

(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2009-216964

(P2009-216964A)

(43) 公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.
G02B 26/00 (2006.01)

F I
G02B 26/00

テーマコード(参考)
2H141

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2008-60518(P2008-60518)
(22) 出願日 平成20年3月11日(2008.3.11)

(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 100078754
弁理士 大井 正彦
(72) 発明者 白井 亜弥
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 長瀬 達也
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

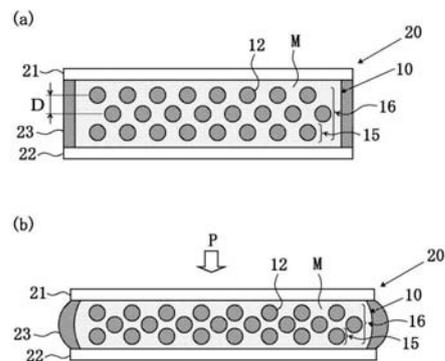
(54) 【発明の名称】 表示部材

(57) 【要約】

【課題】 外部からの刺激を受けることにより構造色が変化して得られる表示色を高い応答速度で得ることができ、かつ、経時変化や温度や湿度などの環境条件による表示色の変動(劣化)の程度が小さく抑制される表示部材の提供。

【解決手段】 表示部材は、球体およびマトリックスよりなり、構造色を発現する表示層が、セル枠内に封入されてなる構成を有し、外部からの刺激を受けることにより構造色変化を生じるものであって、セル枠が、外部からの刺激を受けることにより変形を生じ、これに伴って構造色変化を生じさせる可変形部位を有し、当該セル枠における表示層の上方に位置する部分が透光性を有するものであり、表示層が、マトリックス中に、固体の球体が面方向に規則的に配された球体層が複数、厚み方向に規則的に配された周期構造体が形成されたものであり、マトリックスが、融点が50以下であるイオン液体よりなることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

球体およびマトリックスよりなり、構造色を発現する表示層が、セル枠内に封入されてなる構成を有し、外部からの刺激を受けることにより構造色変化を生じる表示部材であって、

前記セル枠が、前記外部からの刺激を受けることにより変形を生じ、これに伴って構造色変化を生じさせる可変形部位を有し、

当該セル枠における表示層の上方に位置する部分が透光性を有するものであり、

前記マトリックスが、融点が 50 以下であるイオン液体により形成されていることを特徴とする表示部材。

10

【請求項 2】

前記セル枠を構成するすべての材料が、前記イオン液体による揮発成分の透過率が 1 質量% 以下のものであることを特徴とする請求項 1 に記載の表示部材。

【請求項 3】

球体の屈折率とマトリックスの屈折率との差の絶対値が、0.02 ~ 2.0 であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の表示部材。

【請求項 4】

球体の平均粒径が 50 ~ 500 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の表示部材。

20

【請求項 5】

構造色は、下記式 (1) で表される色であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の表示部材。

式 (1) : $\lambda = 2 n D (\cos \theta)$

〔ただし、上記式 (1) において、 λ は構造色のピーク波長、 n は下記式 (2) で表される表示層の屈折率、 D は球体層の層間隔、 θ は表示部材の垂線との観察角である。〕

式 (2) : $n = \{n_a \cdot c\} + \{n_b \cdot (1 - c)\}$

〔ただし、上記式 (2) において、 n_a は球体の屈折率、 n_b はマトリックスの屈折率、 c は表示層における球体の体積率である。〕

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、センサー、ディスプレイ、パネル、シート、ラベルなどとして利用することができる、外部からの刺激を受けることにより構造色に変化する表示部材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、色素などの光の吸収によらない色表示の方法として、構造色を用いる方法が注目されている。構造色は、光の反射を利用するために高反射率で高い彩度が得られることや、褪色しにくいことなどの特性を有し、特に、センサーやディスプレイなどの表示部材としての利用が目されている。

【0003】

40

このような構造色の特性を利用した表示部材として、固体粒子によって形成された周期構造体の粒子間に弾性体ゲルを充填させたものであって、外部からの刺激を受けたときに構造色が可逆的に変化するものが提案されている (特許文献 1 および特許文献 2 参照。)

【0004】

しかしながら、特許文献 1 および特許文献 2 に開示される表示部材においては、弾性体ゲルは水などの液体を多量に含有するものであるため、当該液体が経時変化や温度や湿度などの環境条件により揮発し、この揮発による体積変化が生じ、外部からの刺激を受けることにより構造色に変化して得られる表示色が劣化してしまう、という問題がある。また、これらの表示部材においては、外部からの刺激に対する構造色の変化について、未だ十

50

分に高い応答速度が得られるとはいえない。

【0005】

また、構造色の特性を利用した表示部材として、例えば固体粒子によって形成された周期構造体の粒子間に気体、イオン液体を含む液体または固体物質を充填させたものであって、気体または液体を充填する場合には漏れのないようにセル枠内に封入したものが提案されている（特許文献3参照。）。

