



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103365023 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201310106833.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.03.29

G02F 1/167(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103365023 A

(56)对比文件

JP 特开2005-345511 A,2005.12.15,

JP 特开2005-345511 A,2005.12.15,

US 2011/0242641 A1,2001.10.06,

(43)申请公布日 2013.10.23

CN 101025537 A,2007.08.29,

(30)优先权数据

086881/2012 2012.04.05 JP

CN 100595662 C,2010.03.24,

(73)专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

CN 100369939 C,2008.02.20,

审查员 王路

(72)发明人 横川忍 小松晴信

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李照明 段承恩

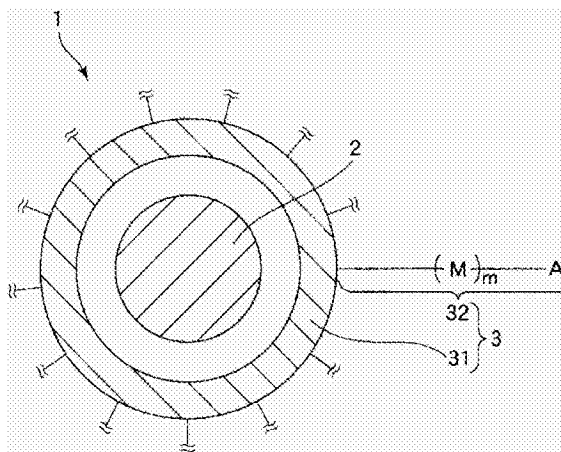
权利要求书2页 说明书30页 附图10页

## (54)发明名称

电泳粒子、电泳粒子的制造方法、电泳分散液、电泳片、电泳装置和电子设备

## (57)摘要

本发明的电泳粒子,其特征在于,具有母粒和覆盖该母粒的至少一部分的被覆层,该被覆层含有由有机聚合物构成的、以胞囊状将母粒包入的壳体,和与该壳体的表面结合的聚合物,聚合物是单体以聚合开始基作为起点,通过活性自由基聚合得到的。



1. 一种电泳粒子,其特征在于,具有母粒、和覆盖所述母粒的至少一部分的被覆层,所述被覆层含有由有机聚合物构成的、以胞囊状将所述母粒包入的壳体,和与该壳体的表面结合的聚合物,

与壳体的表面结合的所述聚合物是单体以聚合开始基作为起点,通过活性自由基聚合而聚合得到的。

2. 如权利要求1所述的电泳粒子,所述壳体形成网状结构,所述网状结构是通过多个所述有机聚合物彼此交联而形成的。

3. 如权利要求2所述的电泳粒子,所述壳体是通过在分散有表面带电荷的所述母粒的水性分散液中,加入具有极性与所述母粒的表面电荷相反的第1极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第1聚合性表面活性剂,并进行混合,接着加入具有第2极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第2聚合性表面活性剂,进行乳化,然后加入聚合引发剂,使聚合反应进行,从而得到的。

4. 如权利要求1~3的任一项所述的电泳粒子,所述单体包含非离子性单体。

5. 如权利要求1~3的任一项所述的电泳粒子,所述单体包含阳离子性单体。

6. 如权利要求1~3的任一项所述的电泳粒子,所述单体包含阴离子性单体。

7. 一种电泳粒子的制造方法,所述电泳粒子包含母粒、和覆盖所述母粒的至少一部分的被覆层,所述制造方法的特征在于,包含以下工序:

使表面带电荷的所述母粒分散在水性分散液中的工序;

向所述水性分散液中加入具有极性与所述母粒的电荷相反的第1极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第1聚合性表面活性剂,并进行混合的工序;

向所述水性分散液中加入具有第2极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第2聚合性表面活性剂,进行乳化的工序;

向所述水性分散液中加入聚合引发剂,使聚合反应进行,从而得到由有机聚合物构成的壳体以胞囊状将所述母粒包入的胞囊化母粒的工序;

向所述水性分散液中加入具有与第2极性基团具有反应性的官能团、和具有聚合开始基的带聚合开始基的化合物,并进行混合,从而使所述带聚合开始基的化合物与所述胞囊化母粒的表面连接起来的工序;以及

向所述水性分散液中加入单体和催化剂,使聚合物在所述胞囊化母粒的表面上形成,从而得到电泳粒子的工序。

8. 如权利要求7所述的电泳粒子的制造方法,所述第2聚合性表面活性剂所具有的所述第2极性基团是羧酸根阴离子基、磺酸根阴离子基或磷酸根阴离子基,所述带聚合开始基的化合物所具有的所述官能团是羟基或氨基。

9. 如权利要求7所述的电泳粒子的制造方法,所述第2聚合性表面活性剂所具有的所述第2极性基团是烷醇盐阴离子基,所述带聚合开始基的化合物所具有的所述官能团是羧基、磺酸基或磷酸基。

10. 如权利要求7~9的任一项所述的电泳粒子的制造方法,所述聚合物是通过使所述单体以所述聚合开始基作为起点,通过活性自由基聚合进行聚合,从而与所述胞囊化母粒的表面连接而形成。

11. 如权利要求7~9的任一项所述的电泳粒子的制造方法,所述带聚合开始基的化合

物,作为所述聚合开始基具有可通过原子转移自由基聚合进行聚合的基团。

12. 一种电泳分散液,其特征在于,含有:

权利要求1~6的任一项所述的电泳粒子,或

通过权利要求7~11的任一项所述的电泳粒子的制造方法制造出的电泳粒子。

13. 一种电泳片,其特征在于,包含基板和配置在所述基板的上方的多个结构体,所述多个结构体的每一个中都装纳有权利要求12所述的电泳分散液。

14. 一种电泳装置,其特征在于,具备权利要求13所述的电泳片。

15. 一种电子设备,其特征在于,具备权利要求14所述的电泳装置。

## 电泳粒子、电泳粒子的制造方法、电泳分散液、电泳片、电泳装置和电子设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电泳粒子、电泳粒子的制造方法、电泳分散液、电泳片、电泳装置和电子设备。

### 背景技术

[0002] 通常,当使电场作用到在液体中分散有微粒的分散体系时,微粒会借助库仑力在液体中移动(泳动),这是人们知道的。该现象被称作“电泳”,近年来利用该电泳来显示所希望的信息(图像)的电泳显示装置作为新的显示装置受到人们关注。

[0003] 该电泳显示装置具有下述特征:具有在停止施加电压的状态下的显示记忆性、大视场角性,以及能够以低电力消耗进行高分辨率的显示等。

[0004] 此外,电泳显示装置,由于是非发光型器件,所以与布朗管之类的发光型显示器件相比,具有对眼睛有益的特征。

[0005] 已经知道了,在这种电泳显示装置中,作为配置在具有电极的一对基板间的电泳分散液,具有由电泳粒子分散在溶剂中而成的分散液。

[0006] 在该构成的电泳分散液中,作为电泳粒子使用包含带正电性的电泳粒子和带负电性的电泳粒子的电泳粒子,通过这样,通过在一对基板(电极)间施加电压就能够显示出所希望的信息(图像)。

[0007] 作为这里的电泳粒子,通常使用相对于基材粒子具有由高分子连接而成的被覆层的粒子,通过形成这种具有被覆层(高分子)的构造,能够使电泳粒子分散在电泳分散液中并带电。

[0008] 此外,这种构造的电泳粒子,可以通过使用例如原子转移自由基聚合反应(atom transfer radical polymerization:ATRP),用以下方式制造。

[0009] 即、准备基材粒子,在该基材粒子的表面上,结合具有聚合开始基的硅烷偶联剂,然后使单体以该聚合开始基作为起点,通过活性自由基聚合而设置聚合的高分子(聚合物),由此制造电泳粒子(参照例如,专利文献1)。

[0010] 但在使用这种ATRP制造电泳粒子的情况,由于电泳粒子是通过在基材粒子的表面上直接连接高分子而形成的,所以电泳粒子的电荷(带电状态)不仅依赖于所连接的高分子,而且还取决于基材粒子的电荷。因此,为了赋予电泳粒子以目标的分散性和带电性,需要将所连接的高分子的数量和带电量根据基材粒子的种类分别进行设定,存在耗费时间和功夫的问题。

[0011] 因此,需要开发出不依赖于基材粒子的电荷、即与基材粒子的种类无关联地,能够赋予电泳粒子以目标分散性和带电性的电泳粒子的制造方法。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2007-225732号公报

## 发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明的目的之一是,提供与基材粒子的种类无关联地、被赋予了目标分散性和带电性的电泳粒子、能够制造被赋予了这种特性的电泳粒子的电泳粒子制造方法,以及使用这种电泳粒子的可靠性高的电泳分散液、电泳片、电泳装置和电子设备。

[0017] 解决课题的方法

[0018] 这样的目的是通过下述的本发明实现的。

[0019] 本发明的电泳粒子其特征在于,具有母粒、和覆盖所述母粒的至少一部分的被覆层,

[0020] 所述被覆层含有由有机聚合物构成的、以胞囊状将所述母粒包入的壳体,和与该壳体的表面结合的聚合物,

[0021] 所述聚合物是单体以聚合开始基作为起点,通过活性自由基聚合得到的。

[0022] 通过这样,能够形成与母粒的种类没有关联地、被赋予了目标分散性和带电性的电泳粒子。

[0023] 本发明的电泳粒子,优选所述壳体形成网状结构,所述网状结构是通过多个所述有机聚合物彼此交联而形成的。

[0024] 通过这样,能够使壳体具有优异的强度,所以能够切实抑制壳体从母粒剥离下来。

[0025] 本发明的电泳粒子,优选所述壳体是通过在分散有表面带电荷的所述母粒的水性分散液中,加入具有极性与所述母粒的表面电荷相反的第1极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第1聚合性表面活性剂,并进行混合,接着加入具有第2极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第2聚合性表面活性剂,进行乳化,然后加入聚合引发剂,使聚合反应进行,从而得到的。

[0026] 通过这样,能够使壳体具有优异的强度,所以能够切实抑制壳体从母粒剥离下来。

[0027] 本发明的电泳粒子中,优选所述单体包含非离子性单体。

[0028] 通过这样,能够使电泳粒子在电泳分散液中不凝聚地分散。即,能够赋予电泳粒子分散性的特性。

[0029] 本发明的电泳粒子,优选所述单体包含阳离子性单体。

[0030] 通过这样,在电泳分散液中电泳粒子成为带正电性的电泳粒子。即、能够赋予电泳粒子带正电性的特性。

[0031] 本发明的电泳粒子,优选所述单体包含阴离子性单体。

[0032] 通过这样,在电泳分散液中电泳粒子成为带负电性的电泳粒子。即、能够赋予电泳粒子带负电性的特性。

[0033] 本发明的电泳粒子的制造方法,所述电泳粒子包含母粒、和覆盖所述母粒的至少一部分的被覆层,所述制造方法的特征在于包含以下工序:

[0034] 使表面带电荷的所述母粒分散在水性分散液中的工序;

[0035] 向所述水性分散液中加入具有极性与所述母粒的电荷相反的第1极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第1聚合性表面活性剂,并进行混合的工序;

[0036] 向所述水性分散液中加入具有第2极性基团、疏水性基团和聚合性基团的第2聚合

性表面活性剂,进行乳化的工序;

[0037] 向所述水性分散液中加入聚合引发剂,使聚合反应进行,从而得到由有机聚合物构成的壳体以胞囊状将所述母粒包入的胞囊化母粒的工序;

[0038] 向所述水性分散液中加入具有与第2极性基团具有反应性的官能团、和具有聚合开始基的带聚合开始基的化合物,并进行混合,从而使所述带聚合开始基的化合物与所述胞囊化母粒的表面连接起来的工序;以及

[0039] 向所述水性分散液中加入单体和催化剂,使聚合物在所述胞囊化母粒的表面上形成,从而得到电泳粒子的工序。

[0040] 通过这样,能够切实地抑制得到的电泳粒子的带电特性受到母粒的电荷的影响,所以能够容易地制造与母粒的种类没有关联地、被赋予了目标分散性和带电性的电泳粒子。

[0041] 本发明的电泳粒子的制造方法中,优选所述第2聚合性表面活性剂所具有的所述第2极性基团是羧酸根阴离子基、磺酸根阴离子基或磷酸根阴离子基,所述带聚合开始基的化合物所具有的所述官能团是羟基或氨基。

[0042] 通过这样,能够切实地使第2极性基团与带聚合开始基的化合物所具有的官能团连接起来。

[0043] 本发明的电泳粒子的制造方法中,优选所述第2聚合性表面活性剂所具有的所述第2极性基团是烷醇盐阴离子基,所述带聚合开始基的化合物所具有的所述官能团是羧基、磺酸基或磷酸基。

[0044] 通过这样,能够使第2极性基团与带聚合开始基的化合物所具有的官能团连接起来。

[0045] 本发明的电泳粒子的制造方法中,优选所述聚合物是通过使所述单体以所述聚合开始基作为起点,通过活性自由基聚合进行聚合,从而与所述胞囊化母粒的表面连接地形成。

[0046] 通过这样,能够容易地制造被赋予了目标的分散性和带电性的电泳粒子。

[0047] 本发明的电泳粒子的制造方法中,所述带聚合开始基的化合物优选作为所述聚合开始基具有可通过原子转移自由基聚合进行聚合的基团。

[0048] 通过这样,能够使聚合开始基和单体进行反应的活性自由基聚合高效进行。

[0049] 本发明的电泳分散液,其特征在于,含有本发明的电泳粒子或由本发明的电泳粒子的制造方法制造出的电泳粒子。

[0050] 通过这样,能够形成具有发挥出优异的分散性和移动性这两者的电泳粒子的电泳分散液。

[0051] 本发明的电泳片,其特征在于,包含基板和配置在所述基板的上方的分别收纳本发明的电泳分散液的多个结构体。

[0052] 通过这样,能够得到可靠性高的电泳片。

[0053] 本发明的电泳装置,其特征在于,具备本发明的电泳片。

[0054] 通过这样,能够得到可靠性高的电泳装置。

[0055] 本发明的电子设备,其特征在于,具备本发明的电泳装置。

[0056] 通过这样,能够得到可靠性高的电子设备。

## 附图说明

- [0057] 图1是显示本发明的电泳粒子的实施方式的纵截面图。
- [0058] 图2是图1所示的电泳粒子所具有的被覆层的模式图。
- [0059] 图3是用于说明本发明的电泳粒子的制造方法的模式图。
- [0060] 图4是显示图3(c)的水性分散液中能够形成的粒子的分散状态的局部放大图、和图3(d)的胞囊化母粒的一形态的局部放大图。
- [0061] 图5是显示图3(c)的水性分散液中能够形成的粒子的另一分散状态的局部放大图、和显示图3(d)的胞囊化母粒的另一形态的局部放大图。
- [0062] 图6是显示图3(c)的水性分散液中能够形成的粒子的分散状态的局部放大图。
- [0063] 图7是显示图3(d)的胞囊化母粒的结构局部放大图。
- [0064] 图8是模式性示出电泳显示装置的实施方式的纵截面的图。
- [0065] 图9是显示图8所示的电泳显示装置的工作原理的模式图。
- [0066] 图10是显示将本发明的电子设备应用于电子纸的实施方式的立体图。
- [0067] 图11是显示将本发明的电子设备应用于显示器的实施方式的图。

## 具体实施方式

[0068] 下面,基于附图所示的优选实施方式来对本发明的电泳粒子、电泳粒子的制造方法、电泳分散液、电泳片、电泳装置和电子设备予以具体说明。

[0069] <电泳粒子>

[0070] 首先,对本发明的电泳粒子予以说明。

[0071] 图1是显示本发明的电泳粒子的实施方式的纵截面图,图2是图1所示的电泳粒子所具有的被覆层的模式图。

[0072] 电泳粒子1具有母粒2和设置在母粒2的表面上的被覆层3。

[0073] 母粒2优选使用例如,颜料粒子、染料粒子、树脂粒子或它们的复合粒子中的至少1种。这些粒子的制造容易。

[0074] 作为构成颜料粒子的颜料,可以列举出例如,苯胺黑、炭黑、钛黑等黑色颜料、二氧化钛、三氧化锑、硫酸钡、硫化锌、锌华、二氧化硅等白色颜料、单偶氮、双偶氮、多偶氮等偶氮系颜料、异吲哚啉酮、铬黄、铁黄、镉黄、钛黄、锑等黄色颜料、喹吡啉酮红、钼铬红等红色颜料、酞菁蓝、阴丹士林蓝、普鲁士蓝、群青、钴蓝等蓝色颜料、酞菁绿等绿色颜料等,可以使用它们中的1种、或将2种以上组合使用。

[0075] 此外,作为构成染料粒子的染料材料,可以列举出例如,オイルイエロー3G(オリエント化学社制)等偶氮化合物类、ファーストオレンジG(BASF社制)等偶氮化合物类、マクロレックスブルーRR(バイエル社制)等蒽醌类、スミプラストグリーンG(住友化学社制)等蒽醌类、オイルブラウンGR(オリエント化学社制)等偶氮化合物类、オイルレッド5303(有本化学社制)和オイルレッド5B(オリエント化学社制)等偶氮化合物类、オイルバイオレット#730(オリエント化学社制)等蒽醌类、スーダンプラックX60(BASF社制)等偶氮化合物、以及蒽醌系的マクロレックスブルーFR(バイエル社制)与偶氮系的オイルレッドX0(カントー化学社制)的混合物,可以使用它们中的1种,或组合2种以上使用。

[0076] 进而,作为构成树脂粒子的树脂材料,可以列举出例如,丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、尿素系树脂、环氧系树脂、聚苯乙烯、聚酯等,可以使用它们中的1种,或组合2种以上使用。

