

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-2644

(P2011-2644A)

(43) 公開日 平成23年1月6日(2011.1.6)

(51) Int.Cl.

G02F 1/167 (2006.01)

F I

G02F 1/167

テーマコード (参考)

2K101

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2009-145421 (P2009-145421)
 (22) 出願日 平成21年6月18日 (2009.6.18)

(71) 出願人 303000372
 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100103115
 弁理士 北原 康廣
 (72) 発明者 柴田 幸治
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

最終頁に続く

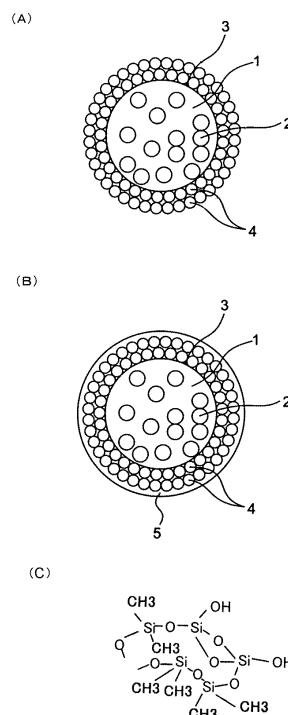
(54) 【発明の名称】 画像表示装置用表示粒子および画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】繰り返しの駆動時におけるコントラストの低下を長期にわたって十分に防止する表示粒子および画像表示装置を提供すること。

【解決手段】少なくとも樹脂 1 および着色剤 2 を含有する母体粒子 3 の表面に金属酸化物層 4 を有し、金属酸化物層 4 が一般式； $M^1(OR^1)_4$ （式中、 M^1 はケイ素原子またはチタン原子を示す； R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1～4 のアルキル基を示す）で表される化合物 A および一般式； $M^2(R^2)_4 \cdot n(OR^3)_n$ （式中、 M^2 はケイ素原子またはチタン原子を示す； R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1～4 のアルキル基、フェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基またはエポキシ基を示す； R^3 はそれぞれ独立して炭素数 1～4 のアルキル基を示す； n は 2 または 3 を示す）で表される化合物 B を含む重縮合物からなる画像表示装置用表示粒子、および該画像表示装置用表示粒子を備えた画像表示装置。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

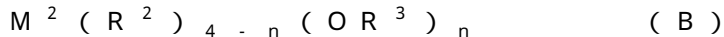
少なくとも一方が透明な 2 枚の基板間に表示粒子を粉体形態で封入し、該基板間に電界を発生させることによって、該表示粒子を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる表示粒子であって、

表示粒子が、少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子の表面に金属酸化物層を有し、

金属酸化物層が一般式 (A) ;



(式中、 M^1 はケイ素原子またはチタン原子を示す ; R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す) で表される化合物 A および一般式 (B) ;



(式中、 M^2 はケイ素原子またはチタン原子を示す ; R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基またはエポキシ基を示す ; R^3 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す ; n は 2 または 3 を示す) で表される化合物 B を含む重縮合物からなる画像表示装置用表示粒子。

【請求項 2】

金属酸化物層の表面にさらに有機層を有する請求項 1 に記載の画像表示装置用表示粒子。

【請求項 3】

金属酸化物層が平均一次粒径 5 ~ 250 nm の金属酸化物微粒子からなる請求項 1 または 2 に記載の画像表示装置用表示粒子。

【請求項 4】

金属酸化物層が湿式法により製造された請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の画像表示装置用表示粒子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の画像表示装置用表示粒子を備えたことを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

従来より、表示粒子を気相中で移動させて画像を表示する画像表示装置が知られている。画像表示装置は、少なくとも一方が透明な 2 枚の基板間に表示粒子が粉体形態で封入されてなり、該基板間に電界を発生させることによって、表示粒子を一方の基板に移動・付着させて画像を表示するものである。そのような画像表示装置の駆動の際には、基板間に電圧を印加して電界を発生させ、当該電界方向に沿って表示粒子が移動するため、電界方向を適宜選択することによって画像の表示および消去を繰り返し実行できる。そのため、画像表示装置には、表示粒子と基板間における表示粒子接触面との付着力を低減することが求められていた。

【0003】

画像表示装置に使用される表示粒子としては、結着樹脂および着色剤を含有する母体粒子の表面に疎水性シリカや疎水性チタニアなどの無機微粒子をヘンシェルミキサー等による乾式混合法にて被覆したものが知られている(特許文献 1)。しかしながら、上述した乾式混合法では、完全に母体粒子表面を覆うことができないので、微粒子による付着力低減効果が十分に発揮できない。そのため、繰り返しの駆動時において画像部と非画像部とのコントラストが低下した。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

そこで、湿式合成法により母体粒子表面に無機層を形成し、表面処理を行うことで、コントラスト耐久性を向上させる技術が知られている（特許文献 2，3）。そのような湿式合成法において無機層を形成する原料としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン等のような金属テトラアルコキシドが使用される。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 2 9 6 9 9 号 公 報

10

【 特許文献 2 】 特開 特開 2 0 0 3 - 1 6 7 2 7 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 7 2 3 4 5 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、コントラスト耐久性のさらなる向上を求めた場合、そのような表示粒子を用いても、繰り返しの駆動時においてコントラストの低下を十分に防止することはできなかった。例えば、3 万回の繰り返し駆動を行うと、無機層にひびが入り、膜はがれが生じた。そのため母体粒子の表面が露出し、その結果、コントラストが低下した。

【 0 0 0 7 】

20

本発明は、繰り返しの駆動時におけるコントラストの低下を長期にわたって十分に防止する表示粒子および画像表示装置を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

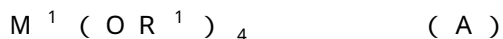
本発明は、

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

表示粒子が、少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子の表面に金属酸化物層を有し、

30

金属酸化物層が一般式 (A) ；



(式中、 M^1 はケイ素原子またはチタン原子を示す； R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す) で表される化合物 A および一般式 (B) ；



(式中、 M^2 はケイ素原子またはチタン原子を示す； R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基またはエポキシ基を示す； R^3 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す； n は 2 または 3 を示す) で表される化合物 B を含む重縮合物からなる画像表示装置用表示粒子、および該画像表示装置用表示粒子を備えた画像表示装置に関する。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明に係る表示粒子は、金属酸化物層が所定化合物を含む重縮合物からなり、金属酸化物層の柔軟性が向上するので、金属酸化物層のヒビ割れや膜はがれが長期にわたって防止される。その結果、繰り返しの駆動時におけるコントラストの低下を長期にわたって十分に防止できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 (A) および (B) はいずれも本発明に係る表示粒子の具体的構造の一例を説明するための断面模式図であり、(C) は本発明における金属酸化物層の一実施形態の化学

