。ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコールの硫酸エステルNa塩、ラウリルアルコールの硫酸エステルアミン塩、天然アルコール硫酸エステルNa塩、高級アルコール硫酸エステルNa塩等のアルコール系硫酸エステル塩類及び、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エステルアミン塩、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エステルNa塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステルアミン塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステルNa塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルアミン塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルNa塩、天然アルコールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルアミン塩、天然アルコールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルNa塩、合成アルコールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルアミン塩、合成アルコールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルNa塩、アルキルフェノールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルアミン塩、アルキルフェノールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルNa塩等の硫酸エステル塩類。各種アルキルアリルスルホン酸アミン塩、各種アルキルアリルスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸アミン塩、ナフタレンスルホン酸Na塩、各種アルキルベンゼンスルホン酸アミン塩、各種アルキルベンゼンスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のスルホン酸塩類。ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンノニル 30 40 50

フェニルエーテルスルホン酸 Na 塩、ポリオキシエチレン特殊アリルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレン特殊アリルエーテルスルホン酸 Na 塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸 Na 塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸 Na 塩等のポリオキシアルキレン系スルホン酸塩類。ジアルキルスルホサクシネートアミン塩、ジアルキルスルホサクシネート Na 塩、多環フェニルポリエトキシスルホサクシネートアミン塩、多環フェニルポリエトキシスルホサクシネート Na 塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステルアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステル Na 塩等のスルホ琥珀酸エステル塩類。

10

【 0 0 4 0 】

アルキルリン酸エステル、アルコキシアルキルリン酸エステル、高級アルコールリン酸エステル、高級アルコールリン酸塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、芳香族リン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル類及び、リン酸塩類を使用することができる。

【 0 0 4 1 】

カチオン系界面活性剤としては、例えば $R - N(CH_3)_3 X$ [$R =$ ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等 / $X =$ ハロゲン・アミン等] で表されるアルキルトリメチルアミン系 4 級アンモニウム塩類。テトラメチルアミン系塩、テトラブチルアミン塩等の 4 級アンモニウム塩類。 $(RNH_3)(CH_3COO)$ [$R =$ ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等] で表される酢酸塩類。

20

ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩 (ハロゲン・アミン塩等)、ステアリルジメチルベンジルアンモニウム塩 (ハロゲン・アミン塩等)、ドデシルジメチルベンジルアンモニウム塩 (ハロゲン・アミン塩等) 等のベンジルアミン系 4 級アンモニウム塩類。

【 0 0 4 2 】

$R(CH_3)_N(C_2H_4O)_mH(C_2H_4O)_n \cdot X$ [$R =$ ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等 / $X =$ ハロゲン・アミン等] で表されるポリオキシアルキレン系 4 級アンモニウム塩類を使用することができる。

30

【 0 0 4 3 】

両性系界面活性剤としては、例えば各種ベタイン型界面活性剤、各種イミダゾリン系界面活性剤、 β -アラニン型界面活性剤、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン塩酸塩等を使用することができる。またその他の各種保護コロイド剤を用いることができる。

【 0 0 4 4 】

電気絶縁性を阻害したくない場合はアルケニルコハク酸の無水物、エステルまたはイミド、シラン化合物等を添加する。アルケニルコハク酸の無水物、エステルまたはイミドとしては、ポリイソブテニル無水コハク酸、ポリイソブテニルコハク酸エステル、ポリイソブテニルコハク酸イミドなどが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

こうした分散安定剤の添加量は処理する微粒子重量を 1 とした場合 0.01 ~ 10 の範囲が好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

着色樹脂微粒子の平均粒子径は 0.01 ~ 5 μm の範囲が好ましく、さらに良好な電気泳動性と分散安定性および良好な生産性を得るには 0.1 ~ 5 μm の範囲がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明に用いられる電気絶縁性溶媒は、25 における誘電率が 10 以下でかつ体積固有抵抗が $10^9 \Omega \cdot cm$ 以上であるものが使用出来る。より好ましい誘電率は 3.5 以下である。例えば、エクソン化学 (株) 製のアイソパー G, H, L, M、エクソール D30, D40, D80, D110, D130、シェル社製シェルゾール A, AB、日本石油 (株)

50

）製ナフテゾル L , M , H およびトルエン、キシレン、フェニルキシリルエタン、ジイソプロピルナフタレン、ナフテン系炭化水素等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ドデシルベンゼン、シクロヘキサン、ケロシン、パラフィン系炭化水素等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ジクロロメタン、臭化エチル等のハロゲン化炭化水素類が使用出来る。単独で使用しても構わないし、その混合物であっても問題ない。キシレンはその置換基がオルト位、メタ位、パラ位のいずれのものでもよく、またそのいずれの組合せの混合物でもよい。

