

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508564  
(P2005-508564A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 1/00	HO 1 B 1/00	5 G 3 0 1
B 6 4 G 1/58	B 6 4 G 1/58	
// HO 1 B 1/20	HO 1 B 1/20	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2003-500926 (P2003-500926)	(71) 出願人	500520743 ザ・ボーイング・カンパニー The Boeing Company アメリカ合衆国、イリノイ州 60606 -1596、シカゴ、ノース・リバーサイド 100
(86) (22) 出願日	平成14年4月11日 (2002. 4. 11)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月14日 (2003. 11. 14)	(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/011800	(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
(87) 国際公開番号	W02002/097829	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(87) 国際公開日	平成14年12月5日 (2002. 12. 5)		
(31) 優先権主張番号	09/855, 232		
(32) 優先日	平成13年5月14日 (2001. 5. 14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

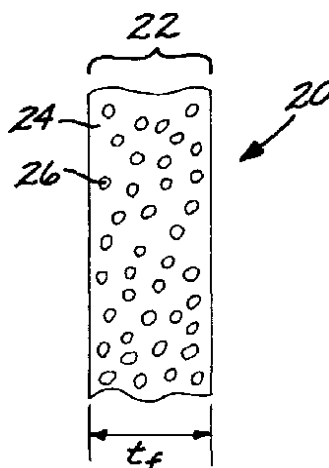
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷放散性の白色の熱制御膜およびその熱制御膜を使用する構造

(57) 【要約】

熱制御膜20はポリイミド材料から形成されたバインダ24とポリイミド材料全体にわたって分散されている充填材粒子26から形成されている自立型の薄いシート基板22を有する。充填材粒子26は各ドーブされた金属酸化物粒子26の表面にオルガノシラン重合体のパッシベーション層を有する複数の白色のドーブされた金属酸化物粒子である。ドーブされた金属酸化物粒子26は熱制御膜20に導電性を与え、パッシベーション層28は粒子とポリイミド材料との間の化学反応の発生を減少させる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重合体材料から形成されるバインダ(24)を含んでいる自立型のシート基板(22)と、重合体材料全体に分散され、シート基板(22)の重合体材料との化学反応を阻止するためにパッシベーションされている表面を有する複数の粒子で構成されている充填材粒子(26)とを含んでいる熱制御膜(20)。

## 【請求項 2】

充填材粒子(26)は白色である請求項 1 記載の熱制御膜(20)。

## 【請求項 3】

充填材粒子(26)は充填材粒子(26)に制御されたレベルの導電性を与えるためにドーブされている実質上非導電性のセラミック材料で構成されている請求項 1 または 2 記載の熱制御膜(20)。 10

## 【請求項 4】

充填材粒子(26)はオルガノシラン重合体のパッシベーション表面層(28)を含んでいる請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。

## 【請求項 5】

バインダ(24)はポリイミドである請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。

## 【請求項 6】

バインダ(24)は部分的に予め重合化され弗素化された光学的に透明の芳香ポリイミド重合体である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。 20

## 【請求項 7】

充填材粒子(26)は白色のドーブされた金属酸化物粒子である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。

## 【請求項 8】

充填材粒子(26)はドーブされた亜鉛酸化物粒子である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。

## 【請求項 9】

充填材粒子(26)は亜鉛酸化物に浅いドナー状態を形成するエレメントでドーブされた亜鉛酸化物粒子である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。

## 【請求項 10】

シート基板(22)は約 0.001 インチ乃至約 0.003 インチの厚さを有している請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の熱制御膜(20)。 30

## 【請求項 11】

熱制御膜(20)により保護される構造において、物体表面(44)を有する物体(42)と、物体表面(44)の少なくとも一部を保護するために設置された自立型の熱制御膜(20)とを具備し、この熱制御膜(20)は、重合体材料から形成されたバインダ(24)を含む自立型のシート基板(22)と、重合体材料全体に分散され、シート基板(22)の重合体材料との化学反応を阻止するためにパッシベーションされている表面を有する複数の粒子で構成されている充填材粒子(26)とを具備している構造。 40

## 【請求項 12】

物体(42)はアンテナ、バス構造ポート、露出された機構からなるグループから選択される請求項 11 記載の構造。

## 【請求項 13】

さらに、物体(42)と熱制御膜(20)との間に隔離固定具(46)を備えている請求項 11 または 12 記載の構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は宇宙環境における物体の保護に関し、特に累積した電荷を放散させるのに十分に導電性の白色の熱制御膜に関する。

【背景技術】

【0002】

宇宙船はサービス中に広範囲の熱環境にさらされる。宇宙船の片側は自由空間に面し、他方の側は太陽に面する。宇宙船を冷却するために熱は自由空間に放射されるが、宇宙船は直接的な太陽光で集中的に加熱される。

【0003】

能動的および受動的な温度制御技術が人または感度の高い器機を含んでいる宇宙船の内部温度を許容可能な動作限度内に維持するために使用されている。能動的な温度制御は電気ヒータ、電気クーラ、ヒートパイプ等の機械または電気装置を通常含んでいる。本発明は受動的な温度制御を扱い、これは機械または電気装置を使用しない。