[0077] 此外,作为复合粒子,可以列举出例如,通过用树脂材料覆盖颜料粒子的表面从而被涂覆处理了的粒子、通过用颜料覆盖树脂粒子的表面从而被涂覆处理了的粒子、由将颜料和树脂材料以适当的组成比混合而成的混合物构成的粒子等。

[0078] 再者,通过适当选择作为母粒2使用的颜料粒子、树脂粒子和复合粒子的种类,能够将电泳粒子1的颜色设定成所希望的颜色。

[0079] 再者,为了在后述电泳粒子的制造方法中,第1聚合性表面活性剂61能够在母粒2上取向,母粒2的表面具有电荷是必要的。但由于颜料粒子、树脂粒子和复合粒子的种类不同,有不具有电荷或其电荷量不充分的情况,因此在这些情况,优选预先实施吸附上偶联剂、表面活性剂等具有极性的化合物的处理,从而对母粒2的表面赋予电荷。

[0080] 母粒2,其表面的至少一部分(图示的构造中是几乎全部)被被覆层3覆盖。

[0081] 本发明中,被覆层3在结构上包含以胞囊状(细胞状)将母粒2包入的壳体31、和与该壳体31的表面结合的多个聚合物32。

[0082] 通过这样地采取由壳体31将母粒2以胞囊状(细胞状)包入的结构,能够切实地抑制母粒(基材粒子)2的电荷带来的影响。因此,通过设定聚合物32的种类和数量等,能够切实地抑制或防止赋予给电泳粒子1的分散性和带电性等特性根据母粒2的电荷而变化。即、电泳粒子1能够与母粒2的种类无关联地发挥出目标分散性和带电性等特性。

[0083] 壳体31由有机聚合物构成,只要是能够通过该有机聚合物以胞囊状将母粒2包入,就没有特殊限定,但特别优选通过使多个有机聚合物彼此交联而形成网状结构(连结结构)。通过这样,能够使壳体31具有优异的强度,所以能够切实地抑制壳体31从母粒2剥离。

[0084] 该结构的壳体31,可以通过例如,向分散有表面带电荷的母粒2的水性分散液90中加入具有极性与母粒2的表面电荷相反的第1极性基团611、疏水性基团612和聚合性基团613的第1聚合性表面活性剂61,并进行混合,接下来,加入具有第2极性基团621、疏水性基团622和聚合性基团623的第2聚合性表面活性剂62,进行乳化,然后加入聚合引发剂,使聚合反应进行,从而得到,关于该方法,在后述的电泳粒子制造方法中具体叙述。

[0085] 聚合物32是单体通过活性自由基聚合进行聚合而成的,是用于发挥在后述的电泳分散液中的电泳粒子1的特性而使用的。

[0086] 单体,为了能够通过活性自由基聚合进行聚合而具有聚合基团,基于赋予给电泳粒子1的特性而被分类成非离子性单体、阳离子性单体和阴离子性单体。再者,作为单体所具有的聚合基团,可以列举出例如,乙烯基、苯乙烯基、(甲基)丙烯酰基之类的含碳碳双键的基团。

[0087] 通过作为单体使用包含非离子性单体的单体,并通过活性自由基聚合来形成聚合物32,能够使聚合物32相对于在后述电泳分散液中含有的分散介质显示出优异的亲和性。因此,能够使具有该聚合物32的电泳粒子1在电泳分散液中不凝聚地分散。即、能够赋予电泳粒子1分散性的特性。

[0088] 作为这种非离子性单体,可以列举出例如,1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂

基酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸五氟丙酯等丙烯酸系单体、苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2-丙基苯乙烯、3-丙基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、2-异丙基苯乙烯、3-异丙基苯乙烯、4-异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯等苯乙烯系单体。

[0089] 此外,通过作为单体使用包含阳离子性单体的单体,并通过活性自由基聚合来形成聚合物32,能够使聚合物32在后述电泳分散液中带正电。因此,在电泳分散液中具有该聚合物32的电泳粒子1成为带正电性的电泳粒子(正电泳粒子)。即、能够赋予电泳粒子1带正电性的特性。

[0090] 作为这种阳离子性单体,可以列举出例如,其结构中具有氨基的单体,具体地可以列举出,(甲基)丙烯酸氨基甲酯、(甲基)丙烯酸氨基乙酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-乙基-N-苯基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、4-乙基吡啶、甲基丙烯酰基氯化胆碱等。

[0091] 此外,通过作为单体使用包含阴离子性单体的单体,并通过活性自由基聚合来形成聚合物32,能够使聚合物32在后述电泳分散液中带负电。因此,在电泳分散液中具有这种聚合物32的电泳粒子1成为带负电性的电泳粒子(负电泳粒子)。即、能够赋予给电泳粒子1带负电性的特性。

[0092] 作为这种阴离子性单体,可以列举出例如,在其结构中具有羧基或磺酰基的单体,具体地可以列举出,(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧甲酯、(甲基)丙烯酸羧乙酯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯乙酸、乙烯基苯丙酸、乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酸磺基甲酯、(甲基)丙烯酸2-磺基乙酯等。

[0093] 如以上那样,可以通过由各种单体聚合来形成聚合物32,所以通过设定由这些单体产生的结构单元的数量,可以将来自各种单体的特性以所希望的程度赋予给聚合物32。

[0094] 再者,由单体得到的聚合物32,在以M表示单体,以X表示后述聚合引发剂所具有的聚合开始基时,能够以图2那样的模式图表示。

[0095] 这种电泳粒子1,例如,可以通过以下方式制造。

[0096] <电泳粒子的制造方法>

[0097] 下面对电泳粒子1的制造方法(本发明的电泳粒子的制造方法)予以说明。

[0098] 再者,以下说明的电泳粒子1的制造方法是先获得由壳体31将母粒2以胶囊状包入的胶囊化母粒5,然后使多个聚合物32在该胶囊化母粒5的表面上生成,从而得到电泳粒子1的方法。

[0099] 图3是对本发明的电泳粒子的制造方法予以说明的模式图,图4(a)是显示在图3(c)的水性分散液中能够形成的粒子分散状态的局部放大图,图4(b)是显示图3(d)的胶囊化母粒的一形态的局部放大图。

[0100] 此外,图5(a)是显示在图3(c)的水性分散液中能够产生的粒子的另一分散状态的局部放大图,图5(b)是显示图3(d)的胶包囊化母粒的另一形态的局部放大图。

[0101] 电泳粒子1制造方法包含以下工序:[1]使表面带电荷的母粒2分散在水性分散液90中的工序:[2]向水性分散液90中加入具有极性与母粒2的电荷64相反的第1极性基团611、疏水性基团612和聚合性基团613的第1聚合性表面活性剂61,并进行混合的工序:[3]

向水性分散液90中加入具有第2极性基团621、疏水性基团622和聚合性基团623的第2聚合性表面活性剂62,并进行乳化的工序; [4] 向水性分散液90中加入聚合引发剂80,使聚合反应进行,从而得到由有机聚合物构成的壳体31将母粒2以胞囊状包入的胞囊化母粒5的工序; [5] 向水性分散液90中加入具有与第2极性基团621具有反应性的官能团Z、和具有聚合开始基A的带聚合开始基的化合物33,并进行混合,使带聚合开始基的化合物33与胞囊化母粒5的表面连接的工序; [6] 向水性分散液90中加入单体M和催化剂,形成聚合物32,从而得到电泳粒子1的工序; [7] 从水性分散液90中回收电泳粒子1的工序; 以及, [8] 将电泳粒子1干燥的工序。

[0102] 通过这样在形成聚合物32之前,先形成以胞囊状(细胞状)将母粒2包入的壳体31,能够切实地抑制母粒(基材粒子)2的电荷对得到的电泳粒子1的带电特性的影响,所以能够与母粒2的种类无关联地、容易地制造被赋予了目标的分散性和带电性的电泳粒子1。

[0103] 下面,针对前述各工序,列举能够在水性分散液90中产生的分散状态而进行说明。但下面所列举的电泳分散液的分散状态包含推断的状态。

[0104] [1] 首先,使表面具有电荷64的母粒2分散在水性分散液90中。

[0105] 作为水性分散液90,优选例如,单独使用蒸馏水、离子交换水、纯水、超纯水、RO水等各种水,或使用以水为主成分、混合有甲醇、乙醇等各种低级醇而成的水性分散液90。

[0106] [2] 接下来,如图3(a)所示,向水性分散液90中加入具有极性与母粒2的电荷64相反的第1极性基团611、疏水性基团612和聚合性基团613的第1聚合性表面活性剂61,并进行混合。

[0107] 此时,第1聚合性表面活性剂61的添加量,优选为根据母粒2的使用量换算出的具有电荷64的极性基团的总摩尔数(=所使用的母粒2的重量[g]×母粒2的具有电荷64的极性基团的量[mo1/g])的0.5~2倍摩尔的范围,进而优选在0.8~1.2倍摩尔的范围。通过变为0.5倍摩尔以上的添加量,能够离子性很强地与具有电荷64的母粒2结合,从而容易地进行胞囊化。另一方面,通过为2倍摩尔以下的添加量,能够减少未吸附在母粒2上的第1聚合性表面活性剂61的产生,防止不具有母粒2作为芯物质的聚合物粒子(仅由聚合物形成的粒子)的产生。

[0108] 此外,还可以根据需要,向水性分散液90照射规定时间的超声波。通过这样,能够极其高度控制在母粒2的周围存在的第1聚合性表面活性剂61的配置形态。

[0109] 具体地说,在母粒2具有负的电荷64的情况,作为第1聚合性表面活性剂61可以使用阳离子性的聚合性表面活性剂。与此相对,在母粒2具有正的电荷64的情况,作为第1聚合性表面活性剂61可以使用阴离子性的聚合性表面活性剂。

[0110] 作为阳离子性的聚合性表面活性剂所具有的阳离子性基团,可以列举出例如,伯胺阳离子基、仲胺阳离子基、叔胺阳离子基、季铵阳离子基、季~~磷~~阳离子基、铈阳离子基、吡啶鎓阳离子基等。

[0111] 其中,作为阳离子性基,优选选自伯胺阳离子基、仲胺阳离子基、叔胺阳离子基和季铵阳离子基中的1种。

[0112] 作为阳离子性的聚合性表面活性剂所具有的疏水性基团,优选含有烷基和芳基中的至少一者。

[0113] 作为阳离子性的聚合性表面活性剂所具有的聚合性基团,优选能够自由基聚合的

不饱和烃基。

[0114] 此外,在能够自由基聚合的不饱和烃基中,优选选自乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯基、乙烯叉基、亚乙烯基中的1种。进而,特别是可以列举出其中的丙烯酰基、甲基丙烯酰基作为更优选例。

[0115] 作为阳离子性的聚合性表面活性剂的例子,可以列举出日本特公平4-65824号公报中记载的阳离子性的烯丙基衍生物等。作为阳离子性的聚合性表面活性剂的具体例,可以列举出甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯氯化甲烷盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯氯化苄盐、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基氯化铵等。

[0116] 此外,作为阳离子性的聚合性表面活性剂,可以使用市售品。可以列举出例如,アクリエステルDMC(三菱レイオン(株))、アクリエステルDML60(三菱レイオン(株))、C-1615(第一工业制药(株))等。

[0117] 以上所例示出的阳离子性的聚合性表面活性剂可以单独使用,或作为2种以上的混合物使用。

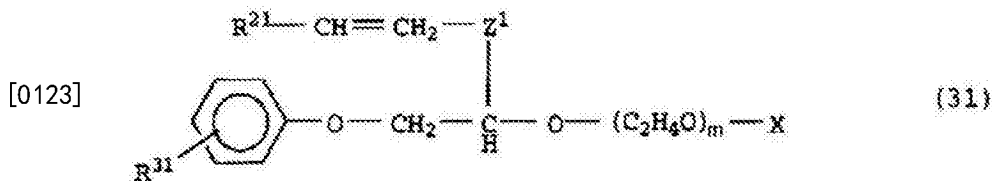
[0118] 另一方面,作为阴离子性的聚合性表面活性剂所具有的阴离子性基,可以列举出例如,磺酸根阴离子基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、亚磺酸根阴离子基(-RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>,R表示碳原子数1~12烷基或苯基、其改性体)、羧酸根阴离子基(-COO<sup>-</sup>)、磷酸根阴离子基(-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、烷醇盐阴离子基(-O<sup>-</sup>)等,但优选是选自它们中的1种。

[0119] 作为阴离子性的聚合性表面活性剂所具有的疏水性基团,可以使用能够与前述阳离子性的聚合性表面活性剂所具有的疏水性基团同样的疏水性基团。

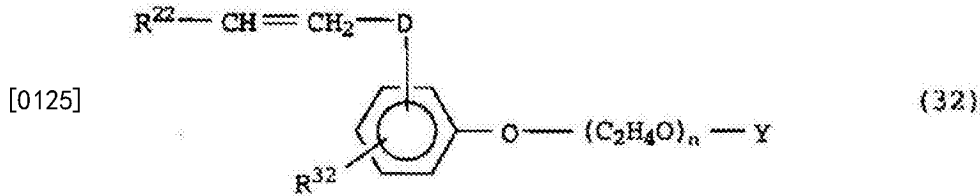
[0120] 作为阴离子性的聚合性表面活性剂所具有的聚合性基团,可以使用与前述阳离子性的聚合性表面活性剂所具有的聚合性基团同样的聚合性基团。

[0121] 作为阴离子性的聚合性表面活性剂的例子,可以列举出日本特公昭49-46291号公报、日本特公平1-24142号公报、或日本特开昭62-104802号公报中记载的阴离子性的烯丙基衍生物、日本特开昭62-221431号公报中记载的阴离子性的丙烯基衍生物、日本特开昭62-34947号公报或特开昭55-11525号公报中记载的阴离子性的丙烯酸衍生物、日本特公昭46-34898号公报或日本特开昭51-30284号公报中记载的阴离子性的衣康酸衍生物等。

[0122] 作为这种阴离子性的聚合性表面活性剂的具体例,优选通式(31)所示的化合物或通式(32)所示的化合物。

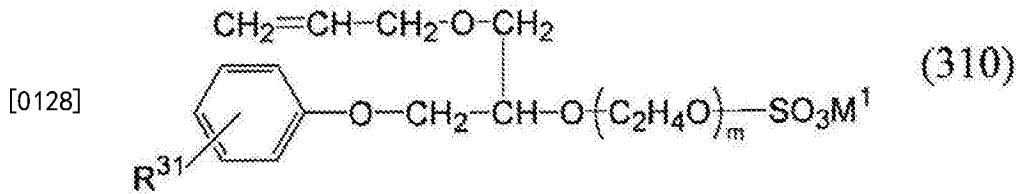


[0124] [式中,R<sup>21</sup>和R<sup>31</sup>分别独立地表示氢原子或碳原子数1~12的烃基,Z<sup>1</sup>表示碳-碳之间的单键或式-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-所示的基团,m表示2~20的整数,X表示式-SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>所示的基团,M<sup>1</sup>是碱金属阳离子、铵盐阳离子、或烷醇胺阳离子]



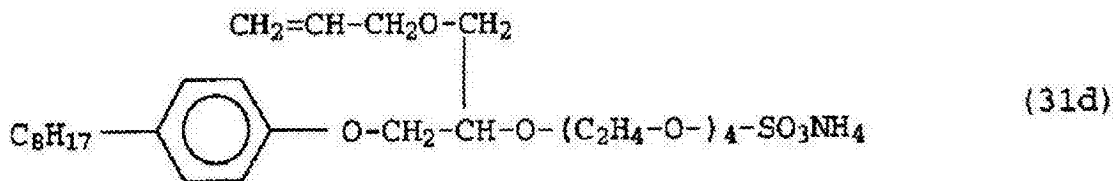
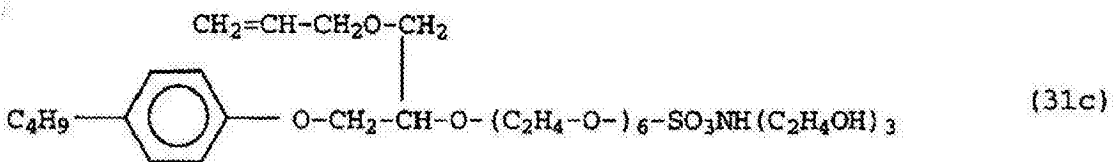
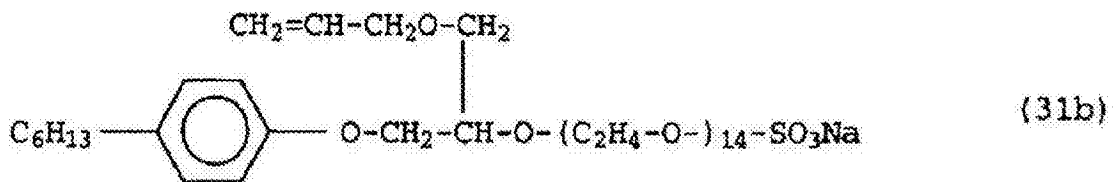
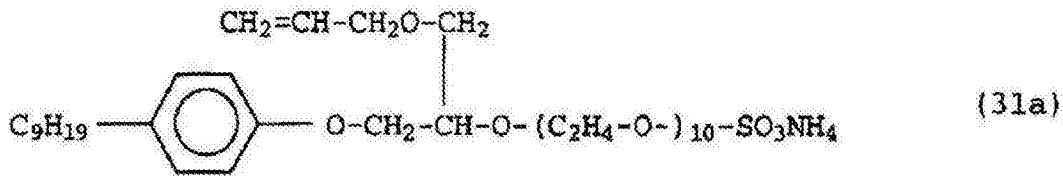
[0126] [式中, R<sup>22</sup>和R<sup>32</sup>分别独立地表示氢原子或碳原子数1~12烷基, D表示碳-碳之间的单键或式-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-所示的基团, n表示2~20的整数, Y表示式-SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>所示的基团, M<sup>2</sup>表示碱金属阳离子、铵盐阳离子、或烷醇胺阳离子]

