

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4501393号  
(P4501393)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.		F 1	
<b>GO2F</b>	<b>1/17</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/17
<b>GO2F</b>	<b>1/167</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/167
<b>GO9F</b>	<b>9/37</b>	<b>(2006.01)</b>	GO9F 9/37 Z

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-343409 (P2003-343409)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成15年10月1日(2003.10.1)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2005-107395 (P2005-107395A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成17年4月21日(2005.4.21)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成18年9月21日(2006.9.21)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	曾山 秀彦
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示デバイス用粒子、画像表示媒体および画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正または負に帯電し得る性質、及び、酸化チタンを含む表示デバイス用粒子において、前記酸化チタンの平均分散径が1 μm以下であり、  
前記酸化チタンの表面がメチルドデシルジエトキシシランにより親油処理されていることを特徴とする表示デバイス用粒子。

【請求項2】

対向配置された一对の基板と、該一对の基板間に空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、を少なくとも含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色である画像表示媒体において、

10

前記正負に帯電し得る粒子のいずれか一方の極性に帯電し得る粒子が、表面がメチルドデシルジエトキシシランにより親油処理された酸化チタンを含み、且つ、前記酸化チタンの平均分散径が1 μm以下であることを特徴とする画像表示媒体。

【請求項3】

対向配置された一对の基板と、該一对の基板間に空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、を少なくとも含み、

前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、

前記正負に帯電し得る粒子のいずれか一方の極性に帯電し得る粒子が、表面がメチルド

20

デシルジエトキシシランにより親油処理された酸化チタンを含み、且つ、前記酸化チタンの平均分散径が1 μm以下である画像表示媒体に画像を形成する画像形成装置であって、前記一对の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像の表示に用いられる表示デバイス用粒子、該表示デバイス用粒子を繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体、並びに、前記画像表示媒体を用いた画像形成装置に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来より、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体として、Twisting Ball Display (2色塗り分け粒子回転表示)、電気泳動、磁気泳動、サーマルリライタブル媒体、メモリ性を有する液晶などの表示技術が提案されている。前記表示技術は、画像のメモリ性には優れるが、表示面を紙のような白色表示とすることができず、濃度コントラストが低いという問題があった。

【0003】

一方、上記のような問題を解決するトナーを用いた表示技術として、導電性着色トナーと白色粒子とを対向する電極基板間に封入し、非表示側の電極基板の内側表面に設けた電荷輸送層を介して導電性着色トナーへ電荷を注入し、電荷注入された導電性着色トナーが、非表示側の電極基板に対向して位置する表示側の電極基板へ、両電極基板間に与えられた電界により移動し、表示側の電極基板内側へ付着して、導電性着色トナーと白色粒子とのコントラストにより画像表示する表示技術が提案されている(非特許文献1参照)。

20

【0004】

この表示技術は、画像表示媒体が全て固体で構成されており、白と黒(色)との表示を原理的に100%切り替えることができる点で優れている。しかし、上記技術では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層に接しない導電性着色トナーや、他の導電性着色トナーから孤立している導電性着色トナーが存在し、これらの導電性着色トナーは、電荷が注入されないことから電界によって移動せず、ランダムに両電極基板間に存在するため、濃度コントラストが低くなってしまいう問題があった。

30

【0005】

粒子を用いた濃度コントラストに優れる画像表示媒体として、一对の基板と、該一对の基板間に封入された色彩および帯電特性が異なる複数種類の粒子群とを含み、これら粒子が、印加された電界により前記一对の基板間を移動可能な画像表示媒体も提案されている(特許文献1参照)。この提案によれば、表示色の1色を白色とすることにより、コントラストを向上させることができるが、十分なレベルではなかった。また、この画像表示媒体に用いられる粒子は、特に、長期にわたって繰り返し書き換えを行ったときに、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下する場合があった。

【0006】

40

表示色の1色を白色とする場合、白色表示の白色度を向上させることにより、十分なコントラストを得ることができる。このために酸化チタンを白色顔料として用いることも提案されている(特許文献2、3参照)。しかしながら、これらの技術でも、十分なコントラストは得られていないのが実情であった。特に、画像表示を繰り返した際に、粒子の帯電性が悪化することにより、白色度が減少し、その結果、経時的なコントラストの低下が顕著であった。

【特許文献1】特開2001-312225号公報

【特許文献2】特開2002-10771号公報

【特許文献3】特開2002-202531号公報

【非特許文献1】Japan Hardcopy '99 論文集 p.249~252

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、表示色として少なくとも白色を用いる場合に、画像の白色表示部分の白色度を向上させることによって十分なコントラストが得られると共に、画像を繰り返し表示した場合にも経時的なコントラストの低下が小さい表示デバイス用粒子、並びに、これを用いた画像表示媒体および画像形成装置を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は、  
 < 1 > 正または負に帯電し得る性質、及び、酸化チタンを含む表示デバイス用粒子において、

前記酸化チタンの平均分散径が  $1 \mu\text{m}$  以下であり、

前記酸化チタンの表面がメチルドデシルジエトキシシランにより親油処理されていることを特徴とする表示デバイス用粒子である。

## 【0011】

< 4 > 対向配置された一对の基板と、該一对の基板間に空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、を少なくとも含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色である画像表示媒体において、

