(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4643266号
(P4643266)

(45)発行日　平成23年3月2日(2011.3.2)　(24)登録日　平成22年12月10日(2010.12.10)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| G02F 1/167 | (2006.01) | G02F | 1/167 |
| C08L 71/00 | (2006.01) | C08L | 71/00 |
| C09B 47/00 | (2006.01) | C09B | 47/00 |
| C09B 47/08 | (2006.01) | C09B | 47/08 |
| C09B 47/14 | (2006.01) | C09B | 47/14 |

請求項の数 34　(全 34 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-537864 (P2004-537864)
(86)(22)出願日　平成15年9月15日 (2003.9.15)
(65)公表番号　特表2006-501494 (P2006-501494A)
(43)公表日　平成18年1月12日 (2006.1.12)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/029087
(87)国際公開番号　WO2004/027506
(87)国際公開日　平成16年4月1日 (2004.4.1)
審査請求日　平成18年9月7日 (2006.9.7)
(31)優先権主張番号　60/411,854
(32)優先日　平成14年9月18日 (2002.9.18)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　500327016
シピックス・イメージング・インコーポレーテッド
ＳｉＰｉｘ　Ｉｍａｇｉｎｇ，Ｉｎｃ
アメリカ合衆国９４５３８カリフォルニア州　フレモント、シーブリッジ・ドライブ４７４８５番
１０７５　Ｍｏｎｔａｇｕｅ　Ｅｘｐｒｅｓｓｗａｙ，Ｍｉｌｐｉｔａｓ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ９５０３５，Ｕｎｉｔｅｄ　Ｓｔａｔｅｓ　ｏｆ　Ａｍｅｒｉｃａ
(74)代理人　100081422
弁理士　田中　光雄
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】温度許容度とスイッチング性能が向上した電気泳動ディスプレー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

パーフルオロポリエーテル及びハイドロフルオロポリエーテルを含む混合物中に分散されている帯電したピグメント粒子を含んで成る電気泳動ディスプレー流体であって、

該ハイドロフルオロポリエーテルと該パーフルオロポリエーテルとの重量比は、２／９８～５０／５０である電気泳動ディスプレー流体。

【請求項２】

該パーフルオロポリエーテルは、トリフルオロ（トリフルオロメチル）オキシランのホモポリマーである請求項１に記載のディスプレー流体。

【請求項３】

該パーフルオロポリエーテルは、デュポン社Ｋシリーズ（商標）及びソルベーソレクシズ社ＨＴシリーズ（商標）から選択される請求項１に記載のディスプレー流体。

【請求項４】

該パーフルオロポリエーテルは、ソルベーソレクシズ社ＨＴ１７０（商標）、ＨＴ２００（商標）、ＨＴ２３０（商標）及びデュポン社Ｋ６（商標）及びＫ７（商標）から選択される請求項３に記載のディスプレー流体。

【請求項５】

該ハイドロフルオロポリエーテルは、ソルベーソレクシズ社ＺＴシリーズ（商標）から選択される請求項１に記載のディスプレー流体。

【請求項６】

該ハイドロフルオロポリエーテルは、ソルベーソレクシズ社ＺＴ１８０（商標）である請求項５に記載のディスプレー流体。

【請求項７】

該重量比は、５／９５～５０／５０である請求項１に記載のディスプレー流体。

【請求項８】

該重量比は、８／９２～３０／７０である請求項７に記載のディスプレー流体。

【請求項９】

該ピグメント粒子は、一次ピグメント粒子又はピグメント含有マイクロカプセル又は微粒子である請求項１に記載のディスプレー流体。

【請求項１０】

該ピグメントは、$TiO_2$、ＺｎＯ又は$BaSO_4$である請求項９に記載のディスプレー流体。

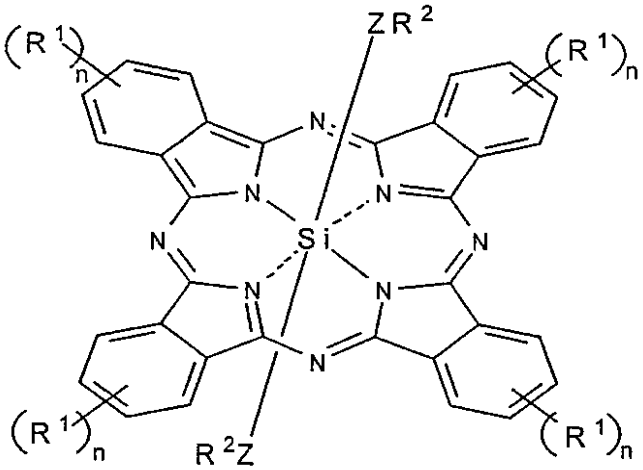
【請求項１１】

Ｓｉフタロシアニン又はナフタロシアニン色素及びＣｕフタロシアニン又はナフタロシアニン色素の混合物を溶解して更に含む請求項１に記載のディスプレー流体。

【請求項１２】

該Ｓｉフタロシアニン又はナフタロシアニン色素は、

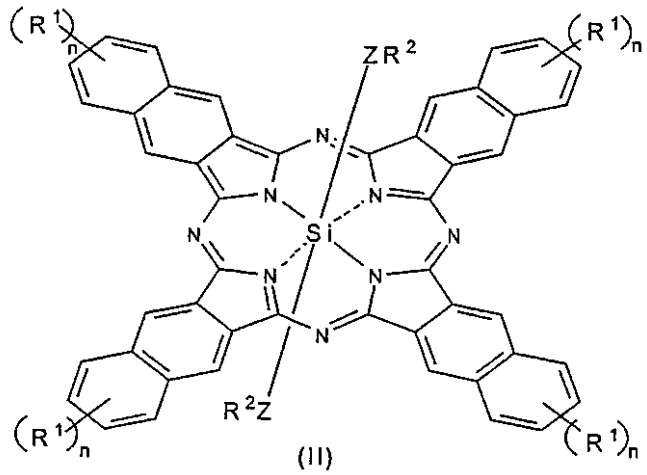
【化１】



(I)

又は

【化２】



(II)

［ここで、

ｎの各々は、個々に、シリコンフタロシアニン（Ｉ）については０～４であり、シリコンナフタロシアニン（ＩＩ）については０～６であり、

$R^1$は独立して、$R_f$－Ａ－（$R_f$は、下記のように規定され、Ａは単結合、－$CH_2O$－、－$CH_2CH_2O$－又は－ＣＯ－）、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキルアリール、アルキル－ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、アリール－ヘテロアルキル、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’ＣＯ－、Ｒ’ＯＣＯ－、Ｒ’ＣＯＯ－、Ｒ’ＣＯＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣＯ－、Ｒ’ＮＨＣＯＮＲ”－、Ｒ’$SO_2$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳ$O_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、$R_f$（下記のように規定）、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、アリール－ヘテロアルキル、ヘテロアルキルアリール又はアルキル－ヘテロアリール）又はハロゲン化された、特にフッ素化されたそれらの誘導体、

Ｚは、Ｏ又はＮＲ’、ここで、Ｒ’は、上述のように規定される、

$R^2$は、水素、$R_f$－Ｂ－（$R_f$は、下記のように規定され、Ｂは単結合、－$CH_2$－又は－$CH_2CH_2$－）、アルキル、ヘテロアルキル又はハロゲン化された、特にフッ素化されたそれらの誘導体、又は－Ｓｉ$R^3R^4R^5$（ここで、$R^3$、$R^4$及び$R^5$は、独立して、１～２０の炭素原子を有するアルキル又はフルオロアルキル基又は２～４０の炭素原子を有するアルコキシ又はフルオロアルコキシ）であり、並びに

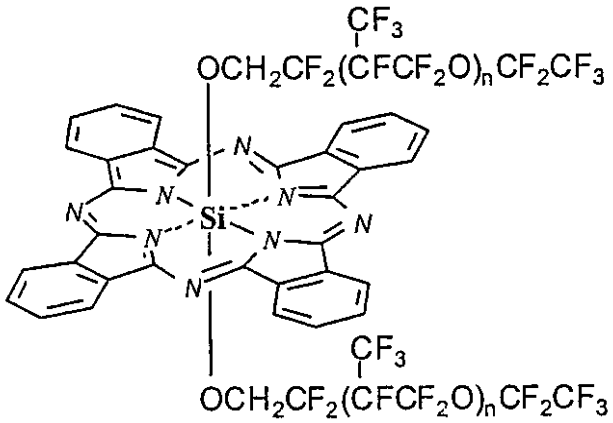
$R_f$は、一又はそれ以上のタイプのフッ素化されたモノマーから製造される低分子量（１００～１００，０００）のフッ素化されたポリマー又はオリゴマー部分である。］

