

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4582914号
(P4582914)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl.		F I	
G 0 2 F	1/17	(2006.01)	G O 2 F 1/17
B 0 6 B	1/06	(2006.01)	B O 6 B 1/06 Z
B 0 1 J	13/04	(2006.01)	B O 1 J 13/02 A

請求項の数 14 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2000-609180 (P2000-609180)	(73) 特許権者	500080214
(86) (22) 出願日	平成12年4月6日(2000.4.6)		イー インク コーポレーション
(65) 公表番号	特表2002-541501 (P2002-541501A)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ O 2
(43) 公表日	平成14年12月3日(2002.12.3)		1 3 8, ケンブリッジ, コンコード
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/009090		アベニュー 7 3 3
(87) 国際公開番号	W02000/059625	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成12年10月12日(2000.10.12)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成19年2月13日(2007.2.13)	(72) 発明者	ダットハラー, グレグ エム.
(31) 優先権主張番号	60/127, 964		アメリカ合衆国 マサチューセッツ O 2
(32) 優先日	平成11年4月6日(1999.4.6)		4 4 6, ブルックライン, ビーコン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ストリート 1 2 4 3, アpartment
(31) 優先権主張番号	09/413, 009		6 イー
(32) 優先日	平成11年10月6日(1999.10.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセルベースの起電ディスプレイにおける使用のための液滴を作製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 液相の実質的に均一な液滴を、該第 1 相と非混和性の第 2 液相中に形成するための方法であって、該液滴は、起電ディスプレイにおける使用のための液滴であり、該方法が、該第 1 相のストリームを該第 2 相の表面の下に注入する工程、および該ストリームを液滴に分ける工程による方法であり、該方法が、以下：

該第 1 相が、第 1 流体中に懸濁された複数の粒子を含む非水性内部相であること；

該第 2 相が、外部相であって、該外部相が、固体化され得てマイクロカプセル壁を形成し、第 2 流体を含み得ること；

該第 1 相のストリームの注入が、該第 2 相の表面の下に有る開口端を有する導管を通して該第 1 相を通過させる工程、および該ストリームを直径 3 0 0 μm 以下の、実質的に均一なサイズの該液滴に分けるために該導管を振動させる工程によって行われること、を特徴とする、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記導管がその長さに対して垂直な方向に振動することを特徴とする、方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、液滴の二つの別々の列が作製されることを特徴とする、方法。

【請求項 4】

10

20

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法であって、該液滴の周りにマイクロカプセル壁を形成するために、該第 2 相を固体化させることを特徴とする、方法。

【請求項 5】

第 1 液相の実質的に均一な液滴を、該第 1 相と非混和性の第 2 液相中に形成するための方法であって、該液滴は、起電ディスプレイにおける使用のための液滴であり、該方法が、該第 1 相のストリームを該第 2 相の表面の下で通過させる工程、および該ストリームを液滴に分ける工程による方法であり、該方法が、以下：

該第 1 相が、第 1 流体中に懸濁された複数の粒子を含む非水性内部相であること；

該第 2 相が、外部相であって、該外部相が、固体化され得てマイクロカプセル壁を形成し、第 2 流体を含み得ること；

該第 1 相が、該第 2 相の表面の下に現れる開口部を有するチャンバ内に圧力下で配置され、そして、振動部材が、該ストリームを液滴に分けるために、該開口部に向かっておよび該開口部から離れて振動すること、
を特徴とする、方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、前記振動部材が、前記開口部と整列したピストンである、方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の方法であって、前記振動部材が、可撓性ダイヤフラムであることを特徴とする、方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、前記ダイヤフラムが、前記開口部から前記チャンバの反対側にあり、該チャンバが、該ダイヤフラムから該開口部に細くなることを特徴とする、方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、前記チャンバが、実質的に円錐形であり、前記ダイヤフラムがその基部であり、そして前記開口部がその頂部であることを特徴とする、方法。

【請求項 10】

請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法であって、前記液滴の周りにマイクロカプセル壁を形成するために、前記第 2 相を固体化させる工程を特徴とする、方法。

【請求項 11】

第 1 液相の実質的に均一な液滴を、該第 1 相と非混和性の第 2 液相中に形成するための方法であって、該液滴は、起電ディスプレイにおける使用のための液滴であり、該方法が、該第 1 相を該第 2 相の表面の下で通過させる工程による方法であり、該方法が、以下：

該第 1 相が、第 1 流体中に懸濁された複数の粒子を含む非水性内部相であること；

該第 2 相が、外部相であって、該外部相が、固体化され得てマイクロカプセル壁を形成し、第 2 流体を含み得ること；

該第 1 相が、該第 2 相中に少なくとも部分的に浸された容器内に配置され、該容器が、該容器を通して伸長して該第 2 相の表面の下で開口する、少なくとも 1 つの開口部を備えること；および

該容器が、該第 2 相に対して回転し、その結果、該第 1 相が、該開口部を通して該第 2 相に押し出され、該第 2 相内に複数の該液滴を形成すること、
を特徴とする、方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、前記容器が、その末端の周りに間隔を空けて配置される複数の開口部を備え、その結果、複数の液滴のストリームが、前記第 2 相内に作製されることを特徴とする、方法。

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の方法であって、前記容器が、前記第 2 相に対して回転しながら振動することを特徴とする、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法であって、前記液滴のまわりにマイクロカプセル壁を形成するために、前記第 2 相を固体化させることを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、1999年10月6日に出願されたU.S.S.N 09/413,009の一部継続出願であり、その開示は、本明細書中において参考として援用される。本願はまた、1999年4月6日に出願されたU.S.S.N 60/127,964に対する優先権を主張し、その利益を主張し、その開示は、本明細書中において参考として援用される。

10

【0002】

(技術分野)

本発明は、一般的に、カプセルベースの起電ディスプレイにおける使用のために、多量の実質的に単分散な液滴を作製するための方法に関する。より詳細には、本方法は、第 2 相に導入するために、第 1 相（この第 1 相は流体および粒子を含む）の実質的に均一なサイズの液滴を作製する工程に関するか、または本方法は、第 1 相（この第 1 相は流体および粒子を含む）から形成されるコアならびに第 1 相をシェルとして取り囲む第 2 相を有する実質的に均一なサイズの複合液滴を作製する工程に関する。

【0003】

(発明の背景)

20

伝統的な乳化方法は、起電ディスプレイにおいて使用されるカプセルを形成するには理想的に適してはいない。現在の方法は、所望のサイズ範囲よりも小さい分散相液滴を作製する。例えば、いくつかのシステムは、直径数十マイクロメートルの液滴を作製するが、典型的な液滴は、0.01 μm ~ 1 μm のオーダーである。さらに、多くの伝統的な乳化技術は、多分散の乳濁液（すなわち、狭い液滴サイズ分布によっては特徴付けられない乳濁液）を生じる。従って、起電ディスプレイにおいて使用されるカプセルを形成するために実質的に均一なサイズの液滴を作製する必要がある。

【0004】

(発明の要旨)

本発明の方法は、起電ディスプレイに有用なカプセルを形成するために多量の実質的に均一なサイズの液滴または複合液滴を作製し得る。さらに、本発明の方法は、流体と複数の粒子の両方を含む第 1 相から実質的に均一なサイズの液滴のグループを作製し得る。これらの液滴は、第 2 相に適用される。一旦、第 2 相と接触すると、液滴をカプセル化する工程を含む任意の種々の工程が実施され得る。あるいは、本発明の方法は、起電ディスプレイを形成するために有用なカプセルを形成するために実質的に均一なサイズの複合液滴のグループを作製し得る。複合液滴は、そのコアにおいて第 1 相（流体および複数の粒子を含む）、ならびにシェルとして第 1 相を取り囲む第 2 相から形成される。典型的には、この複合液滴のコアはまた、複合液滴のグループ中の他のコアに対して実質的に均一なサイズの液滴である。

30

【0005】

40

本発明の 1 つの局面において、実質的に均一な液滴を形成するための方法は、非水性内部相を提供する工程；外部相を提供する工程；内部相を振動させる工程；および内部相を外部相に適用する工程を包含する。内部相は、第 1 流体に懸濁された複数の粒子を含み；外部相は、第 2 流体を含み；そして実質的に均一なサイズの一連の液滴が形成される。液滴は、内部相から形成され得るか、または液滴は、内部相と外部相の両方から形成され得る。

【0006】

本発明のこの局面は、以下の特徴のいずれかを有し得る。第 1 の流体は、油状物であり得る。第 2 流体は、水溶液であり得る。内部相を外部相に適用する工程は、構造内に含まれる内部相を有する工程および内部相を加圧する工程を包含し、その結果、内部相が、構造

50

から外部相に出る。上記適用工程の間、内部相は、少なくとも1つの開口部を通して出され得、少なくとも1つの列の液滴で出され得；そして/または複数の位置において外部相に適用され得る。液滴は、約20 μm ~ 約300 μm の直径を有し得、そして一連の液滴で他の液滴と比較して実質的に均一なサイズを有し得る。内部相を振動する工程は、内部相を振動部材を用いて振動する工程を包含し得る。振動部材は、圧電変換器であり得る。あるいは、電気機械的または磁気ひずみまたは他の類似の振動部材が使用され得る。内部相を振動する工程は、内部相を含む導管を振動する工程を包含し得、そして/または内部相は、液滴の2つ以上の列中の導管から出得、そして/または導管の先端（ここを通して内部相が外部相に出る）は、外部相と連絡し得る。内部相を外部相に適用する工程は、2つの隣接するチャンネルを通して内部相および外部相を実質的に出る工程を包含し得る。これらの2つの隣接するチャンネルは、同心性のノズルで終端となり得る。本方法は、さらに粒子を第1流体と混合する工程を包含する。混合は、内部相内に流れを誘導することによって達成され得る。

10

【0007】

本発明の別の局面において、実質的に均一な液滴を形成するための方法は、非水性の内部相を提供する工程；外部相を提供する工程；および容器の開口部を通して内部相を外部相に適用する工程を包含する。内部相は、第1流体内に懸濁される複数の粒子を含み、そして外部相は、第2流体を含む。内部相は、外部相に対して移動され、その結果、内部相が外部相と接触するとき、液滴が内部相の残りから分離し、そしてその結果、実質的に均一なサイズの一連の液滴が形成される。本発明のこの局面は、さらに、内部相を振動する工程を包含する。

20

【0008】

本発明の別の局面において、実質的に均一な液滴を形成するための方法は、非水性内部相を提供する工程；外部相を提供する工程；および内部相を外部相に適用する工程を包含する。内部相は、第1流体に懸濁された複数の粒子を含み；外部相は、第2の流体を含み；内部相は、バルブによって加圧され、拍動（pulse）され、その結果、内部相が実質的に均一なサイズの一連の液滴を形成する。

【0009】

本発明は、以下の詳細な説明、図面、および特許請求の範囲にさらに詳細に記載される。図面において、類似の参照文字は、一般的に、異なる図面を通して同じ部分を示す。また、図面は、必ずしも一定の比率ではなく、かわりに一般的に、本発明の原理を示す際に強調がなされる。

30

【0010】

（発明の説明）

本発明は、液体（オイルベースまたは水性、そして本明細書中以下「内部相」という）の、別の液体（水性またはオイルベース、そして本明細書中以下「外部相」という）への分散の適用に関する。一般的に、内部相は非水性であり、粒子を含み、そして内部相を含む構造から放出され、それによって実質的に均一な液滴または実質的に均一な複合液滴が形成される。内部相が構造から放出される場合、内部相は、同時に外部相に適用されるか、または放出とは異なる時間で、外部相に適用されるかのいずれかである。特定の実施形態においては、内部相が外部相中に放出される場合、内部相の液体分散は、外部相内で乳化される。この乳化技術は、例えば、外部相中の成分によるカプセル化によって起電ディスプレイのためのカプセルを生成するために、一連の実質的に均一なサイズの内部相の液滴を形成するために使用され得る。他の実施形態においては、内部相および外部相が、隣接する、同軸ノズルを通して同時に放出される場合、一連の実質的に均一なサイズの複合液滴（内部相のコアおよび薄い外部相のシェルを有する液滴）が生成される。これらの複合液滴はまた、外部相シェルを硬化することによってカプセル化され得る。代表的には、これらの複合液滴のコアもまた、実質的に均一なサイズである。従って、本発明の方法は、ハイスループットの、高品質のカプセル生成に向かう、カプセルベースの起電ディスプレイ技術の進歩に寄与する。

40

50

【0011】

(I. 起電ディスプレイ)

一步退いて、起電ディスプレイは、長年の間、熱心な研究および開発の対象であった。起電ディスプレイは、液晶ディスプレイと比較した場合、良好な輝度およびコントラスト、広い視角、状態双安定性、ならびに低い電力消費の特性を有する。それにも関わらず、これらのディスプレイの長期的な画質に関する問題は、それらの広範な使用を妨げてきた。例えば、このようなディスプレイを作製する粒子は、クラスター形成および沈殿する傾向にあり、これらのディスプレイに対して不適当な耐用年数を生じる。

【0012】

カプセル化起電ディスプレイは、代表的には、伝統的な起電デバイスのクラスター形成および沈殿の失敗様式に苦勞せず、そしてさらなる利点（例えば、種々の可撓性の基板および固い基板上に、ディスプレイを印刷またはコートする能力）を提供する。用語「印刷（printing）」は、印刷およびコーティングのすべての形態を含むことを意図され、そのような印刷およびコーティングとしては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：予め計量された（premetered）コーティング（例えば、パッチダイコーティング、スロットコーティングまたは押出コーティング、スライドコーティングまたはカスケードコーティング、およびカーテンコーティング）；ロールコーティング（例えば、ナイフオーバーロールコーティング、順方向ロールコーティングおよび逆方向ロールコーティング）；グラビアコーティング；浸漬コーティング；スプレーコーティング；メニスカスコーティング；スピンコーティング；ブラシコーティング；エアナイフコーティング；シルクスクリーン印刷プロセス；静電印刷プロセス；熱印刷プロセス；インクジェット印刷；ならびに他の類似の技術。従って、得られるディスプレイは、可撓性があり得る。さらに、このディスプレイ媒体は、（種々の方法を用いて）印刷され得るので、このディスプレイ自身、安価に作製され得る。