【0006】

しかしながら、このような表示部材は、構造色は発現するが、その構造色は変化しないものである。

【0007】

【特許文献1】特開2004-27195号公報

【特許文献2】特開2006-28202号公報

【特許文献3】特開2006-208453号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上のような事情を考慮してなされたものであって、その目的は、外部からの刺激を受けることにより構造色が変化して得られる表示色を高い応答速度で得ることができ、かつ、経時変化や温度や湿度などの環境条件による表示色の変動（劣化）の程度が小さく抑制される表示部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の表示部材は、球体およびマトリックスよりなり、構造色を発現する表示層が、セル枠内に封入されてなる構成を有し、外部からの刺激を受けることにより構造色変化を生じる表示部材であって、

前記セル枠が、前記外部からの刺激を受けることにより変形を生じ、これに伴って構造色変化を生じさせる可変形部位を有し、

当該セル枠における表示層の上方に位置する部分が透光性を有するものであり、

前記マトリックスが、融点が50以下であるイオン液体により形成されていることを特徴とする。

【0010】

本発明の表示部材においては、前記セル枠を構成するすべての材料が、前記イオン液体による揮発成分の透過率が1質量%以下のものであることが好ましい。

【0011】

また、本発明の表示部材においては、球体の屈折率とマトリックスの屈折率との差の絶対値が、0.02~2.0であることが好ましい。

【0012】

また、本発明の表示部材においては、球体の平均粒径が50~500nmであることが好ましい。

【0013】

構造色とは、色素などの光の吸収による色ではなく、周期構造などによる選択的な光の反射による色であり、薄膜干渉、光散乱（レイリー散乱、ミー散乱）、多層膜干渉、回折、回折格子、フォトニック結晶などによるものを挙げることができる。

本発明の表示部材における構造色としては、例えば下記式（1）で表される色を代表的な色として表示することができる。

なお、下記式（1）および下記式（2）は近似式であり、実際上はこれらの計算値に完全には合致しない場合もある。

式（1）： $\lambda = 2nD(\cos\theta)$

〔ただし、上記式（1）において、 λ は構造色のピーク波長、 n は下記式（2）で表される表示層の屈折率、 D は球体層の層間隔、 θ は表示部材の垂線との観察角である。〕

10

20

30

40

50

式(2) : $n = \{n_a \cdot c\} + \{n_b \cdot (1 - c)\}$

〔ただし、上記式(2)において、 n_a は球体の屈折率、 n_b はマトリックスの屈折率、 c は表示層における球体の体積率である。〕

【発明の効果】

【0014】

本発明の表示部材によれば、外部からの刺激を受けることによってセル枠の変形部位が変形し、この変形部位の変形に伴い構造色を発現する表示層の構造が変化するため、構造色を変化させることができる。

そして、この表示部材によれば、マトリックスが、揮発成分を生じにくいという特性を有するイオン液体より形成されているために、長期間にわたって使用したり、高温低湿環境下などの過酷な環境下で使用する場合であっても、その表示色の劣化の程度を小さく抑制することができ、従って、長期間にわたって良好な表示特性を得ることができる。

さらに、この表示部材によれば、マトリックスが融点が50以下であるイオン液体よりなり、当該イオン液体は通常の使用環境下(室温)において液体またはやわらかい固体であるために、表示色が高い応答速度が得られる。

【0015】

また、本発明の表示部材が、そのセル枠の材料が揮発成分に対する特定の低い透過率を有するものに特定されている場合は、例えばイオン液体による揮発成分が発生したとしても、セル枠がこれを透過させにくいために、その表示特性の変化の程度をさらに小さく抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0017】

本発明の表示部材は、図1(a)に示されるように、構造色を発現する表示層10がセル枠20中に封入されてなる構成を有し、外部からの刺激(以下、「外部刺激」という。)を受けることにより構造色変化を生じる表示部材である。

セル枠20は、当該セル枠20における表示層10の上方に位置する部分が透光性を有するものであり、外部刺激を受けることにより変形を生じる可変形部位(図1においてはスペーサー部材23)を有し、当該可変形部位の変形に伴って構造色変化が生じる。表示層10は、融点が50以下であるイオン液体により形成された、液体状または可変形性を有する固体状のマトリックスM中に、固体の球体12が面方向に規則的に配された球体層15が複数、厚み方向に規則的に配された周期構造体16が形成されているものである。

なお、この実施の形態において、可変形部位は、スペーサー部材23の全体として説明するが、可変形部位は例えばスペーサー部材23の一部であってもよい。

【0018】

〔表示層〕

表示部材の表示層10は、マトリックスM中に周期構造体16が形成されてなるものであり、表示層10においてこのような周期構造が形成されていることにより、可視域光の照射によって有彩色が視感される。