である請求項１１に記載のディスプレー流体。

【請求項１３】

該Ｓｉフタロシアニン色素は、

【化３】

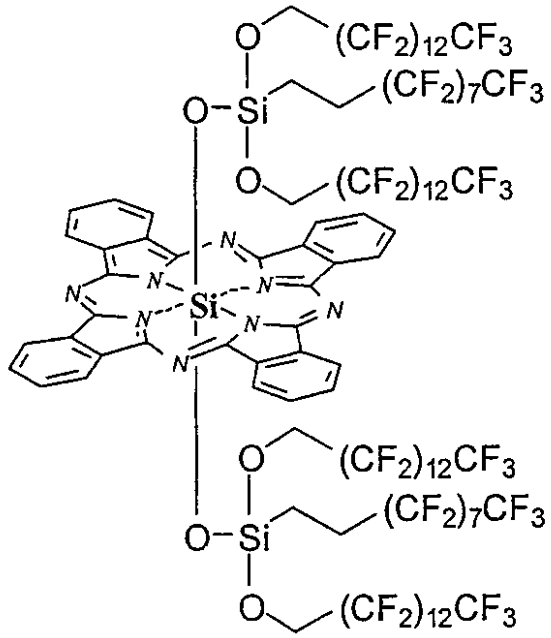



である請求項１２に記載のディスプレー流体。

【請求項１４】

該Ｓｉフタロシアニン色素は、

【化４】

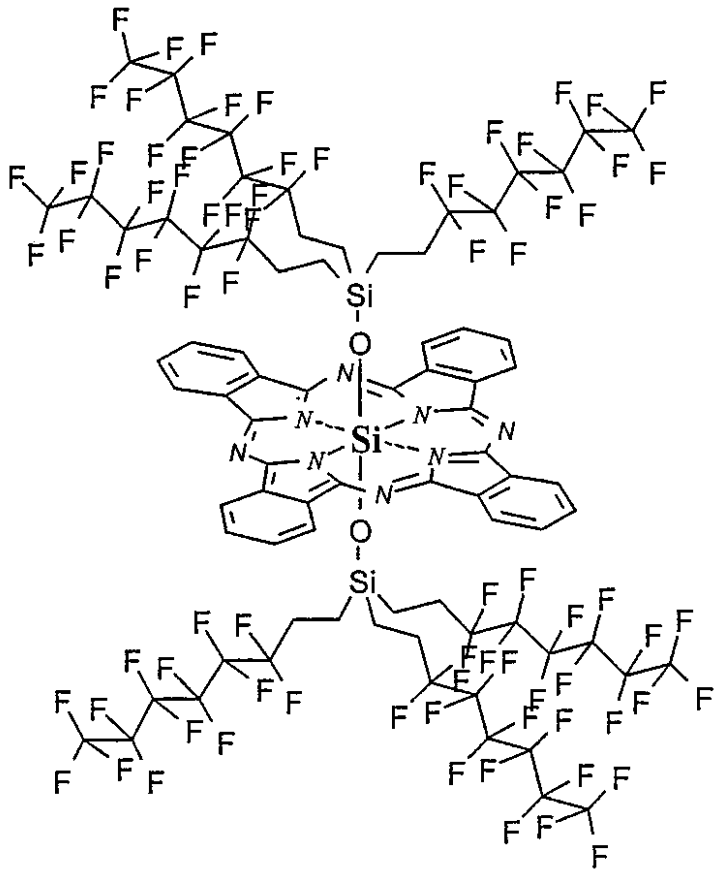


である請求項１２に記載のディスプレー流体。

【請求項１５】

該Ｓｉフタロシアニン色素は、

【化５】

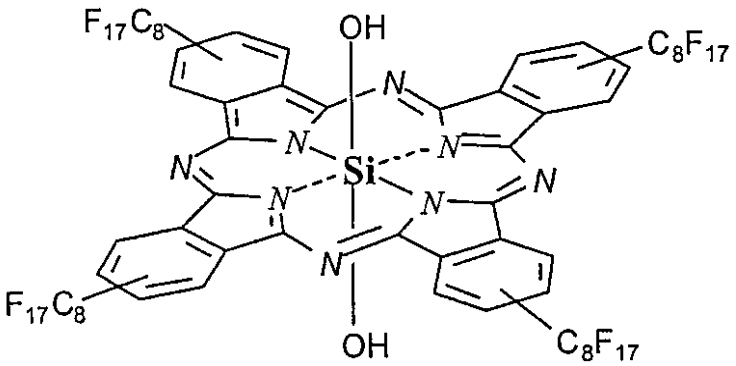


である請求項１２に記載のディスプレー流体。

【請求項１６】

該Ｓｉフタロシアニン色素は、

【化６】

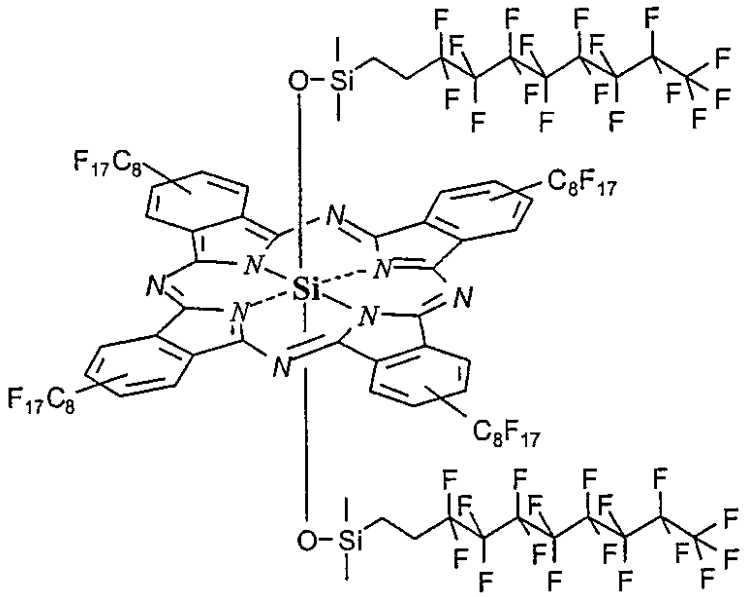


である請求項１２に記載のディスプレー流体。

【請求項１７】

該Ｓｉフタロシアニン色素は、

【化７】

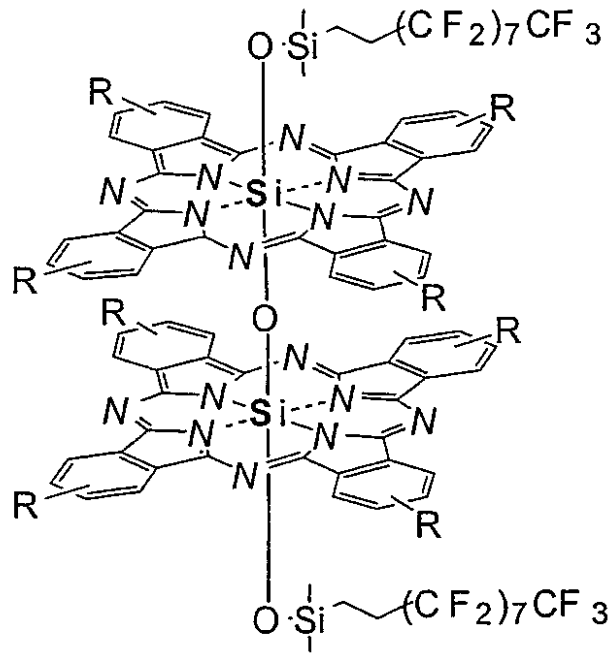


である請求項１２に記載のディスプレー流体。

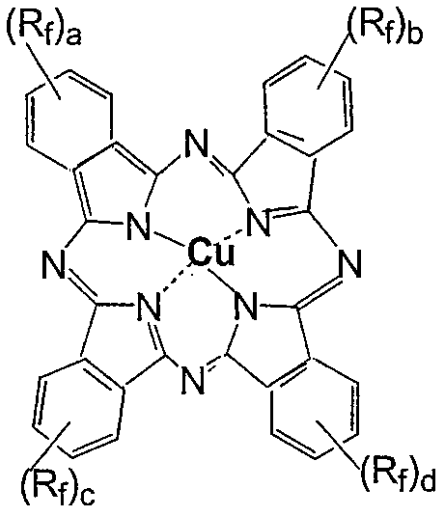
【請求項１８】

該Ｓｉフタロシアニン色素は、

【化８】



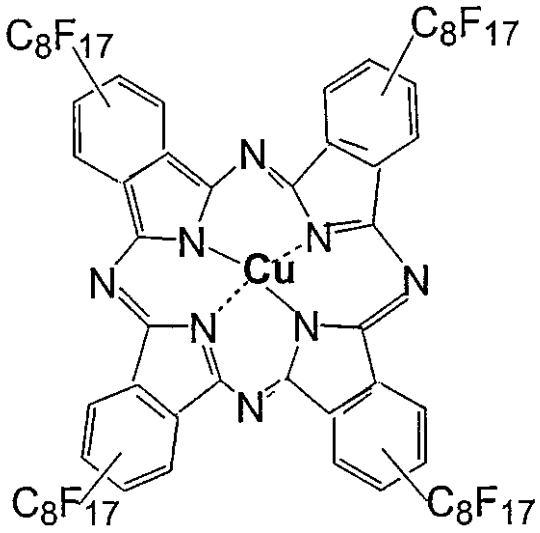
［ここで、
Ｒは、Ｈ又はＣ$_m$Ｈ$_n$Ｆ$_p$であって、ｍは、１～１８であり、
ｎ＋ｐ＝２ｍ＋１又はｎ＋ｐ＜２ｍ＋１である。］
である請求項１１に記載のディスプレー流体。
【請求項１９】
該Ｃｕフタロシアニン色素は、
【化９】



CuPc-$R_f$
(a,b,c,d=0-4, a+b+c+d≥3)

である請求項１１に記載のディスプレー流体。
【請求項２０】
該Ｃｕフタロシアニン色素は、

【化１０】




である請求項１９に記載のディスプレー流体。

【請求項２１】

Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、１／１０～１０／１である請求項１１に記載のディスプレー流体。

【請求項２２】

Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、１／４～４／１である請求項２１に記載のディスプレー流体。

【請求項２３】

Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、１／２～２／１である請求項２２に記載のディスプレー流体。

【請求項２４】

請求項１に記載の電気泳動ディスプレー流体で満たされているディスプレーセルを含んで成る電気泳動ディスプレー。

【請求項２５】

該パーフルオロポリエーテルは、［トリフルオロ（トリフルオロメチル）オキシラン］のホモポリマーである請求項２４に記載のディスプレー。

【請求項２６】

該パーフルオロポリエーテルは、デュポン社Ｋシリーズ（商標）及びソルベーソレクシズ社ＨＴシリーズ（商標）から選択される請求項２４に記載のディスプレー。

【請求項２７】

該パーフルオロポリエーテルは、ソルベーソレクシズ社ＨＴ１７０（商標）、ＨＴ２００（商標）、ＨＴ２３０（商標）及びデュポン社Ｋ６（商標）及びＫ７（商標）から選択される請求項２６に記載のディスプレー。

【請求項２８】

該ハイドロフルオロポリエーテルは、ソルベーソレクシズ社ＺＴシリーズ（商標）から選択される請求項２４に記載のディスプレー。

【請求項２９】

該ハイドロフルオロポリエーテルは、ソルベーソレクシズ社ＺＴ１８０（商標）である請求項２８に記載のディスプレー。

【請求項３０】

該電気泳動ディスプレー流体は、Ｓｉフタロシアニン又はナフタロシアニン色素及びＣｕフタロシアニン又はナフタロシアニン色素の混合物を溶解して含む請求項２４に記載のディスプレー。

【請求項３１】

Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、１／１０～１０／１である請求項３０に記載のディ

スプレー。
【請求項３２】
Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、１／４～４／１である請求項３１に記載のディスプレー。
【請求項３３】
Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、１／２～２／１である請求項３２に記載のディスプレー。
【請求項３４】
ディスプレーは、常套のパーティションタイプのディスプレー、マイクロカプセル化法によって製造されるディスプレー又はマイクロカップ技術によって製造されるディスプレーである請求項２４に記載のディスプレー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、特に、低温での、電気泳動ディスプレーのスイッチング性能と温度許容度（又はラチチュード：latitude）を、向上するための新規な電気泳動流体組成物に向けられている。
【背景技術】
【０００２】
電気泳動ディスプレー（ＥＰＤ）は、溶媒に懸濁した帯電したピグメント粒子の電気泳動現象に基づく非発光性デバイスである。それは、１９６９年に初めて提案された。ディスプレーは、通常、スペーサーで分離され、相互に対向して配置されている、電極を有する二枚のプレートを含んで成る。電極の一つは、通常透明である。分散されている帯電したピグメント粒子で着色されている溶媒を含む電気泳動流体は、その二つのプレートの間に入れられる。電圧を二つの電極間に印加したとき、ピグメント粒子は、一方から他方へ移動し、観察側から見ることができるピグメント粒子の色又は溶媒の色を生じさせる。
【０００３】
いくつかの異なるタイプのＥＰＤパネルがある。パーティション（又は仕切り）タイプのＥＰＤ（M.A. Hopper and V. Novotny, IEEE Trans. Electr. Dev., 26(8): 1148-1152 (1979)）においては、粒子の望ましくない動き、例えば、沈降を防止するために、より小さいセルに空間を分割するためのパーティションが二つの電極間にある。マイクロカプセルタイプのＥＰＤ（米国特許第５，９６１，８０４及び５，９３０，０２６号明細書に開示されている）は、実質的に二次元のマイクロカプセルの配置を有し、マイクロカプセルの各々は、その中に誘電溶媒と、誘電溶媒と視覚的に対照する帯電したピグメント粒子のサスペンジョンとの電気泳動組成物を有する。他のタイプのＥＰＤ（米国特許第３，６１２，７５８号明細書）は、パラレル・ライン・リザーバー（又は平行線リザーバー：parallel line reservoir）から形成される電気泳動セルを有する。チャンネル状の電気泳動セルは、透明電極で覆われて、透明電極と電気的に接触している。パネルを見る側の透明ガラス層が、透明電極上に重なる。
【０００４】
改良されたＥＰＤ技術が、同時係属出願、米国シリアルナンバー０９／５１８，４８８、２０００年３月３日出願（ＷＯ０１／６７１７０と対応）、米国シリアルナンバー０９／６０６，６５４、２０００年６月２８日出願（ＷＯ０２／０１２８２１と対応）及び米国シリアルナンバー０９／７８４，９７２、２００１年２月１５日、米国公開第２００２－０１８２５４４号公報（ＷＯ０２／６５２１５と対応）に開示されており、これらの内容の全ては、参照することで本明細書に組み込まれる。改良されたＥＰＤセル又はマイクロカップは、フォトリソグラフ法又はマイクロエンボス法を用いて製造され得る。マイクロエンボス法では、基材層にコートされている熱可塑性又は熱硬化性前駆体組成物の層をエンボス加工して、明確な形状、寸法及びアスペクト比を有するマイクロカップを形成する。その後、マイクロカップを電気泳動流体で満たし、シーリング層でシールする。場合

により接着層を用いて、第二の基材層を、満たしてシールしたマイクロカップにラミネートする。

【０００５】

全てのタイプの電気泳動ディスプレーにとって、ディスプレーの個々のセルに含まれるディスパージョンは、疑うことなくデバイスの最も重要な部分の一つである。上述したように、ディスパージョンは、通常、誘電溶媒に分散したピグメント粒子を含んで成る。ディスパージョンの組成は、だいたいの場合、デバイスの寿命、コントラスト比、スイッチング速度、応答波形及びバイスタビリティー（又は双安定性）を定める。

【０００６】

改良されたディスパージョン組成物が、同時係属出願、米国シリアルナンバー１０／３３５，０５１、２００２年１２月３１日出願（ＷＯ０３／５７３６０と対応）に開示されている。保護コロイド又は分散剤を使用して、ピグメント微粒子又はマイクロカプセルの帯電したシェルの部分を形成することを伴うマイクロカプセル化方法を用いて、ディスパージョンは製造される。この方法では、一次ピグメント粒子（例えば、$TiO_2$粒子）、反応性モノマー又はオリゴマー及び場合により希釈剤を含んで成る内相ディスパージョンを、フッ素化されている溶媒又は溶媒混合物中の反応性保護コロイドを含んで成る連続相中に、最初に乳化する。乳化工程の間に、内相からの反応性モノマー又はオリゴマーと、連続相からの反応性保護コロイドとの間の、界面重合／架橋の結果、固いシェルが、内相粒子の周りに形成する。この方法は、ピグメントが、誘電溶媒とマッチする密度を有することを可能とする。更に、反応性保護コロイドは、マイクロカプセルの表面と化学的に結合しており、従って、マイクロカプセルを安定化し、ディスプレーの寿命とスイッチング性能も向上している。電荷制御剤（ＣＣＡ）、特に反応性ＣＣＡは、同時係属出願、米国シリアルナンバー１０／３３５，２１０、２００２年１２月３１日出願（ＷＯ０３／５８３３５と対応）に開示されているように、微粒子のシェルの中に組み込まれ、粒子サイズ制御とディスパージョン安定性を向上し得る。その結果、寿命、イメージの均一性及びスイッチング性能は、著しく向上されている。

【０００７】

同時係属出願米国シリアルナンバー１０／６３２，１７１、２００３年７月３０日出願は、電気泳動ディスプレーの性能を改良する方法を開示し、その方法は、ピグメント含有マイクロカプセル又は微粒子を形成するマイクロカプセル化工程において、内相又は連続相の中に、フッ素化された四級塩、その縮合環又は多核誘導体又は異性体を加えることを含んで成る方法である。マイクロカプセル化は、直接乳化又は逆乳化により、達成してよい。その方法は、更に、内相又は連続相に、フッ素化された保護コロイド、第二の電荷制御剤、第二の反応性モノマー又はオリゴマー又はそれらの組み合わせを加えることを含んで成る。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

その同時継続出願に記載されている系（又はシステム）は、ディスプレー性能、コントラスト比及び応答時間について、著しい向上をもたらしたが、更に向上させること、特に低い動作温度で向上させることが求められている。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明の要約

電気泳動流体について、ある溶媒混合物を、場合によりある色素（染料又は顔料）混合物と組み合わせて使用することで、電気泳動ディスプレーのスイッチング性能と温度許容性を、更に向上させ得ることが、見出された。

【００１０】

本発明の第一の要旨は、パーフルオロポリエーテルから成る群から選択される溶媒と、ハイドロフルオロポリエーテルから成る群から選択される他の溶媒を含んで成る混合物中

に分散されている電荷を帯びているピグメント（色素、染料又は顔料）粒子を含んで成る新規な電気泳動流体に向けられている。

【００１１】

本発明の第二の要旨は、パーフルオロポリエーテルから成る群から選択される溶媒と、ハイドロフルオロポリエーテルから成る群から選択される他の溶媒を含んで成る混合物中に分散されている電荷を帯びているピグメント粒子を含んで成り、その溶媒中に溶解しているＳｉフタロシアニン又はナフタロシアニン色素とＣｕフタロシアニン又はナフタロシアニン色素の混合物を更に含んで成る新規な電気泳動流体に向けられている。

【００１２】

帯電したピグメント粒子は、一次ピグメント粒子又はピグメント含有マイクロカプセル又は微粒子であってもよい。

【００１３】

本発明の溶媒混合物の使用により、ディスプレー流体の誘電率と粘度のより良好な制御と配合手段が提供される。場合により、電気泳動流体中の色素の溶解性も向上する。その結果、ＥＰＤのより速い電気－光学応答速度、より高いコントラスト比及びより良好な画像均一性を達成することができる。更に、溶媒混合物と組み合わせてディスプレー流体の色素混合物を使用することが、ディスプレイのスイッチング性能と温度許容性の向上に、驚くほど効果的であることが示された。

【００１４】

本発明の第三の要旨は、ディスプレイのセルが、本発明の電気泳動ディスプレイ流体の一によって満たされている電気泳動ディスプレーに向けられている。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の第一の要旨は、パーフルオロポリエーテルとハイドロフルオロポリエーテルを含んで成る混合物中に分散している帯電したピグメント粒子を含有する新規な電気泳動流体に向けられている。

