

(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2005-200613

(P2005-200613A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

C08J 3/12

C08J 3/12

2H089

G02F 1/1339

G02F 1/1339 500

4FO7O

// C08L 101:00

C08L 101:00

(21) 出願番号

特願2004-10753 (P2004-10753)

(22) 出願日

平成16年1月19日 (2004.1.19)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72) 発明者	上羽 允子 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(72) 発明者	脇屋 武司 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(72) 発明者	上野山 伸也 滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学 工業株式会社内
F ターム(参考)	2H089 MA03X NA09 PA09 QA05 QA11 QA13 TA01 TA04 TA06 4F070 AA26 BB08 DB04 DC03

(54) 【発明の名称】被覆粒子、液晶表示素子用スペーサ及び液晶表示素子

## (57) 【要約】

【課題】凝集を引き起こすことがなく、低温低圧条件下で透明電極基板等への圧着を行った場合であっても透明電極基板等への固着性に優れ、液晶表示素子用スペーサ等に好適に用いることができる被覆粒子、該被覆粒子を用いてなる液晶表示用スペーサ及び液晶表示素子を提供する。

【解決手段】基材粒子と前記基材粒子を被覆するコアシェル粒子とからなる被覆粒子であって、前記コアシェル粒子は、コア粒子と前記コア粒子の表面に形成されたシェル層とからなる被覆粒子。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基材粒子と前記基材粒子を被覆する中空粒子とからなることを特徴とする被覆粒子。

**【請求項 2】**

基材粒子が 2 % 变形した際に、中空粒子が变形及び / 又は破壊されることを特徴とする請求項 1 記載の被覆粒子。

**【請求項 3】**

中空粒子の空隙率が 10 % 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の被覆粒子。

**【請求項 4】**

基材粒子及び中空粒子は、有機化合物からなることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載 10 の被覆粒子。

**【請求項 5】**

中空粒子によって基材粒子表面が単層で被覆されていることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の被覆粒子。

**【請求項 6】**

被覆粒子 1 g と 10 mL の超純水とを石英管に封入し、120 、 24 時間抽出したときに、前記超純水中に抽出されるイオンの濃度が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の被覆粒子。

**【請求項 7】**

請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の被覆粒子からなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。 20

**【請求項 8】**

請求項 7 記載の液晶表示素子用スペーサを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、被覆粒子、該被覆粒子を用いてなる液晶表示用スペーサ及び液晶表示素子に関する。 30

**【背景技術】****【0002】**

基材粒子の表面の一部を樹脂により被覆した粒子（以下、被覆粒子ともいう）は、基材粒子に耐熱性、耐磨耗性、絶縁性、導電性、撥水性、接着性、分散性、光沢、着色等の性能を付与することができ、種々の充填剤、改質剤としてフィルム、粘着剤、接着剤、塗料等に用いられている。なかでも、高度に粒径の制御された基材粒子の表面に接着性の被覆樹脂層を設けることで、透明電極基板等への固着性を付与した被覆粒子は、液晶表示用のスペーサや、燃料電池等のセル基板間のギャップ材として用いた場合、基板間で移動がおこらず、被覆粒子の配置に偏りが生じにくくなることが期待されている。

**【0003】**

このような被覆粒子としては、例えば、特許文献 1 には、粒子表面にグラフト重合により接着性の被覆層を形成させた被覆液晶表示用スペーサが開示されており、特許文献 2 には、母粒子表面に母粒子より小さい接着性の子粒子を高速気流中加熱により付着させた被覆液晶表示素子用スペーサが開示されており、特許文献 3 には、母粒子の表面に母粒子より粒径が小さくかつ母粒子と電荷の符号が異なる子粒子を静電引力により被覆することによって得られた被覆液晶表示用スペーサが開示されている。 40

**【0004】**

しかし、従来の被覆粒子では、ガラス基板上に確実に固着させるためには、被覆層を形成する熱可塑性樹脂に長鎖アルキル基を有する重合性单量体 50 % 以上含有せることが必要であり、このため、被覆層のガラス転移温度 ( Tg ) が室温以下となり、被覆粒子同士の合着、凝集を引き起こすといった問題があった。この問題を解決するため、特許文献 4 50