10

【0004】

受動的な温度制御に対する1つの方法は、時には“太陽遮蔽”または“熱ブランケット”と呼ばれる自立型の熱制御膜を使用する。熱制御膜は、太陽と保護される構造との間に位置され、太陽の直接光が構造と接触するのを阻止するためにややパラソルと同様の機能を行う。熱制御膜は最大の放射性と最小の太陽光吸収を実現するため白色であることが望ましく、それによって自立型の膜はサービス中に過度な高温に加熱されない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

自立型の熱制御膜は同時に静電荷を所望に放散させるので望ましい。宇宙での構造は太陽風のフラックス中にあり、これは電子を静電荷として構造の表面に付着させる。静電荷が放散しなければこれは電気装置の動作に干渉するレベルまで強まり、構造を損傷するスパークの形態で放電を発生する。

【0006】

種々の技術が白色で、静電気を放散させる自立型の熱制御膜を製造するために使用されている。その1つでは導電性の層が無充填のポリイミド膜の表面に付着される。これらの熱制御膜は静電荷の放散と合理的に良好な放射性を与えるが、高価で脆弱であり、管理およびサービス中に容易に損傷を受ける。別の方法では、ポリイミドが導電性の炭素粒子で充填されており、これは黒色の導電基板を形成し、必要な熱特性を与えるために白色に塗装する。この方法により製造される熱制御膜は実施可能であるが、高価で重く、サービス中に基板から塗装の剥離が生じやすい欠点がある。

30

【0007】

白色で電荷放散性の自立型の熱制御膜に対して改良された方法が必要とされている。本発明はこの必要性を満足させ、さらに関連する利点を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は静電荷を放散させるために十分な導電性の自立型の白色の熱制御膜を提供する。白色および静電荷放散能力は、基板表面に設けられた異なる組成の被覆または層によってではなく基板膜中に埋設された充填材粒子によって得られる。結果的に被覆または層の接着剥離による故障の可能性はない。さらに、自立型の熱制御膜は通常の方法により生成される単一の層だけを有するので、重量が軽く比較的廉価である。

40

【0009】

本発明によれば、熱制御膜は重合体材料からなるバインダと、重合体材料全体に分散される複数の充填材粒子とから形成される自立型のシート基板を含んでいる。複数の充填材粒子はシート基板の重合体材料との化学反応を阻止するためにパッシベーションされている表面を有する複数の粒子で構成されている。

【0010】

好ましくは、充填材粒子は白色である。充填材粒子は粒子に対して制御された導電性レベ

50

ルを与えるようにドーブされている実質的に非導電性のセラミック材料で構成されることが望ましい。充填材粒子は金属酸化物粒子に所望レベルの導電性を与える物質でドーブされている金属酸化物粒子が好ましく、亜鉛酸化物粒子が最も好ましい。オルガノシラン重合体のパッシベーション表面層は粒子上に存在することが好ましい。

【0011】

バインダは望ましくはポリイミドである。好ましいポリイミドは部分的に予め重合され弗素化された光学的に透明の芳香ポリイミドであり、それは最初に粉末形態で与えられ、その後充填材粒子を分散して自立型のシートに処理される。シート基板は典型的に約0.001インチ乃至約0.003インチの厚さを有する。

【0012】

熱制御膜により保護された構造は物体表面を有する物体と、物体表面の少なくとも一部分を保護するように位置付けられた自立型の熱制御膜とを具備している。熱制御膜は重合体材料のバインダと重合体材料中に全体的に分散されている複数の粒子とを有している。複数の充填材粒子はシート基板の重合体材料との化学反応を阻止するために表面がパッシベーションされている複数の粒子で構成されている。

【0013】

本発明者は好ましい金属酸化物粒子を、自立型の性質を与えるのに必要な機械特性を有する膜が得られるようにポリイミドのような重合体バインダ中へ含ませることが困難であることを観察した。金属酸化物充填材粒子は膜がその所望の物理的特性に物理的に形成される前に重合体の先駆物質の早期の重合化の触媒の作用をする可能性がある。本発明の方法では、粒子の充填材の表面は重合体の触媒化の傾向を減少するためにパッシベーションされる。さらに、好ましい重合体は早期の完全な重合化の触媒となる傾向が減少している部分的に予め重合化されたポリイミド樹脂である。その結果、粒子で充填された膜材料が準備され、重合化の前に所望の形状に物理的に形成される。これは、強度と物理的な一体性が劣り自立型の形態では通常使用されない従来の塗装処理とは対照的に、自立型の形状でその一体性を維持するのに十分な物理的強度を有する自立型のシートとして形成されることができ。

【0014】

この熱制御膜は必要な白色と、静電荷を除去するのに十分な導電性を有する単一の層であるので、通常の膜形成技術により製造されることは経済的であり、製造とサービスとの両面で非常に頑丈である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の他の特徴および利点は、本発明の原理を例示により示している添付図面を伴った好ましい実施形態の以下のさらに詳細な説明から明白になるであろう。しかしながら本発明の技術的範囲はこの好ましい実施形態に限定されるものではない。

図1は本発明にしたがった自立型の熱制御膜を示している。熱制御膜20は重合体材料から形成されたバインダ24を含む自立型のシート基板22を具備している。熱制御膜は動作可能な厚さで作られる自立型の素子であるが、好ましい厚さ $t_f$ は約0.001から約0.003インチである（“自立型の”材料は例えば表面上に平らに支持される塗装層と対比され、塗装層は通常幾つかの点から支持されるとき完全な状態であるように十分な結合力をもたない）。複数の充填材粒子26（顔料の役目）は重合体材料全体に分散される。乾燥前には、重合体の溶剤も存在するが、溶剤は蒸発中に蒸発される。充填材粒子26、バインダ24、溶剤の組成、それらの割合、熱制御膜20の処理を次にさらに詳細に説明する。