前記正負に帯電し得る粒子のいずれか一方の極性に帯電し得る粒子が、表面がメチルドデシルジエトキシシランにより親油処理された酸化チタンを含み、且つ、前記酸化チタンの平均分散径が  $1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする画像表示媒体である。

## 【0012】

< 5 > 対向配置された一对の基板と、該一对の基板間に空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、を少なくとも含み、

前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、

前記正負に帯電し得る粒子のいずれか一方の極性に帯電し得る粒子が、表面がメチルドデシルジエトキシシランにより親油処理された酸化チタンを含み、且つ、前記酸化チタンの平均分散径が  $1 \mu\text{m}$  以下である画像表示媒体に画像を形成する画像形成装置であって、

前記一对の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置である。

## 【発明の効果】

## 【0013】

以上に説明したように本発明によれば、表示色として少なくとも白色を用いる場合に、画像の白色表示部分の白色度を向上させることによって十分なコントラストが得られると共に、画像を繰り返し表示した場合にも経時的なコントラストの低下が小さい表示デバイス用粒子、並びに、これを用いた画像表示媒体および画像形成装置を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

(画像表示媒体および画像形成装置)

まず、画像表示媒体および画像形成装置の構成・作用効果について以下に説明する。

本発明の画像表示媒体は、対向配置された一对の基板と、該一对の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群とを含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有するものである。ここで、本発明の画像表示媒体においては、前記正負に帯電し得る粒子のうち、正または負のいずれかに帯電する

10

20

30

40

50

粒子が、白色粒子であり、この白色粒子として後述する本発明の表示デバイス用粒子が用いられる。

【 0 0 1 5 】

このような画像表示媒体への粒子の封入は、以下のような手順で行なわれる。まず、対向配置された一对の基板間の空隙に封入される少なくとも2種類以上の粒子は、所定量の割合で攪拌用の容器中にて混合され攪拌される。この機械的な攪拌混合の過程で各粒子間および粒子と容器内壁との間で摩擦帯電がなされて、各粒子は帯電すると考えられる。その後、混合された粒子は所定の体積充填率となるように前記一对の基板間の空隙に封入される。

【 0 0 1 6 】

なお、この画像表示媒体への画像の形成は、画像表示媒体を構成する一对の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えた画像形成装置を利用して行なうことができる。

【 0 0 1 7 】

この場合、まず、電界発生手段を利用して、前記一对の基板間に印加される直流電圧の極性切替、あるいは交流電圧を印加することにより、封入された粒子は電界に従って基板間を往復する(イニシャライズ工程)。このイニシャライズ工程における過程においても、各粒子は粒子間および粒子と基板表面との間で、衝突して摩擦帯電すると考えられる(なお、当該基板表面とは、特に説明の無い限り対向配置されたもう一方の基板と対向する面を意味し、以下も同様である)。また、このイニシャライズ工程により、所望の摩擦帯電量を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

上記摩擦帯電により、前記粒子のうち少なくとも1種類が正に(以下、正に帯電する粒子を「第1の粒子」と称する場合がある。)、他の少なくとも1種類が負に(以下、負に帯電する粒子を「第2の粒子」と称する場合がある。)、それぞれ帯電する。この際、第1の粒子と第2の粒子との間のクーロン引力により、粒子同士が付着し凝集しようとするが、このイニシャライズ工程の最後に印加された電界の方向に従って第1の粒子と第2の粒子とは分離して、それぞれ一方の基板に付着する。

【 0 0 1 9 】

次に、画像信号に応じて電界を印加することにより、第1の粒子および第2の粒子が電界に従って分離・移動してそれぞれ異なる基板に付着する。すなわち、外部から印加される電界により、荷電された個々の粒子に働く静電気力が、各粒子間のクーロン力や、粒子と基板表面との間の影像力、あるいは、接触電位差による力よりも勝れば、各粒子は分離してそれぞれ反対側の基板へ移動し付着すると考えられる。また、基板表面に付着した粒子は、基板表面との間に生じる鏡像力やファンデルワールス力により基板表面に付着固定されると考えられる。

【 0 0 2 0 】

上記説明においては、正に帯電する粒子と、負に帯電する粒子とが、それぞれ1種類ずつであることを前提とした表現を用いたが、両者はそれぞれ1種類のみであっても2種類以上であっても問題なく、2種類以上の場合においても、上記と同様の作用機構により画像の形成が可能である。

【 0 0 2 1 】

なお、本発明の画像表示媒体においては、正負に帯電する粒子のうち、正あるいは負に帯電し、且つ、白色の色彩を有する粒子として後述するような本発明の表示デバイス用粒子を用いるため、画像の白色表示部分の白色度を向上させることによって十分なコントラストが得られると共に、画像を繰り返し表示した場合にも経時的なコントラストの低下を抑制することができる。