【００１６】

ピグメント粒子

ピグメント粒子は、好ましくは白色の一次ピグメント粒子であってよく、例えば、$TiO_2$等の無機又は有機ピグメントであってよい。もし着色したピグメント粒子を用いる場合、有機又は無機ピグメント、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアリリド（diarylide）イエロー、ジアリリドＡＡＯＴイエロー、及びキナクリドン（quinacridone）、アゾ、ローダミン又はペリレンピグメントシリーズ（サンケミカル社（Sun Chemical））、ハンザ（Hansa）イエローＧ粒子（関東化学（Kanto Chemical））及びカーボンラムブラック（Cabon Lamblack）（フィッシャー社（Fisher））からそれらを形成できる。粒子サイズは、好ましくは約０．０１～５μｍの範囲、より好ましくは約０．０５～２μｍの範囲である。粒子は、許容できる光学特性を有するべきであり、誘電溶媒によって膨張したり柔軟に成るべきでなく、化学的に安定であるべきである。得られるサスペンジョンも、通常の動作条件下で、沈降（又は分離）、クリーム化又は凝集に対して安定であるべきである。

【００１７】

ピグメント粒子は、本来の電荷を有してよいし、電荷制御剤を用いて明確に帯電させてもよいし、誘電溶媒中にサスペンド（又は懸濁）させたときに電荷を得てもよい。適する電荷制御剤は当業者に周知であり、生来それらは、ポリマーでもポリマーでなくともよく、イオン性であっても非イオン性であってもよく、例えば、アエロゾルＯＴ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、金属石鹸、ポリブテンスクシンイミド、マレイン酸無水物コポリマー、ビニルピリジンコポリマー、ビニルピロリドンコポリマー（例えば、ガネックス（Ganex）、インターナショナルスペシャルティープロダクツ社（International Specialty Products））、（メタ）アクリル酸コポリマー又はＮ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートコポリマーが含まれる。フルオロ界面活性剤（又はフッ素系界面

活性剤）は、パーフルオロカーボン溶媒中の電荷制御剤として、特に有用である。これらには、３M社（3M Company）からのＦＣ－１７０C、ＦＣ－１７１、ＦＣ－１７６、ＦＣ４３０、ＦＣ４３１及びＦＣ－７４０等のＦＣフルオロ界面活性剤及びデュポン社（Dupont）からのゾニル（Zonyl）ＦＳＡ、ＦＳＥ、ＦＳＮ、ＦＳＮ－１００、ＦＳＯ、ＦＳＯ－１００、ＦＳＤ及びＵＲ等のゾニルフルオロ界面活性剤が含まれる。

【００１８】

適する帯電したピグメントディスパージョンは、すりつぶす、ひきつぶす、摩滅させる、微小流動化する及び超音波照射技術等を含むいずれかの周知の方法を用いて製造することができる。例えば、微粉の形態のピグメント粒子を、分散溶媒に加え、得られた混合物を数時間ボールミルでひき又は摩滅して、高次に凝集した乾燥ピグメント粉を一次粒子に破壊する。好ましくはないが、分散媒体の色を生じさせるピグメント（色素、染料又は顔料）を、ボールミルで処理中にサスペンジョンに加えてもよい。

【００１９】

別法では、ピグメント粒子は、化学的に又は物理的に製造することができるピグメント含有マイクロカプセル又は微粒子であってよい。典型的な微粒子形成方法／マイクロカプセル化方法には、界面重合法、現場重合法、相分離法、コアセルベーション、静電塗装（又は静電コーティング）、噴霧乾燥、流動床コーティング、溶媒蒸発等が含まれる。当業者に既知のいずれかの方法を用いて製造される電気泳動微粒子を、本発明で使用することができる。

【００２０】

好ましい微粒子形成方法の一つは、同時係属出願、２００２年１２月３１日出願の米国シリアルナンバー１０／３３５，０５１（ＷＯ０３／５７３６０に対応）、２００２年１２月３１日出願の米国シリアルナンバー１０／３３５，２１０（ＷＯ０３／５８３３５に対応）、２００３年7月３０日出願の米国シリアルナンバー１０／６３２，１７１に開示されており、それらの全ての内容は、参照することで本明細書に組み込まれる。

【００２１】

簡単には、色素含有マイクロカプセルを、反応性保護コロイド（又は分散剤）の使用を伴い、ピグメント含有微粒子又はマイクロカプセルの帯電したシェル（又は殻）の部分を形成するマイクロカプセル化方法によって製造してよい。この方法では、上述の一次ピグメント粒子、反応性モノマー又はオリゴマー及び場合により希釈剤を含んで成る内相ディスパージョンを、フッ素化溶媒又は溶媒混合物中の反応性保護コロイドと電荷制御剤（ＣＣＡ）を含んで成る連続相内に、乳化（又はエマルジョン化）する。乳化工程の間に、連続相からの反応性保護コロイドと内相からの反応性モノマー又はオリゴマーとの間の界面重合／架橋の結果として、固いシェルが、内相粒子の周囲に形成される。この方法は、ピグメントが誘電溶媒とマッチする（又は合致する）密度を有することを可能とする。更に、反応性保護コロイドは、化学的にマイクロカプセルの表面と結合しており、従って、マイクロカプセルを安定化し、ディスプレーの寿命とスイッチング性能も向上する。粒子又はマイクロカプセルにＣＣＡを化学的に結合する反応性ＣＣＡも、粒子サイズ制御、分散安定性及びディスプレー寿命を向上するために極めて有用である。ピグメント含有微粒子又はマイクロカプセルを製造するために適する反応性ＣＣＡと保護コロイド又は分散剤は、同時係属出願米国シリアルナンバー１０／３３５，２１０（ＷＯ０３／５８３３５）及び米国シリアルナンバー１０／３３５，０２１（ＷＯ０３／５７３６０に対応）に開示されている。

【００２２】

界面重合／架橋に適する反応性モノマーには、多官能価イソシアネート、イソチオシアネート、エポキサイド、酸クロライド、クロロホーメート、アルコキシシラン、無水物、アルコール、チオール、アミン及びそれらのプレコンデンセート（又は予備的縮合物：precondensaste）が含まれる。好ましい反応性モノマーは、多官能価アミン（一級又は二級）、チオール、イソシアネート、イソチオシアネート、エポキサイド及びそれらのプレコンデンセートである。反応性モノマー又はオリゴマーは、ピグメント微粒子又はマイクロ

カプセルを基準として、好ましくは約５～３００重量％、より好ましくは約５０～１５０重量％、最も好ましくは約８０～１２０重量％の量で存在する。

【００２３】

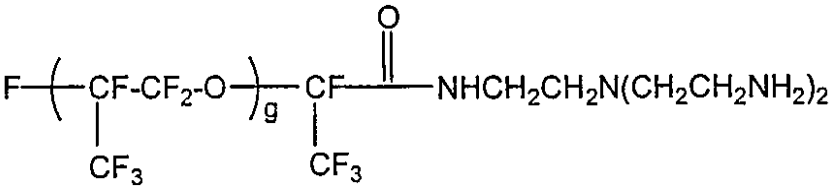
乳化工程を促進（又は改良）するために、揮発性の溶媒又は希釈剤を用いて、ピグメントプレディスパージョン（又は予備的分散体：predispersion）の粘度を低下してよく、それは、後に、乳化工程の間に又は後に加熱及び／又は減圧して除去することができる。ストリップ（又は除去）工程を促進するために、揮発性希釈剤の沸点は、好ましくは約１６０℃より低く、より好ましくは約１２０℃より低い。適する揮発性溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸プロピル、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン等が含まれる。

【００２４】

保護コロイドは、内相からの官能性モノマー又はオリゴマーと反応可能な反応性官能基を含んで成り、架橋したシェルを形成することが好ましい。適する保護コロイドの例には、アミノ－又はヒドロキシ－官能性フッ素化、特にパーフルオロハイドロカーボン又はパーフルオロポリエーテル（デュポン社及びソルベーソレクシズ社（Solvay Solexis）から市販）から誘導されるパーフッ素化（又は完全フッ素化）ポリマー又はオリゴマーが含まれる。

下記式：

【化１】



で示されるポリフルオロエーテルアミン［ここで、ｇは、１～１０，０００であり、好ましくは３～３００である。］が特に有用である。適するポリフルオロエーテルアミンは、約３００～５０，０００、好ましくは約５００～１５，０００の範囲の分子量を有する。それらは、温和な条件で、多官能価アミンを有する少なくとも一のエステル基で置換されたポリフルオロエーテルを反応させることで製造してもよい。

【００２５】

適する反応性電荷制御剤には、酸－塩基又はドナー－アクセプタータイプの電荷制御剤が含まれる。

【００２６】

マイクロカプセル化法に適するフッ素化溶媒は、一般的に低蒸気圧、低粘度及び約１．７～約３０の、より好ましくは約１．７～約５の範囲の誘電率を有する。適するフッ素化溶媒の例には、例えば、パーフルオロアルカン又はパーフルオロシクロアルカン（例えば、パーフルオロデカリン）、パーフルオロアリールアルカン（例えば、パーフルオロトルエン又はパーフルオロキシレン）、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－アミン、パーフルオロポリエーテル（例えば、ガルデン／フォムブリン（Galden/Fomblin）からのもの）、パーフルオロポリエーテルＨＴシリーズ及びハイドロフルオロポリエーテル（ＺＴシリーズ）（ソルベーソレクシズ社）、ＦＣ－４３（ヘプタコサフルオロトリブチルアミン）、ＦＣ－７０（パーフルオロトリ－ｎ－ペンチルアミン）、ＰＦ－５０６０又はＰＦ－５０６０ＤＬ（パーフルオロヘキサン）（３Ｍ社、セントポール、ミネソタ州）、低分子量（好ましくは約５０，０００より小さく、より好ましくは約２０，０００より小さい）ポリマー又はオリゴマー、例えば、ポリ（パーフルオロポリプロピレンオキサイド）（ＴＣＩアメリカ社（TCI America）、ポートランド、オレゴン州）、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、例えば、ハロカーボンオイル（Harocarbon Oil）（ハロカーボン・プロダクト社（Halocarbon Product Corp.）、リバーエッジ、ニュージャージー州）及びデムナム潤滑油（ダイキン工業）等が含まれるが、これらに制限されるものではない。パーフルオロポリエ

ーテル及びハイドロフルオロポリエーテル、例えば、ソルベーソレクシズ社ＨＴ－１７０、ＨＴ－２００、ＨＴ－２３０、ＺＴ－１８０及びデュポン社トリフルオロ（トリフルオロメチルメチル）オキシランホモポリマー（Ｋ－６及びＫ－７流体等）が、特に有用である。

【００２７】

マイクロカプセル化法も、パーフルオロポリエーテルとハイドロフルオロポリエーテルを含んで成る溶媒混合物中で行うことができる。パーフルオロポリエーテルの好ましい例には、ソルベーソレクシズ社ＨＴシリーズ及びデュポン社Ｋシリーズ［トリフルオロ（トリフルオロメチル）－オキシラン］ホモポリマーが含まれる。ハイドロフルオロポリエーテルの好ましい例には、ソルベーソレクシズ社ＺＴシリーズが含まれる。

【００２８】

ピグメント含有マイクロカプセルの製造は、フッ素化された四級塩又はそれらの縮合環又は多核誘導体又は異性体の使用を伴うマイクロカプセル化法を用いて、更に改良することができる。その方法の内相ディスパージョン（又は分散体）は、上述したような、一次ピグメント粒子及び反応性モノマー又はオリゴマーを含んで成る。連続相は、場合によりフッ素化溶媒中に反応性保護コロイドを含んで成る。四級塩又はそれらの誘導体を、四級塩の溶解性に応じて、内のディスパージョン相、連続相又はその両相に加えてよい。

【００２９】

内のディスパージョン相と連続相の乳化（又はエマルジョン化）は、直接乳化法又は逆乳化法であってよい。直接乳化の場合、一次ピグメント粒子ディスパージョン（「Ｉ」相）を、フッ素化溶液（「Ｆ」相）内に直接乳化してよい。逆乳化の場合、フッ素化溶液（「Ｆ」相）を、内相に徐々に加えて乳化させ、初めにＦ－イン－Ｉ（又はＦ／Ｉ）エマルジョンを形成する。「Ｆ」相の体積割合が増加するにつれて、エマルジョンの相の逆転を生じ、即ち、「Ｆ」相は、連続相になり、「Ｉ」相は、分散相になり、Ｉ－イン－Ｆ（又はＩ／Ｆ）エマルジョンを形成する。相が逆転する地点（又はポイント）は、「Ｆ」相の添加速度、混合のせん断速度及び二相の粘度及び表面張力等の化学的性質に極めて依存する。

【００３０】

相の逆転が完了した後、より反応性の保護コロイド及び／又はフッ素化四級塩又はその誘導体を加えて、粒子表面でのより完全な界面反応とより良好なコロイド安定性を達成してよい。

【００３１】

使用される保護コロイドの全濃度は、内相（「Ｉ」相）を基準として、約０．１～約３０重量％、好ましくは約１～約２０重量％の範囲であってよい。その方法の保護コロイド及びフッ素化四級塩又はその誘導体の濃度は、マイクロカプセル化法の最良の効率を得るために調整してよい。

【００３２】

適する四級塩には、ピリジニウム、キノリニウム、アンモニウム、アクリジニウム（acridiniumu）、アゾリウム（azolium）塩又はそれらの縮合環又は多核誘導体又は異性体が含まれる。一般的な四級塩は、「Cationic Surfactants: Organic Chemistry」, Surfactant Science Series Vol. 34 (1990), Mercel Dekker、「High Technology Applications of Organic Colorants」 by P. Gregory, (1991), Plenum Publishing Corp.、「The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes, and Indicators」 by F. J. Green, (1990), Aldrich Chemical Co.、及び「Handbook of Imaging Materials」edited by A. S. Diamond and D. S. Weiss, (2001), Mercel Dekker に記載されている。本発明に適する特定の四級塩は、同時係属出願米国シリアルナンバー１０／６３２，１７１（２００３年７月３０日出願）に記載されている。

【００３３】

溶媒の混合物

上述したように、本発明の明細書において、帯電したピグメント粒子がパーフルオロポ

リエーテルとハイドロフルオロポリエーテルを含んで成る混合物に分散されている。パーフルオロポリエーテル溶媒は、好ましくは約２００～２０００、より好ましくは約７００～１２００の平均分子量を有する。ハイドロフルオロポリエーテル溶媒は、好ましくは約２００～１５００、より好ましくは約４００～１０００の平均分子量を有する。

【００３４】

混合物中のハイドロフルオロポリエーテルとパーフルオロポリエーテルとの重量比は、好ましくは約２／９８～約９８／２、より好ましくは約５／９５～約５０／５０、最も好ましくは約８／９２～約３０／７０の範囲であってよい。

【００３５】

用語「ポリエーテル」とは、一又はそれ以上のアルキレンオキサイドを含んで成るポリマー部分を意味する。好ましくは、本発明のポリエーテルとは、例えば、メチレンオキサイド、エチレンオキサイド又は直鎖状又は枝分かれ状のプロピレンオキサイド等の一又は二以上のアルキレンオキサイドを含んで成るポリマー部分を意味する。