【0016】

充填材粒子26は完成された熱制御膜20へ白色を与えるため白色であることが好ましい。充填材粒子は実質上非導電性のセラミック材料で構成され、それは充填材粒子と熱制御膜20に対して制御されたレベルの電気抵抗を与えるようにドーブされている。熱制御膜20のバルク（容積）電気抵抗は好ましくは約 $1 \times 10^6$  から約 $1 \times 10^9$  オームセンチメートルである。抵抗がこの範囲外であるならば、熱制御膜20は熱制御には機能するが、電荷の放

10

20

30

40

50

散において最も有効に機能するには抵抗が非常に大きいか非常に小さい。

【0017】

充填材粒子はドーブされた金属酸化物組成物が好ましく、ドーブされた亜鉛酸化物が最も好ましい。他のドーブされた金属酸化物が使用されてもよく、またはそれに加えて簡単な酸化物の二酸化チタニウム ( $TiO_2$ ) または酸化錫 ( $SnO_2$ ) または複素酸化物の亜鉛ガリウム酸化物 ( $ZnGa_2O_4$ ) または亜鉛アルミニウム酸化物 ( $ZnAl_2O_4$ ) またはその混合物等の亜鉛酸化物が使用されてもよい。

【0018】

ドーパントは任意の動作可能な方法で製造される。例えば1方法では、亜鉛酸化物がアルミニウム、ガリウムまたはインジウムのような浅くドナー不純物で化学的にドーブされてもよい。別の方法では亜鉛酸化物は天然の欠陥がドーパントを形成するように水素ガスでの加熱により還元されてもよい。水素ガス中での還元は  $ZnO$  を形成し、ここで酸素の欠損はドナー状態であり、さらに  $Zn_+O$  を形成し、ここでは亜鉛の格子間原子はドナー状態である。適切なドーブされた顔料粒子とそれらの処理については例えば米国特許第5,094,693号、第5,820,669号、第6,099,639号明細書に記載されている。ドーパントは好ましくは総粒子重量の約0.1重量パーセント乃至約3.5重量パーセントの濃度で存在する。充填材粒子の形状および寸法は臨界的ではない。しかしながら充填材粒子は熱制御膜の厚さ  $t_f$  よりも非常に小さい直径  $d_p$  を有することが望ましい。 $d_p$  値が  $t_f$  値に近付くと、充填材粒子は膜を破る可能性が生じる。 $t_f$  が約0.001乃至約0.003インチの典型的な場合には、 $d_p$  は好ましくは約0.1マイクロメートル乃至約5.0マイクロメートルであり、最も好ましくは効率的な光散乱が得られるように約0.3マイクロメートル乃至約0.7マイクロメートルの範囲である。

10

20

【0019】

図2で示されているように、充填材粒子26には薄いパッシベーション表面層28が配置されている(図2は実寸大ではないが、通常表面層28は非常に薄いため図面で実寸の大きさを示すことはできない)。パッシベーション表面層28はバインダの完全な重合化の前にバインダ24と充填材粒子26との触媒反応を防止し、それによってバインダ24の早期の重合化を防ぐように作用する。パッシベーション表面層28は非常に薄く、その厚さはそれを形成することに使用されるプロセスに基づいている。しかしながら典型的に、表面層28は約50乃至約100ナノメートル程度の厚さを有する基本的な疎水性単一層である。パッシベーション表面層28は好ましくはオルガノシラン重合体である。このようなオルガノシラン重合体の例および粒子を被覆する技術は米国特許第5,756,788号、第5,565,591号、第5,486,631号明細書に記載されている。粒子を表面層28で被覆するための本発明で適用される別の技術はW.J van Ooijiの文献(“Protecting metals with silane coupling agents”、Chemtech、1998年2月、26~35頁)に記載されているものである。このような方法では、ビス-1,2-(トリエトキシ)エタンが水で加水分解され、その後充填材粒子は溶液に混合され、それによって疎水性表面層28が粒子上に形成される。

30

【0020】

バインダ24はポリイミドであることが好ましい。ポリイミドはUV放射に耐性であり、その結果、太陽エネルギーを吸収する暗色化は膜にほとんど存在しない。好ましいポリイミドはSRS Technologies、Huntsville、ALから市場で入手可能なLaRC-CP1またはLaRC-CP2ポリイミドである。LaRC-CP1とLaRC-CP2重合体は米国特許第5,428,102号明細書に記載されている。LaRC-CP1またはLaRC-CP2ポリイミドは予め重合化されていない形状よりも早期の重合化に対して感度が少ない部分的に予め重合化されている形状の先駆物質として仕上げられ使用される。即ち重合化プロセスは充填材粒子が導入されるときに開始されるがその時に重合は完了していない。重合化が完了した後、LaRC-CP1ポリイミドはクリアであり、黄ばんだ鑄造形態をもち、宇宙環境での長期間にわたり透明度を維持する。これによって熱制御膜は長期間にわたって宇宙での露出中にバインダ24の変化から生じる黄ばみまたはその他の色の変色によって妨害されずに充填材粒子26の白色を保持することが可能である。

