

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4593977号
(P4593977)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.

F 1

G O 2 F 1/167 (2006.01)
C O 8 F 285/00 (2006.01)G O 2 F 1/167
C O 8 F 285/00

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-162471 (P2004-162471)
 (22) 出願日 平成16年5月31日(2004.5.31)
 (65) 公開番号 特開2005-345568 (P2005-345568A)
 (43) 公開日 平成17年12月15日(2005.12.15)
 審査請求日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100086483
 弁理士 加藤 一男
 (72) 発明者 南 昌人
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 審査官 高松 大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気泳動粒子及びその製造方法、電気泳動分散液を用いた電気泳動表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー粒子内に顔料が分散している電気泳動粒子であって、ポリマーをグラフト化した顔料を重合性モノマーに分散した組成物の重合体からなるコアを持ち、該コアの表面に該コア間の凝集を防止ないし抑制するように形成されたシェル層を有することを特徴とする電気泳動粒子。

【請求項 2】

前記顔料にグラフト化したポリマーは、前記重合性モノマーに対して親和性を有するポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気泳動粒子。

【請求項 3】

前記シェル層が、当該電気泳動粒子が含有されるべき電気泳動分散媒に対して親和性を有するポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気泳動粒子。

【請求項 4】

ポリマー粒子内に顔料が分散している電気泳動粒子の製造方法であって、ポリマーをグラフト化した顔料、重合開始剤、重合性モノマーを含む組成物を懸濁媒体中で懸濁重合してコアを形成する工程、該コアの表面に、該コア間の凝集を防止ないし抑制するようにシェル層を形成する工程を含むことを特徴とする電気泳動粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電気泳動粒子と電気泳動分散媒を含有することを特徴とする電気泳動分散液。

10

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電気泳動分散液を用いたことを特徴とする電気泳動表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気泳動粒子及びその製造方法、電気泳動粒子を含有する電気泳動分散液及びそれを用いた電気泳動表示素子等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報機器の発達に伴い、低消費電力且つ薄型の表示素子のニーズが増しており、これらのニーズに合わせた表示素子の研究開発が盛んに行われている。中でも液晶表示素子は、液晶分子の配列を電氣的に制御して液晶の光学的特性を変化させることができ、上記のニーズに対応できる表示素子として活発な開発が行われ、商品化されている。しかしながら、これらの液晶表示素子では、画面を見る時の角度や反射光によって画面上の文字が見え難いという問題、あるいは、光源のちらつきや低輝度などから生じる視覚への負担が十分に解決されていない。この為、視覚への負担の少ない表示素子の研究が盛んに検討されている。

10

【0003】

そのような表示素子の 1 つとして、電気泳動表示素子が知られている（特許文献 1 参照）。この電気泳動表示素子は、所定間隙を開けた状態に配置された一対の基板を備えており、各基板には電極がそれぞれ形成されている。また基板間隙には、正に帯電されると共に着色された多数の電気泳動粒子、及び電気泳動粒子とは別の色で着色された分散媒が充填されている。更に、隔壁が該間隙を基板の面方向に沿って多数の画素に分割するように配置され、電気泳動粒子の偏在を防止すると共に基板間隙を規定するように構成されている。

20

【0004】

このような電気泳動表示素子において、観察者側の電極に正極性の電圧を印加すると共に反対側の電極に負極性の電圧を印加すると、正に帯電されている電気泳動粒子は反対側の電極を覆うように集まり、観察者から表示素子を眺めると、分散媒と同じ色の表示が行われる。一方、観察者側の電極に負極性の電圧を印加すると共に反対側の電極に正極性の電圧を印加すると、電気泳動粒子は観察者側の電極を覆うように集まり、観察者から表示素子を眺めると、電気泳動粒子と同じ色の表示が行われる。このような駆動を画素単位で行うことにより、多数の画素によって任意の画像や文字が表示される。

30

【0005】

また、従来の電気泳動表示素子に使用される電気泳動粒子の製造方法として、揮発性の高い有機溶媒にポリマーを溶解した溶液中に顔料を混合した後、ベーキング、粉碎等の工程を経て、顔料をポリマーで被覆する方法が開示されている（特許文献 2 参照）。

【特許文献 1】米国特許第 3 6 1 2 7 5 8 号明細書

【特許文献 2】特公昭 6 1 - 2 5 1 3 6 号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

顔料は一般的に分散性が悪く、従来のような電気泳動粒子の製造方法では、顔料は、ポリマーを溶解した溶液中に均一分散させるのは極めて困難である。その結果、このような方法で製造した電気泳動粒子は、ポリマー中で顔料が凝集し、不均一化するので、粒子の着色度は非常に悪いといった課題があった。また、ポリマー粒子表面に顔料が露出することによって、粒子が凝集するといった課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題に鑑み、本発明の電気泳動粒子は、ポリマー粒子内に顔料が分散している電気泳

50

動粒子であって、ポリマーをグラフト化した顔料を重合性モノマーに分散した組成物の重合体からなるコアを持ち、該コアの表面に該コア間の凝集を防止ないし抑制するように形成されたシェル層を有することを特徴とする。

【0008】

また、上記課題に鑑み、本発明の電気泳動粒子の製造方法は、ポリマー粒子内に顔料が分散している電気泳動粒子の製造方法であって、ポリマーをグラフト化した顔料、重合開始剤、重合性モノマーを含む組成物を懸濁媒体中で懸濁重合してコアを形成する工程、該コアの表面に、該コア間の凝集を防止ないし抑制するようにシェル層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

10

【0009】

以上説明した本発明により、従来の電気泳動粒子に比して着色度や分散性に優れた電気泳動粒子、及びその製造方法を提供することができる。また、このような電気泳動粒子を用いることによって、表示の優れた電気泳動表示素子等を実現できる。