50

構造を示す模式図を示す

【図 2】画像表示装置の断面構成の一例を示す概略図である。

【図 3】基体間への電圧印加による表示粒子の移動の例を示す模式図である。

【図 4】基体間への電圧印加による表示粒子の移動の例を示す模式図である。

【図 5】画像表示面の形状例を示す模式図である。

【図 6】表示粒子の封入方法の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

[画像表示装置用表示粒子]

本発明に係る画像表示装置用表示粒子（以下、単に表示粒子という）は、少なくとも樹脂および着色剤を含有する母体粒子の表面に金属酸化物層を有するものであり、金属酸化物層の表面にさらに有機層を有してよい。具体的には、表示粒子は、例えば図 1（A）に示すように、母体粒子 3 の表面に金属酸化物層 4 を有する構造を有してもよいし、または図 1（B）に示すように、母体粒子 3 の表面に金属酸化物層 4 および有機層 5 を順次、有する構造を有してもよい。図 1（A）および図 1（B）はそれぞれ表示粒子の一実施形態の断面構造を示す断面模式図であり、1 は樹脂を示し、2 は着色剤を示す。

10

【0012】

金属酸化物層 4 は金属酸化物微粒子によって構成されるものであり、所定の化合物の重縮合物からなっている。詳しくは金属酸化物層 4 を構成する重縮合物は少なくとも以下に示す化合物 A および化合物 B を含む重縮合物である。

20

【0013】

化合物 A は一般式（A）；



で表される金属テトラアルコキシドである。

【0014】

式（A）中、 M^1 はケイ素原子またはチタン原子を示す。好ましい M^1 はケイ素原子である。

R^1 は 1 分子中、4 個存在し、それらの R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。好ましい R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 のアルキル基である。 R^1 の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、iso - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

30

【0015】

化合物 A の具体例として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン等が挙げられる。

【0016】

化合物 B は一般式（B）；



で表される金属ジまたはトリアルコキシドである。

【0017】

式（B）中、 M^2 はケイ素原子またはチタン原子を示す。好ましい M^2 はケイ素原子である。

40

R^2 は 1 分子中、1 または 2 個存在し、それらの R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基またはエポキシ基を示す。好ましい R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 のアルキル基、フェニル基、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基である。 R^2 としてのアルキル基の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、iso - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

R^3 は 1 分子中、2 または 3 個存在し、それらの R^3 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。好ましい R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 のアルキル基である

50

。R¹の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

nは2または3を示す。好ましいnは2である。

【0018】

化合物Bの具体例として、例えば、メチルトリエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチル-3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシチタン、ジメチルジメトキシチタン等が挙げられる。

【0019】

本発明では、反応点を1分子中、4点有する化合物Aとともに、反応点を1分子中、2～3点有する化合物Bを用いて金属酸化物層4を形成することにより、金属酸化物層の柔軟性が向上するので、金属酸化物層のヒビ割れや膜はがれが長期にわたって防止される。金属酸化物層は通常、金属原子が互いに酸素原子を介して結合することによって形成される。金属酸化物層の形成に化合物Aが単独で使用されると、全ての金属原子はそれぞれ金属原子1個あたり4個の「金属原子-酸素原子-金属原子」結合の形成に寄与する。そのため、金属酸化物層の剛性が過度に高くなり、脆くなる。一方、本発明のように化合物Aとともに化合物Bを使用すると、化合物BはR²基を有し、R²基は「金属原子-酸素原子-金属原子」結合の形成に寄与しないため、化合物Bの金属原子(M²)は2～3個の「金属原子-酸素原子-金属原子」結合の形成に寄与するにすぎない。その結果、化合物BのR²基は残基として残るので、過度の剛性上昇が防止され、金属酸化物層の柔軟性が向上し、金属酸化物層のヒビ割れや膜はがれが長期にわたって防止されるものと考えられる。例えば、化合物Aとしてテトラエトキシシラン、化合物Bとしてジメチルジエトキシシランを用いたときの、金属酸化物の一実施形態の化学構造を示す模式図を図1(C)に示す。

【0020】

コントラスト耐久性のさらなる向上の観点から、化合物Aと化合物Bとの好ましい組み合わせは、化合物Aの金属原子M¹と化合物Bの金属原子M²とが同じである組み合わせであり、特にM¹およびM²が共にケイ素原子である化合物Aと化合物Bとの組み合わせが好ましい。

【0021】

化合物Aと化合物Bとの好ましい組み合わせの具体例を以下に示す。

- (1) テトラエトキシシラン / ジメチルジエトキシシラン；
- (2) テトラエトキシシラン / メチルトリエトキシシラン；
- (3) テトラエトキシシラン / メチルフェニルジエトキシシラン；
- (4) テトラエトキシシラン / メチル-3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン；

【0022】

上記組み合わせの具体例の中で最も好ましい組み合わせは、上記組み合わせ(1)および(2)である。

【0023】

金属酸化物層4における化合物Aと化合物Bとの組成比は、本発明の目的が達成される限り特に制限されない。例えば、化合物Bがn=2の金属ジアルコキシドの場合、化合物Aと化合物Bとの組成比(A/B)は重量比率で15/85～85/15、特に40/60～60/40が好ましい。また例えば、化合物Bがn=3の金属トリアルコキシドの場合、化合物Aと化合物Bとの組成比(A/B)は重量比率で15/85～85/15、特に30/70～70/30が好ましい。

化合物Aと化合物Bとの組成比は原料比率を調整することによって制御できる。

【0024】

金属酸化物層4の重縮合物は化合物Aおよび化合物B以外に、他の化合物Cを含んでいてもよい。化合物Cは、一般式(C)；



で表される金属モノアルコキシドである。

【0025】

式(C)中、 M^3 はケイ素原子またはチタン原子を示す。

R^4 は前記一般式(C)の R^2 と同様である。

R^5 は前記一般式(C)の R^3 と同様である。

【0026】

化合物Cの具体例として、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0027】

金属酸化物層4の厚みは特に制限されず、通常は5～250nm、好ましくは10～100nmである。

10

金属酸化物層の厚みは、走査型プローブ顕微鏡SPI3800N、多機能型ユニットSPA400(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製)を用いて測定された値を用いている。