【0019】

表示層10は、具体的には、図1に示されるように、例えば固体の粒子よりなる球体12同士が面方向に規則的に配されて形成される球体層15が、厚み方向においても球体12同士が規則的に配された構成を有する。

この球体層15は、光が入射する方向に対して一方向に規則的に球体12が配列された構成を有している。

【0020】

表示部材においては、球体12の屈折率とマトリックスMの屈折率との差の絶対値(以下、「屈折率差」という。)が、0.02~2.0であることが好ましく、より好ましく

10

20

30

40

50

は 0.1 ~ 1.6 である。

この屈折率差が 0.02 未満である場合は、構造色が発色しにくくなり、この屈折率差が 2.0 より大きい場合は、光散乱が大きく生じることによって構造色が白濁化してしまう。

【0021】

表示層 10 の厚みは、用途によって異なるが、例えば 0.1 ~ 100 μm とすることができる。

【0022】

表示層 10 における球体層 15 の厚みは、例えば 0.1 ~ 100 μm であることが好ましい。

球体層の厚みが 0.1 μm 未満である場合は、得られる構造色の色が薄いものとなり、一方、球体層の厚みが 100 μm よりも大きい場合は、光散乱が大きく生じることによって構造色が白濁化してしまう。

【0023】

表示層 10 における球体層 15 の周期数は、少なくとも 1 以上である必要があり、好ましくは 5 ~ 500 である。

周期数が 1 未満である場合は、表示層が構造色を発現するものとすることができない。

【0024】

〔構造色〕

構造色は、ブラッグの法則、スネルの法則より、下記式(1)で表される波長の色とされる。

$$\text{式(1)}: \lambda = 2nD(\cos\theta)$$

この式(1)において、 λ は構造色のピーク波長、 n は下記式(2)で表される表示層 10 の屈折率、 D は球体層 15 の層間隔、 θ は表示部材の垂線との観察角である。

$$\text{式(2)}: n = \{n_a \cdot c\} + \{n_b \cdot (1 - c)\}$$

この式(2)において、 n_a は球体 12 の屈折率、 n_b はマトリックス M の屈折率、 c は表示層 10 における球体 12 の体積率である。

【0025】

本発明の表示部材においては、図 1(b)に示されるように、外部刺激(図 1 においては押圧力 P)を受けることによりセル枠 20 の可変形部位(スペーサー部材 23)が変形することに伴ってマトリックス M が変容し、これによりマトリックス M 中における球体層 15 の位置が厚み方向に変位して層間隔 D が変化し、その結果、構造色変化を生ずる。外部刺激を受けた際、セル枠 20 内の空間の体積は変化しない。ここに、マトリックス M の変容による層間隔 D の変化とは、マトリックス M の変容に伴って球体 12 が変形した結果の変化も含むものである。この球体 12 の変形の影響は微細であると考えられる。

そして、層間隔 D が変化することにより、構造色のピーク波長 λ が変化、すなわち外部刺激を受けた後の構造色が変化する。

なお、本発明の表示部材は、外部刺激により、初期の構造色を発現する構造から、新たな構造色を発現する秩序立った構造へと変化するものであって、初期の構造からランダムに変化して秩序を失い構造色が発現しなくなるものではない。

【0026】

表示層 10 における層間隔 D は、外部刺激を受ける前後にかかわらず、50 ~ 500 nm であることが好ましい。

層間隔 D が 50 nm 未満である場合は、明確に視認できるほどの構造色変化が得られないおそれがあり、一方、層間隔 D が 500 nm よりも大きい場合は、得られる表示層が構造色を発現するものとならないおそれがある。

【0027】

ここに、構造色のピーク波長 λ は、例えば分光測色計「CM-3600d」(コニカミノルタセンシング社製)を用い、観察角 θ が 8° の条件で測定されるものとするができる。

10

20

30

40

50

そして、この構造色のピーク波長 から、上記式(1)を用いて層間隔Dを算出することができる。

【0028】

本発明において、外部刺激とは、セル枠20の可変形部位(スペーサ部材23)を変形させ、これに伴ってマトリックスMを変容させて上記式(1)における層間隔Dを変化させる力をいい、具体的には、圧力、引っ張り応力などが挙げられる。

本発明の表示部材は、外部刺激の大きさに基づいて、変化後の構造色が決定される。

外部刺激とは、その大きさに具体的な規定はないが、表示層10が示す上記式(1)における構造色のピーク波長 を30nm以上変化させうるものをいうことが好ましい。

【0029】

本発明の表示部材において、その構造色および/または外部刺激を受けた後の構造色は、可視域にピーク波長を有する色に限らず、紫外域または赤外域にピーク波長を有する色であってもよい。

このような紫外域または赤外域にピーク波長を有する色の表示部材は、例えば、紫外線または赤外線を認識できる検出装置などに組み込んだ状態でセンサーとして使用することができる。