40

50

## 【0021】

好ましい実施例では、溶剤の蒸発後、充填材粒子26はバインダ24の約100乃至約300重量パーセントの濃度で存在し、最も好ましくは約150乃至約200重量パーセントの濃度で存在する。バインダ24は基板22の残りの容積を占めている。

## 【0022】

図3は物体表面44を有する物体42を備えた構造40を示している。熱制御膜20は物体表面44、したがって物体42を保護するために設置されている。物体42は典型的には宇宙船であり、特にアンテナ、バス構造ポートまたはその他の露出された機構のような宇宙船の一部である。図示の構造40では、隔離固定具46により物体42から隔てられて熱制御膜20を覆って位置して支持されている。これらの隔離固定具46は熱制御膜20から導電性の物体42へ、したがって接地へ静電荷を誘導するために導電性であり、また別個の導体が熱制御膜20から接地へ設けられてもよい。

10

## 【0023】

図4は熱制御膜20を準備し、物体42を保護するための好ましい方法のブロックフロー図である。充填材粒子26はブロック60で与えられ、ブロック62でパッシベーション表面層28を被覆される。本発明を実施するため、本発明者はQ i v a S t a r P O 6 ドープされた亜鉛酸化物粒子としてドープされた充填材粒子26を準備し、パッシベーション表面層28はSunsmart、Wainscott社、NYにより供給される商用の被覆P S 1 2 5 6 / 4を使用する。米国特許第5,428,102号明細書に記載された方法にしたがった予め重合化されたL a R C - C P 1 ポリイミド先駆物質がブロック64で与えられる。適切な溶剤はブロック66で与えられる。溶剤は望ましくは処理中に重合体の先駆物質の完全な溶解を達成する。L a R C - C P 1 ポリイミド先駆物質を使用する本発明の方法で実施可能な溶剤はメチルエチルケトン(M E K)、エチルアセテート、2-メトキシエチルエーテル(diglyme)、N, N-ジメチルアセトアミド(D M A C)を含んでいる。

20

## 【0024】

コンポーネントはブロック68で共に混合される。コンポーネントの好ましい比率は重量で約10部のL a R C - C P 1 ポリイミド先駆物質と、重量で約10乃至約20部のドープされて被覆された亜鉛酸化物粒子顔料と、重量で約60乃至約100部の溶剤である。ポリイミドは溶剤中に溶解され、被覆された充填材粒子は結果として生成された溶液中でスラリーにされる。溶剤はその後の処理中に蒸発される。この充填材粒子の量は最終的な熱制御膜20において約1:1乃至約2:1の最適な粒子対バインダ重量比をもたらす。粒子対バインダ重量比が約1:1よりも小さいならば、熱制御膜は動作は可能であるが、熱および電気特性は妥協される。粒子対バインダ重量比が約2:1よりも大きいならば、熱制御膜は動作は可能であるが、機械的特性が低下され、自立型の膜を形成するのに不十分である。

30

## 【0025】

混合の実施はセラミック蓋を有するセラミック粉碎ジャー中で行われる。コンポーネントは最小で8時間混合され、ヘグマン(Hegman)粉碎スケールで少なくとも7のヘグマングレードを生成する。混合の完了後、混合物の粘度は時間の経過と共にゆっくりと増加することが観察される。混合物は約一週間使用可能であり、その後は、非常に粘性が高くなり鑄造できなくなる。

40

## 【0026】

動作可能な粘性の状態、ブロック70において混合物は鑄造され、熱制御膜20のような膜を形成する。混合物は任意の実施可能な方法を使用して鑄造される。技術の実演では、混合物はプレートに鑄造され、膜の厚さに広げられることを可能にする。スピン鑄造が使用されてもよい。商用の実施では、他のタイプの薄い重合体膜の生成に広く使用されるような鑄造技術が使用されてもよい。

## 【0027】

薄膜はその後、ブロック72で溶剤を蒸発し重合体のバインダを硬化するために加熱される。好ましいL a R C - C P 1 ポリイミドバインダでは、加熱は260の温度で2時間、

50

真空または空気循環炉で行われる。

【0028】

結果として生成された自立型の薄膜は白色である。これは必要な寸法に切断されてもよい。

【0029】

保護される物体は符号74で与えられる。自立型の熱制御膜20はブロック76で任意の動作可能な方法により物体42の表面44を保護するために設置される。例えば自立型の熱制御膜20は図3で示されているように隔離固定具46を使用して物体から離れて支持されてもよい。その代わりに、他の技術を使用して物体から支持されてもよい。また、代わりに、熱制御膜は他の構造から支持され、保護される物体表面を遮蔽するように位置されてもよい。

10

【0030】

本発明の特別な実施形態を説明のために詳細に説明したが、種々の変形および強化が本発明の技術的範囲を逸脱せずに行われてもよい。したがって、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載によってのみ限定される。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明にしたがった自立型の熱制御膜の側面図。