測定試料には、当該金属酸化物層が形成された母体粒子をエポキシ樹脂に包埋し、60で24時間硬化後、ダイヤモンド歯を供えたマイクロトームを用い平面を切り出すことにより、断面を平滑化し、粒子断面の観察できるブロックを用いた。

スキャナーはFS-100N(面内100 μ m、垂直15 μ m)、マイクロカンチレバーは窒化ケイ素製SN-AF01(バネ定数0.08N/m)を用いて、測定モードはマイクロ粘弾性モード(VE-AFM)で行った。加振周波数3～5kHz、加振振幅4～6nmに設定し、形状像、振幅A、 $A \sin$ 、 $A \cos$ の4画面を各10 μ m×10 μ mの測定エリアで同時に測定し、振幅像にて金属酸化物層を目視観測により確認し、粒子最表面から母体粒子までの距離を測定し、その平均値を金属酸化物層の膜厚として算出した。具体的には、粒子の重心を通る直線との交点から算出し、直線は重心より等間隔の角度で放射状に設けられた8本の直線とする。測定を行う粒子の数は、最低でも100個以上とする。尚、測定環境は25 \pm 5で測定した。

20

【0028】

金属酸化物層4を構成する金属酸化物微粒子は通常、平均一次粒径が5～250nmであり、特に10～150nmであることが好ましい。

金属酸化物層の金属酸化物微粒子の平均一次粒径は走査型電子顕微鏡「JSM-7410」(日本電子社製)を用いて粒子の10万倍の写真を撮影し、粒子50個についてそれぞれ最大長(粒子の周上の任意の2点間のうち最大の長さ)を測定し、その個数平均値を平均一次粒径とする。

30

【0029】

金属酸化物層4は湿式法によって形成できる。

金属酸化物層4を形成する湿式法は、母体粒子を存在させること、および少なくとも化合物Aおよび化合物Bを用いること以外、上記金属酸化物(重縮合物)を製造するための公知の湿式法と同様の方法が使用できる。例えば、ゾルゲル法、界面反応法等が挙げられる。

【0030】

40

例えば、母体粒子表面に金属酸化物微粒子層をゾルゲル法によって形成する場合、母体粒子の水分散液に塩基性環境下で、金属酸化物原料(化合物Aおよび化合物B)を滴下し、系を所定時間、攪拌する。これによって、化合物Aおよび化合物Bのアルコキシ基(OR^1 、 OR^3)が加水分解された後、重縮合反応を起こし、金属原子(M^1 、 M^2)が酸素原子を介して結合する。その結果、金属酸化物微粒子が析出・形成されながら、母体粒子表面に付着して金属酸化物層4が形成される。金属酸化物層4には、図1(A)および図1(B)において微粒子間に隙間が存在するが、微粒子間の粒子表面でも化合物Aおよび/または化合物Bによる重縮合反応が起こって、微粒子間の隙間が金属酸化物によって埋まってもよい。

【0031】

50

金属酸化物層の形成に使用される金属酸化物原料としては、前記した化合物 A、化合物 B および所望により化合物 C が使用可能である。化合物 A としては、前記した化合物 A だけでなく、化合物 A のオリゴマーが使用可能であり、また 2 種類以上の化合物 A が使用されてもよい。化合物 B としては、前記した化合物 B だけでなく、化合物 B のオリゴマーが使用可能であり、また 2 種類以上の化合物 B が使用されてもよい。化合物 C としては、前記した化合物 C が使用可能であり、2 種類以上の化合物 C が使用されてもよい。オリゴマーは、アルコキシ基の加水分解反応を経て生成した 2 ~ 20 個の当該化合物の縮合物である。

【0032】

そのような金属酸化物原料は市販品として入手可能である。

10

具体的には、M¹ がケイ素原子である化合物 A およびそのオリゴマーは、例えば、KBE04（信越化学社製）、KBM04（信越化学社製）として入手可能である。

【0033】

M² がケイ素原子である化合物 B およびそのオリゴマーは、例えば、KBE-13（信越化学社製）、KBE-22（信越化学社製）KBM-22（信越化学社製）として入手可能である。

【0034】

化合物 A と化合物 B との合計使用量は、本発明の目的が達成される限り特に制限されず、通常は母体粒子 100 重量部に対して 5 ~ 50 重量部、特に 10 ~ 35 重量部が好適である。

20

【0035】

[正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子]

本発明の画像表示装置において表示粒子は通常、正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子を含むものであり、本発明においては正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子の両方が前記した金属酸化物層を有するものである。

【0036】

正帯電性表示粒子の金属酸化物層および負帯電性表示粒子の金属酸化物層はそれぞれ独立して選択されてよく、例えば、それらの金属酸化物層の構成材料、製造方法および厚み、ならびに金属酸化物微粒子の粒径等はそれぞれ独立して上記範囲内であってよい。

【0037】

30

正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子はそれぞれ独立して有機層 5 を有してもよいし、または有機層を有さなくてもよい。

金属酸化物層 4 の表面に形成される有機層 5 は有機系表面処理剤を用いて表面処理することによって製造される。詳しくは、表面に金属酸化物層が形成された母体粒子に対して、有機系表面処理剤を用いて表面処理する。

【0038】

有機系表面処理剤は、画像表示装置用表示粒子等の分野で使用される外添剤としての無機微粒子が表面処理される際に使用される有機金属化合物が使用され、例えば、有機ケイ素化合物、有機アルミ化合物、有機チタン化合物等が挙げられる。帯電性と疎水化の観点から好ましい有機系表面処理剤は有機ケイ素化合物である。有機金属化合物は有機基と、ケイ素原子、アルミニウム原子、チタン原子等の金属を含有する化合物である。有機金属化合物が有する有機基としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等から選択される少なくとも 1 つの基が挙げられる。

40

【0039】

正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子の有機系表面処理剤は、本発明の目的が達成される限り特に制限されず使用されてよいが、通常は、製造される表示粒子の帯電性に基づいて使い分けられる。例えば、正帯電性表示粒子の場合は正帯電性有機系表面処理剤が単独で使用されるか、または正帯電性有機系表面処理剤および負帯電性有機系表面処理剤が併用される。また例えば、負帯電性表示粒子の場合は負帯電性有機系表面処理剤が使用