【００３６】

パーフルオロポリエーテルの好ましい例には、ソレベーソレクシズ社ＨＴシリーズ及びデュポン社Ｋシリーズが含まれる。

【００３７】

ソレベーソレクシズ社ＨＴ（熱伝導：Heat Transfer）シリーズ（ガルデン：Galden（登録商標））は、約５５℃～２７０℃の沸点範囲と約－１１５℃～－６０℃の流動点を有する一連の流体である。ガルデン（登録商標）ＨＴシリーズの分子量は、約３００～１６００、好ましくは約７００～１１００の範囲にある。このシリーズでは、ＨＴ１７０（平均分子量７６０）、ＨＴ２００（平均分子量８７０）及びＨＴ２３０（平均分子量１０２０）がより好ましい。

【００３８】

デュポン社Ｋシリーズ（クライトックス（登録商標））は、トリフルオロ（トリフルオロメチル）オキシランのホモポリマーである一連の流体である。その流体は、約１８０℃～３００℃の範囲の沸点と約－９５℃～－７０℃の流動点を有する。Ｋ－流体の分子量は、約８００～１５００、好ましくは約９００～１２００の範囲である。このシリーズでは、Ｋ６及びＫ７がより好ましい。

【００３９】

ハイドロフルオロポリエーテルの好ましい例には、ソルベーソレクシズ社ＺＴシリーズが含まれる。ソレベーソレクシズ社ＺＴシリーズ（Ｈ－ガルデン（登録商標））は、約８５℃～１８０℃の沸点範囲と約－１２３℃～－１１０℃の流動点を有する一連の流体である。Ｈ－ガルデン（登録商標）ＺＴシリーズの分子量は、約３５０～７００、好ましくは約５００～７００の範囲にある。このシリーズでは、ＺＴ１８０がより好ましい。

【００４０】

ピグメント含有マイクロカプセルの形成するための上述したマイクロカプセル化方法は、本発明の溶媒混合物又は別の溶媒又は溶媒混合物中で行ってよい。本発明の溶媒混合物中でマイクロカプセル化を行う場合、その中に形成されているピグメント含有マイクロカプセルを有する溶媒混合物を、直接電気泳動流体として使用してよい。しかし、マイクロカプセル化方法を、別の溶媒中で行う場合、形成したマイクロカプセルを、その後、溶媒から分離して、本発明の溶媒混合物中に再分散して、電気泳動流体を形成しなければならない。

【００４１】

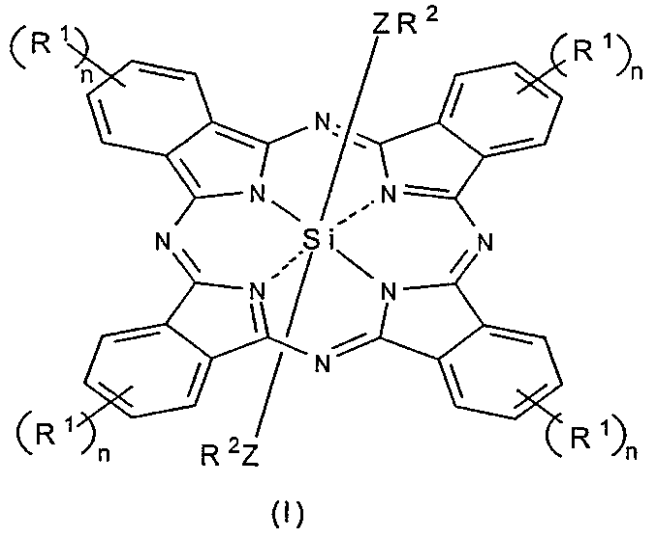
本発明の第二の要旨は、本発明の溶媒混合物中に分散されている（１）帯電しているピグメント粒子、及び（２）Ｓｉフタロシアニン又はナフタロシアニンとＣｕフタロシアニン又はナフタロシアニン色素の混合物を含んで成る新規な電気泳動流体に向けられている。

【００４２】

色素混合物

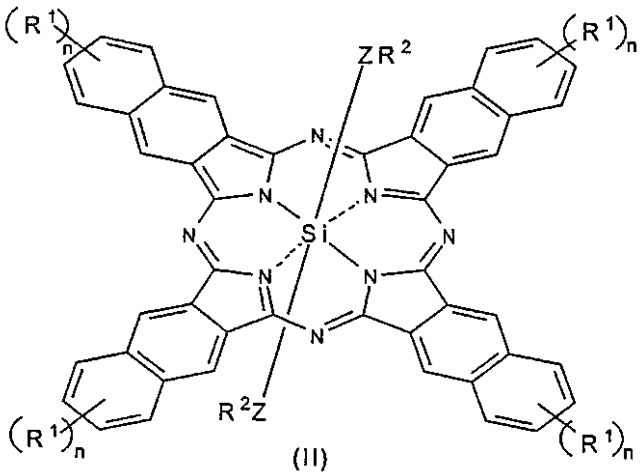
上述の方法で製造した帯電ピグメント含有マイクロカプセル又は微粒子又は帯電一次ピグメント粒子を、溶媒混合物に分散する。色素混合物も溶媒混合物に加え、溶解する。同時係属出願シリアルＮｏ．１０／４３９，４２８（２００３年5月１５日出願）に開示されているＳｉフタロシアニン又はナフタロシアニン色素を、下記式で示す。

【化２】



(I)

【化３】



(II)

［ここで、

ｎの各々は、個々に、シリコン（又はケイ素）フタロシアニン（Ｉ）については０～４であり、シリコンナフタロシアニン（ＩＩ）については０～６であり、

$R^1$は独立して、$R_f$－Ａ－（$R_f$は、下記のように規定され、Ａは単結合、－$CH_2O$－、－$CH_2CH_2O$－又は－ＣＯ－）、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキルアリール、アルキル－ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、アリール－ヘテロアルキル、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’ＣＯ－、Ｒ’ＯＣＯ－、Ｒ’ＣＯＯ－、Ｒ’ＣＯＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣＯ－、Ｒ’ＮＨＣＯＮＲ”－、Ｒ’$SO_2$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”Ｎ$SO_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、$R_f$（下記のように規定）、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、アリール－ヘテロアルキル、ヘテロアルキルアリール又はアルキル－ヘテロアリール）又はハロゲン化された、特にフッ素化されたそれらの誘導体、

Ｚは、Ｏ又はＮＲ’、ここで、Ｒ’は、上述のように規定される、

$R^2$は、水素、$R_f$－Ｂ－（$R_f$は、下記のように規定され、Ｂは単結合、－$CH_2$－又は－$CH_2CH_2$－）、アルキル、ヘテロアルキル又はハロゲン化された、特にフッ素化されたそれらの誘導体、又は－Ｓｉ$R^3R^4R^5$（ここで、$R^3$、$R^4$及び$R^5$は、独

立して、１～２０の炭素原子を有するアルキル又はフルオロアルキル基又は２～４０の炭素原子を有するアルコキシ又はフルオロアルコキシ）であり、並びに
$R_f$は、一又はそれ以上のタイプのフッ素化されたモノマーから製造された低分子量（１００～１００，０００）のフッ素化されたポリマー又はオリゴマー部分である。］

【００４３】
有用なフッ素化されているモノマーには、エポキサイド、ヒドロフラン、シクロラクトン、シクロラクタム、アクリレート、メタクリレート、スチレン、ビニルエーテル及びビニルアルカンが含まれ得るが、これらに限定されるものではない。

【００４４】
置換基$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R_f$及びｎを、十分に選択することで、シリコンフタロシアニン色素の全フッ素含有量は、色素分子の重量で、少なくとも約２０％であり、好ましくは少なくとも約３０％であり、より好ましくは少なくとも約５０％である。

【００４５】
形成されているフタロシアニン／ナフタロシアニン又はシリコンフタロシアニン／ナフタロシアニンと$R^1$基を挿入する試薬との反応を、化合物の製造に伴う場合、得られる生成物は、種々の程度に$R^1$で置換されたフタロシアニン／ナフタロシアニン環を有する化合物の混合物であり得、その結果、ｎは、０でない場合、化合物内のフェニル又はナフチル部分の各々に関し異なり得ることが、理解されるであろう。また、置換は、フタロシアニン／ナフタロシアニンの異なるフェニル／ナフチル環の異なる位置で起こりえることも理解され得るであろう。そのような全ての化合物は、本発明の範囲内のものである。更に、ｎが０でない場合、$R^1$基の全ては、化合物全体の中において、また化合物内の特定のフェニル又はナフチル部分においてさえ、同じである必要はない。

【００４６】
式（Ｉ）及び（ＩＩ）の化合物において、ｎは、好ましくは０～２、より好ましくは０～１である。例えば、ｎは、０であってよい。

【００４７】
各$R^1$は、独立してアルキル基又はアルコキシ基であり、好ましくはハロゲン化されているアルキル又はアルコキシ基であり、より好ましくはフッ素化されているアルキル又はアルコキシ基である。特に好ましい$R^1$基は、フッ素化されており、特に完全にフッ素化されている１～１２の炭素原子、より好ましくは６～１０の炭素原子を有するアルキルである。

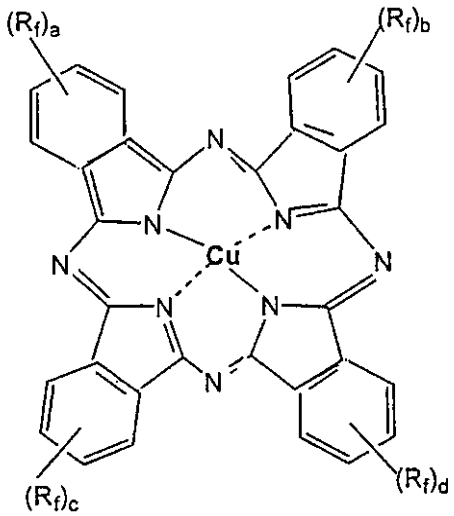
【００４８】
置換基、Ｚは、好ましくは酸素である。

【００４９】
置換基$R^2$は、好ましくは水素、$R_f-CH_2-$、アルキル及び上述したようなフルオロアルキル又は$-SiR^3R^4R^5$である。ここで、$R^3$、$R^4$及び$R^5$は、独立して、例えば、メチル基等のアルキル基、６～１２の炭素原子を有するフッ素化されているアルキル鎖、６～１８の炭素原子を有するフッ素化されているアルコキシである。一の態様において、$R^3$、$R^4$及び$R^5$は、独立して、アルキル、$-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$又は$-(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$等のフッ素化されているアルキル、$-OCH_2(CF_2)_{12}CF_3$又は$-OCH_2(CF_2)_6CF_3$等のフッ素化されているアルコキシであってよい。

【００５０】
これらのＳｉ色素は、同時係属出願米国特許出願シリアルナンバー１０／４３９，４２８（２００３年５月１５日出願）に記載されているような常套の方法で、製造することができる。

【００５１】
本発明に有用なＣｕフタロシアニン色素は、米国特許第３，２８１，４２６号明細書に記載されている。最も好ましいＣｕ色素は、下記式で示すことができる。

【化４】



CuPc-$R_f$

(a,b,c,d=0-4, a+b+c+d≧3)

(III)

【００５２】

Ｓｉ色素とＣｕ色素との重量比は、約１／１０～約１０／１であり、好ましくは約１／４～約４／１であり、最も好ましくは約１／２～約２／１である。

【００５３】

本発明の第三の要旨は、本発明の第一の要旨又は第二の要旨の電気泳動ディスプレー流体で満たされているディスプレーセルを含んで成る電気泳動ディスプレーに向けられている。ディスプレーは、常套のパーティションタイプのディスプレーであってよく、米国特許第５，９６１，８０４号明細書及び第５，９３０，０２６号明細書に記載されているようなマイクロカプセル化法によって製造されるディスプレーであってよく、また国際公開第０１／６７１７０号明細書に記載されているようなマイクロカップ技術によって製造されるディスプレーであってよい。

【実施例】

【００５４】

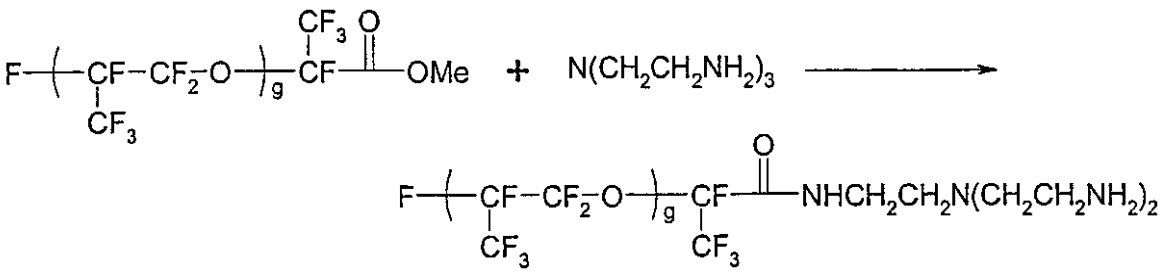
下記実施例は、当業者が本発明をより明確に理解し、実施することを可能とするために記載されている。それらは、本発明の範囲を制限するものと考えてはならず、単に本発明を説明し、例示するものと考えるべきである。

【００５５】

製造例１

反応性保護コロイドＲｆ－アミンの合成

【化５】



【００５６】

１７．８ｇのクライトックス（Krytox）（登録商標）メチルエステル（デュポン社、ＭＷ＝約１７８０、ｇ＝約１０）を、１２ｇの１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン（アルドリッチ社）及び１．５ｇのα，α，α－トリフルオロトルエン（アルドリッチ社）を含む溶媒混合物に溶解した。得られた溶液を、室温で攪拌しながら、２時間かけて、

２５ｇのα，α，α－トリフルオロトルエン及び３０ｇの１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン中に７．３ｇのトリス（２－アミノエチル）アミン（アルドリッチ社）を含む溶液に、一滴ずつ加えた。更に、混合物の攪拌を８時間続けて、反応を完了させた。粗生成物（又はクルードプロダクト）のＩＲスペクトルは、１７８０ｃｍ$^{-1}$のメチルエステルのＣ＝Ｏ伸縮の消滅及び１６９５ｃｍ$^{-1}$のアミド生成物のＣ＝Ｏ伸縮の出現を明確に示した。溶媒は、ロータリーエバポレーション、更に１００℃で４～６時間減圧して揮散させることで除去した。粗生成物は、その後、５０ｍｌのＰＦＳ２溶媒（ソルベーソレクシズ社から市販のパーフルオロポリエーテル）に溶解し、２０ｍｌの酢酸エチルで３回抽出した後、乾燥して、１７ｇの精製した生成物（$R_f$－アミン１９００）であって、ＨＴ２００に優れた溶解性を示す生成物を得た。