分散媒に対しての微粒子の重量比率は、1 ~ 50 重量 % の範囲が良い。

【0048】

また上記、疎水性分散媒としては、無色、有色のいずれをも用いることができる。電気泳動性粒子として正に帯電した粒子と負に帯電した粒子または、正あるいは負に帯電した粒子と帯電していない粒子のように2種類の粒子を使用する場合は無色の疎水性分散媒を使用するが、1種類の電気泳動性粒子を使用する場合は有色の疎水性分散媒として染料を溶解した分散媒を使用する。その際用いることができる染料としては、油溶性染料が用いられ、例えばスピリットブラック (SB、SSBB、AB)、ニグロシンベース (SA、SAP、SAPL、EE、EEL、EX、EXBP、EB)、オイルイエロー (105、107、129、3G、GGS)、オイルオレンジ (201、PS、PR)、ファーストオレンジ、オイルレッド (5B、RR、OG)、オイルスカーレット、オイルピンク 312、オイルバイオレット #730、マクロレックスブルー RR、スミプラストグリーン G、オイルブラウン (GR、416)、スーダンブラック X60、オイルグリーン (502、BG)、オイルブルー (613、2N、BOS)、オイルブラック (HBB、860、BS)、バリファーストイエロー (1101、1105、3108、4120)、バリファーストオレンジ (3209、3210)、バリファーストレッド (1306、1355、2303、3304、3306、3320)、バリファーストピンク 2310N、バリファーストブラウン (2402、3405)、バリファーストブルー (3405、1501、1603、1605、1607、2606、2610)、バリファーストバイオレット (1701、1702)、ヴァリファーストブラック (1802、1807、3804、3810、3820、3830) 等を使用することができる。

【0049】

本発明における着色樹脂微粒子製造法の流れについての一例を説明する。

まず、平均粒子径の比率 A : B が 2 ~ 100 : 1 である母体樹脂粒子 (A) と着色剤粒子 (B) を電気絶縁性溶媒中に分散させメジアレス粉碎機にて複合させる。

【0050】

メジアレス粉碎機としては、ホモジナイザー、マイコロイダー、トリゴナル、スラッシャー、コロイドミル、キャピトロン、ゴラトール、マイクロフルイダイザー、ジーナス、クレアミックス、アルティマイザー、ナノマイザー、マイクロ・ジェット・リアクターなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0051】

圧力エネルギーによる複合粒子化を行う場合、その圧力は 10 ~ 400 MPa が好ましい。10 MPa 以下だと複合化せず、400 MPa 以上だと発熱による樹脂の溶解により粒子の融着の問題が発生する。

【0052】

また、湿式の複合粒子作製時に帯電剤を添加することにより電気泳動性を向上させることも可能である。

【0053】

帯電剤の好ましい例としては、オニウム化合物、カリックスアレーン化合物、金属石鹸類が挙げられ、樹脂、顔料、溶媒、添加剤の組合せにより正または負に帯電する。オニウム化合物としては第1級 ~ 4級まで自由に選択可能で、アンモニウム化合物、スルホニウム化合物、ホスホニウム化合物より選ばれる。窒素、硫黄あるいはリン原子に結合している

10

20

30

40

50

置換基は、例えば、アルキル基またはアリール基である。通常は、塩として存在し、対となるものとしては、塩素に代表されるハロゲン系元素やヒドロキシ基、カルボン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものでない。中でも第1～3級アミン塩や第4級アンモニウム塩が特に好ましい。また、アジン系のニグロシン誘導体の電荷付与性染料、アミノ系樹脂も使用可能である。

【0054】

本発明の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルの作製には、従来から用いられている *in-situ* 法、界面重合法、コアセルベーション法等により調製することが可能であり、その際、マイクロカプセルの壁材としては、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタン、アミノ樹脂、ポリアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ゼラチン等があげられる。さらに、本発明に用いられるマイクロカプセルの大きさは、1～200 μm であり、好ましくは、10～100 μm である。

10

【0055】

マイクロカプセルを作製する際、まず疎水性分散液を親水性媒体に乳化分散する必要がある。親水性媒体としては水が最も好ましいが、場合によっては水に溶解する有機溶剤、例えばアルコール類等を添加してもよい。また、乳化分散には水溶性高分子化合物や無機微粒子等の保護コロイドを使用する。

【0056】

水溶性高分子化合物としては、例えばアクリル酸重合物、(メタ)アクリル酸共重合物(アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリロニトリル、2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、酢酸ビニル等との共重合物等)、マレイン酸共重合物(スチレン、エチレン、プロピレン、メチルビニルエーテル、酢酸ビニル、イソブチレン、ブタジエン等とマレイン酸との共重合物等)、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ゼラチン、アラビアゴム、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール等を利用することができる。無機微粒子としては、例えば、タルク、ベントナイト、有機ベントナイト、ホワイトカーボン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、微粒子シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等を使用することができる。