50

される。正帯電性表示粒子の場合に、正帯電性有機系表面処理剤および負帯電性有機系表面処理剤が好ましく併用されるのは、後述するように、正帯電性ととも所定の疎水性を得るためである。正帯電性有機系表面処理剤は、表面処理に使用されることによって、表示粒子に正帯電性を付与する傾向のある有機金属化合物であり、負帯電性有機系表面処理剤は、表面処理に使用されることによって、表示粒子に負帯電性を付与する傾向のある有機金属化合物である。

【 0 0 4 0 】

正帯電性有機ケイ素化合物の具体例として、例えば、4 - アミノブチルジメチルメトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリス(2 - エチルヘキソキシ)シラン、6 - (アミノヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、p - アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3 - (1 - アミノプロポキシ)₃, 3 - ジメチル - 1 - プロペニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルジエチルメチルシラン、3 - アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、3 - アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、 γ - アミノウンデシルトリメトキシシラン、アミノ変性シリコンオイル等のアミノシランカップリング剤；N - メチル - アザ - 2, 2, 4 - トリメチルシラシクロペントラン(N-methyl-aza-2,2,4-trimethylsilacyclopentane)、N - アミノエチル - アザ - 2, 2, 4 - トリメチルシラシクロペントラン(N-aminoethyl-aza-2,2,4-trimethylsilacyclopentane)、N - n - ブチル - アザ - 2, 2 - ジメトキシシラシクロペントラン(N-n-butyl-aza-2,2-dimethoxysilacyclopentane)等の環状シラザン；およびそれらの混合物が挙げられる。

10

20

【 0 0 4 1 】

負帯電性有機ケイ素化合物の具体例として、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン等の有機シラザン；メチルハイドロジェンジシロキサン、ジメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジフェニルテトラメチルジシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、アミノ変性シロキサン等の有機シロキサン；トリメチルシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 γ - クロルエチルトリクロルシラン、 γ - クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等の有機シランカップリング剤；およびそれらの混合物が挙げられる。

30

40

【 0 0 4 2 】

負帯電性有機アルミ化合物の具体例として、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミカップリング剤；およびそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

負帯電性有機チタン化合物の具体例として、例えば、プロピルトリメトキシチタン、プロピルジメトキシメチルチタン、プロピルトリエトキシチタン、ブチルトリメトキシチタン、ブチルジメトキシメチルチタン、ブチルトリエトキシチタン、ビニルトリメトキシチタン、ビニルジメトキシメチルチタン、ビニルトリエトキシチタン、ビニルジエトキシメチルチタン、ヘキシルトリメトキシチタン、ヘキシルジメトキシメチルチタン、ヘキシル

50

トリエトキシチタン、ヘキシルジエトキシメチルチタン、フェニルトリメトキシチタン、フェニルジメトキシメチルチタン、フェニルトリエトキシチタン、フェニルジエトキシメチルチタン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシチタン、 γ -グリシドキシプロピルジメトキシメチルチタン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシチタン、 γ -グリシドキシプロピルジエトキシメチルチタン等の有機チタンカップリング剤；およびそれらの混合物が挙げられる。

【0044】

表面処理方法は、被処理物として表面に金属酸化物層が形成された母体粒子を用いること以外、画像表示装置用表示粒子等の分野で使用される外添剤としての無機微粒子の公知の表面処理方法と同様の方法が使用できる。

10

【0045】

例えば、表面に金属酸化物層が形成された母体粒子の分散液中、有機系表面処理剤を添加し、当該系を室温下または加熱下で攪拌して当該処理剤を反応させることによって、有機層を金属酸化物層上に形成できる。ただし、正帯電性有機系表面処理剤は、親水性が高く単独で用いると高疎水性が得られない。したがって、正帯電性表示粒子の表面処理では、正帯電性有機系表面処理剤で処理した後に、高疎水性が得られる負帯電性有機系表面処理剤で処理することが好ましい。

【0046】

有機層の厚みは特に制限されず、通常は0.1～50nm、好ましくは1～20nmである。

20

有機層の厚みは、金属酸化物層と同様の方法で測定することができる。粒子最表面から母体粒子までの距離を測定し、その平均値と金属酸化物層の膜厚との差分を当該有機層の厚みとして算出した。

【0047】

正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子は、例えば、互いに摩擦接触させたり、または電荷付与材料としてのキャリアに対して摩擦接触させたりすることによって、所定の極性に帯電される。帯電極性は例えば、後で詳述する画像表示装置の製造時において正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子それぞれの帯電に使用されるキャリアの種類、母体粒子に含有される樹脂、荷電制御剤の種類、有機層を構成する表面処理剤の種類等によって制御可能である。

30

【0048】

表示粒子の体積平均粒径は通常、0.5～50 μ mであり、好ましくは1～20 μ mである。正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子の体積平均粒径はそれぞれ独立して上記範囲内であればよい。

【0049】

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

測定手順としては、サンプル0.02gを界面活性剤溶液20ml（粒子を分散させるためのもので、界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で10倍希釈した界面活性剤溶液）で馴染ませた後、超音波分散を1分間行い、分散液を作製する。この分散液を、サンプルスタンド内のISOTONII（ベックマン・コールター社製）の入ったビーカーに、測定濃度10%になるまでピペットにて注入し、測定機カウントを2500個に設定して測定する。なお、マルチサイザー3のアパチャー径は100 μ mのものを使用する。

40

【0050】

正帯電性表示粒子と負帯電性表示粒子との混合割合は重量比で1/3～3/1、特に1/2～2/1が好適である。

【0051】

本発明の表示粒子、すなわち正帯電性表示粒子および負帯電性表示粒子は、画像表示装置用表示粒子の分野で公知の外添剤が外添されて使用されてよい。外添剤として、例えば

50

、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機微粒子、およびポリアクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機微粒子が挙げられる。外添剤の平均一次粒径は5 ~ 250 nm、特に10 ~ 150 nmが好適である。

【0052】

[母体粒子]

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

【0053】

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

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

母体粒子を構成する樹脂の重量平均分子量は通常、5000 ~ 200000であり、特に15000 ~ 100000が好ましい。

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

【0058】

着色剤は、特に限定されるものではなく、画像表示装置用表示粒子の分野で公知の顔料が用いられる。このうち、例えば、白色母体粒子を構成する白色顔料としては、たとえば、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられ、その中でも酸化チタンが好ましい。また例えば、黒色母体粒子を構成する黒色顔料としては、たとえば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭等が挙げられ、その中でもカー