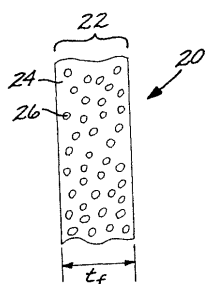
【図2】熱制御膜で使用される粒子の拡大正面図。

【図3】図1の熱制御膜が物体を保護するために配置されている構造の側面図。

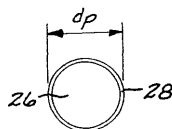
【図4】図1の熱制御膜と図3の構造の処理の方法のブロック図。

20

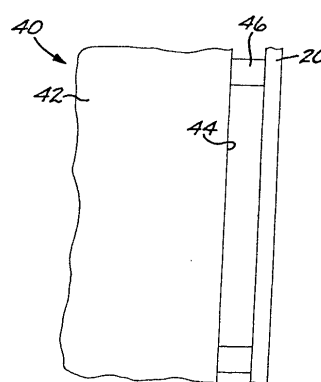
【図1】



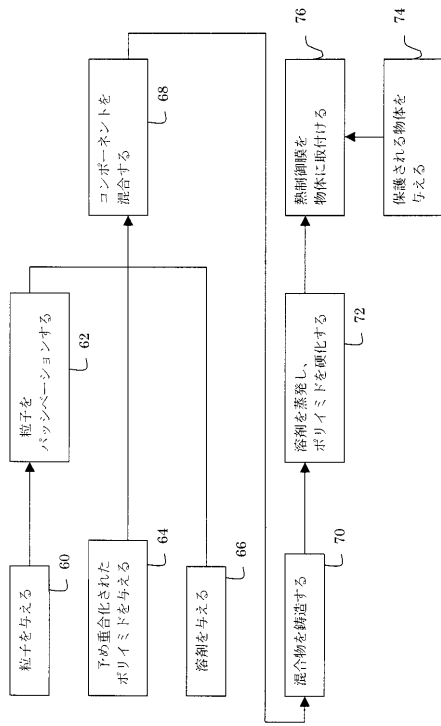
【図2】



【図3】



【 図 4 】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/097829 A1

- (51) International Patent Classification: H01B 1/20, B32B 27/00, 27/20
- (21) International Application Number: PCT/US02/11800
- (22) International Filing Date: 11 April 2002 (11.04.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/855,232 14 May 2001 (14.05.2001) US
- (71) Applicant: THE BOEING COMPANY [US/US]; P.O. Box 3707, M/S 13-08, Seattle, WA 98124-2207 (US).
- (72) Inventors: LONG, Lynn, E.; 409 15th Street, Manhattan Beach, CA 90266 (US); CORDARO, James, F.; 230 Kennedy Court, Ridgcrest, CA 93555 (US).
- (74) Agent: GALBRAITH, Ann, K.; The Boeing Company, P.O. Box 3707, M/S 13-08, Seattle, WA 98124-2207 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/097829 A1

(54) Title: CHARGE-DISSIPATING, WHITE THERMAL CONTROL FILM, AND STRUCTURES UTILIZING THE THERMAL CONTROL FILM

(57) Abstract: A thermal control film (20) has a freestanding thin sheet substrate (22) formed of a binder (24) made of a polyimide material, and filler particles (26) dispersed throughout the polyimide material. The filler particles (26) are a plurality of white, doped metal oxide particles, with a passivating layer of an organosilane at the surface of each of the doped metal oxide particles (26). The doped metal oxide particles (26) impart electrical conductivity to the thermal control film (20), and the passivating layer (28) reduces the incidence of chemical reaction between the particles and the polyimide material.

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-1-

CHARGE-DISSIPATING, WHITE THERMAL CONTROL FILM,  
AND STRUCTURES UTILIZING THE THERMAL CONTROL FILM

5 This invention relates to the protection of articles in a space environment, and, more particularly, to a white thermal control film which is sufficiently electrically conducting to dissipate accumulated electrical charge.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10

Spacecraft are subjected to a wide range of thermal environments during service. One side of the spacecraft may face free space, while the other side faces the sun. Heat is radiated into free space to cool the spacecraft, but the spacecraft can be heated intensively in direct sunlight.

15

Active and passive temperature control techniques are used to maintain the interior temperature of the spacecraft, which contains persons or sensitive instruments, within acceptable operating limits. Active temperature control usually involves machinery or electrical devices, such as electrical heaters, electrical coolers, and heat pipes. The present invention deals with passive temperature control, where no machinery or electrical devices are used.

20

One approach to passive temperature control utilizes a freestanding thermal control film, sometimes termed a "sunshield" or "thermal blanket". The thermal control film is positioned between the sun and the structure that is to be protected, and serves somewhat the same function as a parasol to prevent the direct rays of the sun from contacting the structure. The freestanding thermal control film is desirably white in color to achieve a maximum emissivity and minimal solar absorptance, so that the freestanding film itself is not heated to an excessively high temperature during service.

25

30

The freestanding thermal control film desirably dissipates electrostatic charge as well. Structures in space are in the flux of the solar wind, which deposits electrons onto the surfaces of the structures as a static charge. Unless the static charge is dissipated, it will build to a level at which it interferes with the operation of electrical devices and may produce a discharge in the form of a spark that damages the structures.

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-2-

A variety of techniques have been used to make white, electrostatically dissipative, freestanding thermal control films. In one, electrically conductive layers are deposited on the surfaces of unfilled polyimide films. These thermal control films provide electrostatic charge dissipation and reasonably good emissivity, but are expensive, fragile, and easily damaged during handling and in service. In another approach, the polyimide is filled with electrically conductive carbon particles, which forms a black conductive substrate, and then painted white to provide the necessary thermal properties. The thermal control film produced by this approach is operable, but is expensive, heavy, and prone to de-adhesion of the paint from the substrate during service.