【0013】

広い概要においては、カプセル化起電ディスプレイは、可撓性のある、反射ディスプレイを提供し、このディスプレイは、容易に製造され得、そしてほとんど電力を消費し得ない（または、特定の状態の双安定ディスプレイの場合は、全く電力を消費しない）。従って、このようなディスプレイは、種々の適用に組み込まれ得る。このディスプレイは、電荷に応答して移動する粒子から形成され得、そしてこの粒子を含み得る。この操作の様式は、代表的には、起電ディスプレイの分野にある。粒子が、電荷によって整列し、特定の配置をとるディスプレイは、多くの形態をとり得る。一旦、電場が取り除かれると、粒子の光学的状態は一般的に安定（例えば、双安定）であり得る。さらに、次の電荷を提供することによって、先の粒子の配置を変化させ得る。いくつかのカプセル化起電ディスプレイは、2以上の異なる型の粒子を含み得る。このようなディスプレイとしては、例えば、懸濁液中の複数の異方性粒子および複数の第2の粒子を含むディスプレイが挙げられ得る。第1の電場の適用は、異方性粒子に特定の配向を帯びさせ、そして光学特性を提示させ得る。次いで、第2の電場の適用は、複数の第2の粒子を動かし、それによって、異方性粒子の配向性をなくし、そして光学特性を妨げ得る。あるいは、異方性粒子の配向は、複数の第2の粒子のより容易な移動を可能にし得る。この粒子は、実質的に懸濁液の反射率と一致する反射率を有し得る。

【0014】

カプセル化起電ディスプレイは、ディスプレイの光学状態が、ある長さの時間、安定であるように構成され得る。ディスプレイが、この様式で安定である2つの状態を有する場合、このディスプレイは、双安定である。ディスプレイの2より多い状態が安定である場合、このディスプレイは、多安定性である。本発明の目的のために、用語双安定は、一旦、アドレッシング電圧が取り除かれると、任意の光学状態が固定されたままになるディスプレイを示す。しかし、双安定状態の定義は、ディスプレイの適用に依存する。光学状態が、必要とするビューイングタイムにわたって、実質的に変化しない場合、ゆっくり減衰する光学状態は、効率的に双安定であり得る。例えば、数分ごとに更新されるディスプレイ

10

20

30

40

50

においては、何時間もまたは何日間も安定なディスプレイの画像は、特定の適用に対して効率的に双安定である。従って、本発明の目的のために、用語双安定はまた、特定の適用に対して効率的に双安定であるために、十分に永続する光学状態を有するディスプレイを示す。あるいは、一旦、ディスプレイに対するアドレッシング電圧が取り除かれると、急速に画像が減衰する（すなわち、ディスプレイは、双安定でも多安定でもない）、カプセル化起電ディスプレイを構築することが可能である。カプセル化起電ディスプレイが双安定であるか否かに関わらず、その双安定性の程度は、起電粒子、懸濁液、カプセル、およびバインダー材料の適切な化学修飾により制御され得る。

【0015】

カプセル化起電ディスプレイは、多くの形態をとり得る。このディスプレイは、バインダー中に分散されたカプセルを含み得る。このカプセルは、任意のサイズまたは形状であり得る。このカプセルは、例えば、球状であり得、そしてミリメートル範囲またはミクロン範囲の直径を有し得るが、好ましくは約10～約数百ミクロンである。このカプセルは、カプセル化技術によって形成され得る。粒子は、カプセル中にカプセル化され得る。この粒子は、2以上の異なる型の粒子であり得る。この粒子は、例えば、有色、発光性、光吸収性または透明であり得る。この粒子は、例えば、ニートな顔料、染色（レーキ）顔料、または顔料/ポリマー複合体を含み得る。ディスプレイは、さらに粒子が分散される懸濁液を含み得る。

【0016】

一般的に、カプセル化起電ディスプレイは、光を吸収または散乱し、液体中に懸濁されている、1種以上の粒子を含むカプセルを含む。1つの例は、カプセルが、染色された懸濁液に分散された1種以上の電気泳動的に移動する粒子を含むシステムである。別の例は、カプセルが、透明な懸濁液中に懸濁された2つの別の種の粒子を含み、1種の粒子は、光を吸収する（黒色）が、他方の種の粒子は光を散乱する（白色）、システムである。他の拡大（色素を有するかまたは有さない、2種より多い粒子など）が存在する。粒子は、通常、固体顔料、染色した粒子、または顔料/ポリマー複合体である。

【0017】

起電ディスプレイにおいては、粒子は、カプセルにわたって電場をかけることによって配向されるかまたは移動され得る。電場は、交流場または直流場を含み得る。電場は、カプセルを含むディスプレイに隣接して配置される、少なくとも1対の電極によって提供され得る。

【0018】

カプセル化起電ディスプレイの成功した構築は、これらの材料およびプロセスすべての適切な相互作用を必要とする。ポリマーバインダー（例えば、カプセルを基板に結合するため）、起電粒子、液体（例えば、起電粒子を取り囲み、そして移動のための媒体を提供するため）、およびカプセル膜（例えば、起電粒子および液体を封入するため）のような材料は、すべて化学的に適合性でなければならない。カプセル膜は、起電粒子と有用な表面相互作用で係合し得るか、または液体とバインダーとの間の不活性な物理的境界として作用し得る。ポリマーバインダーは、カプセル膜と電極表面との間の接着剤として設定され得る。

【0019】

種々の材料を使用して、起電ディスプレイを作製し得る。これらの材料の選択は、製造されるべきディスプレイの機能的成分に基づく。このような機能的成分としては、粒子、色素、懸濁液、安定添加剤/荷電添加剤、およびバインダーが挙げられるが、これらに限定されない。1つの実施形態においては、懸濁粒子ディスプレイを作製するために使用され得る粒子の型としては、散乱顔料、吸収顔料、および発光顔料が挙げられる。このような粒子はまた、透明であり得る。例示的な粒子は、二酸化チタンを含み、これは金属酸化物（例えば、酸化アルミニウムまたは酸化ケイ素など）で1層または2層にコートされ得る。このような粒子は、コーナーキューブとして構築され得る。発光粒子は、例えば、硫化亜鉛を含み得る。硫化亜鉛粒子はまた、電気伝導を減少させるため、絶縁性コーティング

10

20

30

40

50

でカプセル化され得る。光遮蔽粒子または光吸収粒子は、例えば、色素または顔料を含み得る。起電ディスプレイにおける使用のための色素の型は、当該分野においてよく知られている。有用な色素は、代表的には懸濁液に溶解し、そしてさらにポリマー鎖の一部となり得る。色素は、熱的プロセス、光化学的プロセスおよび化学的拡散プロセスによって重合され得る。単一の色素または色素の混合物もまた、使用され得る。

【0020】

懸濁（すなわち、起電）液は、高抵抗率の液体であり得る。懸濁液は、単一の液体であり得るか、または2以上の液体の混合物であり得る。懸濁液は、単一の液体であるか液体の混合物であるかに関わらず、カプセル内の粒子の密度と実質的に一致する密度を有し得る。懸濁液は、ハロゲン化炭化水素（例えば、テトラクロロエチレンなど）であり得る。ハロゲン化炭化水素はまた、低分子量のポリマーであり得る。1つのこのような低分子量のポリマーは、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）である。このポリマーについての重合度は、約2～約10であり得る。

10

【0021】

さらに、カプセルは、バインダー中で形成されるか、または後からバインダー中に分散され得る。バインダーとしての使用のためのポリマーとしては、水溶性ポリマー、水分散ポリマー、油溶性ポリマー、熱硬化性ポリマー、熱可塑性ポリマー、およびUV硬化ポリマーまたは放射線硬化ポリマーが挙げられる。

【0022】

本明細書中に記載される例は、カプセル化起電ディスプレイを用いて列挙されるが、十分に作用すべき他の粒子に基づくディスプレイメディアもまた存在し、このようなディスプレイメディアとしては、カプセル化懸濁粒子および回転ボールディスプレイが挙げられる。他のディスプレイメディア（例えば、液晶および磁粉）もまた有用であり得る。

20

【0023】

いくつかの場合においては、プロセスの別個のカプセル化工程は必要ではない。起電液は、バインダー中（またはバインダー材料の前駆体）に直接分散されるかまたは乳化され、いわゆる「ポリマー分散起電ディスプレイ」を形成する。このようなディスプレイにおいては、個々の起電相は、たとえカプセル膜が存在しなくても、カプセルまたはマイクロカプセルと呼ばれ得る。このようなポリマー分散起電ディスプレイは、カプセル化起電ディスプレイのサブセットであると考えられる。

30

【0024】

カプセル化起電ディスプレイにおいては、バインダー材料がカプセルを取り囲み、そして2つの結合している電極を分離する。このバインダー材料は、カプセルおよび結合している電極に適合性でなければならず、そして容易な印刷またはコーティングを可能にする特性を有していなければならない。バインダーはまた、水、酸素、紫外光、起電液、または他の材料に対するバリア特性を有し得る。さらに、バインダーは、界面活性剤および架橋剤を含み得、これはコーティングまたは耐久性に役立ち得る。ポリマー分散起電ディスプレイは、エマルジョンまたは相分離型であり得る。

【0025】

（II．実質的に均一なサイズの液滴、複合液滴、および／またはカプセルの作製）
本発明は、特に、実質的に均一なサイズの液滴または複合液滴の作製を通して、カプセルの作製を容易にすることによる、これらのカプセル化ディスプレイを作製するための材料および方法を提供する。特定の実施形態においては、内部相は、流動中の外部相中に排出され、そして種々の物理学的理由のために、液滴の列に分解する。他の実施形態においては、内部相および外部相は、隣接する、同軸のノズルを通して同時押し出しされ、そして化合物の噴流は、複合液滴の列に分解する。本明細書中で使用される場合、「列（train）」は、それらのお互いに対する位置を考慮することなく、2以上の液滴（または複合液滴）の任意の群をいう。しばしば、液滴（または複合液滴）の列は、実質的に線に沿って体系付けられた液滴（または複合液滴）の群である。しかし、液滴（または複合液滴）の列は、この配向を有する必要はない。

40

50

【 0 0 2 6 】

代表的には、本発明の方法は、内部相液滴の乳化物を作製し、この液滴は、狭いサイズ分布によって特徴付けられるか、または内部相のコアおよび外部相のシェルを有する複合液滴を作製し、この複合液滴は、狭いサイズ分布によって特徴付けられる。本明細書中で使用される場合「単分散」液滴（または複合液滴）は、実質的に均一なサイズである2以上の液滴（または複合液滴）をいう。例えば、実質的に均一なサイズの液滴（または複合液滴）の群においては、液滴（または複合液滴）の群の平均直径の約20%以内、好ましくは約5%以内である直径を有する任意の1つの液滴（または複合液滴）は、単分散である。また、液滴（または複合液滴）は、約20 μm ~ 少なくとも約300 μm の直径にわたるように作製され得る。これらの液滴（または複合液滴）は、所望される特定の直径に関して単分散であり得る。

10

【 0 0 2 7 】

いくつかの技術が、乳化物を作製するために使用されてきた。これらの技術としては、機械混合技術（例えば、コロイドミル、ローターまたはローター/ステーターシステム、および静力学（インラインミキサー））、他の混合技術（例えば、超音波攪拌および振動プレート上の分散相のジェット流）、均質化技術（例えば、超高剪断機械混合、および小さい開口部を通る高圧下の相の流れ）ならびにクロスフロー技術（例えば、第1の相が毛細管または膜における開口を通して、第2の相に押し出され、それによって第1の相の液滴が、第2の相の強制的な動きによって開口部から取り除かれる）が挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

これらの技術（例えば、混合方法）のいくつかは、一般的には、高収率の実質的に均一なサイズの液滴（または複合液滴）を生成しない。さらに、電気泳動的に移動する粒子を含むカプセルの作製のような状況においては、作製される液滴（または複合液滴のコア）が、液体および固体（例えば、懸濁液および電気泳動的に移動する粒子）の両方を含む場合、粒子を含む内部相を外部相に適用する方法（例えば、別の相へ分解する1つの相のジェット流の生成、または1つの相と別の相の同時押し出し）は、1つの液体（または液体の組み合わせ）の第2の液体への単なる適用とは実質的に異なる問題に直面する。例えば、内部相が液体および粒子を含む本発明においては、内部相に存在する大きい面積の液-固界面、流動可能な液体と対照的に、流動不可能な固体の性質、ならびに液体が固体粒子に関して移動しようとする場合の摩擦力および/または剪断力を考慮すると、固体および液体の両方を含む内部相を、下記のように外部相へ適用することが成功することは明らかではない。さらに、内部相を振動させて液滴（または複合液滴）を作製する工程を包含し、そして液体の振動特性に依存し得る方法は、内部相が単純な液体である状況から、内部相が固体を含む液体である状況へ、原理的に移行され得ない。なぜなら、このような特徴は、固体の存在によって変化するからである。

30

【 0 0 2 9 】

このように、金属、インク、モノマーおよび他の材料の単分散液滴を生成するためにジェットの励振を予め使用したが、これは、特にジェットが非水性流体および粒子を含む相である状況において、実質的に単分散の乳濁液を形成するための一般的な実施として確立されなかった。このように、ジェット分解法は、起電ディスプレイにおいて使用されるカプセルの製造に関連するプロセスにおいて使用されなかった。さらに、2つ以上の流体の同時押し出しは、一方の流体の単分散複合液滴を別の流体と共に生成するために使用されたが、これもまた、実質的に均一なサイズの複合液滴、粒子を含む非水性流体を含むコアおよびコアを取り囲む外部相のシェルからなる複合液滴を形成するために一般的な実施として確立されなかった。少なくとも流体および粒子からなる実質的に均一なサイズの液滴の形成、または流体および粒子を含むコアならびに第2の流体のシェルからなる実質的に均一なサイズの複合液滴の形成の利点としては、以下が挙げられる：このような液滴または複合液滴を高速度で生成し得ること；このような液滴または複合液滴をスケールに応じて生成し得ること；および約20 μm から少なくとも約300 μm までの範囲の平均滴サイズを有する、実質的に均一なサイズの内部相液滴または複合液滴を生成し得ること。