では、長鎖アルキル基を有する重合性単量体の含有量を50%未満とすることによるTgが50℃以上の子粒子を用い、特許文献3に開示されている方法と同様の方法で得られる被覆液晶表示用スペーサが開示している。しかし、被覆層全体のTgが50℃以上であるため、ガラス基板間で充分な固着性を得るために熱圧着の条件を厳しくする必要があり、ガラス基板に大きな負担がかかるといった問題があった。

## 【0005】

【特許文献1】特開平8-328018号公報

【特許文献2】特開平9-235527号公報

【特許文献3】特開2002-131757号公報

【特許文献4】特開2003-374766号公報

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記に鑑み、低温低圧条件下で透明電極基板等への圧着を行っても透明電極基板等への固着性に優れ、液晶表示素子用スペーサ等に好適に用いることができる被覆粒子、該被覆粒子を用いてなる液晶表示用スペーサ及び液晶表示素子を提供することを目的する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、基材粒子と前記基材粒子を被覆する中空粒子とからなる被覆粒子である。

20

以下に本発明を詳述する。

## 【0008】

本発明の被覆粒子は、基材粒子と該基材粒子を被覆する中空粒子とからなる。

上記基材粒子としては特に限定されず、例えば、単一の原料のみからなる構造；複数の原料が層状に構成されたコアシェル構造等が挙げられる。なかでも、基材粒子に機械的特性や電気的特性等の種々の特性を付与することができることから、コアシェル構造が好適である。

## 【0009】

上記基材粒子を構成する材料としては特に限定されず、公知のシリカ等の無機化合物や有機化合物等が挙げられる。なかでも、本発明の被覆粒子が液晶表示素子スペーサとして用いられる場合に、圧着時に変形して接合面積を増やすことができ、透明電極基板間のギャップ安定性や固着性に優れることから、有機化合物が好ましい。

30

## 【0010】

上記有機化合物としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂、ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂等のフェノール樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂等のメラミン樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂等のベンゾグアナミン樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、エボキシ樹脂、(不)飽和ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン等からなるものが挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和基を有する種々の重合性単量体を1種又は2種以上重合させてなる樹脂を用いてなるものは、好適な硬さを得やすいことから好ましい。

40

## 【0011】

上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、非架橋性の単量体でも架橋性の単量体でもよい。

上記非架橋性の単量体としては、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体；メチル(メタ)

50

アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の酸素原子含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル含有单量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル等の酸ビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレン、メチルペンテン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素等が挙げられる。

## 【0012】

上記架橋性の单量体としては、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート；グリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリ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)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル等；-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、ビニルトリメトキシシラン等のシラン含有单量体；フタル酸等のジカルボン酸類；ジアミン類；ジアリルフタレート、ベンゾグアナミン、トリアリルイソシアネート等が挙げられる。

## 【0013】

上記基材粒子の平均粒子径の好ましい下限は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $1000\text{ }\mu\text{m}$ である。 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、基材粒子製造時に凝集が生じやすく、また、このような小さな粒径の基材粒子を用いて製造した被覆粒子は、液晶表示素子用スペーサとして使用することができないことがある。 $1000\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサとして使用できないことがある。

なお、上記基材粒子の平均粒子径は光学顕微鏡、電子顕微鏡、粒度分布計、動的光散乱粒度分布計、レーザー回折粒度分布計等を用いて計測した粒子径を統計的に処理して求めることができる。

## 【0014】

上記基材粒子の平均粒子径の変動係数は $10\%$ 以下であることが好ましい。 $10\%$ を超えると、得られる被覆粒子を液晶表示素子用スペーサ等の基板間のギャップ材として用いると、相対向する透明電極基板間隔を任意に制御することが困難になる。なお、上記変動係数とは、粒子径分布から得られる標準偏差を平均粒子径で除して得られる数値である。