20

【0057】

さらに、乳化状態をコントロールするために他の非イオン性界面活性剤やイオン性界面活性剤を使用することができる。

30

【0058】

以下に本発明に用いられるマイクロカプセルの代表的な合成方法を示す。*in-situ* 法の場合、壁材としてはポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタン、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル等を利用することができる。

【0059】

ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタンを壁材に利用する場合において用いる多価イソシアネート化合物としては、まず分子内に2個以上のイソシアネート基を有する有機化合物を使用する。このような多価イソシアネート化合物としては、例えば、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1,4-ジイソチオシアネート、エチレンジイソチオシアネート等のトリイソシアネート、4,4

40

50

、ジメチルジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネート等のテトライソシアネートを利用することができる。また、多価イソシアネート化合物として、例えばヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、2, 4 - トリレンジイソシアネートとプレントカテコールの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物等のような多価イソシアネートプレポリマーを利用することもできる。

【0060】

また、多価イソシアネート化合物として、プレポリマー化した化合物も用いることができる。また、上記したもの二種以上を併用することもできる。一方、上記多価イソシアネート化合物に反応性を有する壁膜形成物質としては、多価アルコール類、ヒドロキシポリエステル類、ヒドロキシポリアルキレンエーテル類、多価アミンのアルキレンオキサイド付加物、多価アミン類等、分子内に活性水素を2個以上有する物質をあげることができる。

10

【0061】

上記多価アルコール類は、脂肪族、芳香族又は脂環族いずれであつてもよく、例えば、カテコール、レゾルシノール、1, 2 - ジヒドロキシ - 4 - メチルベンゼン、1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - メチルベンゼン、3, 4 - ジヒドロキシ - 1 - メチルベンゼン、3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - メチルベンゼン、2, 4 - ジヒドロキシエチルベンゼン、1, 3 - ナフタレンジオール、1, 5 - ナフタレンジオール、2, 7 - ナフタレンジオール、2, 3 - ナフタレンジオール、o, o' - ビフェノール、p, p' - ビフェノール、ビスフェノールA、ビス - (2 - ヒドロキシフェニル)メタン、キシリレンジオール、エチレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタレンジオール、1, 6 - ヘキサレンジオール、1, 7 - ヘプタレンジオール、1, 8 - オクタレンジオール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール等を使用することができる。

20

【0062】

ヒドロキシポリアルキレンエーテル類としては、上記多価アルコール類とマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グルコン酸等のポリカルボン酸とから得られるヒドロキシポリエステル類をあげることができ、ヒドロキシポリアルキレンエーテル類としては、上記多価アルコール類とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの縮合生成物であるヒドロキシポリアルキレンエーテル類をあげることができ、多価アミンのアルキレンオキサイド付加物としては、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、ジアミノナフタレン、エチレンジアミン、1, 3 - プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン等の多価アミンのアミノ基の水素のうちの少なくとも1個以上を前述のアルキレンオキサイドで置換させたものをあげることができる。

30

【0063】

多価アミン類としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、1, 8 - オクタメチレンジアミン、1, 12 - ドデカメチレンジアミン、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、o - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、m - キシリレンジアミン、メンタレンジアミン、ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)ノメタン、イソフォロンジアミン、1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、スピロアセタール系ジアミン等を使用することができる。また、水も多価イソシアネートに反応性を有する壁膜形成物質として用いることができる。

40

【0064】

基本的には、次のような工程からなる。保護コロイドを含む水溶液を調製する。保護コロ

50

イドとして水溶性高分子を用いる場合は、水 100 重量部に対して、0.2 ~ 10 重量部、好ましくは、0.5 ~ 5 重量部の水溶性高分子を用い、また、無機微粒子を用いる場合は、水 100 重量部に対して、0.1 ~ 100 重量部、好ましくは、1 ~ 50 重量部を用いるのが適当である。

【0065】

次に、疎水性分散媒に電気泳動性粒子、多価イソシアネート化合物、多価アルコール、場合によっては多価アミンを混合して疎水性分散液を調整する。この疎水性分散液を上記工程において調製した保護コロイド水溶液に乳化分散させる。乳化分散には高速回転式攪拌装置を用い、例えばクレアミックス（エム・テック株式会社製）を使用し、5000 rpm で 5 分間攪拌して乳化分散を行う。ここに、電気泳動性粒子の使用量は、上記疎水性分散液 100 重量部に対して、0.1 ~ 20 重量部、好ましくは、1 ~ 10 重量部の範囲である。多価イソシアネート化合物の使用量は、上記疎水性分散液 100 重量部に対して、1 ~ 50 重量部、好ましくは、5 ~ 20 重量部の範囲である。また、多価アルコールまたは多価アミンの使用量は、上記疎水性分散液 100 重量部に対して、1 ~ 50 重量部、好ましくは、5 ~ 20 重量部の範囲である。