[0127] 上述式(31)所示的聚合性表面活性剂在日本特开平5-320276号公报、或日本特开平10-316909号公报中有记载。通过适当调整式(31)中的R<sup>21</sup>和X的种类, 能够与母粒2所具有的电荷64的电荷量的程度匹配。作为式(31)所示的优选的聚合性表面活性剂, 可以列举出下述式(310)所示的化合物, 具体地说, 可以列举出下述式(31a)~(31d)所示的化合物。



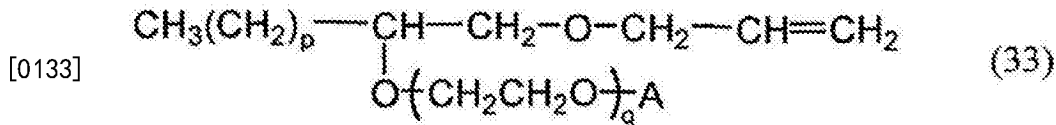
[0129] [式中, R<sup>31</sup>、m、M<sup>1</sup>与式(31)所示化合物中的含义同样]

[0130]



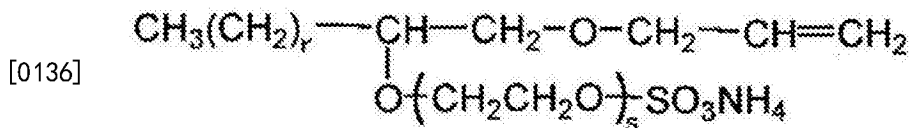
[0131] 旭电化工业株式会社のアデカリアソープSE-10N是式(310)所示的化合物中M<sup>1</sup>为NH<sub>4</sub>、R<sup>31</sup>为C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>、m=10的化合物。旭电化工业株式会社のアデカリアソープSE-20N是式(310)所示的化合物中M<sup>1</sup>为NH<sub>4</sub>、R<sup>31</sup>为C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>、m=20的化合物。

[0132] 此外,作为阴离子性的聚合性表面活性剂,优选例如通式(33)所示的化合物。



[0134] [式中,p为9或11,q为2~20的整数,A为-SO<sub>3</sub>M<sup>3</sup>所示的基团,M<sup>3</sup>是碱金属阳离子、铵盐阳离子或烷醇胺阳离子]

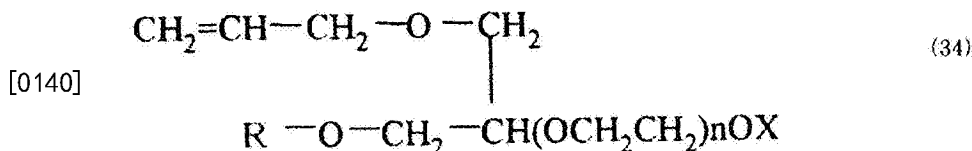
[0135] 作为式(33)所示的优选的阴离子性的聚合性表面活性剂,可以列举出以下的化合物。



[0137] [式中,r为9或11,s为5或10]

[0138] 作为所述阴离子性的聚合性表面活性剂,可以使用市售品。可以列举出例如,第一工业制药株式会社のアクアロンKH系列(アクアロンKH-5、アクアロンKH-10)等。アクアロンKH-5是上述式所示化合物中r为9、s为5的化合物、与r为11、s为5的化合物的混合物。アクアロンKH-10是上述式所示化合物中r为9、s为10的化合物、与r为11、s为10的化合物的混合物。

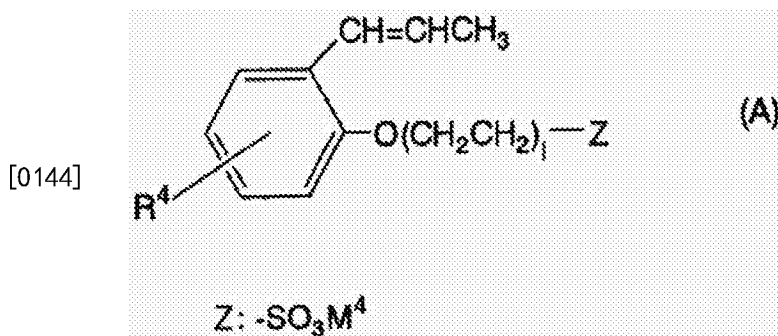
[0139] 此外,作为阴离子性的聚合性表面活性剂,优选下述式(34)所示的化合物。



[0141] [式中,R为碳原子数8~15的烷基,n为2~20的整数,X为-SO<sub>3</sub>B所示的基团,B为碱金属阳离子、铵盐阳离子或烷醇胺阳离子。]

[0142] 作为上述阴离子性的聚合性表面活性剂,还可以使用市售品。作为市售品,可以列举出例如,旭电化工业株式会社制的アデカリアソープSR系列(アデカリアソープSR-10、SR-20、R-1025)(以上为商品名)等。アデカリアソープSR系列是上述通式(34)中B为NH<sub>4</sub>所表示的化合物,SR-10为n=10的化合物,SR-20为n=20的化合物。

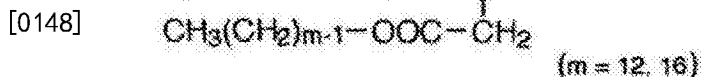
[0143] 此外,作为阴离子性的聚合性表面活性剂,优选下述式(A)所示的化合物。



[0145] [上述式中, R<sup>4</sup>表示氢原子或碳原子数1~12烷基, I表示2~20的数, M<sup>4</sup>表示碱金属阳离子、铵盐阳离子、或烷醇胺阳离子。]

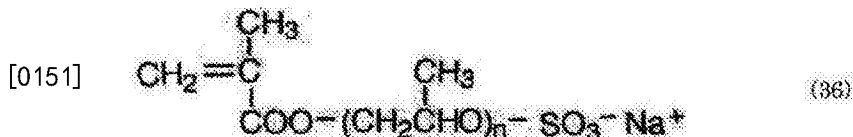
[0146] 作为上述阴离子性的聚合性表面活性剂, 可以使用市售品。作为市售品, 可以列举出例如, 第一工业制药株式会社制的アクアロンHS系列(アクアロンHS-10、HS-20、和HS-1025) (以上为商品名)。

[0147] 此外, 作为本发明中使用的阴离子性的聚合性表面活性剂, 可以列举出例如, 通式(35)所示的烷基烯丙基磺基琥珀酸钠盐。



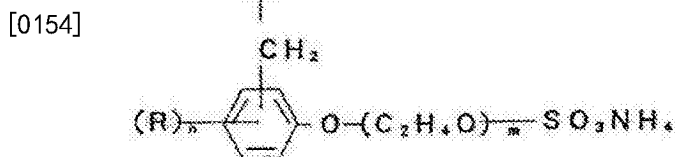
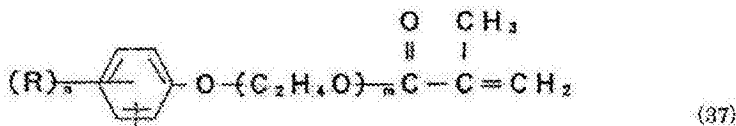
[0149] 作为上述阴离子性的聚合性表面活性剂, 可以使用市售品。作为市售品, 可以列举出例如, 三洋化成工业株式会社のエレミノールJS-2, 其是上述通式(35)中m=12所表示的化合物。

[0150] 此外, 作为本发明中使用的阴离子性的聚合性表面活性剂, 可以列举出例如, 通式(36)所示的甲基丙烯酰氧基聚氧化烯硫酸酯钠盐。下述式中的n为1~20。



[0152] 作为上述阴离子性的聚合性表面活性剂, 还可以使用市售品。作为市售品, 可以列举出例如, 三洋化成工业株式会社のエレミノールRS-30, 其是上述通式(36)中n=9所表示的化合物。

[0153] 此外, 作为本发明中使用的阴离子性的聚合性表面活性剂, 可以使用例如, 通式(37)所示的化合物。



[0155] 作为上述阴离子性的聚合性表面活性剂, 还可以使用市售品, 日本乳化剂株式会社的Antox MS-60与此相当。

[0156] 以上所例示的阴离子性的聚合性表面活性剂, 可以单独使用, 或作为2种以上的混合物使用。

[0157] 进而, 构成壳体31的有机聚合物, 优选具有由疏水性单体衍生出的重复结构单元。

[0158] 该疏水性单体在其分子结构中至少具有疏水性基团和聚合性基团。通过含有这种疏水性单体, 能够提高壳体31的疏水性和聚合性。结果、能够提高壳体31的机械强度和耐久性。

[0159] 其中, 作为疏水性基团, 可以例示脂肪族烃基、脂环式烃基和芳香族烃基中的至少

1种。

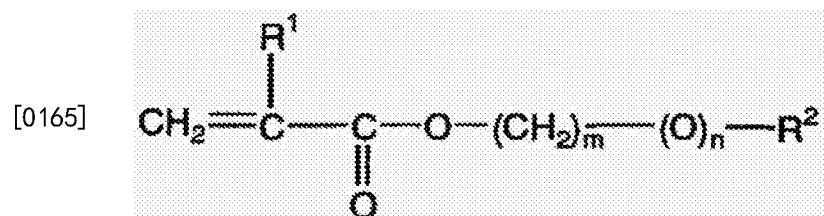
[0160] 作为脂肪族烃基可以列举出甲基、乙基、丙基等,作为脂环式烃基可以列举出环己基、双环戊烯基、双环戊基、异冰片基等,作为芳香族烃基可以列举出苄基、苯基、萘基等。

[0161] 此外,作为聚合性基团,优选是能够进行自由基聚合的不饱和烃基的、选自乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯基、乙烯叉基和亚乙烯基中的1种。

[0162] 作为疏水性单体的具体例,可以列举出苯乙烯和甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、二乙烯基苯等苯乙烯衍生物;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸丁氧基乙基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸双环戊基酯、丙烯酸双环戊烯基酯、丙烯酸双环戊烯基氧乙基酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸异冰片基酯等单官能丙烯酸酯类;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸丁氧基甲酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸双环戊基酯、甲基丙烯酸双环戊烯基酯、甲基丙烯酸双环戊烯基氧乙基酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯等单官能甲基丙烯酸酯类;烯丙基苯、3-环己基丙酸烯丙基酯、1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯、苯氧基乙酸烯丙基酯、苯基乙酸烯丙基酯、烯丙基环己烷、多价羧酸烯丙基酯等烯丙基化合物;富马酸、马来酸、衣康酸的酯类;N-取代马来酰亚胺、环状烯烃等具有自由基聚合性基团的单体。疏水性单体可以适当选择满足上述要求特性的单体。其添加量可任意决定。

[0163] 进而,构成壳体31的有机聚合物,优选具有由交联性单体衍生出的重复结构单元和/或由下述通式(1)所示的单体衍生出重复结构单元。

[0164] 通式(1)



[0166] [其中,R<sup>1</sup>表示氢原子或甲基。R<sup>2</sup>表示叔丁基、脂环式烃基、芳香族烃基、或杂环基。m表示0~3,n表示0或1整数。]

[0167] 通过使构成壳体31的有机聚合物具有由交联性单体衍生出的重复结构单元,能够在聚合物中形成更致密的交联结构,所以能够提高壳体31、进而电泳粒子1的机械强度。

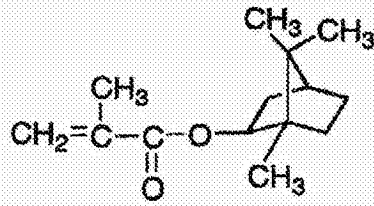
[0168] 通过使有机聚合物具有由通式(1)所示的单体衍生出的重复结构单元,借助作为“大体积”基团的上述R<sup>2</sup>基,壳体31的分子的变容易度降低,即、分子的运动性受到拘束,壳体31的机械强度提高。此外,通过使壳体31中存在作为“大体积”基团的上述R<sup>2</sup>基,壳体31变得耐溶剂性优异。通式(1)中,作为R<sup>2</sup>所示的脂环式烃基,可以列举出例如环烷基、脂肪族环烯基、异冰片基、双环戊基、双环戊烯基、金刚烷基、四氢呋喃基等。

[0169] 作为交联性单体的具体例,可以列举出具有2个以上的选自乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯基、乙烯叉基、亚乙烯基中的1种以上不饱和烃基的化合物,例如乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、烯丙基丙烯酸酯、双(丙烯酰氧基乙基)羟基乙基异氰脲酸酯、双(丙烯酰氧基

新戊二醇)己二酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二丙烯酰氧基丙烷、2,2-双(4-(丙烯酰氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(丙烯酰氧基乙氧基·二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(丙烯酰氧基乙氧基·聚乙氧基)苯基)丙烷、羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、双酚A双(聚氧丙烯丙烯酸酯)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、双环戊基二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、四溴双酚A二丙烯酸酯、三甘油二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、四溴双酚A二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸双环戊基酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A双(聚氧丙烯甲基丙烯酸酯)、二季戊四醇单羟基五甲基丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三甘油二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、间苯二甲酸二烯丙基酯、二甘醇双烯丙基碳酸酯等。

[0170] 作为上述通式(1)所示的单体的具体例,可以列举出例如,以下的单体。

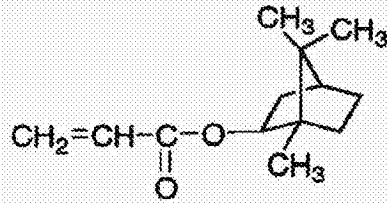
甲基丙烯酸异冰片基酯



耐气候性  
均聚物

Tg 155°C  
(180°C)

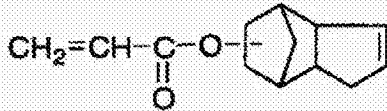
丙烯酸异冰片基酯



耐气候性  
均聚物

Tg 94°C

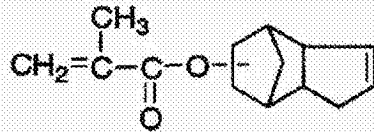
丙烯酸双环戊烯基酯



赋予与丙烯酸系树脂的  
紧密附着性  
均聚物 Tg 120°C

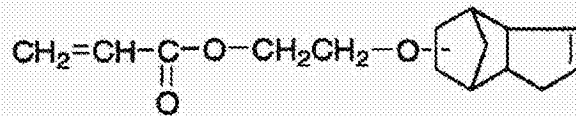
[0171]

甲基丙烯酸双环戊烯基酯



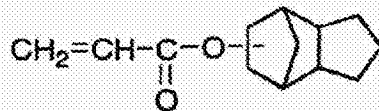
耐药品性

丙烯酸双环戊烯基氧乙基酯



赋予紧密  
附着性

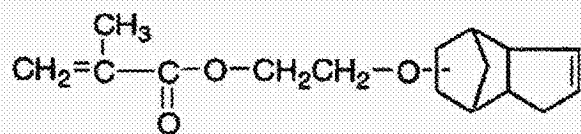
丙烯酸双环戊烯基酯



低吸湿性  
耐气候性  
均聚物

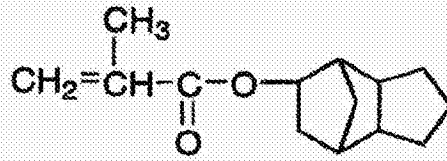
Tg 120°C

甲基丙烯酸双环戊烯基氧乙基酯



耐药品性

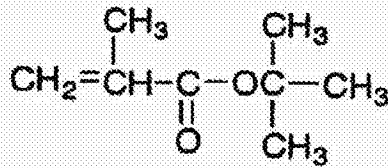
## 甲基丙烯酸双环戊基酯



低吸湿性  
耐气候性  
均聚物

Tg 175°C

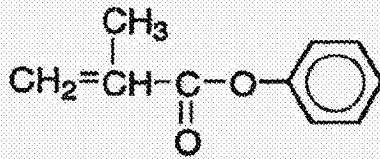
## 甲基丙烯酸叔丁酯



均聚物

Tg 107°C

## 甲基丙烯酸苄酯

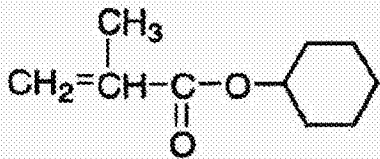


[0172]

均聚物

Tg 54°C

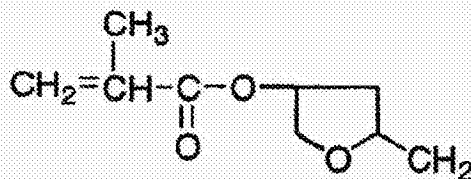
## 甲基丙烯酸环己酯



均聚物

Tg 66°C

## 甲基丙烯酸四氢糠基酯



均聚物

Tg 60°C

[0173] [3] 接下来,如图3 (b) 所示,向水性分散液90中加入具有第2极性基团621、疏水性基团622和聚合性基团623的第2聚合性表面活性剂62,如图3 (c) 所示那样进行乳化。

[0174] 再者,在选自以下的条件(A)~(E)中,通过在本工序中设定(A)、与选自(B)、(C)、(D)和(E)中的至少1个条件,能够控制壳体31表面上的带电极性和带电量。