【 0 0 2 2 】

- 基板の構成 -

画像表示媒体に用いられる基板は、対向配置された一对のものである。また、この一对

10

20

30

40

50

の基板間の空隙には上述した粒子が封入される。なお、画像表示媒体に用いられる基板とは、導電性を有する板状体（導電性基板）であり、画像表示媒体としての機能を持たせるためには、一对の基板のうち少なくとも一方が透明な透明導電性基板であることが必要となる。このとき、当該透明導電性基板が表示基板となる。

#### 【0023】

画像表示媒体に用いられる導電性基板としては、基板自体が導電性であっても、絶縁性の支持体表面を導電化処理したものであってもよく、また、結晶であるか非晶質であるかは問わない。基板自体が導電性である導電性基板としては、アルミニウム、ステンレスチール、ニッケル、クロム等の金属及びその合金結晶、Si, GaAs, GaP, GaN, SiC, ZnOなどの半導体を挙げることができる。

10

#### 【0024】

絶縁性の支持体としては、高分子フィルム、ガラス、石英、セラミック等を挙げることができる。絶縁性の支持体の導電化処理は、上記基板自体が導電性である導電性基板の具体例で挙げた金属又は金、銀、銅等を、蒸着法、スパッター法、イオンプレーティング法などにより成膜して行うことができる。

#### 【0025】

透明導電性基板としては、絶縁性の透明支持体の片面に透明電極が形成された導電性基板、またはそれ自体導電性を有する透明支持体が用いられる。それ自体導電性を有する透明支持体としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を挙げることができる。

20

#### 【0026】

絶縁性の透明支持体としては、ガラス、石英、サファイア、MgO, LiF, CaF<sub>2</sub>等の透明な無機材料、また、弗素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の透明な有機樹脂のフィルムまたは板状体、さらにまた、オプティカルファイバー、セルフォック光学プレート等が使用できる。

#### 【0027】

上記透明支持体の片面に設ける透明電極としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を用い、蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の方法により形成したもの、あるいはAl, Ni, Au等の金属を蒸着やスパッタリングにより半透明になる程度に薄く形成したものが用いられる。

30

#### 【0028】

これら基板において、もう一方の基板と対向する側の表面は、前記粒子の帯電極性に影響を及ぼすので、適切な表面状態の保護層を設けることも好ましい。保護層は、主に基板への接着性、透明性、および帯電列、さらには低表面汚染性の観点から選択することができる。具体的な保護層の材料としては、例えばポリカーボネート樹脂、ビニルシリコン樹脂、フッ素基含有樹脂等を挙げることができる。樹脂の選択は、使用する粒子の主モノマーの構成、および、粒子との摩擦帯電の差が小さいものが選択される。

#### 【0029】

- 画像形成装置の実施の形態 -

以下、図面を参照して上述した本発明の画像表示媒体を用いた、本発明の画像形成装置の一例について詳細に説明する。

40

図1は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図であり、図2は図1におけるA-A断面図である。図1に示す画像形成装置は、画像表示媒体10、および電圧発生手段26を備える。画像表示媒体10は、表示基板8、黒色粒子22、白色粒子24、非表示基板18、および、スペーサ20から構成されている。表示基板8は、透明支持体2の片面に透明電極4および保護層6が順次積層されて構成され、同様に非表示基板18は、支持体12の片面に電極14および保護層16が順次積層されて構成される。また、表示基板8の透明電極4は電圧発生手段26と接続されており、非表示基板18の電極14は接地されている。

なお、本発明の画像表示媒体には、白色粒子24として後述する本発明の表示デバイス

50

用粒子が用いられる。

【0030】

次に、画像表示媒体10の詳細について、具体的な寸法や構成材料等を例示して説明するが、画像表示媒体10の構成は、以下の具体的構成のみに限定されるものではない。

画像表示媒体10の外側を構成する透明支持体2および透明電極4、並びに、支持体12および電極14には、例えば、50mm×50mm×1.1mmの透明電極ITO付き7059ガラス基板を使用する。なお、非表示基板18側の支持体12および電極14は、必ずしも透明である必要はない。ガラス基板の粒子と接する内側表面(透明電極4および電極14の表面)には、ポリカーボネート樹脂(PC-Z)からなる厚さ5μmの保護層6および16が形成されている。

10

【0031】

スペーサ20は、40mm×40mm×0.3mmのシリコンゴムプレートの中央部に15mm×15mmの正方形の切り抜き28を設けて、設置時に空間が形成されよう成形されたものである。この切り抜き28が設けられたシリコンゴムプレートを、非表示基板18の電極14および保護層16が形成された表面に設置することで、スペーサ20が構成される。

【0032】

黒色粒子22および白色粒子24からなる混合粒子約15mgを、スペーサ20の切り抜き28により形成される空間に、スクリーンを通してふるい落とす。その後、透明電極4および保護層6が形成された表面が非表示基板18と対向するように、スペーサ20に表示基板8を密着させ、両基板8,18間をダブルクリップで加圧保持して、スペーサ20と両基板8,18とを密着させ、画像表示媒体10を形成する。

