

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6028373号
(P6028373)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl.

F 1

G02F	1/167	(2006.01)	G02F	1/167
G09F	9/37	(2006.01)	G09F	9/37
C08F	292/00	(2006.01)	C08F	292/00
C08F	2/44	(2006.01)	C08F	2/44
C08L	51/10	(2006.01)	C08L	51/10

A

請求項の数 13 (全 40 頁)

(21) 出願番号

特願2012-86881 (P2012-86881)

(22) 出願日

平成24年4月5日(2012.4.5)

(65) 公開番号

特開2013-218036 (P2013-218036A)

(43) 公開日

平成25年10月24日(2013.10.24)

審査請求日

平成27年4月3日(2015.4.3)

(73) 特許権者 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区新宿四丁目1番6号

(74) 代理人 100091292

弁理士 増田 達哉

(74) 代理人 100091627

弁理士 朝比 一夫

(72) 発明者 横川 忍

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 小松 晴信

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

審査官 三笠 雄司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気泳動粒子、電気泳動粒子の製造方法、電気泳動分散液、電気泳動シート、電気泳動装置および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

母粒子と、

前記母粒子の少なくとも一部を覆う被覆層とを有し、

前記被覆層は、有機ポリマーで構成され前記母粒子をセル状に包み込む殻体と、前記殻体の表面に結合したポリマーとを含み、

前記ポリマーは、重合開始基を起点として、モノマーに由来するリビングラジカル重合体が連結したものであり、

前記殻体は、表面に電荷を有する前記母粒子側に位置する、前記母粒子の表面の電荷と反対の極性の第1の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第1の重合性界面活性剤と、殻体の外側に位置する、第2の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第2の重合性界面活性剤とが、最内殻で前記母粒子に向かって前記第1の極性基が配向し、最外殻で前記殻体の外側に向かって前記第2の極性基が配向して、それぞれが有する前記重合性基において架橋したネットワーク構造を形成していることを特徴とする電気泳動粒子。

【請求項 2】

前記モノマーは、非イオン性モノマーを含む請求項1に記載の電気泳動粒子。

【請求項 3】

前記モノマーは、陽イオン性モノマーを含む請求項1または2に記載の電気泳動粒子。

【請求項 4】

前記モノマーは、陰イオン性モノマーを含む請求項1または2に記載の電気泳動粒子。

【請求項 5】

母粒子と、前記母粒子の少なくとも一部を覆う被覆層とを含む電気泳動粒子の製造方法であって、

表面に電荷を有する前記母粒子を水性分散液に分散させる工程と、

前記水性分散液に、前記母粒子の電荷と反対の極性の第1の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第1の重合性界面活性剤を加えて混合する工程と、

前記水性分散液に、第2の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第2の重合性界面活性剤を加えて乳化する工程と、

前記水性分散液に、重合開始剤を加えて重合反応を生じさせることにより、有機ポリマーで構成される殻体により前記母粒子をカプセル状に包み込んでなるカプセル化母粒子を得る工程と、

前記水性分散液に、第2の極性基と反応性を有する官能基と、重合開始基とを有する重合開始基含有化合物を加えて混合することにより、前記重合開始基含有化合物を、前記カプセル化母粒子の表面に連結させる工程と、

前記水性分散液に、モノマーと触媒とを加えて、前記カプセル化母粒子の表面にポリマーを形成させることで電気泳動粒子を得る工程とを有することを特徴とする電気泳動粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記第2の重合性界面活性剤が有する前記第2の極性基がカルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基またはリン酸アニオン基であり、前記重合開始基含有化合物が有する前記官能基が水酸基またはアミノ基である請求項5に記載の電気泳動粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記第2の重合性界面活性剤が有する前記第2の極性基がアルコキシドアニオン基であり、前記重合開始基含有化合物が有する前記官能基がカルボキシル基、スルホン酸基またはリン酸基である請求項5に記載の電気泳動粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記ポリマーは、前記重合開始基に前記モノマーをリビングラジカル重合により重合させることにより、前記カプセル化母粒子の表面に連結して形成される請求項5ないし7のいずれかに記載の電気泳動粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記重合開始基含有化合物は、前記重合開始基として、原子移動ラジカル重合により重合するものを備える請求項5ないし8のいずれかに記載の電気泳動粒子の製造方法。

【請求項 10】

請求項1ないし4のいずれかに記載の電気泳動粒子を含有することを特徴とする電気泳動分散液。

【請求項 11】

基板と、

前記基板には、請求項10に記載の電気泳動分散液を収納する複数の構造体が設けられていることを特徴とする電気泳動シート。

【請求項 12】

請求項11に記載の電気泳動シートを備えることを特徴とする電気泳動装置。

【請求項 13】

請求項12に記載の電気泳動装置を備えることを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気泳動粒子、電気泳動粒子の製造方法、電気泳動分散液、電気泳動シート、電気泳動装置および電子機器に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

10

20

30

40

50

一般に、液体中に微粒子を分散させた分散系に電界を作用させると、微粒子は、クーロン力により液体中で移動（泳動）することが知られている。この現象を電気泳動といい、近年、この電気泳動を利用して、所望の情報（画像）を表示させるようにした電気泳動表示装置が新たな表示装置として注目を集めている。

この電気泳動表示装置は、電圧の印加を停止した状態での表示メモリー性や広視野角性を有することや、低消費電力で高コントラストの表示が可能であること等の特徴を備えている。

また、電気泳動表示装置は、非発光型デバイスであることから、ブラウン管のような発光型の表示デバイスに比べて、目に優しいという特徴も有している。

【0003】

このような電気泳動表示装置には、電気泳動粒子を溶媒中に分散させたものを、電極を有する一対の基板間に配置される電気泳動分散液として備えるものが知られている。

かかる構成の電気泳動分散液では、電気泳動粒子として、正帯電性のものと、負帯電性のものとを含むものが用いられ、これにより、一対の基板（電極）間に電圧を印加することで、所望の情報（画像）を表示させることができるようになる。

【0004】

ここで、電気泳動粒子としては、一般的に、基材粒子に対して高分子が連結された被覆層を備えるものが用いられ、このような被覆層（高分子）を備える構成とすることで、電気泳動分散液中において、電気泳動粒子を分散および帯電させることが可能となる。

また、かかる構成の電気泳粒子は、例えば、原子移動ラジカル重合反応（atom transfer radical polymerization : ATRP）を用いて、以下のようにして製造される。

すなわち、基材粒子を用意し、この基材粒子の表面に、重合開始基を有するシランカップリング剤を結合させた後、この重合開始基を起点として、モノマーがリビングラジカル重合により重合した高分子（ポリマー）を設けることで、電気泳粒子が製造される（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

しかしながら、このようなATRPを用いて電気泳動粒子を製造した場合、電気泳動粒子は、基材粒子の表面に、直接、高分子が連結することにより形成されるため、電気泳動粒子の電荷（帯電状態）は、連結させた高分子ばかりでなく、基材粒子の電荷にも依存する。そのため、電気泳動粒子に目的とする分散性および帯電性を付与するには、基材粒子の種類に応じて、連結させる高分子の数および帯電量を個別に設定する必要があり、時間と手間を要するという問題がある。

したがって、基材粒子の電荷に依存することなく、すなわち、基材粒子の種類に関係することなく、電気泳動粒子に目的とする分散性および帯電性を付与することができる電気泳動粒子の製造方法の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-225732号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的の一つは、基材粒子の種類に関係することなく、目的とする分散性および帯電性が付与された電気泳動粒子、かかる特性が付与された電気泳動粒子を製造することができる電気泳動粒子の製造方法、かかる電気泳動粒子を用いた信頼性の高い、電気泳動分散液、電気泳動シート、電気泳動装置および電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の電気泳動粒子は、母粒子と、

10

20

30

40

50

前記母粒子の少なくとも一部を覆う被覆層とを有し、

前記被覆層は、有機ポリマーで構成され前記母粒子をセル状に包み込む殻体と、前記殻体の表面に結合したポリマーとを含み、

前記ポリマーは、重合開始基を起点として、モノマーに由来するリビングラジカル重合体が連結したものであり、

前記殻体は、表面に電荷を有する前記母粒子側に位置する、前記母粒子の表面の電荷と反対の極性の第1の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第1の重合性界面活性剤と、殻体の外側に位置する、第2の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第2の重合性界面活性剤とが、最内殻で前記母粒子に向かって前記第1の極性基が配向し、最外殻で前記殻体の外側に向かって前記第2の極性基が配向して、それぞれが有する前記重合性基において架橋したネットワーク構造を形成していることを特徴とする。

これにより、母粒子の種類に関係することなく、目的とする分散性および帯電性が付与された電気泳動粒子とすることができます。

【0010】

本発明の電気泳動粒子では、前記モノマーは、非イオン性モノマーを含むことが好ましい。

これにより、電気泳動分散液中において、電気泳動粒子を凝集させることなく分散させることができるようになる。すなわち、電気泳動粒子に分散性の特性を付与することができる。

本発明の電気泳動粒子では、前記モノマーは、陽イオン性モノマーを含むことが好ましい。

これにより、電気泳動分散液中において、電気泳動粒子は、正帯電性の電気泳動粒子となる。すなわち、電気泳動粒子に正帯電性の特性を付与することができる。

本発明の電気泳動粒子では、前記モノマーは、陰イオン性モノマーを含むことが好ましい。

これにより、電気泳動分散液中において、電気泳動粒子は、負帯電性の電気泳動粒子となる。すなわち、電気泳動粒子に負帯電性の特性を付与することができる。

【0011】

本発明の電気泳動粒子の製造方法は、母粒子と、前記母粒子の少なくとも一部を覆う被覆層とを含む電気泳動粒子の製造方法であって、

表面に電荷を有する前記母粒子を水性分散液に分散させる工程と、

前記水性分散液に、前記母粒子の電荷と反対の極性の第1の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第1の重合性界面活性剤を加えて混合する工程と、

前記水性分散液に、第2の極性基と疎水性基と重合性基とを有する第2の重合性界面活性剤を加えて乳化する工程と、

前記水性分散液に、重合開始剤を加えて重合反応を生じさせることにより、有機ポリマーで構成される殻体により前記母粒子をカプセル状に包み込んでなるカプセル化母粒子を得る工程と、

前記水性分散液に、第2の極性基と反応性を有する官能基と、重合開始基とを有する重合開始基含有化合物を加えて混合することにより、前記重合開始基含有化合物を、前記カプセル化母粒子の表面に連結させる工程と、

前記水性分散液に、モノマーと触媒とを加えて、前記カプセル化母粒子の表面にポリマーを形成させることで電気泳動粒子を得る工程とを有することを特徴とする。

これにより、得られる電気泳動粒子の帯電特性に対する、母粒子の電荷による影響を的確に抑制することができることから、母粒子の種類に関係することなく、目的とする分散性および帯電性が付与された電気泳動粒子を容易に製造することができる。

【0012】

本発明の電気泳動粒子の製造方法では、前記第2の重合性界面活性剤が有する前記第2の極性基がカルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基またはリン酸アニオン基であり、前記重合開始基含有化合物が有する前記官能基が水酸基またはアミノ基であることが好

10

20

30

40

50

ましい。

これにより、第2の極性基と、重合開始基含有化合物が有する官能基とを確実に連結させることができる。

【0013】

本発明の電気泳動粒子の製造方法では、前記第2の重合性界面活性剤が有する前記第2の極性基がアルコキシドアニオン基であり、前記重合開始基含有化合物が有する前記官能基がカルボキシル基、スルホン酸基またはリン酸基であることが好ましい。

これにより、第2の極性基と、重合開始基含有化合物が有する官能基とを確実に連結させることができる。

【0014】

本発明の電気泳動粒子の製造方法では、前記ポリマーは、前記重合開始基に前記モノマーをリビングラジカル重合により重合させることにより、前記カプセル化母粒子の表面に連結して形成されることが好ましい。

これにより、目的とする分散性および帯電性が付与された電気泳動粒子を容易に製造することができる。

本発明の電気泳動粒子の製造方法では、前記重合開始基含有化合物は、前記重合開始基として、原子移動ラジカル重合により重合するものを備えることが好ましい。

これにより、重合開始基と、モノマーとが反応するリビングラジカル重合をより効率よく進行させることができる。

【0015】

本発明の電気泳動分散液は、本発明の電気泳動粒子を含有することを特徴とする。

これにより、優れた分散能および移動能の双方を発揮する電気泳動粒子を備える電気泳動分散液とすることができる。

本発明の電気泳動シートは、基板と、

前記基板には、本発明の電気泳動分散液を収納する複数の構造体が設けられていることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電気泳動シートが得られる。

本発明の電気泳動装置は、本発明の電気泳動シートを備えることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電気泳動装置が得られる。

本発明の電子機器は、本発明の電気泳動装置を備えることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電子機器が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の電気泳動粒子の実施形態を示す縦断面図である。

【図2】図1に示す電気泳動粒子が有する被覆層の模式図である。

【図3】本発明の電気泳動粒子の製造方法を説明するための模式図である。

【図4】図3(c)の水性分散液中に起こり得る粒子の分散状態を示す部分拡大図、および、図3(d)のカプセル化母粒子の一形態を示す部分拡大図である。

【図5】図3(c)の水性分散液中に起こり得る粒子の別の分散状態を示す部分拡大図、および、図3(d)のカプセル化母粒子の別の形態を示す部分拡大図である。

【図6】図3(c)の水性分散液中に起こり得る粒子の分散状態を示す部分拡大図である。

【図7】図3(d)のカプセル化母粒子の構成を示す部分拡大図である。

【図8】電気泳動表示装置の実施形態の縦断面を模式的に示す図である。

【図9】図8に示す電気泳動表示装置の作動原理を示す模式図である。

【図10】本発明の電子機器を電子ペーパーに適用した場合の実施形態を示す斜視図である。

【図11】本発明の電子機器をディスプレイに適用した場合の実施形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の電気泳動粒子、電気泳動粒子の製造方法、電気泳動分散液、電気泳動シート、電気泳動装置および電子機器を添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

<電気泳動粒子>

まず、本発明の電気泳動粒子について説明する。

図1は、本発明の電気泳動粒子の実施形態を示す縦断面図、図2は、図1に示す電気泳動粒子が有する被覆層の模式図である。

【0018】

電気泳動粒子1は、母粒子2と、母粒子2の表面に設けられた被覆層3とを有している。

10

母粒子2には、例えば、顔料粒子、染料粒子、樹脂粒子またはこれらの複合粒子のうちの少なくとも1種が好適に用いられる。これらの粒子は、製造が容易である。

顔料粒子を構成する顔料としては、例えば、アニリンブラック、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料、二酸化チタン、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫化亜鉛、亜鉛華、二酸化珪素等の白色顔料、モノアゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料、イソインドリノン、黄鉛、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、チタンイエロー、アンチモン等の黄色顔料、モノアゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料、キナクリドンレッド、クロムバーミリオン等の赤色顔料、フタロシアニンブルー、インダスレンブルー、紺青、群青、コバルトブルー等の青色顔料、フタロシアニングリーン等の緑色顔料等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0019】

また、染料粒子を構成する染料材料としては、例えば、オイルイエロー3G(オリエント化学社製)などのアゾ化合物類、ファーストオレンジG(BASF社製)などのアゾ化合物類、マクロレックスブルーRR(バイエル社製)などのアントラキノン類、スミブラストグリーンG(住友化学社製)などのアントラキノン類、オイルブラウンGR(オリエント化学社製)などのアゾ化合物類、オイルレッド5303(有本化学社製)およびオイルレッド5B(オリエント化学社製)などのアゾ化合物類、オイルバイオレット#730(オリエント化学社製)などのアントラキノン類、スーダンブラックX60(BASF社製)などのアゾ化合物や、アントラキノン系のマクロレックスブルーFR(バイエル社製)とアゾ系のオイルレッドXO(カントー化学社製)との混合物が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【0020】

