

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/071002 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/17 (2006.01) G09F 9/37 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069541
- (22) 国際出願日: 2009 年 11 月 18 日(18.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-320848 2008 年 12 月 17 日(17.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 綜研化学株式会社(SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目 2 9 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 孝徳 (TAKAHASHI, Takanori) [JP/JP]; 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 滝沢 容一(TAKIZAWA, Youichi) [JP/JP]; 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BICOLORED PARTICLES HAVING IMPROVED DISPLAY PERFORMANCE

(54) 発明の名称: 表示性能を向上させた二色粒子

(57) Abstract: Disclosed are bicolored particles which exhibit excellent rotation performance when a voltage is applied thereto, in particular, particles having a color combination other than the combination of black and white, wherein high rotation performance can be achieved when a voltage is applied thereto. The bicolored particles are resin spherical particles, each having an appearance colored roughly half and half in two different colors. The bicolored particles are characterized in that one roughly hemisphere of each bicolored particle contains a conductive white pigment forming a ground color, and the other roughly hemisphere is colored in an arbitrary color other than the ground color.

(57) 要約: 本発明の目的は、電圧を印加した際の粒子の回転性能に優れた二色粒子を提供すること、特に白／黒の色の組み合わせ以外の色の組み合わせの粒子において、電圧を印加した際の高い回転性能を達成することである。本発明の二色粒子は、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子であって、該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されていることを特徴としている。



WO 2010/071002 A1

明 細 書

発明の名称： 表示性能を向上させた二色粒子

技術分野

[0001] 本発明は、二色粒子及び画像表示装置に関する。より詳しくは本発明は、粒子回転型画像表示装置の表示素子として好適に使用される二色粒子、および該粒子を表示素子として有する粒子回転型画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 画像の表示方法には、さまざまなものがある。たとえば、CRT（ブラウン管）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、LCD（液晶ディスプレイ）、FED（電解放出ディスプレイ）である。

[0003] CRTは、電子の収束した電子線を蛍光物質に走査することにより発光させる表示装置である。PDPは、二つの電極間に挟まれた蛍光体層を有する領域に高圧の希ガスを封入し、この希ガスに電圧をかけて紫外線を発生させて光を発生させる表示装置である。LCDは、バックライトからの光の偏光状態を、光を液晶に通すことにより液晶の配向に従って変化させて表示させる装置である。FEDは、電子を真空中に放出し、蛍光体に衝突させることで発光させる表示装置である。

[0004] 上記のような表示装置のほかに、二色に色分けされた粒子を絶縁樹脂中に配置して、この二色粒子を回転させる粒子回転型表示という表示方法がある。この表示方法においては、二色以上の色の領域を有する粒子をシリコーンゴムなどの光透過性支持体に回転自在に分散させ、この光透過性支持体を電極で挟んで電圧を印加することにより、全ての粒子の特定の色の領域を同じ向きに向けられる。粒子のそれぞれの色の領域における帯電特性が異なるため、このようなことが可能である。また、粒子のそれぞれの色の領域の比重を合わせると、粒子の回転性能が上昇する。また、比重を合わせることにより、一度電圧をかけると粒子の向きがその向きで固定され、電圧をかける装置の電源を切ってもその状態が継続する（これをメモリー特性という）。そ

のため、粒子回転型表示は省電力性に優れた表示方法である。一方で、この方法では粒子が回転するのに時間がかかるため、表示する画像が目まぐるしく変化する表示装置、例えば動画を表示する表示装置には粒子回転型表示は適してはいない。しかし、前述のメモリー特性により、粒子回転型表示は文字、図などの静止画を表示するのに適しており、いわゆる電子ペーパーなどへの応用が期待されている。

[0005] この粒子回転型表示に用いられる粒子として、さまざまな粒子が開発されている。例えば特許文献1（特開昭64-42683号公報）には、主たる材料としてワックス状物質を用い、これと顔料および染料からなる粒子が開示されている。

[0006] また特許文献2（特開平11-352421号公報）には、ガラス、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニア、アルミナなどを材料として形成した白色の微小ボールの半球を、TiCなどでスパッタ法などにより着色することにより得られる粒子が開示されている。

[0007] さらに、特許文献3（特開2000-122103号公報）には、二酸化チタンを充填したガラスボールに黒色材料をコーティングすることにより得られる2色ボールが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭64-42683号公報

特許文献2：特開平11-352421号公報

特許文献3：特開2000-122103号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、これらの特許文献に開示された粒子は主に白／黒の二色粒子であり、そのほかの色の組み合わせの粒子においては、原因は不明であるが、電圧を印加した際の粒子の回転性能（回転速度）が不十分である。

[0010] 本発明は、電圧を印加した際の粒子の回転性能に優れた二色粒子を提供することを目的とし、特に白／黒の色の組み合わせ以外の色の組み合わせの粒子において、電圧を印加した際の高い回転性能を達成することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、二色粒子の一方の色（地色）を構成する半球部分に、導電性白色顔料を含有させることで、白／黒の色の組み合わせ以外の色の組み合わせの粒子においても、電圧を印加した際の高い回転性能を達成できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

[0012] すなわち、本発明の二色粒子は、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子であって、該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されていることを特徴とする二色粒子である。

[0013] 導電性白色顔料は、たとえば白色顔料を、酸化アンチモン／二酸化スズ、酸化インジウム／二酸化スズよりなる群から選ばれる導電性材料で処理して導電性を付与することにより製造することができる。

[0014] 上記二色粒子の地色を構成する略半球に配合される導電性白色顔料の粉体抵抗率は、通常は、 $1 \sim 100 \Omega \text{cm}$ の範囲内にある。

[0015] このように地色略半球の誘電率が高く、半球どうして誘電率に差がある二色粒子は、電圧を印加した際の回転性能が高い。

[0016] 上記地色を除く任意の色に着色された略半球は、たとえば有彩色染料あるいは有彩色顔料で着色されており、その場合には、前記地色を除く任意の色に着色された略半球部分は、有彩色染料あるいは有彩色顔料を含有する。

[0017] 上記二色粒子の平均粒子径は、粒子の回転の効率を考慮すると、通常は、体積基準で表わして $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内にある。

[0018] また、本発明の二色粒子は粒子回転型画像表示装置の表示素子として好適である。本発明の粒子回転型画像表示装置は、一対の電極間に二色粒子を回転自在に含有する絶縁樹脂からなる粒子回転型画像表示装置であって、該二

色粒子が、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子であって、該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されてなり、該電極間に印加する電圧によって該二色粒子が該絶縁樹脂内で回転することを特徴としている。

[0019] 前記粒子回転型画像表示装置において、前記二色粒子は、上記絶縁樹脂中に含浸された絶縁性液体中に回転自在に浮遊していることが好ましい。

[0020] 前記粒子回転型画像表示装置において、上記一対の電極間に印加する電圧は、好ましくは50～300Vの範囲内にある。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、電圧をかけた際の粒子の回転性能に優れた二色粒子、特に回転性能に優れた白／黒の色の組み合わせ以外の色の組み合わせの二色粒子、および該二色粒子を表示素子として有する粒子回転型画像表示装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、特開2004-197083号公報に記載された二色粒子の製造方法において、着色連続相を移送する第1マイクロチャンネルおよび二色粒子を製造する第2マイクロチャンネルを示す概念図ならびに二色粒子の形成を表す図である。

[図2]図2は、特開2004-197083号公報に記載された二色粒子の製造方法において、着色連続相を形成させる一方式例を示す概念図である。

[図3]図3は、特開2004-197083号公報に記載された二色粒子の製造方法の一方式を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下本発明の二色粒子および該二色粒子を表示素子として有する粒子回転型画像表示装置について詳細に説明する。

[0024] [本発明の二色粒子]

本発明の二色粒子は、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された

樹脂製の二色粒子である。この二色粒子の略半球には導電性白色顔料が含有されており、この導電性白色顔料を主体成分とする白色顔料が地色を構成する。そして、この二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されている。

[0025] すなわち、本発明の二色粒子は、一個の粒子のうちの略半分の領域が導電性白色顔料を含有する誘電性領域と、導電性成分を含有せずに着色材を含有する残りの略半分の領域（着色領域）とからなる。

[0026] 本発明の二色粒子の一個の粒子の略半分を形成する誘電性領域は、粉体抵抗率が、通常は $1 \sim 100 \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $1 \sim 30 \Omega \text{cm}$ の範囲内にある導電性白色顔料を含有する樹脂から形成されている。この誘電性領域には架橋構造が形成されていることが好ましい。

[0027] この誘電性領域において、導電性白色顔料は、導電性白色顔料と樹脂との合計の重量 100 重量部に対して、通常は $1 \sim 10$ 重量部、好ましくは $2 \sim 5$ 重量部の範囲内の量で含有されている。このような量で導電性白色顔料を含有することにより、二色粒子の略半分以上を占める領域が導電性を示すとともに高い誘電率を示す。