10

【0066】

得られた乳化分散液を所定の温度に加熱して、多価イソシアネートと多価アルコールあるいは、および多価アミンを反応させることにより目的のマイクロカプセルを得る。

【0067】

また、壁材としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル等を利用する場合、本発明において用いることができるラジカル重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ビニルトルエン等の芳香族系単量体類。

20

【0068】

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルなどのアクリル酸アルキルエステル類。メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n-アミル、メタクリル酸 n-ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸アルキルエステル類。

30

【0069】

アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシ基含有モノマー類。N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタアクリルアミドなどの N-置換アクリル、メタクリル系モノマー類。アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの重合性不飽和カルボン酸およびそれらの無水物などカルボキシル基含有単量体類。

40

【0070】

アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有モノマー類、並びにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどから 1 種または 2 種以上を選択することができる。

【0071】

また、本発明においては、上記したラジカル重合性モノマーと共に、多官能性、従つて、架橋性のモノマー類、例えば、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、トリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリル化シアヌレート等を用いるこ

50

ともできる。

【0072】

上記ラジカル重合性モノマーを使用する際、本発明に用いることができるラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、例えばラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)パレート、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド等や、アゾ系化合物、例えば、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1-アゾビス(シクロヘキシル-1-カルボニトリル)、VA-061、VA-080、VR-110、V-601(いずれも、和光純薬工業株式会社)等を使用することができる。

10

【0073】

また、無機過酸化物、例えばアンモニウムパーオキサイド、ソディウムパーオキサイド等を使用することもできる。これら開始剤は単独で使用することもできるが、ロンガリット等の還元剤との併用によるレドックス型で使用してもよい。また分子量調整のために連鎖移動剤として、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸メトキシブチル、メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、ステアリルメルカプタン等のメルカプタン類、 α -メチルスチレンダイマーなどを使用することができる。

【0074】

工程としては、疎水性分散媒に電気泳動性粒子、ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、場合によっては連鎖移動剤等を混合して疎水性分散液を調整する。この疎水性分散液を上記同様、保護コロイド水溶液に乳化分散させる。乳化分散には高速回転式攪拌装置を用い、例えばクレアミックス(エム・テクニク株式会社製)を使用し、5000rpmで5分間攪拌して乳化分散を行う。ここに、ラジカル重合性モノマーの使用量は、上記疎水性分散液100重量部に対して、1~90重量部、好ましくは、10~50重量部の範囲である。ラジカル重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、通常、ラジカル重合性モノマー100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは、0.1~5重量部の範囲である。

20

【0075】

in-situ法によるラジカル重合の場合、疎水性分散媒の中にラジカル重合性モノマーおよびラジカル重合開始剤を混合するのではなく、水中に溶解しておき重合させることも可能である。この場合、使用するラジカル重合性モノマーおよびラジカル重合開始剤は水に溶解する範囲で使用する方が好ましい。

30

【0076】

得られた乳化分散液を所定の温度まで加熱して、ラジカル重合を開始させることにより目的のマイクロカプセルを得る。

【0077】

また、壁材としてアミノ樹脂を利用する場合、本発明において用いることができる成分としては、例えばメラミン/ホルムアルデヒド初期重合物、尿素/ホルムアルデヒド初期重合物、アルキル化メチロール尿素アルキル化メチロールメラミン、N-アルキルメラミン/ホルムアルデヒド初期重合物、グアナミン/ホルムアルデヒド初期重合物、アルキル尿素/ホルムアルデヒド初期重合物、アルキレン尿素/ホルムアルデヒド初期重合物等を使用することができる。

40

【0078】

工程としては、疎水性分散媒に電気泳動性粒子を混合して疎水性分散液を調整する。この疎水性分散液を上記同様、保護コロイド水溶液に乳化分散させる。乳化分散には高速回転式攪拌装置を用い、例えばクレアミックス(エム・テクニク株式会社製)を使用し、5000rpmで5分間攪拌して乳化分散を行う。ここに、アミノ樹脂成分の使用量は、上記疎水性分散液100重量部に対して、1~200重量部、より好ましくは10~60重量部用いる。アミノ樹脂成分が尿素/ホルムアルデヒド初期重合物の場合、この成分を徐々に或は一度に系中に加えても、或はその原料である尿素を予め水性媒体に溶解し、その