There is a need for an improved approach to white, charge-dissipating, freestanding thermal control films. The present invention fulfills this need, and further provides related advantages.

#### 15 SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a freestanding white thermal control film which is sufficiently electrically conductive to dissipate static charges. The white color and the static dissipation capability are derived from filler particles embedded in a substrate film, not from coatings or layers of different compositions applied to the surfaces of the substrate. There is consequently no possibility of failures due to de-adhesion of coatings or layers. Additionally, the freestanding thermal control film is light in weight and relatively inexpensive to produce as it has only a single layer that may be produced by conventional film-forming techniques.

In accordance with the invention, a thermal control film comprises a freestanding sheet substrate formed of a binder made of a polymeric material, and a plurality of filler particles dispersed throughout the polymeric material. The plurality of filler particles comprises a plurality of particles whose surfaces are passivated to inhibit chemical reactivity with the polymeric material of the sheet substrate.

Preferably, the filler particles are white in color. The filler particles desirably comprise a substantially nonconducting ceramic material which has been doped to impart a controlled level of electrical conductivity to the

particles. The filler particles are preferably metal oxide particles, most preferably zinc oxide particles, doped with an element that provides a desired level of electrical conductivity in the metal oxide particles. A passivating surface layer of an organosilane polymer is preferably present on the particles.

5 The binder is desirably a polyimide. A preferred polyimide is a partially prepolymerized fluorinated, optically transparent aromatic polyimide polymer, initially furnished in powder form and then processed to a freestanding sheet with the filler particles dispersed therein. The sheet substrate typically has a thickness of from about 0.001 inch to about 0.003  
10 inch.

A structure protected by a thermal control film comprises an article having an article surface, and a freestanding thermal control film positioned to protect at least a portion of the article surface. The thermal control film comprises a freestanding sheet substrate formed of a binder made of a  
15 polymeric material, and a plurality of particles dispersed throughout the polymeric material. The plurality of filler particles comprises a plurality of particles whose surfaces are passivated to inhibit chemical reactivity with the polymeric material of the sheet substrate.

The inventors have observed that it is difficult to incorporate the  
20 preferred metal oxide particles into polymer binders such as polyimides to obtain a film with the required mechanical properties to be freestanding. The metal oxide filler particles tend to catalyze the premature polymerization of the polymer precursor before the film may be physically formed to its desired physical characteristics. In the present approach, the surface of the particulate  
25 filler is passivated to reduce the tendency to catalyze the polymer. Additionally, a preferred polymer is a partially prepolymerized polyimide resin that has a reduced tendency to catalyze premature full polymerization. The result is that the particle-filled film material may be prepared and physically formed to the desired shape prior to polymerization. It may be formed as a  
30 freestanding sheet that has sufficient physical strength to maintain its integrity in a freestanding form, as contrasted with the preparation of paints which require much less strength and physical integrity and are not normally used in a freestanding form.

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-4-

Because the thermal control film is a single layer which has the necessary white color and also sufficient electrical conductivity to dispel static charges, it is economical to produce by conventional film-forming techniques and is relatively robust in both production and service.

5 Other features and advantages of the present invention will be apparent from the following more detailed description of the preferred embodiment, taken in conjunction with the accompanying drawings, which illustrate, by way of example, the principles of the invention. The scope of the invention is not, however, limited to this preferred embodiment.

10

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a side elevational view of a freestanding thermal control film according to the invention;

15

Figure 2 is an enlarged elevational view of a particle used in the thermal control film;

Figure 3 is a side elevational view of a structure wherein the thermal control film of Figure 1 is positioned to protect an article; and

20

Figure 4 is a block diagram of a method for the preparation of the thermal control film of Figure 1 and the structure of Figure 3.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Figure 1 illustrates a freestanding thermal control film 20 according to  
25 the invention. The thermal control film 20 comprises a freestanding sheet substrate 22 comprising a binder 24 made of a polymeric material. The thermal control film is a freestanding element which may be made of any operable thickness, but it preferably has a thickness  $t_f$  of from about 0.001 to about 0.003 inches. (A "freestanding" material is contrasted with, for example,  
30 a paint layer that is supported flat on a surface and generally does not have sufficient cohesive strength to remain integral when supported from only a few points.) A plurality of filler particles 26 (which serve as a pigment) is dispersed throughout the polymeric material. Prior to drying, a solvent for the polymer is also present, but the solvent is evaporated during an evaporation

operation. The composition of the filler particles 26, the binder 24, and the solvent, their proportions, and the preparation of the thermal control film 20 will be described in greater detail subsequently.

5 The filler particles 26 are preferably white in color to impart a white color to the finished thermal control film 20. The filler particles comprise a substantially nonconducting ceramic material which has been doped to impart a controlled level of electrical resistivity to the filler particles and thence to the thermal control film 20. The bulk (volume) electrical resistivity of the thermal control film 20 is preferably from about  $1 \times 10^6$  to about  $1 \times 10^9$  ohm-  
10 centimeter. If the resistivity is outside this range, the thermal control film 20 is functional for thermal control but will have either too great or too little resistivity to function to its best advantage in the dissipation of electrical charge.