さらに、樹脂粒子を構成する樹脂材料としては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、尿素系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

また、複合粒子としては、例えば、顔料粒子の表面を樹脂材料で被覆することでコート処理されたもの、樹脂粒子の表面を顔料で被覆することでコート処理されたもの、顔料と樹脂材料とを適當な組成比で混合した混合物で構成される粒子等が挙げられる。

なお、母粒子2として用いる顔料粒子、樹脂粒子および複合粒子の種類を適宜選択することにより、電気泳動粒子1の色を所望のものに設定することができる。

40

【0021】

なお、母粒子2は、後述する電気泳動粒子の製造方法において、第1の重合性界面活性剤61が母粒子2に配向し得るように、その表面に電荷を有している必要がある。しかしながら、顔料粒子、樹脂粒子および複合粒子の種類によっては電荷を有していないかったり、その電荷量が不十分な場合があるため、この場合、予め、カップリング剤、界面活性剤等の極性を有する化合物を吸着させる処理を施して、母粒子2の表面に電荷を付与しておくことが好ましい。

【0022】

母粒子2は、その表面の少なくとも一部(図示の構成では、ほぼ全体)が被覆層3により被覆されている。

50

本発明では、被覆層3は、母粒子2をセル状(カプセル状)に包みこむ殻体31と、この殻体31の表面に結合した複数のポリマー32とを含む構成となっている。

このように、殻体31で母粒子2をセル状(カプセル状)に包みこむ構成とすることで、母粒子(基材粒子)2の電荷による影響を的確に抑制することができる。そのため、ポリマー32の種類および数等を設定することにより電気泳動粒子1に付与された分散性および帯電性等の特性が、母粒子2の電荷に依存して変化してしまうのを、的確に抑制または防止することができる。すなわち、電気泳動粒子1は、母粒子2の種類に関係することなく、目的とする分散性および帯電性等の特性を発揮するものとなる。

【0023】

殻体31は、有機ポリマーで構成され、この有機ポリマーにより、母粒子2をセル状に包みこみ得るものであれば、特に限定されるものではないが、特に、複数の有機ポリマー同士が架橋することにより形成されたネットワーク構造(連結構造)を形成しているのが好ましい。これにより、殻体31を優れた強度を有するものとすることができますため、母粒子2からの殻体31の剥離を確実に抑制することができる。

【0024】

かかる構成の殻体31は、例えば、表面に電荷を有する母粒子2が分散された水性分散液90に、母粒子2の表面の電荷と反対の極性の第1の極性基611と疎水性基612と重合性基613とを有する第1の重合性界面活性剤61を加えて混合し、次いで、第2の極性基621と疎水性基622と重合性基623とを有する第2の重合性界面活性剤62を加えて乳化し、その後、重合開始剤を加えて重合反応を生じさせることにより得ることができるが、この方法については、後述する電気泳動粒子の製造方法において詳述する。

ポリマー32は、モノマーがリビングラジカル重合により重合したものであり、後述する電気泳動分散液中における電気泳動粒子1の特性を発揮させるためのものである。

【0025】

モノマーは、リビングラジカル重合により重合し得るように重合基を備えており、電気泳動粒子1に付与する特性に基づいて、非イオン性モノマー、陽イオン性モノマーおよび陰イオン性モノマーに分類される。なお、モノマーが有する重合基としては、例えば、ビニル基、スチリル基、(メタ)アクリロイル基のような炭素-炭素2重結合を含むものが挙げられる。

モノマーとして、非イオン性モノマーを含むものを用いて、リビングラジカル重合によりポリマー32を形成することで、後述する電気泳動分散液に含まれる分散媒に対して、ポリマー32は、優れた親和性を示すこととなる。そのため、電気泳動分散液中において、かかるポリマー32を備える電気泳動粒子1を凝集させることなく分散させることができる。すなわち、電気泳動粒子1に分散性の特性を付与することができる。

【0026】

このような非イオン性モノマーとしては、例えば、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロ(メタ)アクリレート等のアクリル系モノマー、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン等のスチレン系モノマーが挙げられる。

【0027】

また、モノマーとして、陽イオン性モノマーを含むものを用いて、リビングラジカル重合によりポリマー32を形成することで、後述する電気泳動分散液において、ポリマー32は、正(プラス)に帯電することとなる。そのため、電気泳動分散液中において、かかるポリマー32を備える電気泳動粒子1は、正帯電性の電気泳動粒子(正電気泳動粒子)

10

20

30

40

50

となる。すなわち、電気泳動粒子1に正帯電性の特性を付与することができる。

【0028】

このような陽イオン性モノマーとしては、例えば、その構造中にアミノ基を備えるものが挙げられ、具体的には、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-エチル-N-フェニルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、4-ビニルピリジン、メタクロリルコリンクロリド等が挙げられる。

【0029】

また、モノマーとして、陰イオン性モノマーを含むものを用いて、リビングラジカル重合によりポリマー32を形成することで、後述する電気泳動分散液において、ポリマー32は、負(マイナス)に帯電することとなる。そのため、電気泳動分散液中において、かかるポリマー32を備える電気泳動粒子1は、負帯電性の電気泳動粒子(負電気泳動粒子)となる。すなわち、電気泳動粒子1に負帯電性の特性を付与することができる。

10

【0030】

このような陰イオン性モノマーとしては、例えば、その構造中にカルボキシル基またはスルホニル基を備えるものが挙げられ、具体的には、(メタ)アクリル酸、カルボキシメチル(メタ)アクリレート、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、ビニル安息香酸、ビニルフェニル酢酸、ビニルフェニルプロピオン酸、ビニルスルホン酸、スルホメチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0031】

以上のように、各種モノマーが重合することによりポリマー32が形成されることから、これらモノマーに由来する構成単位の数を設定することにより、ポリマー32に、各種モノマーに由来する特性の程度を所望のものに設定することができる。

なお、モノマーから得られるポリマー32は、モノマーをM、後述する重合開始剤が有する重合開始基をXで表すと、図2のような模式図で表すことができる。

【0032】

このような電気泳動粒子1は、例えば、次のようにして製造することができる。

<電気泳動粒子の製造方法>

以下、電気泳動粒子1の製造方法(本発明の電気泳動粒子の製造方法)について説明する。

30

なお、以下に説明する電気泳動粒子1の製造方法は、まず、母粒子2が殻体31によりカプセル状に包み込まれたカプセル化母粒子5を得た後、このカプセル化母粒子5の表面に複数のポリマー32を生成させることで電気泳動粒子1を得る方法である。

【0033】

図3は、本発明の電気泳動粒子の製造方法を説明するための模式図、図4(a)は、図3(c)の水性分散液中で起こり得る粒子の分散状態を示す部分拡大図、図4(b)は、図3(d)のカプセル化母粒子の一形態を示す部分拡大図である。

また、図5(a)は、図3(c)の水性分散液中で起こり得る粒子の別の分散状態を示す部分拡大図、図5(b)は、図3(d)のカプセル化母粒子の別の形態を示す部分拡大図である。

40

【0034】

電気泳動粒子1の製造方法は、[1]表面に電荷を有する母粒子2を水性分散液90に分散させる工程と、[2]水性分散液90に、母粒子2の電荷64と反対の極性の第1の極性基611と疎水性基612と重合性基613とを有する第1の重合性界面活性剤61を加えて混合する工程と、[3]水性分散液90に、第2の極性基621と疎水性基622と重合性基623とを有する第2の重合性界面活性剤62を加えて乳化する工程と、[4]水性分散液90に、重合開始剤80を加えて重合反応を生じさせることにより、有機ポリマーで構成される殻体31により母粒子2をカプセル状に包み込んでなるカプセル化母粒子5を得る工程と、[5]水性分散液90に、第2の極性基621と反応性を有する

50

官能基Zと、重合開始基Aとを有する重合開始基含有化合物33を加えて混合することにより、重合開始基含有化合物33を、カプセル化母粒子5の表面に連結させる工程と、[6]水性分散液90に、モノマーMと触媒とを加えてポリマー32を形成させることで電気泳動粒子1を得る工程と、[7]水性分散液90から電気泳動粒子1を回収する工程と、[8]電気泳動粒子1を乾燥する工程とを有している。

【0035】

このように、ポリマー32の形成に先立って、母粒子2をセル状(カプセル状)に包みこむ殻体31を形成することにより、得られる電気泳動粒子1の帯電特性に対する、母粒子(基材粒子)2の電荷による影響を的確に抑制することができることから、母粒子2の種類に関係することなく、目的とする分散性および帯電性が付与された電気泳動粒子1を容易に製造することができる。10

【0036】

以下、前述の各工程について、水性分散液90に起こり得る分散状態を挙げながら説明する。ただし、以下に挙げる電気泳動分散液の分散状態は推定を含むものである。

[1]まず、表面に電荷64を有する母粒子2を水性分散液90に分散させる。

水性分散液90には、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水、R0水等の各種水を単独、または、水を主成分とし、メタノール、エタノール等の各種低級アルコールを混合した水性分散液90が好適に用いられる。

【0037】

[2]次に、図3(a)に示すように、水性分散液90に、母粒子2の電荷64と反対の極性の第1の極性基611と疎水性基612と重合性基613とを有する第1の重合性界面活性剤61を加えて混合する。20

このとき、第1の重合性界面活性剤61の添加量は、母粒子2の使用量から換算される電荷64を有する極性基の総モル数(=使用した母粒子2の重量[g]×母粒子2の電荷64を有する極性基の量[mol/g])の0.5~2倍モルの範囲が好ましく、より好ましくは、0.8~1.2倍モルの範囲である。0.5倍モル以上の添加量とすることによって、電荷64を有する母粒子2にイオン的に強く結合し、容易にカプセル化が可能となる。一方、2倍モル以下の添加量とすることで、母粒子2に未吸着の第1の重合性界面活性剤61の発生を少なくすることができ、母粒子2を芯物質として持たないポリマー粒子(ポリマーのみからなる粒子)の発生を防止することができる。30

【0038】

また、必要に応じて、水性分散液90に超音波を所定時間照射してもよい。これにより、母粒子2の周囲に存在する第1の重合性界面活性剤61の配置形態が極めて高度に制御される。

具体的には、母粒子2が負の電荷64を有する場合は、第1の重合性界面活性剤61として、カチオン性の重合性界面活性剤を用いることができる。これに対して、母粒子2が正の電荷64を有する場合は、第1の重合性界面活性剤61として、アニオン性の重合性界面活性剤を用いることができる。

【0039】

カチオン性の重合性界面活性剤が有するカチオン性基としては、例えば、第一級アミンカチオン基、第二級アミンカチオン基、第三級アミンカチオン基、第四級アンモニウムカチオン基、第四級ホスホニウムカチオン基、スルホニウムカチオン基、ピリジニウムカチオン基等が挙げられる。40

これらの中でも、カチオン性基としては、第一級アミンカチオン基、第二級アミンカチオン基、第三級アミンカチオン基および第四級アンモニウムカチオン基からなる群より選択される1種であるのが好ましい。

【0040】

カチオン性の重合性界面活性剤が有する疎水性基としては、アルキル基およびアリール基のうちの少なくとも一方を含むのが好ましい。

カチオン性の重合性界面活性剤が有する重合性基としては、ラジカル重合可能な不飽和

50

炭化水素基が好ましい。

また、ラジカル重合可能な不飽和炭化水素基の中でも、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群より選択される1種であることが好ましい。さらに、この中でも特に、アクリロイル基、メタクリロイル基がより好ましい例として例示できる。

【0041】

カチオン性の重合性界面活性剤の例としては、特公平4-65824号公報に記載されているようなカチオン性のアリル酸誘導体などを挙げることができる。カチオン性の重合性界面活性剤の具体例としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。

【0042】

また、カチオン性の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、アクリエステルDMC(三菱レイヨン(株))、アクリエステルDML60(三菱レイヨン(株))、C-1615(第一工業製薬(株))などを挙げることができる。

以上に例示したカチオン性の重合性界面活性剤は、単独で、または2種以上の混合物として使用することができる。

【0043】

一方、アニオン性の重合性界面活性剤が有するアニオン性基としては、例えば、スルホン酸アニオン基(-SO₃⁻)、スルフィン酸アニオン基(-RSO₂⁻: Rは炭素数1~12のアルキル基またはフェニル基およびその変性体)、カルボン酸アニオン基(-COO⁻)、リン酸アニオン基(-PO₃⁻)、アルコキシドアニオン基(-O⁻)等が挙げられるが、これらからなる群より選択される1種であるのが好ましい。

アニオン性の重合性界面活性剤が有する疎水性基としては、前述のカチオン性の重合性界面活性剤が有する疎水性基と同様の疎水性基を用いることができる。

アニオン性の重合性界面活性剤が有する重合性基としては、前述のカチオン性の重合性界面活性剤が有する重合性基と同様の重合性基を用いることができる。

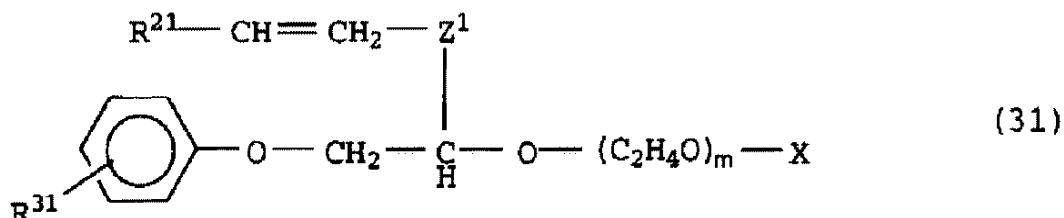
【0044】

アニオン性の重合性界面活性剤の例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、または特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロペニル誘導体、特開昭62-34947号公報または特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報または特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体などを挙げることができる。

このようなアニオン性の重合性界面活性剤の具体的な例としては、一般式(31):

【0045】

【化1】



[式中、R²¹およびR³¹は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~12の炭化水素基であり、Z¹は、炭素-炭素単結合または式-C H₂-O-C H₂-で表される

10

20

30

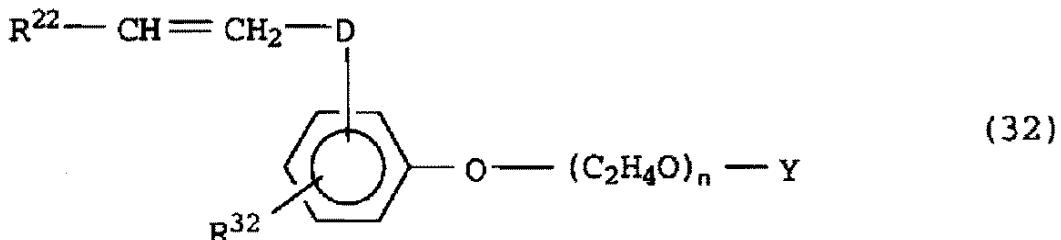
40

50

基であり、 m は2～20の整数であり、 X は式 $-SO_3M^1$ で表される基であり、 M^1 はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンである]で表される化合物、または式(32)：

【0046】

【化2】



10

[式中、 R^{22} および R^{32} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～12の炭化水素基であり、 D は、炭素-炭素単結合または式 $-CH_2-O-CH_2-$ で表される基であり、 n は2～20の整数であり、 Y は式 $-SO_3M^2$ で表される基であり、 M^2 はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンである]で表される化合物が好ましい。