【発明を実施する為の最良の形態】

【0010】

本発明の電気泳動粒子、それを含有する電気泳動分散液、それを用いた電気泳動表示素子等の一実施形態について、必要に応じて図面を参照しながら説明する。図1は本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の一実施形態を示す断面図である。図1(a)の電気泳動表示素子において、第1電極1cを設けた第1基板1a、及び第2電極1dを設けた第2基板1bが、隔壁1gを介して所定の間隔で対向するように配置されている。第1基板1a、第2基板1b、及び隔壁1gからなる各セル(空間)には、少なくとも電気泳動粒子1eと電気泳動分散媒1fからなる電気泳動分散液が封入されている。また、各電極上には絶縁層1hが形成されている。この電気泳動表示素子は、第2基板1bのある側が表示面である。

20

【0011】

図1(b)は、マイクロカプセルを用いた電気泳動表示素子を示す。前記電気泳動分散液を内包したマイクロカプセル1iが第1基板1a上に配置され、第2基板1bで覆われている。マイクロカプセル1iを用いる場合、絶縁層1hはなくてもよい。その他の点は、図1(a)の電気泳動表示素子と同様である。

30

【0012】

図1において、第1電極1cは個々のセル(又はマイクロカプセル)内の電気泳動分散液に対して、各々独立して所望の電界を印加できる画素電極であり、第2電極1dは全面同一電位で印加する共通電極である。尚、この画素電極にはスイッチ素子が設けられており、不図示のマトリクス駆動回路から行ごとに選択信号が印加され、更に各列に制御信号と駆動トランジスタからの出力が印加されて、個々のセル(又はマイクロカプセル)内の電気泳動分散液に対して所望の電界を印加することができる。個々のセル(又はマイクロカプセル)内の電気泳動粒子1eは、第1電極1cにより印加される電界によって制御され、各画素は電気泳動粒子1eの色(例えば白色)と分散媒1fの色(例えば青色)を表示する。このような駆動を画素単位で行うことにより、多数の画素によって任意の画像や文字を表示することができる。

40

【0013】

以下、各部の構成、材料、製法などについて詳細に説明する。

(電気泳動表示素子の構成)

第1基板1aは、電気泳動表示素子を支持する任意の絶縁部材であり、ガラスやプラスチックなどを用いることができる。第1電極1cには、ITO(Indium Tin Oxide)、酸化スズ、酸化インジウム、金、クロムなどの金属蒸着膜等を使用でき、第1電極1cのパターン形成にはフォトリソグラフィー法を用いることができる。第2基板1bは、透明なガラス基板やプラスチック基板等の絶縁部材を用いられる。第2電極1dには、ITOや有機導電性膜などの透明電極を使用できる。

50

【0014】

絶縁層1hとしては、無色透明な絶縁性樹脂を使用することができる。例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアルケン樹脂等を使用できる。隔壁1gの材料には、ポリマー樹脂を使用できる。隔壁形成にはどのような方法を用いても構わないが、例えば、感光性樹脂を用いてフォトリソグラフィ法によって隔壁を形成する方法、予め作製した隔壁を基板に接着する方法、モールドによって隔壁を形成する方法等を用いることができる。前記電気泳動分散液をセル内に充填する方法は特に限定されないが、インクジェット方式のノズルを使用することができる。

【0015】

(マイクロカプセル)

前記電気泳動分散液を内包するマイクロカプセル1iは、界面重合法、*in situ* 重合法、コアセルベーション法等の既知の方法で得ることができる。マイクロカプセル1iを形成する材料には、光を十分に透過させる材料が好ましく、具体的には、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、又はこれらの共重合体等が挙げられる。

【0016】

また、マイクロカプセル1iを第1基板1a上に配置する方法は特に制限されないが、インクジェット方式のノズルを使用することができる。尚、基板上に配置されたマイクロカプセル1iの位置ずれを防止する目的で、マイクロカプセル1iの隙間に光透過性の樹脂バインダーを含浸させて基板上に固定しても良い。光透過性の樹脂バインダーとしては、水溶性のポリマーを挙げることができ、例えば、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、シリコン樹脂等が用いられる。第1基板1aと第2基板1bを封止する場合、マイクロカプセル1iが、第1基板1aに対して水平方向の長さが垂直方向の長さよりも長い形状をとるように、押圧下で基板間を封止するのが好ましい。

(図1(b)参照)

【0017】

(電気泳動分散媒)

電気泳動分散媒1fとしては、高絶縁性でしかも無色透明な液体を挙げることができる。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘキサン、ケロシン、ノルマルパラフィン、イソパラフィンなどの脂肪族炭化水素等を使用でき、これらを単独、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0018】

(染料)

電気泳動分散媒1fを着色するには、R(レッド)、G(グリーン)、B(ブルー)、C(シアン)、M(マゼンタ)、Y(イエロー)等の色を有する油溶染料を用いることができる。これらの油溶染料として、アゾ染料、アントラキノン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ペノリン染料、フタロシアニン染料、金属錯塩染料、ナフル染料、ベンゾキノロン染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノイミン染料等の油溶染料が好ましく、これらを組み合わせて使用しても良い。例えば、以下の油溶染料を挙げることができる。バリファーストイエロー(1101、1105、3108、4120)、オイルイエロー(105、107、129、3G、GGS)、バリファーストレッド(1306、1355、2303、3304、3306、3320)、オイルピンク312、オイルスカレット308、オイルバイオレット730、バリファーストブルー(1501、1603、1605、1607、2606、2610、3405、)、オイルブルー(2N、BOS、613)、マクロレックスブルーRR、スミプラストグリーンG、オイルグリーン(502、BG)等であり、油溶染料の濃度は、電気泳動分散媒1fに対して、0.1~3.5重量%が好ましい。

【0019】

(電気泳動粒子)