15 The filler particles are preferably a doped metal oxide composition, most preferably doped zinc oxide. Other doped metal oxides may be used or in addition to zinc oxide, such as the simple oxides titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) or tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), or the complex oxides zinc gallium oxide ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) or zinc aluminum oxide ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), or mixtures thereof.

20 The dopant may be produced by any operable approach. For example, in one approach zinc oxide may be chemically doped with shallow donor impurities such as aluminum, gallium, or indium. In another approach, zinc oxide may be reduced by heating in hydrogen gas so that native defects form the dopants. Reduction in hydrogen gas forms ZnO wherein oxygen vacancies are the donor states, and Zn, O wherein zinc interstitial atoms are the  
25 donor states. Suitable doped pigment particles and their preparation are discussed, for example, in US Patents 5,094,693; 5,820,669; and 6,099,639. The dopant is preferably present at a concentration of from about 0.1 weight percent to about 3.5 weight percent of the total particle weight. The shape and size of the filler particles are not critical. However, the filler particles desirably  
30 have a diameter  $d_p$  that is much less than the thickness of the thermal control film  $t_f$ . If the value of  $d_p$  approaches that of  $t_f$ , the filler particles may cause the film to tear. In the typical case of  $t_f$  of about 0.001 to about 0.003 inches,  $d_p$  is preferably from about 0.1 micrometer to about 5.0 micrometers, most

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-6-

preferably in the range of from about 0.3 micrometers to about 0.7 micrometers for effective light scattering.

As shown in Figure 2, the filler particles 26 have a thin passivating surface layer 28 deposited thereon. (Figure 2 is not to scale, and usually the surface layer 28 is so thin that it cannot be discerned in an illustration to scale.)  
5 The passivating surface layer 28 inhibits the catalyzing reaction of the filler particles 26 with the binder 24 prior to full polymerization of the binder, thereby aiding in the avoidance of premature polymerization of the binder 24. The passivating surface layer 28 is quite thin, and its thickness depends upon the process used to form it. Typically, however, the surface layer 28 is  
10 essentially a hydrophobic monolayer having a thickness on the order of from about 50 to about 100 nanometers. The passivating surface layer 28 is preferably an organosilane polymer. Examples of such organosilane polymers and the techniques for coating the particles are found in US Patents 5,756,788;  
15 5,565,591; and 5,486,631. Another technique that may be applied in the present situation to coat the particles with the surface layer 28 is that described in W.J. van Ooij et al., "Protecting metals with silane coupling agents," Chemtech, Feb. 1998, pages 26-35. In such an approach, bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane is hydrolyzed in water, and then the filler particles are  
20 mixed into the solution so that a hydrophobic surface layer 28 is formed on the particles.

The binder 24 is preferably a polyimide. Polyimides are resistant to UV radiation, with the result that there is little darkening of the film that would absorb solar energy. A preferred polyimide is LaRC-CP1 or LaRC-CP2  
25 polyimide available commercially from SRS Technologies, Huntsville, AL. The LaRC-CP1 and LaRC-CP2 polymers are described in US Patent 5,428,102. The LaRC-CP1 or LaRC-CP2 polyimide is furnished and used as a precursor in a partially prepolymerized form that is less susceptible to premature polymerization than would be an un-prepolymerized form. That is,  
30 the polymerization process is started but not completed at the time the filler particles are introduced. After full polymerization, the LaRC-CP1 polyimide is clear, does not have a yellowish cast, and retains its clarity for extended periods of time in a space environment. This allows the thermal control film to exhibit the white color of the filler particles 26 without interference from a yellowing

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-7-

or other color modification resulting from changes in the binder 24 during prolonged space exposure.

In a preferred case, after evaporation of the solvent the filler particles 26 are present in a concentration of from about 100 to about 300 percent by weight of the binder 24, most preferably from about 150 to about 200 percent by weight. The binder 24 occupies the remainder of the volume of the substrate 22.

Figure 3 illustrates a structure 40 having an article 42 with an article surface 44. The thermal control film 20 is positioned to protect the article surface 44 and thence the article 42. The article 42 is typically a spacecraft, and specifically a portion of a spacecraft such as an antenna, a bus structural port, or an exposed mechanism. In the illustrated structure 40, the thermal control film 20 is supported overlying and spaced apart from the article 42 by standoff fasteners 46. These standoff fasteners 46 may be electrically conducting to conduct the static charge from the thermal control film 20 to the conductive article 42 and thence to an electrical ground, or separate conductors may be provided from the thermal control film 20 to the electrical ground.

Figure 4 is a block flow diagram of a preferred approach for preparing the thermal control film 20 and protecting the article 42. The filler particles 26 are provided, numeral 60, and coated with the passivating surface layer 28, numeral 62. In a reduction to practice of the invention, the inventors prepared the doped filler particles 26 as QivaStar PO6 doped zinc oxide particles, and the passivating surface layer 28 was applied by Sunsmart, Wainscott, NY using its commercial coating PS1256/4. The prepolymerized LaRC-CP1 polyimide precursor according to US patent 5,428,102 is provided, numeral 64. A suitable solvent is provided, numeral 66. The solvent desirably achieves a full dissolution of the polymeric precursor during the processing. Operable solvents for the present approach using LaRC-CP1 polyimide precursor include methyl ethyl ketone (MEK), ethyl acetate, 2-methoxyethyl ether (diglyme), and N,N-dimethylacetamide (DMAC).