【0030】

〔球体〕

本発明において、球体とは、3次元において球体形状を有する物質のことであり、真球に限定されるものではなく、おおよそ球体形状を有すればよい。この物質は、固体状であって、マトリックスMの屈折率と異なる屈折率を有するものとされる。

【0031】

表示層10を構成する球体12を構成する材料は、用途に応じて、さらにマトリックスMを形成すべきイオン液体との組み合わせによって、適宜に選択することができる。

具体的には、その屈折率がマトリックスMの屈折率と異なるものであること、マトリックスMを形成すべきイオン液体と非相溶性であることが必要とされる。

また、表示層10を構成する球体12は、マトリックスMを形成すべきイオン液体との親和性の高い材料よりなることが好ましい。

【0032】

表示層10を構成する球体12としては、種々のものを挙げることができる。

具体的には例えば、スチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸(イソ)プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチルヘキシルなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などのカルボン酸単量体などの重合性単量体のうちの1種を重合した粒子、または2種以上を共重合した有機粒子を挙げることができる。

また、重合性単量体に架橋性単量体を加えて重合した有機粒子であってもよく、架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。

また例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化銅などの無機酸化物および複合酸化物などや、ガラス、セラミックスなどにより形成された無機粒子を挙げることができる。

また例えば、上記の有機粒子または無機粒子をコア粒子として、これの表面に当該コア粒子を構成する材料と異なる材料のシェル層が形成されてなるコア-シェル型粒子を挙げることができる。シェル層は、金属微粒子、チタニアなどよりなる金属酸化物微粒子、チタニアなどよりなる金属酸化物ナノシートなどを用いて形成することができる。

さらに例えば、上記のコア-シェル型粒子から、焼成、抽出などの方法によってコア粒

10

20

30

40

50

子を除去することにより得られる中空型粒子を挙げることができる。

これらの粒子のうち、有機粒子が好適に用いられる。

【0033】

球体12の平均粒径は、当該球体12の屈折率およびマトリックスMの屈折率との関係において設定する必要があり、さらに少なくともその分散液が安定したコロイド溶液となる大きさであることが好ましいところ、例えば50～500nmであることが好ましい。

球体12の平均粒径が上記の範囲にあることにより、その分散液を安定したコロイド溶液とすることができ、また、得られる表示部材において発現する構造色が近紫外～可視～近赤外域にピーク波長を有する色となる。

【0034】

また、粒径分布を表すCV値は10以下であることが好ましく、より好ましくは8以下、特に好ましくは5以下である。

CV値が10より大きい場合は、マトリックス中において球体による球体層を規則的に配することができず、その結果、構造色を発現する表示部材を得られないおそれがある。

平均粒径は、走査型電子顕微鏡「JSM-7410」（日本電子社製）を用いて50,000倍の写真を撮影し、この写真画像における球体200個について、それぞれ最大長を測定し、その個数平均値を算出することにより、得られるものである。ここに、「最大長」とは、球体の周上の任意の2点による2点間距離のうち、最大のものをいう。

なお、球体が凝集体として撮影される場合には、凝集体を形成する一次粒子（球体）の最大長を測定するものとする。

CV値は、個数基準の粒度分布における標準偏差および上記の平均粒径の値を用いて下記式(CV)より算出されるものである。

$$\text{式(CV)}: \text{CV値}(\%) = \left(\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒径}} \right) \times 100$$

【0035】

球体12の屈折率は公知の種々の方法で測定することができるところ、本発明における球体12の屈折率は、液浸法によって測定した値とする。

球体12の屈折率の具体的な例としては、例えばポリスチレンが1.59、ポリメタクリル酸メチルが1.49、ポリエステルが1.60、フッ素変性ポリメタクリル酸メチルが1.40、ポリスチレン・ブタジエン共重合が1.56、ポリアクリル酸メチルが1.48、ポリアクリル酸ブチルが1.47、シリカが1.45、酸化チタン（アナターゼ型）が2.52、酸化チタン（ルチル型）が2.76、酸化銅が2.71、酸化アルミニウムが1.76、硫酸バリウムが1.64、酸化第二鉄が3.08である。

【0036】

球体層15を構成する球体12は、単一組成の単一物であっても複合物であってもよいが、球体の表面に球体同士を接着させる物質が付着されたものとしてもよく、あるいは、球体の内部に球体同士を接着させる物質が導入されたものとしてもよい。このような接着物質を用いることによって、球体層15を形成する際に自己配列などを生じにくい物質による球体であっても、球体同士を接着させることができる。また、屈折率が高い材料によって球体を形成する場合は低屈折率物質を内添するなどしてもよい。

【0037】

球体層15を構成する球体12は、球体層15を形成させる際に規則配列させやすいことから、単分散性の高いものであることが好ましい。

単分散性の高い球体を得るために、球体が有機物による粒子である場合は、球体は、通常一般的に用いられるソープフリー乳化重合法、懸濁重合法、乳化重合などの重合法によって得ることが好ましい。