[0175] (A)加入的第2聚合性表面活性剂62所具有的第2极性基团621的极性、

[0176] (B)第2聚合性表面活性剂62中的第2极性基团621的数量、

[0177] (C)第2极性基团621的价态、

[0178] (D)第2极性基团621的分子数、

[0179] (E)第2聚合性表面活性剂62的添加量、

[0180] 此外,第2聚合性表面活性剂62的添加量,优选为在上述工序[2]中添加的第1聚合性表面活性剂61的1~10倍摩尔程度的范围,进而优选为1~5倍摩尔程度的范围。通过为1倍摩尔以上的添加量,能够更精密地进行壳体31的带电量的控制。另一方面,通过为10倍摩尔以下的添加量,能够抑制不参与壳体31的形成的亲水性单体的产生,并且能够防止胞囊化母粒5以外的、不存在芯物质的聚合物粒子产生。

[0181] 进而,还可以根据需要向水性分散液90照射规定时间的超声波。通过这样,能够极其高度控制在母粒2的周围存在的第2聚合性表面活性剂62的配置形态。

[0182] 作为第2聚合性表面活性剂62,可以列举出作为前述第1聚合性表面活性剂所列举出的活性剂中的、能够在后续工序[5]中与具有聚合开始基的聚合引发剂反应的、具有伯胺阳离子基、仲胺阳离子基、叔胺阳离子基、季铵阳离子基之类的阳离子性基团、磺酸根阴离子基、亚磺酸根阴离子基、羧酸根阴离子基、磷酸根阴离子基、烷醇盐阴离子基之类的阴离子性基团的聚合性表面活性剂。

[0183] [4]接下来,如图3(c)所示那样,向水性分散液90中加入聚合引发剂80使聚合反应进行。通过这样,如图3(d)所示,得到以胞囊状将母粒2包入由有机聚合物构成的壳体31的胞囊化母粒5。

[0184] 此时,根据需要,将水性分散液90的温度升温到规定的温度(聚合引发剂80的活化温度)。通过这样,能够切实地使聚合引发剂80活化,使水性分散液90中的聚合反应很好地进行。

[0185] 作为聚合引发剂80,优选水溶性的聚合引发剂,可以列举出过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、2,2-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐、或4,4-偶氮二(4-氰基戊酸)等,可以使用它们中的1种、或组合2种以上使用。

[0186] 这里可以推测到:通过作为上述说明的水性分散液90中的聚合的乳化聚合法,第1聚合性表面活性剂61和各单体显示出以下反应。再者,下面对在上述工序[2]中还添加疏水性单体的情况予以说明。

[0187] 先使母粒2所具有的电荷64上吸附第1聚合性表面活性剂61,照射超声波,然后加入疏水性单体,进而加入第2聚合性表面活性剂62,照射超声波进行处理,由此形成以下状态:在母粒2的周围存在的第1聚合性表面活性剂61和单体的配置形态被非常高度的控制,在最内壳、第1极性基团611朝者母粒2而取向,并且在最外壳、第2极性基团621朝向水性分散液90而取向。然后通过乳化聚合,在保持该被高度控制的形态的状况下单体转变成有机聚合物,形成壳体31,从而形成以胞囊状将母粒2包入壳体31中的胞囊化母粒5。

[0188] 通过上述方法,能够减少作为副生成物的水溶性的低聚物和聚合物的生成。由此能够降低分散有所得到的胞囊化母粒5的水性分散液90的粘度,能够更容易地进行超滤等

纯化工序。

[0189] 上述聚合反应,优选在具备超声波发生器、搅拌机、回流冷却器、滴液漏斗和温度调节器的反应容器内进行。

[0190] 聚合反应中,通过提高温度至加入到反应体系(水性分散液90)内的聚合引发剂80的开裂温度,使聚合引发剂80开裂,产生引发剂自由基。通过该引发剂自由基攻击各聚合性表面活性剂61、62的不饱和基团和单体的不饱和基团,从而聚合反应开始进行。

[0191] 聚合引发剂80向反应系内的添加,能够通过例如,将由水溶性的聚合引发剂80溶解在纯水中而形成的水溶液滴加到反应容器内,从而容易地实施。此时,既可以向被加热到聚合引发剂80能够被活化的温度的水性分散液90中一次性或分批次添加含有聚合引发剂80的水溶液,也可以连续性添加。

[0192] 此外,也可以在添加聚合引发剂80后,将水性分散液90加热到聚合引发剂80可被活化的温度。

[0193] 再者,优选前述那样地,作为聚合引发剂80使用水溶性的聚合引发剂,将其溶解在纯水中,将得到的水溶液滴加到反应容器内的水性分散液90中。通过这样,添加的聚合引发剂80开裂,产生引发剂自由基,它们攻击各聚合性表面活性剂61、62的聚合性基团和聚合性单体的聚合性基团,从而引起聚合反应。聚合温度和聚合反应时间根据使用的聚合引发剂80的种类和聚合性单体的种类而不同,只要是本领域的技术人员,就能够容易地设定合适的优选聚合条件。

[0194] 反应体系内的聚合引发剂80的活化,通过前述那样地,将水性分散液90升温到规定的聚合温度,就能够更好地实施。聚合温度优选为60~90℃的范围。此外,聚合时间优选为3~10小时。

[0195] 以上那样得到的胞囊化母粒5是母粒2被壳体31包裹而成的。

[0196] 这里,基于图4来更详细地说明在如此得到的胞囊化母粒5的制造过程中各聚合性表面活性剂和各单体所表现出的举动的一个例子。

[0197] 在将第1聚合性表面活性剂61加入到水性分散液90中时,母粒2所具有的电荷64和第1聚合性表面活性剂61的第1极性基团611就会离子性地键合。彼此相反的极性结合在一起,两者的极性被抵消。

[0198] 此外,该第1聚合性表面活性剂61的第1疏水性基团612、和第2聚合性表面活性剂62的疏水性基团622彼此相对,第2聚合性表面活性剂62的第2极性基团621朝向水性分散液90侧而取向,形成图4(a)所示那样的胶束样结构。

[0199] 如果以该状态进行聚合反应,则在母粒2的表面上就会形成保持有上述结构的图4(b)所示的有机聚合物构成的壳体31。即、聚合反应前的母粒2周围存在的各聚合性表面活性剂61、62的配置形态被非常高度地控制。然后通过乳化聚合反应,在保持该高度被控制的形态的状况下聚合性表面活性剂61、62和各单体被转化成有机聚合物。因此,由该方法制造出的胞囊化母粒5是以极其高的精度控制结构而成的。

[0200] 此外,基于图5来说明各聚合性表面活性剂和各单体所显示的另一举动的一个例子。

[0201] 第1聚合性表面活性剂61,如图5(a)所示,其第1极性基团611朝向具有负电荷64的母粒2而取向,借助离子性的强键而吸附。并且通过疏水性相互作用,第2聚合性表面活性剂

62的疏水性基团622和聚合性基团623面向该第1聚合性表面活性剂61的疏水性基团612和聚合性基团613,第2聚合性表面活性剂62的第2极性基团621朝向水性分散液90的存在方向、即远离母粒2的方向。

[0202] 此外,在母粒2的表面上具有以特定密度化学键合上的负电荷64,并且在负的电荷64的彼此之间具有疏水区域70,另一第1聚合性表面活性剂61”的疏水性基团612”和聚合性基团613”朝向该疏水区域70。而且在该另一第1聚合性表面活性剂61”的第1极性基团611”上配置有第1聚合性表面活性剂61,该第1聚合性表面活性剂61的第1极性基团611朝向上述第1极性基团611”。通过疏水性相互作用,第2聚合性表面活性剂62的疏水性基团622和聚合性基团623面向该第1聚合性表面活性剂61的各疏水性基团612和各聚合性基团613,第2聚合性表面活性剂62的第2极性基团621朝向水性分散液90的存在方向、即远离母粒2的方向。

[0203] 当向这样的分散状态的水性分散液90中添加例如聚合引发剂80时,通过使第1聚合性表面活性剂61、61”和第2聚合性表面活性剂62的各聚合性基团613、613”、623聚合,就会如图5(b)所示,制作出由壳体31’将母粒2包入的胞囊化母粒5。

[0204] 这样的各聚合性表面活性剂61、62,在聚合物体系内,母粒2所具有的电荷64与第1聚合性表面活性剂61的第1极性基团611离子性键合,然后在最外壳,形成第2聚合性表面活性剂62的第2极性基团621朝向水性分散液90侧而取向的胶束状结构,通过聚合反应而生成有机聚合物,从而形成壳体31,所以可以说,乳化聚合前在母粒2周围存在的单体的配置形态能够影响到聚合后的母粒2附近的极化状态,因而可以以极其高的精度进行控制。

[0205] 结果、得到的胞囊化母粒5,在其外侧配置有第2极性基团621,其具有的带电极性依赖于第2极性基团621的极性。进而,胞囊化母粒5具有的电荷是依赖于第2聚合性表面活性剂62中的第2极性基团621的数量、第2极性基团621的价态、第2聚合性表面活性剂62的分子量和第2聚合性表面活性剂62的添加量的带电量。

[0206] 再者,上述聚合反应中,上述各聚合性表面活性剂、疏水性单体、交联性单体、上述通式(1)所示的化合物、和其它公知的聚合性单体分别可以使用1种或2种以上。

[0207] 此外,由于上述乳化聚合反应使用离子性的聚合性表面活性剂来进行,所以即使不使用乳化剂,包含原料单体的混合液的乳化状态为良好的情况也很多。因此,使用乳化剂并不总是必要的,可以根据需要使用选自公知的阴离子系、非离子系、和阳离子系乳化剂中的至少一种。

[0208] 以下基于图6和图7来说明作为一个例子的、作为母粒2使用实施了Si处理的氧化钛粒子、作为聚合性表面活性剂61、62使用上述式(31b)的化合物、作为水性分散液90的分散介质使用水中溶解了氯化氢的液体(盐酸)时聚合性表面活性剂可以获得的分散状态。

[0209] 图6是显示图3(c)的水性分散液中能够形成的粒子的分散状态的局部放大图,图7是显示图3(d)的胞囊化母粒的结构局部放大图。

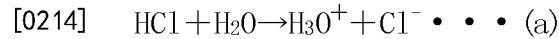
[0210] 图6所示的母粒2具有由氧化钛构成的原料母粒2a和覆盖该原料母粒2a的表面的氧化硅( $\text{SiO}_2$ )层2b。并且在氧化硅层2b的表面上露出与氧化硅的Si原子键合的O(氧)原子、和与该氧原子共价键合的H(氢)原子即羟基(-OH)。

[0211] 此外,聚合性表面活性剂61、62具有极性基团611、621、疏水性基团612、622和聚合性基团613、623。

[0212] 再者,这里将上述式(31b)所示的聚合性表面活性剂的化学式予以简化,表示成

$\text{XSO}_3\text{Na}$ 。其中X表示 $\text{SO}_3\text{Na}$ 以外的烃部分。

[0213] 向水性分散液90的分散介质中加入母粒2和聚合性表面活性剂61、62,就会发生以下反应:



[0216] 生成的 $\text{H}^+$ (质子)与氧化硅的Si原子上结合的羟基的O原子配位结合。通过该质子和羟基中的H原子,母粒2的表面具有正的电荷64。

[0217] 此外, $\text{XSO}_3\text{Na}$ 在水性分散液90中电离,生成磺酸基(第1极性基团611)。该磺酸基和正的电荷64借助静电力对向取向。

[0218] 进而,相邻的多个烷基苯基(疏水性基团612)彼此凝聚。

[0219] 通过这些各基团的举动,聚合性表面活性剂61以覆盖母粒2的表面的方式取向,形成离子结合对。

[0220] 进而,在形成离子结合对的聚合性表面活性剂61(第1聚合性表面活性剂)的烷基苯基(疏水性基团612)的外侧,具有疏水性基团622的另一聚合性表面活性剂62(第2聚合性表面活性剂)以疏水性基团612和疏水性基团622相对的方式取向。通过这样,形成图6所示的胶束样结构。

[0221] 向这种分散状态的水性分散液90中加入聚合引发剂,就会在相邻的多个各聚合性表面活性剂61、62所具有的聚合性基团613、623之间发生聚合反应。

[0222] 这里、以作为聚合引发剂使用过硫酸铵的情况为例来详细说明该聚合反应。

[0223] 向水性分散液90中添加过硫酸铵,过硫酸铵中的O-O(氧-氧)键就被切断,变为自由基。该自由基,与聚合性表面活性剂61、62中的各乙烯基(聚合性基团613、623)的成为 $\pi$ 电子的2个共价电子中的一个进行反应。通过这样,另一个 $\pi$ 电子成为不成对电子,变为自由基。该自由基与相邻的乙烯基的 $\pi$ 电子反应,生成新的自由基,同时在这些聚合性表面活性剂61、62间形成交联结构。通过这样的反应连锁性地进行,各乙烯基被聚合物化,图7所示、以包围(覆盖)母粒2的表面的方式形成由有机聚合物构成的壳体31。通过这样,得到了胞囊化母粒5。

[0224] [5] 接下来,如图3(d)所示那样,向水性分散液90中加入具有与第2极性基团621具有反应性的官能团Z、和聚合开始基A的带聚合开始基的化合物33,并进行混合。通过这样,使第2极性基团621和官能团Z反应,如图3(e)所示那样,使带聚合开始基的化合物33与壳体31(胞囊化母粒5)的表面连接。即、在胞囊化母粒5的表面上导入聚合开始基A。

[0225] 在后续工序[6]中,在该带聚合开始基的化合物33上结合上通过使单体以聚合开始基A为起点进行聚合而形成的聚合物32。因此,具有聚合开始基A的带聚合开始基的化合物33发挥将壳体31和聚合物32连接起来的连接部的功能。

[0226] 这里、在本工序[5]中,根据壳体31所具有的第2极性基团621的种类,来选择官能团Z的种类、即带聚合开始基的化合物33的种类。

[0227] 下面,对根据第2极性基团621的种类选择的带聚合开始基的化合物33的种类、和此时的使带聚合开始基的化合物33与壳体31连接的方法依次予以说明。

[0228] <<羧酸根阴离子基>>

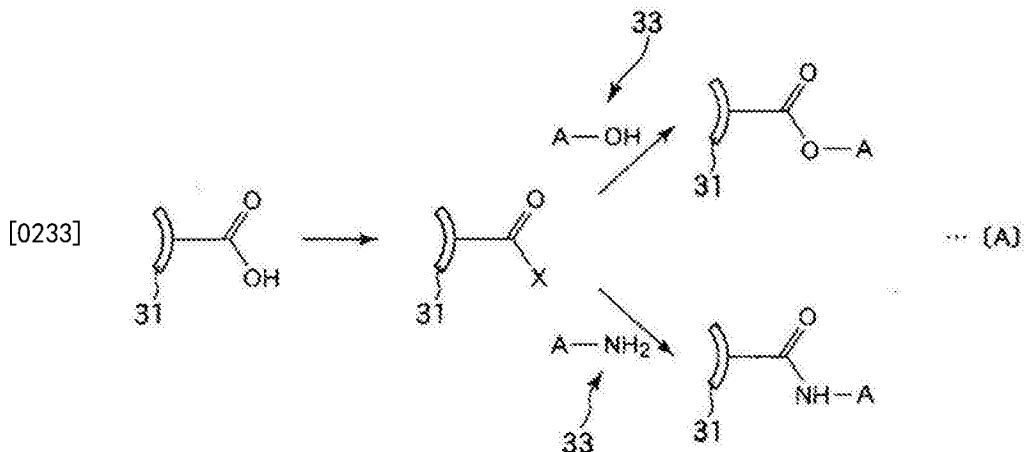
[0229] 在第2聚合性表面活性剂62所具有的第2极性基团621是羧酸根阴离子基时,选择

作为官能团Z具有羟基或氨基的带聚合开始基的化合物33。通过这样，能够使第2极性基团621、和带聚合开始基的化合物33所具有的官能团Z切实地连接起来。

[0230] 此外，如下述化学式A那样，带聚合开始基的化合物33被连接在壳体31上。

[0231] 即、在使带聚合开始基的化合物33与壳体31连接之前，先使羧酸根阴离子基进行卤化或酸酐化。

[0232] 接下来，在官能团Z是羟基的情况，在第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成酯键，在官能团Z是氨基的情况，在第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成酰胺键。结果、带聚合开始基的化合物33与壳体31连接起来。



[0234] [式中,X表示Cl、Br、I之类的卤素基、或OCOR'之类的酸酐基(R'是烷基)。]

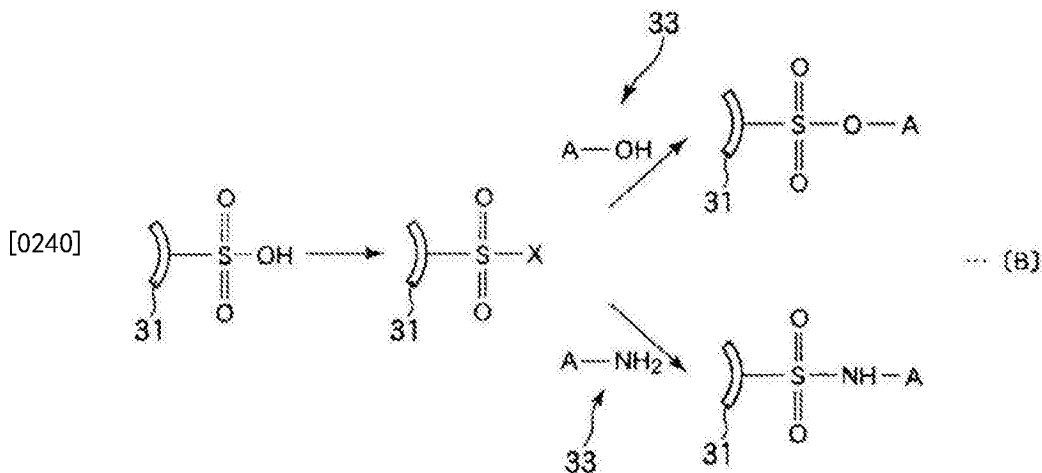
[0235] <<磺酸根阴离子基>>

[0236] 在第2聚合性表面活性剂62所具有的第2极性基团621是磺酸根阴离子基的情况，选择作为官能团Z具有羟基或氨基的带聚合开始基的化合物33。通过这样，能够使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33所具有的官能团Z切实地连接起来。