40

50

【 0 0 3 0 】

本発明の種々の実施形態における液滴サイズまたは複合液滴サイズの調節は、以下のものを変更することによりなされ得る：内部相が出る開口部および／または外部相が出る開口部の、サイズおよび／または形状；内部相および／または外部相が曝される圧力；回転して内部相の液滴を形成するデバイスの回転速度；ならびに／あるいは振動部材が振動される周波数または振幅。種々の系は、平行プレートジオメトリー（C o u e t t e フロージオメトリー）、代替（a l t e r n a t i v e）管フロージオメトリー（P o i s e u i l l e フロージオメトリー）、ジェットの軸またはジェットの横軸に沿った振動、および個々のキャピラリー管からの分配を含み得る。

【 0 0 3 1 】

図 1 を参照すると、1 つの実施形態において、粒子 2 0 を含む流体（例えば、油）である内部相 1 0 は、開口部 2 2 を通って外部相 1 2（例えばゼラチンおよびアカシア溶液）内に排出される。内部相 1 0 は、ポンプ 1 8（または複数のポンプ）により提供される圧力下にあり、概して矢印 2 4 により示される方向に移動する。開口部 2 2 は、約 1 0 μm ～ 約 5 0 0 μm の範囲の直径を有する。内部相 1 0 が外部相 1 2 に出るジェット 2 6 を形成するように排出が制御される。振動部材 1 4（例えば、圧電変換器）は、電圧源 1 6 によりある周波数にされて、ジェット 2 6 に振動を伝達するために使用される。ジェット 2 6 は、部分的に振動の周波数に従って、実質的に単分散の液滴 2 8 の列 3 0（1 つの液滴 2 8 のみが標識される）に分解する。周波数は開口部 2 2 のサイズおよび内部相 1 0 の流速に依存する。このシステムは、大きなスループットを有する。例えば、少なくとも約 3 0 0 m l / 時の直径約 2 5 0 μm の内部相液滴が、処理され得る。さらに、この実施形態は、スケールアップされ、そして連続製造プロセスに適合される。

【 0 0 3 2 】

ここで図 1 0 ～ 1 2 を参照すると、本発明の別の実施形態（機能において図 1 に示される実施形態に類似する）は、内部相を振動および排出させ、実質的に均一なサイズの液滴を形成する。2 つの管 7 0、7 2 は、装置 1 0 0 を取り囲むシース 7 8 に入り、装置 1 0 0 内の構成要素を乾燥したままで、装置 1 0 0 を外部相中に沈めることを可能にする。これらの管 7 0、7 2 は、上部プレート 9 2 にネジで留められる。しかし、管 7 0、7 2 は、ボンディングのような他の様式で上部プレート 9 2 と接続され得る。管 7 0、7 2 は、上部プレート 9 2 において開口部と整列する。ダイヤフラム 8 4 は、上部プレート 9 2 と下部プレート 9 4 との間に位置する。上部プレート 9 2 における開口部は、ダイヤフラム 8 4 における開口部と整列し、そして下部プレート 9 4 の頂部表面に形成される 2 つのチャネル 1 7 0、1 7 2 の末端 1 7 1、1 7 3 と整列する。ダイヤフラム 8 4 は、下部プレート 9 2 の頂部表面においてチャネルの頂部を覆うことにより、チャネル 1 7 0、1 7 2 を囲む。チャネル 1 7 0、1 7 2 は、排出チャンバー 9 0 および装置 1 0 0 から出る開口部 8 6（特有の形状を有し得る）に至る。排出チャンバー 9 0 は、ダイヤフラム 8 4 から開口部 8 6 に移動すると、大きな直径の円からより小さい直径の円に先細りになる。ネジ 9 6（1 つしか標識されない）は、ネジ 9 6 がチャネル 1 7 0、1 7 2 に隣接するように、そして排出チャンバー 9 0 が上部プレート 9 2 と下部プレート 9 4 とを一緒に締めつけるように位置付けされる。ネジ 9 6 の位置により、「O リング」のようなシールを使用することなく、プレート 9 2、9 4 の間のしっかりとしたシールが可能になる。これらのプレート 9 2、9 4 は、代表的には金属から構築され、その結果ネジ 9 6 の締めつける力が、金属表面シールを作製する。開口部 8 6 は、下部プレート 9 2 と別々に構築され得、そして排出チャンバー 9 0 が終結する下部プレート 9 2 に固定され得る。あるいは、開口部 8 6 は、直接下部プレート 9 2 に構築され得る。振動部材 8 0（例えば、圧電変換器）は、実質的に均一なサイズの液滴 2 8 の列 3 0 で、外部相への内部相の排出を容易にする。振動部材 8 0 は、キャリッジ上に取り付けられ、そしてダイヤフラム 8 4 は、振動部材 8 0 から排出チャンバー 9 0 中に位置する内部相へ振動を伝える。下部プレート 9 4、ダイヤフラム 8 4、および上部プレート 9 2 は、シールド 8 2 であり、そして上部プレート 9 2 およびシース 7 8 は、シールド 8 2 である。

【 0 0 3 3 】

操作の際、装置 1 0 0 は、最初に内部相が装置 1 0 0 の構成要素を満たすように準備され、その結果、装置 1 0 0 は、実質的に気泡が無い。装置 1 0 0 は、加圧されたりザーバーから、三方弁 9 6 a、入口管 7 0、チャンネル 1 7 0、1 7 2 および排出チャンパー 9 0、出口管 7 2、そして三方弁 9 6 b を通して内部相をフラッシングし、内部相を排出することにより準備される。このシステムをフラッシングして、システムから空気を実質的に除去した後、出口管 7 2 の機能は三方外部弁 9 6 a、9 6 b を調節することにより切換えられ、その結果内部相は、三方弁 9 6 b を通って出口管 7 2 に流れ、出口管 7 2 を入口として作用させる。従って、一旦システムが準備されると、内部相は、入口管 7 0 および出口管 7 2 (ここで第 2 の入口管として作用する) の両方を通して装置 1 0 0 内に入る。

10

【 0 0 3 4 】

内部相は、加圧されたりザーバーに溜められ、そしてりザーバーから移動させられる。りザーバーは、内部相分散中の粒子が重力下で沈殿するのを避けるために、攪拌されるか、またそうでなければ混合されるべきである。代表的には、内部相は、機械的攪拌および/または超音波処理により攪拌され得る。機械的攪拌は、例えば、内部相を最も小さい長さのスケールの乱流で混合するために有用であり、そして超音波処理は、例えば、小さいスケールにおいてさえ、粒子の凝集を破壊するために有用である。従って、混合は、乱流特性のサイズ限界により決定されるより低い限界まで下げられた特定のサイズの材料を攪拌し得る。少なくともこのより低い限界のサイズ(およびおそらくこの限界よりも上)で、超音波処理は、より低い限界よりも小さいサイズの材料を浸透し得る。さらに、内部相の粒子は、それらの化学的組成が、互いに離れたままにする際に補助するように設計され得る。例えば、粒子は、粒子間の立体反発を示すように構築され得る。

20

【 0 0 3 5 】

りザーバーから、内部相は、乳化システムの細長い入口/出口管 7 0、7 2 へ流れる。内部相は入口/出口管 7 0、7 2 を下って、これらの入口/出口管 7 0、7 2 と整列されたチャンネルの起点 1 7 1、1 7 3 に至り、そして湾曲したチャンネル 1 7 0、1 7 2 を(矢印 1 8 0 により示される方向で)通過する。この実施形態において、チャンネル 1 7 0、1 7 2 は、下部プレート 9 4 (図 1 1 に最もよく示される)の表面に機械加工される。各チャンネル 1 7 0、1 7 2 のジオメトリーは、内部相のさらなる混合を促進するように選択される。例えば、湾曲したチャンネルを通る流れは、内部相における流体(複数または単数)および粒子(複数または単数)を混合する 2 次的な流れを誘導する。図 1 2 において、この 2 次的な流れは、湾曲したチャンネル 1 7 0 のうちの 1 つの拡大模式図において、複数の連続的な環の矢印 1 8 2 (1 つのみが標識される)として模式的に示される。従って、湾曲したチャンネル 1 7 0、1 7 2 は、内部相の成分の均一性、1 つ以上の流体および 1 つ以上の粒子の種の流分散を維持するために、乱混合を最大にするために使用される。チャンネル 1 7 0、1 7 2 における流れが乱流であることを確実にするために、レイノルズ数は、例えば約 2 0 0 0 よりも大きくあるべきである。レイノルズ数は、以下の式のように定義される：

30

【 0 0 3 6 】

【 数 1 】

40

$$Re = (\rho UL)/\eta$$

ここで ρ は、内部相分散密度であり、 U は、チャンネルにおける分散の平均速度であり、 L は、チャンネルの寸法特性(例えば、液圧直径(チャンネルの断面積 A_c の、チャンネルのウェッティッドペリメーター P_c に対する比))であり、そして η は、分散の速度である。内部相分散は、いくつかの状況では、非ニュートン挙動を示し得る。いくつかの例において、剪断力の内部相への適用(例えば、装置 1 0 0 を通って移動させるために内部相を加圧することによる)は、内部相の粘性を、剪断力が加えられない場合の粘性と比較して減少

50

させ得る。この挙動は、多くのコロイド懸濁液および十分に充填された分散において見出され得る。分散が非ニュートン挙動を示すということが分析により示される場合、 η は、効果的な粘性（すなわち、剪断力が加えられる場合の粘性）として考慮され得、当該分野で公知の標準的な技術に従って算出され得る。

【 0 0 3 7 】

例えば、起電ディスプレイ材料として有用ないくつかの内部相分散において、 ρ は、約 1090 kg/m^3 であり、そして η は、約 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。これらの値は、上記のレイノルズ数の式に挿入されてチャンネルジオメトリーについての状況を説明し、このチャンネルジオメトリーは、チャンネルがこの型の内部相分散を含む場合に、チャンネルにおける内部相の充実質的に完全な乱流を提供するために充分であるべきである。以下の式 1 および 2 は、数学的に等価であるが、互いに対して数学的に転換される。これらの計算は、例示的であり、限定を意図しない。

【 0 0 3 8 】

【 数 2 】

$$\text{Re} = \frac{1090}{0.002} \frac{UA_c}{P_c} > 2000 \quad (1)$$

または

$$\frac{UA_c}{P_c} > 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (2)$$

所定のチャンネルジオメトリーに関して、(1) または (2) の拘束は、チャンネルにおける内部相の最小平均速度を束縛する。あるいは、このシステムの必要な流速は固定されるとみなされ得、そしてチャンネルジオメトリーは、(1) または (2) の拘束を満たすように設計される。

【 0 0 3 9 】

乳化システムの連続して安定な操作を維持するために、代表的には、開口部 86 および湾曲したチャンネル 170、172 は、内部相中の固体粒子で詰まるべきではない。詰まりを避けるために、開口部 86 の直径および湾曲したチャンネル 170、172 の断面積は、システム中の最も大きな粒子の直径の少なくとも約 5 倍、そして好ましくは約 10 倍であるべきである。また、開口部 86 および湾曲したチャンネル 170、172 の形状は、流れる内部相の磨耗効果に起因して長期間にわたって変化しないべきである。開口部のジオメトリーは、広範な種々の構成から選択され得るが、より長い耐用年数を達成するために、鋭い縁と反対に、この装置 100 における排出チャンバー 90 からの開口部 86 への滑らかな入口を使用することが望ましい。滑らかな開口部入口が好ましい。なぜなら、高流速において、内部相中の粒子は、徐々に任意の鋭い縁を磨耗し、それにより使用期間の関数として、鋭い縁を有する開口部の開口部性能を改変する。さらに、開口部 86 は、磨耗耐性材料（例えばステンレス鋼またはサファイア）から作製され得るか、または磨耗耐性材料でコーティングされ得る。

【 0 0 4 0 】

装置 100 は、外部相に出る、粒子を含む内部相の液滴を生成するために操作される。比較として、2つの方法（「ドロップ - オン - デマンド」および「連続ジェット」）が、インクの滴を生成するインクジェット技術において存在する。従来のドロップ - オン - デマンドインクジェットプリンターは、電圧パルスを押電変換器に送ることによって作動され、これは小さいチャンバー中の流体を迅速に加圧する。流体は、チャンバーに付随の開口部から出、従って約 $5 \mu\text{s} \sim 10 \mu\text{s}$ のタイムスケールで単一の滴を排出する。排出後、システムはより長いタイムスケール（約 $50 \mu\text{s} \sim 10,000 \mu\text{s}$ ）にわたって再平衡化

され得る。ドロップ - オン - デマンド法は、従来の連続インクジェットデバイスと対照的であり、この方法において、加圧された流体は、開口部から排出され、そして圧電変換器の振動は、ジェットにおけるキャピラリー不安定性を励振する。しかし、これらの方法のいずれも、内部相を静止外部相に排出するために適切ではない。ドロップ - オン - デマンドシステムは、滴を粘性の外部相に圧入し得る適切な運動量を排出される滴に伝達しない。連続ジェットシステムは、外部相の存在によりキャピラリー不安定性の強度が実質的に減少されるため、不適切である。キャピラリー不安定性は、その現象によって開口部から出る流体のジェットが不安定になる現象である。この現象は、ジェットが発生する開口部からおよそ数個の液滴の直径より大きいある点において、ジェットの分割を生じる。これらの連続ジェットシステムに關与する多くの状況に關して、實際、剪断力（ジェットの表面と外部相との間の界面で作用する）は、キャピラリー不安定性を駆動する力に必要以上の力を与える。従って、ジェットは、全く分解しないか、または有用な液滴を生成するように分解しないかのいずれかである。結果として、粒子を含む1つ以上の流体の液体外部相への分散を乳化するために、これらの既存の滴の排出方法のいずれかを使用することは困難である。

