

發明專利說明書 590797

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91133825 ※IPC 分類： B21J13/06

※ 申請日期： 91-11-20

壹、發明名稱

(中文) 微包膠粒子及其製備方法

(英文) MICROENCAPSULATED PARTICLES AND PROCESS FOR
MANUFACTURING SAME

貳、發明人 (共 1 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 羅伯 G. 貝雷斯

(英文) ROBERT G. BAYLESS

住居所地址：(中文) 美國喬治亞州馬利耶塔市沛耶蒙路 1050 號 176 棟

(英文) NO. 176, 1050 PIEDMONT ROAD, MARIETTA,
GEORGIA 30062, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商安卡技術責任有限公司

(英文) ENCAP TECHNOLOGIES, LLC

住居所或營業所地址：(中文) 美國喬治亞州亞特蘭大市蓋樂拉路 600 號 1900 室

(英文) SUITE 1900, 600 GALLERIA PARKWAY,
ATLANTA, GEORGIA 30339, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 羅伯 G. 貝雷斯 (英文) ROBERT G. BAYLESS

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2001 年 11 月 20 日；09/989,359

2. 美國；2002 年 11 月 14 日；10/298,419

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2001 年 11 月 20 日；09/989,359

2. 美國；2002 年 11 月 14 日；10/298,419

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(minute capsules)的方法，其中此膠囊含水或水溶液。此專利揭示一種製造小膠囊的特殊方法，其中膠囊壁物料是聚(乙烯醋酸乙烯酯)，其可於狹窄範圍內水解(38-50%水解)。

Bayless的美國專利4,107,071號(1978)顯示以相對不滲透的壓實的保護壁圍繞膠囊核物料構成的微包膠囊。

一般使用液體-液體相分離以提供包封膠囊核物料的膠囊壁物料的成膠囊方法揭示於Miller等的美國專利3,155,590號；Powell等的美國專利3,415,758號；及Wagner等的美國專利3,748,277號。

前使技藝的其他揭示電發光磷的包膠文獻見，例如，Budd美國專利5,968,698號(1999)。此外，前此技藝揭示用含二氧化矽的塗料作塗覆的螢光粉塗料；見Opitz等的美國專利5,744,233號(1998)。

黃磷粒子有各種用途，如用於平板顯像器及裝璜，陰極射線管，螢光照射固定器等。以黃磷粒子發光(luminescence)或光發射(light emission)可藉用熱(熱發光)，光(光發光)，高能放射(例如x-射線或e-束)和電場(電發光)激發。

由於各種原因，前此技藝不能提供有不滲透濕氣及長久釋出能力性質的微包膠粒子。所以工業上需要一種有明顯改良性質的微包膠粒子。

本發明概述

簡言之，本發明提供一種微包膠粒子，其有對潮濕的不良影響有高抗性，並能長時間發揮功能(即長時間釋出能力)。本發明也提供一種微包膠此種粒子的方法。

本發明微包膠的粒子的上述優點，與以類似的前此技藝所製的微包膠粒子(即是不依本發明方法所製者)相比是明顯的。

此申請書中所用的各術語有如下的定義：

"對潮濕的不滲透性"-防止或實質上排除潮濕的吸收，從而避免了潮濕的不良影響。

"改良的"-指與前此技藝所揭示的微包膠粒子及未依本發明微包膠的相比而言。

如由下述詳細說明所示，本發明微包膠粒子有其他的特點，其或相當於或明顯地勝過前此技藝的微包膠粒子的對應特性。

因之，本發明的目的在提供微包膠粒子。

本發明另一目的在提供有改良的對潮濕不滲透的微包膠粒子。

本發明另一目的在提供有延長釋出能力的微包膠粒子。

本發明另一目的在提供微包膠的磷粒子。

本發明另一目的在提供微包膠的聚合物光發射二極管。

本發明另一目的在提供微包膠有機光發射二極管。

本發明又一目的在提供微包膠黃磷粒子，其有對潮濕的改良不滲透性。

本發明又一目的在提供微包膠黃磷粒子，其有延長釋出能力。

本發明又一目的在提供微包膠粒子的方法。

本發明又一目的在提供微包膠粒子的方法，以生產有對

(4)

潮濕改良的不滲透性的微包膠粒子。

本發明又一目的在提供微包膠粒子的方法，以生產有長時間釋出能力的微包膠粒子。

本發明又一目的在提供微包膠黃磷粒子的方法。

本發明又一目的在提供微包膠聚合物光發射二極管的方法。

本發明又一目的在提供微包膠有機光發射二極管的方法。

本發明又一目的在提供微包膠磷粒子以產生有改良的對潮濕不滲透性的微包膠的黃磷粒子的方法。

本發明又一目的在提供微包膠磷粒子以產生有長時間釋出能力的微包膠的黃磷粒子的方法。

本發明此等及其他目的，特點及優點可從如下詳細說明看出。

圖解簡述

圖 1

圖 1 顯示曝露 (以小時測定) 於微包膠的電發光磷及未微包膠的電發光黃磷的亮度 (以呎朗伯測定) 下的影響。

參考圖 1，以濕度箱試驗 1,000 小時時，含以本發明微包膠的黃磷的燈只降解 34%，而含未作包封的磷的電發光燈的降解卻有 60%。

此外，在以含根據本發明微包膠的黃磷電發光燈及白熾熱照明作跑道燈試驗比較時，電發光燈不產生燈暈或眩光，且較白熾熱照明遠 3 倍可看到。在人造條件 (artic condition) 下也觀察到相同結果。