本発明の電気泳動粒子 1 e は、上述したように、ポリマー微粒子内に顔料が均一に分散された電気泳動粒子であって、ポリマーをグラフト化した顔料を重合性モノマーに均一分散した組成物の重合体からなるコアを持ち、該コアの表面に粒子間の凝集を防止ないし抑制するように形成されたシェル層を有することを特徴とする。本発明の電気泳動粒子 1 e の製造方法は、ポリマーをグラフト化した顔料、コア用重合開始剤、コア用重合性モノマーを含むコア用組成物を、懸濁安定剤を含有する水系の懸濁媒体中で懸濁重合することによって、ポリマー微粒子内に顔料が均一に分散されたコアを形成し、次いで、シェル用重合性モノマー及びシェル用重合開始剤を含有するシェル用組成物を添加し、重合することによって、コアの表面にシェル層を形成する。

10

【0020】

(コアの形成)

本発明の電気泳動粒子 1 e のコアは、上記の製造方法によって、ポリマー微粒子内に顔料が均一に分散されたコアを形成できる。より具体的には、ポリマーをグラフト化した顔料、コア用重合開始剤、コア用重合性モノマーを含むコア用組成物を分散装置で均一に分散させる。コア用重合性モノマーに、ポリマーをグラフト化した顔料を分散させる装置として、ホモジナイザー、ホモミキサー、バイオミキサー等のせん断型分散装置、ボールミル、アトライター、サンドミル等のメディア型分散装置、超音波分散装置等を使用することができる。このコア用組成物を、懸濁安定剤を含有する水系の懸濁媒体中に投入し、分散装置を用いて、目的とする粒径サイズに近い粒径まで造粒させる。コア用組成物を懸濁媒体中に懸濁化させる装置として、ホモジナイザー、ホモミキサー、ラインミキサー等の分散装置を使用できる。

20

【0021】

この懸濁液を不活性ガス下において重合する。不活性ガスには、窒素ガスやアルゴンガス等を使用することができる。重合温度は、使用するコア用重合開始剤の種類によって異なるが、約 50 から 90 の範囲が好ましい。重合時間は、0.5 から 30 時間が好ましく、更には、2 から 10 時間が好ましい。

【0022】

(懸濁安定剤)

懸濁安定剤としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムコロイダルシリカ等の難水溶性無機化合物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、デンプン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性ポリマーが挙げられる。懸濁安定剤は、コア用組成物に対して 0.01 から 30 重量% が好ましく、更には、0.1 から 20 重量% が好ましい。

30

【0023】

(界面活性剤)

また、懸濁媒体中には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤を添加してもよい。アニオン性界面活性剤には、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が使用できる。カチオン性界面活性剤には、アルキルアミン塩、4級アンモニウム塩等が使用できる。ノニオン性界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルピタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等が使用できる。両性界面活性剤には、ラウリルジメチルアミノオキシドが使用できる。

40

【0024】

50

界面活性剤は、コア用組成物に対して0.01から10重量%が好ましく、更には、0.05から5重量%が好ましい。その他に、懸濁媒体中に、重合して得られた粒子の合一を防止する目的として、グリセリン、エチレングリコール等の増粘剤を必要に応じて添加してもよい。

【0025】

(顔料)

顔料としては、有機顔料や無機顔料等を使用できる。有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、ニトロ顔料、ニトロソ顔料を使用することができ、具体的には、キナクリドンレッド、レーキレッド、ブリリアントカーミン、ペリレンレッド、パーマネントレッド、トルイジンレッド、マダーレーキ等の赤色顔料、ダイヤモンドグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、ピグメントグリーンB等の緑色顔料、ピクトリアブルレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー等の青色顔料、ハンザイエロー、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、イソインドリノンイエロー、キノフタロンイエロー等の黄色顔料、アニリンブラック、ダイヤモンドブラック等の黒色顔料等が挙げられる。

10

【0026】

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化スズ、硫化亜鉛等などの白色顔料、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、チタンブラック等の黒色顔料、カドミウムレッド、赤色酸化鉄、モリブデンレッド等の赤色顔料、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、ピクトリアグリーン等の緑色顔料、ウルトラマリンプール、プルシアンブルー、コバルトブルー等の青色顔料、カドミウムイエロー、チタンイエロー、黄色酸化鉄、黄鉛、クロムイエロー、アンチモンイエロー等の黄色顔料を用いることができる。

20

【0027】

顔料の平均粒径は、10から500nmが好ましく、更に20から200nmが好ましい。顔料の平均粒径が10nm未満では、ハンドリングが極端に低下するので好ましくない。また、顔料の平均粒径が500nmを超えると、顔料の着色度が低下したり、電気泳動粒子の小粒径化に不適なので好ましくない。

30

【0028】

(顔料のポリマーグラフト化)

顔料同士の凝集力は、顔料と他の媒体との親和性と比較した場合、極めて大きいことから、顔料をサブミクロンオーダーで媒体中に分散させることは困難である。しかしながら、顔料にポリマーをグラフト化した場合、顔料同士の凝集を阻害することができる。顔料にポリマーをグラフト化することは、顔料の一次粒子あるいは数個の一次粒子の凝集体に対して、ポリマーが不可逆的に結合していることを意味する。グラフト化したポリマーが媒体と親和性が高い場合、ポリマーをグラフト化した顔料はサブミクロンオーダーで媒体中に分散させることができる。

【0029】

顔料にポリマーをグラフト化する方法としては、従来公知の方法を使用することができる。例えば、重合性モノマーを顔料の存在下で重合させる方法、顔料表面に存在する官能基と反応する反応性基を持つポリマーとその顔料を反応させる方法、アゾ基やパーオキシド基等のラジカル発生基を顔料表面に導入し、重合性モノマーの存在下で顔料表面のラジカル発生基を分解してラジカルを発生させ、顔料表面に重合性モノマーをグラフト化させる方法、アゾ基やパーオキシド基等のラジカル発生基を有するポリマーを顔料の存在下で熱分解し、生成したポリマーラジカルを顔料にラジカルトラップさせる方法等が挙げられる。