【００５７】

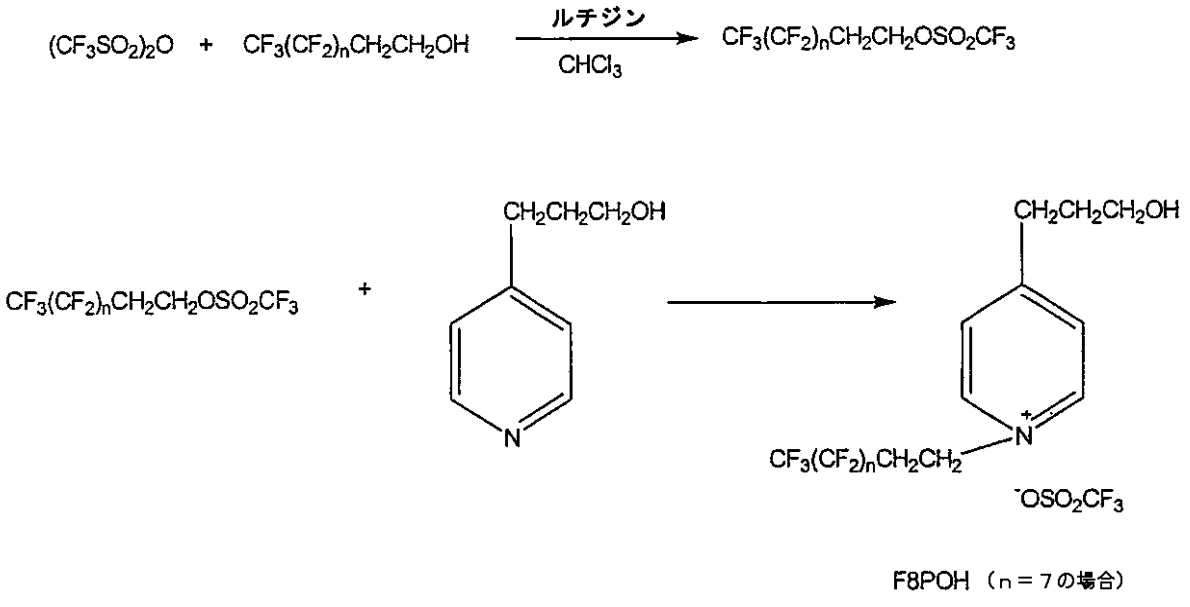
$R_f$－アミン４９００（ｇ＝約３０）、$R_f$－アミン２０００（ｇ＝約１１）、$R_f$－アミン８００（ｇ＝約４）及び$R_f$－アミン６５０（ｇ＝約３）等の異なる分子量を有する他の反応性$R_f$－アミンも、同様の手順を用いて合成した。$R_f$－アミン３５０も、クライトックス（登録商標）メチルエステルを$CF_3CF_2CF_2COOCH_3$（シンクエストラボ（SynQuest Labs）、アラチュア（Alachua）、フロリダ州）に置き換えた以外は、同様の手順により製造した。

【００５８】

製造例２

反応性フッ素化ピリジニウム塩の合成

【化６】




F8POH（ｎ＝７の場合）

【００５９】

３．２１ｇ（３０．０ｍｍｏｌ）の２，６－ルチジン（アルドリッチ社）及び１１．６ｇ（２５．０ｍｍｏｌ）の１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデカノール［$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$、ｎ＝７］をフラスコ内の１５０ｍｌのクロロホルムに溶解し、０℃の浴中で冷却した。その溶液に、予め１００ｍｌのクロロホルムに溶解した８．５ｇ（３０．０ｍｍｏｌ）のトリフルオロメタンスルホン酸無水物を、３０分間かけて攪拌しながら一滴ずつ加えた。混合物を少なくとも更に室温で８時間攪拌して、反応を完了させた。反応混合物を脱イオン水で３回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。粗生成物を、ヘプタン／塩化メチレンから再結晶し、ヘプタンで洗浄した。１２．４５ｇ（収率：８３．６％）の白色結晶（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデシルトリフレート、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OSO_2CF_3$、ｎ＝７）を得た。

【００６０】

従って、５．９６ｇ（１０ｍｍｏｌ）の得られた１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオ

ロデシルトリフレートを、３０ｍｌの塩化メチレンと１．３７ｇ（１０ｍｍｏｌ）の４－ピリジンプロパノール（アルドリッチ社）を含む溶液に加えた。反応混合物を６時間攪拌して、反応を完了させた。静置後、下層を分離して乾燥した。５．５９ｇの明るい黄色結晶、１－（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０－ヘプタデカフルオロ－デシル）－４－（３－ヒドロキシ－プロピル）－ピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート（以下、「Ｆ８ＰＯＨ」という）を得た。

【００６１】

例えば、ｎ＝６、ｎ＝９、ｎ＝１１及びｎ＝５，６，７，８の混合物等の異なるアルキル鎖を有する他のフッ素化されたピリジニウム塩も、同様の手順により合成した。

【００６２】

製造例３～７

下記の五つの製造例は、フッ素化されたケイ素フタロシアニン色素の合成を示す。

【００６３】

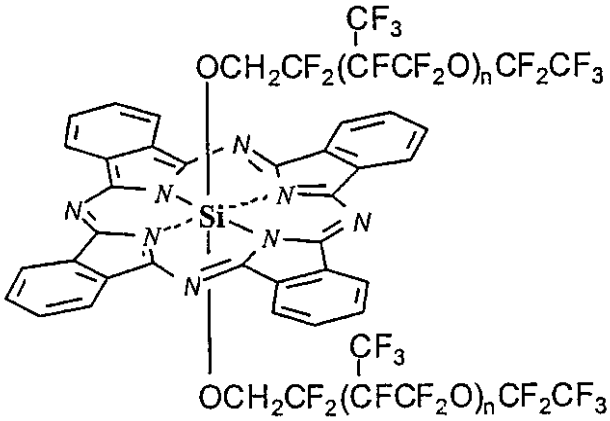
製造例３：化合物（１）の合成

下記式１に示すように、２段階で１ポットの手順によって、高次のフッ素化されたエーテルアルコール（デュポン社から市販のクライトックス（登録商標））のそのナトリウム塩への転化、その後、単離することなく、ケイ素フタロシアニンジクロリド（アルドリッチ社）との反応を行った。

【００６４】

化合物（１）の構造

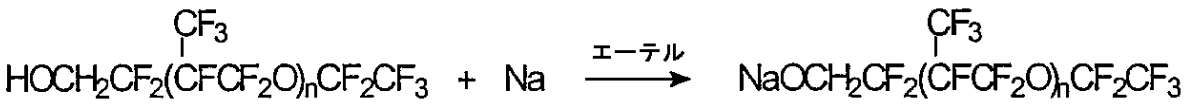
【化７】



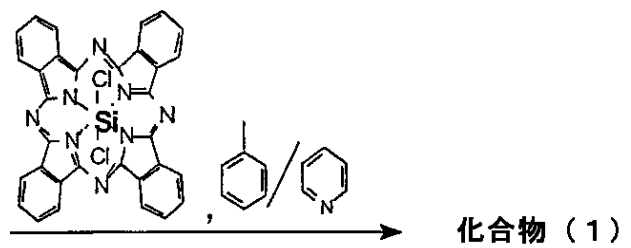

【００６５】

化合物（１）の合成ルート

【化８】




クライトックス　単官能アルコール




【００６６】

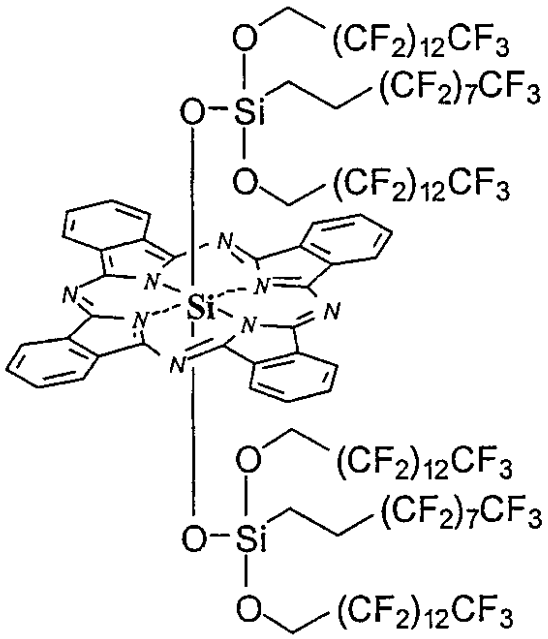
クライトックス（登録商標）単官能価アルコール（ＭＷ１５７１、６．５１ｇ、４．１５ｍｍｏｌ、デュポン社）、ナトリウム塊（０．１４ｇ、６．０９ｍｍｏｌ）及び無水エーテル（２０ｍｌ）の混合物をＡｒ雰囲気下で２３時間環流した。得られた混合物を、ケイ素フタロシアニンジクロリド［ジクロロ（２９Ｈ，３Ｈ－フタロシアニナト）シリコン］（ＳｉＰｃＣｌ$_2$、１．００ｇ、１．６４ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）、トルエン（８０ｍｌ）及びピリジン（２０ｍｌ）（ここで、各々は蒸留（留出液約１０ｍｌ）によって、予め乾燥されていた）の懸濁液に、ピペットを用いて（未反応ナトリウム片を加えないように）加えた。得られた混合物は、水を除去するためにディーンスタークトラップを用いて２４時間かけてゆっくり蒸留した（留出液約４０ｍｌ）。得られた青色懸濁液（又はサスペンジョン）を、$Al_2O_3$（活性グレードＩ、中性、４４ｇ、フィッシャーサイエンティフィック社）と混合し、エバポレートして、ポンプで減圧（５Ｔｏｒｒまで）し、ロータリーエバポレーション（６０℃）により乾燥した。得られた青色固体を、円筒濾過器に入れ、エーテル（３００ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）を用いて、２１時間ソックスレー抽出器により抽出した。得られた暗青色の抽出物をエバポレートし、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）によって乾燥した。暗青色で粘着性の固体である、化合物（１）を得た（５．６６ｇ、９２％）。

【００６７】

製造例４：化合物（２）の合成

化合物（２）の構造

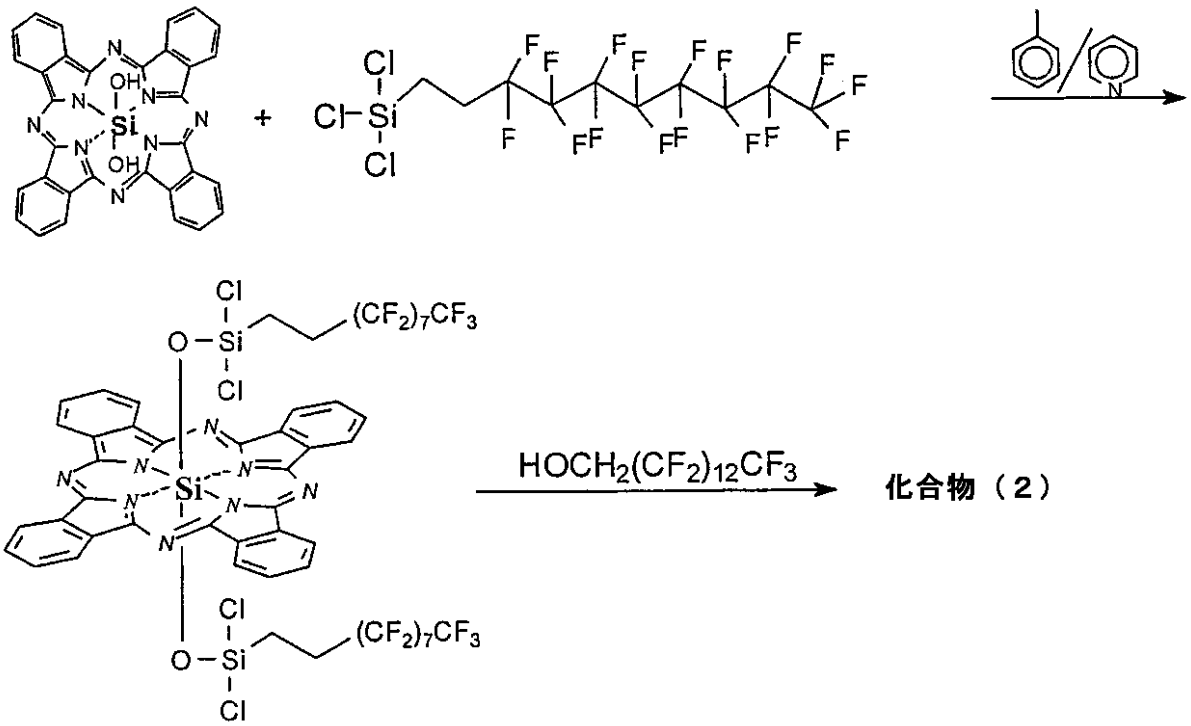
【化９】




【００６８】

式２：化合物（２）の合成ルート

【化１０】




【００６９】

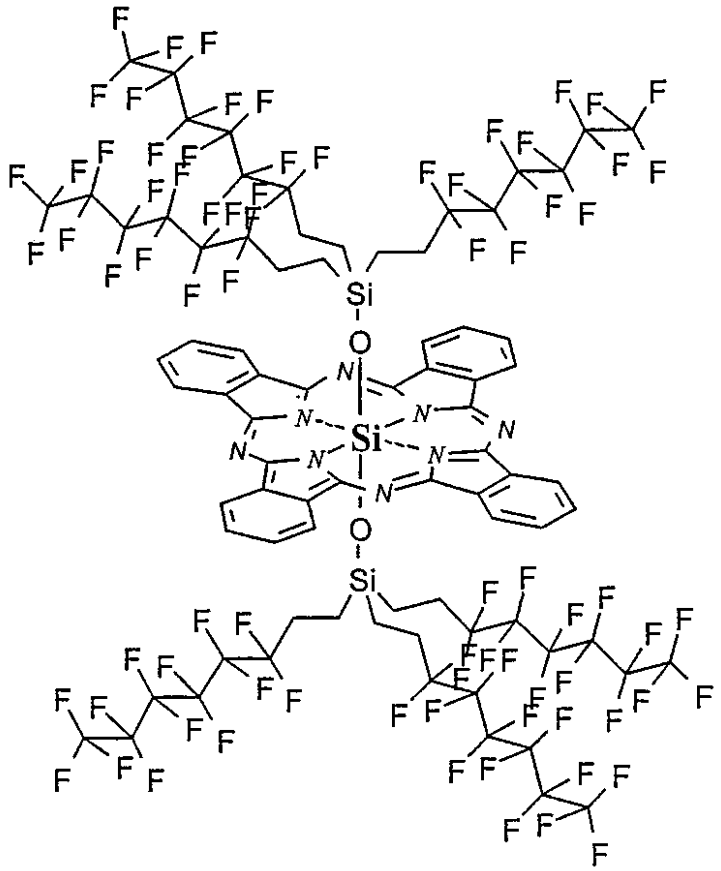
式２に示すように、ＳｉＰｃ（ＯＨ）$_2$（０．５１ｇ、０．８７ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）、トルエン（８０ｍｌ）及びピリジン（２０ｍｌ）（ここで、各々は、蒸留により乾燥していた、留出液は約１５ｍｌ）の懸濁液と（ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラハイドロデシル）トリクロロシラン（１．３０ｍｌ、ゲレスト社（Gelest））の混合物を１４時間環流した。１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロ－１－テトラデカノール（６．２１ｇ、０．８９ｍｍｏｌ、ランカスター社）を、室温に冷却後に得られた溶液に加え、混合物をゆっくり２３時間蒸留した（留出液は約１５ｍｌ）。得られた青色溶液を、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$（２０ｇ、活性グレードＩ、中性、フィッシャーサイエンティフィック社）と混合し、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。得られた青色固体を円筒濾過器に入れ、ＰＦＳ－２（登録商標）（１５０ｍｌ、ソルベーソレクシズ社）を用いてソックスレー抽出器で６時間抽出した。得られた暗青色抽出物をエバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。暗青色粘着性の固体、化合物（２）を得た（３．４４ｇ、収率９１％）。