(5)

圖 2

圖 2 膠囊品質及使用於部分解的聚(乙烯醋酸乙烯酯)水解百分比間關係代表圖。有些原因尚不完全明了，但品質的改變隨水解的百分比改變是十分確切而明顯的。在水解少於 38% 時，根據已確立的液體-液體相分離技術而製備的分離相其黏性不足以生成有用的膠囊壁，所形成的壁具黏性，不能分離出膠囊。以水解小於 38% 的物料所製的膠囊，在微包膠過程中會發生凝集，因為缺少防止各羥基間發生交聯的乙烯醇基團。

在水解大於 55% 時，分離相會太黏，成為半固體的，有黏絲的，易沉澱的相。由"好"變成"不好"是突然發生的，在幾個百分比間即可完成。

在水解界於約 38% 至 46% 間時，可在達到 43% 水解時製備成品質改良的膠囊。

在水解約 42% 及約 53% 間是本發明極佳品質的膠囊，此種膠囊特別適含黃磷，極性液體及其他長時間使用的物質粒子。

在水解約 53% 至 54 或 55% 間，膠囊品質快速降低，在水解約 56% 時，即不再能成功地生產出好品質的膠囊。

如圖 2 所代表，在水解約 44% 至約 46% 間時，是本發明最佳的膠囊品質。此水解範圍間的確切膠囊品質值尚未測出，但如圖 2 所示，在此水解範圍以下膠囊品質有明顯的改良。

本發明詳述

(6)

本發明係關於微包膠的粒子，特別是微包膠的黃磷粒子，其是以下述步驟製造：

將生成膜的交聯的水解的聚合物與有機與此聚合物的非極性溶劑混合，其中此溶劑不是粒子物料的溶劑；

搖動此混合物使生成此溶劑內的溶液；

將此物料的粒子在繼續搖動下加於溶液內，其中此物料粒子是分散於溶液內；

使溶液發生相分離，其中聚合物由溶液分離出，生成膜樣的聚合物鞘，並塗覆於每一物料粒子上；及

將交聯劑在繼續搖動下加於溶液內，其中每一物料粒子上的膜樣鞘發生交聯並在物料粒子週圍硬化。

根據本發明方法生產的微包膠的粒子，與根據前此技藝以其他膜生成聚合物微包膠的物料粒子相比，有改良的對潮濕的不滲透性。

如上所述，本發明將以特定的黃磷粒子作詳細說明，但本發明也可有效地用於微包膠其他上述的物料粒子。

本發明微包膠的磷含有由黃磷形成的核，一般是微粒形式，及包圍此核的膜樣鞘。此鞘包括水解的，交聯的聚合物，足以防止潮濕（特別是水）滲透，以保護磷不曝露於濕氣而致變壞，但此交聯的聚合物足可讓照明能通過以活化黃磷成發光狀態。是以，本發明微包膠特別適用於發光。

於本發明方法中，黃磷粒子是與膜形成聚合物及液體載體相混合，此液體載體是聚合物的溶劑但不是黃磷粒子的溶劑。將混合物搖動以溶解聚合物於液體載體內，並將磷

(7)

粒子分散於整個溶液內。用凝聚法導致溶液相分離，以由液體載體中分離出聚合物，並使膜樣的鞘塗覆於黃磷粒子上。然後將磷粒子週圍的聚合物鞘交聯以硬化聚合物，並使聚合物鞘產生不滲透以保護黃磷粒子不因曝露於潮濕而變壞。然後由溶液中收取聚合物包封的磷粒子，洗，如有必要，再乾燥。

在此過程中收取黃磷膠囊時，較佳是將聚合物鞘與鹵素化烴屬接觸以使聚合物鞘塗覆黃磷粒子而增強聚合物對潮濕的不滲透性。較佳的鹵素化烴屬是1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷及二溴四氯乙烷。

生成膜的，可交聯的，水解的聚合物

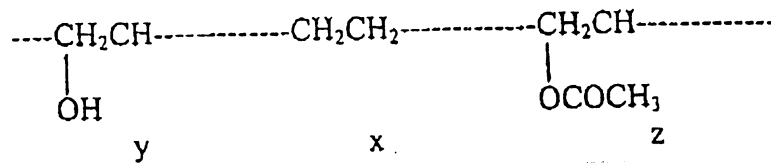
聚合物應是實質上絕緣的，較佳是其絕緣常數小於約2.2，較佳是在約1.8至約2.2之間。各種聚合物可用於生成微包膠的保護膜樣鞘。較佳的聚合物是可水解的，可交聯的乙酸乙烯酯聚合物。作特定使用時，此聚合物應是可熱解的。

用於本發明的較佳聚合物是聚(乙酸乙烯酯)，其含約60至88莫耳百分比的乙烯，此乙酸乙烯酯並有約38至約55百分比(較佳是約42至46百分比)水解成乙醇，以提供交聯的反應位。較佳的溶解聚合物的液體載體是甲苯。

聚合物膠囊壁物料可以是濕潤黃磷核物料的膜生成聚合物物料。膠囊壁物料較佳是部分水解的聚(乙酸乙烯酯)，其中有些乙酸乙烯酯基團水解生成乙醇以便提供後來交聯反應所需的反應位。聚(乙酸乙烯酯)壁形