50

後徐々に或は一度にホルムアルデヒドを系中に添加してもよい。マイクロカプセル化の反応は好ましくは酸性条件、すなわち系のpHが2.0~6.8、より好ましくは3.0~6.0で行う。系の条件は使用するアミノ樹脂成分の種類により適当に調整すればよく、例えばメラミン/ホルムアルデヒド初期重合物やアルキル化メチロールメラミンの場合はpH4.0~5.5、尿素/ホルムアルデヒド初期重合物の場合はpH2.0~4.5が適当である。系のpHを3.0~6.8に調整し、所定の温度に加熱することにより疎水性物質の分散粒子表面上で重縮合し、目的のマイクロカプセルを得る。

【0079】

なお、上記アミノ樹脂成分はホルムアルデヒドと尿素、メラミンなどの初期縮合物であり、常法に従って製造することができる。

10

【0080】

次に、界面重合法の場合、壁材としてはポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタン、ポリアミド等を利用することができる。界面重合法では疎水性モノマーを疎水性分散媒に添加し、疎水性分散液を水中に乳化分散した後に親水性モノマーを添加して油滴表面で重合を起こさせる。ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタンを壁材に利用する場合において用いる多価イソシアネート化合物としては、*in-situ*法で示した多価イソシアネート、多価アルコール、多価アミンを使用することができる。一般的に疎水性モノマーとしては多価イソシアネートを使用し、親水性モノマーとしては多価アルコール、多価アミンを使用する。これらのモノマーの使用量については*in-situ*法で示した量と同等である。

20

【0081】

また、ポリアミドを壁材として使用する場合は、上記の多価イソシアネートに換えて多塩基酸ハライドを疎水性モノマーとして使用し、親水性モノマーとして多価アミンを使用すればよい。多塩基酸ハライドとしてはセバコイルクロライド、テレフタルコイルクロライドなどを使用することができる。

【0082】

次に、コアセルベーション法の場合は従来からよく知られているゼラチン-アラビアゴムの複合コアセルベーション法を使用することができる。ゼラチンはアラビアゴムの他にアルギン酸ナトリウム、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、寒天、ポリビニルペンゼンスルホン酸、無水マレイン酸共重合体、その他界面活性剤等のアニオンと反応できる。

30

【0083】

工程としては、疎水性分散媒に電気泳動性粒子を混合して疎水性分散液を調整する。この疎水性分散液100重量部を40に加温した10%ゼラチン水溶液120重量部と10%アラビアゴム120重量部に乳化分散させる。乳化分散には高速回転式攪拌装置を用い、例えばクレアミックス(エム・テクニク株式会社製)を使用し、5000rpmで5分間攪拌して乳化分散を行う。この分散液に40温水600重量部を加えた後、10%酢酸でpHを4.3に調整する。次に10以下に冷却して37%ホルマリン5重量部を添加、さらに10%水酸化ナトリウムでpHを10に調整する。50に加温してカプセルを硬化させ目的のマイクロカプセルを得る。

40

【0084】

以上のように様々な方法、材料で作製した電気泳動性粒子含有マイクロカプセルを表示材として使用すると、高精細でコントラストの高い表示を行うことができる。

【0085】

本発明においては、前記の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルを用いた電気泳動性可逆表示媒体が提供されるが、これらの電気泳動性可逆表示媒体の形態としては、例えば、少なくとも一方が透明である一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が一方の基板とスペーサーを介して/又は、介さないで対向配置することで形成された空間に本発明の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルを充填した電気泳動性可逆表示媒体。あるいは、少なくとも一方が透明である一対の基板のうち、少なくとも

50

一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が一方の基板とスペーサーを介して／又は、介さないで対向配置することで形成された空間をマトリックス材料によって不連続に分割し、本発明の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルを充填した電気泳動性可逆表示媒体。あるいは、片面に電極を有している透明又は不透明な基板の電極面側に本発明の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルとマトリックス材料からなる塗工層を形成した電気泳動性可逆表示媒体。あるいは、片面に電極を有している透明又は不透明な基板の電極面側に本発明の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルとマトリックス材料からなる塗工層を形成し、該塗工層上にオーバーコート層を設けた電気泳動性可逆表示媒体などがあげられる。尚、本発明における基板とは、電極面を有するものと有しないものの両方を示している。

【0086】

10

図1は、スペーサーを介した一对の電極基板によって形成された空間に、マトリックス材料を用いて、本発明の電気泳動性粒子内包マイクロカプセルを可逆的表示記録層として充填し、電気泳動表示媒体を作製したものである。可逆的表示記録層は、本発明の電気泳動性粒子含有マイクロカプセルとマトリックス材料を溶解、分散、懸濁又は乳化し塗工液として調整し、得られる塗工液をワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピコート、又はグラビアコートなどの方法により電極板上に塗工・乾燥して得られる。この場合、電極板とはガラス板やプラスチックフィルム上にITOなどの導電性膜を形成してなる電極、アルミニウム、銅、金などの導電性金属膜を形成してなる電極などを挙げることができる。