上記基材粒子の $10\%K$ 値の好ましい下限は $1000\text{ MPa}$ 、好ましい上限は $15000\text{ MPa}$ である。 $1000\text{ MPa}$ 未満であると、得られる被覆粒子の強度が不充分であるため、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサに用いると、圧縮変形させたときに粒子の破壊が生じスペーサとしての機能を果たさなくなることがあり、 $15000\text{ MPa}$ を超えると、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサに用いると、透明電極基板を傷つけることがある。より好ましい下限は $2000\text{ MPa}$ 、より好ましい上限は $10000\text{ MPa}$ である。なお、上記 $10\%K$ 値は、微小圧縮試験器(例えば、島津製作所製PCT-200等)を用い、粒子を直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のダイアモンド製円柱からなる平滑圧子端面で、圧縮速度 $2.6\text{ mN/s}$ 、最大試験荷重 $10\text{ g}$ の条件下で圧縮した場合の圧縮変位( $\text{mm}$ )を測定し、下記式により求めることができる。

10

20

30

40

50

## 【0015】

$$K \text{ 値} (N / mm^2) = (3 / 2) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F : 粒子の 10 % 圧縮変形における荷重値 (N)

S : 粒子の 10 % 圧縮変形における圧縮変位 (mm)

R : 粒子の半径 (mm)

## 【0016】

なお、10 % K 値が上記条件を満たす基材粒子を得るために、基材粒子は、上述のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体を重合させてなる樹脂からなることが好ましく、この場合、構成成分として架橋性単量体を少なくとも 20 重量 % 以上含有することがより好ましい。

10

## 【0017】

上記基材粒子は、回復率が 20 % 以上であることが好ましい。20 % 未満であると、得られる被覆粒子を圧縮した場合に変形しても元に戻らないため接続不良を起こすことがある。より好ましくは 40 % 以上である。なお、上記回復率とは、粒子に 9.8 mN の荷重を負荷した後の回復率をいう。

## 【0018】

このような基材粒子の製造方法としては、従来公知の方法を用いることができ特に限定されないが、例えば、エマルジョン重合法、転相乳化重合、懸濁重合法、分散重合法、シード重合法、ソープフリー析出重合法等が挙げられる。なかでも粒径の制御性に優れるシード重合法が好適である。

20

また、上記基材粒子として市販されているものを用いることもできる。

## 【0019】

なお、上記シード重合とは、分散重合や乳化重合等にて合成した種粒子を水中に単分散させ、該種粒子に更に単量体を油溶性重合開始剤等とともに吸収させた後、目的とする粒径にまで膨らませ加熱等により重合させる方法である。上記シード重合は、分級することなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造する目的に適する。

## 【0020】

上記シード重合法により基材粒子を作製する場合、上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後に得られる基材粒子の粒子径分布にも反映されるのでできるだけ単分散であることが好ましく、CV 値として 10 % 以下であることが好ましい。

30

## 【0021】

上記油溶性重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。

## 【0022】

また、上記シード重合に際しては、必要に応じて界面活性剤や分散安定剤を用いてよい。

40

上記界面活性剤としては、媒体中に可溶の高分子、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤等を適宜使用することができる。また、上記分散安定剤としては、通常、媒体に可溶の高分子が用いられ、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

## 【0023】

本発明の被覆粒子において、上記基材粒子は、中空粒子により被覆されている。

上記中空粒子は、その内部に大きな空隙が 1 つ形成された構造であってもよく、また、複数個の空隙が形成されていてもよく、更にその内部に複数の小さな空隙が形成されスポンジ状となった構造であってもよい。また、上記中空粒子の内部がスポンジ状である場合、各空隙は、互いに連通していてもよく、独立していてもよく、これらが混在していてもよ

50

い。更に、上記中空粒子は、その内部に形成された空隙が表面に開孔していてもよい。

【0024】

上記中空粒子の空隙率は10%以上であることが好ましい。10%未満であると、基材粒子を中空粒子で被覆する効果が余り得られず、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサに用いると、高い圧力をかけないと基材粒子と透明電極基板との間から中空粒子を排除しきれず、透明電極基板を傷つけることがある。

なお、上記空隙率とは、上記中空粒子の空隙部分を含んだ全体の体積に占める空隙部分の割合のことをいい、この中空粒子の空隙率は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）による粒子断面の観察や粒子比重を測定することによって得られる。

【0025】

また、上記中空粒子は、基材粒子が2%変形した際に、変形及び／又は破壊されることが好ましい。2%を超えると、透明電極基板等の接続を行う際に厳しい圧着条件で行う必要があり、透明電極基板等を損傷するおそれがある。