成物料的水解程度可在較寬約38至約55百分比內，較佳是在約44至約46百分比內。

是以，部分水解的乙烯醋酸乙烯酯聚合物含乙烯基團，醋酸乙烯酯基團及乙烯醇基團，可以如下通式代表：



其中x，y及z分別代表乙烯，乙烯醇及醋酸乙烯酯的莫耳部分。關於水解程度方面，乙烯醇與總乙烯醇基團及醋酸乙烯酯基團的莫耳比是約0.15至約0.7。乙烯基團的量也是重要的，可為約60至約88莫耳百分比。換句話說，乙烯基團與總乙烯基團，乙烯醇及醋酸乙烯酯的莫耳比可為約0.6至約0.88。

實行本發明之部分水解的聚(乙烯醋酸乙烯酯)之分子量為約50,000，其熔化指數(於190°C 10分鐘，使用2160克)為約5至約70，熔化指數較佳是約35至約45。共聚聚合物的分子量並不十分重要，只是在分子量太大時，共聚聚合物在液體載體內相對不溶解，成為微包膠系統的大部分。如果共聚聚合物的分子量太低，則難以在微包膠過程中作相分離。其他適宜的聚合物壁材料是聚(乙烯縮甲醛)，乙醯化纖維素(例如醋酸纖維素丁酸酯)等。

有機非極性溶劑

可用作本發明製法的典型的具說明性的在水內不溶混的液體是用作聚合物壁材料的溶劑，包括液體芳香族烴屬

如 Mn(II), P, As, Sb, V, Fe及Ti與共活化劑如鹵素, Al, Ga, 及In活化的 ZnS, 及以稀土與Ag或Cu活化的 ZnS; 及與上述 ZnS的相同活化劑與共活化劑活化的 CdS; 硫化鹼土, 例如 CaS, SrS等, 其含有, 銻, 銅, 錳, 鈐, 或鉍, SiC, AlN, GaP; 及有機黃磷如芪, 蔡, 蔥, 及菲。

黃磷的詳細說明見 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, (2 ed. 1967)頁616-631, 今附上其討論供參考。有關黃磷的理論及一些常見黃磷的及其性質見 Theculis, Encyclopedic Dictionary of Physics, (Pergamon Press, Oxford 1962)頁368-372, 今附上其討論供參考。

在需要以電發光(其定義為以電子放射重組及孔電流直接將電能轉為光能)時, 較佳是用硫化鋅(特別以銅活化劑製備的, 其中部分銅以硫化銅的第二相終止)作為核心物料。電發光過程之發射與紫外線興奮下所見到的磷發光相似。多數應用都是使用厚度小於1/32吋的有伸縮性的電發光燈, 包括讀出, 工具板照明, 信號計號等。

對於電發光的理解見 H.F. Ivy, IRE Trans. Electron Devices 6, 203(1959); J. Electrochem. Sec. 108, 590 (1961); Electrochem. Technol 1, 42 (1963); H.K. Henisch, Electroluminescence, Pergamon Press, New York, 1962; 及 H.F. Ivey, Electroluminescence and Related Effects, Academic Press, Inc., New York, 1963。電發光也見於 AnS:Cu ; ZnTe:Cu ; SiC; GaP; 及 GaAs, 等化合物。於此多種實例中, 興奮歸因於 p-n接頭的載體注射。

此微包膠一般是支撐在基質內，其中包圍黃磷粒子的基質的介質應是絕緣常數在約10至約20範圍內的，這樣可避免黃磷被電場活化。

在以交流電使用於基質及典型信號蓋上時會產生電磁場，支撐基中的微包膠囊內的黃磷粒子即受電磁波能影響導致黃磷發光。微包膠內的黃磷粒子電發光產生信號形式的照明顯像，精於此技藝者會認出並理解，而且此信號在相當距離內及如霧，雨或雪情形下可看得見。在顯像器使用於無交流電的環境時，此基體及罩可使用直流電，如來自電池的直流電，即經變換器將電能轉換成交流電使用。

本發明微包膠黃磷也可置於幕(screen)上，如陰極射線管內者，之後再用如熱解或燃燒方法將壁上的聚合物物料或鞘破壞。結果即在幕上形成未包膠的黃磷沉積。在黃磷以控制的方式沉積時即可用沉積黃磷粒子法。在此情形下，壁物料必須是在低溫即可熱解破壞的，這樣才不會對黃磷有不良影響。乙烯醋酸乙烯酯共聚物，及其他聚合物，即可用於此目的。

基本上，含黃磷粒子的微包膠可藉將(a)黃磷，(b)膜生成聚合物料及(c)於水內不混溶的能溶解聚合物物料但不溶解黃磷的液體載體混合生產。於較佳具體實施例中，黃磷是黃磷粒子形式，其直徑在約1微米至約100微米間，較佳是在約5微米至約50微米間。

黃磷物料可微包膠成液體形式，這已是使用有機黃磷的有用的方法。將所得混合物振動，使黃磷粒子在

整個液體載體內成為個別的小生成核的獨立體以成為振動過的系統，在此系統中液體載體構成此系統的主成分。然後將聚合物膜生成物料溶於液體載體內。再將振動過的系統引起相分離以從液體載體中分出聚合物物料，並在黃磷粒子週圍形成聚合物物料的膜樣鞘。然後，將鞘內的聚合物物料交聯，在黃磷核周圍生成保護壁。最後，可將保護壁與鹵素化的烴屬在充足時間內接觸，以增強壁對水的抗性，然後再洗過，乾燥。