【0038】

粒子12は、マトリックスMとの親和性を高いものとするために、各種の表面処理を行ってもよい。

【0039】

〔マトリックス〕

10

20

30

40

50

表示層 10 中のマトリックス M は、融点が 50 以下、好ましくは 20 以下のイオン液体により形成されている。このような融点のイオン液体は、室温 (25) で液体状または可変形性を有する固体状であるものである。

【0040】

本発明におけるマトリックス M を形成すべきイオン液体としては、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオンなどの陽イオンと、 BF_4^- や PF_6^- などの陰イオンからなる有機化合物塩が挙げられる。

【0041】

イオン液体の具体例としては、

- 1, 3 - ジメチルイミダゾリウムジメチルホスファート (< - 65) 10
 - 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート (38)
 - 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート (32)
 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (- 2)
 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート (7)
 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホナート (16)
 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチルスルファート (< - 65)
 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (- 15) 20
 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムエチルスルファート (- 65)
 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム - p - トルエンスルホナート (37)
 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート (15)
 - 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート (- 81)
 - 1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウムヘキサフルオロホスファート (48)
 - 1 - エチル - 3 - (ヒドロキシメチル) ピリジニウムエチルスルファート (< - 65)
 - 1 - エチル - 3 - メチルピリジニウムエチルスルファート (< - 65)
 - メチルトリ - n - オクチルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (- 75)
 - 1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウムヘキサフルオロホスファート (43) 30
 - 1 - エチル - 3 - (ヒドロキシメチル) ピリジニウムエチルスルファート (< - 65)
 - 1 - エチル - 3 - メチルピリジニウムエチルスルファート (< - 65) などが挙げられる。これらのイオン液体は、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。
- なお、上記に例示したイオン液体の融点を、() 内に示した。

【0042】

マトリックス M を形成すべきイオン液体としては、用途に応じて、さらに球体層 15 を構成する球体 12 の材料との組み合わせによって、適宜に選択することができる。

具体的には、その屈折率が球体 12 の屈折率と異なるものであること、球体 12 を構成する材料と非相溶性であることが必要とされる。

また、マトリックス M を形成すべきイオン液体としては、球体 12 との親和性の高い材料よりなることが好ましい。 40

【0043】

マトリックス M の屈折率は、公知の種々の方法で測定することができる。本発明におけるマトリックス M の屈折率は、別個にマトリックス M のみをセル枠 20 内に封入し、これをアッペ屈折率計にて測定した値とされる。

【0044】

〔セル枠〕

表示部材のセル枠 20 は、少なくともその一部が透光性のものであって、具体的には、例えば上部基板 21 と下部基板 22 とが枠状のスペーサ部材 23 を介して配置されてなるものであり、セル枠 20 内部の空間は外部から区画されている。 50

【 0 0 4 5 】

そして、このセル枠 2 0 のスペーサー部材 2 3 は、外部刺激を受けることにより変形を生じ、これに伴って表示層 1 0 に構造色変化を生じさせる可変形部位とされている。

本発明の表示部材においては、外部刺激を受けることにより生じる変形は、可逆的なものであっても不可逆的なものであってもよい。

【 0 0 4 6 】

可変形部位であるスペーサー部材 2 3 を構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン - 2 , 6 - ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン 6、ナイロン 1 2 などのポリアミド、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体またはそのけん化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリシリコンおよびこれらの共重合体などが挙げられる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリシリコンなどが好ましい。

10

【 0 0 4 7 】

スペーサー部材 2 3 が外部刺激を受けることにより不可逆的に変形する場合にこれを構成する材料としては、降伏点から破断点までの間に塑性変形するものが挙げられ、具体的には、(低密度)ポリエチレン、ポリスチレン、ゼラチンなどが挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

スペーサー部材 2 3 としては、例えば上記の材料が厚み(図 1 における上下方向) 0 . 5 ~ 2 0 0 μm 、幅(図 1 における左右方向) 1 0 ~ 5 0 0 μm の形状を有するよう成型されたものなどを用いることができる。

【 0 0 4 9 】

上部基板 2 1 および下部基板 2 2 としては、例えばガラス、セラミックスやポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)のフィルムやシートなどを使用することができる。

表示層 1 0 を球体 1 2 の水分散液を用いて作製する場合は、上部基板 2 1 および下部基板 2 2 としては、表面の水に対する接触角はある程度低いものが好ましく、また、表面平滑性は高いものが好ましいことから、適宜の表面処理を行うことができる。また、プラスト処理などを行って球体が付着し易い状態にして使用することもできる。