[0028] この二色粒子における誘電性領域と、着色材を含有する着色領域との電位差が、一对の電極間に置かれた本発明の二色粒子を、電極に印加される電圧に対応させて回転させる駆動力となる。

[0029] そして、導電性白色顔料を含有する誘電性領域は、一般には導電性白色顔料の色を反映して白色であるが、この誘電性領域の特性を損なわない範囲内で着色してもよい。たとえば誘電性領域を黄色に着色すれば、本発明の二色粒子の地色は黄色になる。すなわち、本発明の二色粒子において、略半分以上を占める誘電性領域の特性を定める成分が導電性白色顔料であり、この導電性白色顔料自体が白色であることから、本発明の二色粒子の本来の地色は白色である。このため、この二色粒子の地色を白色乃至淡色から濃色乃至黒色のいずれの色にも調整することができる。このような特性は、誘電性領域に導電性白色顔料を用いることにより達成することができる本発明の二色粒子の

特性であり、導電性材料として黒色の導電性カーボンブラックなどを使用したのでは、上述のような色の積み重ねによる地色の調整を行うことはできない。

[0030] このように本発明の二色粒子では、誘電性領域を自由に着色することができるので、二色粒子の残りの略半分を構成する着色領域は、誘電性領域の色に合わせて適宜選択することができる。一般には誘電性領域の色の反対色あるいはそれに近似した色で着色することにより、形成画像がより鮮明になる。

[0031] 着色領域における樹脂と着色材との比率は、誘電性領域の色が、着色領域を介して透視できないような量で着色材を用いればよく、樹脂と着色材との合計100重量部に対して、着色材を通常は1～70重量部の範囲内の量、好ましくは2～50重量部の範囲内の量で使用する。

[0032] この着色領域は、樹脂と、この樹脂中に分散もしくは溶解した着色材からなる。この着色領域も、誘電性領域と同様に架橋構造が形成されていることが好ましい。

[0033] このような構成を有する本発明の二色粒子は、種々の方法により製造することができるが、通常は、本発明の二色粒子の製造方法は大きく3つのタイプに分けられる。具体的にはマイクロチャンネル法（たとえば特開2004-197083号公報参照）、滴下法（たとえば、特開2004-199022号公報参照）及び破碎法（たとえば特開2004-294628号公報参照）に大別される。以下これらの方法について説明する。

[0034] [マイクロチャンネル法]

このマイクロチャンネル法では、図1に示されるように、二色に分相した着色連続相6を第1マイクロチャンネル1内で移送し、流動性媒体が流れている第2マイクロチャンネル2内に連続的又は間欠的に順次吐出させる。前記着色連続相と前記流動性媒体とは、お互いにO/WまたはW/Oの、不溶の関係にあるため、吐出された着色連続相は第2マイクロチャンネル内を流れながら、界面張力により球状粒子12'となる。そしてこの着色連続相は樹

脂またはそのモノマーを含有しており、樹脂またはそのモノマーは、着色連続相が吐出されて球状化されているときにUV照射および／または加熱することにより重合硬化し、これにより、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子が完成する。

[0035] <着色連続相>

前記着色連続相は、二色に分相しており、そのどちらの相も樹脂またはそのモノマー、染料や顔料などの着色材、およびその他の任意成分を含有する。本発明の二色粒子において地色を構成する略半球となる相（地色相）には、着色材および地色を構成する略半球に導電性を付与するための導電性白色顔料が含有されている。地色を除く任意の色に着色された略半球となる相（地色以外の任意の着色相）には、地色を除く任意の着色材が含有されている。前記地色相及び地色以外の任意の着色相は、これらの含有成分を混合することによって得られる。

[0036] （樹脂またはそのモノマー）

前記樹脂としてはアクリル系樹脂・スチレン系樹脂・エチレン系樹脂・塩化ビニル系樹脂・酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、前記モノマーとしては、前記樹脂を形成しうるものが挙げられる。

[0037] 前記モノマーの具体例として、

本発明に使用される主なモノマーとしては、（メタ）アクリル系モノマー、スチレン系モノマーおよびビニル系モノマーが挙げられる。

[0038] 前記（メタ）アクリル系モノマーの例としては；（メタ）アクリル酸メチル，（メタ）アクリル酸エチル，（メタ）アクリル酸ブチル，（メタ）アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキル、アクリル酸イソボルニル等の（メタ）アクリル酸と2環式アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸フェニル，（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル類が挙げられる。

[0039] 前記スチレン系モノマーの例としては；スチレン，メチルスチレン，ジメ

チルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン、フロロスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、クロルメチルスチレン、ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-スチレンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0040] 前記ビニル系モノマーの例としては；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルが挙げられる。

[0041] 本発明に使用されるその他のモノマーの例としては；塩化ビニリデン、クロロヘキサンカルボン酸ビニル、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、パーフロオロエチレン、パーフロオロプロピレン、フッ化ビニリデン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

[0042] また、モノマー中への着色材の分散性を改善する為あるいは、二色粒子を構成するそれぞれの半球の誘電率の調整の為に、少なくとも1種類の官能基；例えばカルボキシル基・アミド基・アミノ基・ヒドロキシル基・エポキシ基・ニトリル基を分子内に有するモノマーを併用する事もできる。

[0043] 分子内にカルボキシル基を有するモノマーの例としては、不飽和カルボン酸である；アクリル酸、メタアクリル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等が挙げられる。また、これらの誘導体としての無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、酸ハライドも、分子内にカルボキシル基を有するモノマーの例として挙げ

られる。

[0044] 分子内にアミド基を有するモノマーの例としては、アミド基含有ビニル単量体である；アクリルアミド、メタクリルアミド、および、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、さらに、N-メチロール（メタ）アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドが挙げられる。

[0045] 分子内にアミノ基を有するモノマーの例としては、アミノ基含有ビニル単量体である；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体、アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン等のアリルアミン系誘導体、p-アミノスチレン等のアミノスチレン類が挙げられる。

[0046] 分子内にヒドロキシル基を有するモノマーの例としては；（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸とポリプロピレングリコール又はポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物が挙げられる。

[0047] 分子内にエポキシ基を有するモノマーの例としては；（メタ）アクリル酸グリシジル、マレイン酸のモノ及びジグリシジルエステル、フマル酸のモノ及びジグリシジルエステル、クロトン酸のモノ及びジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノ及びジグリシジルエステル、イタコン酸のモノ及びグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ及びジグリシジルエス

テル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びグリシジルエステル等のジカルボン酸モノ及びアルキルグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステルが挙げられる。

[0048] 分子内にニトリル基を有するモノマーの例としては；アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

[0049] 本発明においては、このようなモノマーを1種単独又は2種以上の複数種を組合わせて使用することができる。

[0050] 上記樹脂は、対応するモノマーを重合させることにより得られる。例えば前述の着色連続相が吐出されて球状化されているときに、UV照射および／または加熱することにより、モノマーまたは樹脂は、その界面張力により球状になりながら硬化して球状の形態を有する樹脂硬化体となる。

[0051] (導電性白色顔料)

前記導電性白色顔料は、たとえば、白色顔料を、酸化アンチモン／二酸化スズ、酸化インジウム／二酸化スズのいずれかの導電性材料で処理して導電性を付与することにより得られ、地色を構成する略半球に導電性を付与するために使用される。前記白色顔料としては、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛が挙げられる。

[0052] ここで処理とは、具体的には、球状の白色顔料（たとえば酸化チタン）を核として、上記導電性材料で被覆あるいは含浸する操作である。白色顔料が酸化チタンである場合には、酸化チタンはルチル型でもアナターゼ型でもよい。また前記被覆あるいは含浸は、白色顔料を導電性材料と、湿式あるいは乾式で混合することにより行うことができる。このようにして得られる導電性白色顔料は市販もされている。たとえば商品名ET-500W（石原産業（株）製）などとして市販されている導電性白色顔料を使用することもできる。

[0053] 本発明において、導電性白色顔料を構成する白色顔料と被覆材（あるいは含浸材）との量は、適宜設定することができるが、白色顔料と被覆材（あるいは含浸材）との重量比（白色顔料：被覆材（あるいは含浸材））を、通常

は、95 : 5 ~ 70 : 30、好ましくは90 : 10 ~ 80 : 20の範囲に設定する。上記の範囲内で被覆材あるいは含浸材を用いることにより、白色顔料に良好な導電性を付与することができる。