【0087】

20

マトリックス材としては、前記マイクロカプセルの壁材と同様な材料又は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアセタール、アクリル樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ジエン樹脂、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、アラミド、ポリイミド、ポリ-p-フェニレン、ポリ-p-キシレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリヒダントイン、ポリパラバン酸、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサジアゾール、ポリキノキサリン、前記した熱硬化性樹脂又は活性エネルギー線硬化樹脂、あるいはそれらの混合物から選択された一種類以上の材料を用いることができる。

30

【0088】

オーバーコート層を形成する材料としては、前記のマトリックス材料を形成する材料を用いることができる。オーバーコート層は、これらの前記の材料を溶解、分散、懸濁又は乳化する媒体、硬化剤、触媒及び／又は助触媒を加えた保護層材料組成物を、表示層上にワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピコート、又はグラビアコートなどの塗布方法、又はスパッタリング及び化学的気相法などにより形成する。オーバーコート層の厚さは、表示層を保護する機能を有する範囲内で可能な限り薄いほうが望ましく、約0.1~100μm、より好ましくは0.3~30μmである。

40

【0089】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。例中、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量%をそれぞれ示す。

【0090】

(実施例1) 正帯電微粒子液の調製：平均粒子径0.3μmの酸化チタン70.4部、平均粒子径2.0μmのテフロン(R)粒子17.6部、ポリイソブテニル無水コハク酸40部、アイソパーL(エクソン化学 社)1012部をジーナス(GENUS PY :

50

ジーナス社)で100MPaの圧力エネルギーにより複合化させ表1に示す平均粒子径(MS2000 シスメックス社製)の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパーLで粒子分6%に調整し、電気泳動表示液aを得た。この粒子は良好な正帯電性を示した。

負帯電微粒子液の調製：チタンブラック(チタンブラック10S：三菱マテリアル社)100部、ポリイソブテニルコハク酸イミド 72部、アイソパーL 328部を良く攪拌し、ジーナス(GENUS PY：ジーナス社)で150MPaの圧力エネルギーで10パス処理し、表1に示す平均粒子径(MS2000 シスメックス社製)の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパーLで不揮発分10%に調整し、電気泳動表示液bを得た。この粒子は良好な負帯電性を示した。

10

混合液の調製：上記の電気泳動表示液aと電気泳動表示液bとを同量混合し、電気泳動表示液cを得た。

【0091】

<評価方法>各評価方法および判定基準は以下の通りで、評価結果を表1に示した。

泳動性：下部電極がステンレスで上部電極がITO蒸着ガラス板で構成される電極間100μmのセルにサンプル液を満たし、+30Vおよび-30Vの電圧を0.1秒間隔で交互に印加すると正極側には電気泳動表示液bの粒子が、負極側には電気泳動表示液aの粒子がそれぞれ移動・付着する。この様子を上部のガラス面からビデオ入力で画像観察し、色交代がスムーズであれば○、色交代が完全でなければ、色交代が明確に観察されなければ×とした。

20

【0092】

反射率：下部電極がステンレスで上部電極がITO蒸着ガラス板で構成される電極間100μmのセルに電気泳動表示液cを満たし、電圧印加によりITO蒸着ガラスに付着させその反射率Y(X-rite938：日本平版機材)を測定した。

メモリー性：下部電極がステンレスで上部電極がITO蒸着ガラス板で構成される電極間100μmのセルに電気泳動表示液cを満たし、電圧印加によりITO蒸着ガラスに付着させた状態で電圧印加を止める。電圧を切断した時点の反射率(A)と30分後の反射率(B)の変化(A-B)の絶対値をメモリー性とした。よって値は少ないほどメモリー性は高い。

【0093】

30

(実施例2)正帯電微粒子液の調製：平均粒子径0.04μmの酸化チタン70.4部、平均粒子径0.4μmのメチルメタクリレート粒子17.6部、デシルトリメトキシシラン12部、アイソパーL(エクソン化学 社)1012部をジーナス(GENUS PY：ジーナス社)で150MPaの圧力エネルギーにより複合化させ表1に示す平均粒子径(MS2000 シスメックス社製)の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパーLで粒子分6%に調整し、電気泳動表示液aを得た。この粒子は良好な正帯電性を示した。

負帯電微粒子液の調製：平均粒子径0.05μmのチタンブラック70.4部、平均粒子径2.0μmのテフロン(R)粒子17.6部、アイソパーL(エクソン化学 社)1012部をジーナス(GENUS PY：ジーナス社)で150MPaの圧力エネルギーで10パス処理し表1に示す平均粒子径(MS2000 シスメックス社製)の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパーLで粒子分6%に調整し、電気泳動表示液bを得た。この粒子は良好な負帯電性を示した。