20

【0033】

画像表示媒体10の画像形成は例えば以下のように行なわれる。まず画像表示媒体10の表示基板2の透明電極4に、電圧発生手段26によって直流電圧150Vを印加すると、非表示基板18側にあった負極性に帯電された白色粒子24の一部が電界的作用により表示基板8側へ移動し初め、直流電圧500Vを印加すると表示基板8側へ多くの白色粒子24が移動して表示濃度はほぼ飽和する。この時、正極性に帯電された黒色粒子22は非表示基板18側へ移動する。このあと、電圧発生手段26による印加電圧を0Vとしても、表示基板8に付着した白色粒子24は移動せず、表示濃度に変化はない。

30

【0034】

以上、画像表示媒体を用いた画像形成装置について、図面を用いて説明したが、これに限定されるものではない。例えば、粒子の色としては、白色および黒色の組合せを例に挙げたが、白色と黒以外の他の色との組み合わせを採用することもできる。また、各部材の大きさも単なる一例であり、様々な大きさのものが、その使用目的に応じて選択される。

【0035】

なお、上記の画像表示媒体は、その構成からなる単位を一つのセルとして、複数のセルを平面状に配置して(または、対向する基板間の間隙に、平面状に分割してセルを構成し)、複数の画像表示媒体からなる画像形成装置とすることもできる。セルの数を縦横所望の数とすることにより、所望の解像度の画面の画像形成装置を製造することができる。

40

【0036】

(表示デバイス用粒子およびその製造方法)

次に、上述したような画像表示媒体および画像形成装置に用いられる表示デバイス用粒子およびその製造方法について説明する。

本発明の表示デバイス用粒子は、正または負に帯電し得る性質、及び、酸化チタンを含む表示デバイス用粒子において、前記酸化チタンの平均分散径が1μm以下であることを特徴とする。但し、本発明において、酸化チタンは、表面がメチルドデシルジエトキシランにより親油処理されたものを適用する。

【0037】

従って、本発明の表示デバイス用粒子を利用して画像を表示する場合には、画像の白色

50

表示部分の白色度を向上させることによって十分なコントラストが得られると共に、画像を繰り返し表示した場合にも経時的なコントラストの低下を小さくすることができる。

【0038】

酸化チタンの分散径が小さくなると、この酸化チタンを含む表示デバイス用粒子（白色粒子）の隠蔽性が向上するため、結果として白色表示部分の白色度が大きくなり画像のコントラストが向上する。

なお、白色度の向上の為には、使用する白色色材の屈折率が大きいこと、添加量を出来るだけ増やすこと、また、表示デバイス用粒子中での分散径が小さいこと等が重要である。ここで、白色色材としては、酸化チタン以外にも種々の材料があるが、酸化チタンと比較すると屈折率が低すぎる。このため、非酸化チタン系の白色色材は、酸化チタンと比較すると、根本的に白色度を向上させる潜在的な余地が小さく、種々の対策を講じたとしてもコントラストの大幅な向上は望めない。従って、本発明者らは、白色の表示デバイス用粒子に用いる白色色材として酸化チタンに着目した。

【0039】

一方、従来、表示デバイス用粒子に用いられていた酸化チタンは、その平均分散径が概ね少なくとも $2\ \mu\text{m}$ 以上と大きかった。また、このような酸化チタンを用いた表示デバイス用粒子は、特に、繰り返し画像を表示した際に、帯電性が低下し、経時的なコントラストの低下を引き起こす傾向にあった。しかしながら、本発明者らは、上述したように酸化チタンの平均分散径を $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることによりこのような問題が解決できることを見出した。

なお、酸化チタンの平均分散径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが必要であるが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、酸化チタンの1次粒子径に近いほど良い。但し、酸化チタンの1次粒子径は一概に決まった値を有するものではないが、白色顔料として使用されるものは通常は、概ね $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 程度の範囲内である。また、酸化チタンとしてはルチル型、アナターゼ型のような結晶を有するものを用いることができる。

【0040】

酸化チタンの平均分散径を $1\ \mu\text{m}$ 以下に調整する方法は特に限定されないが、酸化チタンの表面を親油処理（疎水処理）する方法を利用することが好ましい。酸化チタンを親油処理する方法としては、親油性のシランカップリング剤や親油性のチタンカップリング剤など親油性のカップリング剤を用いる方法や、親油性の樹脂で表面を被覆する方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

なお、親油性のシランカップリング剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アミルトリエトキシシラン、ヘキシルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、メチルドデシルジエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルオクタデシルエトキシシラン等が挙げられる。

【0042】

また、親油性のチタンカップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリオクサリルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、ジイソステアリルエチレンチタネート等が挙げられる。

【0043】

これらカップリング剤の添加量は酸化チタンに対して $0.2$ から $40$ 重量%の範囲内であることが好ましく、 $0.5$ から $20$ 重量%の範囲内であることがより好ましい。酸化チ

10

20

30

40

50

タンに対するカップリング剤の添加量が0.2重量%未満である場合には、酸化チタンの表面が十分に親油処理できず、平均分散径が1 $\mu$ mを超えてしまう場合がある。一方、添加量が40重量%を超える場合には、親油処理に寄与しないカップリング剤が増えてしまい、カップリング剤を無駄にしてしまう場合がある。