[0054] さらに、導電性白色顔料の粒子径は通常0.10 ~ 5 μm であり、好ましくは0.10 ~ 0.5 μm である。

[0055] 導電性白色顔料の粉体抵抗率は、通常1 ~ 100 Ωcm 、好ましくは1 ~ 30 Ωcm である。

[0056] 本発明においては、上記のような導電性白色顔料と、導電性処理していない白色顔料とを混合して用いることもできる。

[0057] (着色材)

上記着色材としては、無彩色染料、無彩色顔料、有彩色染料および有彩色顔料が挙げられる。

[0058] 具体的には、黒・・・Olesolol Fast Black, BONJET BLACK CW-1, Solvent Black 27Cr (3価)5%含有, Pigment Black7、
水、赤・・・VALIFAST RED 3306, Olesolol Fast RED BL, Solvent RED 8Cr (3価)5.8%含有、Permanent Carmine FBB02-JP、
青・・・カヤセットブルー, Solvent Blue 35、シアニンプルー
黄色・・・VALIFAST YELLOW 4120, Oil Yellow 129, Solvent Yellow 16, Solvent Yellow 33, Disperse Yellow 54、PV Fast Yellow H2G、
レモン色・・・Plast Yellow 8005、
緑・・・Oil Green 502, Opas Green 502, Solvent Green 3、
マゼンダ・・・VALIFAST PINK 2310N, Plast RED D-54, Plast RED 8355, Plast RED 8360, Plast Violet 8850, Disperse Violet 28, Solvent RED 149, Solvent RED 49, Solvent RED 52, Solvent RED 218Cr (3価)4%含有、
シアン・・・VALIFAST BLUE 2610, VALIFAST BLUE 2606, Oil BLUE 650, Plast BLUE 8580, Plast BLUE 8540, Oil BLUE 5511, Solvent Blue 70 Cu4%含有、
オレンジ・・・Oil Orange 201, VALIFAST ORANGE 3210, Solvent Orange 70

、カヤセットオレンジG、

ブラウン・・・VALIFAST BROWN 2402, Solvent Yellow 116, Kayaset Flavine FG等を挙げることができる。

[0059] また、例えば、ソルベントブルー、ソルベントレッド、ソルベントオレンジ、ソルベントグリーン、ルモゲンFオレンジー等も、着色材の例として挙げられる。

[0060] また、例えば、クラリン系、ペリレン系、ジシアノピニル系、アゾ系、キノフタロン系、アミノピラゾール系、メチン系、ジシアノイミダゾール系、インドアニリン系、フタロシアニン系等の筆記記録液に通常使用されている染料、感熱記録紙または感温着色材として用いられるロイコ染料、さらに、ローダミンBステアレート（赤色215号）、テトラクロルテトラブロムフルオレセン（赤色218号）、テトラブロムフルオレセン（赤色223号）、スタンIII（赤色225号）、ジブロムフルオレセイン（橙色201号）、ジヨードフルオレセイン（橙色206号）、フルオレセイン（黄色201号）、キノリンエローSS（黄色204号）、キニザリングリーンSS（緑色202号）、アズリンパープルSS（紫色201号）、薬用スカーレット（赤色501号）、オイルレッドX0（赤色505号）、オレンジSS（橙色403号）、エローAB（黄色404号）、エローOB（黄色405号）、スタンブルーB（青色403号）等の化粧品に使用されているタール系染料をも前記着色材として挙げることができる。

[0061] また、これらの染料は単独又は2種以上を混合して使用することができ、さらに、必要に応じて各種の直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、反応性染料、蛍光染料及び蛍光増白剤も着色材の例として挙げられ、更にはこれらは、上記の（メタ）アクリル系モノマーへの分散が可能である。

[0062] さらに、例えば、イエロー顔料としてパーマネントイエローDHG、リオノールイエロー1212B、シムラーファーストイエロー4400、ピグメントイエロー12、マゼンダ顔料としてピグメントレッド57:1、リオノールレッド6B-4290G

、イルガライトルビン4BL、ファストゲンスーパーマゼンダRH、シアン顔料としてリオノールブルー7027、ファストゲンブルーBB、クロモフトタルブルー4GNP、ブラック顔料としてカーボンブラック、ブラックパールズ430、ベンガラ、群青、白色顔料として、導電性を有しないチタンホワイト、硫化亜鉛、酸化亜鉛、アルミナホワイト、炭酸カルシウム等の各種の無機・有機顔料等も使用することができる。

[0063] 本発明においては、地色を構成する略半球となる相（地色相）および地色を除く任意の色に着色された略半球となる相（地色以外の任意の着色相）に含まれる、着色材の総量は、それぞれの相における上記樹脂およびそのモノマーの合計量100重量部に対して通常0.1～50重量部であり、好ましくは2～40重量部である。また、体積分率で表わした場合は、好ましくは1～20%である。

[0064] （重合開始剤）

本発明においては、地色相および地色以外の任意の着色相に重合開始剤を含有させることが好ましい。

[0065] 具体的には前記重合開始剤は、重合して樹脂となる前記モノマーが重合反応を開始しやすくするために使用され、本発明においては重合開始剤を着色連続相に含有させることが好ましい。

[0066] 重合開始剤としては、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。また、着色・重合時に好ましく用いられる重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤である、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-ジクロロプロピルプロピオニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、

ジメチルー 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) が挙げられる。
。

[0067] これらの重合開始剤は、通常、前記モノマー 100 重量部当たり、0.01～5 重量部で、好ましくは、0.5～2 重量部使用される。

[0068] その他の重合開始剤として、たとえば光重合開始剤として、従来公知であるアセトフェノン類；例えば、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、

またケトン類；例えば、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラメチルー 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、

また、ベンゾインエーテル類；例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンゾイルベンゾエート、 α -アシロキシムエステル、チオキサンソン類を挙げることができる。

[0069] また、熱分解型の重合開始剤として、例えば、パーオキシエステル類、有機パーオキサイド類、有機ヒドロパーオキサイド類、有機パーオキシケタール類及びアゾ化合物類が挙げられる。

[0070] 前記パーオキシエステル類としては：例えば、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ヘキシルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが挙げられる。

- [0071] 前記有機パーオキサイド類としては：例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t e r t*-ブチルパーオキサイド、*t e r t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ジイソノナイルパーオキサイド、2-メチルペンタノイルパーオキサイドが挙げられる。
- [0072] また前記有機ハイドロパーオキサイド類としては：例えば、*t e r t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルー2, 5-ジハイドロパーオキシヘキサン、*p*-メタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドが挙げられる。
- [0073] また前記有機パーオキシケタール類としては：例えば、1, 1-ビス(*t e r t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t e r t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t e r t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。
- [0074] また前記アゾ化合物類としては：例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビスシクロヘキシルニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチルー2, 2'-アゾビスイソブチレートが挙げられる。
- [0075] これらの重合開始剤は1種単独でも二種以上を組合わせて使用することもできる。
- [0076] (多官能性モノマー)
- 本発明においては、地色相および地色以外の任意の着色相に2官能性以上の多官能性モノマーを配合して、前掲の本発明に使用される主なモノマーまたはその他のモノマーと反応させてもよい。
- [0077] 前記2官能性以上の多官能性モノマーの例としては、(ポリ)アルキレン

グリコールのジアクリル酸エステル類・トリアクリル酸エステル類・テトラアクリル酸エステル類、または、（ポリ）アルキレングリコールのジメタクリル酸エステル類・トリメタクリル酸エステル類・テトラメタクリル酸エステル類が挙げられる。

[0078] これらの例として、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、1，9-ノナンジオールジアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオールジアクリレートを挙げることができる。

[0079] 前記2官能性以上の多官能性モノマーは、前記樹脂に架橋構造を導入するために用いられる。架橋構造は必須ではないが、二色粒子が架橋構造を有することにより、後述する本発明の粒子回転型画像表示装置において、シリコンオイルのような絶縁性液体と本発明の二色粒子とが接触しても、本発明の二色粒子が絶縁性液体によって膨潤することがなく、二色粒子を絶縁性樹脂中の絶縁性液体中に安定に浮遊させることができる。

[0080] また、このような多官能性モノマーは、前述の樹脂となるモノマー100重量部中、通常10～90重量部の量で使用される。なお、多官能性モノマーは、そのみを用いて重合させると共に架橋構造を形成して、多官能性モノマーの重合体を本発明の二色粒子における樹脂とすることもできる。

[0081] （その他の任意成分）

上記着色連続相（すなわち地色相および地色以外の任意の着色相）に含有されるその他の任意成分としては、UV増感剤、帯電制御剤、顔料分散剤、

熱安定剤、導電剤、防腐剤、表面張力調整剤、消泡剤、防錆剤、酸化防止剤、近赤外吸収剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、蛍光増白剤等が挙げられる。