【0041】

この問題を克服するために、装置100は、高速で個々の滴を排出する技術を使用する。この方法において、内部相は、静圧Pに加圧され、そして圧電変換器80は、周期的電圧信号によって振動する。圧力および圧電励振電圧信号は、開口部からの流速が、図13に示されるプロフィールと同様の様式で変化するように選択される。図13は、時間（「t」）にわたる排出された内部相の速度（「U」）を示す。内部相の圧力が、圧電変換器80に加えられる信号の周波数および振幅に適切に適合される場合、および排出速度が約1000液滴/秒である場合に、図13のプロフィールが起こり得る。この例において、排出速度は、約0から約21m/sまで一時的に変化する。このプロフィールは、内部相のスラグ（高速で開口部86から排出される）が、圧電変換器80により課される拍動性の流れに起因して、開口部86の近傍で細くなるということを示す。すなわち、内部相は高速で（図13におけるシノソイド波のピーク）排出され、そして内部相の速度が0（図13におけるシノソイド波の谷）に接近するときに細くなる。内部相の速度は、システムの静圧（内部相を装置100の通路を通して移動させる）および振動部材80の動的圧力（静圧に重ねられる）により制御される。従って、動的圧力はシステムを高速と低速との間で振動させ得る。図13は、例示的であり、限定を意図しない。さらに、内部相のジェットの制御された分解を生じるために、0に達する必要はなく、そして内部相の速度は、速度の他の値において高速とみなされ得る。これらの上の値および下の値は、使用される内部相のような多くの変数に依存する。例えば、より高速から約5m/sまでさへの減少は、このジェットの制御された分解を生じ得ることが意図される。従って、装置100の性能は、ドロップ - オン - デマンドインクジェットと異なる。なぜならば、ドロップ - オン - デマンドインクジェットは、連続的な様式で操作され、そして代表的には静止状態に再平衡しないからである。また、装置100の性能は、連続インクジェットとも異なる。なぜならば、連続インクジェットは、個々の滴を形成するために、出されるジェットのキャピラリー不安定性のみに依存するからである。対照的に、装置100は、連続インクジェットと異なる様式で駆動され、およそ数個の液滴の直径の、液滴が出る開口部内で形成する液滴を生じる。より詳細には、装置100において、内部相は、加圧され、かつ圧電により生成した振動に供され、開口部における液滴の振動したピンチオフを生じ、一方連続インクジェットにおいて、振動はレイリー不安定性を増強するように指向される。従って、本発明は、ハイスループットを制御された液滴形成と組合せ、そして上記のような現在のインクジェット技術の問題を克服する。

【0042】

圧力および振動シグナルが適切に一致されない場合、このシステムは、上記の様式で機能しない。その代わりに、非理想的に一致されたシステムの代表的プロットは、図14（放出された内部相の速度（U）：y軸、および時間（t）：x軸）中に示され、ここで、排

10

20

30

40

50

出速度は、約 9 m / s から約 17 m / s まで変化する。この配置において、液滴の離脱は、開口部 86 で生じない。その代わり、弱いパルスであるが連続した、内部相のジェットは、開口部 86 から出る。この流れは、種々のサイズの液滴に分解しそうである。

【0043】

図 10 ~ 12 中に示される装置 100 は、多数の設計パラメータおよび操作条件に対して感応的である。いくらかの調節可能なパラメータとしては、振動部材 80（例えば、圧電変換器）の振動、排出チャンバ 90 のサイズおよび形状、開口部 86 のサイズおよび形状、チャンネル 170、172 のサイズおよび形状、ならびにダイヤフラム 84 のサイズおよび厚さが挙げられる。

【0044】

振動部材 80 は、内部相が排出されるチャンバ 90 の満足な大部分の容量を置換するように、設計されねばならない。振動部材 80 による（ダイヤフラム 84 を介する）この排出チャンバ 90 における内部相の最大容量変位（「 V_{max} 」）は、およそ

【0045】

【化 1】

$$\Delta V_{max} \approx \alpha V - \beta P \quad (3)$$

によって与えられ、ここで、 α は、振動部材 80 の特性であり、かつ適用された電圧（「 V 」）の変位に関する係数であり、そして β は、排出チャンバの半径に関し、かつ流体圧力（「 P 」）の変位に関する係数である。従って、最小において、装置 100 の有用な操作を提供するために、特定の実施形態における設計は、式：

【0046】

【化 2】

$$\alpha V > \beta P \quad (4)$$

に従うべきである。従って、 V は、流体圧力（ P ）がないときの振動部材 80（およびダイヤフラム 84）による最大量の容量変位を記載し、そして P は、振動部材 80 からの圧力に対向作用する圧力を記載する。言いかえると、式（3）および（4）に示されるように、本発明の設計は、操作する（すなわち、内部相は、排出チャンバ 90 から外にずらされ、その結果この内部相は、開口 86 から外へ出る）ために正の V_{max} 有し、そしてそれが起こるために、振動部材 80 に対する電圧の適用を生じるダイヤフラム偏倚は、排出チャンバ 90 における内部相の静電圧を生じるダイヤフラム偏倚より大きい。

【0047】

例えば、装置 100 の操作の間、 V は、約 50 ~ 約 300 ボルトの範囲であり、そして P は、約 5 ~ 約 500 psi の範囲である。しかし、装置 100 のシール 82 ならびにこの装置の他の構成要素が、このような圧力を支持するために十分である場合、 P は、増加され得る。従って、 P の範囲は、部分的に、装置 100 を構築するために使用される材料の機械的特性に依存し、そして P 値のこの範囲は、高圧力下でこの装置 100 の統合性を増大させる材料および設計を選択することに基づいて拡大されることが考えられる。高圧力の操作は、有用である。なぜなら、より高度なスループットの乳化を可能にし、より低い操作圧力で形成される量より、時間あたり、内部相の実質的により均一なサイズの液滴を形成するからである。上記の通常条件は、単一の開口ユニットを通して乳化される、1 時間あたり数リットルの内部相を可能にする。さらなる開口を加えることは、より高いスループットの操作を可能にし得る。

【0048】

さらに、振動は、同時に 2 種の単分散の液滴を意図的に作製するように調整され得る。こ

10

20

30

40

50

の装置は、2つの型の液滴を作製し得、ここで、1つの型の液滴は、その型の他の液滴に比較して実質的に均一なサイズである一方で、第2の型の液滴は、その型の他の液滴に比較して実質的に均一なサイズである。例えば、この振動は、約300 μm の液滴のグループおよびより小さい液滴のグループを作製するように調整され得る。従って、2つのサイズの実質的に均一なサイズの液滴は、パターン（例えば、大きい液滴および小さい液滴を交互にする）に従って次々に同じ開口部から現れる。

【0049】

また、排出チャンバ90の半径は、係数 および を決定する際に役立つ。内部相の変位を最大にするためにできるだけ大きい半径を作製することは、好ましいが、高速度の操作のために、小さい半径を使用することは、好ましい。従って、内部相の変位された容量を最大にしかつ内部相のスループットを最大にするために到達されるバランスは、必要である。この実施形態について、チャンバ90の半径は、約1 mm～約10 mmの範囲である。しかし、他の半径が、本発明の他の実施例のために意図され、変位容量および操作速度のバランス、ならびに他の変数との相互作用に依存する。

【0050】

チャンネル170、172の長さおよび断面積はまた、制御可能な変数である。チャンネル170、172はまた、約0.25 mm～約15 mmの範囲であり得、断面積は、約20,000 μm^2 ～約500,000 μm^2 の範囲である。所与の流速について、チャンネル170、172の断面積は、混合を増強するレイノズル数を増大するために減少され得る。チャンネル170、172は、従来の機械加工、化学エッチング、フォトリソグラフィプロセス、反応性イオンエッチング、荷印刻み付け、または精密機械加工および微細加工のために有用な任意の他の技術を使用して製造され得る。開口部86は、約数 μm ～約数百 μm 以上、および好ましくは約25 μm ～約200 μm の範囲の直径を有し得る。これらの開口は、精密機械加工または微細加工のための技術を使用して製造され得、そして低部プレート94から別々に構築されかつ低部プレート94に後で添加され得るか、または低部プレート94自体から構築され得る。

【0051】

ダイヤフラム84は、振動部材80から圧力下で偏倚し得かつ合理的な耐用年数を提供するために使用の間適切な弾力性および剛性を有する（永久歪を避けるため）任意の材料で作製され得る。約0.1 GPa～約400 GPa、好ましくは約69 GPa～約300 GPaのヤング率を有する金属、および約1 GPa～約10 GPa、好ましくは約3 GPa～約5 GPaのヤング率を有するポリマーは、有用である。ヤング率が増大する場合、圧力下での振動部材80からのダイヤフラム84の偏倚は、減少する。ダイヤフラム84として有用な材料の1つの例は、約数 μm から約数百 μm 、および好ましくは約25 μm ～約100 μm の範囲の厚みを有するステンレス鋼箔である。薄い箔が、好ましいが、非常に薄い箔は、果敢な使用の間、破裂するかさもなくば永久に変形する傾向がある。ダイヤフラム84として有用な材料の別の例は、ポリイミド（例えば、Kapton (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手可能)）である。

【0052】

上記の装置100は、内部相の実質的に均一なサイズの液滴が外部相に排出することを可能にする。生じたエマルジョンは、カプセル化され、上記のようなカプセル化された起電ディスプレイ材料を生じ得る。例えば、複合体コアセルベーションが使用され得る。しかし、種々のカプセル化技術が、使用され得る。

【0053】

例えば、カプセル化は、油/水エマルジョンを利用するインサイチュ重合によって実施され得、外部相の水性環境に内部相（例えば、色素粒子の懸濁を含む誘電液体）を分散させることにより形成される。モノマーは、重合し、水性外部相より内部相に対してより高い親和性を有するポリマーを形成し、従って、乳化された油状の液滴の周りで凝集する。このようなインサイチュ重合の1つの例は、負に荷電したカルボキシル置換直鎖状炭化水素

10

20

30

40

50

の高分子電解質材料（例えば、ポリアクリル酸）の存在下で、油（内部相）／水（外部相）エマルジョンの水性外部相における尿素とホルムアルデヒドとの間の重合である。生じたカプセルは、尿素／ホルムアルデヒドコポリマーであり、そしてこれは、別個に内部相を囲む。このカプセルは、透明であり、力学的に頑丈であり、そして良好な抵抗特性を有する。このようなプロセスにおける使用のための他の有用な架橋剤としては、アルデヒド、特にホルムアルデヒド、グリオキサール、またはグルタルアルデヒド；ミョウバン；ジルコニウム塩；およびポリイソシアネートが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

コアセルベーションアプローチはまた、内部相および外部相の油／水エマルジョンを利用する。1以上のコロイドは、水性外部相から外へコアセルベートされ（すなわち、塊状化される）、そして温度、pHおよび／または相対濃度の制御を通して内部相の油状液滴のまわりで殻として保存され、それによってカプセルを生成する。コアセルベーションに適切なカプセル材料としては、ゼラチンおよびアラビアゴムが挙げられる。

10

【 0 0 5 5 】

界面重合アプローチは、内部相中の油可溶性モノマーの存在に基づき、またもや水性外部相におけるエマルジョンとして存在する。この内部相液滴中のモノマーは、水性外部相に導入されるモノマーと反応し、内部相の液滴とまわりの水性外部相との間の界面で重合し、この液滴の周りでカプセル壁を形成する。生じた壁は、比較的薄くかつ浸透性であり得るが、このプロセスは、他のプロセスの特徴である上昇温度を必要とせず、従って、誘電液体の選択に関してより大きな融通性を与える。

20

【 0 0 5 6 】

ここで、図2A～2Dを参照すると、別の実施形態において、上記のような、流体および粒子20を収容する内部相10は、矢印34に従って中空管32に供給される。この管32は、複数の小開口部22を有するその外表面に沿って穿孔される。これらの開口部の直径は、約10μm～約500μmの範囲であり得る。この管32は、特定の速度で方向Aで回転され、そして管32の回転に伴う力は、内部相10を開口部22を通して押出させる（図2Bに最も良好に示される）。内部相10が、外部相12に出る場合、内部相10の液滴28は、内部相10とその周りの外部相12との間の粘性相互作用に起因して内部相10の残余から離脱する。開口22の数に依存して、液滴28の多くの列30（1つの列30のみが標識される）は、生成される（図2Cに最も良好に示される）。あるいは、外部相が移動し得、そして穿孔された管は、静止したままであり得る。内部相が管から流れる場合、内部相および外部相の相対的移動は、上記のように液滴の列を生じる。

30

【 0 0 5 7 】

必要に応じて、振動部材14（例えば、圧電変換器）は、穿孔された管32（図2D）と組み合わせられ得る。例えば、振動部材14は、電圧16で励振され、そして開口部22から液滴生成を容易にするために内部相を振動する。より詳細には、内部相は、穿孔された管32を通して強要され、その結果複数のジェットは、管32から半径方向外向きに出る。振動部材14を使用して、管32は、その中心線軸（ジェットの軸に垂直である）に沿って励振される。振動は、同時にジェットの各々に付与され、これらのジェットは実質的に均一なサイズの液滴の幾らかの列に分かれる。

40

【 0 0 5 8 】

図2A～2Dに示される設計は、図1および10～14についての上記の利点と類似の利点を提供し、そして管32の回転が、連続様式で開口部22の領域に輸送される新鮮な外部相12を可能にするという利点をも提供する。十分な濃度の安定化剤（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）を維持することは、困難であるので、多くの乳化システムにおける開口部に非常に近い、回転管32は、これらの安定化剤が開口部22に近い領域に所与されることを可能にする。他の同様な設計は、回転または振動する穿孔された構造（例えば、球またはプレート）、またはさもなければ外部相が安定化剤の局所濃度を補充するための開口部を流れることを可能にするシステムが挙げら得る。

【 0 0 5 9 】

50

図3 Aおよび図3 Bを参照すると、別の実施形態において、流体および粒子20を含む内部相10は、圧力下で狭いゲージ管36を通して流れる。管36からの内部相10（粒子20を含む）の排出速度は、分散がジェット26における管36の末端の開口部22から出るほど十分大きい。この排出速度は、実質的に均一なサイズの液滴の形成を誘発するほど十分大きい。振動部材14（例えば、圧電変換器）は、管34の側面に近接する。振動部材14は、電圧源16からの印加電圧によって駆動され得、その結果、狭いゲージ管36の先端は、特定の周波数で横に振動する。代替の実施形態において、2つの振動部材14a、14b（例えば、圧電変換器）は、管36に近接する。二重振動部材14a、14bの配置は、圧電変換器14a、14bが相の外にあるように構成される。例えば、単一の電圧シグナルにตอบสนองして、1つの圧電は、拡大する一方で、その他は、縮小する。この運動は、狭いゲージ管36の先端の横振動を生じる。さらに、特定の実施形態において、振動周波数は、このシステムの共鳴周波数に一致またはほぼ一致するように、選択される。代表的に、狭いゲージ管36の先端は、外部相12の表面より下に沈められ、その後このシステムは、操作される。幾らかの振動（例えば、管36を通る内部相10の流速、振動の周波数、および振動の振幅）は、内部相10の実質的に均一なサイズの液滴28が、ジェット26から離脱するように、制御され得る。これらの液滴28は、列30を形成し得る。