40

混合液の調製：上記の電気泳動表示液aと電気泳動表示液bとを同量混合し、電気泳動表示液cを得た。

【0094】

(実施例3)正帯電微粒子液の調製：pH=8.5のカーボンブラック128部と、樹脂であるエチレン-メタクリル酸共重合体N1110H(三井・デュポンポリケミカル社)460部とを、二本ロールで加熱混練後1~10mm角に粗粉碎し、着色チップを得た。次いで、液体窒素にて冷却しながらピンミルで粉碎(冷凍粉碎)し、150μmの目開き

50

のメッシュで分級すると、平均粒子径 $45\ \mu\text{m}$ (SA-CP3L、島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定機) の粒度分布をもつ粉碎物が得られた。

DCPミルによる粉碎：上記粉碎物 120部 アイソパー L 520部 ポントロン P-51 (第4級アンモニウム塩：オリエント化学工業株式会社製) 10部を60分間粉碎し表1に示す平均粒子径 (MS2000 シスメックス社製) の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパー L で不揮発分 10% に調整し、電気泳動表示液 a を得た。この粒子は良好な正帯電性を示した。

負帯電粒子液の調整：平均粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ の酸化チタン 70.4部、平均粒子径 $2.0\ \mu\text{m}$ のテフロン (R) 粒子 17.6部、アイソパー L (エクソン化学 社) 1012部をジーナス (GENUS PY：ジーナス社) で 100MPa の圧力エネルギーにより複 10
 合化させ表1に示す平均粒子径 (MS2000 シスメックス社製) の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパー L で粒子分 6% に調整し、電気泳動表示液 b を得た。この粒子は良好な負帯電性を示した。

混合液の調製：上記の電気泳動表示液 a と電気泳動表示液 b とを等量混合し、電気泳動表示液 c を得た。

【0095】

(実施例4) 正帯電微粒子液の調製：平均粒子径 $0.04\ \mu\text{m}$ の酸化チタン 70.4部、平均粒子径 $0.35\ \mu\text{m}$ のメチルメタクリレート-スチレン粒子 17.6部、デシルトリメトキシシラン 12部、アイソパー L (エクソン化学 社) 1012部をジーナス (GENUS PY：ジーナス社) で 160MPa の圧力エネルギーにより複 20
 合化させ表1に示す平均粒子径 (MS2000 シスメックス社製) の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパー L で粒子分 6% に調整し、電気泳動表示液 a を得た。この粒子は良好な正帯電性を示した。

負帯電粒子液の調整：FINESS RED F2B (東洋インキ製) 128部と、樹脂であるエチレン-メタクリル酸共重合体 N1525 (三井・デュポンポリケミカル社) 460部とを、二本ロールで加熱混練後 1~10mm 角に粗粉碎し、着色チップを得た。次いで、液体窒素にて冷却しながらピンミルで粉碎 (冷凍粉碎) し、 $150\ \mu\text{m}$ の目開きのメッシュで分級すると、平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$ (SA-CP3L、島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定機) の粒度分布をもつ粉碎物が得られた。

DCPミルによる粉碎：上記粉碎物 120部 アイソパー L 520部 ポントロン E-89 (オリエント化学工業株式会社製) 10部を60分間粉碎し表1に示す平均粒子径 (MS2000 シスメックス社製) の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパー L で不揮発分 10% に調整し、電気泳動表示液 b を得た。この粒子は良好な負 30
 帯電性を示した。

混合液の調製：上記の電気泳動表示液 a と電気泳動表示液 b とを等量混合し、電気泳動表示液 c を得た。

【0096】

(比較例1)

正帯電微粒子液の調製：スチレン 5部及びジビニルベンゼン 5部をメタノール 100部と混合し、精密に秤量した開始剤 2,2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.5 40
 部及び安定化剤ポリアクリル酸 2部を容器に入れ数時間窒素をバブリングした。次に、8時間 60 で混合物を攪拌した。その後、第二段階単量体、即ち、メタクリル酸をその容器中に注入し、更に同じ反応条件で攪拌し続けた。この二段階分散重合法で製造された最終生成物は、第二段階単量体として表面にポリメタクリル酸が表面にグラフトしている。こうして平均粒子径 $1.6\ \mu\text{m}$ の良好な白色度を持つ粒子を得た。

重合工程の後、上記の方法で処理し、溶媒洗浄された粒子を、電荷調節剤を添加した誘電体媒体中 (テトラクロロエチレン) に再び分散させ、正に帯電させるためにポリイソブチレンコハク酸無水物を添加し電気泳動表示液 a を得た。

【0097】

負帯電微粒子液の調製：スチレン 5部及びジビニルベンゼン 5部をメタノール 100部と 50

混合し、精密に秤量した開始剤 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.5 部及び安定化剤ポリビニルピロリドン (PVP) 2 部を容器に入れ数時間窒素をバブリングした。次に、8 時間 60 で混合物を攪拌した。その後、第二段階単量体、即ち、アクリルアミド 0.5 部をその容器中に注入し、同じ反応条件で攪拌し続けた。この二段階分散重合法で製造された最終生成物は、第二段階単量体として表面にアクリルアミドがグラフトした高度に架橋したスチレン - ジビニルベンゼンの粒子である。