[0082] 前記UV増感剤は、前記光重合開始剤の効果をより強く発揮させるために使用されるものであって、その例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー*n*-ブチルホスフィン等が挙げられる。

[0083] 前記帯電制御剤は、これを前記地色相および／または地色以外の任意の着色相に含有させることで、得られる二色粒子の各略半球の帯電特性を調節し、電圧を印加した際の二色粒子の回転性能を向上させるために使用される。ここで帯電制御剤の例としては、スチレンアクリル系ポリマー、カリックスアレン誘導体、ヒンダートアミン、アジン化合物、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、レシチン、パラロザリニン、ニグロシン系染料、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、リンおよびタングステンの単体および化合物、モリブデン酸キレート顔料、フッ素系活性剤、疎水性シリカ、モノアゾ染料の金属塩、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、オイルブラック、ナフテン酸金属塩、ベンジルトリブチルアンモニウム-4-ヒドロキシナフタレン-1-スルフォネート等の4級アンモニウム塩などが挙げられる。帯電制御剤が着色材をかねていてもかまわないし、着色材が帯電制御剤をかねていてもよい。

[0084] 帯電制御剤は、前述の樹脂となるモノマー100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは、0.5～2重量部の量で使用される。

[0085] <流動性媒体>

マイクロチャンネル法において用いられる流動性媒体は、前述のように前記着色連続相とO/WまたはW/Oの関係にある媒体である。換言すれば、流動性媒体は、自身に着色連続相を溶解させず、また着色連続相が球状になるために、この流動性媒体中で着色連続相が自由に変形できる媒体である。

[0086] 流動性媒体としては、たとえばイオン交換水にポリビニルアルコールを溶解させたポリビニルアルコール水溶液、カルボキシメチルセルロース水溶液、ヒドロキシメチルセルロース水溶液が挙げられる。着色連続相は油性の相

（O相）である場合が多いので、流動性媒体としては水性のもの（W相）が好ましい。

[0087] <二色粒子の製造方法>

本発明の二色粒子を形成する方法の一例であるマイクロチャンネル法においては、図1に示されるように、二色に分相した着色連続相6を第1マイクロチャンネル1内で移送し、流動性媒体が流れている第2マイクロチャンネル2内に連続的又は間欠的に順次吐出させる。前記着色連続相と前記流動性媒体とは、お互いにO/WまたはW/O状態を形成して存在するという、不溶の関係にある。そのため、吐出された着色連続相は第2マイクロチャンネル内を流れながら、界面張力により球状粒子12'となる。そしてこの着色連続相は樹脂またはそのモノマーを含有しており、樹脂またはそのモノマーは、着色連続相が吐出されて球状化されているときにUV照射および/または加熱することにより重合して硬化することにより、通常は樹脂の硬化体を形成し、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された二色粒子が生成する。

[0088] この方法において、マイクロチャンネルの流路幅が数百 μm 程度の極細である場合は、そこを流れる流体（着色連続相）は、粘性が支配的となるためレイノズル数がおおむね1000以下で層流状態になる傾向にある。着色連続相が二色に分相していても同様であり、二色に分相した着色連続相はほぼ層流状態で移送される傾向にあるため、二色が混ざらない連続相として第1マイクロチャンネル内を容易に移送することができる。

[0089] 着色連続相を第1マイクロチャンネル内において移送する際の速度は、着色連続相の粘度、表面張力、密度、液性（極性基）等にもよるが、通常フロー $F_1 = 0.01 \sim 10 \text{ ml/hr}$ の流速で、好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ ml/hr}$ の流速とし、適宜移送又は第2マイクロチャンネル内へ吐出させることができる。

[0090] また、第2マイクロチャンネル内を流れる流動性媒体のフロー $F_2 \text{ ml/hr}$ は、吐出される着色連続相が流れながら球状化される範囲であれば特に

限定されないが、通常フロー $F_2 = 1 \sim 100 \text{ ml/hr}$ の流速で、好ましくは $1 \sim 50 \text{ ml/hr}$ の流速である。

[0091] F_2/F_1 で表されるフロー比は、製造しようとする二色粒子の生成量、平均粒子径及び粒子単分散性、着色連続相及び流動性媒体の流体粘度、密度、表面張力等の液性を考慮して、適宜設定することができる。

[0092] 第2マイクロチャンネル内に吐出された着色連続相は、二色に分相したまま吐出・分散・移送中に球状粒子化され、その吐出着色連続相中の樹脂またはそのモノマーはUV照射および／または加熱により重合硬化する。球状化後の吐出着色連続相の球状形状は安定しているので、この重合硬化は、必ずしもこの第2マイクロチャンネル内を流れる間に、着色連続相が完全に重合硬化しなくても、第2マイクロチャンネル系外に設ける二色粒子の回収槽である別途容器内でのUV照射下及び／又は加熱下に適宜行うことができる。

[0093] UVを照射する際の照射量は、通常 $300 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ であり、加熱する際の加熱温度は、通常 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で、加熱時間は $20 \sim 120$ 分である。

[0094] なお、第1マイクロチャンネル1内に二色相 [6a/6b] の着色連続相6を移送するために、第1マイクロチャンネルの液流入端口に、例えば、図2(a)に図示する方式で二色相 [6a/6b] を供給させる。図2(a)に図示するように、第1マイクロチャンネル1の液流入端口に、第3マイクロチャンネル3と第4マイクロチャンネル4とをV字型を形成するように接合させる。この第3及び第4マイクロチャンネルから地色相および地色以外の任意の着色相である6a及び6bを第1マイクロチャンネル1へ供給して、第1マイクロチャンネル1内に二色相 [6a/6b] の着色連続相6を形成させる。この図2(a)に図示する方式においては、V字型を形成する第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4は、好ましくは、第1マイクロチャンネル1と同一平面上になるように設ける。また、この接合部位におけるV字型を形成する交角 $\theta_5 = 90 \pm 80^\circ$ 、好ましくは交角 $\theta_5 = 90 \pm 60^\circ$ である。

- [0095] また、図 2 (b) に図示するような方式で二色に分相した着色連続相を第 1 マイクロチャンネルに供給することができる。図 2 (b) に図示する方式では、例えば、色相 6 b が移送されている第 1 マイクロチャンネル 1 の途中部位に、色相 6 b の移送方向に、交角（又は開き角） $\theta 6$ が鋭角の範囲となるように第 3 マイクロチャンネル 8 を接合させる。そして、この第 3 マイクロチャンネル 8 から色相 6 a を供給させることで、第 1 マイクロチャンネル 1 内で二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相 6 を形成することができる。
- [0096] さらに、本発明の二色粒子は、図 3 に図示するような方式で製造することもできる。第 1 マイクロチャンネル 1 の液流出端口と、単位 ml / hr で表わされる所定のフロー F で流動性媒体 7 が流れている筒状の第 2 マイクロチャンネル 2 の液流入端口とが、互いに同軸直線方向に接合されている。
- [0097] この連結部位近傍の同一面上の両側に、第 1 マイクロチャンネル内の着色連続相 6 の移送方向に向かって両サイド・マイクロチャンネル 5 a と 5 b とが、それぞれ交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲で第 2 マイクロチャンネル 2 に接合されている。
- [0098] 図 3 から明らかなように、第 1 マイクロチャンネル 1 に移送される二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相 6 は、この接合部位（又は連結部位）である第 1 マイクロチャンネル 1 の先端口（液流出端口）において、両サイド・マイクロチャンネル 5 a と 5 b から供給される流動性媒体 7 によって、もぎ取られるように第 2 マイクロチャンネル 2 内に吐出され、着色連続相 6 の球状化物 1 2' が形成される。
- [0099] 両サイド・マイクロチャンネルと第 1 マイクロチャンネルとのなす交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4$ は、好ましくは $\theta 3 = \theta 4$ であり、またこの交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4$ は、前述のように図 3 において $45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲の鋭角である。なお、図示されてはいないが、この交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4$ を 90° 以上の直角または鈍角として実施することもできる。
- [0100] 上述した第 1 マイクロチャンネル～第 3 マイクロチャンネル及びサイド・マイクロチャンネルの垂直切断口の形状としては、例えば、円形、楕円形及

び四角形（正方形、矩形、台形）を挙げることができる。このような形状のマイクロチャンネルを、例えば、ガラス板、プラスチック板等の素材で形成する際の微細加工の観点からは、マイクロチャンネルの垂直切断口の形状としては、四角形（正方形、矩形）が好ましい。そして、これらのマイクロチャンネル切断口が矩形（又は長方形）の場合には、その切断口の長辺は0.5～500 μm で、その切断口の短辺は0.5～500 μm の範囲であることが好ましい。また、より好ましくは、それぞれの辺の長さの下限値は1 μm である。