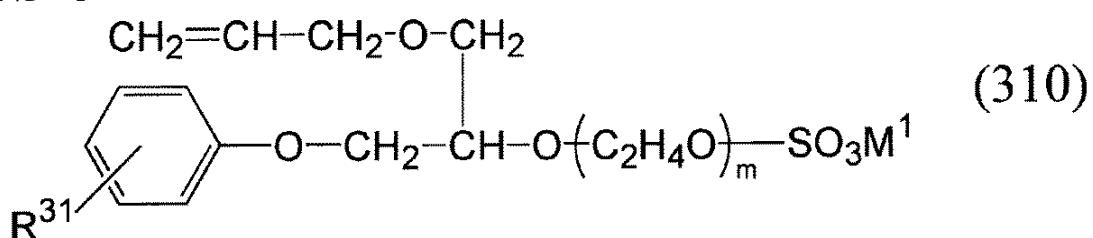
【0047】

前記式(31)で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、または特開平10-316909号公報に記載されている。式(31)における R^{21} の種類と X の値を適宜調整することによって、母粒子2が有する電荷64の電荷量の度合いに対応させることが可能である。式(31)で表される好ましい重合性界面活性剤としては、下記の式(310)で表される化合物を挙げることができ、具体的には、下記の式(31a)～(31d)で表される化合物を挙げができる。

20

【0048】

【化3】

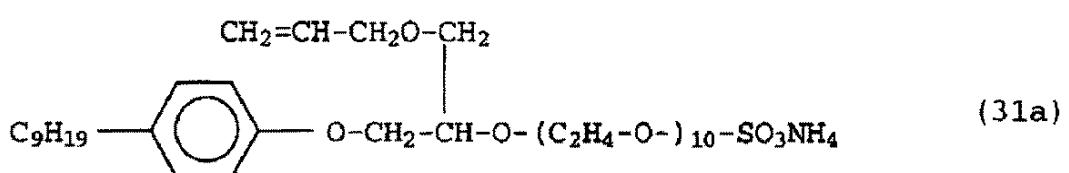


30

[式中、 R^{31} 、 m 、 M^1 は式(31)で表される化合物と同様]

【0049】

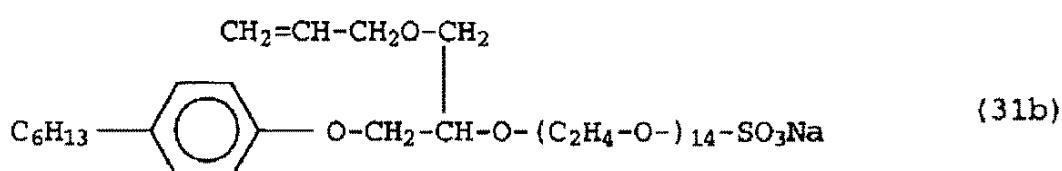
【化4】



40

【0050】

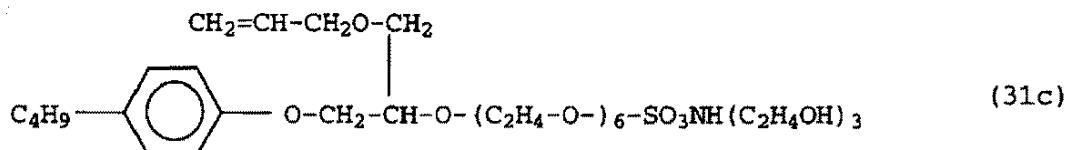
【化5】



50

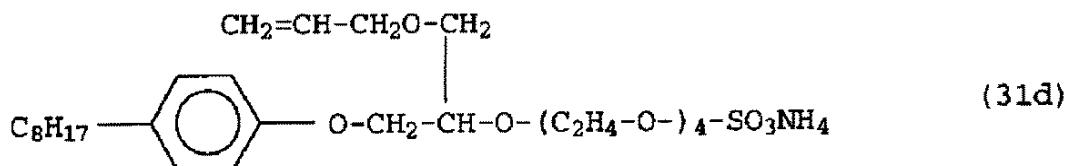
【0051】

【化6】



【0052】

【化7】



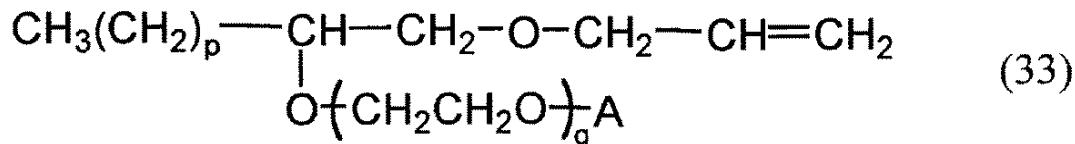
【0053】

旭電化工業株式会社のアデカリアソープS E - 10Nは、式(310)で表される化合物において、M¹がNH₄、R³⁻¹がC₉H₁₉、m=10とされた化合物である。旭電化工業株式会社のアデカリアソープS E - 20Nは、式(310)で表される化合物において、M¹がNH₄、R³⁻¹がC₉H₁₉、m=20とされた化合物である。

また、アニオン性の重合性界面活性剤が有するアニオン性基としては、一般式(33)：

【0054】

【化8】

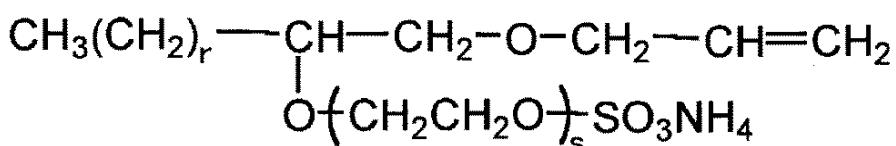


[式中、pは9または11であり、qは2~20の整数であり、Aは-SO₃M³で表わされる基であり、M³はアルカリ金属、アンモニウム塩またはアルカノールアミンである]

で表される化合物が好ましい。式(33)で表される好ましいアニオン性の重合性界面活性剤としては、以下の化合物を挙げることができる。

【0055】

【化9】



[式中、rは9または11、sは5または10]

【0056】

前記のアニオン性の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンKHシリーズ(アクアロンKH-5、アクアロンKH-10)などを挙げることができる。アクアロンKH-5は、上記式で示される化合物において、rが9、sが5とされた化合物と、rが11、sが5とされた化合物との混合物である。アクアロンKH-10は、上記式で示される化合物において、rが9、sが10とされた化合物と、rが11、sが10とされた化合物との混合物である。

また、アニオン性の重合性界面活性剤としては、下記の式(34)で表される化合物が好ましい。

【0057】

10

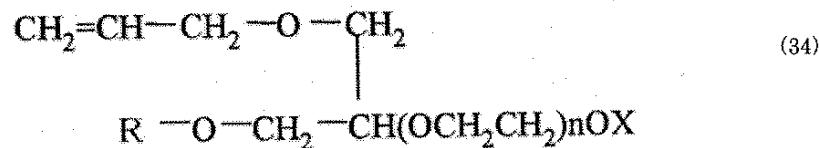
20

30

40

50

【化10】



[式中、Rは炭素数8~15のアルキル基であり、nは2~20の整数であり、Xは-SO₃Bで表わされる基であり、Bはアルカリ金属、アンモニウム塩またはアルカノールアミンである。]

【0058】

上記アニオン性の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、旭電化工業株式会社製のアデカリーソープSRシリーズ（アデカリーソープSR-10、SR-20、R-1025）（以上、商品名）などを挙げることができる。アデカリーソープSRシリーズは、上記一般式（34）において、BがNH₄で表される化合物であって、SR-10はn=10、SR-20はn=20である化合物である。

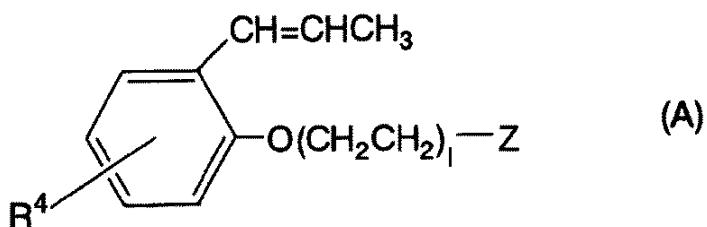
また、アニオン性の重合性界面活性剤としては、下記の式（A）で表される化合物も好ましい。

【0059】

【化11】

10

20



30

[上記式中、R⁴は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基を表し、Iは2~20の数を表し、M⁴はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

【0060】

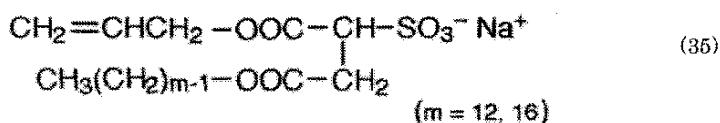
上記アニオン性の重合性界面活性剤としては市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-10、HS-20、及びHS-1025）（以上、商品名）が挙げられる。

また、本発明において用いるアニオン性の重合性界面活性剤としては、例えば、一般式（35）で表されるアルキルアリルスルホコハク酸エナトリウム塩を挙げることができる。

【0061】

【化12】

40



【0062】

上記アニオン性の重合性界面活性剤としては市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、三洋化成工業株式会社のエレミノールJS-2を挙げることができ、上記一般式（35）において、m=12で表される化合物である。

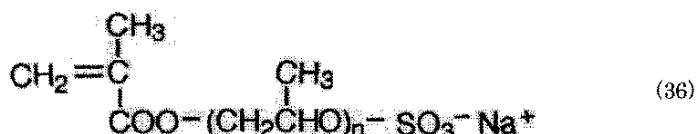
また、本発明において用いるアニオン性の重合性界面活性剤としては、例えば、一般式

50

(36) で表されるメタクリロイルオキシポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム塩を挙げることができる。下記式で、nは1～20である。

【0063】

【化13】



【0064】

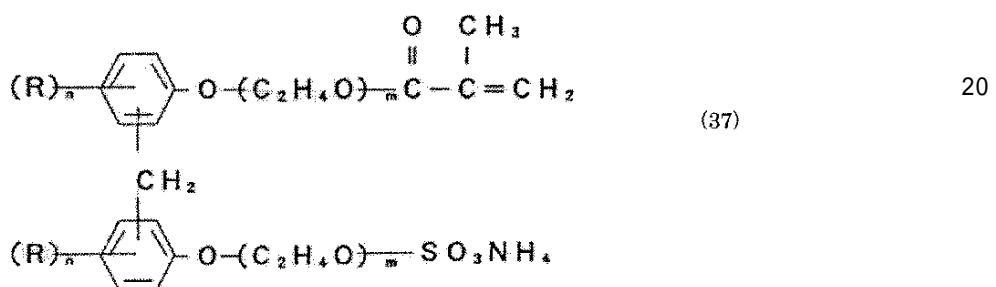
10

上記アニオン性の重合性界面活性剤としては市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、三洋化成工業株式会社のエレミノール RS-30を挙げることができ、上記一般式(36)において、n=9で表される化合物である。

また、本発明において用いるアニオン性の重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(37)で表される化合物を用いることができる。

【0065】

【化14】



【0066】

上記アニオン性の重合性界面活性剤としては市販品を用いることもでき、日本乳化剤株式会社のAntox MS-60がこれに当たる。

以上に例示したアニオン性の重合性界面活性剤は、単独で、または2種以上の混合物として使用することができる。

さらに、殻体31を構成する有機ポリマーは、疎水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するのが好ましい。

【0067】

この疎水性モノマーは、その分子構造中に、少なくとも疎水性基と重合性基とを有するものである。このような疎水性モノマーを含有することにより、殻体31の疎水性および重合性の向上を図ることができる。その結果、殻体31の機械的強度および耐久性の向上を図ることができる。

このうち、疎水性基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基のうちの少なくとも1種を含むものを例示できる。

【0068】

脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等を、脂環式炭化水素基としてはシクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペニタニル基、イソボルニル基等を、芳香族炭化水素基としてはベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

また、重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基およびビニレン基からなる群より選択される1種であるのが好ましい。

【0069】

疎水性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン

50

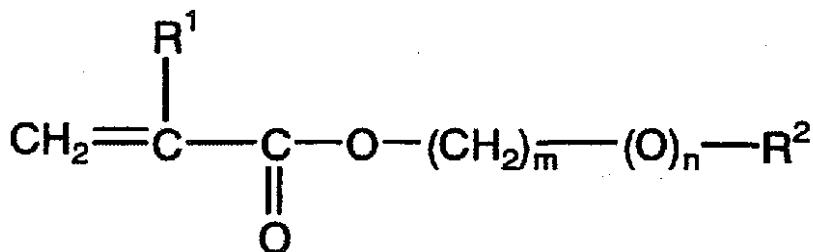
、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、*p*-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシリ、ジシクロペニタニルアクリレート、ジシクロペニテニルアクリレート、ジシクロペニテニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、2-エチルヘキシリメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシリ、ジシクロペニタニルメタクリレート、ジシクロペニテニルメタクリレート、ジシクロペニテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。疎水性モノマーは、上記の要求特性を満足させるものが適宜、選択され、その添加量は任意に決定される。

さらに、殻体31を構成する有機ポリマーは、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位および/または下記一般式(1)で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するのが好ましい。

【0070】

【化15】

一般式(1)



[ただし、R¹は水素原子またはメチル基を表す。R²は*t*-ブチル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。mは0~3、nは0または1の整数を表す。]

【0071】

殻体31を構成する有機ポリマーが架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有することにより、ポリマー中により緻密な架橋構造が形成されるため、殻体31ひいては電気泳動粒子1の機械的強度を向上させることができる。

有機ポリマーが一般式(1)で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位を有することにより、“嵩高い”基である前記R²基によって、殻体31の分子のたわみやすさが減り、すなわち、分子の運動性が拘束されるため、殻体31の機械的強度が向上する。また、“嵩高い”基である前記R²基が殻体31中に存在することによって、殻体31が耐溶剤性に優れたものとなる。一般式(1)において、R²が示す脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、イソボルニル基、ジシクロペニタニル基、ジシクロペニテニル基、アダマンタン基、テトラヒドロフラン基等が挙げられる。

【0072】

架橋性モノマーの具体例としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロ

10

20

30

40

50

イル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を有するもので、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラブロモピスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル]プロパン、テトラブロモピスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

上記一般式(1)で表されるモノマーの具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0073】

10

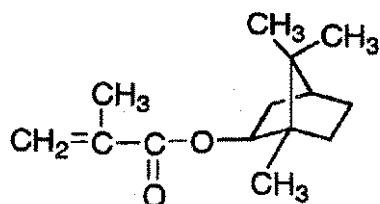
20

30

40

【化16】

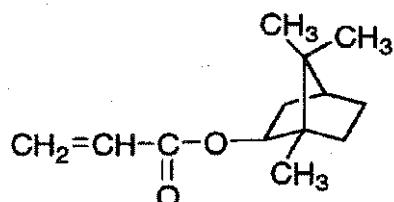
イソボニルメタクリレート



耐候性
Homopolymer Tg 155°C
(180°C)