【0060】

特定の実施形態において、振動部材14を用いて管36を振動することは、図4 Aおよび4 Bに示されるように、2つの位置26a、26bの1つにおけるジェットから液滴30a、30bの2つの列の形成へ導く。この振動部材14は、管36を前後に屈曲させる。管36の先端は、実線の1つの位置および破線の第2の位置に示され、そして2つの位置26a、26bの1つにおけるジェット、および液滴28は、それらを生じる管36の先端の位置に対応するように、実線または破線で示される。一般的に、管36からの内部相の流れは、管36の振動周波数に調整される。例えば、この管が方向を変える各時間において、液滴は、内部相10が出る開口部でまたはこの開口部付近の位置26a、26bの1つにおけるジェットから離脱する。特定の実施形態において、この流速は、管36の1つの掃引の間、1容量の内部相10を出るように調整され、この1容量の内部相10は、所望の液滴容量にほぼ等しい。従って、内部相10のダブルジェット26a、26bは、液滴28の2つの列30a、30bになる。図4 Aおよび4 Bは、類似の実施形態を示すが、図4 Aにおいて、管36の先端は、外部相12の上にあり、そして図4 Bにおいて、この先端は、外部相12と連絡する。

【0061】

このシステムにおける幾らかの振動は、実施され得る。第1に、1つは、圧電変換器の外部表面に電氣的に絶縁するために任意の適切な手段を使用し得、その結果、全体のシステムは、外部相の下に沈められ得る。例えば、圧電変換器は、合理的にコンプライアントなエポキシでカプセル化され得、その結果、この変換器は、なお振動し得る。あるいは、この開口は、このハウジングを通して内部相を出る管が突出するハウジング内に含まれ得る。第2に、管および振動部材の形状は、このシステムの自然の周波数および振動特徴を変えように変化され得る。単一の振動部材配置、および二重の、相外の、振動部材配置が上記される。多くの他の配置（例えば、より振動する部材を含むかまたはこの管の長さに沿って上下に振動部材をずらすことによる）が可能である。振動部材が管の先端（すなわち、内部相が出る開口部）からさらに離れて移動される場合、この先端における振動の振幅は、より大きくなる。第三に、「ダブルジェット」配置が狭い液滴サイズ分布を所与すると見い出される一方で、狭い液滴サイズ分布は、任意の数のジェットが開口から出ることが明らかである場合に得られることができる。最後に、このシステムは、スループットにおける考慮すべき利点を実現するように多重化され得る。

【0062】

別の実施形態において、図6を参照して、高速弁40（例えば、ソレノイド弁）は、細いゲージ管40または小さい開口を有する他の構造の上流に配置される。内部相10は、ポ

10

20

30

40

50

ンプ 18 によって加圧され、それによって内部相は開口から噴出し、シャッター弁 38（開口とポンプ 18 との間にある）は、流れをパルス様式に限定するように拍動する。内部相 10 のジェット 26 から断ち切られて得られた液滴 28 は、実質的に均一のサイズであり、そして列 30 中に現れる。これらの液滴 28 は、内部相流が通る開口で、またはその近くで、ジェット 26 から断ち切られる。この型の高速弁は、Lee Company（Westbrook, CT）から市販されている。

【0063】

複合液滴（および、究極的にはカプセル）はまた、複合流体ジェットの制御された崩壊から形成され得、この複合流体ジェットは、2つの非混和性の流体の同心ノズルを通る同時押出しによって形成される。流体が押し出されるノズルで発生するジェット表面の乱れの増大によって、流体ジェットは液滴に分解する。ジェットを形成するために、最小の流体流速が望ましい。この関係は、以下の式： $Q > (\gamma / 2) (d^3 / \rho)^{1/2}$

で与えられ、ここで Q は、開口を通る流体の流量を表し、 γ は、流体の表面張力を表し、 d は、開口の直径を表し、そして ρ は、流体の密度を表す。ジェット形成は、開口を通る流体の層流を必要とするので、特定の開口の直径 d を通る流体の速度（以下、流体流速）は、以下：

$$Re = (\rho d u) / \mu$$

（ここで、 Re は、レイノルズ数を表し、 u は、開口を通る流体の速度を表し、そして μ は、流体の粘度を表す）で定義されるレイノルズ数が約 2100 未満であるという条件に拘束される。代表的には、結果は、流速が 200 ミクロンの開口について約 20 ml / 分未満であるか、または 74 ミクロンの開口について約 7 ml / 分未満である。

【0064】

複合ジェットは、1つの開口からの流体のジェットが、別の流体のジェット内に押し出され、それによって非混和性流体の2つの同心性のスレッドが形成される場合に形成される。例えば、図 5A および 5B に示されるように、粒子 20 を含有する内部相 10 は、ノズル 52a を通って中央通路 52 から、ジェットとなって現れる。また、外部相 12 は、ノズル 50a を通って第 2 の通路 50 から、ジェットとなって現れる。第 2 の、外側通路 50 およびノズル 50a は、内側通路 52 およびノズル 52a に隣接し、内側通路 52 およびノズル 52a と同心であり、そして内側通路 52 およびノズル 52a を取り囲む。本明細書中で、ノズルならびにそこを通して内部相および/または外部相が出てくる他の構造物は、一般的に、開口という。ジェット分解のように、複合液滴 54 は、外部相 12 から形成される外部シェルを有する液滴を形成する。外部相 12 のシェルは、内部相 10 のコアを含む。開口 50a、52a を有するそれぞれの通路 50、52 を通る、外部相 12 と内部相 10 との相対流速の調節は、複合液滴 54 のコア直径に対するシェル厚の比を制御するための 1 つの方法である。外部相 12 の複合液滴 54 のシェルは、内部相 10 のコアの周りで固体化され、起電ディスプレイデバイスにおける使用のためのカプセルを作製し得る。

【0065】

振動部材 14（例えば、圧電素子）は、次いでジェット分解を制御する 1 つの方法を提供するために、外部相 12 および内部相 10 の複合ジェットに振動を与え得る。この振動は、内部相 10 のコアおよび外部相 12 のシェルを有する、実質的に均一なサイズの連続する複合液滴の生成を促進する。また、代表的に、連続する複合液滴において、複合液滴の内部相 10 コアは、実質的に均一のサイズである。複合ジェットの外部振動が存在しない場合、ジェットの主な乱れは、ジェットの直径の「自然な」揺らぎを生じ、これは、約 $4.508 \times$ （外側開口直径）に等しい波長を有する。この乱れは、最終的にはジェットの崩壊を引き起こし、直径が約 $1.89 \times$ （外側開口直径）である複合液滴を与える。外側開口直径は、ほぼジェットの直径に等しい。乱れの波長は、ジェットの壁が正弦の形状で特徴付けられる場合に、ジェットのみかけをいう。

【0066】

振動部材 14 の拍動によってジェットに与えられる振動は、ジェットの崩壊を引き起こす

ジェット表面上の主な乱れの振動数に影響を与えることによって、振動自体を物理的に明らかにする。上記の自然なゆらぎの振幅よりも大きな振幅を有する振動が流体ジェットに与えられる場合、その振動の最小波長（これは、実質的に均一なサイズの複合液滴の生成とともに、なおジェットの崩壊を引き起こす）は、開口の外周（すなわち、ほぼ \times （外側開口直径））にほぼ等しい。この場合、複合液滴は、約 $1.68 \times$ （外側開口直径）の直径で生成される。従って、複合液滴および/または完成したカプセルが作製され、これは、理論的に同じ直径（最も大きな開口直径の約2倍に等しい）を有し、そして制御可能な壁厚を有する。さらに、球状で同心の複合液滴およびカプセルを維持するために、第2の振動が与えられ得、これは複合ジェットの流れの方向に垂直である。この第2の振動は、振動部材14とは異なり、ジェット作製装置から物理的に離れている供給源から生じ、外部相シェル内の内部相コアの同心性を維持するために、複合液滴を振動するように機能する。

【0067】

所定の開口を通る最小流体流速と最大流体流速との間で、複合液滴のサイズは、等式：

$$D = ((6Q) / (f))^{1/3}$$

（ここで、Dは、複合ジェットの分解によって形成される複合液滴の直径を表し、Qは、両方の開口を通る全流量速度を表し、そしてfは、流体（複合ジェット）の励起（振動）の振動数を表す）に従う励起振動数を調節することによって制御され得る。約 $1 \text{ ml} / \text{分}$ と約 $10 \text{ ml} / \text{分}$ との間の流速で、約 $100 \mu\text{m}$ ~ 約 $200 \mu\text{m}$ の範囲の直径を有する開口を通して、直径約 300 ミクロン の複合液滴を生成するために、約 500 ~ 約 $80,000 \text{ Hz}$ の範囲の振動数が有用である。上記の等式から、流速および振動数は、所定の開口から同じサイズの複合液滴を生成するように変化し得ることが認められるが、他の液体流条件は当てはまらない。例えば、高流速および高振動数率は、特定のサイズの複合液滴を生成するが、比較的低い振動数率と組み合わせた比較的低い流速は、実質的に同じサイズの複合液滴を生成する。

【0068】

代表的なカプセルは、固体壁（例えば、ポリマー）を有する。同時押し出しプロセスの間の、複合液滴の固体カプセル壁を有するカプセルへの作製は、いくつかの方法で達成され得る。6つの例を以下で考察する。第1に、外部相シェルは、揮発性溶媒中のポリマーの溶液を含み得る。この溶媒は、新しく形成された複合液滴が、ノズルから落ちる場合、または適切な容器への収集の後に蒸発することが可能である。蒸発は、例えば、減圧または熱によって達成される。第2に、壁は、外部相中の液体モノマー（例えば、シアノアクリレート（例えば、エチル2-シアノアクリレートもしくはn-ブチル2-シアノアクリレート）またはシアノメタクリレート）から形成され得、これらのモノマーは、湿った空気と接触する際に重合する。第3に、外部相は、同時押し出しヘッドへのそれらの流入のすぐ前に混合される液体反応性モノマー、オリゴマー、またはプレポリマーの混合物を含み得る。固体壁を形成する重合は、複合液滴が形成された後に起こる。例えば、適切な壁材料は、イソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート（モノマー））を含み、これらは、ポリアミン（例えば、1,6-ジアミノヘキサン（低分子量モノマー）またはポリエチレンジアミン（高分子量ポリマー））と化合して、ポリウレア壁を形成する。あるいは、イソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート）は、ポリオール（例えば、エチレングリコール）と混合されて、ポリウレタン壁を形成する。また、2部エポキシ系（例えば、エピクロロヒドリンとビスフェノール-Aとの反応から形成されたプレポリマーと混合された1,6-ジアミノヘキサン）が、壁を形成するために使用され得る。第4に、外部相は、液体モノマー、またはモノマーの混合物を含み得、これらはエネルギーに曝露された場合に重合し得る。例えば、新しく形成された複合液滴がノズルから出てくるときに、UV光が新しく形成された複合液滴に向けられ、外部相シェルを硬化してカプセル壁にする。UV光硬化性の系の例としては、Somos 2100、Somos 6500（いずれも、DSM Somos, New Castle, DEから入手可能）、およびDesolite（カタログ番号D6-114）（DSM Desotech, Elgin, ILから

10

20

30

40

50

ら入手可能)が挙げられる。あるいは、複合液滴を形成するときに、シェルの熱重合を起こすために、熱が使用され得る。熱硬化性の系の例としては、過酸化ベンゾイルと化合したブチルメタクリレートまたは加熱された場合に迅速に硬化する低分子量シリコン物質(例えば、Fluorogel(カタログ番号3-679)(Dow Corning Corporation, Midland, MIから入手可能)が挙げられる。第5に、外部相シェルは、冷却された場合に固体化する溶融ポリマーを含み得る。例えば、有用なポリマーとしては、ポリエチレン-コ-酢酸ビニル(「EVA」)、ポリエチレンまたは低融点Carbowaxシリーズポリマー(Union Carbide, Danbury, CTから入手可能)が挙げられる。第6に、外部相シェルは、ラテックス分散物を含み得る。水は、複合液滴のシェルから除去され、ポリマー壁を形成する。

10

【0069】

実質的に均一なサイズの複合液滴(および実質的に均一なサイズの内部相のコア)(これらは、実質的に均一なサイズのカプセルを生じる)は、制御されたジェット分解から形成され得るが、複合液滴はしばしば、列中で他の複合液滴と衝突する。複合液滴はお互いに追いつくので、この出来事が起こる。これらの衝突は、複合液滴のサイズ分布を広くし、そしてカプセルの場合は、多重コアカプセルの形成を生じる。複合液滴間の接触(これは、液体小滴の合体を導く)は、少なくともシェルが固体化されるまでは避けられねばならず、それによって初期の形成の間の接触(これは、複合液滴のサイズ分布を広くする)も、初期の形成後の接触(これは、複合液滴の凝集を生じる)も起こらない。

