



CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

少なくとも一方が透明な 2 枚の基板間に表示粒子を粉体形態で封入し、該基板間に電界を発生させることによって、該表示粒子を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる表示粒子であって、少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子および該母体粒子に外添される無機微粒子を含み、表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で $60\ \mu\text{A}$ の超音波エネルギーを 1 分間付与したときに遊離する一次粒径 $5\sim 60\ \text{nm}$ の無機微粒子の遊離量 A が母体粒子に対して $0.1\sim 2.5$ 重量%であることを特徴とする画像表示装置用表示粒子および該画像表示装置用表示粒子を備えた画像表示装置。

明 細 書

発明の名称： 画像表示装置用表示粒子および画像表示装置

技術分野

[0001] 表示粒子を電界中で移動させることにより、画像の表示および消去を繰り返し実行できる画像表示装置および該画像表示装置に用いられる表示粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来より、表示粒子を気相中で移動させて画像を表示する画像表示装置が知られている。画像表示装置は、少なくとも一方が透明な２枚の基板間に表示粒子が粉体形態で封入されてなり、該基板間に電界を発生させることによって、表示粒子を一方の基板に移動・付着させて画像を表示するものである。そのような画像表示装置の駆動の際には、基板間に電圧を印加して電界を発生させ、当該電界方向に沿って表示粒子が移動するため、電界方向を適宜選択することによって画像の表示および消去を繰り返し実行できる。そのため、画像表示装置には、低い駆動電圧の下でも表示粒子がスムーズに移動できることが求められていた。画像表示装置に使用される表示粒子としては、母体粒子表面にシリカやチタニアなどの無機微粒子を被覆したものが知られている（特許文献１～３）。そのような表示粒子を製造するに際し、母体粒子と無機微粒子は比較的強い条件下で攪拌・混合されるため、無機微粒子は母体粒子に固定化される。

[0003] そのような表示粒子を用いることによって、基板間における表示粒子接触面に対する表示粒子の付着力低減できる。しかしながら、駆動電圧を十分に低減するには至っておらず、駆動電圧のさらなる低減が求められていた。例えば、駆動電圧を１００Ｖという低電圧に設定すると、画像のコントラストが低下し、特に繰り返しの駆動時においてコントラストの低下は顕著であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-29699号公報

特許文献2：特開2006-72345号公報

特許文献3：特開2007-171482号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、駆動電圧が比較的低くても、コントラストが比較的高い画像を繰り返して表示できる画像表示装置用表示粒子および該表示粒子を備えた画像表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示粒子を粉体形態で封入し、該基板間に電界を発生させることによって、該表示粒子を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる表示粒子であって、

少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子および該母体粒子に外添される無機微粒子を含み、

表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で60 μ Aの超音波エネルギーを1分間付与したときに遊離する一次粒径5～60 nmの無機微粒子の遊離量Aが母体粒子に対して0.1～2.5重量%であることを特徴とする画像表示装置用表示粒子および該画像表示装置用表示粒子を備えた画像表示装置に関する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、表示粒子において外添される無機微粒子（外添剤）が、基板間における表示粒子接触面に対する表示粒子の付着力を低減する効果を発揮するだけでなく、表示粒子間の衝突力を緩和するベアリング効果も発揮する。そのため、駆動電圧が比較的低くても、コントラストが比較的高い画像を繰り返して表示できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1A]画像表示装置の断面構成の一例を示す概略図である。

[図1B]画像表示装置の断面構成の一例を示す概略図である。

[図2]基体間への電圧印加による表示粒子の移動の例を示す模式図である。

[図3]基体間への電圧印加による表示粒子の移動の例を示す模式図である。

[図4]画像表示面の形状例を示す模式図である。

[図5]表示粒子の封入方法の一例を示す模式図である。

符号の説明

[0009] 1：母体粒子、2：樹脂微粒子、3：無機微粒子、10：画像表示装置、11：12：基板、15：電極、16：絶縁層、17：隔壁、18：隙間、18a：画像表示面、21：黒色表示粒子、22：白色表示粒子。

発明を実施するための形態

[0010] [画像表示装置用表示粒子]

本発明に係る画像表示装置用表示粒子（以下、単に表示粒子という）は、母体粒子および無機微粒子を含み、詳しくは母体粒子に無機微粒子が外添されてなるものである。

[0011] 本発明において表示粒子は、母体粒子に対する付着力が比較的弱い無機微粒子を含むものが使用される。詳しくは、表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で60 μ Aの超音波エネルギーを1分間付与したときに遊離する一次粒径5～60nmの無機微粒子（以下、無機微粒子Aという）の遊離量Aが母体粒子に対して0.1～2.5重量%、好ましくは0.2～0.6重量%である。そのような無機微粒子は基板間における表示粒子接触面に対する表示粒子の付着力を低減する効果を発揮するだけでなく、表示粒子間の衝突力を緩和するベアリング効果も発揮するため、駆動電圧が比較的低くても、コントラストが比較的高い画像を繰り返して表示できる。遊離量Aが少なすぎると、ベアリング効果が有効に発揮されないので、駆動電圧が上昇し、コントラストが低下する。遊離量Aが多すぎると、遊離粒子同士が凝集し大径化してしまうので、ベアリング効果が有効に発揮されない。粒径が小さすぎる無機微粒子や粒径が大きすぎる無機微粒子はベアリン

グ効果を有効に発揮しないため、駆動電圧が上昇し、コントラストが低下する。

本明細書中、一次粒径は一次粒子の粒径を意味し、本発明においてそのような一次粒径を有する無機微粒子Aは凝集体の形態を有していてもよい。無機微粒子Aは凝集体の形態を有していても、画像表示装置の駆動時において比較的容易に解砕されるためである。

[0012] 表示粒子は、ポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で $300\mu\text{A}$ の超音波エネルギーを60分間付与したときに遊離する全無機微粒子の遊離量Xが通常は、母体粒子に対して0.1～20重量%、特に1～10重量%である。

[0013] 繰り返してもベアリング効果を有効に発揮させる点から、遊離量A／遊離量Xは0.01～0.99、特に0.05～0.1であることが好ましい。

[0014] 遊離量A、および遊離量Xは以下の方法によって測定できる。

(手順1) 画像表示装置をそのまま分解して表示粒子を取り出す。

(手順2) 表示粒子20gを300ccビーカーに入れ、ポリオキシエチルフェニルエーテルの0.2%水溶液(分散媒体)200gと混合し、十分に濡れさせる。

(手順3) 超音波式ホモジナイザーUS-1200T(日本精機社製;仕様周波数15kHz)にて、超音波エネルギーを、本体装置に付属の振動指示値を示す電流計の値が $60\mu\text{A}$ (50w)を示すように調整し、1分間印加して無機微粒子を遊離させる。

(手順4) 混合液を目開き $1\mu\text{m}$ のろ紙で吸引ろ過し、得られたろ液から分散媒体を蒸発させて、遊離無機微粒子を分離し、十分に乾燥させる。

(手順5) 遊離無機微粒子の総重量を測定し、さらにマイクロトラックUPA-150(日機装社製)により粒径分布を測定する。それらの結果から、所定粒径の無機微粒子の重量を求め、一次粒径5～60nmの無機微粒子の重量を W_a (g)とする。粒径分布の上記測定装置は、無機微粒子が凝集体の形態を有していても、凝集体を形成する一次粒子の粒度分布を測定する

ものである。

(手順6) 手順3において電流計の値を $300\ \mu\text{A}$ 、超音波エネルギーの付与時間を60分間とすること以外、上記手順1～5と同様の操作手順により、全ての遊離無機微粒子の総重量 W_x (g) を測定する。

(手順7) 手順6において、ろ過によって残渣として得られた母体粒子を十分に乾燥させ、母体粒子の重量 W_c (g) を測定する。

(手順8) 以下の式に従って母体粒子基準の遊離量 A および遊離量 X を求める。

$$\text{遊離量 } A \text{ (重量\%)} = (W_a / W_c) \times 100$$

$$\text{遊離量 } X \text{ (重量\%)} = (W_x / W_c) \times 100$$

[0015] 無機微粒子 A は上記一次粒径を有する限り、特に限定されるものではなく、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化タングステン等の金属酸化物、窒化チタン等の窒化物、チタン化合物ならびにそれらの混合物等であってよい。流動性付与の観点から、無機微粒子 A は酸化ケイ素が好ましい。

[0016] 無機微粒子 A は、基板間における表示粒子接触面に対する表示粒子の付着力低減効果をより一層有効に得る観点から、疎水性を有することが好ましい。疎水性は無機微粒子を疎水化処理剤により処理することによって付与される。疎水化処理剤としては、特に制限されず、例えば、ジクロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、アミノシラン、シリル化イソシアネートのいずれのシランカップリング剤も使用可能である。具体的には、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、*ter*-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、

ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、（N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン）、（3-トリメトキシシリルプロピル）ジエチレントリアミン、ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルベンジルアミン）等を挙げることができる。

[0017] 無機微粒子Aは疎水化度30～99を示すことが好ましい。

疎水化度はメタノールウェッタビリティーによって測定された値を用いている。メタノールウェッタビリティーとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸漬されているビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa（ml）とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

$$\text{疎水化度} = \{ a / (a + 50) \} \times 100$$

[0018] 無機微粒子Bを上記無機微粒子Aと併用してもよい。本発明の表示粒子は通常、ポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で60 μ Aの超音波エネルギーを1分間付与したときに遊離する無機微粒子Bの遊離量Bが母体粒子に対して1重量%以下、特に0.01～0.3重量%である。無機微粒子Bは一次粒径が無機微粒子Aと異なること以外、無機微粒子Aと同様の材料からなるものであり、好ましくは酸化ケイ素である。無機微粒子Bの一次粒径は通常は60nm超250nm以下であり、好ましくは65nm以上200nm以下である。無機微粒子Bは疎水性を有することが好ましく、無機微粒子Aと同様の範囲内の疎水化度を有することが好ましい。

[0019] 遊離量Bは、遊離無機微粒子の総重量および粒径分布から所定粒径の無機微粒子Bの重量を求めること以外、遊離量Aと同様の方法により測定できる。

[0020] 本発明の表示粒子は以下の方法（A）によって製造できる。

方法（A）；

例えば、タービュラーミキサー（Glen Mills社製）、ヘンシェルミキサー（三井三池製作所社製）、スーパーミキサー（カワタ社製）等のような比較的弱い攪拌力で均一に混合できる混合装置により、比較的小さな攪拌速度および比較的短い混合時間で母体粒子と無機微粒子aを混合する（弱条件混合処理）。

[0021] 無機微粒子aは、少なくとも前記粒径の無機微粒子A、通常はさらに前記無機微粒子Bを含むものであり、好ましくは平均一次粒径が5～55nm、特に14～40nmのものが使用される。無機微粒子aに含まれる無機微粒子Aの含有量を調整することによって遊離量Aを制御できる。例えば、無機微粒子Aの含有量が多いほど、遊離量Aは多くなり、当該含有量が少ないほど、遊離量Aは少なくなる。遊離量Aの制御の観点から、無機微粒子Aの含有量が無機微粒子aの全量に対して50重量%以上、特に70～99重量%の無機微粒子aを使用することが好ましい。

無機微粒子aの構成材料としては無機微粒子Aと同様のものが例示できる。無機微粒子aは平均一次粒径または／および構成材料が異なる2種類以上の無機微粒子が使用されてよい。

[0022] 本明細書中、無機微粒子の平均一次粒径は一次粒子の個数平均粒径であり（個数基準メディアン径（d50径））、走査型電子顕微鏡により撮影した画像から算出された値を用いている。

測定手順としては、走査型電子顕微鏡「JSM-7410」（日本電子社製）を用いて粒子の100000倍の写真を撮影し、粒子200個についてそれぞれ最大長（粒子の周上の任意の2点間のうち最大の長さ）を測定し、その個数平均値を平均粒径とする。尚、粒子が凝集体として撮影される場合に

は、凝集体を形成する一次粒子の粒径を測定するものとする。

[0023] 上記した混合装置のうち、特にタービュラーミキサー（Glen Mills社製）は、ビーズを用いて混合を達成するものであり、ビーズにより無機微粒子の凝集体を解砕しながら、無機微粒子を一次粒子の形態で母体粒子に均一に付着できるので、無機微粒子Aのベアリング効果をより一層有効に得ることができる。

[0024] 製造条件、特に混合条件を調整することによっても、遊離量Aを制御できる。

具体的には、例えばタービュラーミキサー（Glen Mills社製）を使用する場合、攪拌速度は20～300rpm、好ましくは50～250rpmに、混合時間は3～20分間、好ましくは5～10分間に設定され、ビーズの平均粒径は0.1～10mm、好ましくは0.5～5mmである。攪拌速度を上記範囲内で小さくしたり、混合時間を上記範囲内で短くしたり、ビーズの平均粒径を上記範囲内で大きくしたりすると、遊離量Aは増大する。攪拌速度を上記範囲内で大きくしたり、混合時間を上記範囲内で長くしたり、ビーズの平均粒径を上記範囲内で小さくしたりすると、遊離量Aは減少する。攪拌速度が大きすぎたり、混合時間が長すぎたり、ビーズの平均粒径が小さすぎたりして上記範囲外となると、無機微粒子Aが母体粒子に比較的強く固定化されるため、遊離量Aが前記規定範囲より少なくなる。攪拌速度が小さすぎたり、混合時間が短かすぎたり、ビーズの平均粒径が大きすぎたりして上記範囲外となると、無機微粒子Aは解砕されず凝集塊のまま存在し、さらに装置内壁やビーズに付着するので、遊離量Aが前記規定範囲より少なくなる。

[0025] また例えば、ヘンシェルミキサー（三井三池鉱業社製）を使用する場合、攪拌速度は15～40m/秒、好ましくは20～30m/秒に、混合時間は5～30分間、好ましくは10～20分間に設定される。攪拌速度を上記範囲内で小さくしたり、混合時間を上記範囲内で短くしたりすると、遊離量Aは増大する。攪拌速度を上記範囲内で大きくしたり、混合時間を上記範囲内

で長くしたりすると、遊離量 A は減少する。攪拌速度が大きすぎたり、混合時間が長すぎたりして上記範囲外となると、無機微粒子 A が母体粒子に比較的強く固定化されるため、遊離量 A が前記規定範囲より少なくなる。攪拌速度が小さすぎたり、混合時間が短かすぎたりして上記範囲外となると、無機微粒子 A は解砕されず凝集塊のまま存在し、さらに装置内壁に付着するので、遊離量 A が前記規定範囲より少なくなる。

[0026] 無機微粒子 a の添加量は、上記遊離量 A が達成される限り特に制限されず、通常は、母体粒子に対して 0.1 ～ 3 重量%、特に 0.2 ～ 1 重量%以下が好ましい。

[0027] 本発明の表示粒子は以下の方法（B）によっても製造できる。

方法（B）；

前記方法（A）において母体粒子に予め無機微粒子 C を固定化させておく。すなわち、母体粒子に無機微粒子 C を固定化させる前処理を実施した後で、前記方法（A）を実施する。これにより、無機微粒子 A が母体粒子表面の無機微粒子 C 上でより一層有効に機能し、基板間における表示粒子接触面に対する表示粒子の付着力低減効果およびベアリング効果がより向上する。「固定化」は、無機微粒子 C の一部が母体粒子に埋没されることによって母体粒子に一体化される現象を意味するものとする。

[0028] 無機微粒子 C の固定化が達成されると、遊離量 A の測定方法時と同条件で超音波エネルギーを付与しても、ほとんどの無機微粒子 C は遊離することはないが、本発明は無機微粒子 C が遊離することを妨げるものではない。無機微粒子 C が上記条件で遊離した場合、当該無機微粒子 C のうち所定粒径のものは遊離量 A の測定時において無機微粒子 A として測定されればよい。

[0029] 無機微粒子 C は粒径が特に制限されないこと以外、無機微粒子 A と同様の材料が使用可能であり、好ましくは酸化ケイ素、である。無機微粒子 C は通常、平均一次粒径が 60 ～ 250 nm、好ましくは 70 ～ 200 nm のものが使用される。無機微粒子 C は疎水性を有することが好ましく、無機微粒子 A と同様の範囲内の疎水化度を有することが好ましい。

- [0030] 固定化のための前処理方法としては、例えば、ヘンシェルミキサー（三井三池鉱業社製）、スーパーミキサー（カワタ社製）等のような比較的強い攪拌力で均一に混合できる混合装置により、比較的大きな攪拌速度および比較的長い混合時間で母体粒子と前記無機微粒子Cを混合する（強条件混合処理）。攪拌速度は30～70m/秒、好ましくは40～60m/秒に、混合時間は10～60分間、好ましくは20～40分間に設定される。
- [0031] 方法（B）においては、前処理した後であって、前記方法（A）を実施する前において、瞬間的加熱処理することが好ましい。無機微粒子Cの脱離が防止され、上記した効果をより長期間にわたって得ることができるためである。瞬間的加熱処理とは、被処理物に対して熱風を瞬間的に吹き付ける熱処理である。加熱温度は上記固定化が達成され、粒子の完全埋没や同種粒子間の融着が起こらない程度の温度であり、例えば、母体粒子の重量平均分子量等に依存して決定されればよい。具体的には、母体粒子の重量平均分子量が約5000～200000である場合、加熱温度は通常、80～300℃が適当である。そのような瞬間的加熱処理を実施できる装置は、市販の熱風球形化装置（日本ニューマチック工業製サーフュージングシステムSFS-3型）が入手可能である。
- [0032] 無機微粒子Cの添加量は特に制限されず、例えば、母体粒子に対して200重量%以下、特に1～10重量%以下が好ましい。
- [0033] 本発明において表示粒子は通常、正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子を含むものであり、いずれの表示粒子も母体粒子に無機微粒子が外添されてなる。その場合、正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子の混合物における遊離量A、遊離量Xおよび遊離量Bならびにそれらの関係がそれぞれ前記範囲内であればよい。
- [0034] 正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子はそれぞれ独立して、上記した方法（A）または方法（B）によって製造できる。好ましくは正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子はいずれも、上記方法（B）によって製造される。