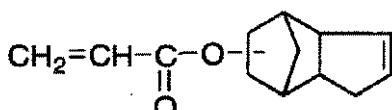
10

イソボニルアクリレート



耐候性
Homopolymer Tg 94°C

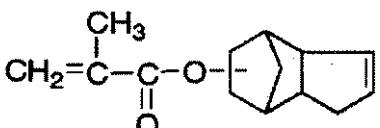
ジシクロペンテニルアクリレート



アクリル樹脂への密着性付与
Homopolymer Tg 120°C

20

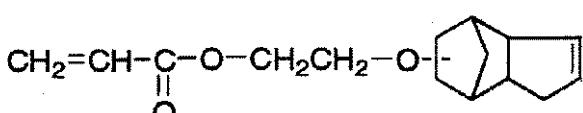
ジシクロペンテニルメタクリレート



耐药品性

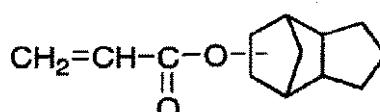
30

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート



密着性付与

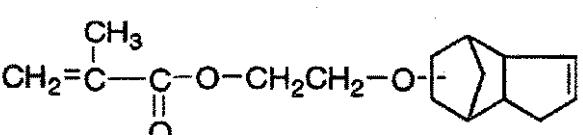
ジシクロペンタニルアクリレート



低吸湿性
耐候性
Homopolymer Tg 120°C

40

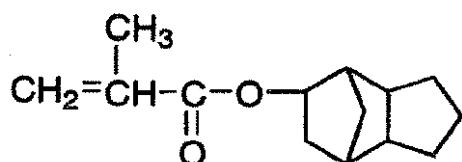
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート



耐药品性

【化17】

ジシクロペンタニルメタクリレート



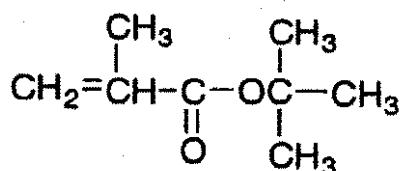
低吸湿性

耐候性

Homopolymer Tg 175°C

10

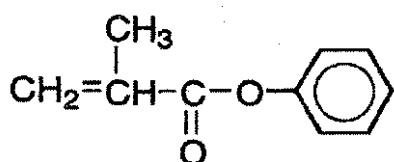
t-ブチルメタクリレート



Homopolymer Tg 107°C

20

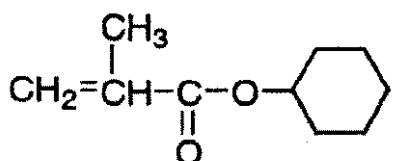
ベンジルメタクリレート



Homopolymer Tg 54°C

30

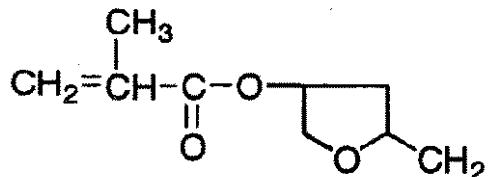
シクロヘキシリメタクリレート



Homopolymer Tg 66°C

40

テトラヒドロフルフリルメタクリレート



Homopolymer Tg 60°C

【0075】

[3] 次に、図3(b)に示すように、水性分散液90に、第2の極性基621と疎水

50

性基 6 2 2 と重合性基 6 2 3 とを有する第 2 の重合性界面活性剤 6 2 を加えて、図 3 (c) に示すように乳化させる。

なお、

- (A) 加える第 2 の重合性界面活性剤 6 2 が有する第 2 の極性基 6 2 1 の極性、
- (B) 第 2 の重合性界面活性剤 6 2 における第 2 の極性基 6 2 1 の数、
- (C) 第 2 の極性基 6 2 1 の価数、
- (D) 第 2 の極性基 6 2 1 の分子数、
- (E) 第 2 の重合性界面活性剤 6 2 の添加量、

から選択される条件の中で、(A) と、(B) 、(C) 、(D) および(E) のうちの少なくとも 1 つの条件を、本工程において設定することにより、殻体 3 1 の表面における帯電極性および帯電量を制御することができる。 10

【 0 0 7 6 】

また、第 2 の重合性界面活性剤 6 2 の添加量は、前記工程 [2] で添加した第 1 の重合性界面活性剤 6 1 の 1 ~ 1 0 倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 倍モル程度の範囲である。1 倍モル以上の添加量とすることにより、殻体 3 1 の帯電量の制御をより精度よく行うことができる。一方、1 0 倍モル以下の添加量とすることにより、殻体 3 1 の形成に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル化母粒子 5 以外に芯物質が存在しないポリマー粒子が発生することを防止できる。

さらに、必要に応じて、水性分散液 9 0 に超音波を所定時間照射してもよい。これにより、母粒子 2 の周囲に存在する第 2 の重合性界面活性剤 6 2 の配置形態が極めて高度に制御される。 20

【 0 0 7 7 】

第 2 の重合性界面活性剤 6 2 としては、前述の第 1 の重合性界面活性剤で挙げたもののうち、後工程 [5] において、重合開始基を有する重合開始剤と反応し得るように、第一級アミンカチオン基、第二級アミンカチオン基、第三級アミンカチオン基、第四級アンモニウムカチオン基のようなカチオン性基や、スルホン酸アニオン基、スルフィン酸アニオン基、カルボン酸アニオン基、リン酸アニオン基、アルコキシドアニオン基のようなアニオン性基を有する重合性界面活性剤が用いられる。

【 0 0 7 8 】

[4] 次に、図 3 (c) に示すように、水性分散液 9 0 に、重合開始剤 8 0 を加えて重合反応を生じさせる。これにより、図 3 (d) に示すような、有機ポリマーで構成される殻体 3 1 により母粒子 2 をカプセル状に包み込んでなるカプセル化母粒子 5 を得る。 30

このとき、必要に応じて、水性分散液 9 0 の温度を所定の温度（重合開始剤 8 0 が活性化する温度）まで昇温する。これにより、重合開始剤 8 0 を確実に活性化させて、水性分散液 9 0 中での重合反応を好適に進行させることができる。

重合開始剤 8 0 としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2 , 2 - アゾビス - (2 - メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩、または 4 , 4 - アゾビス - (4 - シアノ吉草酸) などが挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 7 9 】

ここで、上記で説明した水性分散液 9 0 中での重合である乳化重合法によれば、第 1 の重合性界面活性剤 6 1 および各モノマーは次のような挙動を示すと推測される。なお、以下では、前記工程 [2] において、さらに疎水性モノマーを添加した場合について説明する。

まず、母粒子 2 が有する電荷 6 4 に第 1 の重合性界面活性剤 6 1 を吸着させて超音波を照射し、次いで疎水性モノマーを加え、さらに第 2 の重合性界面活性剤 6 2 を加えて超音波を照射して処理することで、母粒子 2 の周囲に存在する第 1 の重合性界面活性剤 6 1 やモノマーの配置形態が極めて高度に制御され、最内殻では母粒子 2 に向かって第 1 の極性基 6 1 1 が配向し、かつ最外殻では水性分散液 9 0 に向かって第 2 の極性基 6 2 1 が配向した状態が形成される。そして、乳化重合によって、この高度に制御された形態のまま、 50

モノマーが有機ポリマーに転化されて殻体31が形成されることにより、殻体31により母粒子2をカプセル状に包み込んでなるカプセル化母粒子5が形成される。

上記の方法によれば、副生成物である水溶性のオリゴマーやポリマーの生成を減少させることができる。これによって、得られたカプセル化母粒子5が分散した水性分散液90の粘度を低下させることができ、限外濾過等の精製工程をより容易とすることができます。

【0080】

上記のような重合反応は、超音波発生器、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度調節器を備えた反応容器内で行うのが好ましい。

重合反応は、反応系(水性分散液90)内に添加された重合開始剤80の開裂温度まで温度を上げることで重合開始剤80を開裂させ、開始剤ラジカルを発生させる。この開始剤ラジカルが各重合性界面活性剤61、62の不飽和基やモノマーの不飽和基を攻撃することにより、重合反応が開始される。

【0081】

重合開始剤80の反応系内への添加は、例えば、水溶性の重合開始剤80を純水に溶解した水溶液を反応容器内に滴下することで容易に実施できる。このとき、重合開始剤80が活性化される温度に加熱した水性分散液90に重合開始剤80を含有した水溶液を一度にまたは分割して添加しても、または連続的に添加してもよい。

また、重合開始剤80を添加した後に、重合開始剤80が活性化される温度に水性分散液90を加熱してもよい。

【0082】

なお、前述したように重合開始剤80として水溶性の重合開始剤を用い、これを純水に溶解して得られる水溶液を反応容器内の水性分散液90中に滴下して加えることが好ましい。これにより、添加した重合開始剤80が開裂して開始剤ラジカルが発生し、これが各重合性界面活性剤61、62の重合性基や重合性モノマーの重合性基を攻撃することによって重合反応が起こる。重合温度および重合反応時間は、用いる重合開始剤80の種類および重合性モノマーの種類によって変わるが、当業者であれば適宜好ましい重合条件を設定することは容易にできる。

【0083】

反応系内の重合開始剤80の活性化は、前述したように、水性分散液90を所定の重合温度まで昇温することにより好適に実施できる。重合温度は、60～90の範囲するのが好ましい。また、重合時間は3～10時間とするのが好ましい。

以上のようにして得られるカプセル化母粒子5は、母粒子2が殻体31で包み込まれたものとなる。

【0084】

ここで、こうして得られたカプセル化母粒子5の製造過程において、各重合性界面活性剤および各モノマーが示す挙動の一例を、図4に基づいて、さらに詳細に説明する。

第1の重合性界面活性剤61を水性分散液90に加えると、母粒子2が有する電荷64と第1の重合性界面活性剤61の第1の極性基611とがイオン的に結合する。互いに反対の極性が結び付くことにより両者の極性は相殺されることになる。

【0085】

また、この第1の重合性界面活性剤61の第1の疎水性基612と、第2の重合性界面活性剤62の疎水性基622とが向き合い、第2の重合性界面活性剤62の第2の極性基621が水性分散液90側に向いて配向して図4(a)に示すようなミセル様構造を形成する。

この状態で重合反応を行うと、母粒子2表面に前記の構造を維持した図4(b)に示すような有機ポリマーで構成される殻体31が形成される。すなわち、重合反応前の母粒子2の周囲に存在する各重合性界面活性剤61、62の配置形態が極めて高度に制御される。そして、乳化重合反応によって、この高度に制御された形態のまま、重合性界面活性剤61、62および各モノマーが有機ポリマーに転化される。したがって、かかる方法で製造されたカプセル化母粒子5は、極めて高精度に構造が制御されたものとなる。

10

20

30

40

50

【0086】

また、各重合性界面活性剤および各モノマーが示す別の挙動の一例を、図5に基づいて説明する。

第1の重合性界面活性剤61は、図5(a)に示すように、その第1の極性基611が、負の電荷64を有する母粒子2向かって配向し、イオン性の強い結合で吸着する。そして、この第1の重合性界面活性剤61の疎水性基612と重合性基613とに対しては、疎水性相互作用によって、第2の重合性界面活性剤62の疎水性基622と重合性基623とが向き合い、第2の極性基621は水性分散液90の存在する方向、すなわち母粒子2から離れる方向に向いている。

【0087】

10

また、母粒子2の表面は、特定密度で化学結合された負の電荷64を有するとともに、負の電荷64同士の間に疎水領域70を有しており、この疎水領域70には、別の第1の重合性界面活性剤61"の疎水性基612"と重合性基613"とが向いている。そして、この別の第1の重合性界面活性剤61"の第1の極性基611"には、第1の極性基611が向き合うように第1の重合性界面活性剤61が配置される。この第1の重合性界面活性剤61の各疎水性基612および各重合性基613には、疎水性相互作用によって、第2の重合性界面活性剤62の疎水性基622と重合性基623とが向き合い、第2の極性基621は水性分散液90の存在する方向、すなわち母粒子2から離れる方向に向いている。

このような分散状態の水性分散液90に、例えば重合開始剤80を添加すると、第1の重合性界面活性剤61、61"および第2の重合性界面活性剤62の各重合性基613、613"、623を重合させることによって、図5(b)に示すように、母粒子2が殻体31'で包み込まれたカプセル化母粒子5が作製される。

【0088】

20

このような各重合性界面活性剤61、62は、重合系内に、母粒子2が有する電荷64と第1の重合性界面活性剤61の第1の極性基611とがイオン的に結合してから最外殻に第2の重合性界面活性剤62の第2の極性基621が水性分散液90側に向いて配向したミセル様の構造を形成し、重合反応によって有機ポリマーが生成することで殻体31を形成することから、乳化重合前における母粒子2の周囲に存在するモノマーの配置形態が重合後の母粒子2付近の分極状態に影響を与え、よって極めて高精度で制御することができると言える。

30

【0089】

その結果、得られるカプセル化母粒子5は、その外側に第2の極性基621を配し、第2の極性基621の極性に依存する帯電極性を有するものとなる。さらに、第2の重合性界面活性剤62における第2の極性基621の数、第2の極性基621の価数、第2の重合性界面活性剤62の分子量および第2の重合性界面活性剤62の添加量に依存する帯電量である電荷を、カプセル化母粒子5は有することとなる。

なお、上記重合反応においては、上記各重合性界面活性剤、疎水性モノマー、架橋性モノマー、上記一般式(1)で表される化合物、およびその他の公知の重合性モノマーは、それぞれ1種または2種以上を用いることができる。

40

【0090】

また、上記乳化重合反応は、イオン性の重合性界面活性剤を用いて行っているため、原料モノマーを含む混合液の乳化状態は乳化剤を用いなくても良好な場合が多い。したがって、必ずしも乳化剤を用いる必要はないが、必要に応じて公知のアニオン系、ノニオン系、およびカチオン系乳化剤からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることもできる。

【0091】

以下、一例として、母粒子2として、Si処理を施した酸化チタン粒子を用い、重合性界面活性剤61、62として前記式(31b)のものを用い、水性分散液90の分散媒として、水に塩化水素を溶解したもの(塩酸)を用いた場合の重合性界面活性剤がとり得る

50

分散状態について、図6および図7に基づいて説明する。

図6は、図3(c)の水性分散液中で起こり得る粒子の分散状態を示す部分拡大図、図7は、図3(d)のカプセル化母粒子の構成を示す部分拡大図である。

【0092】

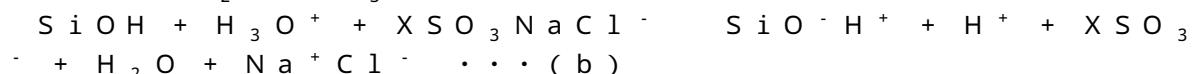
図6に示す母粒子2は、酸化チタンで構成された原料母粒子2aと、この原料母粒子2aの表面を覆う酸化シリコン(SiO₂)層2bとを有している。そして、酸化シリコン層2bの表面には、酸化シリコンのSi原子と結合するO(酸素)原子と、この酸素原子に共有結合するH(水素)原子、すなわち水酸基(-OH)が露出している。

また、重合性界面活性剤61、62は、極性基611、621と疎水性基612、622と重合性基613、623とを有している。

なお、ここでは、前記式(31b)に示す重合性界面活性剤の化学式を簡略化して、XSO₃Naと表す。ただし、Xは、SO₃Na以外の炭化水素部分を示す。

【0093】

水性分散液90の分散媒に、母粒子2および重合性界面活性剤61、62を加えると、



の反応が生じ、生成したH⁺(プロトン)は、酸化シリコンのSi原子に結合した水酸基のO原子と配位結合する。このプロトンと、水酸基中のH原子とにより、母粒子2の表面は、正の電荷64を有することとなる。

【0094】

また、XSO₃Naは、水性分散液90中で電離して、スルホン酸基(第1の極性基611)を生じる。このスルホン酸基と正の電荷64とが、静電気力によって対向して配向する。

さらに、隣接する複数のアルキルフェニル基(疎水性基612)同士は、互いに凝集する。

このような各基の挙動により、重合性界面活性剤61が母粒子2の表面を覆うように配向し、イオン結合対が形成される。

【0095】

さらに、イオン結合対を形成した重合性界面活性剤61(第1の重合性界面活性剤)のアルキルフェニル基(疎水性基612)の外側には、疎水性基622を有する別の重合性界面活性剤62(第2の重合性界面活性剤)が、疎水性基612と疎水性基622とが対向するように配向する。これにより、図6に示すようなミセル様構造が形成される。