このような中空粒子が基材粒子に被覆された本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサとして用い、圧着により透明電極基板等の接続を行う場合、圧着条件が低圧であっても上記基材粒子と透明電極基板との間に被覆された中空粒子が変形又は破壊されやすく、また、この変形又は破壊された中空粒子が上記基材粒子と透明電極基板との間に残留する量も少ないため、基材粒子と透明電極基板とを直接接続することができる。

【0026】

上記中空粒子を構成する材料としては特に限定されないが、基板等を圧着により接続する際に変形や破壊されやすいことから有機化合物からなることが好ましい。

上記有機化合物としては特に限定されず、例えば、上述の基材粒子に用いられる有機化合物等が挙げられる。

なお、上記中空粒子を構成する材料としては上記有機化合物に限定されることはなく、例えば、シリカ等の無機化合物からなるものであってもよい。

【0027】

なお、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサとして用いる場合、上記中空粒子を構成する材料は、固着性を有しており、液晶表示素子のセルガラス圧着時の温度条件下で軟化されるものが好ましく、より好ましくは圧着時の温度条件下によってセルガラスに固着し、液晶等を汚染することのないものである。本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサとして用いた場合に、液晶を汚染することなくセルガラスとの強固な固着性を得ることができるからである。

【0028】

上記中空粒子を製造する方法としては特に限定されず、公知の方法により製造することができる。例えば、ミニエマルジョン重合法、エマルジョン重合法、転相乳化重合、マイクロサスペンジョン重合法、懸濁重合法、分散重合法、シード重合法、ソープフリー析出重合法等が挙げられる。これらの中でも中空率の制御性に優れるミニエマルジョン重合法又はシード重合法が好適に用いられる。また、中空粒子として市販されているものを用いることもできる。

【0029】

上記中空粒子の粒子径は、基材粒子の粒子径及び本発明の被覆粒子の用途によても異なるが、基材粒子の粒子径の1/10以下であることが好ましい。1/10を超えると、基材粒子の物性が、中空粒子の物性によって支配されることがあり、基材粒子を用いる効果が得られにくくなることがある。更に好ましくは、中空粒子の粒子径の下限は、10nm、好ましい上限は2000nmである。

また、上記中空粒子の粒子径が上記基材粒子の1/10以下である場合、後述するヘテロ凝集法により本発明の被覆粒子を製造する際に、効率よく基材粒子上に中空粒子を吸着させることができる。

なお、大きな中空粒子により被覆された隙間に小さな中空粒子が入り込み、被覆密度を向上できるため、粒子径の異なる2種以上の中空粒子を併用してもよい。この際、小さな中

10

20

30

40

50

空粒子の粒子径は大きな中空粒子の粒子径の1/2以下であることが好ましく、また、小さな中空粒子の数は大きな中空粒子の数の1/4以下であることが好ましい。

### 【0030】

上記中空粒子は、粒子径のCV値が20%以下であることことが好ましい。20%を超えると、得られる被覆粒子の被覆層の厚さが不均一となり、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサ等の基板間のギャップ材として用いられる場合、透明電極間で圧着する際に均一に圧力がかけにくくなり、固着不良を起こすことがある。なお、上記粒子径のCV値は、下記式により算出することができる。

$$\text{粒子径のCV値(%)} = \text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径} \times 100$$

上記粒子径分布の測定方法としては、基材粒子を被覆する前は粒度分布計等で測定できるが、被覆した後はSEM写真の画像解析等で測定することができる。

### 【0031】

本発明の被覆粒子は、このような中空粒子が基材粒子の表面に被覆されているのであるが、上記中空粒子は、その表面積の20%以下が上記基材表面粒子の表面と接触していることが好ましい。20%を超えると、上記中空粒子の変形が大きく、得られる被覆粒子の被覆層の厚さが不均一となることがある、なお、下限については特に限定されず、中空粒子と基材粒子とが、例えば鎖長の長いポリマー等により結ばれている場合には、実質的に0%であってもよい。

### 【0032】

本発明の被覆粒子は、上記基材粒子の表面の5%以上が上記中空粒子により被覆されていることが好ましい。5%未満であると、充分な固着性が得られない。

なお、上記基材粒子表面の中空粒子による被覆率は、中空粒子の添加量（濃度）、中空粒子表面の電荷密度、基材粒子表面に導入する官能基の量（密度）、水及び/又は有機溶媒のpH及び/又はイオン強度等によって制御可能である。