[0237] 此外，如下述化学式B那样，使带聚合开始基的化合物33连接在壳体31上。

[0238] 即、在使带聚合开始基的化合物33与壳体31连接之前，使磺酸根阴离子基进行卤化或酸酐化。

[0239] 接下来，在官能团Z为羟基的情况，使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成硫酸酯键，在官能团Z为氨基的情况，使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成硫酸酰胺键。结果、带聚合开始基的化合物33就被连接在壳体31上。



[0241] [式中,X表示Cl、Br、I之类的卤素基、或OCOR'之类的酸酐基(R'是烷基)。]

[0242] <<磷酸根阴离子基>>

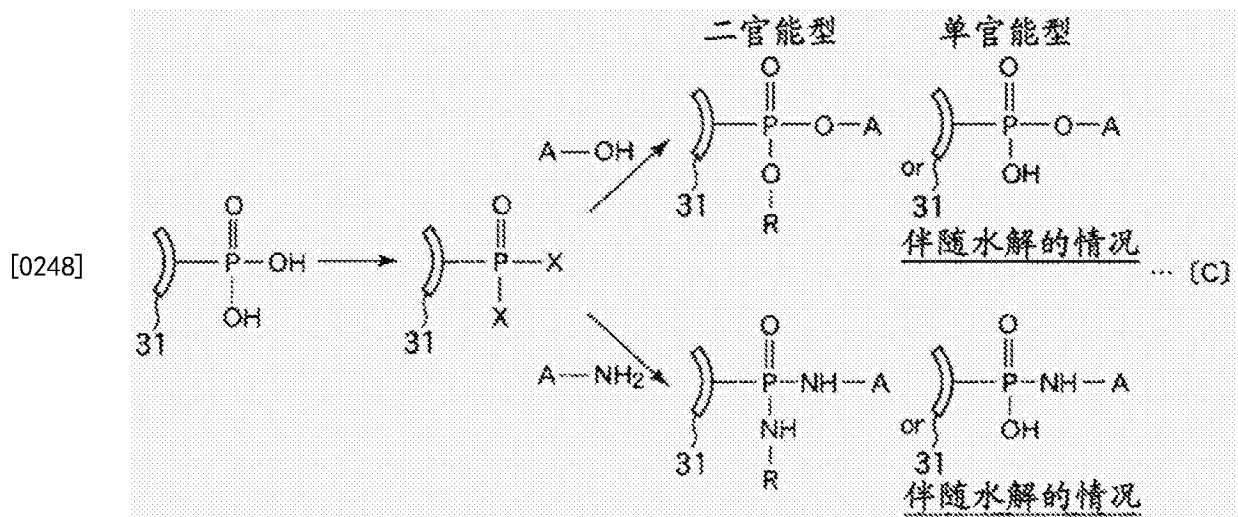
[0243] 在第2聚合性表面活性剂62所具有的第2极性基团621是磷酸根阴离子基的情况,选择作为官能团Z具有羟基或氨基的带聚合开始基的化合物33。通过这样,能够使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33所具有的官能团Z切实地连接起来。

[0244] 此外,如下述化学式C那样,带聚合开始基的化合物33被连接在壳体31上。

[0245] 即、在使带聚合开始基的化合物33与壳体31连接之前,先使磷酸根阴离子基进行卤化或酸酐化。

[0246] 接下来,在官能团Z为羟基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成磷酸酯键,在官能团Z为氨基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成磷酸酰胺键。结果、带聚合开始基的化合物33就被连接在壳体31上。

[0247] 再者,在第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间伴随水解反应的情况,在壳体31上连接上1个带聚合开始基的化合物33,在不伴随水解反应的情况,在壳体31上连接上2个带聚合开始基的化合物33。



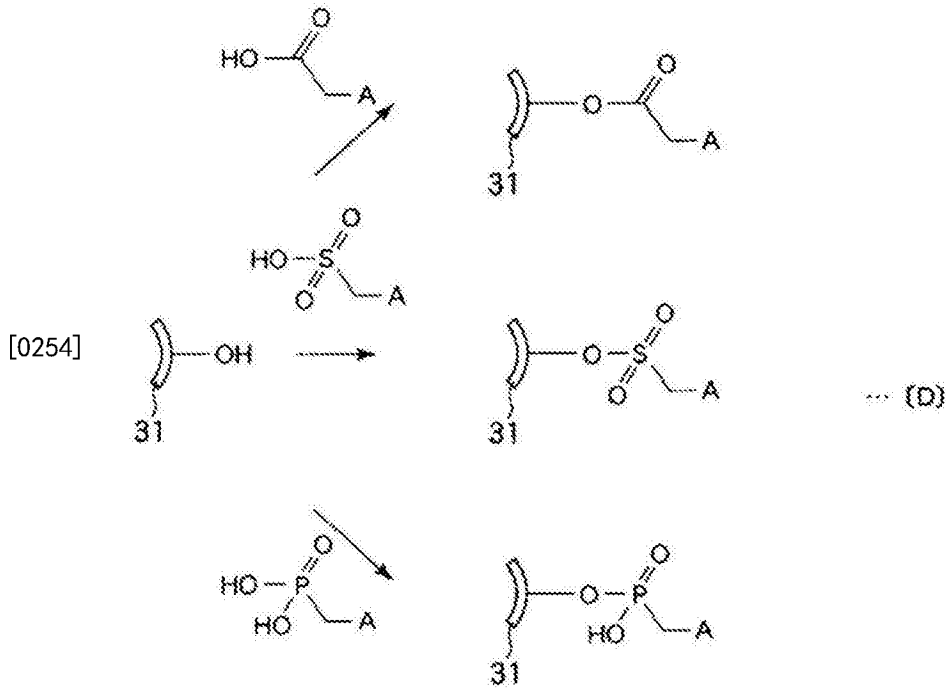
[0249] [式中,X表示Cl、Br、I之类的卤素基、或OCOR'之类的酸酐基(R'表示烷基)。]

[0250] <<烷醇盐阴离子基>>

[0251] 在第2聚合性表面活性剂62所具有的第2极性基团621是烷醇盐阴离子基的情况,选择作为官能团Z具有羧基、磺酸基或磷酸基的带聚合开始基的化合物33。通过这样,能够使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33所具有的官能团Z切实地连接起来。

[0252] 此外,如下述化学式D那样,带聚合开始基的化合物33被连接在壳体31上。

[0253] 即、在官能团Z是羧基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成酯键,在官能团Z为磺酸基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成磺酸酯键,在官能团Z为磷酸基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成磷酸酯键。结果、带聚合开始基的化合物33就被连接在壳体31上。

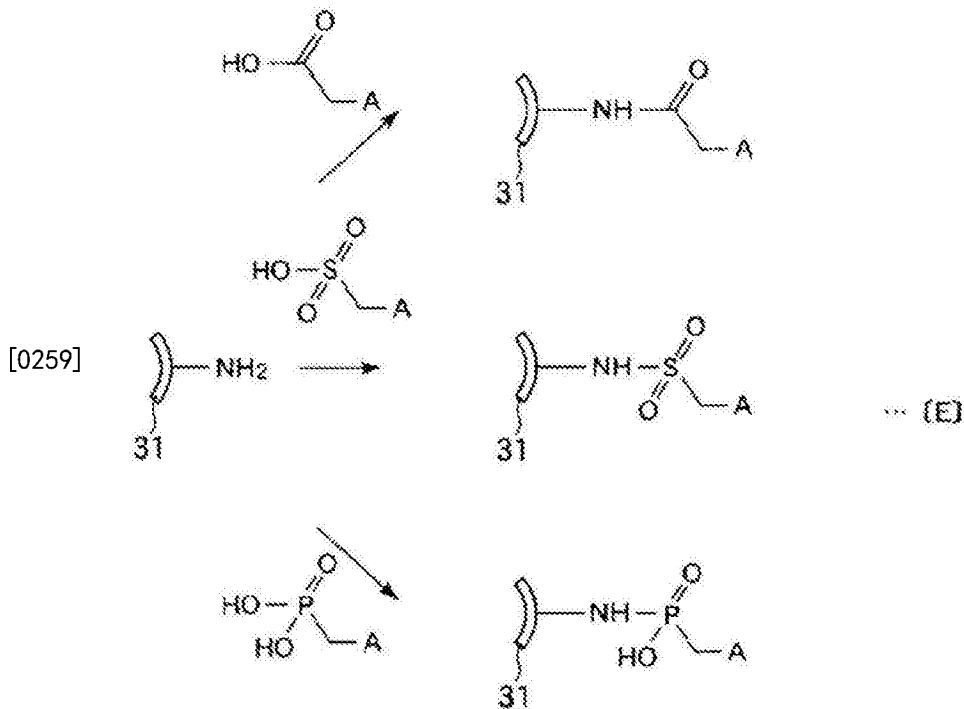


[0255] <<氨基阳离子基>>

[0256] 在第2聚合性表面活性剂62所具有的第2极性基团621为氨基阳离子基(氨基)的情况,选择作为官能团Z具有羧基、磺酸基或磷酸基的带聚合开始基的化合物33。通过这样,能够使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33所具有的官能团Z切实地连接起来。

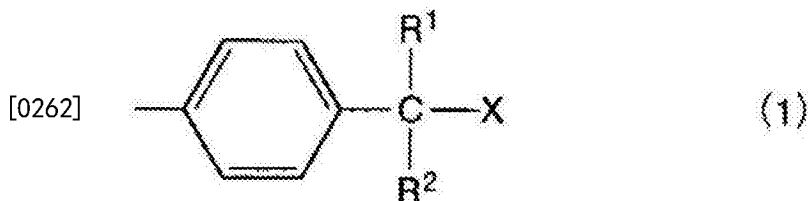
[0257] 此外,如下述化学式E那样,带聚合开始基的化合物33被连接在壳体31上

[0258] 即、在官能团Z为羧基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成酰胺键,在官能团Z为磺酸基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成磺酰胺键,在官能团Z为磷酸基的情况,使第2极性基团621和带聚合开始基的化合物33之间形成磷酸酰胺键。结果、带聚合开始基的化合物33被连接在壳体31上。

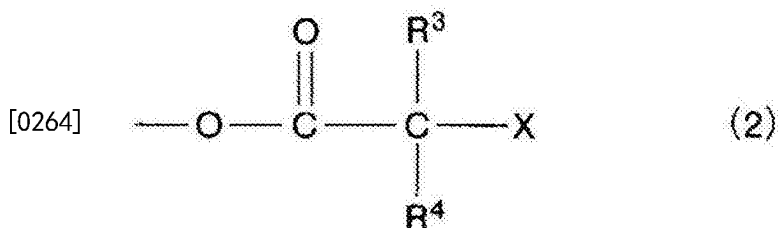


[0260] 此外,作为带聚合开始基的化合物33所具有的聚合开始基A,可以列举出,通过原子转移自由基聚合(ATRP)进行聚合的聚合开始基、通过氮氧化物调介聚合(NMP)进行聚合的聚合开始基、通过可逆性加成断裂型链转移聚合(RAFT)进行聚合的聚合开始基、通过使用有机碲化合物的活性自由基聚合(TERP)进行聚合的聚合开始基,等等,其中,尤其是优选通过原子转移自由基聚合(ATRP)进行聚合的聚合开始基。由此能够使带聚合开始基A和单体反应的活性自由基聚合更有效地进行。

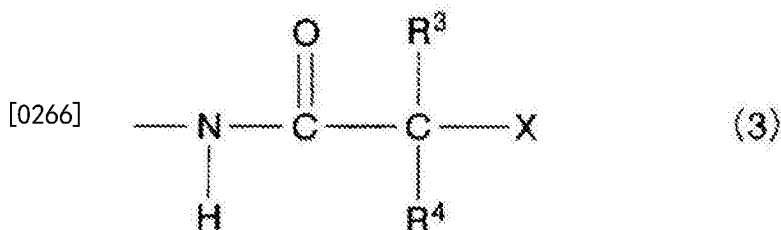
[0261] 作为可以通过原子转移自由基聚合进行聚合的聚合开始基A,可以列举出例如,来自有机卤化物或卤化磺酰化合物的聚合开始基,作为来自有机卤化物的聚合开始基,可以列举出下述通式(1)所示的具有苄基衍生基的聚合开始基、下述通式(2)所示的具有 $\alpha$ -卤代酯基的聚合开始基、和下述通式(3)所示的具有 $\alpha$ -卤代酰胺基的聚合开始基。进而,作为来自卤化磺酰化合物的聚合开始基,可以列举出下述通式(4)所示的聚合开始基。



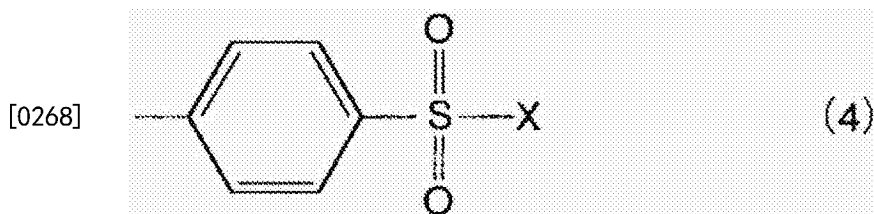
[0263] [式中, $R^1$ 和 $R^2$ 分别独立地表示氢、或碳原子数为1~8的烷基,X表示氯、溴或碘。]



[0265] [式中, $R^3$ 和 $R^4$ 分别独立地表示氢、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~12芳基或碳原子数7~20的芳基烷基,但 $R^3$ 和 $R^4$ 均为氢的情况除外。此外,X表示氯、溴或碘。]



[0267] [式中, $R^3$ 和 $R^4$ 分别独立地表示氢、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~12芳基或碳原子数7~20的芳基烷基,但 $R^3$ 和 $R^4$ 均为氢的情况除外。此外,X表示氯、溴或碘。]



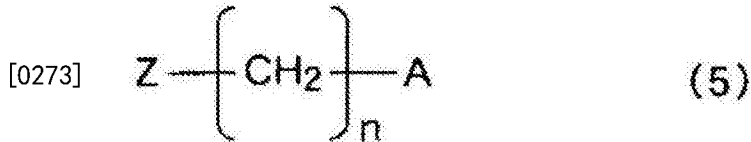
[0269] [式中,X表示氯、溴或碘。]

[0270] 此外,带聚合开始基的化合物33,既可以是官能团Z和聚合开始基A如上述化学式A~D所示那样直接连接而成的,也可以是它们介由可以将它们彼此连接起来的连接部连接

而成的。

[0271] 这种情况、作为连接部,没有特殊限定,可以列举出例如,烷基,尤其优选碳原子数为1~20程度的直链烷基。通过这样,能够在不影响官能团Z和聚合开始基A的特性的情况下将它们彼此的分隔距离保持适度大小。

[0272] 因此,这种带聚合开始基的化合物33可以用例如下述通式(5)表示。



[0274] [式中,A表示聚合开始基,在第2极性基团621是羧酸根阴离子基、磺酸根阴离子基或磷酸根阴离子基时,Z表示羟基或氨基,在第2极性基团621是烷醇盐阴离子基时,Z表示羧基、磺酸基或磷酸基,n表示1~20的整数。]

[0275] [6] 接下来,如图3(e)所示,向水性分散液90中加入单体M和催化剂,使单体M以带聚合开始基的化合物33所具有的聚合开始基A作为起点,通过活性自由基聚合进行聚合,而形成聚合物32。通过这样,就得到了图3(d)所示的在胞囊化母粒5的表面上具有聚合物32的电泳粒子1。

[0276] 作为催化剂,可以使用在聚合物32生长过程中,能够使生长末端变为聚合性基团的催化剂、或路易斯酸性度比较低的催化剂。作为这种催化剂,可以列举出例如,Cu、Fe、Au、Ag、Hg、Pd、Pt、Co、Mn、Ru、Mo和Nb等过渡金属的卤化物、以酞菁铜等有机基团作为配体配位而成的过渡金属配合物等,尤其优选以过渡金属的卤化物为主成分的催化剂。

[0277] 如果向水性分散液90中加入单体M和催化剂,聚合开始基A和单体M就会接触,在它们彼此之间发生聚合反应。此外,在聚合物32的生长过程中,生长末端总会变为聚合开始基A,在该聚合开始基和单体的聚合基团之间进一步发生聚合反应,就合成(生成)了聚合物(聚合物)32。

[0278] 在这里的活性自由基聚合中,由于在聚合物的生长过程中生长末端总是具有聚合活性,所以如果在单体被消耗完、聚合反应停止后重新加入单体,聚合反应就会进一步进行。

[0279] 因此,根据所希望的聚合度来相应地调整向反应体系中供给的单体量、反应时间和/或催化剂量,结果就可以精度良好地控制所合成的聚合物32中具有的来自单体的结构单元的数量。