暗色粒子を形成するため、前の方法により製造された重合体粒子を分散媒体から遠心分離及び分散媒体の傾瀉により分離した。次にそれらを混合し、2 重量 % の四酸化オスミウム水溶液を入れて室温で攪拌反応した。こうして、高度に架橋した平均粒子径 1.5 μm の良好な黒色度を持つ粒子を得た。

10

重合工程の後、最終的重合体粒子生成物をエタノールなどの分散媒体と誘電体媒体の両方に相互に可溶性の溶媒と混合し、その混合物を遠心分離にかけて粒子と液体とを分離し、上澄み液を傾瀉して濃縮した粒子を取り出した。溶媒洗浄された粒子を、電荷調節剤を添加した誘電体媒体中 (テトラクロロエチレン) に再び分散させ、負に帯電させるためにポリイソブチレンスクシンイミドを添加し電気泳動表示液 b を得た。

混合液の調製：上記の電気泳動表示液 a と電気泳動表示液 b とを等量混合し、電気泳動表示液 c を得た。

【0098】

(比較例 2)

正帯電微粒子液の調整：酸化チタン (Ti-PURE R101 : デュポン社) 10 部、デシルトリメトキシシラン 6 部、アイソパー L (エクソン化学 社) 84 部とをホモジナイザーで 60 分攪拌後、超音波処理 (35 W, 45 kHz) を 60 分行い、表 1 に示す平均粒子径 (MS2000 シスメックス社製) の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパー L で粒子分 6 % に調整し、電気泳動表示液 a を得た。

20

負帯電粒子液の調整：実施例 1 に同じ。

混合液の調製：上記の電気泳動表示液 a と電気泳動表示液 b とを等量混合し、電気泳動表示液 c を得た。

【0099】

(比較例 3)

正帯電微粒子液の調整：酸化チタン (Ti-PURE R101 : デュポン社) 300 部と、樹脂であるエチレン - メタクリル酸共重合体 N1525 (三井・デュポンポリケミカル社) 300 部とを、二本ロールで加熱混練後 1 ~ 10 mm 角に粗粉碎し、着色チップを得た。次いで、液体窒素にて冷却しながらピンミルで粉碎 (冷凍粉碎) し、150 μm の目開きのメッシュで分級すると、平均粒子径 45 μm (SA-CP3L、島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定機) の粒度分布をもつ粉碎物が得られた。

30

DCPミルによる粉碎：上記粉碎物 120 部 アイソパー L 520 部 ポントロン P-51 (第 4 級アンモニウム塩 : オリエント化学工業株式会社製) 10 部を 60 分間粉碎し表 1 に示す平均粒子径 (MS2000 シスメックス社製) の電気泳動表示粒子母液を得た。この液をアイソパー L で不揮発分 10 % に調整し、電気泳動表示液 a を得た。この粒子は良好な正帯電性を示した。

40

負帯電粒子液の調整：実施例 1 に同じ。

混合液の調製：上記の電気泳動表示液 a と電気泳動表示液 b とを等量混合し、電気泳動表示液 c を得た。

【0100】

表 1

【表 1】

		粒子径	泳動速度	反射率	メモリ性
		(μm)		(%)	
実施例 1	表示液 a	2.0	○	35	2
	表示液 b	0.05		3	2
実施例 2	表示液 a	0.4	○	32	1
	表示液 b	2.0		4	1
実施例 3	表示液 a	3.5	○	3	1
	表示液 b	2.0		35	2
実施例 4	表示液 a	0.35	○	33	1
	表示液 b	3.7		12	2
比較例 1	表示液 a	1.6	△	34	10(悪い)
	表示液 b	1.5		6	5
比較例 2	表示液 a	0.3	○	38	12(悪い)
	表示液 b	0.05		3	2
比較例 3	表示液 a	3.2	△	10(汚れ)	2
	表示液 b	0.05		3	2

10

20

30

【 0 1 0 1 】

【 発明の効果 】

本発明により、電気泳動速度が早い微粒子を利用した、色汚れやコンタミがなく反射率特性に優れ、かつメモリー性を有する電気泳動表示装置用表示液を提供することが出来た。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の電気泳動性粒子分散液内包マイクロカプセルを用いた電気泳動表示媒体の模式図を示す。

【 符号の説明 】

25 . 基板、26 . 電極、27 . 透明電極、28 . マイクロカプセル充填層（マトリックス層）、29 . 電気泳動性粒子分散液内包マイクロカプセル、30 . スペース

【図 1】