このような分散状態の水性分散液90中に、重合開始剤を加えると、隣接する複数の各重合性界面活性剤61、62が有する重合性基613、623の間で重合反応が生じる。

【0096】

ここで、重合開始剤として過硫酸アンモニウムを用いた場合を例に、かかる重合反応について詳述する。

水性分散液90中に過硫酸アンモニウムを添加すると、過硫酸アンモニウム中のO-O(酸素-酸素)結合が切断され、ラジカルとなる。このラジカルは、重合性界面活性剤61、62中の各ビニル基(重合性基613、623)の電子となる2つの共有電子対のうち、一方と反応する。これにより、電子の他方が不対電子となり、ラジカルとなる。このラジカルは、隣接するビニル基の電子と反応し、新たにラジカルを生成するとともに、これらの重合性界面活性剤61、62の間に架橋構造が形成される。このような反応が連鎖的に進行することにより、各ビニル基がポリマー化され、図7に示すように、母粒子2の表面を取り囲むような(覆うような)有機ポリマーで構成される殻体31が形成される。これにより、カプセル化母粒子5が得られる。

【0097】

[5] 次に、図3(d)に示すように、水性分散液90に、第2の極性基621と反応性を有する官能基Zと、重合開始基Aとを有する重合開始基含有化合物33を加えて混

10

20

30

40

50

合する。これにより、第2の極性基621と、官能基Zとを反応させて、図3(e)に示すように、重合開始基含有化合物33を、殻体31(カプセル化母粒子5)の表面に連結させる。すなわち、カプセル化母粒子5の表面に、重合開始基Aが導入される。

【0098】

この重合開始基含有化合物33には、次工程[6]において、重合開始基Aを起点としてモノマーが重合することで形成されたポリマー32が結合することとなる。したがって、重合開始基Aを有する重合開始基含有化合物33は、殻体31と、ポリマー32とを接続(連結)する接続部として機能する。

ここで、本工程[5]では、殻体31が備える第2の極性基621の種類に応じて、官能基Zの種類、すなわち、重合開始基含有化合物33の種類が選択される。

【0099】

以下、第2の極性基621の種類に応じて、選択される重合開始基含有化合物33の種類、および、その際の重合開始基含有化合物33を殻体31に連結させる方法について、順次、説明する。

<<カルボン酸アニオン基>>

第2の重合性界面活性剤62が有する第2の極性基621がカルボン酸アニオン基である場合、官能基Zとして、水酸基またはアミノ基を備える重合開始基含有化合物33が選択される。これにより、第2の極性基621と、重合開始基含有化合物33が有する官能基Zとを確実に連結させることができる。

【0100】

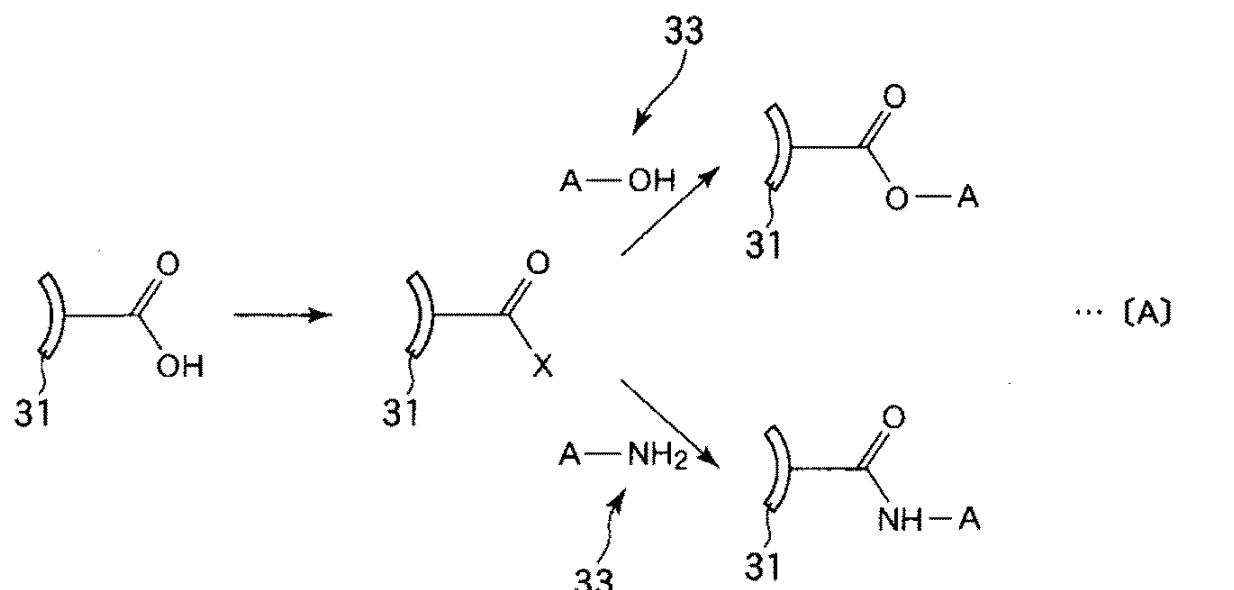
また、下記化学式Aのようにして、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結される。

すなわち、まず、重合開始基含有化合物33を殻体31に連結させるのに先立って、カルボン酸アニオン基を、ハロゲン化または酸無水物化させる。

次いで、官能基Zが水酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でエステル結合を形成させ、官能基Zがアミノ基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でアミド結合を形成させる。その結果、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結されることとなる。

【0101】

【化18】



[式中、Xは、Cl、Br、Iのようなハロゲン基、または、OCOR'のような酸無水物(R'はアルキル基)を表す。]

【0102】

10

20

30

40

50

<<スルホン酸アニオン基>>

第2の重合性界面活性剤62が有する第2の極性基621がスルホン酸アニオン基である場合、官能基Zとして、水酸基またはアミノ基を備える重合開始基含有化合物33が選択される。これにより、第2の極性基621と、重合開始基含有化合物33が有する官能基Zとを確実に連結させることができる。

【0103】

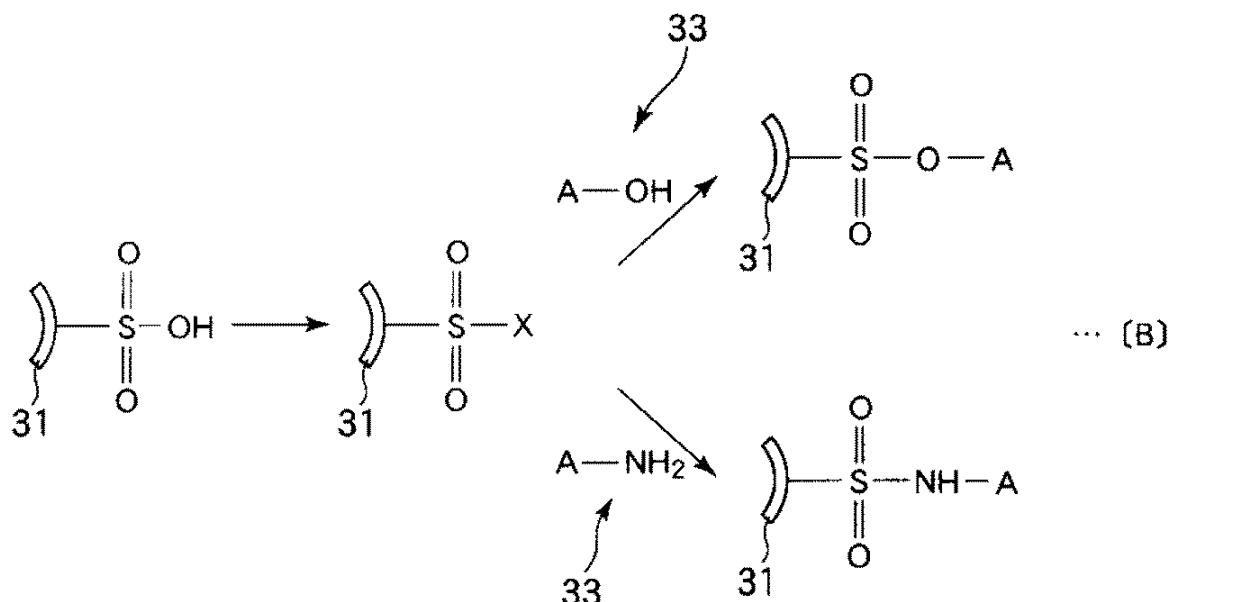
また、下記化学式Bのようにして、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結される。

すなわち、まず、重合開始基含有化合物33を殻体31に連結させるのに先立って、スルホン酸アニオン基を、ハロゲン化または酸無水物化させる。

次いで、官能基Zが水酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間で硫酸エステル結合を形成させ、官能基Zがアミノ基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間で硫酸アミド結合を形成させる。その結果、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結されることとなる。

【0104】

【化19】



[式中、Xは、Cl、Br、Iのようなハロゲン基、または、OCOR'のような酸無水物(R'はアルキル基)を表す。]

【0105】

<<リン酸アニオン基>>

第2の重合性界面活性剤62が有する第2の極性基621がリン酸アニオン基である場合、官能基Zとして、水酸基またはアミノ基を備える重合開始基含有化合物33が選択される。これにより、第2の極性基621と、重合開始基含有化合物33が有する官能基Zとを確実に連結させることができる。

また、下記化学式Cのようにして、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結される。

すなわち、まず、重合開始基含有化合物33を殻体31に連結させるのに先立って、リン酸アニオン基を、ハロゲン化または酸無水物化させる。

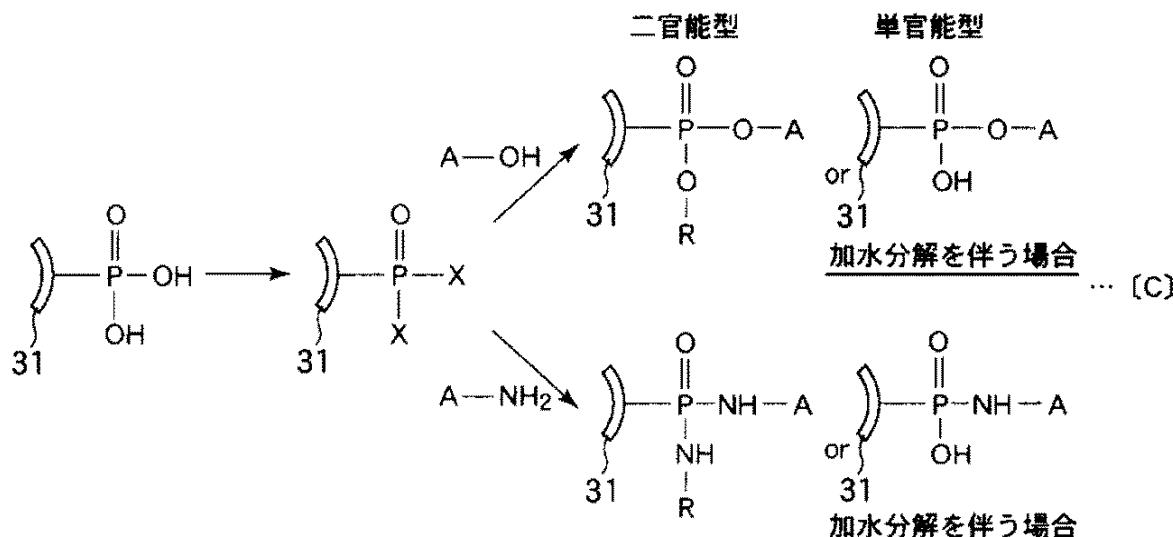
【0106】

次いで、官能基Zが水酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でリン酸エ斯特ル結合を形成させ、官能基Zがアミノ基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でリン酸アミド結合を形成させる。その結果、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結されることとなる。

なお、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間で加水分解反応を伴う場合には、殻体31に1つの重合開始基含有化合物33が連結され、加水分解反応を伴わない場合には、殻体31に2つの重合開始基含有化合物33が連結される。

【0107】

【化20】



[式中、Xは、Cl、Br、Iのようなハロゲン基、または、OCOR'のような酸無水物(R'はアルキル基)を表す。]

【0108】

<<アルコキシドアニオン基>>

第2の重合性界面活性剤62が有する第2の極性基621がアルコキシドアニオン基である場合、官能基Zとして、カルボキシル基、スルホン酸基またはリン酸基を備える重合開始基含有化合物33が選択される。これにより、第2の極性基621と、重合開始基含有化合物33が有する官能基Zとを確実に連結させることができる。

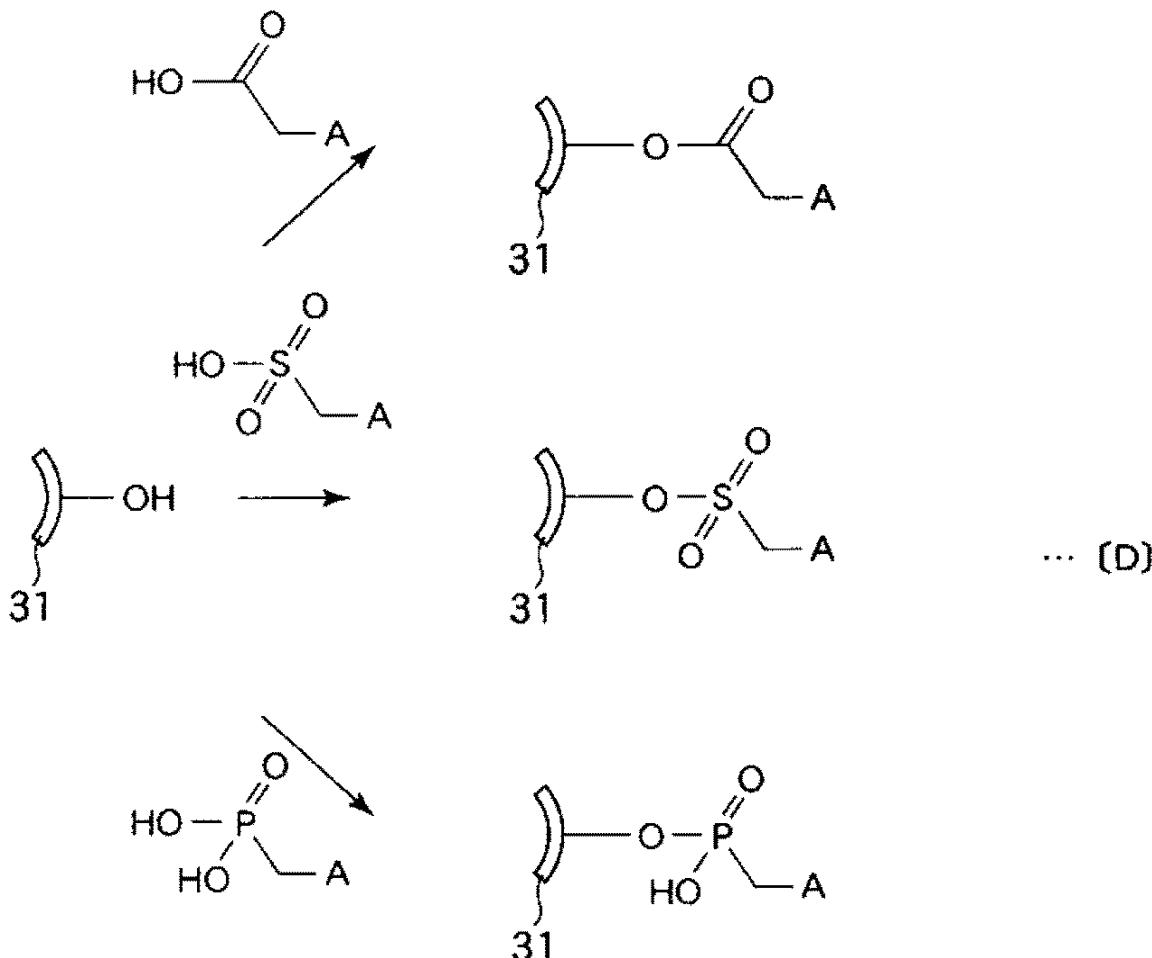
【0109】

また、下記化学式Dのようにして、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結される。

すなわち、官能基Zがカルボキシル基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でエステル結合を形成させ、官能基Zがスルホン酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でスルホン酸エステル結合を形成させ、官能基Zがリン酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でリン酸エステル結合を形成させる。その結果、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結されることとなる。