微包膠黃磷粒子，如塗有銅的硫化鋅的較佳方法包括將黃磷粒子作凝聚微包膠，此為液體-液體相分離型，使用有機液體載體及部分水解的乙烯醋酸乙烯共聚物作為膜生成壁物料。然後以交聯法將以此法製成的微包膠膜樣聚合物壁硬化，並可使與低沸點烴屬接觸以增強對水的抗性。較佳是將此微包膠獨立體最後以磨細的二氧化矽膠處理，以增強其在乾燥及過濾過程中對凝集的抗性。

溶液的相分離

本發明認為相分離可以各種方法引起，一般是於此混合物內引入相分離誘發物料。例如，可將對磷粒子親合性小於對膜生成聚合物親合性的補充聚合物物料溶於液體載體內，使膜生成聚合物塗覆於黃磷粒子上。

或者是，也可用對膜生成聚合物或黃磷粒子不是溶劑的非聚合物物料作為誘發相分離的物料。於另一方法中，系統內並不加相分離誘發物料，而是藉調整系統的溫度誘發

(13)

相分離，於此溫度下膜生成聚合物一般是不溶於液體載體內的。將會了解到，此法的此一步驟可包括將系統冷卻或加熱，此全視所用特定膜生成聚合物而定。

使用時，可於開始混合的步驟中或之後將相分離誘發物料引入系統中。又一方法，開始時即可將膜生成聚合物及相分離誘發物料彼此混合，然後再與液體載體及黃磷粒子混合。

用於本發明的適宜的誘發相分離物料是溶於液體載體及於系統內展現對膠囊核物料較聚合物膜生成物料較低親合性的聚合物物料，因而使後者較易沉積於分散的核周圍。換句話說，誘發相分離物料是與聚合物膜生成物料不相容的。此型的說明性的誘發相分離物料是聚合物物料，如矽氧烷油，如聚二甲基矽氧烷，等等；聚烯烴，例如分子量為約8,000至約10,000的聚丁二烯；分子量為約330至約780的聚丁烯；未水解的乙烯醋酸乙烯酯共聚物；天然蠟；等等。此類型的聚合物物料有時在此技藝中稱為"補充性聚合物物料"。

另一型用於開始即生成微膠囊壁或鞘的誘發相分離物料是非聚合物液體，此液體不是聚合物膜生成物料及膠囊核物料的溶劑，但可與液體載體混溶。此類具說明性的非溶劑型誘發相分離物料是植物油，例如半乾的油，如棉子油或玉米油，及乾燥油如亞麻子油，大豆油等。其他此類說明性的非溶劑型物料是礦物油，鹵素化的礦物油，液體飽和脂環烴屬，如環己烷，環庚烷等，液體飽和的直鏈脂

肪族烴屬，如 n-己烷，n-庚烷等。

在作相分離及伴隨的鞘或微膠囊壁形成時，可以任何方便順序將膜生成聚合物物料，誘發相分離物料及溶劑(用作此系統的液體載體)合併。較佳是先製成聚合物膜生成物料稀溶液，然後藉於約 30°C 或更高溫度加誘發相分離物料形成液體-液體相分離。

但加入順序也可相反。或是將膜生成聚合物物料，誘發相分離物料及液體載體同時合併。

膜生成聚合物物料及誘發相分離物料間的量關係視所用特定物料及膠囊黃磷核所需的保護壁或膜樣鞘厚度而定。一般而言，膜生成聚合物構成總系統容積的約 0.5 至約 5 百分比(較佳是約 1 至約 2 百分比)、誘發相分離物料構成總系統容積的約 0.5 至約 25 百分比(較佳是約 8 至約 12 百分比)，分散的膠囊核物料獨立體構成總系統容積的約 2 至約 30 百分比(較佳是約 15 至約 20 百分比)。以此方式，本發明所製微包膠物有較高的黃磷核與保護聚合物壁或鞘的相比，典型的是約 3:1 至約 20:1，較佳是本範圍內的上端。

或者是，可先製成聚合物膜生成物料(即微膠囊壁生成物料)於預定的溶解溫度於液體載體內的溶液，然後再續加熱或冷卻改變所得溶液的溫度至至少一部分已溶解的聚合物物料不溶解的溫度，而誘發相分離。一般是將溶液溫度降低約 10°C 實現在分散於溶液內的黃磷核的週圍生成微膠囊壁。但在聚合物物料於液體載體內的溶解度隨溫

(15)

度的增加而降低時，相分離是藉增高聚合物物料溶液溫度誘發。

也可合併使用此等誘發相分離技術。

膜生成的，可交聯的，水解的聚合物的交聯

用於硬化本發明微膠囊的適宜的交聯劑包括二異氰酸鹽或多異氰酸鹽，例如二異氰酸甲苯，可有或物催化劑。特佳的是二異氰酸甲苯三甲基丙烷加合物，一般是溶於整數份液體載體內。也可用作交聯劑的是二酸鹵素化物，如丙二醯氯，草醯氯，磺醯氯，硫醯氯等，及二官能氫化物。另一種適於作硬化劑的是烷氧基鹼金屬如鈉、鉀、鋰及鉍甲氧化物，乙氧化物，丙氧化物等。