40

【0030】

グラフトに用いるポリマーは、後述するコア用重合性モノマーと親和性の高いものであれ

50

ば特に限定されない。ここでいう親和性が高いとは、グラフトに用いるポリマーとコア用重合性モノマーが相分離することなく、相溶性に優れていることを意味する。例えば、コア用重合性モノマーがスチレン系モノマーである場合、グラフトに用いるポリマーはスチレン系ポリマーが好ましい。また、コア用重合性モノマーが(メタ)アクリル酸エステル系モノマーである場合、グラフトに用いるポリマーは(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーが好ましい。ポリマーをグラフト化した顔料は、コア用重合性モノマーに対して、1から50重量%が好ましい。

【0031】

(コア用重合性モノマー)

コア用重合性モノマーとしては、各種のビニル系モノマー等を使用することができる。具体的には、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2、3-ジメチルスチレン、3、4-ジメチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、2、6-ジメチルスチレン、2、3-ジエチルスチレン、3、4-ジエチルスチレン、2、4-ジエチルスチレン、2、6-ジエチルスチレン、2-メチル-3-エチルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、-メチルスチレン、4-フェニルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン系モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル等の(メタ)アクリレート系モノマー、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン系モノマー、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物系モノマー、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、これらを単独、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】

また、必要に応じて架橋剤を併用してもよい。架橋剤として、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、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、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリル(メタ)アクリレート、1、3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等の化合物が挙げられ、これらを単独、又は2種以上を混合して用いてもよい。上記顔料にグラフト化したポリマーとコア用重合性モノマーは、親和性が高いことで均一分散し易くなる。

【0033】

(コア用重合開始剤)

コア用重合開始剤としては、懸濁重合に一般的に使用される油溶性のアゾ系開始剤、又は過氧化物系開始剤を使用できる。具体的には、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 2-メチルブチロニトリル、2、2'-アゾビス 2、3-ジメチルブチロニトリル、2、2'-アゾビス 2、3、3-トリメチルブチロニトリル、2、2'-アゾビス 2-イソプロピルブチロニトリル等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、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、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、メチルエチルパーオキシド等の過氧化物系開始剤が挙げられる。コア用重合開始剤は、コア用重合性モノマーに対して、0.1から10重量%が好ましい。

【0034】

(シェル層の形成)

本発明の電気泳動粒子は、前記コアにシェル用重合性モノマー及びシェル用重合開始剤を

10

20

30

40

50

添加し、重合することによって得られる。具体的には、該コアを形成する重合反応の反応系にシェル用重合性モノマー及びシェル用重合開始剤を添加して継続的に重合することによって、コアの表面にシェル層を形成する。シェル用重合性モノマーとシェル用重合開始剤を添加する際、これらを同時に添加してもよいし、シェル用重合性モノマーを添加した後、シェル用重合開始剤を添加してもよい。

【0035】

シェル用重合性モノマーは、コアと反応させる場合、コアの平均粒径よりも小さい液滴に制御することが好ましい。即ち、シェル用重合性モノマーの液滴の粒径が、コアの平均粒径よりも大きい場合、シェル用重合性モノマーがコア表面に均一に吸着できなくなるので、好ましくない。シェル用重合性モノマーをコアの平均粒径よりも小さい液滴に制御するには、シェル用重合性モノマーと水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機等を用いて微分散させる。このようにして得られた分散液を、コアの存在する反応系に添加することが好ましい。この場合、コア組成物中におけるコア用重合性モノマーの重合転化率が、80%以上が好ましく、更には、90%以上がより好ましい。コア用重合性モノマーの重合転化率が80%未満の場合、反応系に比較的多く残存するコア用重合性モノマーが、添加したシェル用重合性モノマーと共重合するのみで、コア表面にシェル層を効果的に形成することができないので、好ましくない。

【0036】

重合温度は、使用するシェル用重合開始剤の種類によって異なるが、約50から90の範囲が好ましい。重合時間は、0.5から30時間が好ましく、更には、2から10時間が好ましい。

【0037】

本発明の電気泳動粒子のコアとシェルの割合は、コア用重合性モノマーとシェル用重合性モノマーの重量比で60:40から99.9:0.01の範囲内が好ましい。シェル用重合性モノマーの割合がこれより大きいと、電気泳動粒子1eの着色度が低下するので好ましくない。一方、シェル用重合性モノマーの割合がこれより小さいと、シェルの立体排除効果が十分に発揮されず、好ましくない。反応終了後、生成した粒子を洗浄、ろ過、デカンテーション、遠心分離等の適当な方法によって回収し、乾燥、分級を行って、電気泳動粒子1eが得られる。

【0038】

(シェル用重合性モノマー)

本発明に用いられるシェル層は、電気泳動分散媒1fと親和性の高いポリマーであることを特徴とし、これにより電気泳動粒子の分散性に効果がある。即ち、本発明のシェル層は、電気泳動分散媒1f中で広がることによって、粒子間の凝集を防止する立体排除効果を発揮する。

【0039】

シェル用重合性モノマーには、その重合体が前述した電気泳動分散媒1fと親和性の高いポリマーであることが求められる。ここでいう親和性が高いとは、シェルと電気泳動分散媒1fが相分離することなく、相溶性に優れていることを意味する。例えば、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられ、これらを単独、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0040】

(シェル用重合開始剤)

シェル層の形成において、シェル用重合性モノマーと共に使用するシェル用重合開始剤には、水溶性の重合開始剤が好ましい。即ち、水溶性の重合開始剤を使用した場合、水溶性の重合開始剤が、コア表面に吸着したシェル用重合性モノマーに進入して、コア表面にシェル層を形成し易いので、好ましい。

【0041】

シェル用重合性開始剤には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2、2' アゾビス - (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、4、4' アゾビス - (4 - シアノ吉草酸)、2、2' アゾビス - 2 - メチル - N - 1、1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチルプロピオアミド等の水溶性の重合開始剤が挙げられる。シェル用重合性開始剤は、シェル用重合性モノマーに対して、0.1から10重量%が好ましい。

【0042】

上記のごとく形成される電気泳動粒子1eの平均粒径は0.5~10 μ mの範囲内が好ましく、更には0.5~3 μ mが好ましい。平均粒径が10 μ mを超えると、高解像度表示ができなくなり、好ましくない。また、平均粒径が0.5 μ m未満であると、本発明の電気泳動粒子1eの製造が困難になるので、好ましくない。