【0110】

【化21】



【0111】

<<アミノカチオン基>>

第2の重合性界面活性剤62が有する第2の極性基621がアミノカチオン基（アミン基）である場合、官能基Zとして、カルボキシル基、スルホン酸基またはリン酸基を備える重合開始基含有化合物33が選択される。これにより、第2の極性基621と、重合開始基含有化合物33が有する官能基Zとを確実に連結させることができる。

【0112】

また、下記化学式Eのようにして、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結される。

すなわち、官能基Zがカルボキシル基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でアミド結合を形成させ、官能基Zがスルホン酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でスルホン酸アミド結合を形成させ、官能基Zがリン酸基である場合には、第2の極性基621と重合開始基含有化合物33との間でリン酸アミド結合を形成させる。その結果、重合開始基含有化合物33が殻体31に連結されることとなる。

【0113】

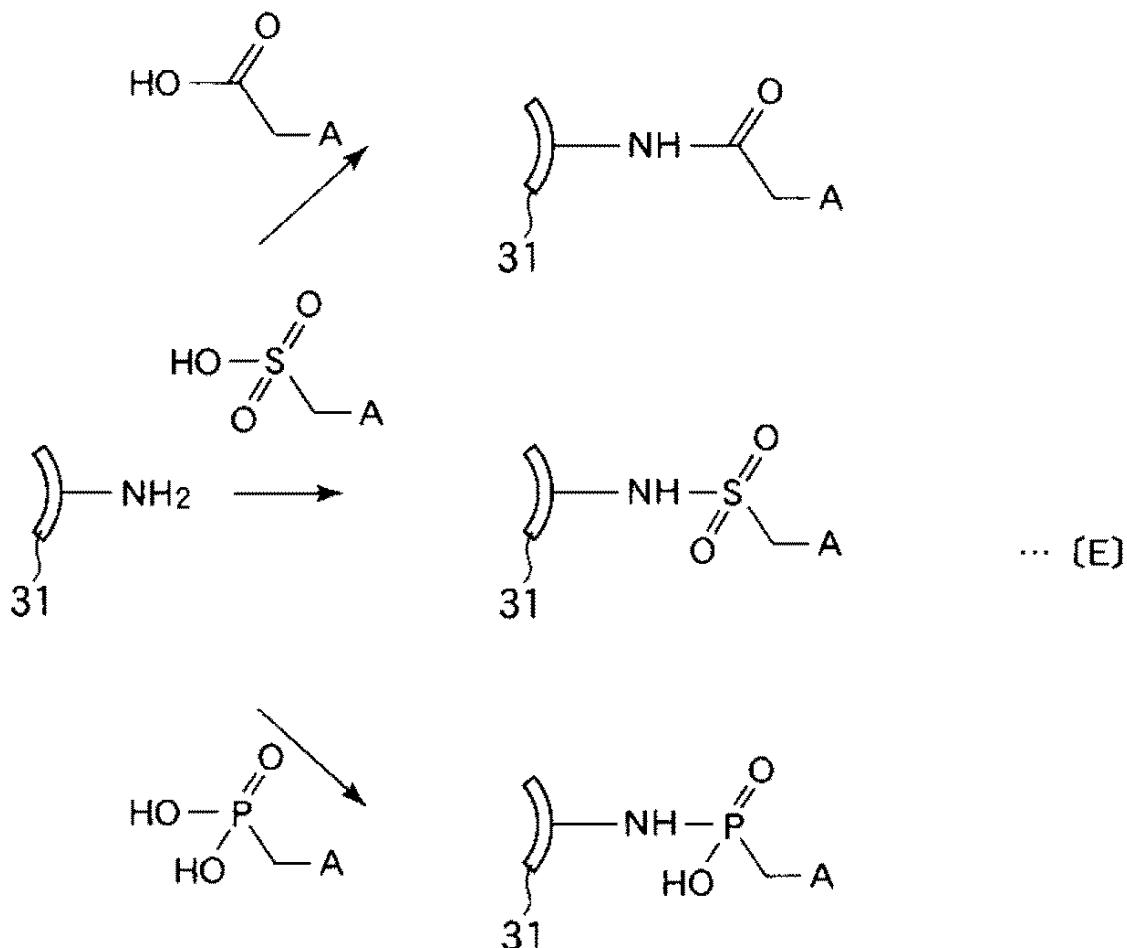
10

20

30

40

【化22】



【0114】

また、重合開始基含有化合物33が備える重合開始基Aとしては、原子移動ラジカル重合（ATRP）により重合するもの、ニトロキシド媒介重合（NMP）により重合するもの、可逆的付加開裂型連鎖移動重合（RAFT）、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合（TERP）により重合するもの等が挙げられるが、中でも、原子移動ラジカル重合により重合するものであるのが好ましい。これにより、重合開始基Aと、モノマーとが反応するリビングラジカル重合をより効率よく進行させることができる。

【0115】

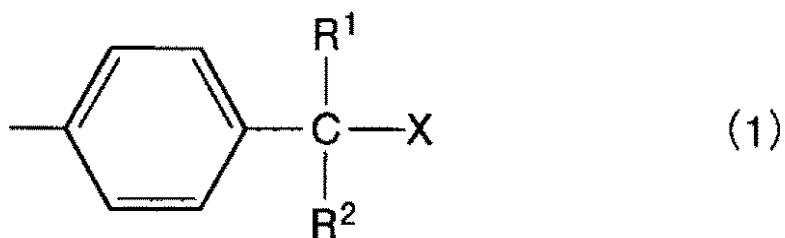
原子移動ラジカル重合により重合する重合開始基Aとしては、例えば、有機ハロゲン化合物およびハロゲン化スルホニル化合物に由来するものが挙げられ、有機ハロゲン化合物に由来するものとしては、下記一般式（1）で表わされるベンジル誘導体を備えるもの、下記一般式（2）で表わされる -ハロエステル基を備えるもの、および下記一般式（3）で表わされる -ハロアミド基を備えるものが挙げられる。さらに、ハロゲン化スルホニル化合物に由来するものとしては、下記一般式（4）で表わされるものが挙げられる。

【0116】

30

40

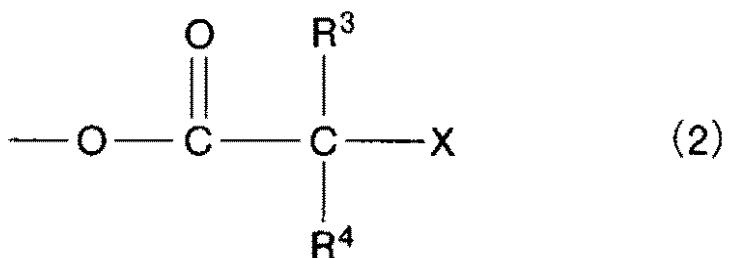
【化23】



[式中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素、X、および炭素原子の数が1～20であり任意の-C₂H₂-が-O-またはシクロアルキレン基で置換されてもよいアルキル基から選択される基を表し、Xは、塩素、臭素またはヨウ素を表す。]

【0117】

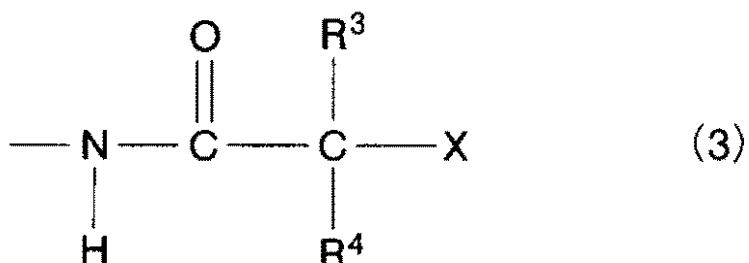
【化24】



[式中、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～20のアリールアルキル基を表し、R³およびR⁴がともに水素であることが除かれる。また、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。]

【0118】

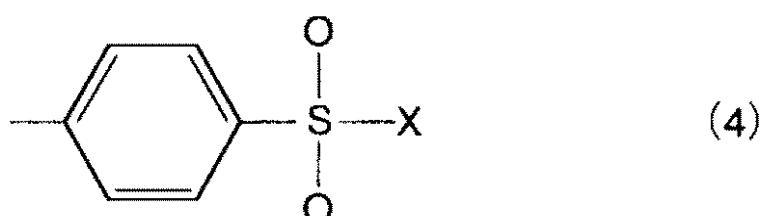
【化25】



[式中、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～20のアリールアルキル基を表し、R³およびR⁴がともに水素であることが除かれる。また、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。]

【0119】

【化26】



[式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。]

10

20

30

40

50

【0120】

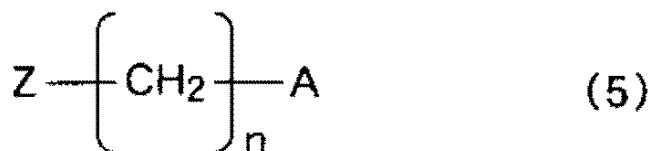
また、重合開始基含有化合物33は、官能基Zと重合開始基Aとが、上記化学式A～Dで示したように、直接連結するものであっても良いが、これら同士を連結する連結部を介して連結しているものであってもよい。

この場合、連結部としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基が挙げられ、中でも、炭素数が1～20程度の直鎖アルキル基であるのが好ましい。これにより、官能基Zおよび重合開始基Aの特性に影響を与えることなく、これら同士の離間距離を適切な大きさに保つことができるようになる。

したがって、このような重合開始基含有化合物33は、例えば、下記一般式(5)で表すことができる。

【0121】

【化27】



[式中、Aは、重合開始基を表し、Zは、第2の極性基621がカルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基またはリン酸アニオン基である場合、水酸基またはアミノ基を表し、第2の極性基621がアルコキシドアニオン基である場合、カルボキシリル基、スルホン酸基またはリン酸基を表し、nは、1～20の整数を表す。]

【0122】

[6] 次に、図3(e)に示すように、水性分散液90に、モノマーMと触媒とを加えて、重合開始基含有化合物33が有する重合開始基Aを起点として、モノマーMをリビングラジカル重合により重合させることによりポリマー32を形成させる。これにより、図3(d)に示すような、カプセル化母粒子5の表面にポリマー32を備える電気泳動粒子1が得られる。

【0123】

触媒としては、ポリマー32の生長過程において、生長末端を重合性基とすることができるもの、またはルイス酸性度が比較的低いもの用いられる。かかる触媒としては、例えば、Cu、Fe、Au、Ag、Hg、Pd、Pt、Co、Mn、Ru、MoおよびNb等の遷移金属のハロゲン化物、銅フタロシアニン等の有機基が配位子として配位した遷移金属錯体等が挙げられるが、中でも、遷移金属のハロゲン化物を主成分とするものが好ましい。

水性分散液90にモノマーMと触媒とを加えると、重合開始基AとモノマーMとが接触し、これら同士の間に重合反応が生じる。また、ポリマー32の生長過程において、生長末端が常に重合開始基Aとなり、この重合開始基とモノマーの重合基との間に、さらに重合反応が生じてポリマー(重合体)32が合成される(生成する)。

【0124】

ここで、リビングラジカル重合では、重合体の生長過程において、生長末端が常に重合活性を有するため、モノマーが消費され、重合反応が停止した後、新たにモノマーを加えると重合反応がさらに進行する。

したがって、反応系に供給するモノマーの量、反応時間や触媒量を所望の重合度に応じて調整した結果、合成されるポリマー32が有するモノマーに由来する構成単位の数を精度よく制御することができる。

【0125】

また、重合度の分布の揃ったポリマー32を得ることができるので、形成される被覆層3の膜厚を比較的均一なものとすることができます。

このようなことから、所望の重合度を有するポリマー32を、電気泳動粒子1毎のバラツキを抑えつつ、簡易な工程で形成することができる。その結果、電気泳動粒子1は、後述する電気泳動分散液中において、優れた分散能および移動能を有するものとなる。

【0126】

また、前記溶液(反応液)は、重合反応を開始する前に、脱酸素処理を行っておくのが好ましい。脱酸素処理としては、例えば、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスによる真空脱気後の置換やバージ処理等が挙げられる。

また、重合反応に際して、前記溶液の温度を所定の温度(モノマーおよび触媒が活性化する温度)まで加熱(加温)することにより、モノマーの重合反応をより迅速かつ確実に行うことができる。
10

この加熱の温度は、触媒の種類等によっても若干異なり、特に限定されないが、30~100程度であるのが好ましい。また、加熱の時間(反応時間)は、加熱の温度を前記範囲とする場合、10~20時間程度であるのが好ましい。

以上のようにして、電気泳動粒子1が製造される。

【0127】

[7] 次に、必要に応じて、水性分散液90から電気泳動粒子1を回収する。

回収の方法としては、限外濾過、ナノ濾過、精密濾過、ケーク濾過、逆浸透等の各種濾過方法が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができるが、特に限外濾過を用いるのが好ましい。

限外濾過は、微細な粒子を濾過する方法であり、電気泳動粒子1を濾過する方法として好適に用いられる方法である。
20

【0128】

[6] 次に、必要に応じて、電気泳動粒子1を乾燥させる。

電気泳動粒子1の乾燥は、例えば、凍結乾燥、通気乾燥、表面乾燥、流動乾燥、気流乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥、赤外線乾燥、高周波乾燥、超音波乾燥、微粉碎乾燥等の各種乾燥方法により行うことができるが、凍結乾燥により行うのが好ましい。

凍結乾燥では、水性分散液90を固体から気体へ昇華させることにより乾燥させるため、電気泳動粒子1が有する殻体31中の本来の形状や機能等にほとんど影響を与えることなく、殻体31を乾燥させることができる。

【0129】

以下、電気泳動粒子1を凍結乾燥させる方法を説明する。

まず、濾過により水性分散液90から取り出された電気泳動粒子1を冷却して凍結させる。これにより、電気泳動粒子1中に含有する水性分散液90が固体に変化する。

冷却温度としては、水性分散液90が凍結する温度以下であればよく、特に限定されないが、-100~-20程度であるのが好ましく、-80~-40程度であるのがより好ましい。冷却温度が上記温度範囲より高いと、水性分散液90を十分に固体化させることができない場合がある。一方、冷却温度が上記温度範囲より低いと、水性分散液90の固体化はそれ以上期待できない。

【0130】

次に、凍結した電気泳動粒子1の周囲を減圧する。これにより、水性分散液90の沸点を低下させ、水性分散液90を昇華させることができる。
40

減圧時の圧力としては、水性分散液90の組成によても異なるが、100Pa程度以下であるのが好ましく、10Pa程度以下であるのがより好ましい。減圧時の圧力が前記範囲内であると、水性分散液90をより確実に昇華させることができる。

【0131】

また、水性分散液90の昇華に伴い、電気泳動粒子1の周囲の圧力が上昇するため、凍結乾燥中は、排気ポンプ等で継続的に排気を行い、圧力を一定に維持することが好ましい。これにより、圧力の上昇を抑制し、水性分散液90の昇華の効率が低下するのを防止することができる。