【0044】

カップリング剤を用いた酸化チタン表面の親油処理は、例えば、以下のように実施することができる。まず、トルエン等の有機溶媒にカップリング剤と酸化チタンを加えて、超音波を印加しながら十分に攪拌する。次に、カップリング剤が表面にコートされた酸化チタンを、加熱乾燥することにより、不要な溶媒成分を除去し、且つ、カップリング剤の反応性基を介して、カップリング剤と酸化チタン表面との間に共有結合を形成させる。このよ

10

【0045】

また、親油性の樹脂としては、例えば、後述する表示デバイス用粒子を構成する樹脂等を利用することができる。親油性の樹脂を利用する場合には、表示デバイス用粒子を作製する前に、予め、親油性の樹脂に酸化チタンを十分に分散・混合させておき、この樹脂を表示デバイス用粒子の作製に用いることができる。

【0046】

表示デバイス用粒子中に含まれる酸化チタンの含有量は特に限定されないが、十分な白色度を得るためには、0.1重量%以上であることが好ましく、0.2重量%以上であることがより好ましい。また、含有量の上限は特に限定されないが、実用上は15重量%以下であることが好ましい。

20

【0047】

また、本発明の表示デバイス用粒子（以下、「白色粒子」と略す場合がある）は、他の色の1種以上の表示デバイス用粒子（以下、「非白色粒子」と称す場合がある）と組み合わせ用いられるものである。既述した本発明の画像表示媒体には、これら白色粒子と非白色粒子とを含む2種類以上の粒子が利用されるが、この場合、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有するように調整する必要がある。異なる種類の粒子が衝突したり、摩擦されたりすることで帯電するときには、両者の帯電列の位置関係により、一方が正に、他方が負にそれぞれ帯電する。

【0048】

30

本発明の表示デバイス用粒子の形状としては、真球に近いものであることが望ましい。表示デバイス用粒子の形状を真球に近い形状とすれば、表示デバイス用粒子相互間の接触はほぼ点接触となり、また、表示デバイス用粒子と基板表面との接触もほぼ点接触となり、表示デバイス用粒子相互間、および、表示デバイス用粒子と基板表面とのファンデルワールス力に基づく付着力が小さくなる。従って、基板表面が誘電体であっても、電界により帯電した表示デバイス用粒子が基板間を円滑に移動できると考えられる。さらに真球に近い形状の表示デバイス用粒子は、この粒子が表示面に衝突した際に、変形・固着を防ぐ効果を得ることもできる。なお、このような形状的な特徴は、白色粒子と組み合わせ用いられる非白色粒子についても同様であることが好ましい。

【0049】

40

本発明の表示デバイス用粒子の製造方法としては、電子写真用トナーの製造方法として乳化工程を含む公知の懸濁重合、乳化重合、溶解懸濁法等の湿式製法を用いることが好ましい。これは、白色粒子と組み合わせ用いられる非白色粒子についても同様である。

乳化工程に使用される装置としては、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ウルトララックス（IKA社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミクサー（特殊機化工業社製）、ナショナルクッキングミキサー（松下電器産業社製）等のパッチ式乳化機、エバラマイルダー（荏原製作所社製）、TKパイプラインホモミクサー、TKホモミックラインフロー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャピトロン（ユーロテック社製）、ファインフロー

50

ミル（太平洋機工社製）等の連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルミックス（特殊機化工業社製）等のバッチ、連続両用乳化機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業社製）、ナノメーカー、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、APVゴウリン（ゴウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、パイプロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機等を挙げることができる。

【0050】

なお、乳化工程を利用して本発明の表示デバイス用粒子を作製する場合には、乳化助剤として、水に難溶性のカルシウム化合物が用いられる。水に難溶性のカルシウム化合物としては、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム及びその混合物等が用いられ、好ましくは炭酸カルシウムが用いられる。乳化助剤としてさらに公知のアニオン、ノニオン、カチオン界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、メチルセルロース、ポリアクリル酸、でんぷん、カゼインなどの高分子分散剤をさらに加えて用いることもできる。

10

【0051】

また、上述したような湿式製法においては必要に応じて、表示デバイス用粒子を構成する樹脂を溶解させるために溶剤を用いることができる。溶剤としては樹脂を溶解させ、水と混和しない物が望ましく具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの溶媒は、ポリマーを溶解できるものであって、かつ、水に溶解する割合が0～30重量%程度のものであることが好ましい。

20

【0052】

さらに、上述したような湿式製法を経て作製された粒子には、通常、乾燥処理が施される。この乾燥工程においては、真空乾燥機、パドル式乾燥機、振動流動乾燥機、チューブドライヤー、棚段乾燥機、フラッシュドライヤー等の気流式乾燥機等の公知の乾燥機を用いることができるが、短時間で粒子を乾燥させるためには、フラッシュドライヤー等の気流式乾燥機を用いることが好ましい。