10

【0043】

(電気泳動分散液)

電気泳動分散液は、少なくとも電気泳動粒子1eと電気泳動分散媒1fを含有し、必要に応じて、帯電制御剤、帯電補助剤等を添加してもよい。帯電制御剤と帯電補助剤は、両者、又はどちらか一方のみを電気泳動分散媒に添加してもよい。

【0044】

帯電制御剤としては、電気泳動分散媒1fに可溶であるならば特に限定されないが、例えば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉄、ナフテン酸鉛、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛等のナフテン酸系金属石鹸、オクテン酸コバルト、オクテン酸ジルコニウム、オクテン酸鉄、オクテン酸鉛、オクテン酸ニッケル、オクテン酸マンガン、オクテン酸亜鉛等のオクテン酸系金属石鹸、ステアリン酸系金属石鹸等の金属石鹸、ポリアミノポリブテルコハク酸イミド、レシチン等の公知のものが挙げられる。これらの帯電制御剤の中でも、金属石鹸が好ましい。帯電制御剤の添加量は、その種類によって適宜決められるが、電気泳動分散媒1fに対して、0.0001~5重量%が好ましく、更には、0.001~1重量%の範囲が好ましい。

20

【0045】

帯電補助剤としては、ロジンエステルやロジン誘導体等が挙げられる。ロジンエステルやロジン誘導体は、電気泳動分散媒1fに可溶であるならば特に限定されないが、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、ロジン変性マレイン酸、ロジン変性ペンタエリスリトール、ロジングリセリンエステル、部分水素添加ロジンメチルエステル、部分水素添加ロジングリセリンエステル、部分水素添加ロジントリエチレングリコールエステル、完全水素添加ロジンペンタエリスリトールエステル、マレイン酸変性ロジンエステル、フマル酸変性ロジンエステル、アクリル酸変性ロジンエステル、マレイン酸変性ロジンペンタエリスリトールエステル、フマル酸変性ロジンペンタエリスリトールエステル、アクリル酸変性ロジングリセリンエステル、マレイン酸変性ロジングリセリンエステル、フマル酸変性ロジングリセリンエステル、アクリル酸変性ロジングリセリンエステル等が挙げられる。帯電補助剤の添加量は、その種類により適宜決められるが、電気泳動分散媒1fに対して、0.001~10重量%が好ましく、更には、0.01~5重量%の範囲が好ましい。

30

40

【0046】

電気泳動粒子1eの濃度は、その色相や粒径によって異なるが、電気泳動分散媒1fに対して1から40重量%が好ましく、更には3から20重量%が好ましい。電気泳動粒子1eの濃度が1重量%未満の場合、電気泳動粒子1eの表示コントラストが淡くなり好ましくない。また、電気泳動粒子1eの濃度が40重量%を越えると、着色した電気泳動分散媒1fの表示コントラストが淡くなり好ましくない。

【0047】

(電気泳動表示)

本実施形態の電気泳動粒子1eを用いた電気泳動表示素子の表示例を図2に示す。図2は、白色の電気泳動粒子1e、青色染料で着色した電気泳動分散媒1fからなる電気泳動分

50

散液をセルに充填した場合の表示例である。電気泳動粒子 1 e は、負に帯電しているものとする。

【0048】

第2電極 1 d を 0 V とし、第1電極 1 c に負極性の電圧を印加すると、電気泳動粒子 1 e が第2電極 1 d に集まり、セルを上から観察すると、白色の電気泳動粒子 1 e の分布により白色に見える(図2(a))。一方、第2電極 1 d を 0 V とし、第1電極 1 c に正極性の電圧を印加すると、電気泳動粒子 1 e が第1電極 1 c 上に集まり、セルを上から観察すると、青色に見える(図2(b))。このような駆動を画素単位で行うことにより、多数の画素によって任意の画像や文字を表示することができる。

【0049】

次に、本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の他の実施形態について図面を参照しながら説明する。図3は本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の他の実施形態を示す断面図である。図3(a)の電気泳動表示素子において、第1基板 3 a 上に第1電極 3 c 及び第2電極 3 d が設けられ、電極間及び第2電極 3 d 上には絶縁層 3 h、3 i がそれぞれ形成されている。絶縁層 3 h は、着色されていても無色透明であってもよいが、絶縁層 3 i は無色透明である。第1基板 3 a と第2基板 3 b は、隔壁 3 g を介して所定の間隔で対向するように配置されている。第1基板 3 a、第2基板 3 b、及び隔壁 3 g からなるセル(空間)に、少なくとも電気泳動粒子 3 e と電気泳動分散媒 3 f からなる電気泳動分散液が封入されている。この電気泳動表示素子は、第2基板 3 b のある側が表示面である。

【0050】

図3(b)は、マイクロカプセルを用いた電気泳動表示素子を示す。前記電気泳動分散液を内包したマイクロカプセル 3 j が第1基板 3 a 上に配置され、第2基板 3 b で覆われている。マイクロカプセル 3 j を用いる場合、絶縁層 3 i はなくてもよい。

【0051】

図3において、第2電極 3 d は個々のセル(又はマイクロカプセル)内の電気泳動分散液に対して、各々独立して所望の電界を印加できる画素電極であり、第1電極 3 c は全面同一電位で印加する共通電極である。上記第1の実施形態のところで説明したように、この画素電極にはスイッチ素子が設けられており、不図示のマトリクス駆動回路から行ごとに選択信号が印加され、更に各列に制御信号と駆動トランジスタからの出力が印加されて、個々のセル(又はマイクロカプセル)内の電気泳動分散液に対して所望の電界を印加することができる。個々のセル(又はマイクロカプセル)内の電気泳動粒子 3 e は、第2電極 3 d により印加される電界によって制御され、各画素は電気泳動粒子 3 e の色(例えば黒色)と絶縁層 3 h の色(例えば白色)を表示する。このような駆動を画素単位で行うことにより、多数の画素によって任意の画像や文字を表示することができる。