10

20

30

40

50

ボンブラックが好ましい。着色剤の含有量は特に制限されず、例えば、樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 200 重量部であってよい。

【0059】

母体粒子には所望により、画像表示装置用表示粒子の分野で採用されている荷電制御剤が含有されてもよい。

【0060】

荷電制御剤は、特に限定されるものではなく、画像表示装置用表示粒子の分野で公知の荷電制御剤が用いられる。このうち、例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、4級アンモニウム塩化合物、ニトリイミダゾール誘導体等の負荷電制御剤を含有する母体粒子は負帯電性表示粒子用として有用である。また例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン化合物、イミダゾール誘導体等の正荷電制御剤を含有する母体粒子は正帯電性表示粒子用として有用である。荷電制御剤の含有量は特に制限されず、例えば、樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部であってよい。

10

【0061】

母体粒子の体積平均粒径は、表示粒子の体積平均粒径が上記範囲内になるような値であればよい。

【0062】

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

20

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

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

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

【0063】

[画像表示装置]

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

30

【0064】

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

【0065】

本発明に係る画像表示装置の代表的な構成断面を図 2 に示す。図 2 (a) は、基板 11、12 上に層構造の電極 15 を設け、電極 15 表面に絶縁層 16 を設けたものである。図 2 (b) に示す画像表示装置は、装置内に電極を設けていない構造のもので、装置外部に設けられた電極を介して電界を付与させ、表示粒子の移動を行えるようにしたものである。図 2 (a) および図 2 (b) における同じ符号は同じ部材を意味するものとする。図 2 は図 2 (a) および図 2 (b) を包含して意味するものとする。図 2 の画像表示装置 10 は、図に示す様に、基板 11 側より画像を視認するものとするが、本発明では基板 11 側より画像を視認するものに限定されるものではない。また、図 2 (b) に示すタイプは、装置自体に電極 15 が設けられていない分、装置の構造を簡略化させ、その製造工程を短縮化することができるメリットがある。図 2 (b) に示すタイプの画像表示装置 10 を電圧印加可能な装置にセットして電圧印加を行う様子を示すものを図 4 に示す。なお、本発明

40

50

に係る画像表示装置の断面構成は図2(a)と(b)に示すものに限定されるものではない。

【0066】

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

10

【0067】

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

20

【0068】

次に、画像表示装置10の隙間18での表示粒子の挙動について説明する。

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

【0069】

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

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

30

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

(3)基板間への電圧印加により、基板間に電界が形成される。

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

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

【0070】

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

40

【0071】

基板間への電圧印加に伴う表示粒子の移動の例を図3と図4に示す。

図3(a)は、基板11と12の間に電圧を印加する前の状態を示しており、電圧印加前は視認側の基板11近傍には正帯電した白色粒子22が存在している。この状態は画像表示装置10が白色画像を表示しているものである。また、図3(b)は、電極15に電圧を印加した後の状態を示しており、基板11に正の電圧を印加することで負に帯電した黒色粒子21が視認側の基板11近傍に移動し、白色粒子22は基板12側に移動している。この状態は画像表示装置10が黒色画像を表示しているものである。

【0072】

50

図4は、図2(b)に示した画像表示装置10に電極を有さないタイプのものを電圧印加装置30にセットし、この状態で電圧を印加する前の様子(図4(a))と電圧を印加した後の様子(図4(b))を示したものである。図2(b)に示すタイプの画像表示装置10も電極15を有する画像表示装置10と同様、基板11に正の電圧を印加することで負に帯電した黒色粒子21が視認側の基板11近傍に移動し、正に帯電した白色粒子22は基板12側に移動している。

【0073】

次に、図2に示す画像表示装置10を構成する基板11、12、電極15、絶縁層16、および隔壁17について説明する。

【0074】

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

【0075】

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

【0076】

可視光透過率が80%以上の材料としては、ガラスや石英等の可撓性を有さない無機材料や、後述する樹脂材料に代表される有機材料や金属シート等が挙げられる。このうち、有機材料や金属シートは画像表示装置にある程度の可撓性を付与することができる。可視光透過率を80%以上とすることが可能な樹脂材料としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等に代表されるポリエステル樹脂や、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、ポリメチルメタクリレート(PMMA)に代表されるアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体であるアクリル樹脂やポリエチレン樹脂等のビニル系の重合性単量体をラジカル重合して得られる透明樹脂も挙げられる。

【0077】

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

【0078】

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

【0079】

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

10

20

30

40

50

ロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等が挙げられる。

【0080】

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

【0081】

絶縁層16は電極15の表面に設けられ、絶縁層16表面で表示粒子21, 22と接触する構成となっているが、必ずしも設けなければならないというわけではない。絶縁層16は表示粒子21, 22を移動させる際に印加される電圧によって帯電量の変化を緩和する役割をもっている。また、疎水性の高い構造をもつ樹脂、凹凸を付与することによって、表示粒子との物理的な付着力を低減でき、駆動電圧を低減させる働きももっている。絶縁層16を構成する材料としては、電気絶縁性を有する薄膜化可能な材料であって、所望により透明性を有するものである。画像を視認する側に設けられる絶縁層は可視光透過率を、基板同様、80%以上とすることが好ましい。具体例として、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

【0082】

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

【0083】

隔壁17は、上下基板間の隙間18を確保するものであり、図5上段の右側および左側の図に示すように基板11, 12の縁部だけでなく、必要に応じて内部にも形成できる。隔壁17の幅、特に画像表示面18a側の隔壁の厚みは、例えば図5上段の右側の図に示すように、表示画像の鮮明性を確保する上からできるだけ薄くした方がよい。

【0084】

基板11, 12の内部に形成される隔壁17は、図5上段の右側および左側の図中、表裏方向に連続的に形成されても、断続的に形成されてもよい。

隔壁17の形状および配置を制御することにより、隔壁17により仕切られた隙間18のセルを様々な形状で配置できる。隙間18を基板11の視認方向から見た時のセルの形状および配置の例を図5下段の図に示す。セルは、図5下段の図に示すように、四角形状、三角形状、ライン状、円形状、六角形状等にて、複数個で、ハニカム状や網目状に配置することができる。