【００７０】

製造例５：化合物（３）の合成

化合物（３）の構造

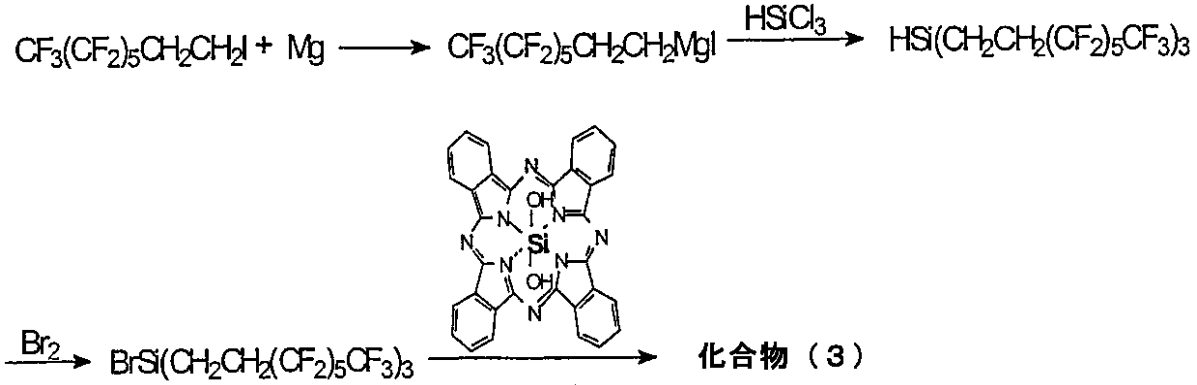
【化１１】



【００７１】

式３：化合物（３）の合成ルート

【化１２】




【００７２】

Ａ．ブロモシラン（Ａ）：ＢｒＳｉ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$）$_3$の合成

この手順は、Ｊ．Org．Chem．，1997，62，2917-2924 に記載された合成法を変形したものである。マグネシウム片（１．００ｇ、４０．９ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）、２粒のヨウ素（フィッシャーサイエンティフィック社）及び乾燥エーテル（１０．０ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）を４０分間環流した後、室温に冷却し、乾燥エーテル（５０ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）中の１－ヨード－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクタン（１２．２ｇ、２５．６ｍｍｏｌ、ランカスター社）を、上述の混合物に３０分間かけて一滴ずつ加えた。混合物を１５時間環流した。トリクロロシラン（０．８０ｍｌ、７．９８ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）を冷却後、得られたサスペンジョンに加え、サスペンジョンを更に２１時間環流した。得られたサスペンジョンを未

反応のマグネシウム片を除去するために濾過した。濾液を飽和塩化アンモニウム水溶液（３０ｍｌ）を用いて合わせ、混合物をＰＦＳ－２（登録商標）（３×２０ｍｌ、ソルベーソレクシズ社）を用いて抽出した。抽出物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。得られた黄色の半固体をＰＦＳ－２（登録商標）と混合し、この混合物に臭素（０．５ｍｌ、９．７６ｍｍｏｌ、アクロス社（Acros））を、シリンジを用いて加えた。得られた溶液を室温で１４時間攪拌した。得られた暗いオレンジ色溶液をアセトン（４×２０ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）を用いて洗浄し、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。８．６７ｇの黄色半固体の生成物であるブロモシラン（Ａ）を得た（トリクロロシランを基準として収率９５％）。

【００７３】

Ｂ．　化合物（３）の合成

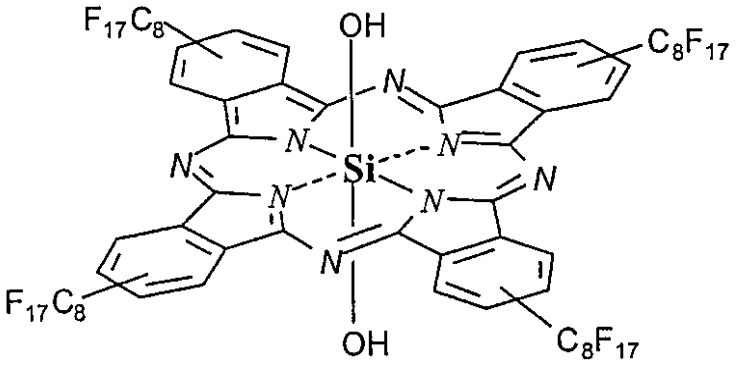
式３に示すように、ＳｉＰｃ（ＯＨ）$_2$（１．５０ｇ、２．６０ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）、トルエン（１５０ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）及びピリジン（１５ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）（各々は、蒸留によって乾燥した。留出液は約８ｍｌ）の懸濁液とブロモシラン（Ａ）の混合物を２６時間環流し、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥し、ＰＦＳ－２（登録商標）（５０ｍｌ、ソルベーソレクシズ社）及びＡｌ$_2$Ｏ$_3$ＩＩＩ（中性、２０ｇ、フィッシャーサイエンティフィック社）と混合した。得られたサスペンジョンを濾過し、残渣からＰＦＳ－２（登録商標）を用いて、ソックスレー抽出器で、抽出した。濾液と抽出液を合わせて濾過し、得られた濾液をエバポレートして、ポンプで減圧下（１Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。青色のワックス状の生成物、化合物（３）を得た（２．４４ｇ、ＳｉＰｃ（ＯＨ）$_2$を基準として収率３５％）。

【００７４】

製造例６：化合物（４）の合成

化合物（４）の構造

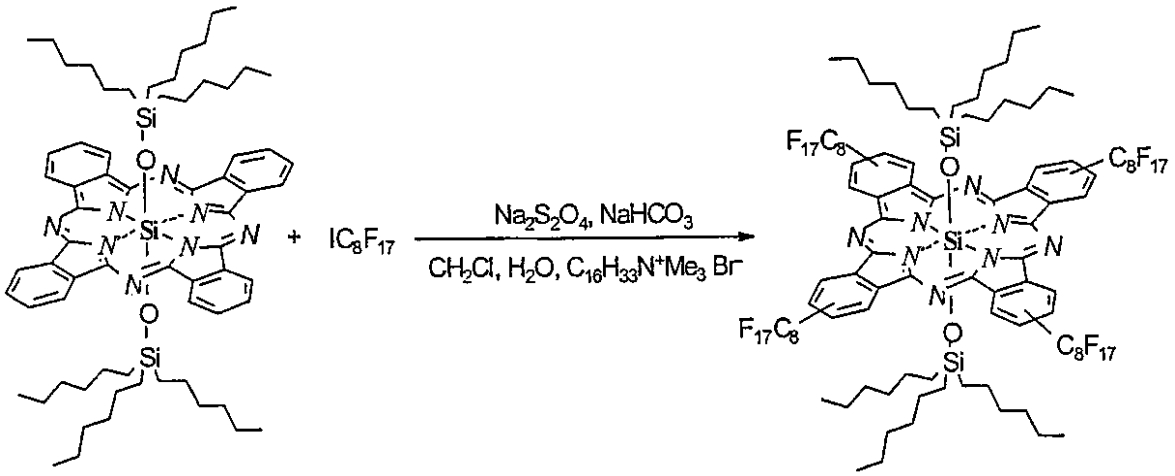
【化１３】




【００７５】

式４：化合物（４）の合成ルート

【化１４】




HCl
PFS-2 **化合物（４）**

【００７６】

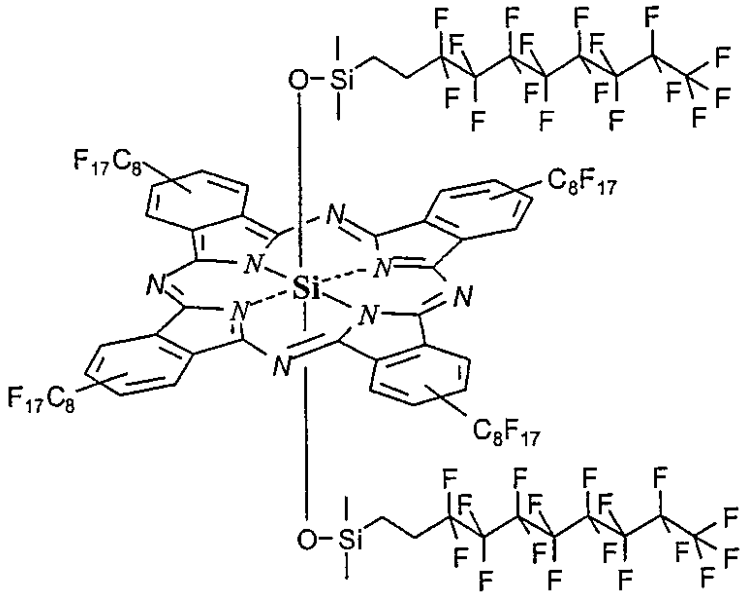
式４に示すように、亜ジチオン酸ナトリウム（０．８０ｇ、４．６０ｍｍｏｌ、フルカ社（Fluka））及び炭酸水素ナトリウム（０．４０ｇ、４．７６ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物を、シリコンフタロシアニンビス（トリヘキシルシリルオキサイド）（０．３６ｇ、０．３０ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（０．２０ｇ、アルドリッチ社）、$CH_2Cl_2$（２０ｍｌ、ＨＰＬＣグレード、フィッシャーサイエンティスト社）及び蒸留水（２０ｍｌ）のサスペンジョンに加えた。得られたサスペンジョンを室温で１４時間激しく攪拌した。蒸留水（２０ｍｌ）、アセトン（１０ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）及びＰＦＳ－２（登録商標）（１０ｍｌ、ソルベーソレクシズ社）を、得られた混合物に加えた。$CH_2Cl_2$とＰＦＳ－２（登録商標）層を分離し、水（３×２０ｍｌ）を用いて洗浄した。濃ＨＣｌ溶液（１０ｍｌ、フィッシャーサイエンティフィック社）とＰＦＳ－２（登録商標）（１００ｍｌ）を加え、得られた混合物を室温で１６時間激しく攪拌した。ＰＦＳ－２（登録商標）層を分離し、２０ｍｌの蒸留水で三回洗浄し、無水$Na_2SO_4$で乾燥し、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。得られた暗青色オイルを、寸法１．５×１５ｃｍのカラムクロマトグラフィー（$Al_2O_3$ＩＩＩ、中性、フィッシャーサイエンティフィック社）で、初めにＰＦＳ－２（登録商標）（ソルベーソレクシズ社）を用いて留出させ、その後エーテル（ＨＰＬＣグレード、フィッシャーサイエンティフィック社）を用いて留出させた。暗青色生成物の化合物（４）を得た（０．０６２ｇ、収率９％）。

【００７７】

製造例７：化合物（５）の合成

化合物（５）の構造

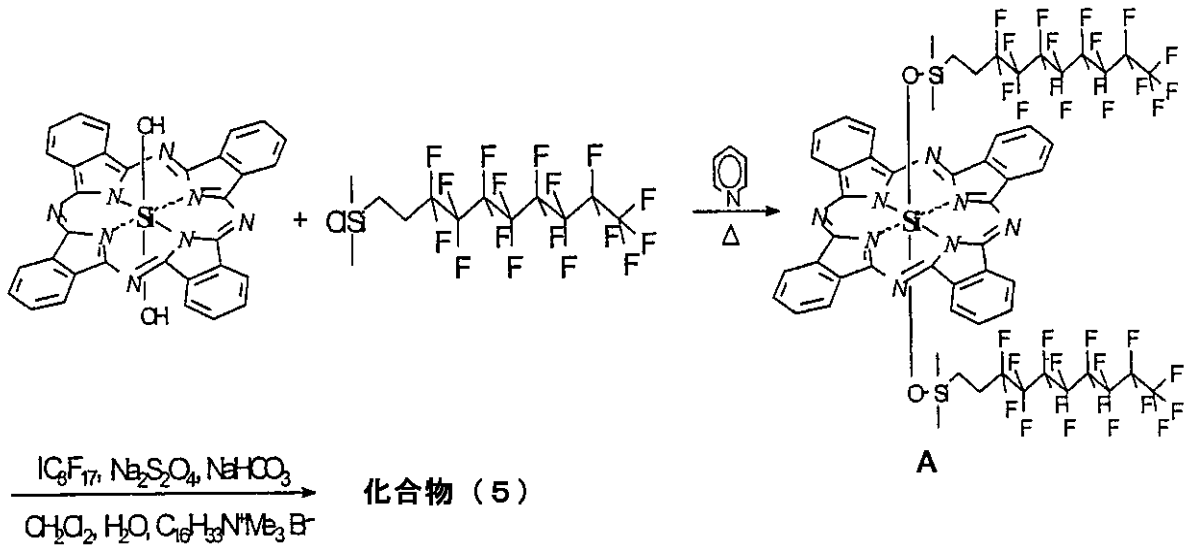
【化１５】



【００７８】

式５：化合物（５）：ＳｉＰｃ－Ｃ$_{8}$Ｈ$_{17}$の合成ルート

【化１６】




【００７９】

Ａ．　ＳｉＰｃ（ＯＳｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$（ＣＨ$_{2}$）$_{2}$（ＣＦ$_{2}$）$_{7}$ＣＦ$_{3}$）$_{2}$の合成