30

【 0 0 5 0 】

セル枠 2 0 は、これを構成するすべての材料が、マトリックス M を形成すべきイオン液体による揮発成分の透過率が 1 質量%以下のものよりなることが好ましい。

また、セル枠 2 0 の大きさは、幅(図 1 における左右方向) × 奥行き(図 1 における紙面に垂直な方向) × 厚み(図 1 における上下方向)が、2 0 μm × 2 0 μm × 2 0 μm ~ 1 0 cm × 1 0 cm × 1 0 0 μm の範囲であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

[表示部材の製造方法]

40

本発明の表示部材は、例えば球体 1 2 の水分散液を調製し、これをセル枠 2 0 の向かい合う 2 枚のスペーサー部材 2 3 , 2 3 を外した開口部からその中に毛管浸透などにより充填した後、乾燥させることによって周期構造体 1 6 を得、次いで、周期構造体 1 6 を構成する球体 1 2 間の間隙にマトリックス M を形成すべきイオン液体を充填した後、外した 2 枚のスペーサー部材 2 3 , 2 3 を再び設置して開口部を閉塞してセル枠 2 0 内に表示層 1 0 を形成することにより、得ることができる。

【 0 0 5 2 】

以上のような表示部材によれば、外部刺激を受けることによってセル枠 2 0 の可変形部位(スペーサー部材 2 3)が変形し、この可変形部位(スペーサー部材 2 3)の変形に伴い構造色を発現する表示層 1 0 の構造が変化するため、構造色を変化させることができる

50

。

そして、この表示部材によれば、マトリックスMが、揮発成分を生じにくいという特性を有するイオン液体より形成されているために、長期間にわたって使用したり、高温低湿環境下などの過酷な環境下で使用する場合であっても、その表示色の劣化の程度を小さく抑制することができ、従って、長期間にわたって良好な表示特性を得ることができる。

さらに、この表示部材によれば、マトリックスMが融点が50以下であるイオン液体よりなり、当該イオン液体は通常の使用環境下(室温)において液体またはやわらかい固体であるために、表示色が高い応答速度が得られる。

【0053】

また、表示部材がそのセル枠の材料が揮発成分に対する特定の低い透過率を有するものに特定されている場合は、例えばイオン液体による揮発成分が発生したとしても、セル枠がこれを透過させにくいために、その表示特性の変化の程度をさらに小さく抑制することができる。

【0054】

以上、本発明の実施の形態について具体的に説明したが、本発明の実施の形態は上記の例に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。

例えば、可変形部位は、セル枠を構成する部位であればスペーサー部材であることに限定されず、例えば図1における上部基板21および/または下部基板22であってもよい。

。

【実施例】

【0055】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、平均粒径、CV値および屈折率の測定は、上述の方法と同様の方法によって行った。

また、以下において、周期構造体および表示部材の色の観察は、これらに垂直な正面方向から、目視にて行った。

【0056】

<実施例1>

〔表示部材の作製例1〕

(セル枠の作製)

図1の構成に従って、可変形部位となる厚み50 μ m、幅100 μ mのポリエチレンよりなるスペーサー部材を介して、各々親水処理を施した厚み125 μ mの透明ポリエチレンテレフタレート(PET)板「ルミラー」(東レ社製)よりなる上部基板と下部基板とを積層させることにより、空間が区画されたセル枠〔1〕を作製した。このセル枠内の空間大きさは、幅(図1における左右方向の長さ)5cm、奥行き(図1における紙面に垂直な方向の長さ)5cm、厚み(図1における上下方向の長さ)50 μ mである。

【0057】

(球体の作製例1)

攪拌装置、加熱冷却装置、窒素導入装置、および原料・助剤仕込み装置を備えた反応容器に、スチレン100質量部、スチレンスルホン酸ナトリウム0.2質量部、イオン交換水360質量部を混合させた単量体溶液を仕込み、窒素気流下200rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を70に昇温させた。一方、過硫酸ナトリウム0.01質量部を水20質量部に溶解させた重合開始剤溶液を調製して反応溶液に投入し、24時間重合反応を行って単分散性の高い球体の分散液(以下、「球体分散液〔1〕」という。)を得た。この球体分散液〔1〕中の球体〔1〕は平均粒径が200nm、CV値が4.3であった。

。

【0058】

(周期構造体の形成)

上記の球体分散液〔1〕をイオン交換水で希釈して球体〔1〕の濃度を10質量%に調整した。この調製した分散液に、セル枠〔1〕の向かい合う2枚のスペーサー部材を外し

10

20

30

40

50

た開口部を浸漬し、この状態において室温で24時間静置し、当該分散液をその内部空間内に毛管浸透させた後、分散液から取り出したところ、構造色を発現するものであることが確認された。これを室温で3日間静置することにより乾燥させて、周期構造体〔1〕を形成させた。その後、外した2枚のスペーサー部材を再び設置した。

【0059】

(イオン液体の充填)