【0070】

20

複合液滴間の衝突を減少し、それによって実質的に均一なサイズの複合液滴および実質的に同じカプセルが形成される、いくつかの方法が存在することが予想される。3つの例は、以下に記載される。第1に、別々に形成された複合液滴間の距離は、励起振幅変調によって増加し得る。例えば、振動部材(例えば、圧電トランスデューサー)は、複合液滴の衝突を引き起こす振幅よりも大きい振幅で振動され得る。振動の振幅が大きくなるにつれて、そしてジェットの形成がなお起こっている間に、複合液滴間の空間は増加し、そして衝突の数は減少する。この解決は、約ミリメートルの範囲の直径を有する大きな複合液滴に対しては、効果的ではない。第2に、図7を参照して、別々に形成された複合液滴間の距離は、それらをノズルから離れて加速することによって増加する。隣接する、同心の通路50、52は、例えば、そこを通過して矢印56の方向に示されるように気体が流れる円錐形の通路58の広い末端に配置される。気体は、ノズル開口50a、52aから、そして円錐形通路58を通過して、複合液滴を運ぶ。円錐形通路58の断面領域が狭くなるにつれて、気体の速度は増加し、そして複合液滴54間の空間は、それらを分離したまま増加する。あるいは、複合液滴54が、電荷を有するかまたは電荷を与えられるかのいずれかの場合、この同じ効果が、気体圧の力ではなく電子的な力を用いて、作製される。第3に、外部相12シェルは、複合液滴54が衝突する間の時間よりも短い時間で固くされ、カプセルになり得る。従って、カプセルは、たとえそれらが衝突しても合体しないように十分に形成される。この効果は、壁を作製する非常に速い化学反応または壁を形成する間の非常に速い溶媒蒸発で達成され得る。これらの速い化学反応としては、シアノアクリレートまたはUV硬化性の系について上記に記載された反応が挙げられる。外部相における使用のための速い蒸発溶媒は、ジクロロメタンを含み得る。あるいは、外部相12が水性の場合、外部相12は、アルギン酸ナトリウムを含み得、これは、塩化カルシウム溶液のエアロゾルに曝露された場合に、外部相12シェルの固くしてカプセル壁にする。

30

40

【0071】

特定の実施形態においては、有用な複合液滴は、いくつかの後の加工段階で固体になる液体壁を有する、初期のカプセルを生じ得る。これらのカプセルは、例えば、コートしてカプセルの密集した単層にするために有用であり、ここで非常に変形可能なカプセルが、密集を補助する。代表的に、カプセルは、それらの合体を防ぐいくつかの方法で貯蔵されるべきである。例えば、このようなカプセルは、界面活性剤を含有する溶液を含む収集中で貯蔵され得る。界面活性剤は、非固体壁カプセルの外側に吸着し、そして分散に安定

50

性を提供する。界面活性剤としては、イオン性の、低分子量界面活性剤（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）；非イオン性の、低分子量界面活性剤（例えば、Triton X-100（Sigma, St. Louis, MOから入手可能））；イオン性、ポリマー界面活性剤（例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムまたはカルボキシメチルセルロースナトリウム）；および非イオン性の、ポリマー界面活性剤（例えば、ポリビニルアルコール）が挙げられる。初期段階のカプセルの合体を避けるための代替の方法は、収集容器中に高粘度の貯蔵物質（例えば、キサンタンガムを含有する液体または水相濃厚剤（例えば、Drewthix™53L（Drew Industrial Division of Ashland Chemical Company, Boonton, NJから入手可能））を含む液体を使用して、貯蔵の間のカプセル-カプセル接触を避けることである。

10

【0072】

起電ディスプレイのための適切な複合液滴のいくつかの実施形態においては、内部相は、誘電性流体中の起電粒子の分散物であり、そして外部相は、壁物質を形成するための適切な流体である。いくつかの要件が、これらの型の複合液滴に関連する。第1に、内部相流体は、すべてのカプセルが同じ濃度の色素粒子を有するように同時押しの前に混合されるべきである。濃度が等しくない場合は、複合液滴から形成されたカプセルは、種々の光学的外見を有し、それ自体、最終デバイスにおいて非均一の白色状態を生じる。第2に、内部相中の起電粒子は、同時押しプロセスの間、コロイド状に安定に保たなければならない。粒子は、凝集させるべきではない。例えば、界面活性剤が使用され得るか；粒子がそれらの表面上にポリマーを含むように作製されて、立体的に安定化された粒子を保ち得るか；または静電的な反発を使用して、粒子を離して保ち得る。第3に、同時押しノズルは、内部相内に分散された色素粒子（例えば、二酸化チタン）が、同時押しノズルを擦傷しないように十分に固い物質から作製されるか、または十分に固い物質でコートされ得る。例えば、サファイアおよびダイヤモンドが有用である。第4に、壁物質および/または外部相は、好ましくは、同時押しの間、実質的に内部相に不溶であるべきであり、そして実質的に内部相と化学的に非反応性であるべきである。しかし、いくつかの技術においては、例えば、外部相が、ノズルから出現した直後に、瞬間的に蒸発する揮発性溶媒を含む場合、相間のいくつかの混合が許容され得る。第5に、壁物質は、生成および起電ディスプレイの使用を容易にするために、実質的に透明であるべきである。第6に、壁形成化学反応において使用される物質は、内部相中の物質と反応すべきではない。第7に、壁を形成するためにUV重合が必要である場合、内部相は、UV照射に対して感受性であるべきではない（例えば、UV曝露は、内部相内の色素を脱色し得る）。第8に、液体ジェット分解のような小さい「衛星」液滴（すなわち、実質的に均一なサイズの複合液滴よりも小さい内部相および/または外部相）の形成は、実質的に防がれるべきである。これらの衛星液滴は、ディスプレイに作製された場合に乏しい電気光学特性を有する、小さいカプセルを形成し得る。衛星液滴は、レーリー不安定性の範囲で起こる複合ジェットの確かな分解を作製することによって避けられ得る。第9に、内部相および外部相のレオロジーは、同時押しが外側カプセル壁を有するカプセルを生じ、そして内部相および外部相が混合しないように選択されるべきである。レオロジーが選択された性質ではない場合、内部相および外部相の流れは、ジェット内での相互の接触の際に、ジェット内の相の剪断により誘導された混合を生じ、質の悪いカプセルを生じる。例えば、流体は、不十分な不安定性が存在するほど粘稠であるべきではなく、実質的に均一なサイズの複合液滴への複合ジェットの制御された分解を有する。

20

30

40

【0073】

特定の実施形態において、幾つかの起電ディスプレイのためのカプセルは、約300 μmの直径を有する。このようなカプセルを製造するために、上記の式によれば、約150 μmのノズル開口部は、この方法の実施において有用である。内部相を含む内側ノズルは、およそ150 μmであるべきであり、外部相を含む外側ノズルは、代表的には、内側ノズルよりごく僅か大きくあるべきである。この技術は、内部相のはるかに大きなコアと比較

50

して、外部相の比較的薄いシェルを用いて複合液滴（カプセル内に硬化され得る）を生成する。（しかし、幾つかの状況において、外側ノズルのサイズは、外部相のカプセル壁形成材料の濃度に依存して、上記のサイズとは異なる。例えば、外部相が溶媒中のポリマーの希釈溶液である場合、内部相より外部相の方がより多くポンプ上げされる必要があり得、これは、さらに外部相から形成された比較的薄い殻を導く。）また、振動部材は、使用される場合、直径約300 μ mの複合液滴を製造するために、約0.5kHz（約1ml/分の流速）～約80kHz（約15ml/分の流速）の間の励振周波数を有するべきである。この励振は、例えば、ノズルから上流の内部相と接触している圧電変換器を有することによって、中心チャンネル内の内部相およびノズルに容易に適用される。

【0074】

透明壁は、エポキシモノマーがUV光に曝露され重合する際に、外部相内のエポキシモノマーから形成され得る。比較的速い化学反応は、他の複合液滴、流体、カプセルまたは構造体との潜在的衝突事象が起こる前にカプセル内に十分に硬化される複合液滴を製造するために所望される。低い粘性エポキシモノマーは、ノズルを通るスムーズな流体流れを提供し得る。また、外部相中の透明な弾性ポリマーの希釈溶液は、外部相中の溶媒がエバポレートされる際に、有用なカプセル壁を生成し得る。この場合、迅速な溶媒損失（カプセル壁形成の速度を増加させるため）は、内部相および外部相の加温および/または減圧されたガス内への同時押出しによって与えられ得る。

【0075】

製造後、複合液滴またはカプセルは、保存のための適切な液体中に収集され得る。このカプセルは最終的にバインダーと混合され平坦な表面上にコートされるため、複合液滴またはカプセルは、直接バインダー中に、またはバインダーと容易に混和し得る材料中に収集され得る。水ベースのバインダーの場合、この流体は水であり得る。収集液体中で複合液滴またはカプセルが互いに固着するのを避けるために測定が行なわれ得る。界面活性剤および/または分散剤が、複合液滴またはカプセルが互いに固着するのを防ぐために、収集液体中で使用され得る。また、この収集液体は、外部相および内部相のジェットの下に配置された静止リザーバであり得、その結果、硬化された壁を有するカプセルが収集液体中に落下する。しかし、この収集流体中に浸漬されるノズルを通して複合液滴またはカプセルを形成することによって、押出された内部相および外部相の実質的な合体を生成し得る。なぜなら、内部相および外部相の新しく形成されたジェットは、収集流体によって迅速に停止され、これによって複合液滴およびカプセルの形成を回避する。しかし、収集液体は、内部相および外部相のジェット流と同じ方向に流れ得る。例えば、図8を参照して、収集液体64は、構造体60内に配置され、外部相12および内部相10がノズル50a、52aを有するチャンネル50、52から押し出される方向と実質的に同じ方向（矢印62によって示される）に移動される。代表的には、収集液体64は、内部相10および外部相12のジェットの速度と同様の速度で流れるが、この速度は、上記の図7に記載されたような分離効果を生成するために、このジェットの速度よりも大きくあり得る。

【0076】

あるいは、3つのチャンネル、3つの開口部ノズルは、複合液滴またはカプセルを収集するために使用され得る。このシステムにおいて、上記の内部相および外部相を含む2つの同心のチャンネルおよびノズルに加えて、収集液体は、第3のチャンネルおよびノズルを通して押し出される。この第3のチャンネルは、内部相および外部相を含む同心のチャンネルの両方について同心であり、そして収集液体は、最外開口部を通して流れ、三相の液滴が形成される。この第3の開口部は、中央ノズルから外側相と接触した収集液体を出す。

【0077】

あるいは、図9を参照して、収集液体64の分離したストリームは、ノズル52aを有する第3のチャンネル52と同心のノズル50aを有する第2のチャンネル50と同心のノズルを有する外側チャンネル66を通して押し出される。収集液体64の中空シリンダーは、外側チャンネル66のノズル（示していない）からある距離で崩壊する。収集液体64が集中する地点は、その液滴が収集容器（または、収集容器中の任意の液体）と衝突する地点と

10

20

30

40

50

同じであり得る。この効果は、収集液体 64 の流速および / または収集容器からの距離を調節することによって達成され得る。複合液滴 (またはカプセル) 自体は、外側チャネル 66 の外側ノズルから出る収集液体 64 の崩壊中空シリンダー内に含まれる。この状況は、実質的に複合液滴またはカプセルの凝集を防ぎ、複合液滴またはカプセルの収集容器への移動を補助する。カプセルの壁が溶媒の蒸発から形成される場合、たとえ、複合液滴の列が別の液体によって囲まれるとしても、この溶媒は、この系から除去される必要がある。例えば、この溶媒が、幾らかの水溶性 (例えば、限定することなく、少なくとも約 1 % 以下) および水より低い沸点を有する場合、複合液滴は、水中に収集そして加熱され得、または減圧に供され得る。この溶媒は、水中に移動し、次いで水から蒸発される。また、収集液体 64 は、バインダーであり得、カプセル化された起電ディスプレイを構成する際に、このバインダーを用いてカプセルが基板にコートされ、これによって、このカプセルをバインダーと混合するための別個の工程の必要性が除去される。

10

【0078】

あるいは、カプセルは基板上にコーティングするための液体バインダーと混合される乾燥粉末として形成され得る。代表的には、カプセルの凝集は、コーティング性能を損なう。従って、カプセルは、互いに固着することが避けられるべきであるか、またはカプセルが互いに固着することが避けられない場合、このカプセルがバインダーと混合される際に接着が取り消され (reversed) 得る。

【0079】

他の状況において、一組の非混和性流体は、液滴内に混合され得、後の別個のカプセル化工程でポンプと連絡している 2 つの同心ノズルを使用して、2 つの非混和性流体を含有するカプセルを形成する。1 つの流体は、ノズルの 1 つを通して放出され、そして他の流体は他のノズルを通して放出される。次いで、この流体がカプセル化溶媒と化学的に適合性であることを想定して、この液滴は、例えば、ゼラチン / アカシアカプセル化によってカプセル化され得る。カプセル化技術およびカプセル化されるべき流体が非適合性である場合、例えば、物理的な同時押し出しプロセスは、液滴をカプセル化するために使用され得る。このようなプロセスにおいて、3 つの同心ノズルがポンプに取り付けられる。この液滴は、内側ノズルを通して色素含有流体溶液を、中央ノズルを通して粒子分散含有流体を、そして外側ノズルを通してカプセル化ポリマー (溶液または融解物として) ポンピングすることによって形成され得る。この流体およびポリマーがノズルから出現する際に、カプセルが形成される。一旦、カプセル化された液滴がノズルから出現すると、このカプセルは、ポンピング手順の間に使用される溶媒を蒸発させることによって硬化され得るか、または任意の材料が周囲の温度より高い温度でノズルからポンピングされる場合、カプセルを冷却することによって硬化される。従って、2 つの非混和性流体 (1 つは粒子を含む) を有するカプセルが製造される。

20

30

【0080】

本発明に従う、カプセル化されていない液滴またはカプセル化された液滴の形成の間、幾つかの変数が、例えば、使用される材料に依存して操作され得る。カプセル化されていない液滴を形成する 2 つのノズルを有する場合、色素流体は、中央ノズルを通してポンピングされ、分散された粒子を含有する第 2 の非混和性流体は、外側ノズルを通してポンピングされ、液滴を形成する。この液滴は、以下に記載されるように、カプセル化のために調製された水相中に押し出される。この液滴は、ノズルを通して比較的低い流速の流体を使用して 1 回に 1 個作製され、またはこの流体は、例えばレイリー不安定性によって個々の液滴にわける液体ジェットとして、比較的高い流速で同時押し出しされ得る。各場合において、液滴形成は、例えば、圧電スタックを使用して同心ノズルの振動によって補助され得る。正確な液滴形態 (2 つのサブ液滴が 1 つの液滴を形成する) を保証するために、種々の液体の拡散係数が制御され得る。この拡散係数は、どのくらいの一方の流体が他方の流体にわたって拡散するかを示す。