要實現生成的鞘行化學硬化，並從而提供保護的膠囊壁時，可將交聯或硬化劑溶於整數份的液體載體或另一種相容的溶劑內，再加於包鞘的膠囊核的懸浮液中。然後於約 0°C 至 5°C 溫度行交聯約5分鐘至約20小時，視所用交聯劑而定。如是使用二酸鹵素化物，交聯時間可為約5至約15分鐘，如是使用二異氰酸鹽，交聯時間可為約5至約15小時，視反應條件而定。

微膠囊鞘也可藉將鞘曝露於高能離子化放射下硬化或交聯，如加速電子，X-射線， γ 射線， α 粒子，中子等。

微膠囊保護壁的不滲透性取決於所行的交聯程度，並可建於保護壁內，此係視所需終用途以控制交聯程度完成。

聚合物的交聯也可不同方式完成。一般是，將交聯劑加於系統內，較佳的交聯劑是二異氰酸鹽，多異氰酸鹽，二酸

鹵素化物，二官能氫化物及鹼金屬烷氧化合物。或者，交聯劑可藉放射引入系統內。

實行本發明時可製成各種大小的微包膠，且此大小可從直徑約1微米至約數千微米或更大。一般生產的微包膠大小約直徑1微米至約15,000微米，較佳是約5微米至約2,500微米。同樣，微包膠可製成含不同量的可佔每一微包膠總重量達99%或更多的黃磷核物料。較佳是此核物料構成每一微包膠總重的約50至約97%。

為說明本發明方法，於高溶解溫度，較適宜是約70°C以上，較佳是約75°C至約100°C溫度製成液體載體如甲苯及含部分水解的乙烯醋酸乙烯酯共聚物(HEVA)，其約38%至約55%，較佳是約44%至約46%的醋酸乙烯酯水解成乙烯醇的膜生成聚合物物料溶液。然後將製得的溶液準備接受黃磷核物料。較佳是任溶液冷卻至分散溫度約30°C至約65°C。然後將直徑平均約5至約50微米的黃磷粒子在強烈攪拌下加於HEVA-甲苯溶液內，使黃磷粒子作為核物料獨立體分散於整個HEVA-甲苯溶液內。

然後藉加相分離誘發劑，如棉子油，於甲苯溶液中誘發HEVA共聚物從甲苯溶液作液體-液體相分離，然後再將所得混合物冷至約15°C至約50°C，較佳是約20°C至約30°C的相分離溫度，同時繼續振動以維持核物料黃磷粒子分散。但相分離誘發劑也可在黃磷核之前加入。當相分離在系統內誘發後，成壁HEVA共聚物物料即作為另一不連續相，即第三相，分離，濕潤黃磷核並形成鞘或膠囊壁。此第三

(17)

相為較濃的溶液或聚合物凝膠，較連續相為黏，並且其黏度足以在各黃磷核週邊形成實質上連續的鞘，儘管有時需剪力維持各獨立的核成分散狀態。

然後，將交聯劑，如甲苯二異氰酸鹽(TDI)與三甲基醇丙烷於甲苯內生成的加成物，加於冷過的混合物內，以使交聯，並因之硬化，HEVA鞘，此鞘係因加入相分離誘發劑棉子油而沉積於黃磷核週圍。在加入TDI加成化合物後，再將生產的混合物進一步冷至約0°C至20°C的溫度範圍內，再任其升至週邊溫度，同時繼續振動。振動繼續至交聯完成。然後收取生產的微包膠囊，洗，乾燥。

然後，如有需要，再將微膠囊懸浮於1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷內使微膠囊與鹵素化的烴屬接觸。此洗使微包膠的鞘或壁收緊並預防微包膠凝集。最後，將微包膠乾燥，較佳是用微米大小的二氧化矽膠粒子處理以防凝集。

今以下述實例說明本發明，此實例是說明用具體實施例，以教導一般的技藝人員如何實行本發明，也代表實行本發明的最佳方式。

實例 1

將六十克水解的乙烯醋酸乙烯酯共聚合物(HEVA，以商標 Japan 8由Mitsui Corporation出售)，其44-52%的醋酸乙烯酯基團已水解成乙烯醇，熔化指數35-37，加於4公升燒瓶內的2400毫升甲苯內，此燒瓶於可變速的攪拌馬達上裝4-吋渦輪葉輪。將溶液加熱至85°C，並攪拌15分鐘使HEVA於甲苯內溶解。然後，移去熱源，使得溫度降至58°C。

(18)

此時，於 HEVA 共聚物在甲苯內的溶液中在攪拌器增至 480 轉/分鐘強烈攪拌下加 900 克綠黃磷粒子，其平均直徑約 10 至約 40 微米，將黃磷粒子實質上均勻地分散於甲苯溶液內。約與此同時，於甲苯溶液內加棉子油（其量足以生成 11% 重量比的棉子油溶液）以誘發液體-液體相分離。於 42℃ 將攪拌器減至 430 轉/分鐘，將燒瓶置於冰浴內。然後將生產的混合物冷至約 22℃，同時繼續振動使黃磷粒子分散於懸浮液內。

將 71.4 克甲苯二異氰酸鹽與三甲基醇丙烷的加成化合物於甲苯內的溶液（以商品名 Mondur CB-75 由 Mobay Chemicals 出售）加於冷卻的混合物中作交聯，以此硬化沉積於由加棉子油所得核物料週圍的 HEVA 鞘。加完二異氰酸加成化合物後，再將所得混合物冷卻至約 10℃，然後任其升至週邊溫度，同時繼續振動。振動持續至交聯完成。