[0101] 〔液滴法〕

液滴法では、地色の第1の液滴と、地色以外の任意の色相を有する第2の液滴とを、空气中または液中で接触させて一つの液滴とし、反応液に接触させ、瞬時に固めることによって本発明の二色粒子を製造する。

[0102] 前記第1の液滴及び第2の液滴を着色する着色材としては、前記のマイクロチャンネル法で使用される着色材と同様の着色材を使用することができる。さらに液滴法では、マイクロチャンネル法で使用される成分のほかに、1, 6ヘキサンジアミン等のアミン化合物、アルギン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコールを、前記第1の液滴および第2の液滴の含有成分として使用することができ、これらは前記反応液と反応する。また、第1の液滴には導電性白色顔料が含まれる。さらに、前記第1の液滴及び第2の液滴の任意含有成分として、電荷制御剤や帯電制御剤が配合されていてもよい。

[0103] ＜空气中または液中で液滴とする方法＞

まず、空气中で液滴とする方法について説明する。前記第1および第2の液滴は、それぞれの含有成分からなる液体（第1の液体および第2の液体）を、たとえばスプレーノズル、インクジェットノズルで噴出することにより、形成することができる。

[0104] 次に、液中で液滴とする方法について説明する。前記第1および第2の液滴は、第1の液体および第2の液体が溶解しない液体中に吐出することによ

って形成することができる。たとえば、第1および第2の液体が親水性の液体である場合、これらを非親水性の溶媒、たとえばオイルなどに吐出すればよい。

[0105] <反応液>

前記反応液としては、たとえばセバコイルクロライドなどの酸クロライド、TDIなどのイソシアネート、塩化カルシウムなどの多価カチオン、硼砂、塩酸などの酸が挙げられる。これらは、形成した第1および第2の液滴の成分により適宜選択される。

[0106] <二色粒子の製造方法>

上記のように、たとえばインクジェットノズルで噴出することにより作成された第1および第2の液滴は空気中で接触して一つの液滴となる。該液滴が落下する場所に前記反応液を用意しておけば、液滴は反応液に接触して瞬時に硬化する。このようにして本発明の二色粒子が製造される。

[0107] [破碎法]

破碎法では、熱可塑性樹脂地色組成物（A）からなる層と、地色以外の任意の色に着色した熱可塑性樹脂着色組成物（B）とからなる積層体（C）を、積層面と略垂直方向への点状の打撃により破碎して破碎片を得て、この破碎片を加熱することにより、本発明の二色粒子を製造する。破碎法では、前記破碎片が加熱により球形に変形する必要があるので、二色粒子を構成する樹脂となる樹脂は、熱可塑性樹脂である必要がある。

[0108] 前記熱可塑性樹脂地色組成物（A）および前記熱可塑性樹脂着色組成物（B）で用いる熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性の天然樹脂や合成樹脂を使用することができる。

[0109] 具体的には、例えば、ロジン、ロジンのペンタエリスリトールエステル、ダンマルなどの天然樹脂；前記マイクロチャンネル法にて使用することができるアクリル系モノマーを（共）重合させて得られるアクリル系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレン、マレイン酸樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステ

ル、熱可塑性ポリウレタンなどの合成樹脂が使用できる。

[0110] 上記樹脂類は、単独もしくは２種類以上を混合して使用することができる。しかしながら、破砕法では、上記熱可塑性樹脂からなる積層体を製造後、破砕し小片化したのち、加熱により粒子化するため、破砕力に適した可撓性を有し、ガラス転移温度が60℃以上である樹脂が好適である。

[0111] <積層体（C）の製造方法>

積層体（C）を作成する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

（１）基体上に熱可塑性樹脂地色組成物（A）を含有する塗料（A 1）を塗工して乾燥させた後、熱可塑性樹脂着色組成物（B）を含有する塗料（B 1）を積層塗工し、乾燥後、基体から剥離する積層塗工法

（２）基体上に塗料（A 1）を噴霧して乾燥させた後、塗料（B 1）を噴霧し、乾燥後基体から剥離する方法

（３）熱可塑性樹脂地色組成物（A）と熱可塑性樹脂着色組成物（B）とを重ねた板状物やインゴットを加熱ローラーなどにより展延する方法。

[0112] なお、これらの方法においては、溶剤が必要となるが、溶剤としては、アルコール類、エステル類、ケトン類、グリコールエーテル類、グリコールエステル類及びグリコールエーテルエステル類などを挙げるることができる。

[0113] <二色粒子の製造方法>

破砕法では、上記の積層体（C）を、積層面と略垂直方向への点状の打撃により破砕して破砕片を得て、この破砕片を加熱する。

[0114] 前記点状の打撃は、点状の狭い面積に衝撃を与えることができる形状、たとえば針状、錐状の形状を有し、積層体（C）の破壊強度以上の大きさの衝撃を与えることができる材料、たとえば鋼やステンレスなどでできた打撃子により与える。

[0115] 前記の略垂直方向とは、具体的には垂直方向±15°である。

[0116] 前記の打撃子により、積層体（C）に対して、積層面と略垂直方向への点状の打撃を与えて破砕し、得られた破砕片を加熱する。より具体的には、破

破片を熱風などにより、熱可塑性樹脂地色組成物（A）、あるいは熱可塑性樹脂着色組成物（B）に含まれる熱可塑性樹脂のうち、融解開始温度の高い熱可塑性樹脂の融解開始温度以上に加熱して溶融させる。破砕片は熱可塑性樹脂の界面張力により真球状に球形化し、球形化した破砕片を冷却することにより二色粒子が得られる。

[0117] 〔本発明の二色粒子〕

例えば上述の方法により製造される本発明の二色粒子は、樹脂からなり、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分されており、該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されている。

[0118] このように本発明の二色粒子は、その地色略半球の誘電率と地色を除く任意の色に着色された略半球の誘電率とが大きく異なるため、これら各略半球の帯電特性は大きく異なる。したがって本発明の二色粒子は、電圧を印加した際の粒子の回転性能に優れ、特に従来回転性能が不十分であった白／黒の色の組み合わせ以外の色の組み合わせの粒子においても、高い回転性能が達成されている。

[0119] また本発明の二色粒子は、その平均粒子径が、体積基準で表わして通常30～200 μ m、好ましくは70～150 μ mの範囲内にある。平均粒子径がこの範囲にある二色粒子は、電圧を印加したときに回転しやすい。また粒子径のバラツキは、均斉度をC_v値で表して、通常20%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下である。

[0120] 前記平均粒子径は、以下のようにして調整することができる。

[0121] マイクロチャンネル法を採用する場合には、吐出量の制限、ノズルの制限、樹脂粘度の制限などにより、得られる二色粒子の平均粒子径は小さくなる。

[0122] 液滴法を採用する場合には、たとえばスプレーノズルなどにより噴出して第1および第2の液滴を作成する場合は、ノズルの孔径を小さくすることにより、両液滴の粒子径が小さくなるので、結果として二色粒子の粒子径も小

さくなる。また、液滴法では、反応液と反応するアルギン酸ナトリウムなどは、溶媒に溶解した溶液として使用されるため、前記第 1 および第 2 の液滴も溶媒を含んでいる。二色粒子を作成し、乾燥すると、前記溶媒が蒸発して、溶媒が蒸発する前よりも粒子径が小さくなる。したがって、第 1 および第 2 の液滴の溶媒以外の成分の濃度を調節することにより、二色粒子の平均粒子径を調整することができる。

[0123] 破碎法を採用する場合は、点状の打撃を与える打撃子を、針を束ねた束状物とし、針の密度を調整することにより、得られる二色粒子の大きさを制御することができる。すなわち、針の密度を変化させて二色粒子を得た後、その粒子径を測定することにより、所望の粒子径を効率よく得られる針の密度を決定することができる。粒子径と針の密度との関係は、打撃子によりひびが入り得られる破碎片の大きさの影響を受ける。

[0124] [粒子回転型画像表示装置]

上述したように、本発明の二色粒子は電圧を印加した際の回転性能に優れるため、粒子回転型画像表示装置の表示素子として好適である。

[0125] 本発明の二色粒子を表示素子として備える粒子回転型画像表示装置は、一対の電極間に二色粒子を回動自在に含有する絶縁樹脂からなる粒子回転型画像表示装置であって、該二色粒子が、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子であって、該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されてなり、該電極間に印加する電圧によって該二色粒子が該絶縁樹脂内で回動するように構成されている。

[0126] 本発明の粒子回転型画像表示装置は、一般にはシート形状であり、次の工程を経て製造することができる。

- (1) 本発明の二色粒子を分散させた熱硬化性樹脂組成物を調製する工程。
- (2) 該熱硬化性樹脂組成物を基材に塗布した後熱硬化させることにより、前記二色粒子が分散した絶縁性透明樹脂シートを作製する工程。
- (3) 該絶縁透明樹脂シートを絶縁性液体中に浸漬することにより、該シー