40

【0081】

この拡散係数は、数学的にモデル化され得る。2 ノズルシステムにおける 3 つの液体を A

50

、B、Cと表し、ここで、Bは、カプセル化流体（水）であり、3つの液体についての3つの拡散係数は、以下：

$$S(A) = g(BC) - [g(AB) + g(AC)]$$

$$S(B) = g(AC) - [g(AB) + g(BC)]$$

$$S(C) = g(AB) - [g(AC) + g(BC)]$$

のように定義され、ここで、 g は2つの液体間の界面張力である。 $g(AB) > g(BC)$ のような液体を想定すると、液滴（色素流体のサブ液滴および粒子分散した流体サブ液滴を含有する）は、以下の場合に、所望の形態を維持し得る：

$$S(A) < 0$$

$$S(B) < 0$$

$$S(C) > 0.$$

【0082】

3重同心ノズルカプセル化法が、直接にカプセルを製造するために使用される場合（非水性カプセル化工程）、同じ分析は、液体Bが最外ノズルから押し出される液体を形成する壁をいうことを除いて、3つの液体間の必要な界面張力を決定する。液体Aおよび液体Bは、上記からの2つの非混和性流体のままである。一般的に、3ノズルシステム内の界面張力は、カプセル化材料が優先的に粒子分散含有流体を濡らすように、および/または粒子分散含有流体が優先的に色素含有流体を濡らすように設定される。

【0083】

液滴形成およびカプセル化に使用される特定の化合物に依存して変更され得る変数の他の例として、ポンピング速度、流速、および粘性が挙げられる。代表的には、1つのノズルを通るポンピング速度の少なくとも1つは、異なるノズルを通るポンピング速度の別の1つと異なる。また、互いに対するノズルを通る材料の流速、およびノズルを通る材料の全体の流量が、変更され得る。また、ノズルを通る材料の粘性は、液滴の最終形態に影響を及ぼし得る。

【0084】

内部相および外部相の同心ジェットを作製するような、上記の幾つかの技術において、開口部（例えば、ノズル）は、それらが同心であるように整列されるべきである。以下に記載されるように、2つ以上の開口部は、高度な精度でもって同心に整列され得る。この開口部は、同じ面にあり得るか、または異なる面にあり得る。また、この技術は、開口部のアレイが別の開口部のアレイと同心に整列ことを保証するために使用され得る。

【0085】

約 $\pm 25 \mu\text{m}$ の整列許容度が、現在の技術を用いて達成され得る。しかし、約 $\pm 25 \mu\text{m}$ より厳重な許容度内に開口部を整列することが必須である場合、従来の機械的整列法（例えば、ハードストップ）は、法外に高価で、実行することが困難である。2つ以上のプレート内に2つ以上の開口部を整列するための運動学的カップリング技術を使用することは、現在の技術の代替を提供する。運動学的カップリング設計は、簡潔に実施され得、小さな開口部の精密な整列をコスト効率的に達成する。さらに、運動学的カップリング技術を用いると、達成可能なレベルの精度が、特に、開口部が約 $100 \mu\text{m}$ より小さい場合に、現在の技術の達成可能なレベルから改善され得る。例えば、直径が $50 \mu\text{m}$ 未満の開口部は、少なくとも約 $1 \mu\text{m}$ ～約 $10 \mu\text{m}$ の許容度内で整列されるべきであり、これは、運動学的カップリング設計を使用して容易に達成され得る。

【0086】

本技術は、低コストで、精密で、かつ繰り返し可能な機械的整列法を提供する。図15A-15Dに示されるように、運動学的カップリングは、開口部を含有する複数のプレート間の間隔およびプレートの整列を正確に維持するために使用される。運動学的カップリングは、代表的に、上記のような同時押し出しに使用される開口部を有するプレートのような小物体より、非常に大きな物体（例えば、大きな精密機械に使用される計測学フレーム）のために使用される。この運動学的カップリングは、プレート120、122および球ボール138、140、142から構成され、各プレート120、122は、開口部124

10

20

30

40

50

、１４４、および各プレート１２０、１２２の面内の３つの三角断面の溝１２６、１２８、１３０、１３２、１３４、１３６（図１５Ａの溝１２８の１つを通る断面Ａ－Ａとして図１５Ｂに最もよく示される）を有し、球ボール１３８、１４０、１４２は、１つのプレート１２２の溝内に強固に固定される。このカップリングは、ボール１３８、１４０、１４２とプレート１２０、１２２との表面間の６つの接触点（しばしば、「ベアリング表面」といわれる）を提供することによって、繰り返し可能で、精密な整列を維持する。カップリングのジオメトリは、この６つの接触点が互いに対するプレート１２０、１２２の運動を完全に制約するように選択される。

【００８７】

図１６Ａおよび１６Ｂは、運動学的技術で整列した同時押しシステムを示す。溝１３２、１３４、１３６およびボール１３８、１４０、１４２および開口部１４４を有する第１のプレート１４６は、第２の開口部１５０を有する第２のプレート１４８と整列される。隣接チャンネル１５２、１５４は、プレート１４６、１４８内に形成される。図１６Ａおよび１６Ｂに描かれた同時押しシステム設計の場合、安定性および対称性の考慮を基本として、開口部１４４、１５０の周りに正三角形を形成するように、溝１３２、１３４、１３６（第２のプレート１４８の溝は示されていない）およびボール１３８、１４０、１４２を構成することが好ましい。このボールは、半球末端を有する円柱のような他の形状と置き換えられ得る。

【００８８】

幾つかの微細加工技術は、内部相および外部相（または任意の同時押しされた材料）を同時押しする運動学的カップリングをベースとするデバイスを製造する際に有用であることが考慮される。図１７を参照して、結晶性シリコンウエハはフォトリソグラフィー技術を使用してパターン化され、三角形の断面トレンチ１５８を製造し得る。これらのトレンチは、運動学的カップリングのための溝として使用され得る。同様の技術が同時押しプレート上で使用され得る。開口部ホールは、多くの技術（例えば、湿式エッチング技術、乾式エッチング技術、またはレーザー穿孔技術）を使用してプレートを通して穿孔され得る。

【００８９】

運動学的整列のためのボールは、アルミナ、サファイア、またはルビーのような材料から作製され得る。このボールは、高温接着またはエポキシ接着のような技術を使用してプレートに取り付けられ得る。ボールの直径は、運動学的カップリングの硬さに影響を及ぼし、さらに２つのプレートの表面間の隔たり距離を制御する。２つのプレート間の距離のこの距離は、プレート間の間隙を通る流体の流れに影響を及ぼす。より小さい間隙は、より高い圧力落下に対応し、より大きな間隙は、より低い圧力低下に対応する。このシステムにおける非常に大きな圧力低下は、幾つかの実施形態において乱流であるため、所望されない。

【００９０】

ここで、図１８を参照して、２つのプレート２５０、２５２の別の構成は、化合物ジェット２６６を製造するための同時押し設計を形成する。この構成は、図５Ａおよび５Ｂに示されるものと同様であり、同様の化合物ジェットを生成する。これらのプレートは、一般的に、上で概略した運動学的カップリング技術を使用して整列される。溝２５４、２５８（２つのみが示される）が、第２のプレート２５０内に溝２５６、２６０（２つのみが示される）と共に整列する第１のプレート２５２内に提供される。ボール２６２、２６４（２つのみが示される）が、溝２５４、２５６、２５８、２６０内に設置され、プレート２５０、２５２を整列する。このプレート２５０、２５２は、内部相１０および外部相１２が流れる２つの隣接した同心チャンネルを形成する。内部相１０および外部相１２は、開口部（例えば、ノズル）から出現し、化合物ジェットを形成する。

【００９１】

当業者は、請求される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本明細書中に記載される事項の変形、改変、および他の実施を思いつく。従って、本発明は、前出の例示的

10

20

30

40

50

な記載によって規定されるべきではなく、その代わり、前出の特許請求の範囲の精神および範囲によって規定されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、圧電変換器を含むデバイスの概略図を示し、この圧電変換器は、特定の周波数で駆動して振動を内部相のジェットに与え、相の単分散液滴の列を作製する。

【図 2】 図 2 A は、特定の速度で回転する中空の管内の穴を通して相を出ることによって内部相の液滴を形成するデバイスの概略図を示す。

図 2 B は、図 2 A の管の部分の開口部から出る液滴の概略的な拡大図を示す。

図 2 C は、図 2 A の管の概略的な上面図を示し、液滴が管の種々の穴から出る。

図 2 D は、管が回転されそして振動される図 2 A のデバイスの代替の実施形態の部分の概略的な拡大図を示す。

10

【図 3】 図 3 A は、液滴の列を作製するために導管および振動機構を備えるデバイスの概略的な図を示す。

図 3 B は、液滴の列を作製するために導管および 2 つの振動機構を備えるデバイスの概略的な図を示す。

【図 4 A】 図 4 A は、ダブルジェットを作製するために振動機構を備える狭いゲージ管 (gauge tube) を備えるデバイスの概略図を示す。

【図 4 B】 図 4 B は、内部相のダブルジェットを作製するために振動機構を備える狭いゲージ管を備え、外部相と連絡する管の先端を有するデバイスの概略図を示す。

【図 5】 図 5 A は、隣接チャンネルを形成する 2 つの同心ノズルの概略断面図を示す。

20

図 5 B は、図 5 A のノズルの概略的な端部の図を示す。

【図 6】 図 6 は、液滴を作製するためのバルブを備えるデバイスの概略図を示す。

【図 7】 図 7 は、気体の流れが液滴およびカプセル形成を補助する隣接チャンネルを形成する 2 つの同心性ノズルの概略的な断面図を示す。

【図 8】 図 8 は、隣接チャンネルを形成する 2 つの同心性ノズルの概略的な断面図を示し、この隣接チャンネルにおいて、液滴およびカプセルが流れる収集液体に押し出される。

【図 9】 図 9 は、3 つの隣接チャンネルを形成する 3 つの同心性ノズルの概略的な断面図を示し、その 1 つが、収集液体を含む。

【図 10】 図 10 は、振動部材を用いて内部相の実質的に均一なサイズの液滴を作製するための装置の概略的な断面図を示す。

30

【図 11】 図 11 は、内部相が排出チャンバに送達されるとき、内部相の混合を促進するための湾曲したチャンネルを示す図 10 の実施形態のダイヤフラムのラインにほぼ沿ってとられた上部の断面図を示す。

【図 12】 図 12 は、図 11 の 1 つの湾曲したチャンネルの断面の概略的な拡大図を示す。

【図 13】 図 13 は、排出速度が約 1000 液滴 / 秒である場合の圧電変換器に適用される信号の周波数および振幅に、内部相の圧力がマッチした場合の図 10 に示される実施形態から放出される内部相の速度を示す。

【図 14】 図 14 は、排出速度が約 1000 液滴 / 秒である場合の圧電変換器に適用される信号の周波数および振幅に、内部相の圧力が理想的にはマッチしていない場合の図 10 に示される実施形態から放出される内部相の速度を示す。