【0085】

隔壁17は、たとえば以下に挙げる方法を用いて画像を視認する側の反対側の基板上を加工処理することにより形成できる。隔壁17を形成する方法としては、たとえば、樹脂材料等によるエンボス加工や熱プレス射出成形による凹凸形成、フォトリソグラフ法やスクリーン印刷等が挙げられる。

【0086】

画像表示装置は、例えば以下に示す電子写真現像方式によって製造可能である。

2枚の基板11に、電極15および所望により絶縁層16を形成し、一对の電極付き基板を得る。表示粒子21およびキャリア210を混合することにより表示粒子21を負帯電させ、混合物(21, 210)を、図6(a)に示すように、導電性のステージ100上に置き、一方の電極付き基板を、ステージ100と所定の間隔を空けて設置する。次いで、図6(a)に示すように、電極15に正極性の直流電圧と交流電圧を印加して、負帯電性表示粒子21を付着させる。

表示粒子22およびキャリア220を混合することにより表示粒子22を正帯電させ、混合物(22, 220)を、図6(b)に示すように、導電性のステージ100上に置き、他方の電極付き基板を、ステージ100と所定の間隔を空けて設置する。次いで、図6

10

20

30

40

50

(b) に示すように、電極 15 に負極性の直流電圧と交流電圧を印加して、正帯電性表示粒子 22 を付着させる。負帯電性表示粒子を付着させた電極付き基板と、正帯電性表示粒子を付着させた電極付き基板とを、図 6 (c) に示すように、所定の間隔になるように隔壁で調整して重ね、基板周辺を接着し、画像表示装置を得ることができる。

【0087】

表示粒子を負帯電させるキャリア 210 としては、フェライト等の磁性粒子に、シクロヘキシルメタクリレート樹脂等の樹脂をコートしたコート型キャリアが有用である。

表示粒子を正帯電させるキャリア 220 としては、フェライト等の磁性粒子に、フッ素化アクリレート樹脂等の樹脂をコートしたコート型キャリアが有用である。

【実施例】

10

【0088】

< 実施例 1 >

[黒色表示粒子の製造]

(黒色母体粒子)

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

スチレンアクリル樹脂 (重量平均分子量 20,000) 100 重量部

カーボンブラック (平均一次粒径 25 nm) 10 重量部

上記混合物を二軸押出混練機で混練し、次いで、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミル粉碎機 (ターボ工業社製) で粗粉粉碎し、さらに、コアンダ効果を利用した気流分級機で微粉分級処理を行って、体積平均粒径が 8.2 μ m の黒色母体粒子を製造した。

20

【0089】

(金属酸化物層)

黒色母体粒子 30 g を純水 1000 g に分散し、アンモニア水 (28 wt %) 10 g を添加して 5 分間攪拌した。次いでテトラエトキシシラン 8.5 g とジメチルジエトキシシラン 8.5 g を 3 時間かけて滴下し、さらに室温にて 5 時間攪拌した。得られた沈殿物をろ過し、純水にて洗浄した後、60 で 24 時間乾燥し、白色母体粒子表面にシリカ微粒子層が形成された黒色表示粒子を得た。

【0090】

(黒色表示粒子の有機層)

30

金属酸化物層を形成された黒色表示粒子 10 g を室温で、シクロヘキササン 50 g とヘキサメチルジシラザン 10 g との混合液に加えて、この分散液を攪拌しながら 50 に加熱し、3 時間反応させた。次いで、この分散液中の溶媒を 50、減圧下で留去することにより、黒色表示粒子を得た。

【0091】

[白色表示粒子の製造]

(白色母体粒子)

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

スチレンアクリル樹脂 (重量平均分子量 20,000) 100 重量部

ルチル型酸化チタン (R-630; 石原産業社製) 100 重量部

40

上記混合物を二軸押出混練機で混練し、次いで、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミル粉碎機 (ターボ工業社製) で粉砕処理し、さらに、コアンダ効果を利用した気流分級機で微粉分級処理を行って、体積平均粒径が 8.0 μ m の白色母体粒子を製造した。

【0092】

(金属酸化物層)

白色母体粒子 30 g を純水 1000 g に分散し、アンモニア水 (28 wt %) 10 g を添加して 5 分間攪拌した。次いでテトラエトキシシラン 8.5 g とジメチルジエトキシシラン 8.5 g を 3 時間かけて滴下し、さらに室温にて 5 時間攪拌した。得られた沈殿物をろ過し、純水にて洗浄した後、60 で 24 時間乾燥し、白色母体粒子表面にシリカ微粒

50

子層が形成された白色表示粒子を得た。

【0093】

(白色表示粒子の有機層)

酢酸水溶液(1wt%)25gにN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン(第1処理剤)4gを加えて、室温で15分間攪拌した。その後、混合液に、金属酸化物層を形成された白色表示粒子10gを添加し、50℃で3時間攪拌した。この分散液中の溶媒を50℃、減圧下で留去した。その後、さらに、得られた白色粒子をシクロヘキサノール50gとヘキサメチルジシラザン(第2処理剤)10gとの混合液に加えて、攪拌しながら50℃に加熱し、3時間反応させた。次いで、この分散液中の溶媒を50℃、減圧下で留去することにより、白色表示粒子を得た。

10

【0094】

[白色表示粒子を帯電させるためのキャリアA]

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

【0095】

[黑色表示粒子を帯電させるためのキャリアB]

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

20

【0096】

[画像表示装置の製造]

画像表示装置は、図2(a)と同様の構造を有するように、以下の方法に従って製造した。長さ80mm、幅50mm、厚さ0.7mmのガラス基板11を2枚用意し、各基板面上には、厚さ300nmのインジウム・スズ酸化物(ITO)被膜(抵抗30Ω/□)からなる電極15を蒸着法により形成した。上記電極上に、ポリカーボネート樹脂12gを、テトラヒドロフラン80mlとシクロヘキサノン20mlの混合溶媒に溶解させてなる塗布液を、スピンコート法により塗布して厚さ3μmの絶縁層16を形成し、一対の電極付き基板を得た。

30

【0097】

黑色表示粒子1gおよびキャリアB9gを振とう機(YS-LD ヤヨイ社製)により30分間混合することにより、表示粒子を帯電させた。得られた混合物(21, 210)を、図6(a)に示すように、導電性のステージ100上に置き、一方の電極付き基板を、ステージ100と約2mmの間隔を空けて設置した。電極15とステージ100との間に、DCバイアス+50V, ACバイアス2.0kV, 周波数2.0kHzを10秒間印加して、絶縁層16上に黑色表示粒子21を付着させた。