[0035] 正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子は、例えば、互いに摩擦接触させたり、または電荷付与材料としての鉄粉（キャリア）等の基準材料に対して摩擦接触させたりすることによって、所定の極性に帯電される。帯電極性は例えば、母体粒子に含有される樹脂や荷電制御剤の種類等によって制御可能である。

[0036] [母体粒子]

正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子のいずれにおいても、母体粒子は少なくとも樹脂および着色剤を含有する着色樹脂粒子であり、正帯電表示粒子に含まれる母体粒子と、負帯電表示粒子に含まれる母体粒子とで、異なる色の着色剤が含まれる。

[0037] 色が異なるとは、後で詳述する画像表示装置において基板間に電界を発生させたとき、視認方向上流側の基板に移動・付着させた表示粒子と、視認方向下流側の基板上に残留・付着させた表示粒子との間で、色相、明度、彩度等に差が生じるという意味である。そのような差に基づいて、表示画像を視覚的に認識できる。例えば、白色母体粒子と、黒色母体粒子とが組み合わせて使用される。色は母体粒子に含有される着色剤の種類（黒：カーボンブラック、酸化鉄、アニリンブラック 白：酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛）によって制御可能である。

[0038] 母体粒子を構成する樹脂は、特に限定されるものではなく、下記に示すビニル系樹脂と呼ばれる重合体がその代表的なものであり、ビニル系樹脂の他に、例えば、ポリアミド樹脂やポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂等の縮合系の樹脂が挙げられる。ビニル系樹脂の具体例としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリメタクリル樹脂の他、エチレン単量体やプロピレン単量体より形成されるポリオレフィン樹脂等が挙げられる。また、ビニル系樹脂以外の樹脂としては、前述した縮合系樹脂の他に、例えば、ポリエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂等が挙げられる。

[0039] 母体粒子に使用可能な樹脂を構成する重合体は、これらの樹脂を形成する

重合性単量体を少なくとも１種類用いて得られるものの他、複数種類の重合性単量体を組み合わせて製造することもできる。複数種類の重合性単量体を組み合わせて樹脂を製造する場合、たとえば、ブロック共重合体やグラフト共重合体、ランダム共重合体といった共重合体を形成する方法の他、複数種類の樹脂を混ぜ合わせるポリマーブレンド法による樹脂形成もある。

[0040] 例えば、上記した樹脂の中で、スチレンアクリル系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂を含有する母体粒子は負極性に帯電される傾向があるので、当該母体粒子は負帯電の表示粒子用として有用である。また例えば、ポリアミド系樹脂、ポリメタクリル樹脂を含有する母体粒子は正極性に帯電される傾向があるので、当該母体粒子は正帯電の表示粒子用として有用である。

[0041] 母体粒子を構成する樹脂の重量平均分子量は通常、５０００～２００００であり、特に１５０００～１０００００が好ましい。

本明細書中、重量平均分子量はＨＬＣ－８２２０（東ソー社製）によって測定された値を用いている。

[0042] 着色剤は、特に限定されるものではなく、電子写真用トナーの分野で公知の顔料が用いられる。このうち、例えば、白色母体粒子を構成する白色顔料としては、たとえば、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられ、その中でも酸化チタンが好ましい。また例えば、黒色母体粒子を構成する黒色顔料としては、たとえば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭等が挙げられ、その中でもカーボンブラックが好ましい。着色剤の含有量は特に制限されず、例えば、樹脂１００重量部に対して１～２００重量部であってよい。

[0043] 母体粒子には所望により、電子写真用トナーの分野で採用されている荷電制御剤が含有されてもよい。

[0044] 荷電制御剤は、特に限定されるものではなく、電子写真用トナーの分野で公知の荷電制御剤が用いられる。このうち、例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、４級アンモニウム塩化合物、ニトリイミダゾール誘導体等

の負荷電制御剤を含有する母体粒子は負帯電の表示粒子用として有用である。また例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン化合物、イミダゾール誘導体等の正荷電制御剤を含有する母体粒子は正帯電の表示粒子用として有用である。荷電制御剤の含有量は特に制限されず、例えば、樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部であってよい。

[0045] 母体粒子の体積平均粒径 D_1 は 1 ~ 50 μm であり、好ましくは 1 ~ 30 μm である。正帯電の表示粒子および負帯電の表示粒子が使用される場合は、正帯電表示粒子用母体粒子および負帯電表示粒子用母体粒子の全母体粒子の体積平均粒径を D_1 とし、当該値が上記範囲内であればよい。 D_1 が小さすぎると、ファンデルワールス力が増大し、表示粒子同士が凝集するためコントラストが小さくなる。一方、 D_1 が大きすぎると、粒子の自重の影響で、駆動時のストレスが増大し、外添剤が埋没するので繰り返し特性が悪化する。

[0046] 母体粒子の体積平均粒径 D_1 は体積基準メディアン径 (d_{50} 径) であって、マルチサイザー 3 (ベックマン・コールター社製) に、データ処理用のコンピューターシステムを接続した装置を用いて測定、算出することができる。

測定手順としては、サンプル 0.02 g を界面活性剤溶液 20 ml (粒子を分散させるためのもので、界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で 10 倍希釈した界面活性剤溶液) で馴染ませた後、超音波分散を 1 分間行い、分散液を作製する。この分散液を、サンプルスタンド内の ISOTON II (ベックマン・コールター社製) の入ったビーカーに、測定濃度 10% になるまでピペットにて注入し、測定機カウントを 2500 個に設定して測定する。なお、マルチサイザー 3 のアパチャー径は 50 μm のものを使用する。

[0047] 母体粒子の製造方法は、特に限定されるものではなく、たとえば、電子写真方式の画像形成に使用されるトナーの製造方法等、樹脂と着色剤を含有する粒子を製造する公知の方法を応用することにより対応が可能である。母体粒子の具体的な製造方法としては、たとえば、以下の方法が挙げられる。

(1) 樹脂と着色剤とを混練した後、粉碎、分級の各工程を経て母体粒子を製造する方法；

(2) 水系媒体中で重合性単量体と着色剤を機械的に攪拌して液滴を形成した後、重合を行って母体粒子を製造する、いわゆる懸濁重合法；

(3) 界面活性剤を含有させた水系媒体中に重合性単量体を滴下し、ミセル中で重合反応を行って100～150nmの重合体粒子を製造した後、着色剤粒子と凝集剤を添加してこれらの粒子を凝集・融着させて母体粒子を製造する、いわゆる乳化重合凝集法。

[0048] [画像表示装置]

本発明に係る画像表示装置は上記した表示粒子を備えたことを特徴とする。以下、本発明の画像表示装置について詳細に説明する。なお、本発明に係る画像表示装置は、「粉体ディスプレイ」とも呼ばれるものである。

[0049] 本発明に係る画像表示装置は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に上記した表示粒子を粉体形態で封入し、該基板間に電界を発生させることによって、該表示粒子を移動させて画像を表示するものである。

[0050] 本発明に係る画像表示装置の代表的な構成断面を図1に示す。図1(a)は、基板11、12上に層構造の電極15を設け、電極15表面に絶縁層16を設けたものである。図1(b)に示す画像表示装置は、装置内に電極を設けていない構造のもので、装置外部に設けられた電極を介して電界を付与させ、表示粒子の移動を行える様にしたものである。図1(a)および図1(b)における同じ符号は同じ部材を意味するものとする。図1は図1(a)および図1(b)を包含して意味するものとする。図1の画像表示装置10は、図に示す様に、基板11側より画像を視認するものとするが、本発明では基板11側より画像を視認するものに限定されるものではない。また、図1(b)に示すタイプは、装置自体に電極15が設けられていない分、装置の構造を簡略化させ、その製造工程を短縮化することができるメリットがある。図1(b)に示すタイプの画像表示装置10を電圧印加可能な装置にセットして電圧印加を行う様子を示すものを図3に示す。なお、本発明に係