然後過濾收取所得微包膠囊，用甲苯洗，再懸浮於 1250 毫升 1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷內 5 至 10 分鐘，使微膠囊壁或鞘收緊而增進對水的抗性，並預防在過濾及乾燥過程中微包膠囊的凝集。此懸浮重複三次，然後濾除微包膠囊，再用少量 1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷洗。然後將膠囊與磨得很細的二氧化矽膠（以商品名 Syloid 74 由 W.R. Grace 出售）混合，幫助防質微膠囊凝集。用 500 微米的篩篩過 Syloid/微包膠囊混合物，然後再用 106 微米篩篩過，然後再散佈於盤生乾燥。產出率約 80%。

實例 2

用 900 克直徑約 10 微米至約 40 微米的藍色黃磷粒子成功地重複實例 1 製法。

實例 3

用 600 克直徑約 10 微米至約 40 微米的黃色黃磷粒子成功地重複實例 1 製法。

實例 4

用水解的乙烯醋酸乙烯酯共聚合物，但其 44-46% 的醋酸乙烯酯基團已水解成乙烯醇基團，成功地重複實例 1 方法。

對於精於此技藝者是顯而易見的，本發明可用於多方面。除此申請書所述具體實施例外，本發明許多具體實施例及修改，以及多種變化都可從本發明及前述說明中合理的推沿出來，但仍不離本發明物質或範圍。前述揭示並不意圖，也不應被認作是，對本發明的限制和排除其他的具體實施例，修改，變化，本發明只受本發明精神及下述申請專利範圍的限制。

肆、中文發明摘要

藉將粒子微包於生成膜的，交聯的，水解的聚合物內製成具有對潮濕有改良抗性及延長釋出能力的微包膠粒子。

伍、英文發明摘要

Microencapsulated particles having improved resistance to moisture and extended release capabilities are produced by microencapsulating the particles in a film-forming, cross-linked, hydrolyzed polymer.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：●