【0052】

以下、本実施形態の各部の構成、材料、製法などについて説明する。

(電気泳動表示素子の構成)

第1基板 3 a は、電気泳動表示素子を支持する任意の絶縁部材であり、ガラスやプラスチックなどを用いられる。第2基板 3 b には、透明なガラス基板やプラスチック基板等の絶縁部材を使用できる。

【0053】

第1電極 3 c の材料には、Al などの光反射性の金属電極を使用する。第1電極 3 c 上に形成する絶縁層 3 h には、光を散乱させるための微粒子、例えば酸化アルミニウム、酸化チタン等を無色透明の絶縁性樹脂に混ぜ合わせたものを使用できる。無色透明の絶縁性樹脂には、前述した絶縁性樹脂を挙げることができる。あるいは、微粒子を用いずに金属電極表面の凹凸を利用して光を散乱させる方法を用いてもよい。

【0054】

第2電極 3 d には表示素子の観察者側から見て暗黒色に見える導電性材料、例えば、炭化チタンや黒色化処理した Cr、黒色層を表面に形成した Al、Ti 等を使用できる。また

10

20

30

40

50

、第2電極3dのパターン形成には、フォトリソグラフィ法を用いられる。第2電極3d上に続いて形成される絶縁層3iには、前記した無色透明な絶縁性樹脂を使用することができる。本実施形態の表示コントラストは、第2電極3dと画素の面積比に大きく依存する為、コントラストを高めるためには第2電極3dの露出面積を画素のそれに対して小さくする必要があり、通常は1:2~1:5程度が好ましい。

【0055】

隔壁3gは、前述と同様の隔壁形成方法と材料を用いることができる。前記電気泳動分散液をセル内に充填する方法は特に限定されないが、前述したインクジェット方式のノズルを使用することができる。

【0056】

(マイクロカプセル)

前記電気泳動分散液を内包するマイクロカプセル3jは、前述したように、界面重合法、in situ 重合法、コアセルベーション法等の既知の方法で得ることができ、マイクロカプセル3jの形成材料には、前記した同様のポリマー材料を使用できる。また、マイクロカプセル3jを第1基板3a上に配置する方法は特に制限されないが、前述したインクジェット方式のノズルを使用できる。尚、基板上に配置されたマイクロカプセル3jの位置ずれを防止する目的で、前述したようにマイクロカプセル3jの隙間に光透過性の樹脂バインダーを含浸させて基板上に固定しても良い。光透過性の樹脂バインダーとしては、前述した樹脂を用いることができる。第1基板3aと第2基板3bを封止する場合、マイクロカプセル3jが、第1基板3aに対して水平方向の長さが垂直方向の長さよりも長い形状をとるように、押圧下で基板間を封止することが好ましい。(図3(b)参照)

【0057】

(電気泳動分散媒)

電気泳動分散媒3fに関しては、前述したのと同様の液体を使用することができる。

【0058】

(電気泳動粒子)

電気泳動粒子3eには、前述と同様の方法によって得た黒色粒子を使用することができる。本実施形態における電気泳動粒子3eの濃度は、その粒径によって異なるが、電気泳動分散媒3fに対して0.5から10重量%が好ましく、更には1から5重量%が好ましい。電気泳動粒子3eの濃度が0.5重量%未満の場合、第1電極3c上を完全に隠蔽できなくなり、表示コントラストが淡くなるので、好ましくない。また、電気泳動粒子3eの濃度が10重量%を越えると、着色した第2電極3d上から溢れ出し、表示コントラストが悪くなるので、好ましくない。

【0059】

(電気泳動表示)

本実施形態の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の表示例を図4に示す。図4は、黒色の電気泳動粒子3e、無色透明な電気泳動分散媒3fからなる電気泳動分散液をセルに充填した場合の表示例である。電気泳動粒子3eは、負に帯電しているものとする。また、絶縁層3h上が白色であり、第2電極3d上が黒色であるものとする。

【0060】

第1電極3cを0Vとし、第2電極3dに正極性の電圧を印加すると、電気泳動粒子3eが第2電極3d上に集まり、セルを上から観察すると、白色に見える(図4(a))。一方、第1電極3cを0Vとし、第2電極3dに負極性の電圧を印加すると、電気泳動粒子3eが第1電極3c上に集まり、セルを上から観察すると、黒色に見える(図4(b))。このような駆動を画素単位で行うことにより、多数の画素によって任意の画像や文字を表示できる。

【0061】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0062】

過酸化ベンゾイル（16重量部）を含むスチレン（196重量部）とイソプロペニルオキサゾリン（4重量部）の重合性モノマーを、0.05重量%ポリビニルアルコール（400重量部）に投入し、高速攪拌して均一な懸濁液を調整した後、窒素雰囲気下で80、7時間重合する。分離精製して、反応性基がオキサゾリン基であるスチレン共重合体を得られる。このスチレン共重合体（40重量部）、及び水酸基を官能基に持つ酸化チタン（平均粒径80nm、25重量部）を混練機を用いて、150、90rpmの条件下で20分間反応させる。反応物を冷却した後、粉砕すると、スチレン共重合体をグラフト化した酸化チタンが得られる。

【0063】

次に、スチレン共重合体をグラフト化した酸化チタン（30重量部）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（1.7重量部）、スチレン（130重量部）からなるコア用組成物をホモジナイザーで均一に分散させる。そして、0.05重量%のドデシル硫酸ナトリウム水溶液（400重量部）にリン酸カルシウム（20重量部）を分散して得た懸濁媒体中に、上記のコア用組成物を投入する。これを、ホモジナイザーを用いて高速攪拌して均一な懸濁液を調整する。懸濁化したコア用組成物の平均粒径は、約2.0μmである。