式５に示すように、ＳｉＰｃ（ＯＨ）$_{2}$（１．００ｇ、１．７４ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）及びピリジン（１４０ｍｌ）（ここで、各々は、蒸留により乾燥していた。留出液は約１０ｍｌ）の懸濁液と（ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシル）ジメチルクロロシラン（２．５０ｇ、４．６３ｍｍｏｌ、ゲレスト社（Gelest））の混合物を、ゆっくり５時間蒸留した（留出液は約５５ｍｌ）。得られた暗青色溶液を、エバポレートして、ポンプで減圧下（１Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。得られた固体を、ＥｔＯＨ－Ｈ$_{2}$Ｏ混合物（１：１、５０ｍｌ）を用いて洗浄し、濾過で取り出し、乾燥し（６０℃、６０Ｔｏｒｒ）、ＣＨ$_{2}$Ｃｌ$_{2}$（１２０ｍｌ）に溶解し、濾過した。濾液をエバポレートして、ポンプで減圧下（１Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。青色固体（２．２６ｇ、ＳｉＰｃ（ＯＨ）$_{2}$を基準として収率８２％）を得た。

【００８０】

Ｂ．　化合物（５Ａ及び５）の合成

亜ジチオン酸ナトリウム（１．６０ｇ、９．１９ｍｍｏｌ、フルカ社（Fluka））及び炭酸水素ナトリウム（０．８０ｇ、９．５２ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物を、上記手順５Ａで得られたＳｉＰｃ（ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$（ＣＨ$_2$）$_2$（ＣＦ$_2$）$_7$ＣＦ$_3$）$_2$（２．２６ｇ、１．４３ｍｍｏｌ）とシリコンフタロシアニンを含むサスペンジョンに加えた。その混合物に、１－ヨードパーフルオロオクタン（４．０ｇ、７．３３ｍｍｏｌ、ランカスター社）、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（０．２０ｇ、０．５５ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）、ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$（５０ｍｌ）及びＨ$_2$Ｏ（５０ｍｌ）を、室温で激しく攪拌しながら加えた。得られた混合物を、室温で１８時間攪拌を続けた後、それにＨ$_2$Ｏ（２０ｍｌ）とＰＦＳ－２（登録商標）（４０ｍｌ）を加えた。下の有機層を分離し、エバポレートして、ポンプで減圧下（１Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。得られた暗青色オイルを、留出液としてＰＦＳ－２（登録商標）を用いて、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$ＩＩＩ（中性、フィッシャーサイエンティフィック社）を充填したカラム（１×１０ｃｍ）を通すカラムクロマトグラフィーを行った。青色生成物を有するフラクションを集め、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。青色固体を得た（１．４１ｇ、収率３０％）。

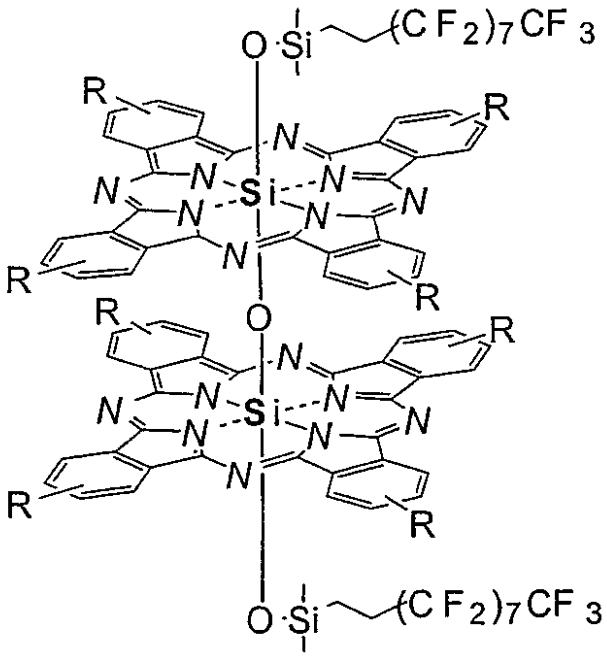
【００８１】

化合物（５Ａ）及び化合物（５）に加え、少量の化合物（６Ａ）及び化合物（６）が同定され、反応生成物から単離された。

【００８２】

フッ素化されたＳｉフタロシアニン化合物（６及び６Ａ）の構造

【化１７】




［ここで、

化合物（６Ａ）の場合、Ｒは、Ｈであり、

化合物（６）の場合、Ｒは、Ｃ$_m$Ｈ$_n$Ｆ$_p$（ｍ＝１～１８、ｎ＋ｐ＝２ｍ＋１又はｎ＋ｐ＜２ｍ＋１）である。］

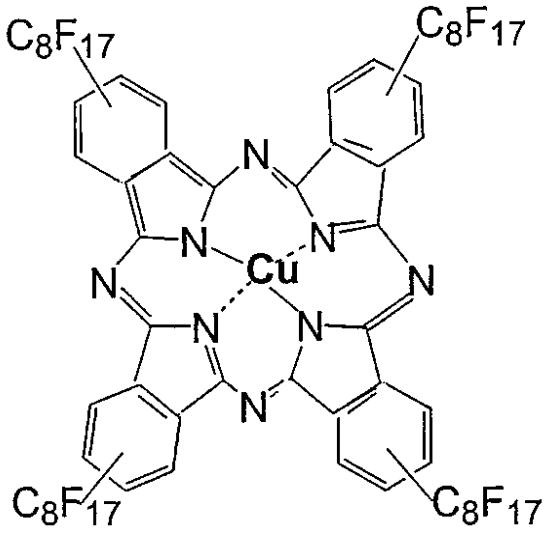
【００８３】

製造例８

Ｃｕフタロシアニン色素（７）の合成

化合物（７）：ＣｕＰｃ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$の構造

【化１８】




【００８４】

フッ素化されたＣｕフタロシアニン色素［ＣｕＰｃ－Ｃ$_{8}$Ｆ$_{17}$］化合物（７）は、米国特許第３，２８１，４２６号に基づいて製造した。銅フタロシアニン（４１．０ｇ、７１．２ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）及び１－ヨードパーフルオロオクタン（３７０ｇ、６７８ｍｍｏｌ、シンクエスト社）の混合物を、ガラスライナーを有する１－ガロンの加圧反応器（パールインスツルメント社（Parr Instrument Co.））に入れた。反応器を１Ｔｏｒｒで減圧シールして、３日間３７５℃で加熱した。得られた粗生成物を２００ｇのセライト（Celite）（フィッシャーサイエンティフィック社）と混合し、４リットルのＰＦＳ－２（登録商標）を用いて、ソックスレー抽出器で５日間抽出した。得られた暗青色溶液を４ｌのアセトンで３回洗浄し、エバポレートして、ポンプで減圧下（約５Ｔｏｒｒ）ロータリーエバポレーション（６０℃）して乾燥した。暗青色固体、化合物（７）を得た（１０６ｇ、収率６６％）。パーフッ素化されたＣｕナフタロシアニン色素は、同様の方法を用いて、Ｃｕナフタロシアニンから製造することができる。

【００８５】

製造例９

Ｔｉ$O_2$－含有微粒子の製造

９．５０ｇのデスモジュール（Desmodur）（登録商標）Ｎ３４００脂肪族ポリイソシアネート（バイエル社（Bayer AG））及び０．４９ｇのトリエタノールアミン（９９％、ダウ社（Dow））を、３．７９ｇのアセトン（ＧＣで少なくとも９９．９％、ブルディック＆ジャクソン社（Burdick & Jackson））に溶解した。その得られた溶液に、１３ｇのＴｉ$O_2$Ｒ７０６（デュポン社）を加え、２分間、ローター－ステイター・ホモジナイザー（rotor-stator homogenizaer）（IKA ULTRA-TURRAX T25）を用いて、周囲の温度でホモジナイズした。製造例２で製造した０．４５ｇのＦ８ＰＯＨ、１．６７ｇの１，５－ペンタンジオール（ＢＡＳＦ社（BASF））、１．３５ｇのポリプロピレンオキサイド（ｍｗ＝７５０、アルドリッチ社）及び２．４７ｇのアセトン（ＧＣで少なくとも９９．９％、ブルディック＆ジャクソン社）を含む溶液を加え、１分間ホモジナイズし、最後にアセトン中のジブチルスズジラウレート（アルドリッチ社）の２％溶液０．３２ｇを加え、更に数分間ホモジナイズした。得られたスラリーに、４０．０ｇのＨＴ－２００（ソルベーソレクシズ社）中の０．９ｇのＲｆ－アミン４９００（製造例１の手順に従って製造）を加え、２分間ホモジナイズし、３３．０ｇのＨＴ－２００中の０．３５ｇのパーフッ素化されたＣｕフタロシアニン色素（ＣｕＰｃ－Ｃ$_{8}$Ｆ$_{17}$、製造例８で製造）及び追加の０．９ｇのＲｆ－アミン４９００を加え、２分間ホモジナイズした。

【００８６】

低粘度マイクロカプセルディスパージョンを得た。マイクロカプセルディスパージョンを５０℃で一晩加熱した後、低せん断下、更に数時間８０℃で攪拌し、粒子を後硬化した

。後硬化したマイクロカプセルディスパージョンを、４００メッシュ（３８μｍ）スクリーンを通して濾過し、濾過した固形分を、ＩＲ－２００水分測定器（Moisture Analyzer）（デンバーインスツルメント社（Denver Instrument Company））を用いて測定し、３２重量％であった。濾過したディスパージョンの粒子サイズ分布を、ベックマンコールターＬＳ２３０粒子分析機（Beckman Coulter LS230 Particle Analyzer）を用いて測定した。平均直径は、１．０２μｍであり、標準偏差は０．３４μｍであった。

【００８７】

製造例１０

マイクロカップディスプレイの製造例

製造例１０Ａ：プライマーコート透明導電性フィルム

３３．２ｇのＥＢ６００（登録商標）（アクリル化されたエポキシオリゴマー、ＵＣＢ社、スマーナ（Smyrna）、ジョージア州）、１６．１２ｇのＳＲ３９９(登録商標)(五官能価モノマー、サートマー社（Sartomer）、エックストン（Exton）、ペンシルベニア州)、１６．１２ｇのＴＭＰＴＡ（ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、２０．６１ｇのＨＤＯＤＡ（１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、２ｇのイルガキュア（Irgacure）（登録商標）３６９（２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－[４－（４－モルホリニル）フェニル]－１－ブタノン、チバ社（Ciba）、タリータウン（Tarrytown）、ニューヨーク州）、０．１ｇのイルガノックス（Irganox）（登録商標）１０３５（チオジエチレンビス（３，５－ジ（ターシャリー）－ブチル－４－ヒロドキシヒドロシンナメート）、チバ社）、４４．３５ｇのポリ（エチルメタクリレート）（分子量５１５，０００、アルドリッチ社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州）及び３９９．１５ｇのＭＥＫ（メチルエチルケトン）を含むプライマーコーティング溶液を、十分に混合し、５ミル（mil）の透明導電性フィルム（又は膜）（ＩＴＯ／ＰＥＴフィルム、５ミルＯＣ５０、ＣＰフィルムズ（CPFilms）社製、マーティンズヴィル（Martinsville）、バージニア州）上に、＃４ドローダウンバー（drawdown bar）を用いてコートした。コートしたＩＴＯフィルムは、６５℃のオーブン中で１０分間乾燥した後、ＵＶコンベヤー（ＤＤＵ社、ロサンジェルス、カリフォルニア州）を用いて、窒素雰囲気下で、１．８ｍＪ／ｃｍ$^2$のＵＶ光に暴露した。

【００８８】

製造例１０Ｂ：マイクロカップの調製

【表１】

表１　マイクロカップの組成

| 成分 | 重量部 | 供給元 |
|---|---|---|
| ＥＢ６００ | ３３．１５ | ＵＣＢ社 |
| ＳＲ３９９ | ３２．２４ | サートマー社 |
| ＨＤＤＡ | ２０．６１ | ＵＣＢ社 |
| ＥＢ１３６０ | ６．００ | ＵＣＢ社 |
| HycarＸ４３ | ８．００ | ＢＦグッドリッチ社 (BF Goodrich) |
| イルガキュア３６９ | ０．２０ | チバ社 |
| ＩＴＸ | ０．０４ | アルドリッチ社 |
| 酸化防止剤ＩＲ１０３５ | ０．１０ | チバ社 |

【００８９】

３３．１５ｇのＥＢ６００（登録商標）（ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、３２．２４ｇのＳＲ３９９(登録商標)（サルトマー社、エックストン、ペンシルベニア州)、６ｇのＥＢ１３６０（登録商標）（シリコンアクリレート、ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、８ｇのハイカー（Hycar）１３００x４３(反応性液体ポリマー、ノベオン社（Noveon Inc.）、クリーブランド、オハイオ州)、０．２ｇのイルガキュア（登録商標）３６９（チバ社、タリータウン、ニューヨーク州）、０．０４ｇのＩＴＸ（イソプロピル－

９Ｈ－チオキサンテン－９－オン、アルドリッチ社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州）、０．１ｇのイルガノックス（登録商標）１０３５（チバ社、タリータウン、ニューヨーク州）及び２０．６１ｇのＨＤＯＤＡ（１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）を、スター－パック（Stir-Pak）ミキサー（コール・パーマー社（Cole Parmer）、バーモン、イリノイ州）を用いて、室温で約１時間十分に混合し、約１５分間２０００ｒｐｍで遠心分離機にかけて脱泡した。

【００９０】

７２μｍ（縦）×７２μｍ（横）×３５μｍ（深さ）×１３μｍ（カップ同士の間の仕切り壁の上面の幅）のマイクロカップのアレイに対する４“×４”の電気鋳造されたＮｉ雄型（又はメールモールド）上に、そのマイクロカップ組成物をゆっくりコートした。プラスチックブレードを用いて過剰の流体を除去し、Ｎｉ型の「谷」の中にゆっくり流し込んだ。コートしたＮｉ型をオーブンで約５分間６５℃に加熱し、製造例１０Ａで製造したプライマーコートＩＴＯ／ＰＥＴフィルムを用いて、ＧＢＣイーグル３５ラミネーター（ＧＢＣ社（GBC）、ノースブルック（Northbrook）、イリノイ州）を使用して、プライマー層とＮｉ型が面するようにしてラミネートした。ラミネーターは、ローラー温度を１００℃、ラミネーション速度を１フィート／分、ローラーギャップを「ヘビーゲージ（heavy gauge）」に予めセットした。ＵＶ強度が２．５ｍＪ／ｃｍ$^2$のＵＶ硬化装置を用いて、５分間パネルを硬化した。その後、ＩＴＯ／ＰＥＴフィルムをＮｉ型から、約３０°のはく離角度ではがして、ＩＴＯ／ＰＥＴに４“×４”マイクロカップアレイを得た。型からマイクロカップアレイのはく離は許容できるものであった。従って、得られたマイクロカップアレイを、更に、１．７ｍＪ／ｃｍ$^2$のＵＶ用量（又は被ばく量）でＵＶコンベヤー硬化装置（ＤＤＵ社（DDU）、ロサンジェルス、カリフォルニア州）を用いて、後硬化した。