### 【0033】

上記中空粒子は、上記基材粒子の表面に単層で被覆されていることが好ましい。中空粒子の粒子径を制御することで、容易に本発明の被覆粒子の粒子径を均一なものとすることができます、本発明の被覆粒子を用いて圧着により透明電極基板等の接続を行う際、被覆粒子に加わる圧力を均一なものとすることができます、本発明の被覆粒子と透明電極基板とを確実に固着させることができます。

### 【0034】

本発明の被覆粒子において、上記中空粒子と基材粒子との結合方法としては特に限定されないが、物理的な吸着や化学的な吸着いずれを用いてもよい。物理的な吸着方法としては、例えば、高速攪拌機やハイブリタイザー等の乾式方法等が挙げられる。しかしながら、上記高速攪拌機やハイブリダイザー等を用いた乾式方法により基材粒子表面に中空粒子を導入すると、必要以上の圧力や摩擦熱等の負荷がかかりやすくなる。この際、中空粒子が基材粒子との衝撃や摩擦熱により変形又は破壊し、被覆粒子の膜厚が不均一になったり、中空粒子が積層付着し、被覆層の制御が困難になったりするため、上記中空粒子と基材粒子とは、化学結合していることが好ましく、共有結合していることが更に好ましい。上記中空粒子と上記基材粒子とが化学結合していると、ファンデルワールス力や静電気力のみによる結合に比べて結合力が強く、中空粒子が基材粒子から剥がれ落ちるのを防ぐことができる。また、この化学結合は基材粒子と中空粒子との間にのみ形成され、中空粒子同士が結合することはないので、中空粒子による被覆層は単層となる。このことから、基材粒子及び中空粒子として粒子径の揃ったものを用いれば、容易に本発明の被覆粒子の粒子径を均一なものとすることができます。

### 【0035】

上記中空粒子を上記基材粒子に共有結合させる方法としては、例えば、表面にNH<sub>2</sub>基を有する基材粒子（例えば、ポリアリルアミンを分散安定剤に用いて懸濁重合によって得られたジビニルベンゼンを主成分とする粒子）の表面のNH<sub>2</sub>基に、ミニエマルジョン重合等によって得られた表面にエポキシ基を有する中空粒子のエポキシ基を反応させる方法等

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0036】

本発明の被覆粒子は、中空粒子によって基材粒子表面が単層で被覆されていることが好ましい。単層であると、被覆粒子の粒径の制御がしやすくなる。なお、中空粒子によって基材粒子表面を単層で被覆する方法としては、後述するヘテロ凝集法が好ましい。

【0037】

本発明の被覆粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、静電相互作用、ドライブレンド法、融解分散冷却法、溶解分散乾燥法、ヘテロ凝集法、スプレードライ法、界面重合法等で基材粒子の表面に中空粒子を導入し、中空粒子と基材粒子とを化学結合させる方法が挙げられる。基材粒子の表面が導電性の金属からなり、単層の中空粒子で被覆する場合、中空粒子の導入の際にはヘテロ凝集法が好適に用いられる。

10

【0038】

上記ヘテロ凝集法は、水及び／又は有機溶剤中で中空粒子を基材粒子表面に凝集させことにより導電性を有する金属からなる基材粒子表面に均一に中空粒子を被覆することができる。また、水及び／又は有機溶剤が介在することにより、溶媒効果により基材粒子表面又は基材粒子表面に導入された官能基と中空粒子の官能基との化学反応が迅速に起こるため、必要以上の圧力を必要とせず、また、系全体の温度の制御も容易であるため、基材粒子への負荷が小さくなる。また、中空粒子が過剰の熱により変形や破壊するといった問題が起りにくくなり、被覆の精度が極めて高くなる。

20

上記有機溶剤としては、中空粒子を溶解しないのもであれば特に限定されない。

【0039】

本発明の被覆粒子は、被覆粒子1gと10mLの超純水とを石英管に封入し、120、24時間抽出したときに、上記超純水中に抽出されるイオンの濃度が10ppm以下であることが好ましい。10ppmを超えると、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサとして用いた場合、被覆粒子に起因するイオン成分等により液晶を汚染することがある。このような抽出されるイオンの濃度を達成する方法としては特に限定されないが、上記被覆粒子を構成する基材粒子又は被覆する中空粒子を以下の方法により作製する方法が挙げられる。