40

【図 15】 図 15 A は、運動力学的な整列のためのプレートの概略的な上面図を示す。

図 15 B は、図 15 A に示されるプレートを通るライン A - A に沿った概略的な部分を示す。

図 15 C は、図 15 A のプレートの概略的な側面断面図を示す。

図 15 D は、第 2 のプレートと整列した図 15 A のプレートの概略的な側面断面図を示す。

【図 16】 図 16 A は、2 つの整列した同時押しプレートと整列した図 15 A のプレートの概略的な側面断面図を示す。

図 16 B は、図 16 A のプレートの概略的な端面図を示す。

50

【図 17】 図 17 は、フォトリソグラフィーおよびエッチングを用いて作製される三角形断面トレンチの概略的な図を示す。

【図 18】 図 18 は、運動力学的なカップリングと結合される同時押出しのためのプレート構成の概略的な側面図を示す。

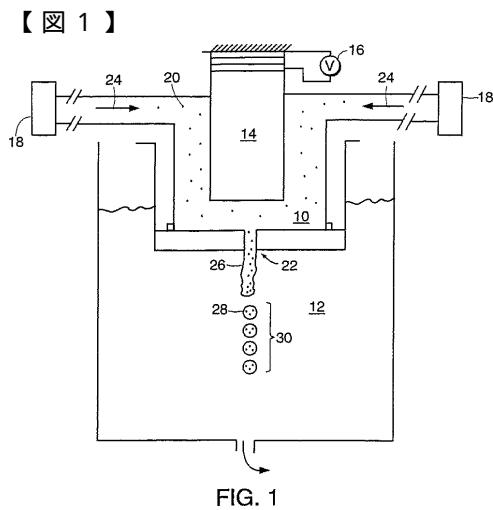


FIG. 1

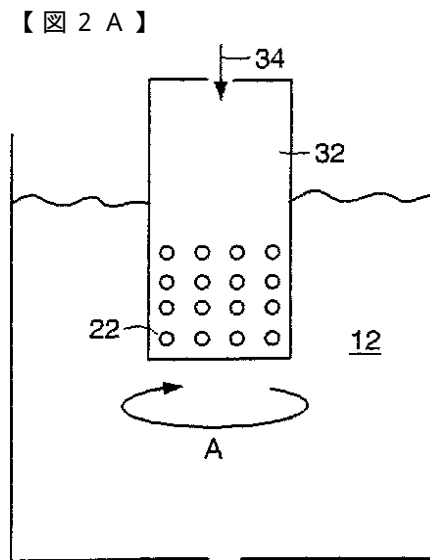


FIG. 2A

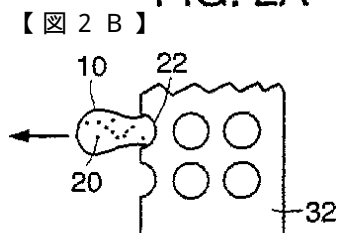


FIG. 2B

【図 2 C】

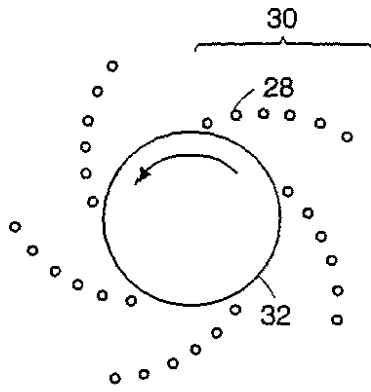


FIG. 2C

【図 2 D】

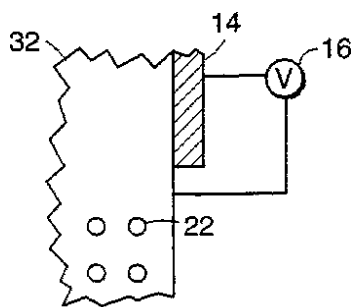


FIG. 2D

【図 3 B】

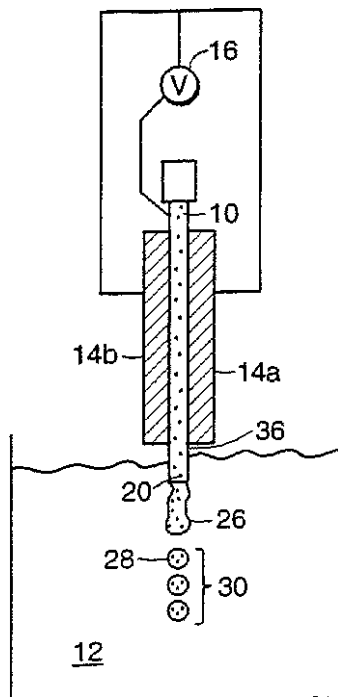


FIG. 3B

【図 3 A】

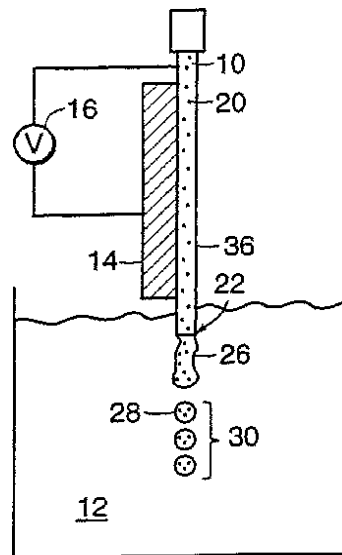


FIG. 3A

【図 4 A】

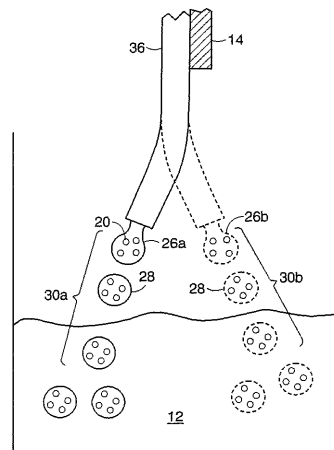


FIG. 4A

【図 4 B】

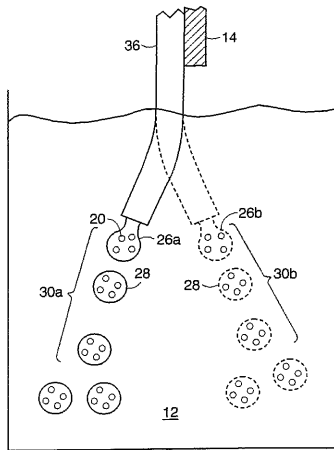


FIG. 4B

【図 5 A】

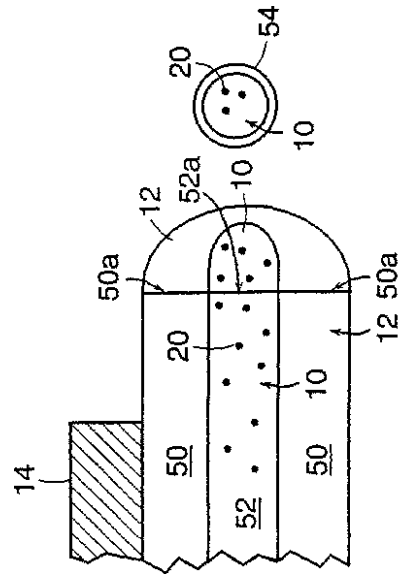


FIG. 5A

【図 5 B】

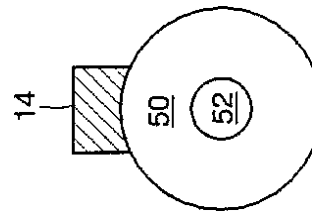


FIG. 5B

【図 6】

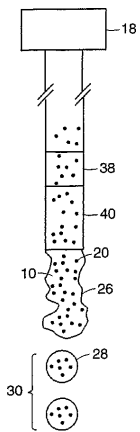


FIG. 6

【図 7】

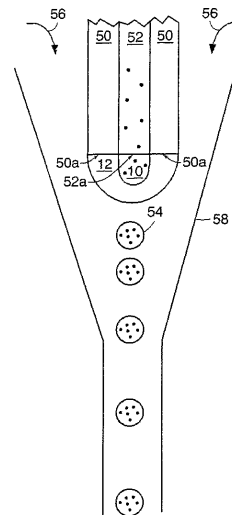


FIG. 7

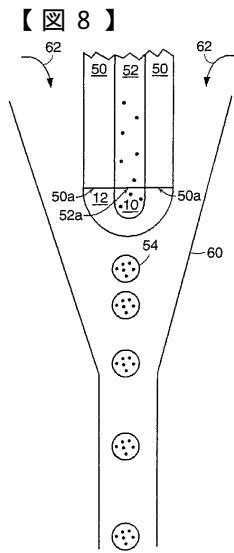


FIG. 8

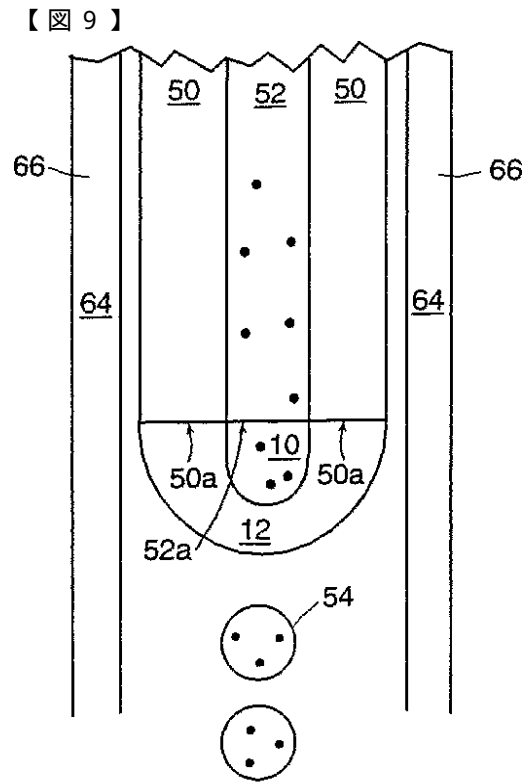


FIG. 9

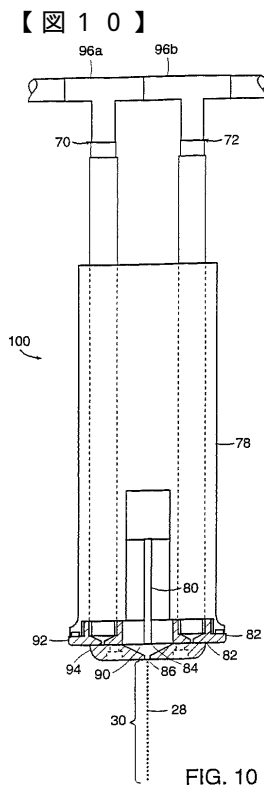


FIG. 10

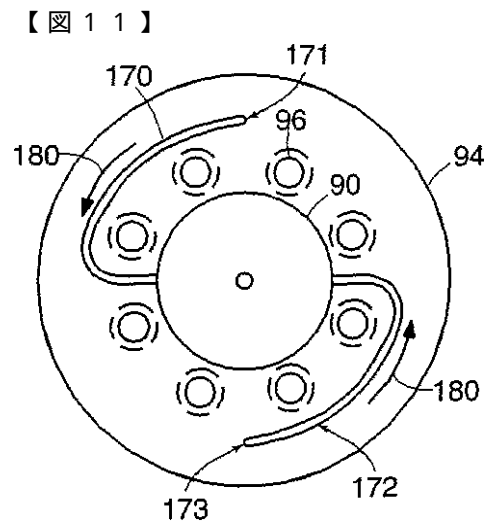


FIG. 11

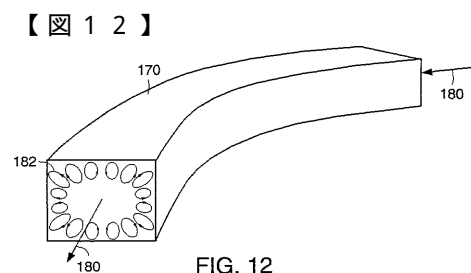


FIG. 12

【図16A】

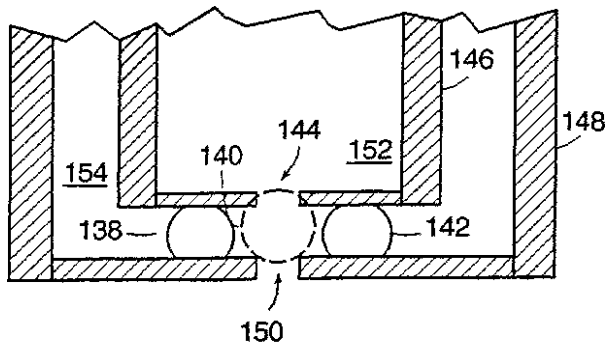


FIG. 16A

【図16B】

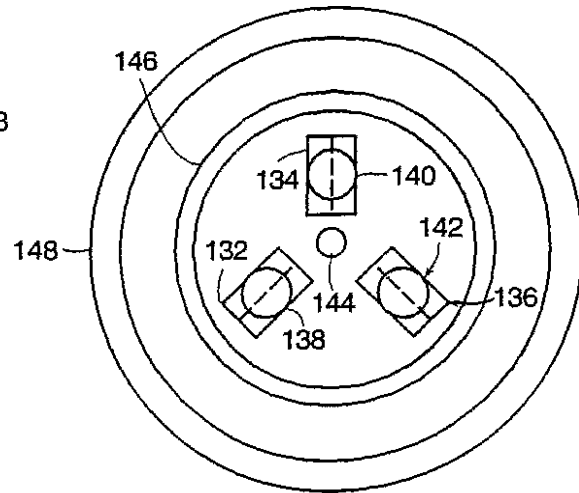


FIG. 16B

【図17】

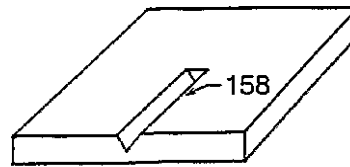


FIG. 17

【図18】

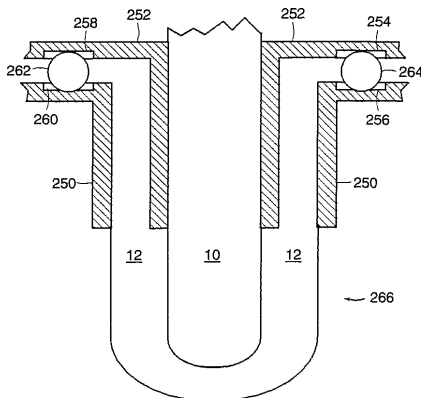
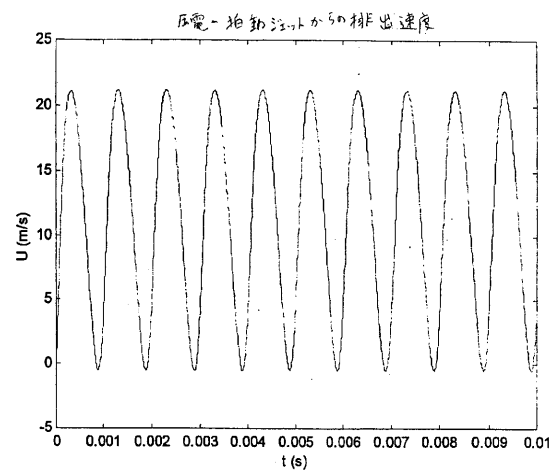
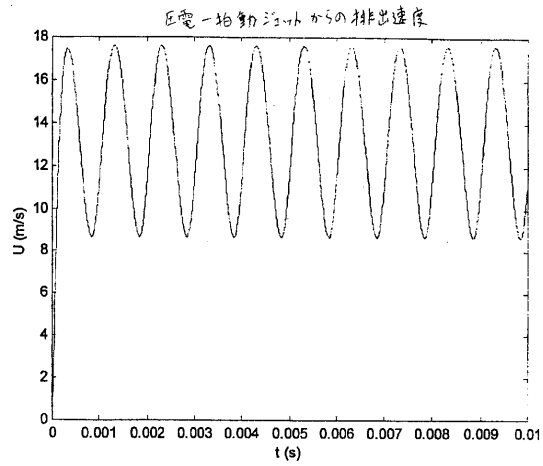


FIG. 18

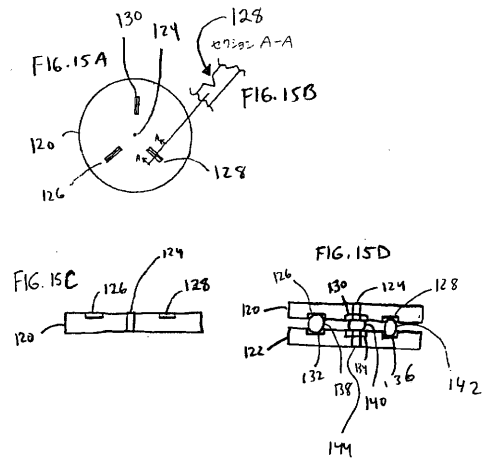
【図13】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(72)発明者 ロクスリー , アンドリュー エル .
アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02134 , アルストン , キングスリー ストリート
6

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開平09-155183(JP,A)
特開平06-154587(JP,A)
米国特許第04123206(US,A)
特開平05-177157(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G02F 1/17
B06B 1/06
B01J 13/04