る画像表示装置の断面構成は図 1 (a) と (b) に示すものに限定されるものではない。

[0051] 図 1 (a) の画像表示装置 10 の最外部には、当該画像表示装置を構成する筐体である 2 つの基板 11 と 12 が対向して配置されている。基板 11 と 12 は双方が向き合う側の面上に電圧印加を行うための電極 15 が設けられ、さらに、電極 15 上に絶縁層 16 が設けられている。基板 11 と 12 には、電極 15 と絶縁層 16 が設けられ、電極 15 と絶縁層 16 を有する側の面を対向させて形成される隙間 18 には表示粒子が存在する。図 1 に示す画像表示装置 10 は、表示粒子として黒色表示粒子（以下、黒色粒子という）21 と白色表示粒子（以下、白色粒子という）22 の 2 種類の表示粒子を隙間 18 に存在させている。なお、黒色粒子 21 および白色粒子 22 の表面には厳密には前記した樹脂微粒子および無機微粒子が外添されて存在するが、図示しないものとする。また、図 1 の画像表示装置 10 では、隙間 18 が基板 11 と 12 及び 2 つの隔壁 17 により四方を囲んだ構造となっており、表示粒子は隙間 18 に封入された状態で存在している。

[0052] 隙間 18 の厚さは、封入された表示粒子が移動可能で画像のコントラストを維持できる範囲であれば、特に限定されるものではなく、通常は $10\ \mu\text{m}$ 乃至 $500\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 乃至 $100\ \mu\text{m}$ である。隙間 18 内における表示粒子の体積占有率は、5%乃至70%であり、好ましくは30%乃至60%である。表示粒子の体積占有率を上記範囲にすることにより、隙間 18 内で表示粒子がスムーズに移動でき、また、コントラストのよい画像が得られる。

[0053] 次に、画像表示装置 10 の隙間 18 での表示粒子の挙動について説明する。

本発明に係る画像表示装置は、2 枚の基板間に電圧を印加されて電界が形成されると、帯電している表示粒子は電界方向に沿って移動するようになる。この様に、表示粒子が存在する基板間に電圧を印加することにより、帯電した表示粒子が基板間を移動して画像表示を行うものである。

[0054] 本発明に係る画像表示装置における画像表示は以下の手順により行われるものである。

(1) 表示媒体として用いる表示粒子を、キャリアによる摩擦帯電等の公知の方法により帯電させる。

(2) 対向する2枚の基板間に表示粒子を封入し、この状態で基板間に電圧を印加する。

(3) 基板間への電圧印加により、基板間に電界が形成される。

(4) 表示粒子は、電極間の電界の力の作用により表示粒子の極性と反対側の電界方向に沿って基板表面に引き寄せられ、画像表示が行えるようになる。

(5) また、基板間の電界方向を変えることにより、表示粒子の移動方向を切り換える。この移動方向の切換えにより画像表示を様々に変えることができる。

[0055] なお、上述した公知の方法による表示粒子の帯電方法としては、たとえば、キャリアに接触させて摩擦帯電により表示粒子を帯電させる方法、帯電極性の異なる2色の表示粒子を混合、攪拌して両者間の摩擦帯電により表示粒子を帯電させる方法等が挙げられるが、本発明では、キャリアを使用し、帯電した表示粒子を基板内に封入することが好ましい。

[0056] 基板間への電圧印加に伴う表示粒子の移動の例を図2と図3に示す。

図2(a)は、基板11と12の間に電圧を印加する前の状態を示しており、電圧印加前は視認側の基板11近傍には正帯電した白色粒子22が存在している。この状態は画像表示装置10が白色画像を表示しているものである。また、図2(b)は、電極15に電圧を印加した後の状態を示しており、基板11に正の電圧を印加することで負に帯電した黒色粒子21が視認側の基板11近傍に移動し、白色粒子22は基板12側に移動している。この状態は画像表示装置10が黒色画像を表示しているものである。

[0057] 図3は、図1(b)に示した画像表示装置10に電極を有さないタイプのものを電圧印加装置30にセットし、この状態で電圧を印加する前の様子(図3(a))と電圧を印加した後の様子(図3(b))を示したものである。

。図 1 (b) に示すタイプの画像表示装置 10 も電極 15 を有する画像表示装置 10 と同様、基板 11 に正の電圧を印加することで負に帯電した黒色粒子 21 が視認側の基板 11 近傍に移動し、正に帯電した白色粒子 22 は基板 12 側に移動している。

[0058] 次に、図 1 に示す画像表示装置 10 を構成する基板 11、12、電極 15、絶縁層 16、および隔壁 17 について説明する。

[0059] 先ず、画像表示装置 10 を構成する基板 11 と 12 について説明する。画像表示装置 10 では、観察者は基板 11 と 12 の少なくとも一方の側から表示粒子により形成される画像を視認するので、観察者が視認する側に設けられる基板は透明な材質のものが求められる。したがって、観察者が画像を視認する側に使用される基板は、たとえば可視光透過率が 80% 以上の光透過性の材料が好ましく、80% 以上の可視光透過率を有することにより十分な視認性が得られる。なお、画像表示装置 10 を構成する基板のうち、画像を視認する側の反対側に設けられる基板の材質は必ずしも透明なものである必要はない。

[0060] 基板 11、12 の厚さは、それぞれ $2\mu\text{m}$ ~ 5mm が好ましく、さらに、 $5\mu\text{m}$ ~ 2mm がより好ましい。基板 11、12 の厚さが上記範囲のとき、画像表示装置 10 に十分な強度を付与するとともに基板の間隔を均一に保つことができる。また、基板の厚さを上記範囲とすることでコンパクトで軽量の画像表示装置を提供することができるので、広い分野での当該画像表示装置の使用を促進させる。さらに、画像を視認する側の基板の厚みを上記範囲とすることにより、表示画像の正確な視認が行え表示品質に支障を与えない。

[0061] 可視光透過率が 80% 以上の材料としては、ガラスや石英等の可撓性を有さない無機材料や、後述する樹脂材料に代表される有機材料や金属シート等が挙げられる。このうち、有機材料や金属シートは画像表示装置にある程度の可撓性を付与することができる。可視光透過率を 80% 以上とすることが可能な樹脂材料としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートやポリエ

チレンナフタレート等に代表されるポリエステル樹脂や、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、ポリメチルメタクリレート（PMMA）に代表されるアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体であるアクリル樹脂やポリエチレン樹脂等のビニル系の重合性単量体をラジカル重合して得られる透明樹脂も挙げられる。

[0062] 電極 15 は基板 11 と 12 の面上に設けられ、電圧印加により基板間すなわち隙間 18 に電界を形成するものである。電極 15 は、前述の基板と同様に、観察者が画像を視認する側に透明なものを設ける必要がある。

[0063] 画像を視認する側に設けられる電極の厚みは、導電性を確保するとともに光透過性に支障を来さないレベルにすることが求められ、具体的には 3 nm ~ 1 μm が好ましく、5 nm ~ 400 nm がより好ましい。なお、画像を視認する側に設けられる電極の可視光透過率は、基板同様、80%以上とすることが好ましい。画像を視認する側の反対側に設けられる電極の厚みも上記範囲とすることが好ましいが、透明なものにする必要はない。

[0064] 電極 15 の構成材料としては、金属材料や導電性金属酸化物、あるいは、導電性高分子材料等が挙げられる。具体的な金属材料としては、たとえば、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等が挙げられ、導電性金属酸化物の具体例としては、インジウム・スズ酸化物（ITO）、酸化インジウム、アンチモン・スズ酸化物（ATO）、酸化スズ、酸化亜鉛等が挙げられる。さらに、導電性高分子材料としては、たとえば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等が挙げられる。

[0065] 電極 15 を基板 11 や 12 上に形成する方法としては、たとえば、薄膜上の電極を設ける場合には、スパッタリング法や真空蒸着法、化学蒸着法（CVD 法；Chemical Vapor Deposition）、塗布法等が挙げられる。また、導電性材料を溶媒やバインダ樹脂に混合させ、この混合物を基板に塗布して電極を形成する方法もある。

[0066] 絶縁層 16 は電極 15 の表面に設けられ、絶縁層 16 表面で表示粒子 21

、22と接触する構成となっているが、必ずしも設けなければならないというわけではない。絶縁層16は表示粒子21、22を移動させる際に印加される電圧によって帯電量の変化を緩和する役割をもっている。また、疎水性の高い構造をもつ樹脂、凹凸を付与することによって、表示粒子との物理的な付着力を低減でき、駆動電圧を低減させる働きももっている。絶縁層16を構成する材料としては、電気絶縁性を有する薄膜化可能な材料であって、所望により透明性を有するものである。画像を視認する側に設けられる絶縁層は可視光透過率を、基板同様、80%以上とすることが好ましい。具体例として、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