トを膨潤させ、内部に分散している二色粒子を包むように絶縁性液体の液胞を形成させた表示部材を作製する工程。

(4) 該表示部材の両面に電極部材を積層する工程。

[0127] (1) の工程における熱硬化性樹脂組成物に使用する熱硬化性樹脂としては、絶縁性と透明性がともに優れたものであれば特に限定されないが、表示シートとした際に柔軟性を有する二液硬化型シリコン樹脂を好適に使用することができる。以下、熱硬化性樹脂として二液硬化型シリコン樹脂を使用した粒子回転型画像表示装置について説明する。

[0128] 熱硬化性樹脂組成物は、二液硬化型シリコン樹脂に本発明の二色粒子を、その含有率が40～60体積%となるように配合し、攪拌機で混合することで得られる。該二色粒子の含有率が40体積%より少ないと、得られる表示シートの隠蔽性が不十分となり、画像表示装置の表示特性が悪化する場合がある。一方60体積%を超えると、樹脂量が不足することにより、シート作製時に、基材への熱硬化性樹脂組成物の均一な塗工が困難になる場合がある。

[0129] 前記熱硬化性樹脂組成物は、公知慣用の手段で基材に塗布することができる。該熱硬化性樹脂組成物の粘度は、通常5000～10000 mPa・sと高く、これに適した塗工手段としては、例えば、ワイヤバー塗工、アプリケーション塗工、スピン塗工等の枚葉コーターのほかに、ナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター、リップコーターなどの連続式コーターなどが挙げられる。

[0130] このときに用いる基材については、後工程となる熱硬化性樹脂の硬化の際の温度で問題なく使用できるものであれば特に限定はないが、強度および寸法安定性に優れたポリエチレンテレフタレート（PET）が好適である。

[0131] 熱硬化性樹脂組成物の塗膜厚は、本発明の二色粒子の体積基準で表わした平均粒子径の2～4倍であることが好ましい。2倍より小さいと基板への塗工の際に粗大粒子等が原因となり、塗工ムラが生じやすくなるうえ、得られる表示シートの隠蔽性が不十分となる場合がある。逆に、4倍より大きいと

、二色粒子が厚み方向に多層に配列することにより、表示シートの反射率が低下し、表示品質が悪化する場合がある。

[0132] 前記熱硬化性樹脂組成物の塗膜を、加熱して硬化させる。硬化は、二色粒子に使用した熱可塑性樹脂のガラス転移温度を超えない範囲で、できるだけ高い温度で行うのが好ましい。

[0133] 上記熱硬化性樹脂組成物の熱硬化塗膜を基材から剥離して、本発明の二色粒子が分散した絶縁性透明樹脂シートが得られる。該絶縁性透明樹脂シート中に分散した二色粒子は、硬化したマトリックス樹脂と密着しているため、電界を印加しても回転しない。そこで、該絶縁性透明樹脂シートを絶縁性液体に浸漬して、前記熱硬化性樹脂組成物の硬化物を膨潤させることによって、二色粒子の周囲に該絶縁性液体が満たされた液胞を形成することができる。

[0134] 使用する絶縁性液体は、硬化後の熱硬化性樹脂を膨潤させうるものであり、かつ、本発明の二色粒子の誘電領域および着色領域に用いる樹脂のいずれをも溶解、あるいは膨潤させないものでなければならない。このような絶縁性液体としては、シリコンオイル、高級脂肪酸エステル、ポリオレフィンエーテル、イソパラフィン、フッ素化ポリエーテルを例として挙げることができる。

[0135] 熱硬化性樹脂が前記シリコン樹脂である場合には、絶縁性液体として好適に使用できるのはシリコンオイルである。シリコンオイルは、シリコン樹脂との親和性が高いので、シリコン樹脂硬化物を膨潤させるが、前記誘電性領域および着色領域に用いる樹脂のいずれも溶解、あるいは膨潤させない。

[0136] シリコンオイルとしては、例えば、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン等を使用することができる。シリコンオイルの25℃における粘度は100 mPa・s以下であることが好ましい。粘度が100 mPa・sを超えると、液胞中の二色粒子の回転が困難になり、表示の応答速度が低下する場合がある。これを補うために電界強度を高めると、画像

書き換え等に要する電力消費が大きくなるなどの問題が発生する傾向がある。また、シリコンオイルの比重は、二色粒子の比重に近いものを選択することが好ましい。

[0137] 二色粒子が分散した絶縁性透明樹脂シートを絶縁性液体中に浸漬する場合の条件は、使用する熱硬化性樹脂と絶縁性液体の種類、熱硬化性樹脂の硬化の度合いによって異なる。上述の、熱硬化性樹脂が二液硬化型シリコン樹脂であり、絶縁性液体がシリコンオイルである場合には、室温において通常10～24時間の浸漬で液胞が形成される。この時間は、絶縁性透明樹脂シートを絶縁性液体中へ浸漬する温度を、二色粒子に使用した樹脂のガラス転移温度を超えない範囲で、できるだけ高い温度とすることによって短縮することができる。

[0138] 次に、上記の方法によって得られたシート状表示部材の両面に、電極層を積層することで、本発明の粒子回転型画像表示装置が得られる。そのためには、該シート状表示部材の両面に、基材の片面に電極層を設けたシート状電極部材、例えば、片面に電極層を設けたプラスチックフィルムを基板として積層すればよい。その際、必ずしも該基板の電極面と該シート状表示部材の面とを密着させる必要はなく、該基板の電極面とは反対側の面を該シート状表示部材と密着させてもよい。さらに、該シート状表示部材と該基板との間などに、絶縁性液体の漏出を防ぐとともに、外気を遮断する目的で、ガスバリア性を有する単層または多層プラスチックフィルムを介在させてもよい。

[0139] 前記電極層を積層する基材としては、塩化ビニリデン、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックのフィルムやシート、ガラス板などを使用することができる。電極層には、アルミニウム、銅、ニッケルなど電気抵抗値の低い金属の箔、蒸着やスパッタリングによって形成される薄膜、あるいは、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化アンチモン錫（ATO）酸化錫などの透明電極箔膜などが使用できる。

[0140] このような電極層を前記シート状表示部材の両面に積層することによって

得られる本発明の粒子回転型画像表示装置において、装置の少なくとも視認側の電極層、電極層を積層する基材、および必要に応じて使用するプラスチックフィルム等はすべて透明でなければならない。透明でないと、装置が表示する画像が見えないからである。

[0141] シート状表示部材の両面に基板を積層する際には、接着剤や両面粘着シート等を使用してもよい。この場合も、表示シートの視認側の透明性を損なわないように材料を選択する必要がある。

[0142] 上記の方法によって得られる本発明の粒子回転型画像表示装置においては、その基板の電極間に、通常は50～500Vの範囲内の電圧、好ましくは50～300Vの範囲内の電圧を印加することにより、熱硬化性樹脂組成物の硬化体中の絶縁性液体中に浮遊している二色粒子を回転させることができる。

[0143] そして、本発明の粒子回転型画像表示装置は、前記熱硬化性樹脂（絶縁性と透明性に優れている）が本発明の二色粒子を回動自在に含有しているため、電圧を印加した際の二色粒子の回転性能に優れているので、素早い表示が可能である。

[0144] また二色粒子の地色略半球の比重と地色を除く任意の色に着色された略半球（以下任意着色略半球という）の比重とを略同一にすると（比重を合わせると）、二色粒子の重心が球の中心になりまたは中心に近づき、二色粒子が回転しやすくなる。さらに電圧を印加して二色粒子を回転させた後も、二色粒子が重力に従って回転して表示装置の表示が変わってしまうということもなく、メモリー特性が発揮される。なお、多少比重が異なっても、二色粒子に対するシリコンオイルなど絶縁性液体の粘度による拘束力により、二色粒子の無秩序な回動は抑制され、本発明の粒子回転型画像表示装置は、通常メモリー特性を有する。

[0145] 上記のようにして比重あわせを行う場合において、地色略半球および任意着色略半球の比重合わせは、たとえば以下のようにして行うことができる。

[0146] 本発明の地色略半球は導電性白色顔料を含んでいる。そのため地色略半球

部分の方が任意着色略半球よりも比重が重くなる傾向がある。

[0147] そこで、地色略半球に含まれる導電性白色顔料の含有量を減らしたり、地色略半球に含有されるその他の比重の軽い成分の含有量を増やすことにより、地色略半球の比重を軽くすることができる。