【0064】

次に、窒素雰囲気下80で重合を行う。コア用重合性モノマーの重合転化率が約90%に達した時、続いてシェル層を形成する。シェル用重合性モノマーであるメタクリル酸ドデシル（5重量部）とイオン交換水（100重量部）を超音波乳化機によって微分散させて、シェル用重合性モノマーの水分散液を調整する。この時、シェル用重合性モノマーの液滴の平均粒径は、約0.1μmである。この反応系にシェル用重合性モノマーを分散させた水分散液を添加した後、シェル用重合開始剤である過硫酸カリウム（0.03重量部）をイオン交換水（40重量部）に溶解した水溶液を添加して、5時間重合を継続する。重合終了後、洗浄、乾燥、分級工程を経て、目的とする電気泳動粒子1eが得られる。その平均粒径は、約2.1μmである。

【0065】

合成した電気泳動粒子1eに金属コーティングを行ってエポキシ樹脂に包埋した後、ミクロトームで1mm厚に切断し、切断面を透過型電子顕微鏡で観察すると、酸化チタンがポリマー微粒子中に均一分散され、コア表面に約0.1μm厚のシェル層が形成されていることを確認できる。

【0066】

電気泳動粒子1e（白色粒子）5重量%、オイルブルーN（アルドリッチ）0.1重量%、ロジンエステル（帯電補助剤、ネオトル125H、ハリマ化成製）2.5重量%、電気泳動分散媒1fとしてアイソパーH92.4重量%を用い、これらからなる電気泳動分散液をインクジェット方式のノズルを用いてセルに注入し、電圧印加回路を接続して図1（a）に示した電気泳動表示素子を作製する。駆動電圧±10Vでコントラスト表示を行うと、電気泳動粒子1eは着色度と分散性に優れ、鮮明な青白表示を行うことができる。

【実施例2】

【0067】

実施例1と同様にして得た電気泳動分散液を用いて、該分散液を内包するマイクロカプセル1iをin situ 重合法によって作製する。マイクロカプセルの膜材質は尿素-ホルムアルデヒド樹脂である。マイクロカプセル1iをインクジェット方式のノズルを用いて第1基板1a上に配置し、電圧印加回路を接続して図1（b）に示した電気泳動表示素子を作製する。駆動電圧±10Vでコントラスト表示を行うと、電気泳動粒子1eは着色度と分散性に優れ、鮮明な青白表示を行うことができる。

【実施例3】

【0068】

過酸化ベンゾイル（16重量部）を含むスチレン（195重量部）とメタクリル酸グリシジル（5重量部）の重合性モノマーを、0.05重量%ポリビニルアルコール（400重

10

20

30

40

50

量部)に投入し、高速攪拌して均一な懸濁液を調整した後、窒素雰囲気下で80℃、7時間重合する。分離精製して、反応性基がエポキシ基であるスチレン共重合体を得られる。そして、このスチレン共重合体(40重量部)、及び水酸基とカルボキシル基を官能基に持つカーボンブラック(平均粒径22nm、20重量部)を混練機を用いて、150℃、1000rpmの条件下で20分間反応させる。反応物を冷却した後、粉碎すると、スチレン共重合体をグラフト化したカーボンブラックが得られる。

【0069】

次に、スチレン共重合体をグラフト化したカーボンブラック(30重量部)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(1.7重量部)、スチレン(130重量部)からなるコア用組成物をホモジナイザーで均一に分散させる。そして、0.05重量%のドデシル硫酸ナトリウム水溶液(1800重量部)にリン酸カルシウム(90重量部)を分散して得た懸濁媒体中に、上記のコア用組成物を投入する。これを、ホモジナイザーを用いて高速攪拌して均一な懸濁液を調整する。懸濁化したコア用組成物の平均粒径は、約1.5μmである。

【0070】

次に、窒素雰囲気下80℃で重合を行う。コア用重合性モノマーの重合転化率が約90%に達した時、続いてシェル層を形成する。シェル用重合性モノマーであるメタクリル酸ドデシル(5重量部)とイオン交換水(100重量部)を超音波乳化機によって微分散させて、シェル用重合性モノマーの水分散液を調整する。この時、シェル用重合性モノマーの液滴の平均粒径は、約0.1μmである。この反応系にシェル用重合性モノマーを分散させた水分散液を添加した後、シェル用重合開始剤である過硫酸カリウム(0.03重量部)をイオン交換水(40重量部)に溶解した水溶液を添加して、5時間重合を継続する。重合終了後、洗浄、乾燥、分級工程を経て、目的とする電気泳動粒子3eが得られる。その平均粒径は、約1.6μmである。

【0071】

実施例1と同様に、合成した電気泳動粒子3eを透過型電子顕微鏡で観察すると、カーボンブラックがポリマー微粒子中に均一分散され、コア表面に約0.1μm厚のシェル層が形成されていることを確認できる。

【0072】

電気泳動粒子3e(黒色粒子)1重量%、ロジンエステル(帯電補助剤、ネオトル125H、ハリマ化成製)0.5重量%、電気泳動分散媒3fとしてアイソパーH98.5重量%を用い、これらからなる電気泳動分散液をインクジェット方式のノズルを用いてセルに注入し、電圧印加回路を接続して図3(a)に示した電気泳動表示素子を作製する。駆動電圧±10Vでコントラスト表示を行うと、電気泳動粒子3eは着色度と分散性に優れ、鮮明な白黒表示を行うことができる。

【実施例4】

【0073】

実施例3と同様にして得た電気泳動分散液を用いて、該分散液を内包するマイクロカプセル3jを界面重合法によって作製する。マイクロカプセルの膜材質はポリアミド樹脂である。マイクロカプセル3jをインクジェット方式のノズルを用いて第1基板3a上に配置し、電圧印加回路を接続して図3(b)に示した電気泳動表示素子を作製する。駆動電圧±10Vでコントラスト表示を行うと、電気泳動粒子3eは着色度と分散性に優れ、鮮明な白黒表示を行うことができる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の電気泳動粒子は、電気泳動表示素子や液体トナーを用いた電子写真等の産業分野に利用することができる。本発明は、ポリマーをグラフト化した顔料を重合性モノマーにほぼ均一分散した組成物を懸濁重合することによって、ポリマー微粒子内に顔料がほぼ均一分散されたコアを形成し、更に、該コアの表面に粒子の凝集を防止ないし抑制するシェル層を形成することから、着色度と分散性に優れた電気泳動粒子を提供することができ