セル枠〔1〕の上部基板を外した開口部から、イオン液体として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホナート「B2337」(東京化成工業社製、融点:16)1mLを滴下して周期構造体〔1〕における球体〔1〕間の隙間に隙間なく粒子同士が非接触となるまで充填した。その後、再度上部カバーで開口部を覆い、当該開口部の周囲をUV硬化樹脂で封止することにより表示部材〔1〕を作製した。この表示部材〔1〕は、緑色を呈するものであった。

10

【0060】

<実施例2>

表示部材の作製例1において、イオン液体として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルスルファート「E0650」(東京化成工業社製、融点:-65)を用いたことの他は同様にして、表示部材〔2〕を作製した。この表示部材〔2〕は、緑色を呈するものであった。

【0061】

<実施例3>

表示部材の作製例1において、イオン液体として1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート「B2474」(東京化成工業社製、融点:38)を用いたことの他は同様にして、表示部材〔3〕を作製した。この表示部材〔3〕は、緑色を呈するものであった。

20

【0062】

<実施例4>

表示部材の作製例1において、イオン液体として「B2337」/「E0650」(東京化成工業社製)の50/50混合物(それぞれ融点:16/-65)を用いたことの他は同様にして、表示部材〔4〕を作製した。この表示部材〔4〕は、緑色を呈するものであった。

30

【0063】

<実施例5>

表示部材の作製例1において、スペーサー部材としてポリ塩化ビニルよりなるものを用いたことの他は同様にして、表示部材〔5〕を作製した。この表示部材〔5〕は、緑色を呈するものであった。

【0064】

<実施例6>

表示部材の作製例1において、球体分散液〔1〕の代わりに下記の球体分散液〔2〕を用いたことの他は同様にして、表示部材〔6〕を作製した。この表示部材〔6〕は、緑色を呈するものであった。

40

(球体の作製例2)

球体の作製例1において、過硫酸ナトリウムの量を0.03質量部に変更したことの他は同様にして、球体分散液〔2〕を得た。この球体分散液〔2〕中の球体〔2〕は平均粒径が510nm、CV値が5.1であった。

【0065】

<実施例7>

表示部材の作製例1において、球体分散液〔1〕の代わりに下記の球体分散液〔3〕を用いたことの他は同様にして、表示部材〔7〕を作製した。この表示部材〔7〕は、青色を呈するものであった。

(球体の作製例3)

50

球体の作製例 1 において、単量体溶液として、スチレン 100 質量部、スチレンスルホン酸ナトリウム 0.2 質量部、ドデシル硫酸ナトリウム 0.1 質量部、イオン交換水 360 質量部を混合させたものを用い、重合開始剤溶液として過硫酸ナトリウム 0.05 質量部を水 20 質量部に溶解させた溶液を用いたことの他は同様にして、球体分散液〔3〕を得た。この球体分散液〔3〕中の球体〔3〕は平均粒径が 45 nm、CV 値が 6.0 であった。

【0066】

< 比較例 1 >

表示部材の作製例 1 において、イオン液体の代わりにエタノール（関東化学社製、融点：-117）を用いたことの他は同様にして、表示部材〔8〕を作製した。この表示部材〔8〕は、青緑色を呈するものであった。

10

【0067】

< 比較例 2 >

表示部材の作製例 1 において、イオン液体の代わりにポリアクリル酸ナトリウムを用い、これを 80 に加熱して溶融させた状態で充填したことの他は同様にして、表示部材〔9〕を作製した。この表示部材〔9〕は、緑色を呈するものであった。

【0068】

< 比較例 3 >

表示部材の作製例 1 において、イオン液体として 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド「B2194」（東京化成工業社製、融点：65）を用いたことの他は同様にして、表示部材〔10〕を作製した。この表示部材〔10〕は、緑色を呈するものであった。

20

【0069】

< 比較例 4 >

表示部材の作製例 1 において、スペーザ部材として厚み 50 μm、幅 5 cm のガラスを用いたことの他は同様にして、表示部材〔11〕を作製した。この表示部材〔11〕は、緑色を呈するものであった。

【0070】

< 評価 >

(1) 外部刺激による構造色変化

30

以上の表示部材〔1〕～〔11〕に対して、常温常湿環境（温度 25、湿度 50% RH）のブラックボックス内において、表示部材の垂直方向に 30 cm 離間した位置から D65 光源を用いて投光しながら、厚み方向に加圧試験機を用いて 1 kgf/s の速度で圧力を 1 秒間加え、その加圧状態を保持する加圧試験を行い、この加圧試験の様子を、表示部材の垂直方向から 30° の方向に 50 cm 離間した位置にあるブラックボックスの観察孔から任意に選んだ 5 人のモニターに目視で観察してもらうモニター試験〔A〕を行い、構造色の変化を認識したモニターの数によって評価した。なお、構造色の変化を認識したモニターの数 が 3 人以上である場合が合格と判断される。結果を表 1 に示す。