30

【0053】

次に、湿式製法を用いた場合の本発明の表示デバイス用粒子の製造方法の一例について、以下に詳細に説明する。まず、本発明の表示デバイス用粒子を構成する成分、すなわち樹脂、色材（酸化チタン）、および必要に応じて添加される帯電制御剤、重合開始剤等を、モノマーもしくは溶剤に溶解および/または分散させた油相の組成物と、この油相の組成物と混合される水相の組成物とをそれぞれ調整する。なお、酸化チタンは、上述したように予め親油処理されたものを使用する。

その後、油相の組成物と水相の組成物とを上述したような乳化機を用いて乳化し、所望の粒径の粒子を得る。なお、油相の組成物がモノマーを含む場合は、乳化液中に形成された油滴を重合反応させて粒子を形成する。また、樹脂成分を溶解させるための溶剤を用いた場合は、乳化液からこれを除去する。

40

【0054】

乳化工程を終えた後は、得られた粒子を洗浄、乾燥する。まず、粒子の作製に際して用いたイオン性物質や、界面活性剤、高分子分散剤等を除去する。次に、洗浄した後の粒子に上述したような乾燥処理を施すことにより本発明の表示デバイス用粒子を得ることができる。なお、この後、粒度分布を調整するためにさらに必要に応じて分級することもできる。

【0055】

- 表示デバイス用粒子の構成材料 -

本発明の表示デバイス用粒子（白色粒子）およびこれと組み合わせて用いられる他の表

50

示デバイス用粒子（非白色粒子）は、少なくとも、色材および樹脂から構成される。また、必要に応じて帯電制御剤等が含まれていてもよく、色材が帯電制御剤を兼ねる構成であってもよい。

【0056】

なお、白色粒子には、色材として酸化チタンが用いられるが、非白色粒子に使用される色材としては、以下のものが挙げられる。

黒色系の色材としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、その他、オイルブラック、有機、無機系の染・顔料系の黒色材が挙げられる。

その他、有彩色の色材としては、フタロシアニン系、キナクリドン系、アゾ系、縮合系、不溶性レーキ顔料、無機酸化物系の染顔料を挙げることができる。具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デユボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48：1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57：1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー180、C.I.ピグメント・イエロー185、C.I.ピグメント・ブルー15：1、C.I.ピグメント・ブルー15：3等を代表的なものとして例示することができる。

10

【0057】

帯電制御剤を兼ねる色材の構造としては、電子吸引基あるいは電子供与基をもつもの、金属錯体等のものを挙げることができる。その具体例としては、C.I.ピグメント・バイオレット1、C.I.ピグメント・バイオレット3、C.I.ピグメント・ブラック1、C.I.ピグメント・バイオレット23等を挙げることができる。

20

【0058】

表示デバイス用粒子を構成する樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、ポリビニルブチラル、等のポリビニル系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂およびその変性体；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンのようなフッ素樹脂；ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート；アミノ樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数の樹脂を混合して使用してもよい。また、これら樹脂は、架橋させていてもよい。さらに表示デバイス用粒子には、従来の電子写真のトナー用の主要成分として知られる公知の結着樹脂を、問題なく用いることができる。

30

【0059】

表示デバイス用粒子には、必要に応じて、帯電性をさらに制御するために、帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、電子写真用トナー材料に使用される公知のものが使用でき、例えば、セチルピリジルクロライド、BONTRONP-51、BONTRONP-53、BONTRONE-84、BONTRONE-81（以上、オリエント化学工業社製）、COPYCHARGEPSYVP2038：クラリアントジャパン社製）等の第4級アンモニウム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、テトラフェニル系化合物、酸化金属微粒子、各種カップリング剤により表面処理された酸化金属微粒子を挙げることができる。

40

【実施例】

【0060】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。以下の実施例および比較例においては、既述した図1および図2に示す構成の画像形成媒体ないし画像形成装置を用い、白色粒子および黒色粒子の構成を変えることにより、本発明の効果を確認することとした。このとき、各部材の大きさ、材質等も既述の図1および図2で具体的に説明した構成と同様とした。

【0061】

50

## &lt;表示デバイス用粒子の作製&gt;

以下のようにして、白色粒子および黒色粒子をそれぞれ作製した。

## (1) 白色粒子の作製

## a) 酸化チタンの表面処理

- 表面処理酸化チタン粒子 A 1 の作製 -

- ・酸化チタン(タイペーク CR 63 : 石原産業社製) : 100 重量部
- ・メチルトリメトキシシラン : 1 重量部
- ・トルエン : 400 重量部

以上の成分からなる組成物を室温で超音波を照射しながら 2 時間攪拌し、デカンテーションし上澄みを取り除いた後、80 度に設定した真空乾燥機中で 4 時間加熱真空乾燥して、表面に共有結合を介して親油性基を有する表面処理酸化チタン粒子 A 1 を得た。

10

## 【0062】

- 表面処理酸化チタン粒子 A 2 の作製 -

ヘキシルジメトキシシランの代わりに、ヘキシルジメトキシシラン 0.6 重量部を用いたこと以外は表面処理酸化チタン粒子 A 1 と同様にして、表面処理酸化チタン粒子 A 2 を得た。