30

【0040】

即ち、イオン性官能基を有する重合性单量体を含む重合性单量体混合物と、ノニオン性重合開始剤とを含有する重合性組成物を水中に均一に分散した状態で重合して表面にイオン性官能基を有する基材樹脂又は中空粒子となる樹脂微粒子を得る。更に、得られた樹脂微粒子のイオン性官能基を非イオン性官能基に変換する方法により基材粒子又は被覆する中空粒子を作製したり、基材粒子を中空粒子で被覆した後、被覆粒子表面のイオン性官能基を非イオン性官能基に変換したりすることによって作製する。

30

【発明の効果】

【0041】

本発明の被覆粒子は、基材粒子の表面に容易に軟化／変形されやすい中空粒子が被覆されたものであるため、中空粒子の材料がガラス転移温度( $T_g$ )の高い物質を使用することができ、その結果、凝集を引き起こすことなく、長期安定性に優れたものとなる。

40

また、透明電極基板等への圧着を低温低圧条件下で行った場合であっても、中空粒子が容易に軟化及び変形されて基材粒子と透明電極基板との固着剤として作用するため、透明電極基板と被覆粒子との固着性に優れたものとすることができます。また、中空粒子を用いることで、基材粒子と透明電極基板との間からはみ出す中空粒子を構成する樹脂の量も少なくなるため、基材粒子の見かけ粒径が必要以上に大きくならず、また、樹脂による液晶汚染が発生しにくくなる。

【0042】

また、本発明の被覆粒子の中空粒子を基材粒子に対して共有結合させる場合、中空粒子が基材粒子の表面から剥がれることを防止することができ、粒径の揃った被覆粒子を得ることができる。

50

更に、本発明の被覆粒子 1 g と 10 mL の超純水とを石英管に封入し、120 、 24 時間抽出したときに、上記超純水中に抽出されるイオンの濃度が 10 ppm 以下である場合、本発明の被覆粒子を液晶表示素子用スペーサとして用いて液晶表示素子を製造すると、液晶表示素子用スペーサと液晶とが直接接触する滴下工法により作製した場合であっても、液晶表示素子用スペーサの成分がイオンとして液晶中に溶出することがないため、液晶が汚染されることもない。

本発明の被覆粒子を用いてなる液晶表示素子用スペーサもまた、本発明の 1 つである。

更に、本発明の液晶表示素子用スペーサを用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の 1 である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

10

#### 【0043】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0044】

##### (合成例 1)

イオン交換水 10000 重量部、ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、「G H - 20」）30 重量部、及び、ポリアリルアミン（日東紡社製、「P P A - H - 10 C」）10 重量部の溶液に、ジビニルベンゼン 100 重量部及び過酸化ベンゾイル 1 重量部の混合液を、孔径約 0.8 マイクロメートルの S P G 膜を用いて分散させ、90 で 10 時間重合を行った。洗浄後、分級を行い平均粒径 5 μm (C V 値 5 %) の表面にアミノ基を有する基材粒子を得た。 20

#### 【0045】

##### (合成例 2)

ドデシルメルカプタン 10 重量部、スチレン 95 重量部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド 5 重量部、イオン交換水 1000 重量部に、A I B A 1 重量部、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド 1 重量部を添加し、70 で 8 時間重合させ、平均粒径 80 nm (C V 値 10 %) のラテックス分散液を得た。このラテックスを種粒子として用い、このラテックスを固形分で 10 重量部、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド 2 重量部、及び、A I B A 1 重量部をイオン交換水 900 重量部に分散させた。これに、メチルメタクリレート 40 重量部、グリシジルメタクリレート 20 重量部、スチレン 30 重量部、及び、ジビニルベンゼン 10 重量部の混合物を加えて、室温で 48 時間攪拌したところ、上記物質のほとんどが種粒子に吸収された。引き続き、これを 60 で 6 時間重合したところ、平均粒径 180 nm (C V 値 10 %) の中空粒子（1）の分散液が得られた。この粒子分散液を乾燥させ、透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子の中央部が透けており、内径は 90 nm であった（中空率 12.5 %）。また、この粒子のガラス転移温度（Tg）は 107 であった。この中空粒子（1）の分散液を遠心分離によりアセトンに置換し、中空粒子（1）のアセトン分散液（1）を得た。 30