[0280] 此外,可以得到聚合度的分布一致的聚合物32,所以能够使形成的被覆层3的膜厚比较均匀。

[0281] 基于这样的原因,能够一边抑制各电泳粒子1之间的参差不齐,一边以简易的工序形成具有所希望的聚合度的聚合物32。结果、电泳粒子1在后述电泳分散液中具有优异的分散性和移动性。

[0282] 此外,所述溶液(反应液),优选在聚合反应开始前进行脱氧处理。作为脱氧处理,可以列举出例如,通过氩气、氮气等惰性气体进行的、在真空脱气后进行置换和/或吹扫处理等。

[0283] 此外,通过在聚合反应之际将所述溶液的温度加热到规定的温度(单体和催化剂活化的温度),能够更迅速且切实地使单体的聚合反应进行。

[0284] 该加热的温度,根据催化剂的种类等而有所不同,没有特殊限定,但优选为30~100℃程度。此外,加热的时间(反应时间),在加热的温度为上述范围时,优选为10~20小时程度。

[0285] 以上那样制造电泳粒子1。

[0286] [7] 接下来,根据需要,从水性分散液90中回收电泳粒子1。

[0287] 作为回收的方法,可以列举出超滤、纳米过滤、精密过滤、滤饼过滤、逆渗透等各种过滤方法,可以使用它们中的1种,或组合2种以上使用,特别优选使用超滤。

[0288] 超滤是过滤微细粒子的方法,是能够作为过滤电泳粒子1的方法很好使用的方法。

[0289] [8] 接下来,根据需要,使电泳粒子1干燥。

[0290] 电泳粒子1的干燥可以通过例如,冻结干燥、通气干燥、表面干燥、流动干燥、气流干燥、喷雾干燥、真空干燥、红外线干燥、高频波干燥、超声波干燥、微细粉碎干燥等各种干燥方法来进行,但优选通过冻结干燥来进行。

[0291] 采用冻结干燥时,由于通过将水性分散液90从固体升华成气体来使之干燥,所以能够在几乎不影响电泳粒子1所具有的壳体31中的本来的形状和功能等的情况下使壳体31干燥。

[0292] 下面对将电泳粒子1冻结干燥的方法予以说明。

[0293] 首先,将通过过滤从水性分散液90中取出的电泳粒子1冷却,使之冻结。通过这样,电泳粒子1中含有的水性分散液90变成固体。

[0294] 作为冷却温度,只要是水性分散液90发生冻结的温度以下即可,没有特殊限定,优选为-100~-20℃程度,进而优选为-80~-40℃程度。在冷却温度高于上述温度范围时,有时不能使水性分散液90充分固体化。另一方面,在冷却温度低于上述温度范围时,不能期待水性分散液90的固体化变得更高。

[0295] 接下来,将冻结的电泳粒子1的周围减压。通过这样,能够使水性分散液90的沸点降低,使水性分散液90升华。

[0296] 作为减压时的压力,根据水性分散液90的组成而不同,优选为100Pa程度以下,进而优选为10Pa程度以下。减压时的压力在上述范围内时,能够切实地使水性分散液90升华。

[0297] 此外,由于随着水性分散液90的升华,电泳粒子1周围的压力上升,所以优选在冻结干燥中用排气泵等继续排气,将压力保持固定。通过这样,能够抑制压力上升,防止水性分散液90的升华效率降低。

[0298] 能够以上那样地进行电泳粒子1的冻结干燥。

[0299] <电泳分散液>

[0300] 接下来,对本发明的电泳分散液予以说明。

[0301] 电泳分散液是使至少1种电泳粒子(本发明的电泳粒子)分散(悬浊)在分散介质(液相分散介质)中而成的。

[0302] 作为分散介质,优选使用具有比较高的绝缘性的分散介质,可以列举出例如、各种水、醇类、溶纤剂类、酯类、脂肪族烃类(液体石蜡)、脂环式烃类、芳香族烃类、卤代烃类、芳香族杂环类等,它们既可以作为单独的溶剂使用,也可以作为混合溶剂使用。

[0303] 此外,在分散介质中,根据需要,还可以添加例如,电解质、表面活性剂(阴离子性或阳离子性)、金属皂、树脂材料、橡胶材料、油类、清漆、由复合物等的粒子构成的电荷控制

剂、润滑剂、稳定化剂、各种染料等各种添加剂。

[0304] 此外,电泳粒子向分散介质中的分散,可以例如进行涂料振荡法、球磨法、介质磨法、超声波分散法、搅拌分散法等中的1种,或组合进行2种以上。

[0305] 在这种电泳分散液中,通过被覆层3所具有的聚合物32的作用,能够使电泳粒子1发挥出优异的分散性和移动性这两者。

[0306] <电泳显示装置>

[0307] 接下来,对采用本发明的电泳片的电泳显示装置(本发明的电泳装置)予以说明。

[0308] 图8是示意性示出电泳显示装置的实施方式的纵截面图,图9是显示图8所示的电泳显示装置的工作原理的示意图。再者,在下文中,为了便于说明,将图8和图9中的上侧当做“顶”、将下侧当做“底”进行说明。

[0309] 图8所示的电泳显示装置920具有:电泳显示片(前面的面)921、电路基板(背面的面)922、将电泳显示片921和电路基板922接合起来的粘接剂层98、和将电泳显示片921和电路基板922之间的间隙气密性密封的密封部97。

[0310] 电泳显示片(本发明的电泳片)921具有基板912和显示层9400,基板912具有平板状的基部92、和设置在基部92的底面上的第2电极94,显示层9400设置在该基板912的底面(一面)侧,由以矩阵状形成的隔壁940和电泳分散液910构成。

[0311] 另一方面,电路基板922具有对置基板911和电路(图中未示出),对置基板911具有平板状的基部91和设置在基部91的顶面上的多个第1电极93,电路设置在该对置基板911(基部91)上,包含例如TFT等的开关元件。

[0312] 下面对各部的构造依次进行说明。

[0313] 基部91和基部92,分别由片状(平板状)的材料构成,具有对配置在它们之间的各部件加以支持和保护的功能。

[0314] 各基部91、92分别可以是具有柔韧性的,也可以是硬质的,但优选具有柔韧性的。通过使用具有柔韧性的基部91、92,可以得到具有柔韧性的电泳显示装置920、即在构建例如电子纸方面有用的电泳显示装置920。

[0315] 此外,在使各基部(基材层)91、92具有柔韧性时,它们分别优选由树脂材料构成。

[0316] 这种基部91、92的平均厚度分别根据构成材料、用途等来适宜设定,没有特殊限定,但优选在20~500 $\mu\text{m}$ 程度,更优选在25~250 $\mu\text{m}$ 程度。

[0317] 在这些基部91、92的隔壁940侧的面、即基部91的顶面和基部92的底面,分别设置了层状(膜状)的第1电极93和第2电极94。

[0318] 如果在第1电极93和第2电极94之间施加电压,在它们之间就会产生电场,该电场作用到电泳粒子(本发明的电泳粒子)95上。

[0319] 本实施方式中,第2电极94被当作共同电极,第1电极93被当作划分成矩阵状(行列状)的个别电极(与开关元件连接的像素电极),第2电极94与1个第1电极93重合的部分构成1个像素。

[0320] 作为各电极93、94的构成材料,只要分别是实质上具有导电性的材料,就没特殊限定。

[0321] 这种电极93、94的平均厚度,分别按照构成材料、用途等来适宜设定,没有特殊限定,优选在0.05~10 $\mu\text{m}$ 程度,更优选在0.05~5 $\mu\text{m}$ 程度。

[0322] 再者,各基部91、92和各电极93、94中的配置在显示面侧的基部和电极(在本实施方式中是基部92和第2电极94)分别被设成具有透光性的、即实质上透明的(无色透明、有色透明或半透明)。

[0323] 电泳显示片921中,以与第2电极94的底面接触的方式设置有显示层9400。

[0324] 该显示层9400结构为:电泳分散液(上述本发明的电泳分散液)910被装入(封入)被隔壁940划分开的多个像素空间9401内。

[0325] 隔壁940在对置基板911和基板912之间以划分出矩阵状的方式形成。

[0326] 作为隔壁940的构成材料,可以列举出例如、丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、烯炔系树脂之类的热塑性树脂、环氧系树脂、三聚氰胺系树脂、酚系树脂之类的热固性树脂等各种树脂材料等,可以使用它们中的1种或将2种以上组合使用。

[0327] 被装入像素空间9401内的电泳分散液910,在本实施方式中,是使着色粒子95b和白色粒子95a这2种(至少1种的电泳粒子1)分散(悬浮)在分散介质96中而成的,使用了前述本发明的电泳分散液。

[0328] 这种电泳显示装置920,当在第1电极93和第2电极94之间施加电压时,依从在它们之间产生的电场,着色粒子95b、白色粒子95a(电泳粒子1)朝着某一电极进行电泳。

[0329] 本实施方式中,作为白色粒子95a使用带正电的粒子,作为着色粒子(黑色粒子)95b使用带负电荷的粒子。也就是说,作为白色粒子95a使用聚合物32带正电时的电泳粒子1,作为着色粒子95b使用聚合物32带负电时的电泳粒子1。

[0330] 在使用这样的电泳粒子1时,在将第1电极93设为正电位时,如图9(A)所示,白色粒子95a向第2电极94侧移动,向第2电极94聚集,另一方面,着色粒子95b向第1电极93侧移动,向第1电极93聚集。因此,从上方(显示面侧)看电泳显示装置920时,就能够看到白色粒子95a的颜色,也就是说,能够看到白色。

[0331] 与此相反,当将第1电极93设为负电位时,如图9(B)所示,白色粒子95a向第1电极93侧移动,向第1电极93聚集。另一方面,着色粒子95b向第2电极94侧移动,向第2电极94聚集。因此,在从上方(显示面侧)看电泳显示装置920时,就会看到着色粒子95b的颜色,也就是说,能够看到黑色。

[0332] 在这样的构造中,通过适宜地设定白色粒子95a、着色粒子95b(电泳粒子1)的带电量、电极93或94的极性、电极93、94间的电位差等,就会在电泳显示装置920的显示面侧按照白色粒子95a和着色粒子95b的颜色组合、向电极93、94聚集的粒子的数量等而显示出所希望的信息(图像)。

[0333] 此外,电泳粒子1的比重优选设定成与分散介质96的比重大致相等。通过这样,即使在电极93、94间的电压施加停止后,电泳粒子1也能够分散在分散介质96中在一定的位长时间滞留。也就是说,能够长时间保持电泳显示装置920上显示出的信息。

[0334] 再者,电泳粒子1的平均粒径优选为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 程度,更优选在 $0.1\sim 7.5\mu\text{m}$ 程度。通过使电泳粒子1的平均粒径在上述范围,能够切实防止电泳粒子1彼此凝聚、防止其在分散介质96中沉降,结果能够很好地防止电泳显示装置920的显示品质劣化。

[0335] 本实施方式中,电泳显示片921和电路基板922介由粘接剂层98接合。通过这样,能够更切实地固定电泳显示片921和电路基板922。

[0336] 粘接剂层98的平均厚度,没有特殊限定,但优选 $1\sim 30\mu\text{m}$ 程度,更优选为 $5\sim 20\mu\text{m}$ 程

度。

[0337] 在基部91和基部92之间,沿着它们的边缘部而设置有密封部97。通过该密封部97,各电极93、94、显示层9400和粘接剂层98被气密性地密封。通过这样,能够防止水分侵入到电泳显示装置920内,更切实地防止电泳显示装置920的显示性能劣化。

[0338] 作为密封部97的构成材料,可以使用与作为上述隔壁940的构成材料所列举的材料同样的。

[0339] <电子设备>

[0340] 接下来,对本发明的电子设备予以说明。

[0341] 本发明的电子设备具有前述的电泳显示装置920。

[0342] <<电子纸>>

[0343] 首先对本发明的电子设备用于电子纸时的实施方式予以说明。

[0344] 图10是显示本发明的电子设备用于电子纸时的实施方式的立体图。

[0345] 图10所示的电子纸600具有主体601和显示单元602,主体601由具有与纸同样的质感和柔软性的可重写片构成。

[0346] 在这种电子纸600中,显示单元602由前述的电泳显示装置920构成。

[0347] <<显示器>>

[0348] 接下来,对本发明的电子设备用于显示器时的实施方式予以说明。

[0349] 图11是显示本发明的电子设备用于显示器时的实施方式的图。其中,图11中(a)是截面图、(b)是俯视图。

[0350] 图11所示的显示器(显示装置)800具有主体部801和电子纸600,电子纸600设置成能够在主体部801上自由装卸。

[0351] 主体部801,其侧部(图11(a)的右侧)形成电子纸600能够插入的插入口805,此外,内部设置有两组移送辊对802a、802b。当电子纸600由插入口805插入到主体部801内时,电子纸600就以被移送辊对802a、802b夹持的状态设置在主体部801中。

[0352] 此外,在主体部801的显示面侧(图11(b)的纸面跟前侧)形成有矩形的孔部803,在该孔部803嵌入了透明玻璃板804。通过这样,能够从主体部801的外部目视到设置在主体部801中的电子纸600。也就是说,该显示器800,通过基于透明玻璃板804看设置在主体部801中的电子纸600,而构成显示面。

[0353] 此外,在电子纸600的插入方向的前端部(图11中是左侧)设置有端子部806,在主体部801的内部设置有插座807,在电子纸600设置在主体部801中的状态下插座807与端子部806连接。该插座807与控制器808和操作部809电连接。

[0354] 在这种显示器800中,电子纸600以能够自由装卸地状态设置在主体部801中,所以能够以从主体部801取出的状态便携地使用。

[0355] 此外,在这种显示器800中,电子纸600由前述电泳显示装置920构成。

[0356] 再者,本发明的电子设备并不限于以上产品,还可以列举出例如电视机、取景器型或监视直视型磁带录像机、汽车导航仪、寻呼机、电子记事本、便携型电子计算器、电子报纸、文字处理器、个人电脑、工作站、可视电话、POS终端、具有触摸面板的装置等,在这些各种电子设备的显示部都能够使用电泳显示装置920。

[0357] 上面基于图示的实施方式对本发明的电泳粒子、电泳粒子的制造方法、电泳分散

液、电泳片、电泳装置和电子设备进行了说明,但本发明并不被它们限定,各部的构造可以替换成具有同样功能的任意构造。此外,也可以使本发明附加上其它任意的构造物。

[0358] 此外,本发明的电泳粒子的制造方法,也可以追加进行1种或2种以上任意的目标工序。

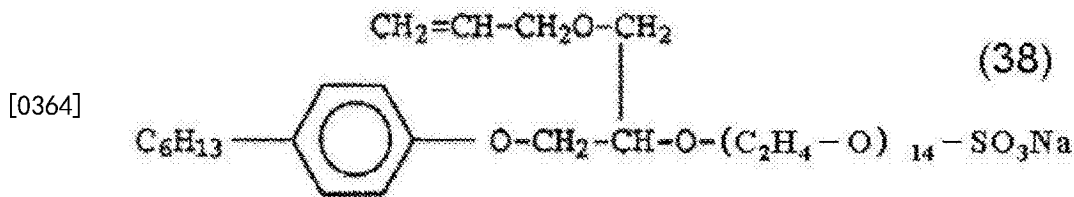
[0359] 实施例

[0360] 1. 电泳粒子的制造

[0361] [实施例1A]

[0362] [1] 首先,将平均粒径0.3 $\mu$ m的氧化钛粒子(母粒:石原产业公司制、“CR-90”)分散在水(水性分散液)中,得到分散液。再者,氧化钛粒子的表面带正电。

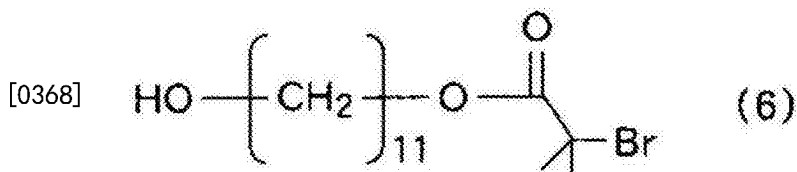
[0363] [2] 接下来,向该分散液中加入下述化学式(38)所示的阴离子性的聚合性表面活性剂(第1聚合性表面活性剂),一边照射超声波一边进行搅拌,得到混合液。



[0365] [3] 接下来,向该混合液中加入与阴离子性的聚合性表面活性剂等摩尔量的二烯丙基二甲基氯化铵盐(阳离子性的第2聚合性表面活性剂),一边照射超声波一边进行搅拌,得到乳化液。

[0366] [4] 接下来,向该乳化液中加入过硫酸钠(聚合引发剂)并搅拌,从而得到含有由有机聚合物构成的壳体覆盖在氧化钛粒子的周围而成的胞囊化母粒的混合液。再者,此时的条件为温度:70 $^{\circ}$ C、搅拌时间:5小时。

[0367] [5] 接下来,向该混合液中加入下述化学式(6)所示的化合物(带聚合开始基的化合物),然后搅拌,通过充分搅拌混合,使带聚合开始基的化合物与胞囊化母粒的表面结合。



[0369] [6] 接下来,通过超滤从混合液中回收粒子,将其分散在IPA(异丙醇)中。

[0370] [7] 接下来,向该分散液中投入作为阳离子性单体的甲基丙烯酰基氯化胆碱1重量%、作为非离子性单体的甲基丙烯酸月桂基酯5重量%,然后充分搅拌混合,由此使用ATRP法形成聚合物,制造出电泳粒子。

[0371] [8] 接下来,通过超滤从混合液中回收电泳粒子。

[0372] [9] 接下来,将所得到的电泳粒子真空干燥。再者,真空干燥的条件如下。

[0373] • 冷却温度:110 $^{\circ}$ C

[0374] • 压力:8Pa

[0375] [实施例2A]