以上のようにして、電気泳動粒子1の凍結乾燥を行うことができる。
50

【0132】

<電気泳動分散液>

次に、本発明の電気泳動分散液について説明する。

電気泳動分散液は、少なくとも1種の電気泳動粒子（本発明の電気泳動粒子）を分散媒（液相分散媒）に分散（懸濁）してなるものである。

分散媒としては、比較的高い絶縁性を有するものが好ましく用いられ、例えば、例えは、各種水、アルコール類、セロソルブ類、エステル類、脂肪族炭化水素類（流動パラフィン）、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族復素環類等が挙げられ、これらを単独溶媒として用いてもよいし、混合溶媒として用いてもよい。

また、分散媒中には、必要に応じて、例えば、電解質、界面活性剤（アニオン性またはカチオン性）、金属石鹼、樹脂材料、ゴム材料、油類、ワニス、コンパウンド等の粒子からなる荷電制御剤、潤滑剤、安定化剤、各種染料等の各種添加剤を添加するようにしてもよい。

【0133】

また、電気泳動粒子の分散媒への分散は、例えば、ペイントシェーカー法、ボールミル法、メディアミル法、超音波分散法、攪拌分散法等のうちの1種または2種以上を組み合わせて行うことができる。

このような電気泳動分散液中において、被覆層3が有するポリマー32の作用により、電気泳動粒子1は、優れた分散能と移動能との双方を発揮するものとなる。

【0134】

<電気泳動表示装置>

次に、本発明の電気泳動シートが適用された電気泳動表示装置（本発明の電気泳動装置）について説明する。

図8は、電気泳動表示装置の実施形態の縦断面を模式的に示す図、図9は、図8に示す電気泳動表示装置の作動原理を示す模式図である。なお、以下では、説明の都合上、図8および図9中の上側を「上」、下側を「下」として説明を行う。

【0135】

図8に示す電気泳動表示装置920は、電気泳動表示シート（フロントプレーン）921と、回路基板（バックプレーン）922と、電気泳動表示シート921と回路基板922とを接合する接着剤層98と、電気泳動表示シート921と回路基板922との間の隙間を気密的に封止する封止部97とを有している。

電気泳動表示シート（本発明の電気泳動シート）921は、平板状の基部92と基部92の下面に設けられた第2の電極94とを備える基板912と、この基板912の下面（一方の面）側に設けられ、マトリクス状に形成された隔壁940と電気泳動分散液910とで構成された表示層9400とを有している。

一方、回路基板922は、平板状の基部91と基部91の上面に設けられた複数の第1の電極93とを備える対向基板911と、この対向基板911（基部91）に設けられた、例えはTFT等のスイッチング素子を含む回路（図示せず）とを有している。

【0136】

以下、各部の構成について順次説明する。

基部91および基部92は、それぞれ、シート状（平板状）の部材で構成され、これらの間に配される各部材を支持および保護する機能を有する。

各基部91、92は、それぞれ、可撓性を有するもの、硬質なもののいずれであってもよいが、可撓性を有するものであるのが好ましい。可撓性を有する基部91、92を用いることにより、可撓性を有する電気泳動表示装置920、すなわち、例えは電子ペーパーを構築する上で有用な電気泳動表示装置920を得ることができる。

また、各基部（基材層）91、92を可撓性を有するものとする場合、これらは、それぞれ、樹脂材料で構成するのが好ましい。

【0137】

このような基部91、92の平均厚さは、それぞれ、構成材料、用途等により適宜設定

10

20

30

40

50

され、特に限定されないが、 $20 \sim 500 \mu m$ 程度であるのが好ましく、 $25 \sim 250 \mu m$ 程度であるのがより好ましい。

これらの基部 91、92 の隔壁 940 側の面、すなわち、基部 91 の上面および基部 92 の下面に、それぞれ、層状（膜状）をなす第1の電極 93 および第2の電極 94 が設けられている。

【0138】

第1の電極 93 と第2の電極 94 との間に電圧を印加すると、これらの間に電界が生じ、この電界が電気泳動粒子（本発明の電気泳動粒子）95 に作用する。

本実施形態では、第2の電極 94 が共通電極とされ、第1の電極 93 がマトリックス状（行列状）に分割された個別電極（スイッチング素子に接続された画素電極）とされており、第2の電極 94 と1つの第1の電極 93 とが重なる部分が1画素を構成する。
10

各電極 93、94 の構成材料としては、それぞれ、実質的に導電性を有するものであれば特に限定されない。

【0139】

このような電極 93、94 の平均厚さは、それぞれ、構成材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、 $0.05 \sim 10 \mu m$ 程度であるのが好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu m$ 程度であるのがより好ましい。

なお、各基部 91、92 および各電極 93、94 のうち、表示面側に配置される基部および電極（本実施形態では、基部 92 および第2の電極 94）は、それぞれ、光透過性を有するもの、すなわち、実質的に透明（無色透明、有色透明または半透明）とされる。
20

【0140】

電気泳動表示シート 921 では、第2の電極 94 の下面に接触して、表示層 9400 が設けられている。

この表示層 9400 は、電気泳動分散液（上述した本発明の電気泳動分散液）910 が隔壁 940 により画成された複数の画素空間 9401 内に収納（封入）された構成となっている。

【0141】

隔壁 940 は、対向基板 911 と基板 912 との間に、マトリックス状に分割するように形成されている。

隔壁 940 の構成材料としては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂のような熱可塑性樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂のような熱硬化性樹脂等の各種樹脂材料等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。
30

画素空間 9401 内に収納された電気泳動分散液 910 は、本実施形態では、着色粒子 95b と白色粒子 95a との2種（少なくとも1種の電気泳動粒子 1）を分散媒 96 に分散（懸濁）してなるものであり、前述した本発明の電気泳動分散液が適用される。

【0142】

このような電気泳動表示装置 920 では、第1の電極 93 と第2の電極 94 との間に電圧を印加すると、これらの間に生じる電界にしたがって、着色粒子 95b、白色粒子 95a（電気泳動粒子 1）は、いずれかの電極に向かって電気泳動する。
40

本実施形態では、白色粒子 95a として正荷電を有するものが用いられ、着色粒子（黒色粒子）95b として負荷電のものが用いられている。すなわち、白色粒子 95a として、ポリマー 32 がプラスに帯電している電気泳動粒子 1 が用いられ、着色粒子 95b として、ポリマー 32 がマイナスに帯電している電気泳動粒子 1 が用いられる。

【0143】

このような電気泳動粒子 1 を用いた場合、第1の電極 93 を正電位とすると、図 9 (A) に示すように、白色粒子 95a は、第2の電極 94 側に移動して、第2の電極 94 に集まる。一方、着色粒子 95b は、第1の電極 93 側に移動して、第1の電極 93 に集まる。このため、電気泳動表示装置 920 を上方（表示面側）から見ると、白色粒子 95a の色が見えること、すなわち、白色が見えることになる。
50

【0144】

これとは逆に、第1の電極93を負電位とすると、図9(B)に示すように、白色粒子95aは、第1の電極93側に移動して、第1の電極93に集まる。一方、着色粒子95bは、第2の電極94側に移動して、第2の電極94に集まる。このため、電気泳動表示装置920を上方(表示面側)から見ると、着色粒子95bの色が見えること、すなわち、黒色が見えることになる。

【0145】

このような構成において、白色粒子95a、着色粒子95b(電気泳動粒子1)の帯電量や、電極93または94の極性、電極93、94間の電位差等を適宜設定することにより、電気泳動表示装置920の表示面側には、白色粒子95aおよび着色粒子95bの色の組み合わせや、電極93、94に集合する粒子の数等に応じて、所望の情報(画像)が表示される。10

また、電気泳動粒子1の比重は、分散媒96の比重とほぼ等しくなるように設定されているのが好ましい。これにより、電気泳動粒子1は、電極93、94間への電圧の印加を停止した後においても、分散媒96中において一定の位置に長時間滞留することができる。すなわち、電気泳動表示装置920に表示された情報が長時間保持されることとなる。

【0146】

なお、電気泳動粒子1の平均粒径は、0.1~10μm程度であるのが好ましく、0.1~7.5μm程度であるのがより好ましい。電気泳動粒子1の平均粒径を前記範囲とすることにより、電気泳動粒子1同士の凝集や、分散媒96中における沈降を確実に防止することができ、その結果、電気泳動表示装置920の表示品質の劣化を好適に防止することができる。20

【0147】

本実施形態では、電気泳動表示シート921と回路基板922とが、接着剤層98を介して接合されている。これにより、電気泳動表示シート921と回路基板922とをより確実に固定することができる。

接着剤層98の平均厚さは、特に限定されないが、1~30μm程度であるのが好ましく、5~20μm程度であるのがより好ましい。

【0148】

基部91と基部92との間であって、それらの縁部に沿って、封止部97が設けられている。この封止部97により、各電極93、94、表示層9400および接着剤層98が気密的に封止されている。これにより、電気泳動表示装置920内への水分の浸入を防止して、電気泳動表示装置920の表示性能の劣化をより確実に防止することができる。30

封止部97の構成材料としては、上述した隔壁940の構成材料として挙げたものと同様のものを用いることができる。

【0149】

<電子機器>

次に、本発明の電子機器について説明する。

本発明の電子機器は、前述したような電気泳動表示装置920を備えるものである。

<<電子ペーパー>>

まず、本発明の電子機器を電子ペーパーに適用した場合の実施形態について説明する。

図10は、本発明の電子機器を電子ペーパーに適用した場合の実施形態を示す斜視図である。

図10に示す電子ペーパー600は、紙と同様の質感および柔軟性を有するリライタブルシートで構成される本体601と、表示ユニット602とを備えている。

このような電子ペーパー600では、表示ユニット602が、前述したような電気泳動表示装置920で構成されている。

【0150】

<<ディスプレイ>>

次に、本発明の電子機器をディスプレイに適用した場合の実施形態について説明する。

50

20

30

40

50

図11は、本発明の電子機器をディスプレイに適用した場合の実施形態を示す図である。このうち、図11中(a)は断面図、(b)は平面図である。

図11に示すディスプレイ(表示装置)800は、本体部801と、この本体部801に対して着脱自在に設けられた電子ペーパー600とを備えている。

【0151】

本体部801は、その側部(図11(a)中、右側)に電子ペーパー600を挿入可能な挿入口805が形成され、また、内部に二組の搬送ローラ対802a、802bが設けられている。電子ペーパー600を、挿入口805を介して本体部801内に挿入すると、電子ペーパー600は、搬送ローラ対802a、802bにより挟持された状態で本体部801に設置される。

10

【0152】

また、本体部801の表示面側(図11(b)中、紙面手前側)には、矩形状の孔部803が形成され、この孔部803には、透明ガラス板804が嵌め込まれている。これにより、本体部801の外部から、本体部801に設置された状態の電子ペーパー600を視認することができる。すなわち、このディスプレイ800では、本体部801に設置された状態の電子ペーパー600を、透明ガラス板804において視認させることで表示面を構成している。

【0153】

また、電子ペーパー600の挿入方向先端部(図11中、左側)には、端子部806が設けられており、本体部801の内部には、電子ペーパー600を本体部801に設置した状態で端子部806が接続されるソケット807が設けられている。このソケット807には、コントローラー808と操作部809とが電気的に接続されている。

20

このようなディスプレイ800では、電子ペーパー600は、本体部801に着脱自在に設置されており、本体部801から取り外した状態で携帯して使用することもできる。

また、このようなディスプレイ800では、電子ペーパー600が、前述したような電気泳動表示装置920で構成されている。

【0154】

なお、本発明の電子機器は、以上のようなものへの適用に限定されず、例えば、テレビ、ビューファインダ型、モニタ直視型のビデオテープレコーダ、カーナビゲーション装置、ページャ、電子手帳、電卓、電子新聞、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、ワークステーション、テレビ電話、POS端末、タッチパネルを備えた機器等を挙げることができ、これらの各種電子機器の表示部に、電気泳動表示装置920を適用することが可能である。

30

【0155】

以上、本発明の電気泳動粒子、電気泳動粒子の製造方法、電気泳動分散液、電気泳動シート、電気泳動装置および電子機器を、図示の実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、各部の構成は、同様の機能を有する任意の構成のものに置換することができる。また、本発明に、他の任意の構成物が付加されていてもよい。

また、本発明の電気泳動粒子の製造方法は、任意の目的の工程が1または2以上追加されていてもよい。

40

【実施例】

【0156】

1. 電気泳動粒子の製造

[実施例1A]

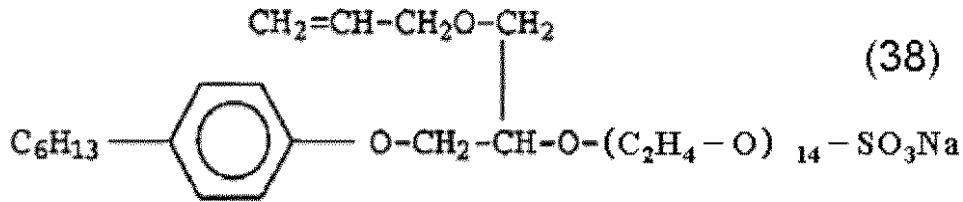
[1] まず、平均粒径0.3μmのチタニア粒子(母粒子:石原産業社製、「CR-90」)を水(水性分散液)に分散させ、分散液を得た。なお、チタニア粒子の表面は正に帯電していた。

[2] 次に、この分散液に、下記化学式(38)で表されるアニオン性の重合性界面活性剤(第1の重合性界面活性剤)を加え、超音波を照射しつつ攪拌して、混合液を得た。

【0157】

50

【化28】



【0158】

[3] 次に、この混合液に、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド塩（カチオン性の第2の重合性界面活性剤）を、アニオン性の重合性界面活性剤に対して等モル量加え、超音波を照射しつつ攪拌して、乳化液を得た。 10

[4] 次に、この乳化液に、過硫酸ナトリウム（重合開始剤）を加え、攪拌して、チタニア粒子の周囲を有機ポリマーで構成される殻体で被覆してなるカプセル化母粒子を含む混合液を得た。なお、このときの条件は、温度：70℃、攪拌時間：5時間とした。

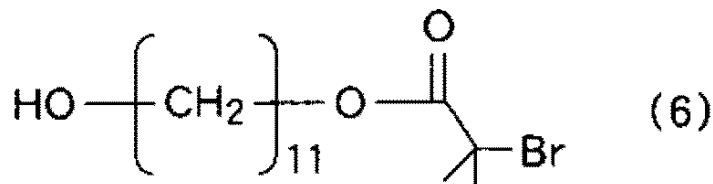
[5] 次に、この混合液に、下記化学式(6)で表される化合物（重合開始基含有化合物）を加えた後、攪拌して、十分に攪拌混合することで、重合開始基含有化合物をカプセル化母粒子の表面に結合させた。

【0159】

【化29】

10

20



【0160】

[6] 次に、限外濾過により混合液から粒子を回収し、IPA（イソプロピルアルコール）に分散させた。

[7] 次に、この分散液に、陽イオン性モノマーとしてメタクロリルコリンクロリド1重量%、非イオン性モノマーとしてラウリルメタクリレート5重量%を、分散液中に投入した後、十分に攪拌混合することにより、ATRP法を用いてポリマーを形成することで、電気泳動粒子を製造した。 30

【0161】

[8] 次に、限外濾過により混合液から電気泳動粒子を回収した。

[9] 次に、得られた電気泳動粒子を真空乾燥した。なお、真空乾燥の条件は以下の通りとした。

- ・冷却温度：110
- ・圧力：8 Pa

【0162】

30

40

[実施例2A]