10

20

30

40

50

る。従って、本発明は、このような電気泳動粒子を用いて、コントラストの高い電気泳動表示素子や電子写真装置等を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の一実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の表示例を示す概略図である。

【図3】本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の他の実施形態を示す断面図である。

【図4】本発明の電気泳動粒子を用いた電気泳動表示素子の他の表示例を示す概略図である。

10

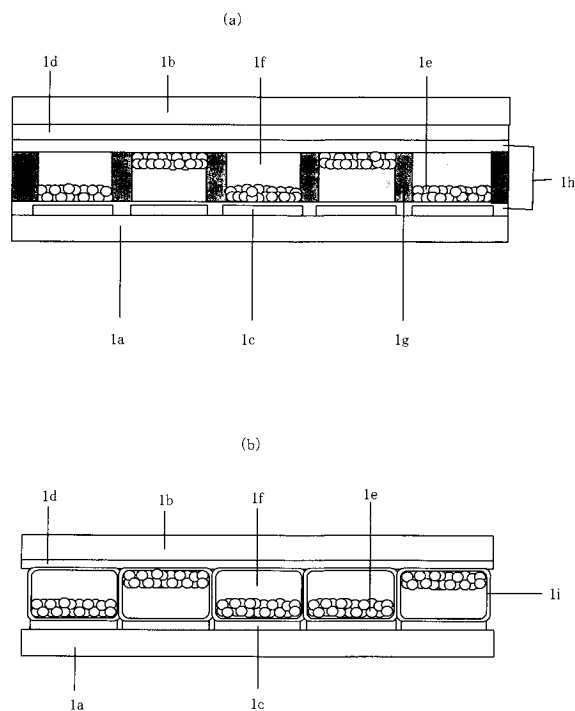
【符号の説明】

【0076】

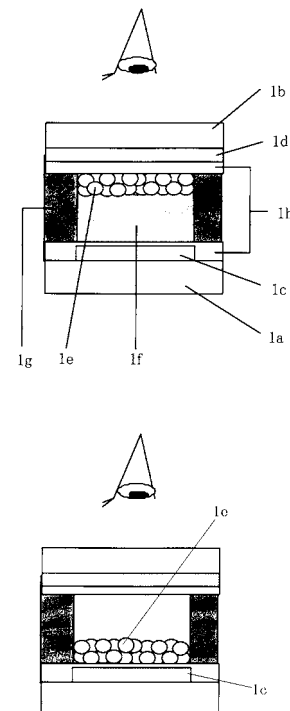
- 1 a、3 a 第1基板
- 1 b、3 b 第2基板
- 1 c、3 c 第1電極
- 1 d、3 d 第2電極
- 1 e、3 e 電気泳動粒子
- 1 f、3 f 電気泳動分散媒
- 1 g、3 g 隔壁
- 1 i、3 j マイクロカプセル

20

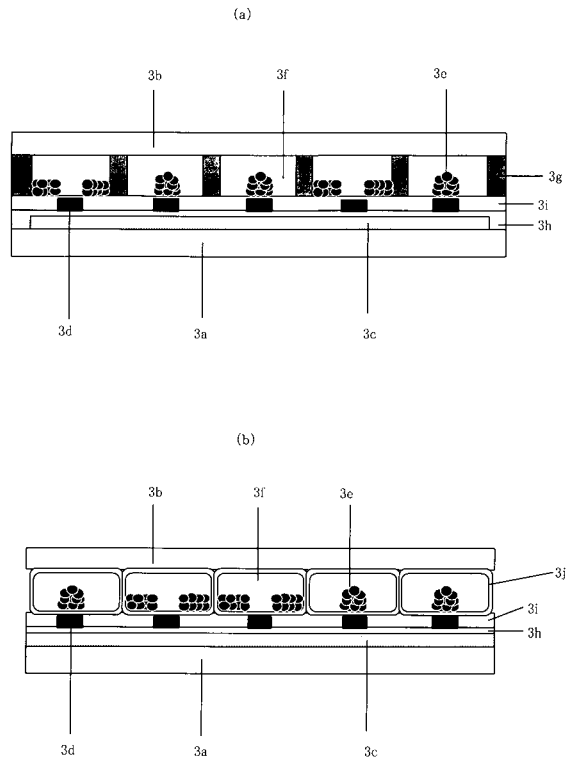
【図1】



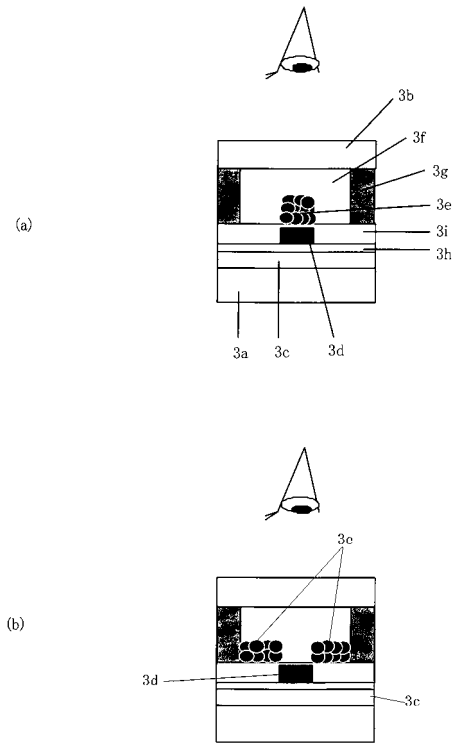
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-241230(JP,A)
特開2003-315993(JP,A)
特開2003-029305(JP,A)
特開平05-173193(JP,A)
特開平04-166918(JP,A)
特表2004-526210(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/167
C08F 285/00