[0067] 絶縁層16の厚みは0.01 μ m以上10.0 μ m以下とすることが好ましい。すなわち、絶縁層16の厚みが上記範囲の時は、電極15間にそれほど大きな電圧を印加せずに表示粒子21、22が移動でき、たとえば、電気泳動法による画像形成で印加したレベルの電圧を付与して画像表示が行えるので好ましい。

[0068] 隔壁17は、上下基板間の隙間18を確保するものであり、図4上段の右側および左側の図に示すように基板11、12の縁部だけでなく、必要に応じて内部にも形成できる。隔壁17の幅、特に画像表示面18a側の隔壁の厚みは、例えば図4上段の右側の図に示すように、表示画像の鮮明性を確保する上からできるだけ薄くした方がよい。

[0069] 基板11、12の内部に形成される隔壁17は、図4上段の右側および左側の図中、表裏方向に連続的に形成されても、断続的に形成されてもよい。

隔壁17の形状および配置を制御することにより、隔壁17により仕切られた隙間18のセルを様々な形状で配置できる。隙間18を基板11の視認方向から見た時のセルの形状および配置の例を図4下段の図に示す。セルは、図4下段の図に示すように、四角形状、三角形状、ライン状、円形状、六角形状等にて、複数個で、ハニカム状や網目状に配置することができる。

[0070] 隔壁17は、たとえば以下に挙げる方法を用いて画像を視認する側の反対

側の基板上を加工処理することにより形成できる。隔壁 17 を形成する方法としては、たとえば、樹脂材料等によるエンボス加工や熱プレス射出成形による凹凸形成、フォトリソグラフィ法やスクリーン印刷等が挙げられる。

実施例

[0071] <実施例 1>

[白色表示粒子の製造]

(白色母体粒子)

下記した樹脂及び酸化チタンをヘンシェルミキサ（三井三池鉱業社製）に投入し、攪拌羽根の周速を 25 m/秒に設定して 5 分間混合処理して混合物とした。

スチレンアクリル樹脂（重量平均分子量 20,000）	100
重量部	

アナターズ型酸化チタン（平均一次粒径 150 nm）	30
重量部	

上記混合物を二軸押出混練機で混練し、次いで、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミル粉碎機（ターボ工業社製）で粉碎処理し、さらに、コアンダ効果を利用した気流分級機で微粉分級処理を行って、体積平均粒径が 10.0 μ m の白色母体粒子を製造した。

[0072] (前処理)

白色母体粒子 100 重量部に、アミノシラン系カップリング剤（アミノプロピルトリメトキシシラン）処理を行った平均一次粒径が 100 nm のシリカ粒子（疎水化度 75%）5 重量部を添加し、ヘンシェルミキサー（三井三池鉱業社製）に投入し、攪拌羽根の周速（攪拌速度）を 55 m/秒に設定して 30 分間混合処理を行った。

(瞬間的加熱処理)

その後、得られた混合物に対して、熱風球形化装置（日本ニューマチック工業製；サーフュージングシステム SFS-3 型）を用いて、入り口の熱風温度 100℃、熱風流量 1.0 m³、原料投入速度 1.0 kg/h で、熱風処

理時間を0.03 sとして瞬間的加熱処理を行った。

(弱条件混合処理)

引き続き、得られた混合物と、アミノシラン系カップリング剤（アミノプロピルトリメトキシシラン）処理を行った平均一次粒径が15 nmのシリカ粒子（疎水化度78%）0.4重量部と、平均一次粒径が1 mmのガラスビーズ300重量部を500 ccのポットに入れ、タービュラーミキサー（Glen Mills社製）により100 rpmにて5分間混合処理を行った。得られた混合物をメッシュ篩にてガラスビーズを除去し、白色表示粒子を得た。当該シリカ粒子において一次粒径5～60 nmの一次粒子の含有量は80重量%であった。

[0073] [黒色表示粒子の製造]

(黒色母体粒子)

下記した樹脂及びカーボンブラックをヘンシェルミキサ（三井三池鉱業社製）に投入し、攪拌羽根の周速を25 m/秒に設定して5分間混合処理して混合物とした。

スチレンアクリル樹脂（重量平均分子量20,000）	100
重量部	

カーボンブラック（平均一次粒径25 nm）	10
重量部	

上記混合物を二軸押出混練機で混練し、次いで、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミル粉碎機（ターボ工業社製）で粗粉粉碎し、さらに、コアンダ効果を利用した気流分級機で微粉分級処理を行って、体積平均粒径が10.0 μmの黒色母体粒子を製造した。

[0074] (前処理)

黒色母体粒子100重量部に、シラザン系カップリング剤ヘキサメチルジシラザン処理を行った平均一次粒径が100 nmのシリカ粒子（疎水化度88%）5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー（三井三池鉱業社製）に投入し、攪拌羽根の周速（攪拌速度）を55 m/秒に設定して30分間混合処理

を行った。

（瞬間的加熱処理）

その後、得られた混合物に対して、熱風球形化装置（日本ニューマチック工業製；サーフュージングシステムSFS-3型）を用いて、入り口の熱風温度100℃、熱風流量1.0m³、原料投入速度1.0kg/hで、熱風処理時間を0.03sとして瞬間的加熱処理を行った。

（弱条件混合処理）

引き続き、得られた混合物と、シラザン系カップリング剤ヘキサメチルジシラザン処理を行った平均一次粒径が15nmのシリカ粒子（疎水化度92%）0.4重量部と、平均一次粒径が1mmのガラスビーズ300重量部を500ccのポットに入れ、タービュラーミキサー（Glen Mills社製）により100rpmにて5分間混合処理を行った。得られた混合物をメッシュ篩にてガラスビーズを除去し、黒色表示粒子を得た。当該シリカ粒子において一次粒径5～60nmの一次粒子の含有量は82重量%であった。

[0075] [白色表示粒子を帯電させるためのキャリアA]

平均粒子径80μmのフェライトコア100重量部に対して、フッ素化アクリレート樹脂粒子を2部加え、これら原料を水平回転翼型混合機に投入し、水平回転翼の周速が8m/秒となる条件で22℃で10分間混合攪拌した後、90℃に加熱し40分攪拌して、キャリアAを製造した。

[0076] [黒色表示粒子を帯電させるためのキャリアB]

平均粒子径80μmのフェライトコア100重量部に対して、シクロヘキシルメタクリレート樹脂粒子を2部加え、これら原料を水平回転翼型混合機に投入し、水平回転翼の周速が8m/秒となる条件で22℃で10分間混合攪拌した後、90℃に加熱し40分攪拌して、キャリアBを製造した。

[0077] [画像表示装置の製造]

画像表示装置は、図1（a）と同様の構造を有するように、以下の方法に従って製造した。長さ80mm、幅50mm、厚さ0.7mmのガラス基板11を2枚用意し、各基板面上には、厚さ300nmのインジウム・スズ酸

化物（ITO）被膜（抵抗 $30\Omega/\square$ ）からなる電極15を蒸着法により形成した。上記電極上に、ポリカーボネート樹脂12gを、テトラヒドロフラン80mlとシクロヘキサノン20mlの混合溶媒に溶解させてなる塗布液を、スピンコート法により塗布して厚さ $3\mu\text{m}$ の絶縁層16を形成し、一対の電極付き基板を得た。

[0078] 黒色表示粒子1gおよびキャリアB 9gを振とう機（YS-LD ヤヨイ社製）により30分間混合することにより、表示粒子を帯電させた。得られた混合物（21, 210）を、図5（a）に示すように、導電性のステージ100上に置き、一方の電極付き基板を、ステージ100と約2mmの間隔を空けて設置した。電極15とステージ100との間に、DCバイアス+50V、ACバイアス2.0kV、周波数2.0kHzを10秒間印加して、絶縁層16上に黒色表示粒子21を付着させた。

[0079] 白色表示粒子1gおよびキャリアA 9gを振とう機（YS-LD ヤヨイ社製）により30分間混合することにより、表示粒子を帯電させた。得られた混合物（22, 220）を、図5（b）に示すように、導電性のステージ100上に置き、他方の電極付き基板を、ステージ100と約2mmの間隔を空けて設置した。電極15とステージ100との間に、DCバイアス-50V、ACバイアス2.0kV、周波数2.0kHzを10秒間印加して、絶縁層16上に白色表示粒子22を付着させた。

[0080] 黒色表示粒子を付着させた電極付き基板と、白色表示粒子を付着させた電極付き基板とを、図5（c）に示すように、間隔 $50\mu\text{m}$ になるように隔壁で調整して重ね、基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着し、画像表示装置とした。なお、2種類の表示粒子のガラス基板間への体積占有率は50%であった。白色表示粒子と黒色表示粒子との含有割合は白色表示粒子／黒色表示粒子の個数比でほぼ1／1にしてある。