前記工程[7]において、陽イオン性モノマーであるメタクロリルコリンクロリドに代えて、陰イオン性モノマーであるカルボキシメチル（メタ）アクリレート1重量%を用いたこと以外は、前記実施例1Aと同様にして、電気泳動粒子を製造した。

[実施例1B]

前記工程[1]において、チタニア粒子に代えて、平均粒径0.4 μmのカーボンブラック粒子を用いたこと以外は、前記実施例1Aと同様にして、電気泳動粒子を製造した。なお、カーボンブラック粒子の表面は負に帯電していた。

[実施例2B]

前記工程[7]において、陽イオン性モノマーであるメタクロリルコリンクロリドに代

50

えて、陰イオン性モノマーであるカルボキシメチル(メタ)アクリレート1重量%を用いたこと以外は、前記実施例1Bと同様にして、電気泳動粒子を製造した。

【0163】

2. 評価

各実施例で得られた電気泳動粒子について、それぞれ、表面のゼータ電位を測定した。これらの結果を、表1に示す。

【0164】

【表1】

表1

10

	母粒子の帯電性	モノマーの種類	ゼータ電位 [mV]
実施例1A	正帯電	陽イオン性+非イオン性	+31
実施例2A	正帯電	陰イオン性+非イオン性	-17
実施例1B	負帯電	陽イオン性+非イオン性	+23
実施例2B	負帯電	陰イオン性+非イオン性	-27

【0165】

表1から明らかなように、実施例1A、1Bの電気泳動粒子はいずれも正に帯電し、実施例2A、2Bの電気泳動粒子はいずれも負に帯電していた。

20

また、その帯電量は、実施例1Aと実施例1Bとでほぼ等しく、実施例2Aと実施例2Bとでほぼ等しくなっていた。

これにより、前記工程[1]で選択する母粒子の帯電性(電荷)に依存することなく、前記工程[7]で用いるモノマーの種類を適宜選択すること、すなわちカプセル化母粒子の表面に結合させるポリマーの種類を適宜選択することにより、所望の帯電極性および帯電量を有する電気泳動粒子を製造し得ることが判った。

【符号の説明】

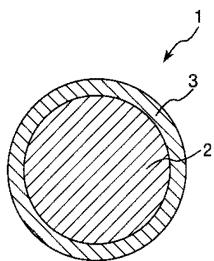
【0166】

1.....電気泳動粒子 2.....母粒子 2a.....原料母粒子 2b.....酸化シリコン(SiO₂)層 3.....被覆層 31.....殻体 32.....ポリマー 33.....重合開始基含有化合物 5.....カプセル化母粒子 61、61".....第1の重合性界面活性剤 611、611".....第1の極性基 612、612"、622.....疎水性基 613、613"、623.....重合性基 62.....第2の重合性界面活性剤 621.....第2の極性基 64.....電荷 70.....疎水領域 80.....重合開始剤 90.....水性分散液 91.....基部 92.....基部 93.....第1の電極 94.....第2の電極 95.....電気泳動粒子 95a.....白色粒子 95b.....着色粒子(黒色粒子) 96.....分散媒 97.....封止部 98.....接着剤層 910.....電気泳動分散液 911.....対向基板 912.....基板 920.....電気泳動表示装置 921.....電気泳動表示シート 922.....回路基板 940.....隔壁 9400.....表示層 9401.....画素空間 100.....封止セル 600.....電子ペーパー 601.....本体 602.....表示ユニット 800.....ディスプレイ 801.....本体部 802a、802b.....搬送ローラ対 803.....孔部 804.....透明ガラス板 805.....挿入口 806.....端子部 807.....ソケット 808.....コントローラー 809.....操作部

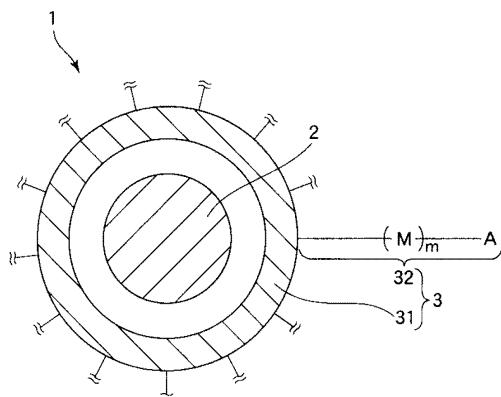
30

40

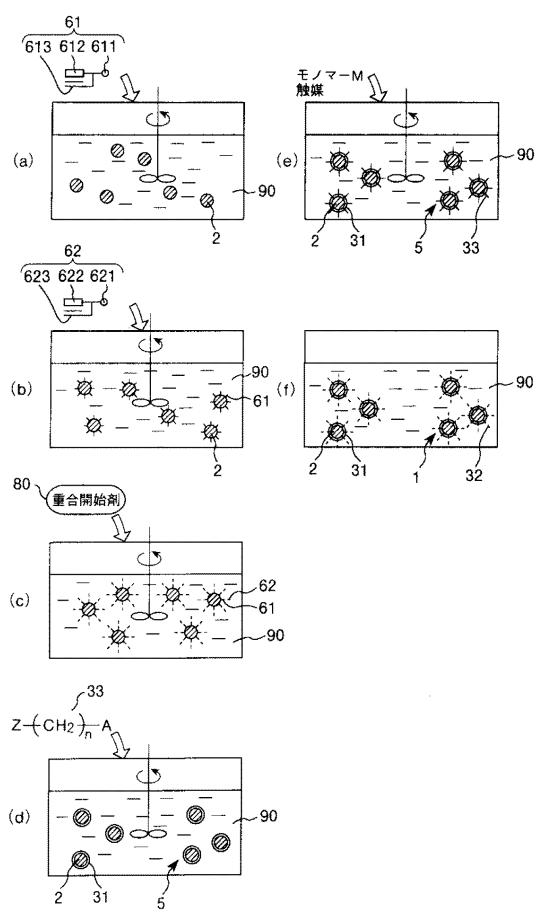
【図1】



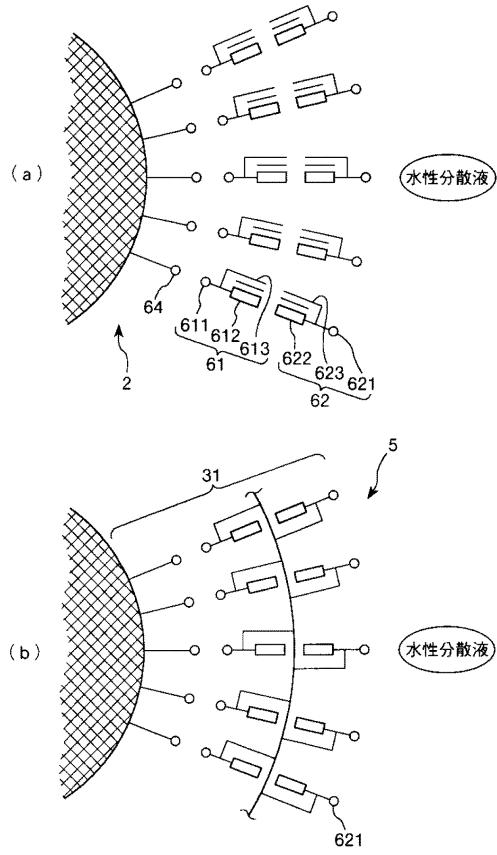
【図2】



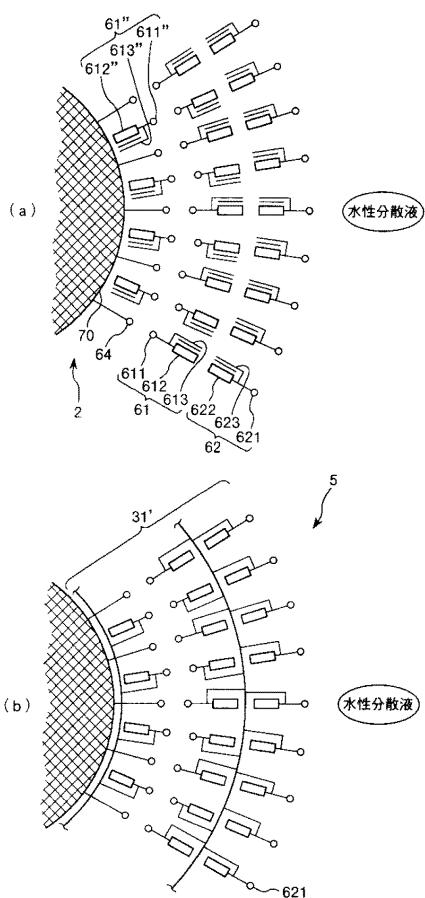
【図3】



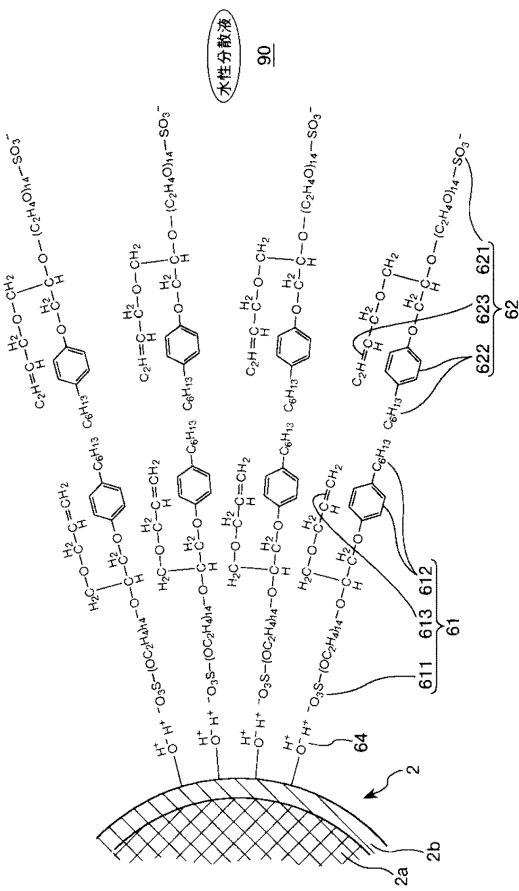
【図4】



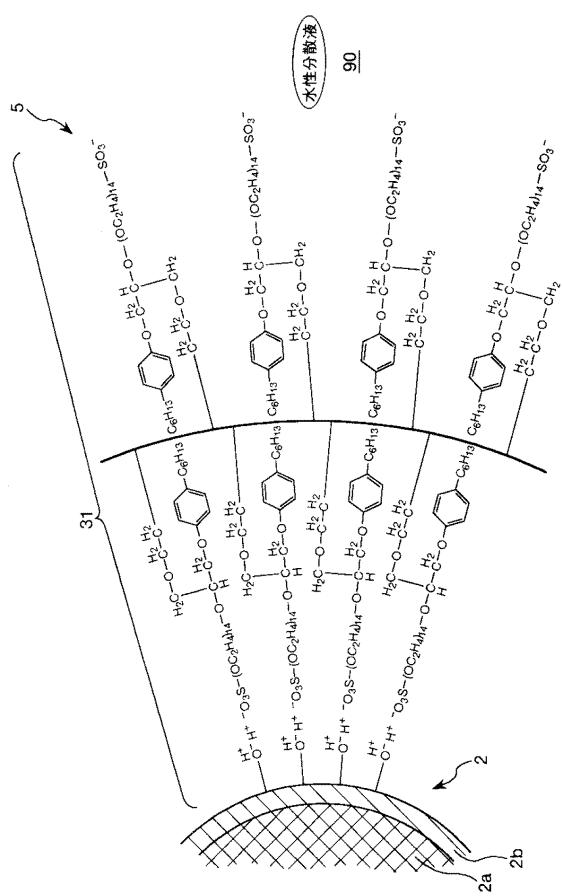
【図5】



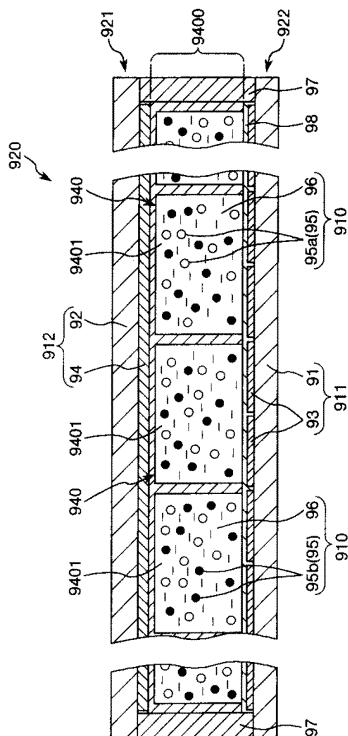
【図6】



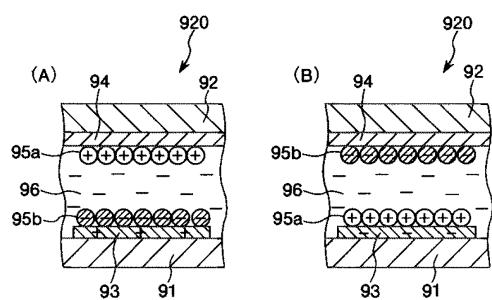
【 四 7 】



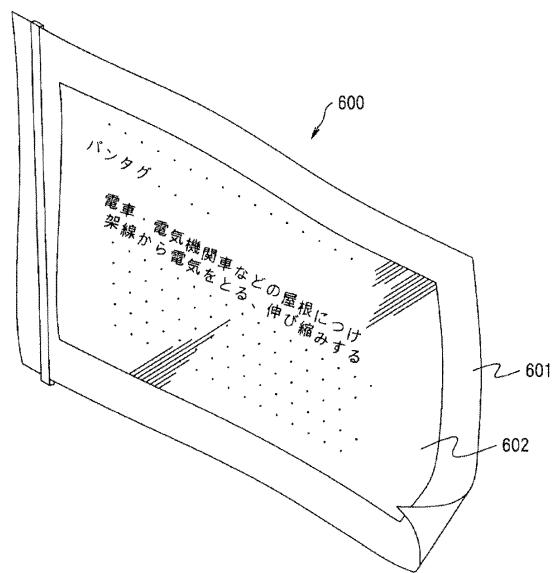
【 义 8 】



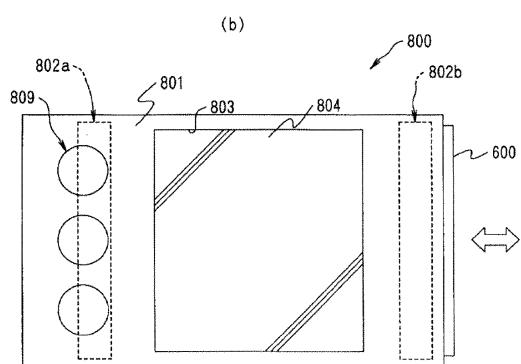
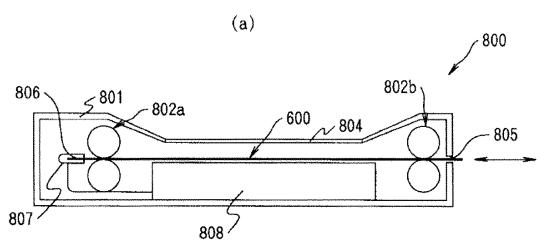
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-345511(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0242641(US,A1)
米国特許出願公開第2012/0199798(US,A1)
特開2006-323363(JP,A)
特開2007-225732(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 F 1 / 167
G 09 F 9 / 30 - 9 / 46
C 08 F 2 9 2 / 0 0
C 08 L 5 1 / 1 0