拾壹、圖式

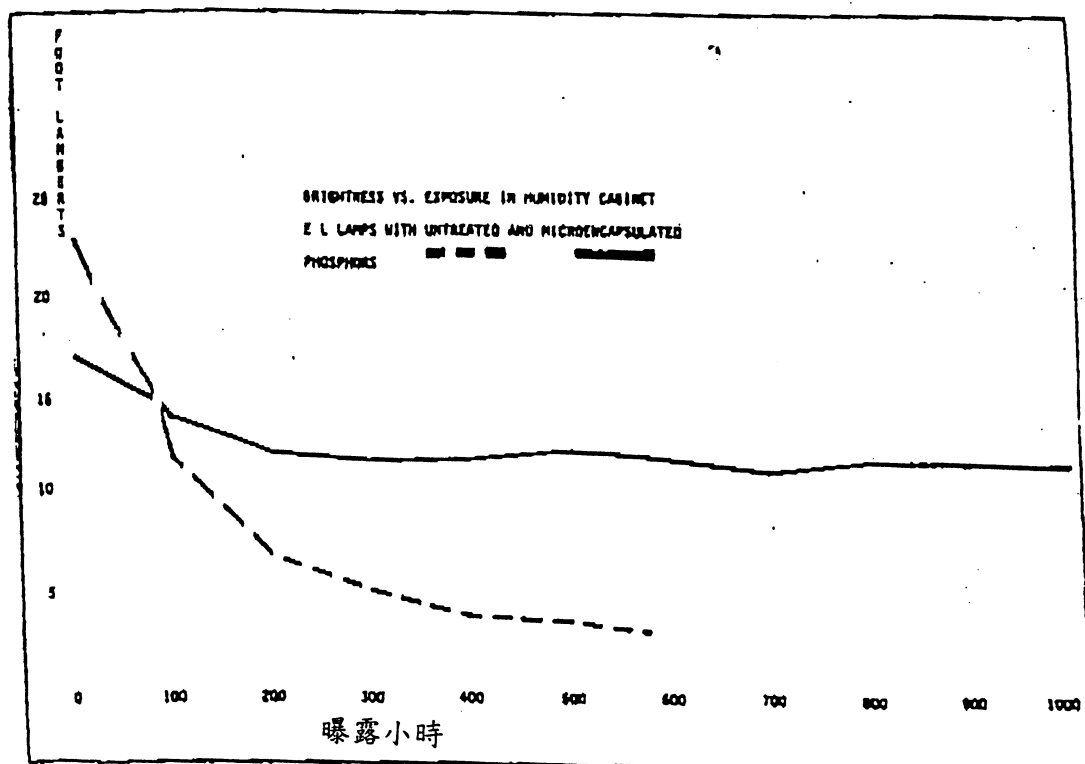


圖 1

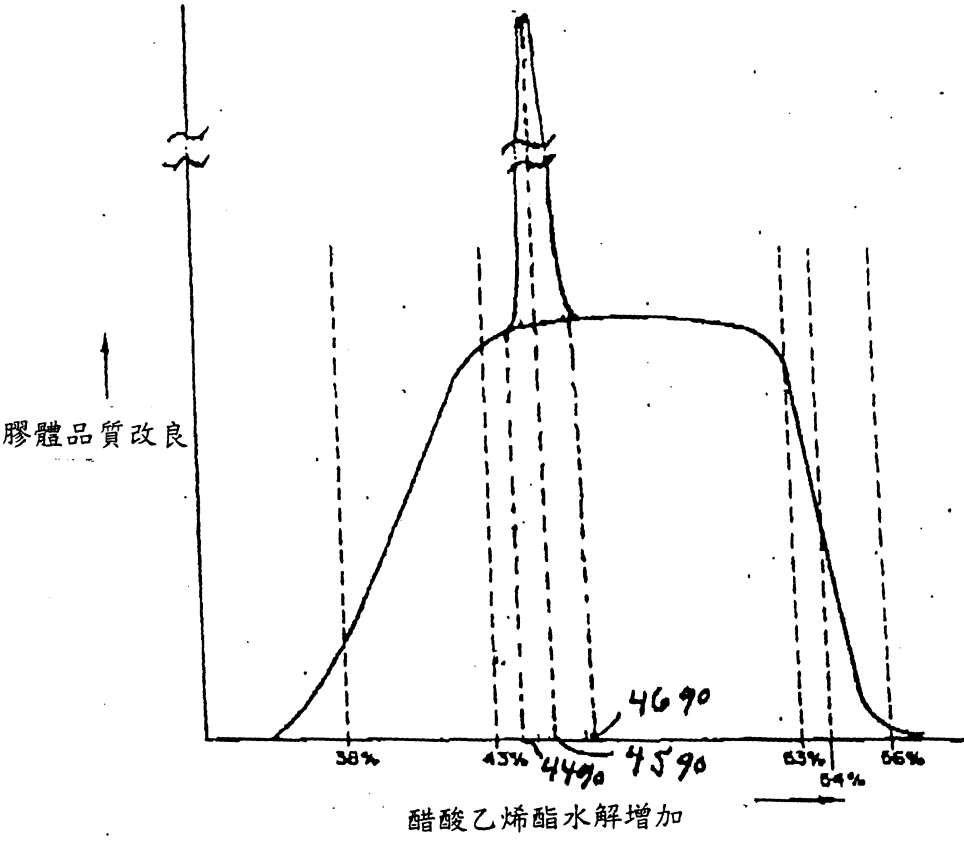


圖 2

(1) 第 091133825 號專利申請案
中文說明書替換頁(93 年 2 月)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

本申請為 2001 年 11 月 20 日申請的審理中美國專利申請第 09/989,359 號之部分接續案。

技術範圍

本發明係關於微包膠粒子。更特定地說，本發明係關於微包膠粒子在電發光(electroluminescent)上的應用。本發明亦關於微包膠該等粒子之方法。

本發明將以特定的磷粒子的微包膠作詳細說明。但應理解到本發明也可用於其他粒子，如藥物，有機溶劑，有機油，色素，染料，環氧樹脂，無機鹽等的微包膠。

此外，本發明可用於聚合物(或聚合物的)發光二極管(或稱作 PLEDs)的微包膠及關於有機發光二極管(或稱作 OLEDs)的微包膠。

在一般術語中，PLEDs 是薄膜顯像器(thin film displays)，是由二個適宜的電極以短距離夾一層無雜質的共軛聚合物構成。此聚合物在曝露於電時即發光。PLEDs 能構成全光譜彩色顯像器。

在一般術語中，OLEDs 是顯像器裝置，其在二個帶電的電極，一為金屬陰極一為透明陽極，一般為玻璃，間夾有以碳為基礎的膜。有機膜是由孔噴射層，孔傳遞層，放射層及電子傳遞層構成。在有電壓施於 OLED 電池(cell)時，注入的正及負電荷即在放射層內重組並產生電發光。

本發明背景

微包膠粒子是此技藝已知的。Bayless 等於美國專利 3,674,704 號(1972)揭示一同於液體製造載體內製造小膠囊

，如甲苯，二甲苯，苯，氯苯等；及液體鹵素化的烴屬，如三氯乙烯，四氯乙烯，四氯化碳，甲基氯化物等。也適宜的是這樣的溶劑，如環己醇，甲基異丁基酮，1-甲基-2-咯酮，丁醇等。

作微包膠的物料粒子

較佳是，用於本發明的黃磷粒子是微粒子形，一般其橫斷面為約 1 至約 100 微米，較佳是約 5 至約 50 微米。在製成初步的混合物時，黃磷粒子，聚合物及液體載體是相對成比例的，以使液體載體構成系統的主成分，聚合物構成系統的最少成分。

如上所述，根據本發明所生產的微包膠囊有含以保護壁或不透水的聚合物物料包封的黃磷粒子。此種微包膠囊可用於照亮路標，交叉路口，門牌號碼，用具牌，航空器內部，手錶殼，計算機顯像板，陰極射線管等。

視是用甚麼樣的黃磷，微包膠囊可用電流，以電子撞擊，吸收電磁放射，或以其他手段活化成其磷光狀態。

典型的黃磷包括氧主導的黃磷，如：

$\text{CaWO}_4:\text{Pb}$	MgWO_4	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$
$\text{CaSiO}_3:\text{Pb}, \text{Mn}$	$(\text{MgO})_x(\text{As}_2\text{O}_5)_x:\text{Mn}$	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3:\text{Sb}, \text{Mn}$
$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Sb}, \text{Mn}$	$\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ti}$
SrHPO_4Sn	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu(III)}$	$\text{YVO}_4:\text{Eu}$
$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$	$(\text{BaZnMg})_3\text{Si}_2\text{O}_7$	

鑽石晶格磷，如鋅、鎘及汞的硫化物、硒化物及碲化物，例如 $\text{ZnS}:\text{AgCl}$ ； $\text{ZnS}:\text{CuCl}$ ； $\text{ZnS}:\text{MnCl}$ 及 ZnS 以其他活化劑