[0081] <実施例2>

以下の方法で製造した白色表示粒子および黒色表示粒子を用いたこと以外、実施例1と同様の方法により、画像表示装置を製造した。

[0082] [白色表示粒子の製造]

(弱条件混合処理)

実施例 1 と同様の白色母体粒子 100 重量部と、アミノシラン系カップリング剤（アミノプロピルトリメトキシシラン）処理を行った平均一次粒径が 15 nm のシリカ粒子（疎水化度 78%）0.4 重量部と、平均一次粒径が 1 mm のガラスビーズ 300 重量部を 500 cc のポットに入れ、タービュラーミキサー（Glen Mills 社製）により 100 rpm にて 5 分間混合処理を行った。得られた混合物をメッシュ篩にてガラスビーズを除去し、白色表示粒子を得た。当該シリカ粒子において一次粒径 5～60 nm の一次粒子の含有量は 80 重量%であった。

[0083] [黒色表示粒子の製造]

(弱条件混合処理)

実施例 1 と同様の黒色母体粒子 100 重量部と、シラザン系カップリング剤ヘキサメチルジシラザン処理を行った平均一次粒径が 15 nm のシリカ粒子（疎水化度 92%）0.3 重量部と、平均一次粒径が 1 mm のガラスビーズ 300 重量部を 500 cc のポットに入れ、タービュラーミキサー（Glen Mills 社製）により 100 rpm にて 5 分間混合処理を行った。得られた混合物をメッシュ篩にてガラスビーズを除去し、黒色表示粒子を得た。当該シリカ粒子において一次粒径 5～60 nm の一次粒子の含有量は 82 重量%であった。

[0084] <実施例 3～6、比較例 1～6>

以下の方法で製造した白色表示粒子および黒色表示粒子を用いたこと以外、実施例 2 と同様の方法により、画像表示装置を製造した。

[0085] [白色表示粒子および黒色表示粒子の製造]

弱条件混合処理を表に記載の条件に従って行ったこと以外、実施例 2 の白色表示粒子および黒色表示粒子の製造方法と同様の方法により、それぞれ白色表示粒子および黒色表示粒子を製造した。

[0086] <実施例 7～9、比較例 7>

以下の方法で製造した白色表示粒子および黒色表示粒子を用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、画像表示装置を製造した。

[0087] [白色表示粒子および黒色表示粒子の製造]

前処理および弱条件混合処理を表に記載の条件に従って行ったこと以外、実施例 1 の白色表示粒子および黒色表示粒子の製造方法と同様の方法により、それぞれ白色表示粒子および黒色表示粒子を製造した。

[0088]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
混合装置	ハンシエルミキサー	---	---	---	---	---	ハンシエルミキサー	ハンシエルミキサー	ハンシエルミキサー
攪拌速度	55m/秒	---	---	---	---	---	55m/秒	55m/秒	55m/秒
混合時間	30分	---	---	---	---	---	30分	30分	30分
無機微粒子 C: 平均一次粒径 添加量	100nm 5部	---	---	---	---	---	100nm 5部	100nm 5部	100nm 5部
混合装置	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	ハンシエル ミキサー	ハンシエル ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー
攪拌速度	100rpm	100rpm	300rpm	20rpm	20m/秒	15m/秒	100rpm	100rpm	100rpm
混合時間	5分	5分	20分	3分	15分	5分	5分	5分	5分
無機微粒子 a: 平均一次粒径 添加量	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 3部	30nm 3部	40nm 3部
混合装置	ハンシエルミキサー	---	---	---	---	---	ハンシエルミキサー	ハンシエルミキサー	ハンシエルミキサー
攪拌速度	55m/秒	---	---	---	---	---	55m/秒	55m/秒	55m/秒
混合時間	30分	---	---	---	---	---	30分	30分	30分
無機微粒子 C: 平均一次粒径 添加量	100nm 5部	---	---	---	---	---	100nm 5部	100nm 5部	100nm 5部
混合装置	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	ハンシエル ミキサー	ハンシエル ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー	タービュラー ミキサー
攪拌速度	100rpm	100rpm	300rpm	20rpm	20m/秒	15m/秒	100rpm	100rpm	100rpm
混合時間	5分	5分	20分	3分	15分	5分	5分	5分	5分
無機微粒子 a: 平均一次粒径 添加量	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 3部	30nm 3部	40nm 3部

白色表示粒子

黒色表示粒子

[0089] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
白色表示粒子	混合装置	—	—	—	—	—	—	ハンシエルミキサー
	攪拌速度	—	—	—	—	—	—	55m/秒
	混合時間	—	—	—	—	—	—	30分
	無機微粒子 C; 平均一次粒径 添加量	—	—	—	—	—	—	100nm 5部
	混合装置	ハンシエルミキ サー	ハンシエルミキサー	タービュレー ミキサー	タービュレー ミキサー	タービュレー ミキサー	タービュレー ミキサー	ハンシエルミキサー
	攪拌速度	55m/秒	10m/秒	100rpm	15rpm	100rpm	100rpm	55m/秒
	混合時間	30分	5分	5分	5分	25分	5分	30分
	無機微粒子 a; 平均一次粒径 添加量	15nm 0.4部	15nm 0.4部	60nm 3部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 3.5部	15nm 0.4部
	混合装置	—	—	—	—	—	—	ハンシエルミキサー
	攪拌速度	—	—	—	—	—	—	55m/秒
	混合時間	—	—	—	—	—	—	30分
	無機微粒子 C; 平均一次粒径 添加量	—	—	—	—	—	—	100nm 5部
黒色表示粒子	混合装置	ハンシエルミキ サー	ハンシエルミキサー	タービュレー ミキサー	タービュレー ミキサー	タービュレー ミキサー	タービュレー ミキサー	ハンシエルミキサー
	攪拌速度	55m/秒	10m/秒	100rpm	15rpm	100rpm	100rpm	55m/秒
	混合時間	30分	5分	5分	3分	25分	5分	30分
	無機微粒子 a; 平均一次粒径 添加量	15nm 0.4部	15nm 0.4部	60nm 3部	15nm 0.4部	15nm 0.4部	15nm 3.5部	15nm 0.4部

[0090] 白色表示粒子の製造に使用した平均一次粒径 30 nm の無機微粒子は、アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理したシリカ粒子（疎水化度 80 %）である。一次粒径 5 ~ 60 nm の一次粒子の含有量は 72 重量%であった。

白色表示粒子の製造に使用した平均一次粒径 40 nm の無機微粒子は、アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理したシリカ粒子（疎水化度 78 %）である。一次粒径 5 ~ 60 nm の一次粒子の含有量は 58 重量%であった。

白色表示粒子の製造に使用した平均一次粒径 60 nm の無機微粒子は、アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理したシリカ粒子（疎水化度 76 %）である。一次粒径 5 ~ 60 nm の一次粒子の含有量は 32 重量%であった。

[0091] 黒色表示粒子の製造に使用した平均一次粒径 30 nm の無機微粒子は、ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ粒子（疎水化度 90 %）である。一次粒径 5 ~ 60 nm の一次粒子の含有量は 75 重量%であった。

黒色表示粒子の製造に使用した平均一次粒径 40 nm の無機微粒子は、ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ粒子（疎水化度 88 %）である。一次粒径 5 ~ 60 nm の一次粒子の含有量は 61 重量%であった。

黒色表示粒子の製造に使用した平均一次粒径 60 nm の無機微粒子は、ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ粒子（疎水化度 89 %）である。一次粒径 5 ~ 60 nm の一次粒子の含有量は 34 重量%であった。

[0092] <評価>

画像表示装置に対して以下の手順で直流電圧を印加し、電圧印加により得られる表示画像の反射濃度を測定することにより、表示特性を評価した。尚、電圧印加は、以下の手順で行い、印加電圧を 0 V からプラス側に変化させた後、続いてマイナス側に変化させ、再び 0 V に戻る経路のヒステリシス曲線を描く様に電圧を印加した。すなわち、

（１） 0 V から +100 V まで 20 V 間隔で電圧を変化させながら印加を行

う。

(2) +100Vから-100Vまで20V間隔で電圧を変化させながら印加を行う。

(3) -100Vより0Vまで20V間隔で電圧を変化させながら印加を行う。

上記手順で各画像表示装置に直流電圧を印加したところ、白表示の状態ではプラスの電圧を印加した時に、表示が白から黒に変化することが確認された。なお、画像表示装置の視認方向上流側の電極に印加する電圧を変化させ、他方の電極は電氣的に接地させた。濃度は、反射濃度計「RD-918（マクベス社製）」を用いて測定した。

[0093] 評価は、表示特性としてコントラストを評価し、さらに繰り返し特性の評価を行った。

(コントラスト)