【0098】

白色表示粒子1gおよびキャリアA9gを振とう機(YS-LD ヤヨイ社製)により30分間混合することにより、表示粒子を帯電させた。得られた混合物(22, 220)を、図6(b)に示すように、導電性のステージ100上に置き、他方の電極付き基板を、ステージ100と約2mmの間隔を空けて設置した。電極15とステージ100との間に、DCバイアス-50V, ACバイアス2.0kV, 周波数2.0kHzを10秒間印加して、絶縁層16上に白色表示粒子22を付着させた。

40

【0099】

黑色表示粒子を付着させた電極付き基板と、白色表示粒子を付着させた電極付き基板とを、図6(c)に示すように、間隔50μmになるように隔壁で調整して重ね、基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着し、画像表示装置とした。なお、2種類の表示粒子のガラス基板間への体積占有率は50%であった。白色表示粒子と黑色表示粒子との含有割合は白

50

色表示粒子／黒色表示粒子の重量比で 1 / 1 にしてある。

【 0 1 0 0 】

< 実施例 2 ～ 7 / 比較例 1 ～ 2 >

白色表示粒子および黒色表示粒子の製造時において、表 1 および表 2 に示す所定の化合物 A および化合物 B を所定の比率で用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、画像表示装置を製造した。

【 0 1 0 1 】

【 表 1 】

	黒色表示粒子			
	金属酸化物層			有機層
	化合物 A / 化合物 B =使用量(g) =使用比率	金属酸化物微粒子 (平均一次粒径:nm)	形成方法 / 厚み (nm)	負帯電性表面処理剤 / 厚み(nm)
実施例 1	テトラエトキシシラン / ジメチルジエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ (30)	湿式 / 30	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
実施例 2	テトラエトキシシラン / メチルトリエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ (30)	湿式 / 30	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
実施例 3	テトラエトキシシラン / メチルフェニルジエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ (30)	湿式 / 20	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
実施例 4	テトラエトキシシラン / メチル-3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ (30)	湿式 / 20	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
実施例 5	テトラエトキシシラン / ジメチルジエトキシシラン =3.4g:13.6g=20:80	シリカ (20)	湿式 / 20	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
実施例 6	テトラエトキシシラン / ジメチルジエトキシシラン =13.6g:3.4g=80:20	シリカ (40)	湿式 / 40	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
実施例 7	テトラエトキシシラン / ジメチルジエトキシシラン =9.6g: 9.6g=50:50	チタニア (50)	湿式 / 50	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
比較例 1	テトラエトキシシラン単独	シリカ (50)	湿式 / 50	ヘキサメチルジシラサン / 1nm
比較例 2	ジメチルジエトキシシラン単独	シリカ (10)	湿式 / 10	ヘキサメチルジシラサン / 1nm

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

【 表 2 】

白色表示粒子				
	金属酸化物層			有機層
	化合物A/化合物B =使用量(g) =使用比率	金属酸化物微粒子 (平均一次粒径:nm)	形成方法 /厚み (nm)	
実施例 1	テトラエトキシシラン/ジメチルジエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ(30)	湿式/30	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
実施例 2	テトラエトキシシラン/メチルトリエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ(30)	湿式/30	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
実施例 3	テトラエトキシシラン/メチルフェニルジエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ(20)	湿式/20	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
実施例 4	テトラエトキシシラン/メチル-3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン =8.5g:8.5g=50:50	シリカ(20)	湿式/20	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
実施例 5	テトラエトキシシラン/ジメチルジエトキシシラン =3.4g:13.6g=20:80	シリカ(20)	湿式/20	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
実施例 6	テトラエトキシシラン/ジメチルジエトキシシラン =13.6g:3.4g=80:20	シリカ(40)	湿式/40	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
実施例 7	テトラエトキシシラン/ジメチルジエトキシシラン =9.6g: 9.6g=50:50	チタニア(50)	湿式/50	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
比較例 1	テトラエトキシシラン単独	シリカ(50)	湿式/50	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm
比較例 2	ジメチルジエトキシシラン単独	シリカ(10)	湿式/10	N-(2-アミノエチル)-3- アミノプロピルトリエトキシシラン /ヘキサメチルシラン/1nm

【 0 1 0 3 】

< 評価 >

画像表示装置に対して以下の手順で直流電圧を印加し、電圧印加により得られる表示画像の反射濃度を測定することにより、表示特性を評価した。尚、電圧印加は、以下の手順で行い、印加電圧を0Vからプラス側に变化させた後、続いてマイナス側に变化させ、再

10

20

30

40

50

- び 0 V に戻る経路のヒステリシス曲線を描く様に電圧を印加した。すなわち、
- (1) 0 V から + 1 0 0 V まで 2 0 V 間隔で電圧を変化させながら印加を行う。
 - (2) + 1 0 0 V から - 1 0 0 V まで 2 0 V 間隔で電圧を変化させながら印加を行う。
 - (3) - 1 0 0 V より 0 V まで 2 0 V 間隔で電圧を変化させながら印加を行う。

上記手順で各画像表示装置に直流電圧を印加したところ、白表示の状態でプラスの電圧を印加した時に、表示が白から黒に変化することが確認された。なお、画像表示装置の視認方向上流側の電極に印加する電圧を変化させ、他方の電極は電氣的に接地させた。

【 0 1 0 4 】

コントラストは、黒色濃度と白色濃度との差、すなわち、

$$\text{コントラスト} = \text{黒色濃度} - \text{白色濃度}$$

で定義される濃度差により評価した。

黒色濃度は、画像表示装置の視認方向上流側の電極に + 1 0 0 V の電圧を印加した時に得られる表示面の反射濃度である。

白色濃度は、画像表示装置の視認方向上流側の電極に - 1 0 0 V の電圧を印加した時に得られる表示面の反射濃度である。

濃度は、反射濃度計「R D - 9 1 8 (マクベス社製) 」を用いて、表示面上の 5 カ所をランダムに測定して、その平均値とした。

【 0 1 0 5 】

(コントラスト耐久性)

繰り返し特性は、+ 1 0 0 V と - 1 0 0 V の電圧印加を交互に繰り返し、その都度反射濃度を測定したとき、コントラストが 0 . 7 0 以下になった時点での繰り返し回数に基づいて評価した。繰り返し回数が 5 0 0 0 0 回以上を優良 () 、3 0 0 0 0 回以上を合格 () 、3 0 0 0 0 回未満を不合格 (×) とした。