第091133825號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(93年2月)

拾、申請專利範圍

1. 一種微包膠物質的方法，其中此方法包括的步驟是：
 - A. 將膜生成的，交聯的，水解的聚合物及此聚合物的有機非極性溶劑混合，其中此溶劑不是該物質粒子的溶劑；
 - B. 將此混合物振動至成為於溶劑中聚合物的溶液；
 - C. 在繼續振動條件下，於此溶液中加物質粒子，其中物質粒子分散於溶液中；
 - D. 誘發溶液之相分離，其中聚合物由溶液分離出，生成聚合物之膜樣鞘，並塗覆於每一物質粒子上；及
 - E. 在繼續振動條件下，於此溶液中加交聯劑，其中每一物質粒子上的膜樣鞘發生交聯並圍繞每一物質粒子硬化，由而微包膠的物質粒子，與用其他膜生成聚合物作微包膠的物質粒子相比，對潮濕有改良的不滲透性。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中物質是黃磷。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中物質是聚合物發射二極管。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中物質是有機光發射二極管。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中膜生成的，交聯的，水解的聚合物是聚(乙烯-乙酸乙烯酯)。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中有機的非極性溶劑是甲苯。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中相分離是藉加棉子油，玉米油，亞麻子油，大豆油或二種或多種此類油的混合物誘發。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中交聯劑是二異氰酸酯或聚異氰酸酯。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中交聯劑是甲苯二異氰酸酯。
10. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中交聯劑是甲苯二異氰酸酯-三甲基醇丙烷加成化合物。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中聚合物約42%至46%之水解。
12. 一種對潮濕具有改良的不滲透性之微包膠物質，其中此微包膠物質是以包括下述步驟的方法生產：
 - A. 將膜生成的，交聯的，水解的聚合物及此聚合物的有機非極性溶劑混合，其中此溶劑不是物質的粒子的溶劑；
 - B. 將此混合物振動至成為溶劑中聚合物的溶液；
 - C. 在繼續振動條件下，於此溶液中加物質粒子，其中物質粒子分散於溶液中；
 - D. 誘發溶液之相分離，其中聚合物由溶液中分離出，生成聚合物膜樣鞘，並塗覆於每一物質粒子上；及
 - E. 在繼續振動條件下，於此溶液中加交聯劑，其中每一物質粒子上的膜樣鞘發生交聯並圍繞每一物質粒子硬化，

由而微包膠的物質粒子，與用其他膜生成聚合物作微包膠的物質粒子相比，對潮濕有改良的不滲透性。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中膜生成的、交聯的、水解的聚合物是聚(乙烯-乙酸乙烯酯)。
14. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中有機非極性溶劑是甲苯。
15. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中相分離是藉加棉子油，玉米油，亞麻子油，大豆油或二種或多種此類油的混合物誘發。
16. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中交聯劑是二異氰酸酯或聚異氰酸酯。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之微包膠物質，其中交聯劑是甲苯二異氰酸酯。
18. 根據申請專利範圍第 16 項之微包膠物質，其中交聯劑是甲苯二異氰酸酯-三甲基醇丙烷加成化合物。
19. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中聚合物是約 42% 至 46% 之水解。
20. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中此物質是黃磷。
21. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中此物質是聚合物光發射二極管。
22. 根據申請專利範圍第 12 項之微包膠物質，其中此物質是有機光發射二極管。

23.一種微包膠黃磷粒子的方法，其中此方法所包括的步驟是：

- A.將膜生成的，交聯的，水解的聚合物及此聚合物的有機非極性溶劑混合，其中此溶劑不是物質的粒子的溶劑；
- B.將此混合物振動至成為溶劑中聚合物的溶液；
- C.在繼續振動條件下，於此溶液中加物質粒子，其中物質粒子分散於溶液中；
- D.誘發溶液之相分離，其中聚合物由溶液中分離出，生成聚合物膜樣鞘，並塗覆於每一物質粒子上；及
- E.在繼續振動條件下，於此溶液中加交聯劑，其中每一物質粒子上的膜樣鞘發生交聯並圍繞每一物質粒子硬化，

由而微包膠的物質粒子，與用其他膜生成聚合物作微包膠的物質粒子相比，對潮濕有改良的不滲透性。

24.根據申請專利範圍第23項的方法，其中膜生成的、交聯的、水解的聚合物是聚(乙烯-乙酸乙烯酯)。

25.根據申請專利範圍第23項的方法，其中有機非極性溶劑是甲苯。

26.根據申請專利範圍第23項的方法，其中相分離是藉加棉子油，玉米油，亞麻子油，大豆油或二種或多種此類油的混合物誘發。

27.根據申請專利範圍第23項的方法，其中交聯劑是二異氰酸酯或聚異氰酸酯。

- 28.根據申請專利範圍第27項的方法，其中交聯劑是甲
苯二異氰酸酯。
- 29.根據申請專利範圍第27項的方法，其中交聯劑是甲
苯二異氰酸酯-三甲基醇丙烷加成化合物。
- 30.根據申請專利範圍第23項的方法，其中聚合物是42%
至46%之水解。
- 31.根據申請專利範圍第1項的方法，其中各步驟是連
續的。
- 32.根據申請專利範圍第23項的方法，其中微包膠的黃
磷粒子是用於電發光之用途。