コントラストは、黒色濃度と白色濃度との差、すなわち、

コントラスト＝黒色濃度－白色濃度

で定義される濃度差により評価した。

黒色濃度は、画像表示装置の視認方向上流側の電極に+100Vの電圧を印加した時に得られる表示面の反射濃度である。

白色濃度は、画像表示装置の視認方向上流側の電極に-100Vの電圧を印加した時に得られる表示面の反射濃度である。

濃度は、反射濃度計「RD-918（マクベス社製）」を用いて、表示面上の5カ所をランダムに測定して、その平均値とした。

コントラストは、濃度差が1.30以上を最優良（◎）、1.20以上を優良（○）、1.00以上を合格（△）、1.00未満を不合格（×）とした。

[0094] (繰り返し特性)

繰り返し特性は、+100Vと-100Vの電圧印加を交互に繰り返し、その都度反射濃度を測定したとき、コントラストが0.70以下になった時

点での繰り返し回数に基づいて評価した。繰り返し回数が5000回以上を優良（○）、1000回以上を合格（△）、1000回未満を不合格（×）とした。

[0095] （最小駆動電圧）

最小駆動電圧は、0 Vから200 Vまで5 V間隔で印加電圧を変化させた時、表示濃度の値が0.7以上となる時の電圧である。最小駆動電圧が60 V以下を最優良（◎）、80 V以下を優良（○）、100 V以下を合格（△）、100 Vを超えると不合格（×）とした。

[0096] [表3]

	遊離量A (重量%)	遊離量X (重量%)	A/X	最小駆動電圧		コントラスト		繰り返し 特性
				値(V)	判定	濃度差	判定	
実施例1	0.27	4.88	0.055	60	◎	1.43	◎	○
実施例2	0.26	0.36	0.722	80	○	1.15	△	○
実施例3	0.17	0.35	0.486	100	△	1.12	△	○
実施例4	0.32	0.36	0.889	80	○	1.08	△	○
実施例5	0.16	0.35	0.444	100	△	1.01	△	○
実施例6	0.22	0.35	0.629	90	△	1.11	△	○
実施例7	2.48	7.42	0.334	80	○	1.25	○	○
実施例8	1.86	7.24	0.257	90	△	1.18	△	○
実施例9	0.91	7.07	0.129	100	△	1.09	△	○
比較例1	0.05	0.36	0.139	150	×	0.75	×	△
比較例2	0.07	0.35	0.200	125	×	0.90	×	△
比較例3	0.08	2.55	0.031	130	×	0.95	×	×
比較例4	0.06	0.37	0.162	145	×	0.82	×	△
比較例5	0.08	0.35	0.229	130	×	0.92	×	△
比較例6	2.88	3.14	0.917	100	△	0.88	×	×
比較例7	0.04	4.82	0.008	115	×	0.90	×	△

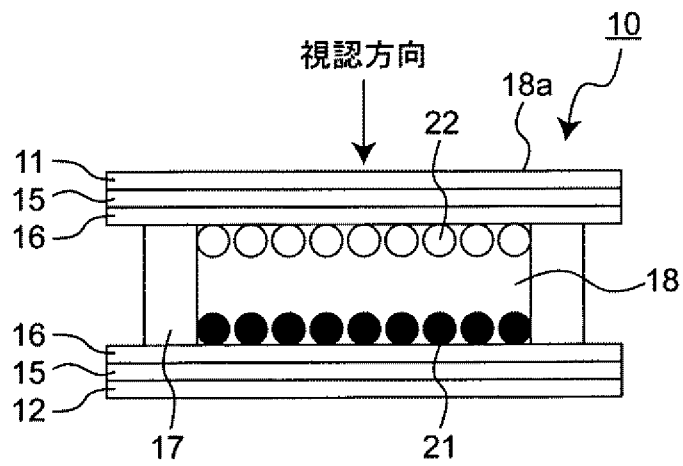
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示粒子を粉体形態で封入し、該基板間に電界を発生させることによって、該表示粒子を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる表示粒子であって、
- 少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子および該母体粒子に外添される無機微粒子を含み、
- 表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で $60\mu A$ の超音波エネルギーを1分間付与したときに遊離する一次粒径 $5\sim 60nm$ の無機微粒子の遊離量Aが母体粒子に対して $0.1\sim 2.5$ 重量%であることを特徴とする画像表示装置用表示粒子。
- [請求項2] 表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で $300\mu A$ の超音波エネルギーを60分間付与したときに遊離する全無機微粒子の遊離量Xが母体粒子に対して $0.1\sim 20$ 重量%である請求項1に記載の画像表示装置用表示粒子。
- [請求項3] 遊離量A／遊離量Xが $0.01\sim 0.99$ である請求項2に記載の画像表示装置用表示粒子。
- [請求項4] 少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示粒子を粉体形態で封入し、該基板間に電界を発生させることによって、該表示粒子を移動させて画像を表示する画像表示装置であって、
- 前記表示粒子が、少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子および該母体粒子に外添される無機微粒子を含むものであり、
- 前記表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で $60\mu A$ の超音波エネルギーを1分間付与したときに遊離する一次粒径 $5\sim 60nm$ の無機微粒子の遊離量Aが母体粒子に対して $0.1\sim 2.5$ 重量%であることを特徴とする画像表示装置。
- [請求項5] 表示粒子に対してポリオキシエチルフェニルエーテル水溶液中で $300\mu A$ の超音波エネルギーを60分間付与したときに遊離する全無機微粒子の遊離量Xが母体粒子に対して $0.1\sim 20$ 重量%である請

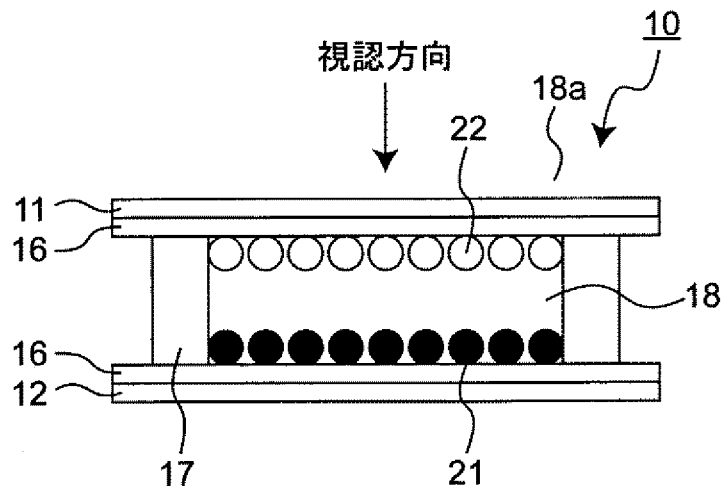
求項 4 に記載の画像表示装置。

[請求項 6] 遊離量 A / 遊離量 X が $0.01 \sim 0.99$ である請求項 5 に記載の
画像表示装置。

[図1A]

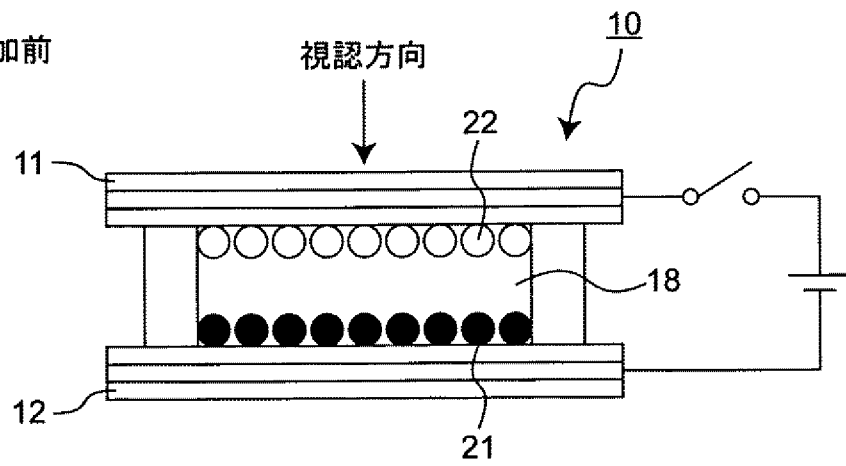


[図1B]