## 【0063】

- 表面処理酸化チタン粒子 A 3 の作製 -

デシルトリメトキシシランを 1.5 重量部用いた以外は表面処理酸化チタン粒子 A 1 と同様にして、表面処理酸化チタン粒子 A 3 を得た。

20

## 【0064】

- 表面処理酸化チタン粒子 A 4 の作製 -

ヘキシルジメトキシシランの量を 0.15 重量部としたこと以外は表面処理酸化チタン粒子 A 2 と同様にして、表面処理酸化チタン粒子 A 4 を得た。

## 【0065】

- 未処理酸化チタン粒子 A 5 -

(表面処理を施さない)酸化チタン(タイペーク CR 63 : 石原産業社製)を未処理酸化チタン粒子 A 5 として準備した。

## 【0066】

## b) 分散液 B の調製

- ・スチレンモノマー : 50 重量部
- ・表面処理酸化チタン A 1 : 30 重量部
- ・帯電制御剤(COPY CHARGE PSYVP 2038 : クラリアントジャパン(株)社製) : 2 重量部
- ・重合開始剤 AIBN(アゾイソブチロニトリル) : 1 重量部

30

以上の成分からなる混合物について、10 mm のジルコニアボールを使用したボールミル粉碎を 20 時間実施し、分散液 B 1 を得た。

表面処理酸化チタン粒子 A 1 の代わりに表面処理酸化チタン粒子 A 2、A 3、A 4 及び未処理酸化チタン粒子 A 5 を用いたこと以外は分散液 B 1 と同様にして分散液 B 2、B 3、B 4 及び B 5 を得た。

40

## 【0067】

## c) 炭カル分散液 C の調製

- ・炭酸カルシウム : 30 重量部
- ・水 : 70 重量部

上記組成からなる混合物について、分散液 B の作製に用いたものと同様のボールミルにて、粉碎時間を 3 日間として微粉碎し、炭カル分散液 C を得た。

## 【0068】

## d) 乳化液 D の調製

- ・炭カル分散液 C : 18 重量部
- ・20%食塩水 : 50 重量部

50

上記組成からなる混合物について、乳化機（ウルトララックス）で攪拌混合液した後、これに分散液 B 1：30 重量部を加え、乳化機（ウルトララックス）を用い 20 m/s で 3 分間乳化し、乳化液 D 1 を得た。

同様に、分散液 B 1 の代わりに、分散液 B 2、B 3、B 4 及び B 5 を用いたこと以外は乳化液 D 1 と同様にして乳化液 D 2、D 3、D 4 及び D 5 を得た。

【0069】

e) 白色粒子の作製

得られた乳化液 D 1 を窒素気流下で 70 に加熱し 20 時間攪拌することで、重合し粒子を形成した。次に、粒子が形成された乳化液に

- ・ 35% 塩酸：12 重量部
- ・ イオン交換水：70 重量部

を加えた後 1 時間攪拌して炭酸カルシウムを溶解した後、吸引ろ過・水洗を 5 回繰り返しその後吸引ろ過した後、乾燥分級し白色粒子 E 1 を得た。

【0070】

また、乳化液 D 1 の代わりに、乳化液 D 2、D 3、D 4 及び D 5 を用いたこと以外は白色粒子 E 1 と同様にして白色粒子 E 2、E 3、E 4 及び E 5 を得た。

次に、得られた白色粒子を透過型電子顕微鏡で観察し写真撮影を行い、その写真を画像解析装置（株式会社ニレコ製、ルーゼックス III）で解析し、酸化チタンの分散径（体積基準値）を求めた。なお、画像解析は、5000 個の白色粒子について行ない、得られた個々の白色粒子の分散径からその算術平均値（平均分散径）を求めた。結果を表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

	酸化チタンの表面処理条件		白色粒子中の酸化チタンの平均分散径（体積基準）
	表面処理剤種	表面処理剤量（対酸化チタン）	
白色粒子 E 1	メチルドデシルジエトキシシラン	1.0 重量%	0.28 μm
白色粒子 E 2	ヘキシルジメトキシシラン	0.6 重量%	0.55 μm
白色粒子 E 3	デシルトリメトキシシラン	1.5 重量%	0.50 μm
白色粒子 E 4	ヘキシルジメトキシシラン	0.15 重量%	1.2 μm
白色粒子 E 5	—	—	3.5 μm

【0072】

2) 黒色粒子の作製

- ・ スチレンモノマー：90 重量部
- ・ カーボンブラック：10 重量部
- ・ 重合開始剤 AIBN（アゾイソブチロニトリル）：1 重量部

以上の組成物を含む混合物を、10 mm のジルコニアボールを使用したボールミルにより 20 時間かけて粉碎し、分散液 B' を調整した。次に、分散液 B 1 の代わりに、分散液 B' を用いたこと以外は白色粒子 E 1 と同様にして、黒色粒子 F 1 を得た。

【0073】

< 混合粒子の調製 >

上記得られた各々の白色粒子を黒色粒子 F 1 と組み合わせて用い、これを混合して、実施例、参考例および比較例で用いる混合粒子を調製した。このとき、白色粒子と黒色粒子との配合比率（重量比）が、白色粒子：黒色粒子 = 2：1 となるようにした。これを手で振動攪拌し帯電させて混合粒子とした。