【００９１】

製造例１０Ｃ：充填及びシーリング組成物を用いるシール

ＨＴ－２００（ソルベーソレクシズ社）中の１．３重量％のパーフッ素化されたＣｕ－フタロシアニン色素（製造例８のＣｕＰｃ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$）及び製造例９で製造した６重量％（乾燥重量）のＴｉＯ$_2$マイクロカプセルを含む１ｇの電気泳動流体を、製造例１０Ｂで製造した４“×４”マイクロカップアレイの中に、＃０ドローダウンバーを用いて満たした。過剰の流体を、ラバーブレードを用いてかきとった。

【００９２】

その後、シーリング組成物を、充填したマイクロカップに、ユニバーサルブレードアプリケーター（Universal Blade Applicator）を用いてオーバーコート（又は上塗り）し、室温で乾燥して、良好な均一性を有し、約２～３μｍの乾燥厚のシームレスシーリング層を形成した。シーリング溶液は、０．４８重量部のＫＦＧ１９０１ｘ（シェルエラストマー社（Shell Elastomer LLC））、０．９１部のＫＲＰＧ６９１９（シェルエラストマー社）、及び８．１９部のＫＧ１６５０（シェルエラストマー社）を、７９．９部のイソパール（Isopar）Ｅ（エクソンモービル社（ExxonMobil）及び８．８８部のイソプロピルアセテートを用いて混合して調製した。その後、その混合物に、０．０４３部のＢＹＫ１４２と０．１８部のＳＬ７５００を加えた。得られた溶液をシルバーソン（Silverson）ミキサーにより、１０５００ｒｐｍで３分間混合した。混合しながら、１．４３部のカーボンブラック、ＶＸＣ７２（キャボット社（Cabot Corp.））を溶液に加えた。混合を４５分間１０５００ｒｐｍで続けた。最終ディスパージョン（又は分散体）は、２０μｍフィルターを通してろ過し、使用できる状態になった。

【００９３】

製造例１０Ｄ：電極層のラミネーション

ＩＴＯ／ＰＥＴ導電性フィルム（５ミルＯＣ５０、ＣＰフィルムズ社）を、ＭＥＫ中の２５％オラゾール（Orasol）（登録商標）ブラックＲＬＩ（チバスペシャルティーケミカルズ社（Ciba Specialty Chemicals））の溶液１０重量部、１３０重量部のＭＥＫ中の２０重量部のデュロ－タック（Duro-Tak）（登録商標）８０－１１０５接着剤（ナショナル

スターチ社（National Starch））を含む接着剤溶液で、ドローダウンバーを用いてオーバーコートした。

【００９４】

その後、１００℃で、２０ｃｍ／分の速度で、ラミネーターを用いて、コートしたフィルムを、シールしたマイクロカップにラミネートした。

【００９５】

例１

比較例

パーフルオロポリエーテル溶媒、ＨＴ－２００（ソルベーソレクシズ社）中の製造例８で製造した１．３重量％（乾燥）のパーフッ素化されたＣｕ－フタロシアニン色素、ＣｕＰｃ－$C_8F_{17}$及び製造例９で製造した６重量％（乾燥）の$TiO_2$含有微粒子を含む電気泳動流体を、製造例１０で製造したマイクロカップディスプレーアセンブリに、満たしてシールした。その後、製造したディスプレーを、ディスプレーの動作温度を制御するために、電熱モジュール上に配置した。ディスプレーは、±２０Ｖで０．２Ｈｚの電気パルス波形で駆動した。光源に接続された光ファイバーからの入力光でディスプレーを照射し、反射光を集めて光検知器で電気信号に変換し、最後に、ディスプレーの電気－光学応答（又は光応答）を、オシロスコープのスクリーンに表示した。上述の装置で、室温と０℃で、測定した電気－光学応答を、各々図１ａと１ｂに示した。光出力信号の傾斜と強度は、ディスプレーの応答速度とコントラスト比に各々直接相関しえる。図１ａと１ｂから明らかにわかるように、室温で動作したディスプレーより、０℃で動作したディスプレーは、弱い光出力又はコントラスト比と極めて遅い応答速度を示した。

【００９６】

サンプルのＯＮ状態とＯＦＦ状態との間の光強度の差を、動作温度に対してプロットして、図１ｃに示した。矢印は、動作温度の変化の順序を示す。この場合、測定温度の順序は、２０℃、１５℃、１０℃、５℃、０℃、５℃、１０℃、１５℃及び２０℃である。図１ｃから認められるように、Ｃｕフタロシアニン色素のみを含む比較例１のディスプレーのコントラスト比は、動作温度の低下とともに急激に低下する。図１ｃから明らかに、温度ヒステリシスの著しいループも認められた。

【００９７】

例２

共溶媒の効果

パーフルオロポリエーテル溶媒、ＨＴ２００の２０重量％を、ＺＴ１８０（ハイドロフルオロポリエーテル溶媒、ソルベーソレクシズ社）で置き換えた以外は、例１の手順を繰り返した。

【００９８】

流体を用いて製造したディスプレーを、比較例１と同様に評価した。図２ａと２ｂに認められるように、誘電溶媒ＨＴ－２００の２０重量％をＺＴ－１８０で置き換えることで、ディスプレーの温度ラチチュード（又は許容度）、応答速度及びコントラスト比が著しく向上した。動作温度を室温から０℃に低下しても、ディスプレーのコントラスト比及び温度ヒステリシスの著しい低下は、認められなかった。

【００９９】

例３（比較例）

色素混合物の効果

Ｃｕフタロシアニン色素を、製造例７で製造したフッ素化されたＳｉフタロシアニン色素（化合物５、ＳｉＰｃ－$C_8F_{17}$）と製造例８で製造したパーフッ素化されたＣｕフタロシアニン色素、ＣｕＰｃ－$C_8F_{17}$で置き換えた以外は、例１の手順を繰り返した。流体は、０．６５重量％（乾燥）のＣｕＰｃ－$C_8F_{17}$と０．６５重量％（乾燥）のＳｉＰｃ－$C_8F_{17}$色素（比は１：１）を含んでいた。

【０１００】

比較例１に示した手順で、その流体を用いて製造したディスプレーを評価した。図３ａと３ｂに示すように、１：１フッ素化色素混合物を使用することで、低温での応答速度とコントラスト比の著しい向上を生じた。実際、ディスプレーは、室温より０℃でより良好に動作した。色素混合物を使用することで、温度ヒステリシスループも、著しく減少した。

【０１０１】

例４

組み合わせた効果

製造例９で製造した$TiO_2$含有微粒子６重量部（乾燥）、製造例８で製造したＣｕＰｃ－$C_8F_{17}$色素０．５重量部（乾燥）、製造例７で製造したフッ素化されたＳｉフタロシアニン色素（化合物５；ＳｉＰｃ－$C_8F_{17}$）０．５重量部（乾燥）、１８．６重量部のＺＴ１８０及び７４．４重量部のＨＴ２００を含む電気泳動流体を、比較例１と同様に、マイクロカップディスプレーアセンブリに満たし、シールした。

【０１０２】

その流体を用いて製造したディスプレーを、比較例１に示した手順で評価した。得られたディスプレーは、比較例１と比較して、０℃の性能について著しい向上を示した（図４ａ）。０～２５℃の間で、温度ヒステリシスループは、認められなかった（図４ｂ）。実際、全テスト温度範囲内で、ディスプレーの性能は、実質的に変化はなかった。

【０１０３】

本発明を、その特定の態様を参照して説明したが、本発明の範囲と真の精神から離れることなく均等物で置換可能であり種々の変更をすることが可能であることは、当業者であれば、理解されるべきである。更に、本発明の範囲、精神及び目的に、特定の状況、材料、組成、方法、方法の工程等を適合させるために、種々の変更が可能である。全てのそのような変更は、上述した特許請求の範囲の範囲内であることを意図するものである。

【図面の簡単な説明】

【０１０４】

【図１ａ】図１ａは、室温で測定された参照試料（比較例１）の電気－光学応答を示す。ここで、Ａは電気入力波であり、Ｂは光出力信号である。

【図１ｂ】図１ｂは、０℃で測定された電気－光学応答を示す。

【図１ｃ】図１ｃは、光応答信号の強度又はコントラスト比に関する動作温度の効果を示す。

【図２ａ】図２ａは、共溶媒の効果（例２）を示す。図２ａは、０℃で測定された例２のディスプレーの電気－光学応答を示す。

【図２ｂ】図２ｂは、共溶媒の効果（例２）を示す。図２ｂは、光応答信号に関する動作温度の効果を示す。

【図３ａ】図３ａは、色素混合物の効果（例３）を示す。図３ａは、０℃で測定された例３のディスプレーの電気－光学応答を示す。

【図３ｂ】図３ｂは、色素混合物の効果（例３）を示す。図３ａは、光応答信号に関する動作温度の効果を示す。

【図４ａ】図４ａは、共溶媒と色素混合物を組み合わせる効果（例４）を示す。図４ａは、０℃で測定された例４のディスプレーの電気－光学応答を示す。

【図４ｂ】図４ｂは、共溶媒と色素混合物を組み合わせる効果（例４）を示す。図４ｂは、光応答信号に関する動作温度の効果を示す。

【図１ａ】

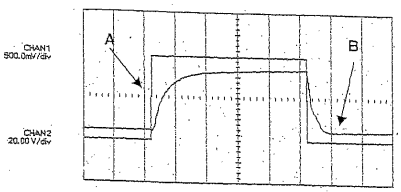



Figure 1a

【図１ｂ】

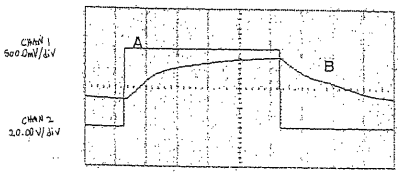
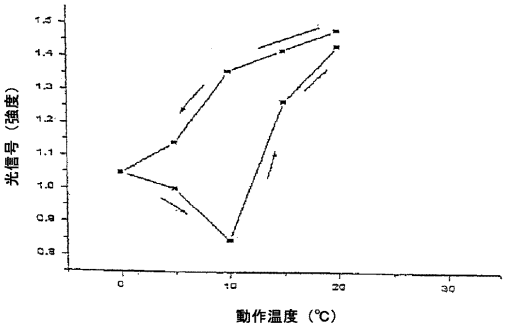



Figure 1b

【図１ｃ】




【図２ａ】

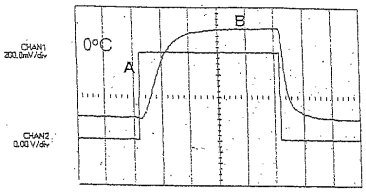
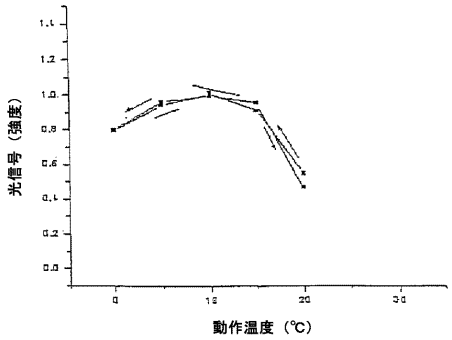



Figure 2a

【図２ｂ】




【図３ａ】

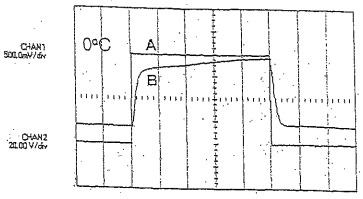
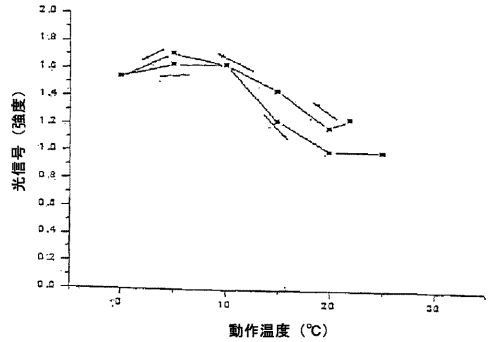



Figure 3a

【図３ｂ】




【図４ａ】

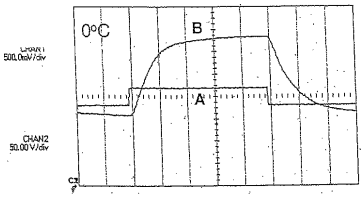
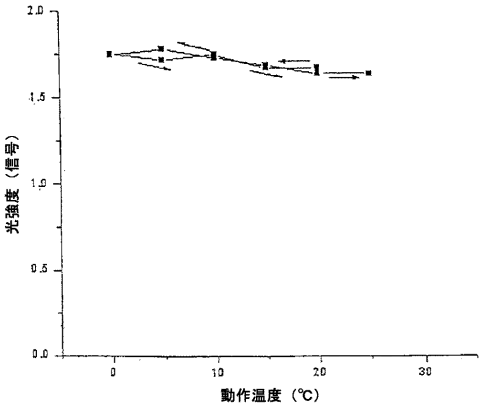



Figure 4a

【図４ｂ】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
*G02F 1/17 (2006.01)* G02F 1/17

(74)代理人 100107180
弁理士 玄番 佐奈恵
(72)発明者 チェン・ヤジュアン
アメリカ合衆国９４５３９カリフォルニア州フレモント、オカソ・カミノ１３７２番
(72)発明者 ジャック・ホウ
アメリカ合衆国９４５３９カリフォルニア州フレモント、サンライズ・ドライブ１１０８番
(72)発明者 ピーター・シュ
アメリカ合衆国９４５３９カリフォルニア州フレモント、ノーマン・コート４１２５９番
(72)発明者 ロン－チャン・リアン
アメリカ合衆国９５０１４カリフォルニア州クペルティノ、ブレント・ドライブ８７５番

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開平０４－３１１８１２（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５０１３０１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９８／０５５０７８（WO，Ａ１）
特表２００３－５２６８１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０４７０４０（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０８５６３５（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５１４０２５（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５１４４７３（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５１４６５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02F 1/15 - 1/19