[0148] 一方、任意着色略半球においては、比重の重い着色材の含有量を増やしたり、任意着色略半球の色に影響を与えず、比重の重い比重調整剤を含有させることにより、任意着色略半球の比重を重くすることができる。前記比重調整剤としては、たとえば任意着色略半球が黒色である場合には、マグネタイトなどが挙げられる。

[0149] このようにして地色略半球と任意着色略半球の比重を合わせることにより、電圧を印加した際の回転性能に優れ、メモリー特性を有する粒子回転型画像表示装置の表示素子となりうる二色粒子が得られる。

[0150] このように本発明の粒子回転型画像表示装置は、その表示素子である二色粒子が、白／黒の色の組み合わせ以外の色の組み合わせの二色粒子であっても回転性能に優れ、さらに所定の調整によりメモリー特性も有するので、電子ペーパーなどへの応用が期待できる。

実施例

[0151] 以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0152] [反応性溶液 A-1 の調製]

樹脂を形成するモノマーとして、メチルメタクリレート (MMA) 20 重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 80 重量部に、着色材としてチタンホワイト (石原産業 (株) 製; CR-50-2) 30 重量部及び導電性チタン (石原産業 (株) 製; ET-500W) 5 重量部をボールミルを用いて分散させた。得られた混合液に、帯電制御剤として、4 級アンモニウム塩 (ベンジルトリブチルアンモニウム-4-ヒドロキシナフタレン-1-スルフォネート) 0.5 重量部を溶解させ、熱重合開始剤としてヘキシルパーオキシネオデカネート 5 重量部を溶解させ、着色連

続相用反応性溶液 A-1 を得た。

[0153] なお、前記導電性チタン E T-500W は、ルチル型の、球状の酸化チタンを核として、二酸化スズおよび五酸化アンチモンで被覆したものであり、導電性白色顔料において、二酸化チタンの重量は 83%、二酸化スズの重量は 10%、五酸化アンチモンの重量は 4%、導電性白色顔料の粒子径は 0.2~0.3 μm 、9.8 MPa の圧力における粉体抵抗率は 2~5 Ωcm である。粉体抵抗率は、導電性白色顔料の粉末を 9.8 MPa にて加圧成形して試料片を作成し、加圧した状態で試料片の上下間の抵抗値を測定し、同時に試験片の厚みを測定し、測定された抵抗値及び試験片の厚さ及び断面積から体積抵抗率を算出した。

[0154] [反応性溶液 A-2 の調製]

樹脂を形成するモノマーとして、MMA 20 重量部および、TMPTA 80 重量部に、着色材としてシアニンプール（大日精化工業（株）製）6 重量部をボールミルを用いて分散させた。得られた混合液に、帯電制御剤として、サリチル酸系金属錯体（オリエント化学工業（株）製：BONTRON E-84）1 重量部を溶解させ、熱重合開始剤としてヘキシルパーオキシネオデカネート 5 重量部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液 A-2 を得た。

[0155] [実施例 1]

次に、イオン交換水 100 重量部に 88% ケン化ポリビニルアルコール 1 重量部を溶解させ、これを水性の流動性媒体 B とした。

[0156] 図 2 (a) に示すマイクロチャンネル装置 ($\theta 5 = 90^\circ$) を用いて前記溶液 A-1 および A-2 を合流させ、これを図 3 に示すマイクロチャンネル装置 ($\theta 3 = 45^\circ$ 、 $\theta 4 = 45^\circ$) の第 1 マイクロチャンネルに移送し、次にサイド・マイクロチャンネル 5a、5b および第 1 マイクロチャンネルの 3 本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第 1 マイクロチャンネルから、前記溶液 A-1 および A-2 を合計で 1 ml/hr で、その両側のサイド・マイクロチャンネルを 20 ml/hr で流れる流動性媒体 B 中に吐出させ、その後、管内径 1 mm の PTFE チューブに流しながら、70°C

温水浴中を通し重合硬化をおこなった。

[0157] 以上の操作により、白色／青色の、粒子径のそろった二色粒子が得られた。その体積基準で表わした平均粒子径は $100\ \mu\text{m}$ で、CV値は2%であった。

[0158] 得られた二色粒子の表示性能の確認は、以下のように行った。

[0159] 上記の二色粒子6gを二液硬化型シリコーン樹脂中に十分に分散させ、PET基材上に、硬化完了後に縦200mm×横200mm×高さ0.3mmとなるように塗布した後、80度で10時間かけて硬化を完了させ、粒子含有樹脂シートを得た。

[0160] 次いで、得られた樹脂シートをPET基材から剥がし、シリコーンオイル（粘度： $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）に15時間浸漬することで、二色粒子がシリコーンオイルに包まれ、シリコーン樹脂中で自在に回動可能な液胞を得た。

[0161] この液胞を含むシリコーン樹脂を、多層プラスチックを介して、表面にITO電極を被覆処理したガラス板で挟むことにより、電子ペーパーを作成した。

[0162] <粒子回転性能の評価>

前記電子ペーパーに、電極間に100Vの電位差が生じるように電圧の印加をおこない、二色粒子の向きを統一した。電極間の電圧の印加方法を正負反転させることによって、二色粒子を反転させた。この際の二色粒子の反転の様子を確認し、反転している粒子数（200個中）を数えた。150個以上反転した場合を○、反転したのが150個未満であった場合を×として下記表1に示す。確認サイズは約1mm角内。N=5における平均値にて評価を行った。

[0163] <粒子応答性能の評価>

前記電子ペーパーに、電極間に100Vの電位差が生じるように電圧の印加を行い、二色粒子の向きを統一した。電極間の電圧の印加方法を正負反転させることによって、二色粒子を反転させた。その際、回転している粒子が確認できなくなるまでの時間を計測した。確認サイズは約1mm角内とし、

N = 5 における平均値にて評価を行った。

[0164] <色差の評価>

前記電子ペーパーに、電極間に 100V の電位差を生じるように電圧を印加し、電極間の電圧の印加方法を正負反転させることによって、二色粒子を反転させた。それにより二色粒子が単一方向の向きに並んだ際の色差の測定を行った。測定には（有）東京電色製 TC-8600A を用いた。結果を下記表 1 に示す。

[0165] [実施例 2 ～ 6、比較例 1 ～ 2]

着色連続相用反応性溶液 A-1 および A-2 の組成を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして二色粒子および電子ペーパーを作成し、実施例 1 と同様に粒子回転性能および粒子応答性能の評価ならびに色差の評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、粒子応答性能の評価は実施例 1 および比較例 1 のみについて行った。その結果、実施例 1 の二色粒子が反転するのに要した時間は、比較例 1 の二色粒子が反転するのに要した時間の 3 分の 1 であった。つまり実施例 1 の二色粒子の反転速度は、比較例 1 の二色粒子の反転速度の 3 倍であった。

[0166] なお、下記表 1 において、「部」は重量部を示す。

[0167]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
着色連続相用反応性溶液 (A-1)	樹脂	MMA: 20部	IBXA: 100部	1,9-ND-A: 100部	BMA: 50部	NPA: 100部	BEPGA: 100部	MMA: 20部
	導電性材料	TMPTA: 80部	導電性酸化亜鉛: 5部	ET-500W: 0.5部	EGDMA: 50部	ET-500W 5部	ET-500W 3部	TMPTA: 80部
	着色材	CR-50-2: 30部	R-980: 40部	QR-58: 15部	PV Fast Yellow H2G : 5部	PV Fast Yellow H2G : 15部	KA-20 30部	CR-50-2: 30部
	帯電制御剤	4級アンモニウム塩: 0.5部	ニグロシン系染料 0.3部	スチレンアクリル系ポリマー 3部	4級アンモニウム塩 1部	スチレンアクリル系ポリマー 1部	サリチル酸系金属錯体 1部	4級アンモニウム塩: 0.5部
	重合開始剤	ヘキシルパーオキシネオデカノート 5部	クミルパーオキシネオデカノート 5部	1,1'-アゾビス(シクロヘキシル-1-カルボニトリル) 5部	クミルパーオキシネオデカノート 5部	ジクミルパーオキシサイド 5部	トブチルパーオキシネオデカノート 5部	ヘキシルパーオキシネオデカノート 5部
着色連続相用反応性溶液 (A-2)	樹脂	MMA: 20部	IBXA 100部	1,9-ND-A 100部	MMA: 20部	NPA: 100部	BEPGA: 100部	MMA: 20部
	導電性材料	TMPTA: 80部	導電性酸化亜鉛: 5部	ET-500W: 0.5部	EGDMA: 50部	ET-500W 5部	ET-500W 3部	TMPTA: 80部
	着色材	シアニンブルー 6部	Permanent Carmine FB802-JP : 4部	PV Fast Yellow H2G : 5部	Permanent Carmine FB802-JP : 5部	シアニンブルー 3部	シアニンブルー 2部	シアニンブルー 6部
	帯電制御剤	サリチル酸系金属錯体 1部	スチレンアクリル系ポリマー 1部	カリアックスアレン誘導体 2部	カリアックスアレン誘導体 2部	スチレンアクリル系ポリマー 1部	ニグロシン系染料 0.3部	サリチル酸系金属錯体 1部
	重合開始剤	ヘキシルパーオキシネオデカノート 5部	クミルパーオキシネオデカノート 5部	1,1'-アゾビス(シクロヘキシル-1-カルボニトリル) 5部	クミルパーオキシネオデカノート 5部	ジクミルパーオキシサイド 5部	1,1'-アゾビス(シクロヘキシル-1-カルボニトリル) 5部	ヘキシルパーオキシネオデカノート 5部
色差	色	白/青	白/赤	白/黄	黄/赤	黄/青	白/青	白/青
	回転性	○	○	○	○	○	○	×
	色差	白 L=46.6 a=-2.0 b=-6.5 青 L=31.5 a=-0.9 b=-16.5	白 L=49.3 a=8.4 b=4.8 赤 L=25.0 a=36.1 b=3.6					