【0071】

(2) 外部刺激による構造色変化の応答速度

40

上記のモニター試験〔A〕を行い、構造色の変化が 2 秒以内に生じたと認識したモニターの数によって評価した。なお、構造色の変化が 2 秒以内に生じたと認識したモニターの数 が 3 人以上である場合が合格と判断される。結果を表 1 に示す。

【0072】

(3) 表示色保持性

上記の加圧試験において、ブラックボックス内の環境を高温低湿環境（温度 50、湿度 30% RH）とし、加圧状態の保持を 48 時間行うことの他は同様にして劣化試験を行い、表示部材の垂直方向から 30° の方向に 50 cm 離間した位置にあるブラックボックスの観察孔から、任意に選んだ 5 人のモニターに、加圧状態初期の表示色と加圧 48 時間後の表示色をそれぞれ観察してもらう目視で観察してもらうモニター試験〔B〕を行い、

50

表示色が変化しなかったと認識したモニターの数によって評価した。なお、表示色が変わらなかつたと認識したモニターの数が3人以上である場合が合格と判断される。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

実施例	表示部材No.	球体粒径	マトリクス		融点	可変形部位種類	評価結果				
			種類	種類			構造色変化		応答速度	色保持性	
							認識人数	認識人数			認識人数
1	1	200nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	16°C	ホリエチン	緑→青	5人	5人	5人	5人
2	2	200nm	1-エチル-3-オクチルメタクリレート	1-エチル-3-オクチルメタクリレート	-65°C	ホリエチン	緑→青	5人	5人	5人	5人
3	3	200nm	1-ブチル-2,3-ジブチルメタクリレート	1-ブチル-2,3-ジブチルメタクリレート	88°C	ホリエチン	緑→青	5人	3人	5人	5人
4	4	200nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート / 1-エチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート / 1-エチル-3-オクチルメタクリレート	16°C / -65°C	ホリエチン	緑→青	5人	5人	5人	5人
5	5	200nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	16°C	ホリ塩化ビニル	緑→青	5人	4人	5人	5人
6	6	510nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	16°C	ホリエチン	緑→青	4人	5人	5人	5人
7	7	45nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	16°C	ホリエチン	青→紫	4人	5人	5人	5人
比較例1	8	200nm	エタノール	エタノール	-117°C	ホリエチン	青緑→青紫	5人	4人	0人	0人
比較例2	9	200nm	ホリクワリ酸ナトリウム	ホリクワリ酸ナトリウム	-	ホリエチン	緑→青	5人	2人	2人	2人
比較例3	10	200nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	65°C	ホリエチン	緑→青	5人	2人	2人	5人
比較例4	11	200nm	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	1-ブチル-3-オクチルメタクリレート	16°C	ガラス	-	0人	0人	0人	5人

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の表示部材は、例えばセンサー、ディスプレイ、パネル、シート、ラベルなどとして利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

50

【図1】本発明の表示部材の構成の一例を模式的に示す説明用断面図である。

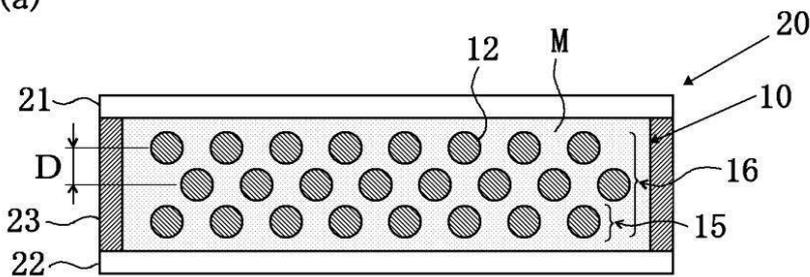
【符号の説明】

【0076】

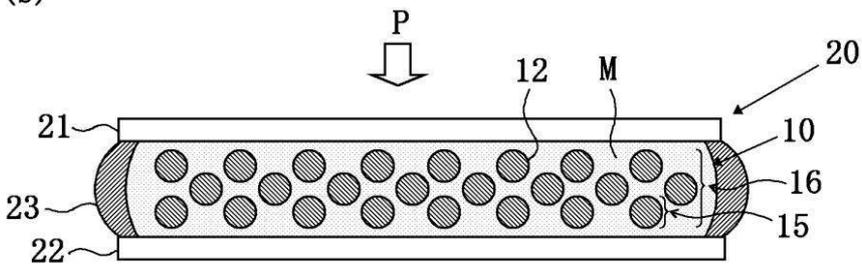
- 10 表示層
- 12 球体
- 15 球体層
- 16 周期構造体
- 20 セル枠
- 21 上部基板
- 22 下部基板
- 23 スペース部材
- D 層間隔
- M マトリックス

【図1】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 中村 光俊

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 西村 基

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) 2H141 MA21 MB17 MB28 MB43 MB49 MC02 MF01 MF04 MF12 MG03

MG10 MZ17 MZ30