[0376] 在上述工序[7]中,代替作为阳离子性单体的甲基丙烯酰基氯化胆碱,而使用作为阴离子性单体的(甲基)丙烯酸羧甲酯1重量%,除此以外,与上述实施例1A同样地制造电泳

粒子。

[0377] [实施例1B]

[0378] 在上述工序[1]中,代替氧化钛粒子而使用平均粒径0.4 $\mu$ m的炭黑粒子,除此以外,与上述实施例1A同样地制造电泳粒子。再者,炭黑粒子的表面带负电。

[0379] [实施例2B]

[0380] 在上述工序[7]中,代替作为阳离子性单体的甲基丙烯酰基氯化胆碱,而使用作为阴离子性单体的(甲基)丙烯酸羧甲酯1重量%,除此以外,与上述实施例1B同样地制造电泳粒子。

[0381] 2.评价

[0382] 对各实施例中得到的电泳粒子分别测定表面的Zeta电位( $\zeta$ -电位)。

[0383] 将这些结果示于表1。

[0384] 表1

[0385]

	母粒的带电性	单体种类	Zeta 电位 [mV]
实施例1A	带正电	阳离子性+非离子性	+3.1
实施例2A	带正电	阴离子性+非离子性	-1.7
实施例1B	带负电	阳离子性+非离子性	+2.3
实施例2B	带负电	阴离子性+非离子性	-2.7

[0386] 如表1所明示,实施例1A、1B的电泳粒子均带正电,实施例2A、2B的电泳粒子均带负电。

[0387] 此外,其带电量,实施例1A和实施例1B基本相同,实施例2A和实施例2B基本相同。

[0388] 由此可以判断,通过适当选择上述工序[7]中使用单体的种类、即适当选择胞囊化母粒的表面上结合的聚合物的种类,就能够制造具有所希望的带电极性和带电量的电泳粒子,而不依赖于上述工序[1]选择出的母粒的带电性(电荷)。

[0389] 附图标号说明

[0390] 1……电泳粒子 2……母粒 2a……原料母粒 2b……氧化硅(SiO<sub>2</sub>)层 3……被覆层 31……壳体 32……聚合物 33……带聚合开始基的化合物 5……胞囊化母粒 61、61'……第1聚合性表面活性剂 611、611'……第1极性基团 612、612'、622……疏水性基团 613、613'、623……聚合性基团 62……第2聚合性表面活性剂 621……第2极性基团 64……电荷 70……疏水区域 80……聚合引发剂 90……水性分散液 91……基部 92……基部 93……第1电极 94……第2电极 95……电泳粒子 95a……白色粒子 95b……着色粒子(黑色粒子) 96……分散介质 97……密封部 98……粘接剂层 910……电泳分散液 911……对置基板 912……基板 920……电泳显示装置 921……电泳显示片 922……电路基板 940……隔壁 9400……显示层 9401……像素空间 600……电子纸 601……主体 602……显示单元 800……显示器 801……主体部 802a、802b……移送辊对 803……孔部 804……透明玻璃板 805……插入口 806……端子部 807……插座 808……控制器 809……操作部。