[0168] 上記表 1 における略号等の内容を以下に示す。

I B X A . . . イソボルニルアクリレート

E G D M A . . . エチレングリコールジメタクリレート

C R - 5 0 - 2 . . . 石原産業（株）製のチタンホホワイト

P V Fast Yellow H2G . . . クラリアントジャパン（株）製の黄色着色材

R - 9 8 0 . . . 石原産業（株）製のチタンホホワイト

E T - 5 0 0 W . . . 石原産業（株）製の導電性白色顔料

導電性酸化亜鉛 . . . ハクスイテック（株）製

シアニンブルー . . . 大日精化工業（株）製：4920

Permanent Carmain FBB02-JP . . . クラリアントジャパン（株）製の赤色着色材

1, 9 - N D - A . . . 1, 9 ノナンジオールジアクリレート

B M A . . . ブチルメタクリレート

N P A . . . ネオペンチルグリコールジアクリレート

B E P G A . . . 2 ブチルー 2 エチルー 1, 3 プロパンジオールジアクリレート

C R - 5 8 . . . 石原産業（株）製のチタンホホワイト

K A - 2 0 . . . チタン工業（株）製のチタンホホワイト

符号の説明

[0169] 1 第 1 マイクロチャンネル

2 第 2 マイクロチャンネル

3 第 3 マイクロチャンネル

4 第 4 マイクロチャンネル

5 a, 5 b サイド・マイクロチャンネル

6 着色連続相

7 流動性媒体

8 第 3 マイクロチャンネル

1 0 着色連続相の吐出物

1 1' 球状化しつつある吐出物

1 2' 二色粒子

請求の範囲

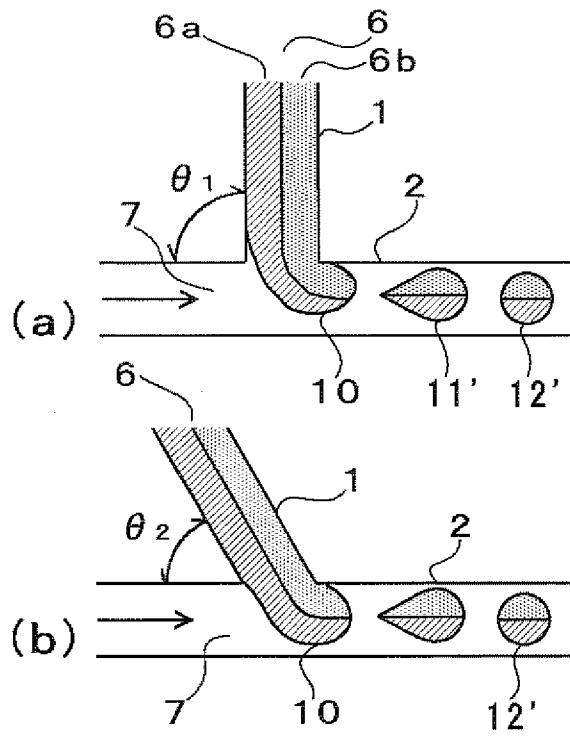
- [請求項1] 外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子であって、
該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、
該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されていることを特徴とする二色粒子。
- [請求項2] 上記二色粒子の地色を構成する略半球に含まれる導電性白色顔料が、白色顔料を、酸化アンチモン／二酸化スズ、酸化インジウム／二酸化スズよりなる群から選ばれる導電性材料で処理して導電性を付与してなるものであることを特徴とする請求項第1項記載の二色粒子。
- [請求項3] 上記二色粒子の地色を構成する略半球に配合される導電性白色顔料の粉体抵抗率が、 $1 \sim 100 \Omega \text{cm}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載の二色粒子。
- [請求項4] 上記地色を除く任意の色に着色された略半球が、有彩色染料あるいは有彩色顔料を含有することを特徴とする請求項第1項記載の二色粒子。
- [請求項5] 上記二色粒子の平均粒子径が、体積基準で表わして $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載の二色粒子。
- [請求項6] 一対の電極間に二色粒子を回動自在に含有する絶縁樹脂からなる粒子回転型画像表示装置であって、
該二色粒子が、外観上、個々の球状粒子が異なる色に略二分された樹脂製の二色粒子であって、
該二色粒子の略半球が導電性白色顔料を含み、地色を構成しており、
該二色粒子の残りの略半球が、前記地色を除く任意の色に着色されてなり、
該電極間に印加する電圧によって該二色粒子が該絶縁樹脂内で回動

することを特徴とする粒子回転型画像表示装置。

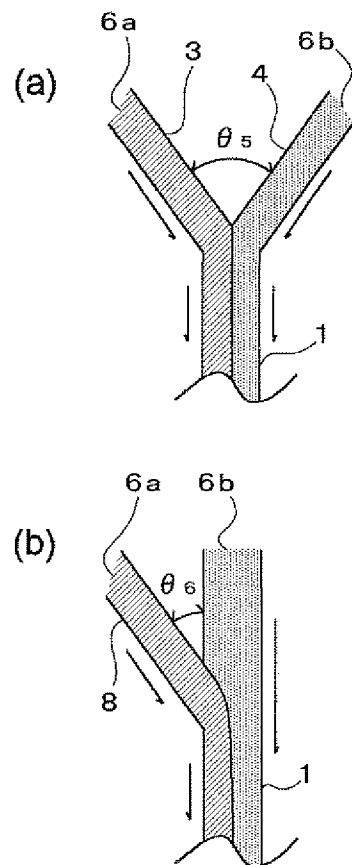
[請求項7] 上記絶縁樹脂中に含浸された絶縁性液体中に、上記二色粒子が回動自在に浮遊していることを特徴とする請求項第6項記載の粒子回転型画像表示装置。

[請求項8] 上記一対の電極間に印加する電圧が、50～300Vの範囲内にあることを特徴とする請求項第6項記載の粒子回転型画像表示装置。

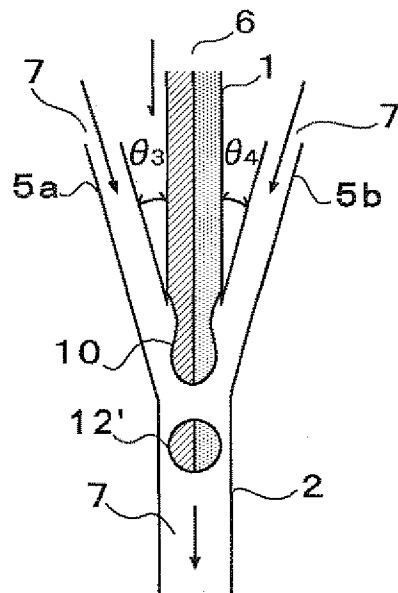
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/17(2006.01) i, G09F9/37(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/17, G09F9/37

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-85069 A (Canon Inc.), 30 March 1999 (30.03.1999), entire text; fig. 1 to 13 (Family: none)	1-8
A	JP 2001-51625 A (Sony Corp.), 23 February 2001 (23.02.2001), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2002-311463 A (Xerox Corp.), 23 October 2002 (23.10.2002), entire text; fig. 1 to 5 & US 2002/0135558 A1	1-8

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2009 (08.12.09)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/17(2006.01)i, G09F9/37(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/17, G09F9/37

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-85069 A (キヤノン株式会社) 1999.03.30, 全文, 第 1-13 図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-51625 A (ソニー株式会社) 2001.02.23, 全文, 第 1-4 図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-311463 A (ゼロックス・コーポレーション) 2002.10.23, 全文, 第 1-5 図 & US 2002/0135558 A1	1-8

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 俊光

2 L

9 1 1 5

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