#### 【0046】

##### (合成例 3)

合成例 2 と同様にして得られたラテックスを種粒子に用い、このラテックスを固形分で 10 重量部及びドデシルトリメチルアンモニウムクロライド 2 重量部をイオン交換水 900 重量部に分散させた。これに、メチルメタクリレート 40 重量部、グリシジルメタクリレート 20 重量部、スチレン 30 重量部、過酸化ベンゾイル 1 重量部、ジビニルベンゼン 10 重量部、及び、エタノール 40 重量部の混合物を加えて、室温で 48 時間攪拌したところ、上記物質のほとんどが種粒子に吸収された。引き続き、これを 60 で 6 時間重合したところ、平均粒径 160 nm (C V 値 10 %) の中実粒子（1）の分散液が得られた。この粒子分散液を乾燥させ、透過型電子顕微鏡で観察したところ、この粒子には空隙は認められなかった。また、この粒子のガラス転移温度（Tg）は 107 であった。この中実粒子（1）の分散液を遠心分離によりアセトンに置換し、中実粒子（1）のアセトン分散液（1）を得た。 40

50

**【 0 0 4 7 】**

(実施例 1 )

合成例 1 で得られた基材粒子 10 重量部をアセトンに分散させ、合成例 2 で得られた中空粒子 (1) のアセトン分散液 (1) を固形分で 10 重量部添加し、室温で 3 時間攪拌した。濾過後、更にアセトンで洗浄し、乾燥させて被覆粒子 (1) を得た。

**【 0 0 4 8 】**

(比較例 1 )

合成例 1 で得られた基材粒子 10 重量部をアセトンに分散させ、合成例 3 で得られた中実粒子 (1) のアセトン分散液 (1) を固形分で 10 重量部添加し、室温で 3 時間攪拌した。濾過後、更にアセトンで洗浄し、乾燥させて被覆粒子 (2) を得た。

10

**【 0 0 4 9 】**

(被覆状態の観察 )

実施例 1 及び比較例 1 で得られた被覆粒子 (1) 及び (2) を走査電子顕微鏡 (S E M ) により表面観察したところ、被覆粒子 (1) の中空粒子 (1) 、及び、被覆粒子 (2) の中実粒子 (1) は、ともに基材粒子の表面に単層で被覆されていた。

**【 0 0 5 0 】**

(固着性の評価 )

実施例 1 及び比較例 1 で得られた被覆粒子 (1) 及び (2) のそれぞれを液晶パネル用透明電極板の表面に散布し、同じ透明電極板で挟み込んだ後、ホットプレート上で 120 、 30 分の条件で加熱した。その後、非加熱面の透明電極を取り除き、エアーブロー試験を行った。このエアーブロー試験では、光学顕微鏡を用いて所定領域内の被覆粒子の個数を計測した後、エアガン (0.3 M P a ) を用い、液晶パネル用透明電極基板の表面より 10 c m 離れた距離から空気を 5 秒間吹き付け、所定領域内に残留した被覆粒子の個数を再計測し、以下の式による値をエアーブロー残存率とした。

20

**【 0 0 5 1 】**

エアーブロー残存率 = (エアーブロー後の粒子の個数) / (エアーブロー前の粒子の個数) × 100

**【 0 0 5 2 】**

その結果、実施例 1 に係る被覆粒子 (1) のエアーブロー残存率は 98 % と非常に高く、固着されていたのに対し、比較例 1 に係る被覆粒子 (2) のエアーブロー残存率は 63 % と非常に低く、固着性が低かった。

30

**【 産業上の利用可能性 】****【 0 0 5 3 】**

本発明は、上記の構成よりなるので、低温低圧条件下で透明電極基板等への圧着を行っても透明電極基板等への固着性に優れ、液晶表示素子用スペーサ等に好適に用いることができる被覆粒子、該被覆粒子を用いてなる液晶表示用スペーサ及び液晶表示素子を提供することができる。