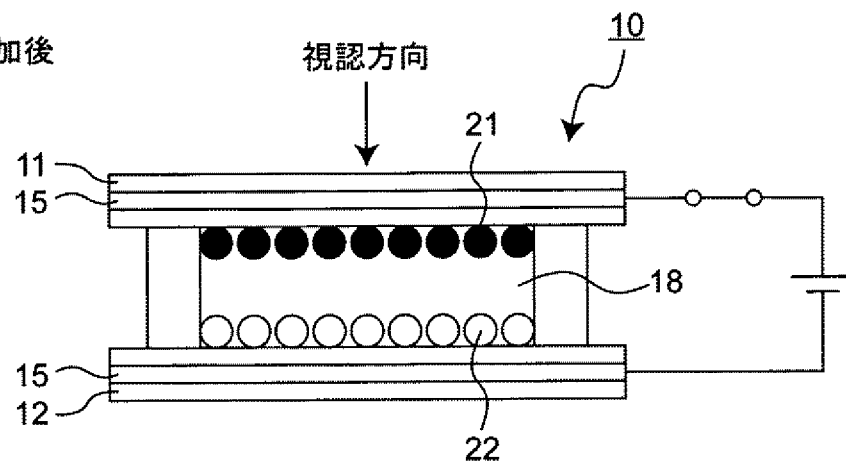


[図2]

(a) 電圧印加前

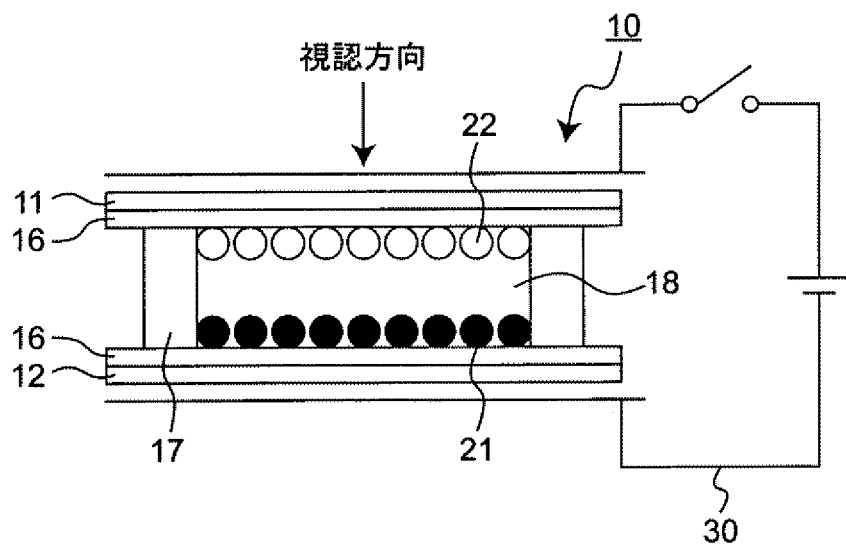


(b) 電圧印加後

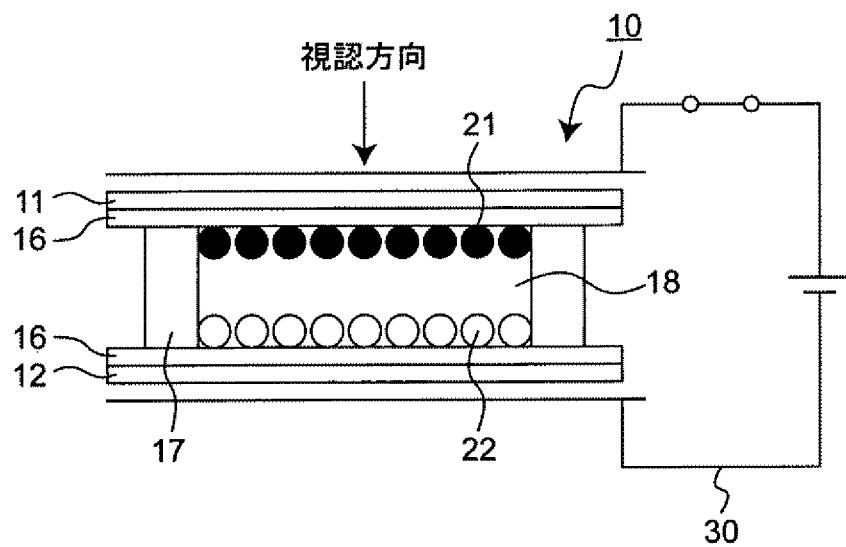


[図3]

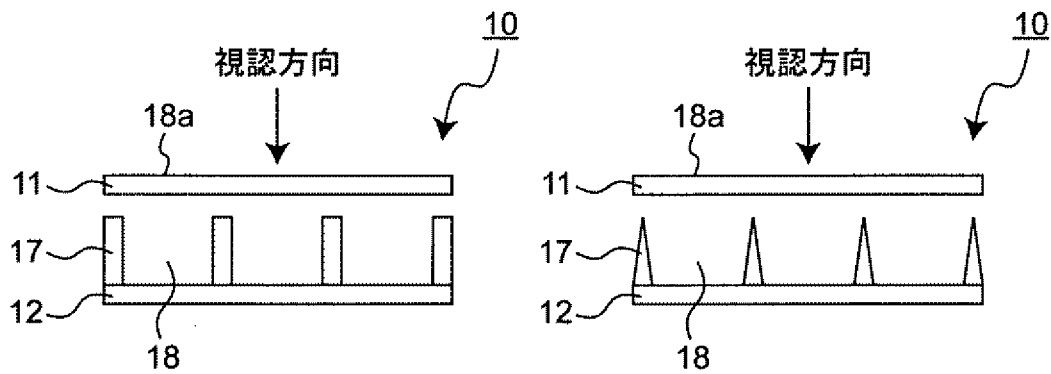
(a) 電圧印加前 (スイッチOFF)



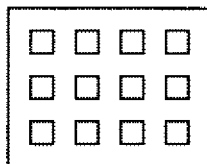
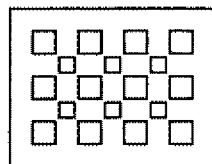
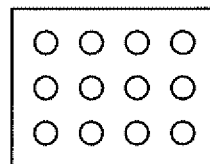
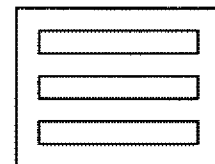
(b) 電圧印加後 (スイッチON)



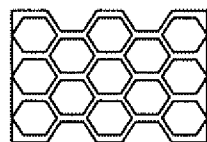
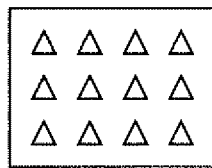
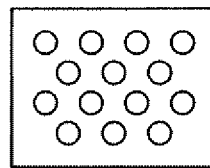
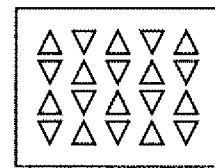
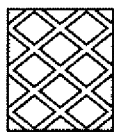
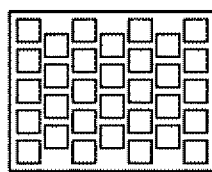
[図4]



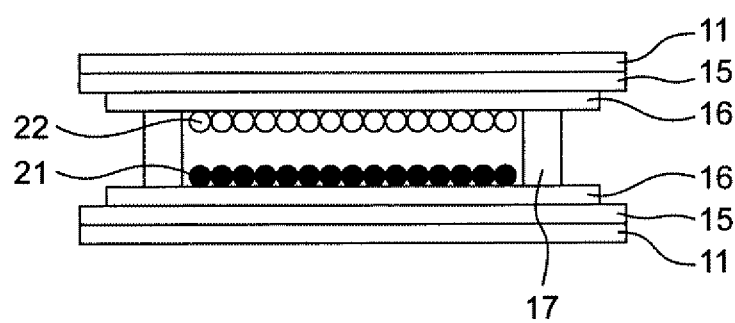
◎ 画像表示面（視認方向から見た基底11）

四角形セル
格子状配置四角形セル
ハニカム配置1円形セル
格子状配置

ラセン状セル

六角形セル
ハニカム状配置三角形セル
格子状配置円形セル
ハニカム状配置三角形セル
ハニカム状配置四角形セル
網目状配置四角形セル
ハニカム配置2

(a)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/167(2006.01)i, G02F1/17(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/167, G02F1/17

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-72256 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Par. Nos. [0018] to [0053] & US 2002/0044333 A1 & US 2002/0044333 A1	1-6
A	JP 2004-029699 A (Bridgestone Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Par. Nos. [0006] to [0034]; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-052084 A (Brother Industries, Ltd.), 06 March, 2008 (06.03.08), Par. Nos. [0044] to [0046]; Fig. 3 & WO 2008/023498 A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 October, 2009 (02.10.09)

Date of mailing of the international search report
13 October, 2009 (13.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/167(2006.01)i, G02F1/17(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/167, G02F1/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-72256 A（富士ゼロックス株式会社）2002.03.12, 【0018】－【0053】 & US 2002/0044333 A1& US 2002/0044333 A1	1-6
A	JP 2004-029699 A（株式会社ブリヂストン）2004.01.29, 【0006】－【0034】【図1】（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-052084 A（ブラザー工業株式会社）2008.03.06, 【0044】－【0046】【図3】 & WO 2008/023498 A1	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前川 慎喜

2 L

3 8 1 2

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