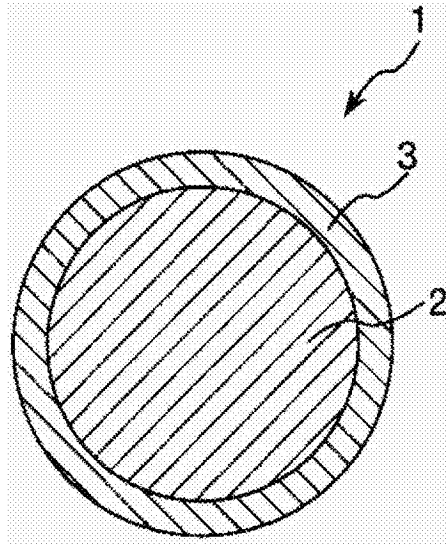


图1

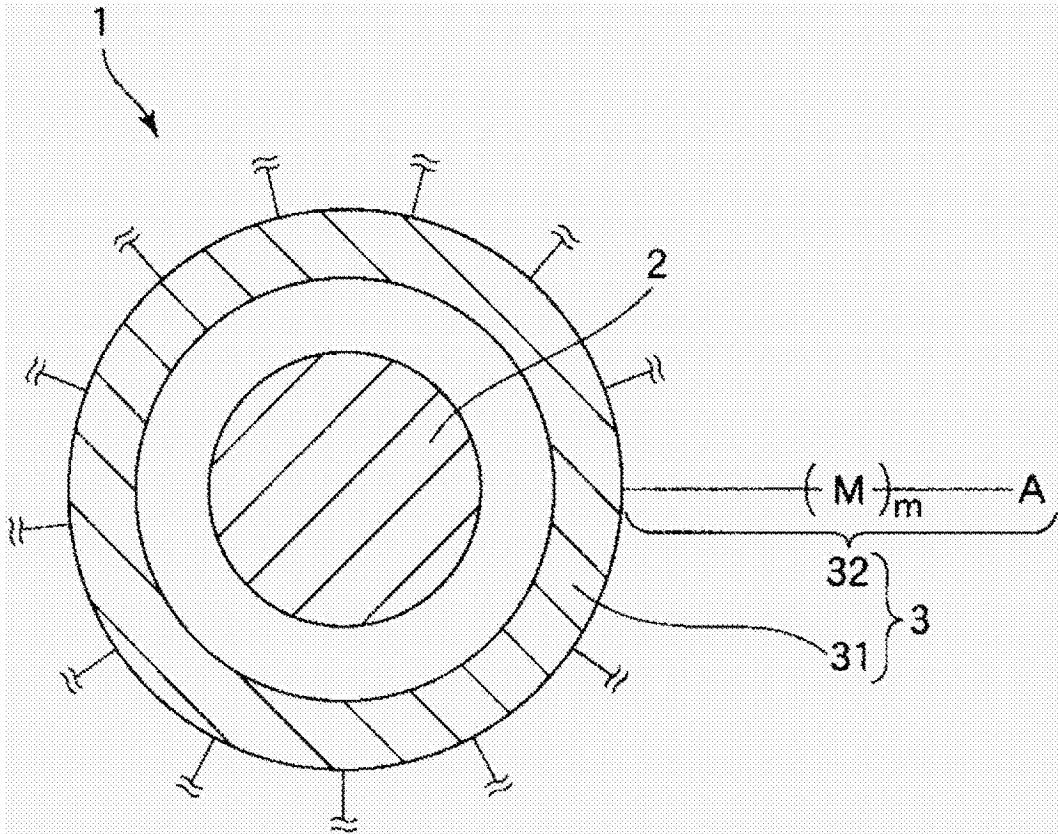


图2

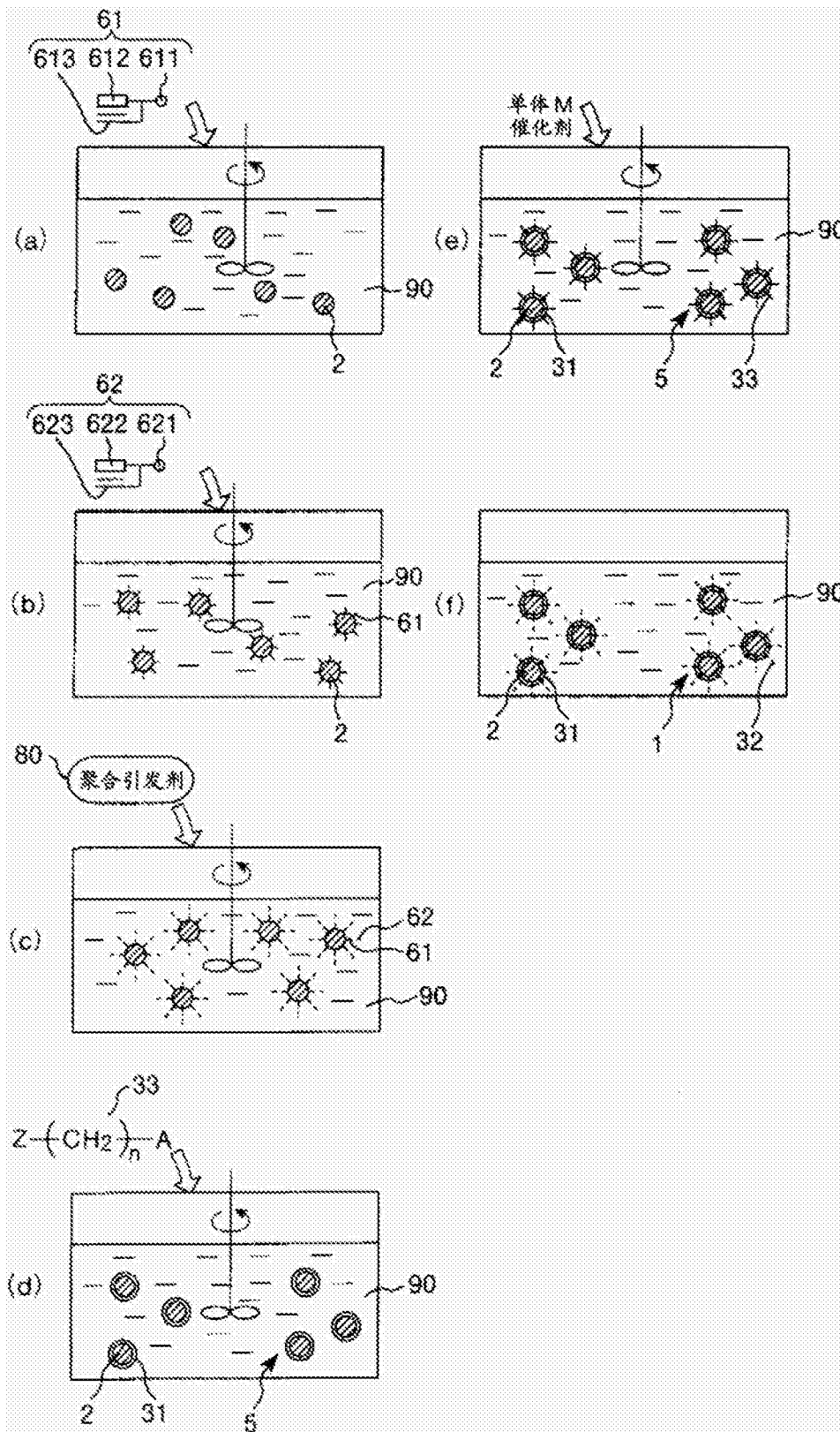


图3

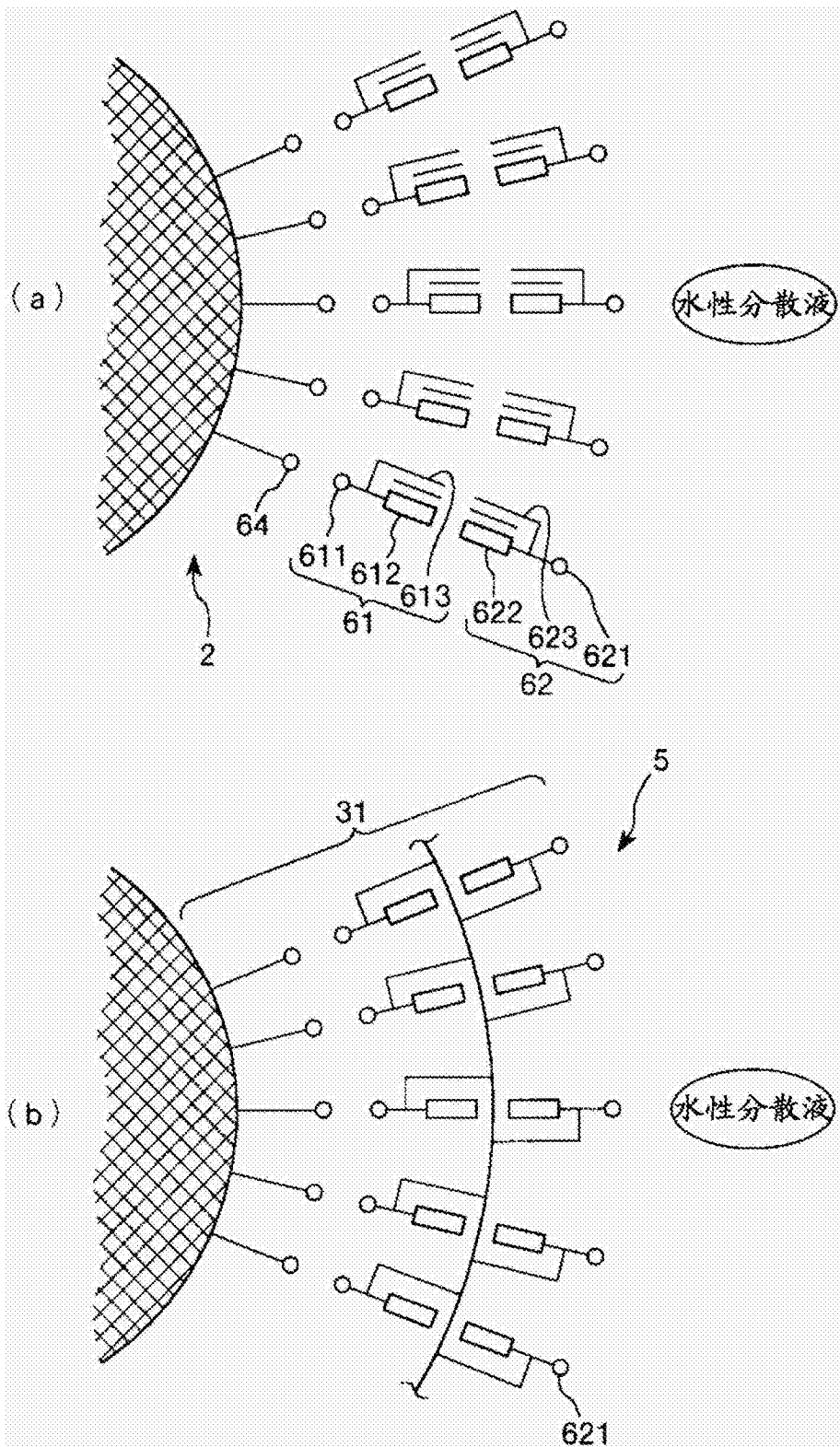


图4

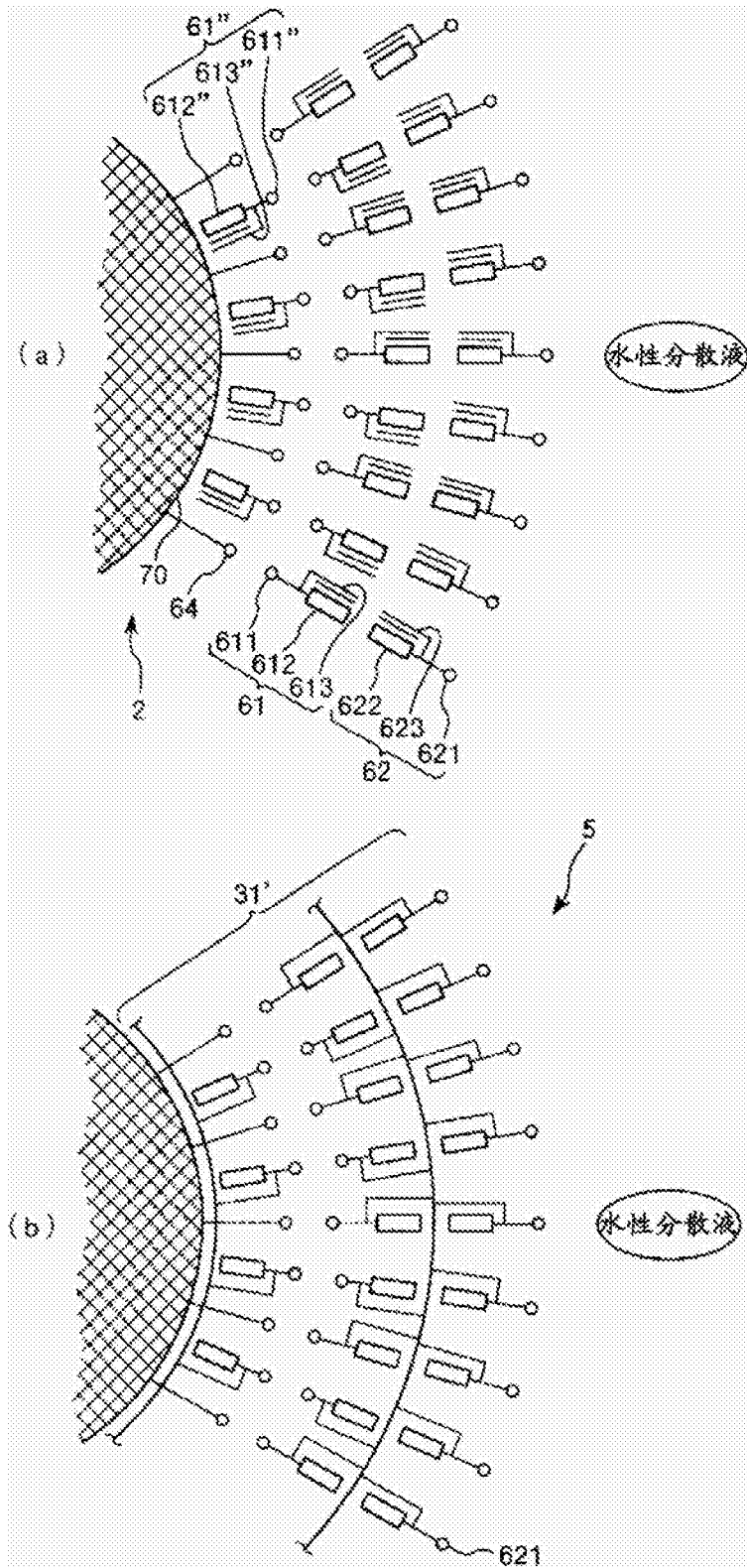


图5

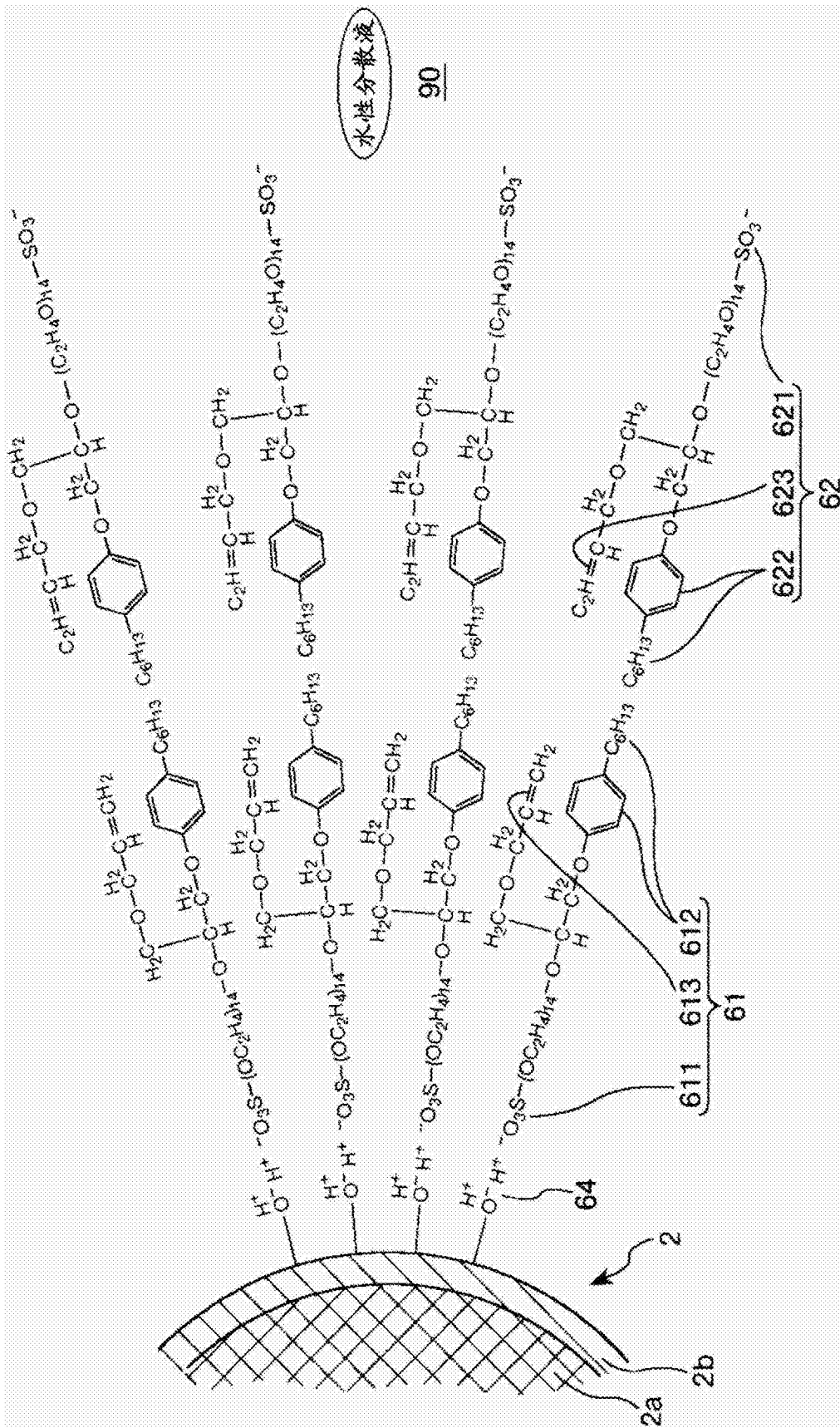


图6



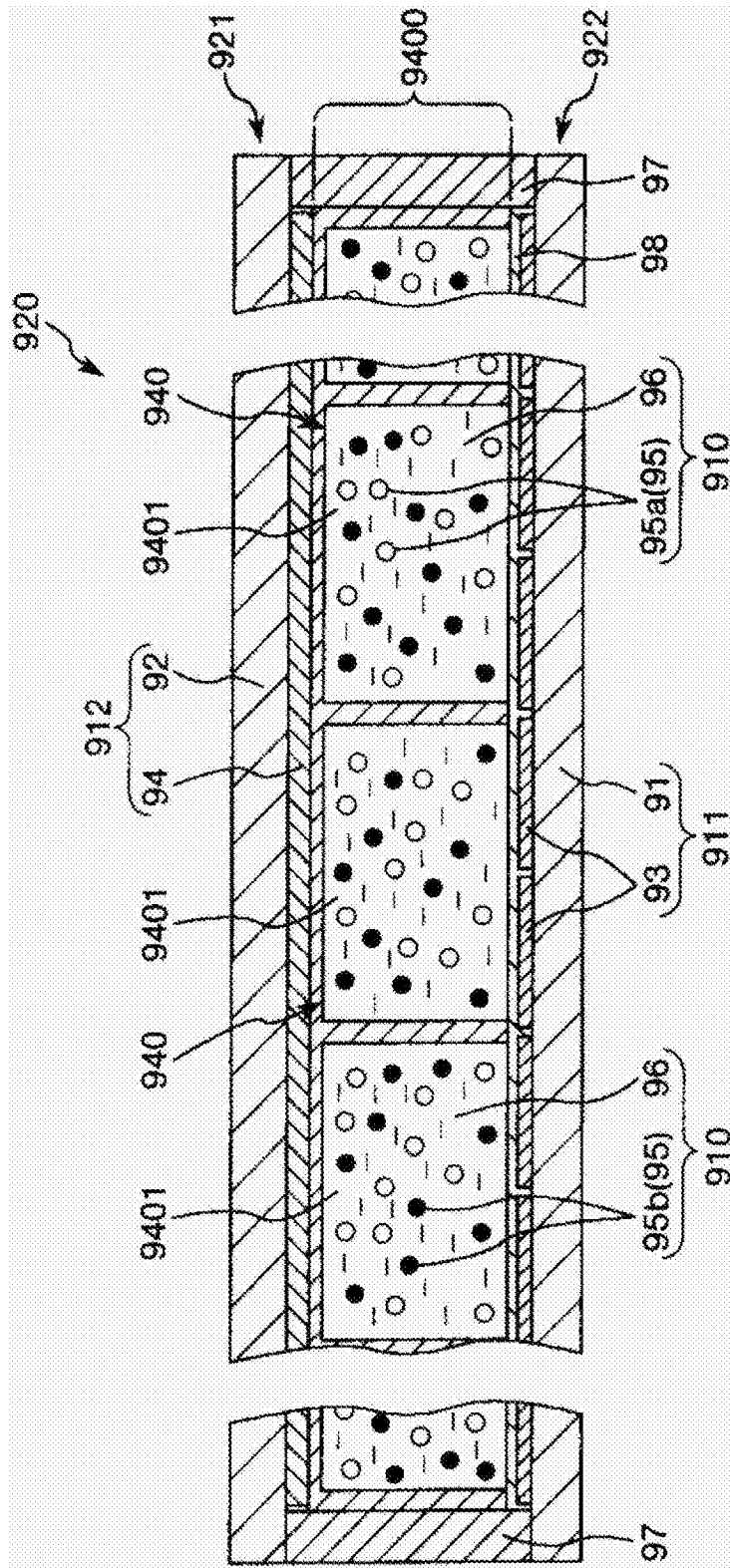


图8

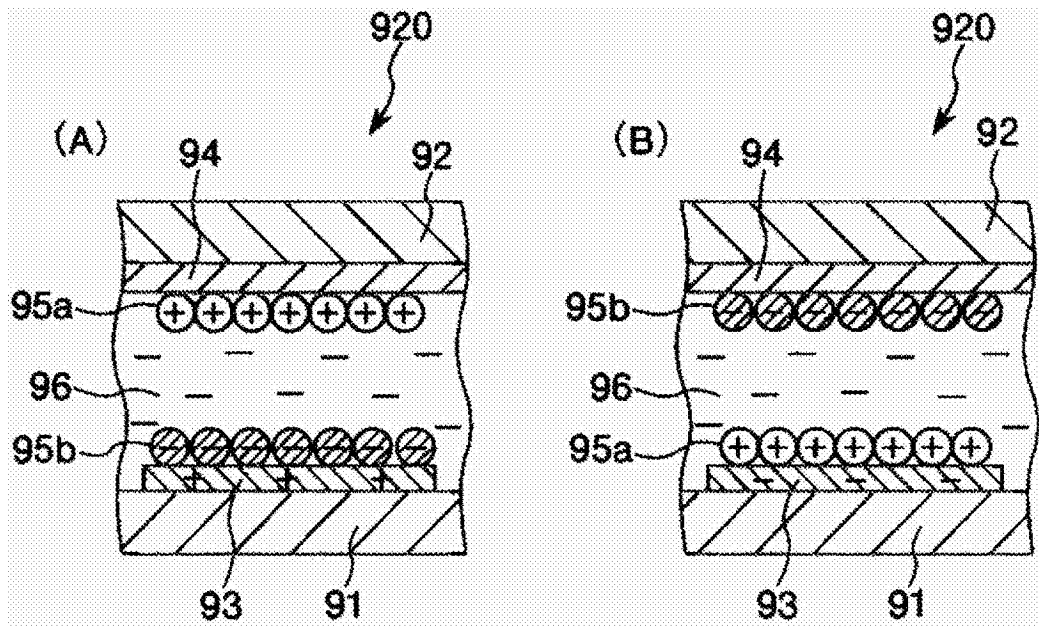


图9

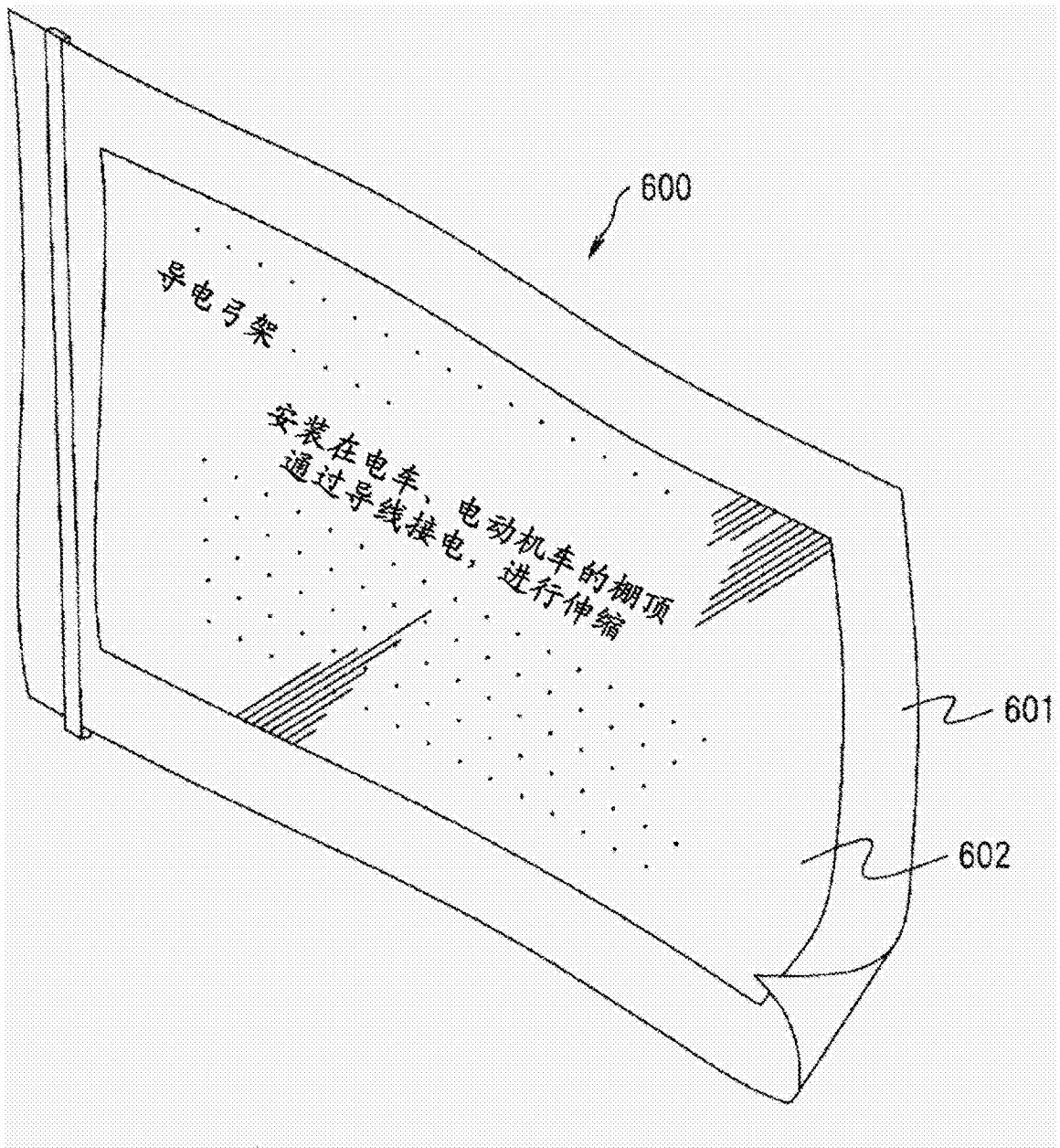


图10

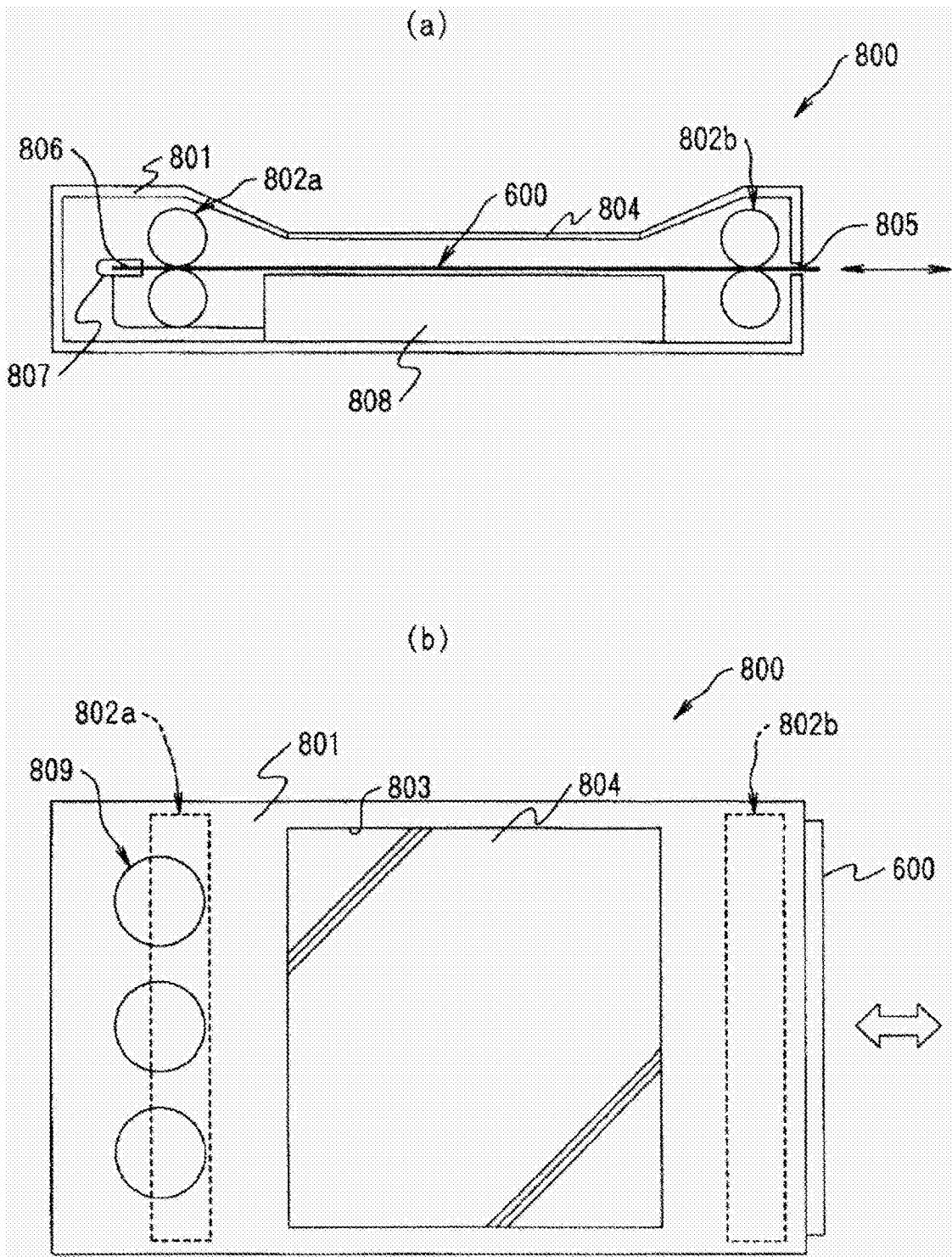


图11