【 0 1 0 6 】

【 表 3 】

	コントラスト 耐久性
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	△
実施例 4	△
実施例 5	△
実施例 6	△
実施例 7	○
比較例 1	×
比較例 2	×

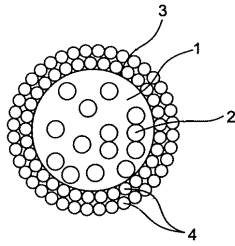
【 符号の説明 】

【 0 1 0 7 】

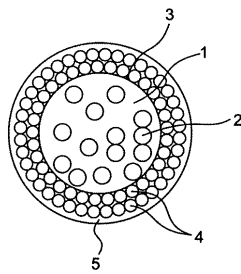
1 : 樹脂、2 : 着色剤、3 : 母体粒子、4 : 金属酸化物層、5 : 有機層、1 0 : 画像表示装置、1 1 : 1 2 : 基板、1 5 : 電極、1 6 : 絶縁層、1 7 : 隔壁、1 8 : 隙間、1 8 a : 画像表示面、2 1 : 黒色表示粒子、2 2 : 白色表示粒子。

【図 1】

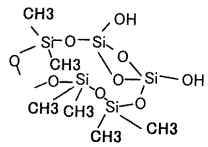
(A)



(B)

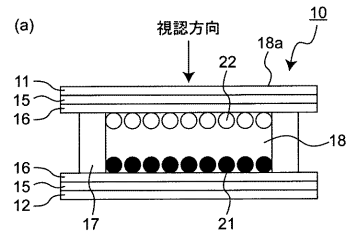


(C)

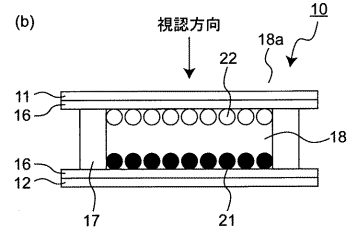


【図 2】

(a)

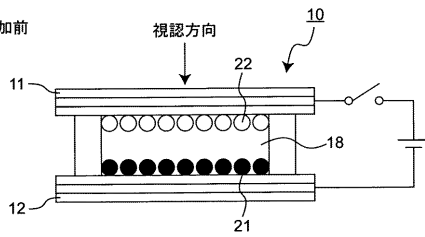


(b)

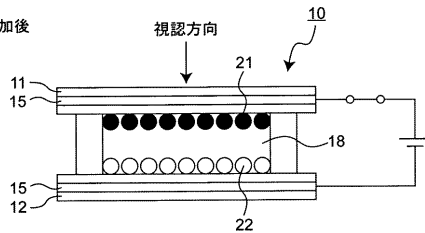


【図 3】

(a) 電圧印加前

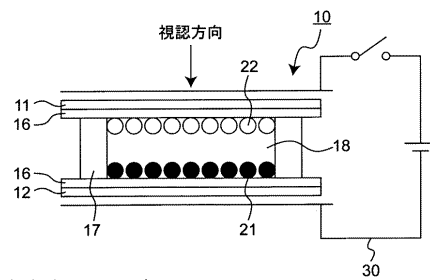


(b) 電圧印加後

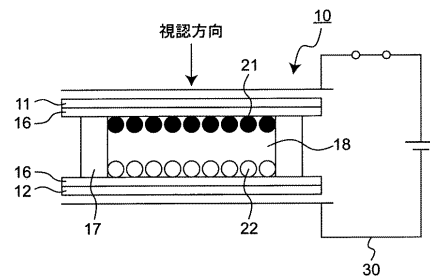


【図 4】

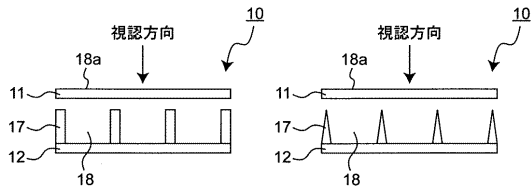
(a) 電圧印加前 (スイッチOFF)



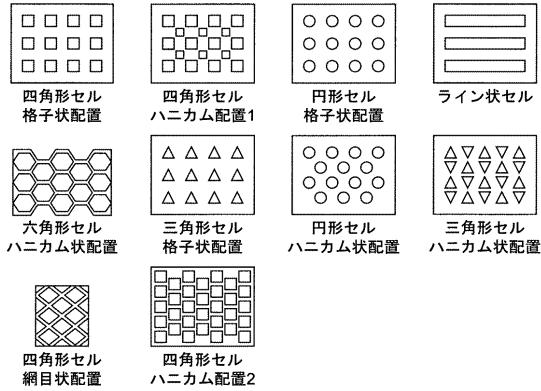
(b) 電圧印加後 (スイッチON)



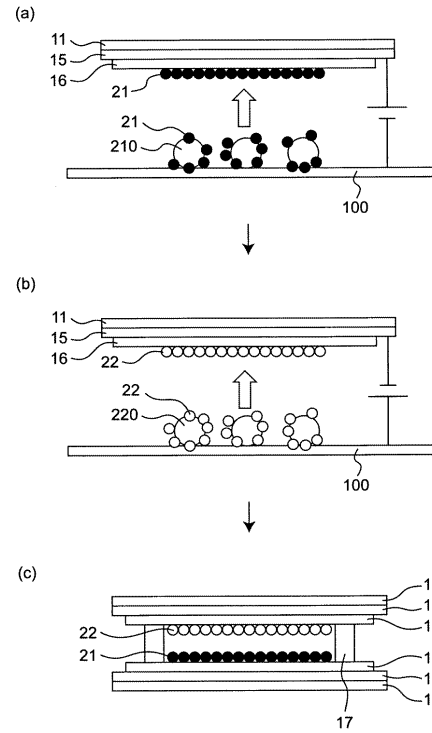
【図5】



◎ 画像表示面（視認方向から見た基体11）



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 奥山 奥士
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
- (72)発明者 細谷 幸夫
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
- (72)発明者 内野 哲
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
- (72)発明者 金野 寛之
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
- (72)発明者 神山 幹夫
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

Fターム(参考) 2K101 AA04 BA02 BB43 BC45 BE07 BE09 BE19 BE26 EE02 EJ14

EJ23