【0074】

< 画像表示媒体の作製 >

得られた各混合粒子を、対向配置された基板（表示基板 8、非表示基板 18）間の空隙に封入し、定法により画像表示媒体 10 を用いた画像形成装置を作製した。次にこの画像形成装置の透明電極 4 - 電極 14 間に電圧（500V）を印加して、所望の電界を表示基板 8 - 非表示基板 18 間の粒子群に作用させることにより、それぞれの粒子 22, 24 は表示基板 8 - 非表示基板 18 間を移動する。印加する電圧の極性を切替えることにより、各粒子 22, 24 は表示基板 8 - 非表示基板 18 間を異なる方向へ移動し、電圧極性を繰り返し切替えることにより表示基板 8 - 非表示基板 18 間を往復する。この過程で、それぞれの粒子 22, 24 間、および、粒子 22, 24 と表示基板 8 または非表示基板 18 との間の衝突により、粒子 22 と粒子 24 とはそれぞれ異なる極性にさらに帯電する。

【0075】

10

上記のようにして作製された画像表示装置においては、白色粒子は正極性に、黒色粒子は負極性に帯電して、表示基板 8 - 非表示基板 18 間の電界に従って互いに異なる方向へ移動し、電界を一方向へ固定すると、各粒子 22, 24 はそれぞれ表示基板 8 または非表示基板 18 に付着し、画像が表示される。

【0076】

< 評価試験 >

各混合粒子を用いた画像形成装置において、上記した電圧の極性切替えを 1 秒毎に行い、各粒子 22, 24 を表示基板 8 - 非表示基板 18 間の異なる方向へ 1 秒毎に移動させた。この切替えを 1,000 サイクル繰り返し、初期状態とした。この時、表示画面側に白色粒子を移動させた時の画像濃度の濃度を白色画像濃度とし、表示画面側に白色粒子を移動させた時の画像濃度と黒粒子を移動させた時の画像濃度との差をコントラストとした。画像濃度はマクベス濃度計（マクベス社製）を用いて評価し、白色濃度が 0.4 以下の場合は十分な白色度があるとして判定し、濃度差が 0.7 以上の場合は十分なコントラストがあるとして判定した。

20

また、電圧の極性切替えを 0.1 秒毎として、500,000 サイクルの繰り返し表示を行った後にも、初期状態と同様に白色画像の画像濃度と画像濃度コントラストとを評価した。結果を表 2 に示す。

【0077】

【表 2】

	使用した白色粒子	使用した黒色粒子	初期画像		繰り返し表示後の画像		総合評価
			白色画像濃度	コントラスト	白色画像濃度	コントラスト	
実施例-1	E1	F1	0.25	0.94	0.28	0.90	◎
参考例 2	E2	F1	0.30	0.88	0.37	0.79	○
参考例 3	E3	F1	0.28	0.84	0.27	0.82	○
比較例-1	E4	F1	0.36	0.79	0.47	0.68	×
比較例-2	E5	F1	0.45	0.68	0.50	0.60	××

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】本発明の画像表示媒体を用いた本発明の画像形成装置の実施形態を示す概略構成図である。

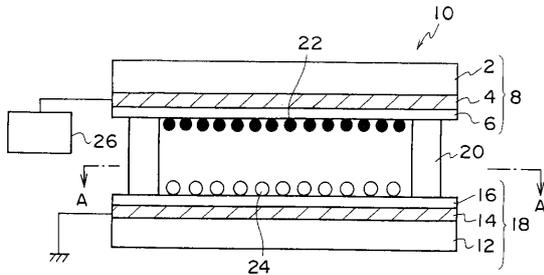
【図2】図1に示す画像形成装置のA - A断面図である。

【符号の説明】

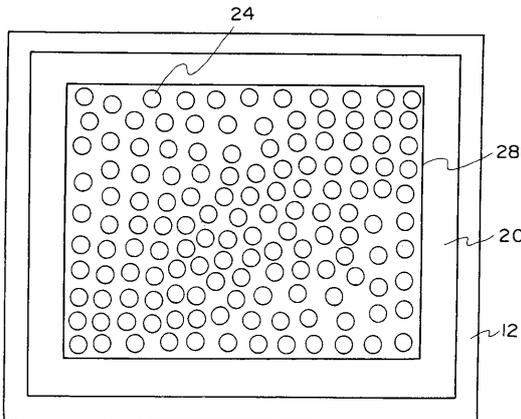
【0079】

- 2 透明支持体 10
- 4 透明電極
- 6 保護層
- 8 表示基板
- 10 画像表示媒体
- 12 支持体
- 14 電極
- 16 保護層
- 18 非表示基板
- 20 スペース
- 22 黒色粒子 20
- 24 白色粒子
- 26 電圧発生手段

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 平岡 智

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 山本 保夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開2002-072256(JP,A)

特開2002-139752(JP,A)

特開2003-241230(JP,A)

特開平10-149117(JP,A)

特開平10-116038(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/17

G02F 1/167

G09F 9/37