The components are mixed together, numeral 68. The preferred ratio of the components is 10 parts by weight of the LaRC-CP1 polyimide precursor, from about 10 to about 20 parts by weight of the doped-and-coated zinc oxide particle pigment, and from about 60 to about 100 parts by weight of the

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-3-

Although a particular embodiment of the invention has been described in detail for purposes of illustration, various modifications and enhancements may be made without departing from the spirit and scope of the invention. Accordingly, the invention is not to be limited except as by the appended claims.

5

solvent. The polyimide is dissolved in the solvent, and the coated filler particles are slurried in the resulting solution. The solvent is evaporated during subsequent processing. This amount of the filler particles yields an optimum particle-to-binder weight ratio of from about 1:1 to about 2:1 in the final thermal control film 20. If the particle-to-binder weight ratio is less than about 1:1, the thermal control film is operable but the thermal and electrical properties are compromised. If the particle-to-binder weight ratio is greater than about 2:1, the thermal control film is operable but the mechanical properties are reduced and may be insufficient to form a freestanding film.

Mixing in the reduction to practice was accomplished in a ceramic milling jar with a ceramic lid. The components were mixed for a minimum of 8 hours, and preferably 16 hours, to produce a Hegman grind of at least 7 on the Hegman grind scale. After mixing is complete, it is observed that the viscosity of the mixture slowly increases over time. The mixture is usable for about a week, and then becomes too viscous to cast.

While of operable viscosity, the mixture is cast, numeral 70, to form a film such as the thermal control film 20. The mixture may be cast using any operable approach. In a demonstration of the technology, the mixture was cast onto a plate and allowed to spread to the film thickness. Spin casting may be used. In commercial practice, there may be employed casting technology such as is widely used to produce other types of thin polymeric films.

The thin film is thereafter heated to evaporate the solvent and to cure the polymer binder, numeral 72. For the preferred LaRC-CP1 polyimide binder, the heating is performed in a vacuum or air circulating oven at a temperature of 260°C for 2 hours.

The resulting freestanding thin film is white in color. It may be cut to the required size.

The article to be protected is provided, numeral 74. The freestanding thermal control film 20 is positioned to protect the surface 44 of the article 42, numeral 76, by any operable approach. For example, the freestanding thermal control film 20 may be supported from the article using standoff fasteners 46, as illustrated in Figure 3. It may instead be supported from the article using other techniques. Alternatively, the thermal control film may be supported from other structure and positioned to shade the article surface to be protected.

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-10-

CLAIMS

What is claimed is:

- 5           1.     A thermal control film (20), comprising  
          a freestanding sheet substrate (22) comprising a binder (24) made of a  
          polymeric material; and  
          a plurality of filler particles (26) dispersed throughout the polymeric  
          material, the filler particles (26) comprising a plurality of particles whose  
10          surfaces are passivated to inhibit chemical reactivity with the polymeric  
          material of the sheet substrate (22).
2.     The thermal control film (20) of claim 1, wherein the filler  
          particles (26) are white in color.
- 15          3.     The thermal control film (20) of claim 1 or claim 2, wherein the  
          filler particles (26) comprise a substantially nonconducting ceramic material  
          which has been doped to impart a controlled level of electrical conductivity to  
          the filler particles (26).
- 20          4.     The thermal control film (20) of any of claims 1-3, wherein the  
          filler particles (26) include a passivating surface layer (28) of an organosilane  
          polymer.
- 25          5.     The thermal control film (20) of any of claims 1-4, wherein the  
          binder (24) is a polyimide.
6.     The thermal control film (20) of any of claims 1-4, wherein the  
          binder (24) is a partially prepolymerized fluorinated, optically transparent  
30          aromatic polyimide polymer.
7.     The thermal control film (20) of any of claims 1-6, wherein the  
          filler particles (26) are white doped metal oxide particles.

WO 02/097829

PCT/US02/11800

-11-

35           8.     The thermal control film (20) of any of claims 1-6, wherein the  
filler particles (26) are doped zinc oxide particles.

              9.     The thermal control film (20) of any of claims 1-6, wherein the  
40     filler particles (26) are zinc oxide particles doped with an element that forms  
shallow donorlike states in the zinc oxide.

              10.    The thermal control film (20) of any of claims 1-9, wherein the  
sheet substrate (22) has a thickness of from about 0.001 inch to about 0.003  
45     inch.

              11.    A structure protected by a thermal control film (20), comprising:  
an article (42) having an article surface (44); and  
a freestanding thermal control film (20) positioned to protect at least a  
portion of the article surface (44), the thermal control film (20) comprising:  
50               a freestanding sheet substrate (22) comprising a binder (24)  
made of a polymeric material, and  
a plurality of filler particles (26) dispersed throughout the  
polymeric material, the plurality of filler particles (26) comprising a plurality  
of particles whose surfaces are passivated to inhibit chemical reactivity with  
55     the polymeric material of the sheet substrate (22).

              12.    The structure of claim 11, wherein the article (42) is selected  
from the group consisting of an antenna, a bus structural port, and an exposed  
60     mechanism.

              13.    The structure of claim 11 or claim 12, further including  
a standoff fastener (46) between the article (42) and the thermal control  
65     film (20).

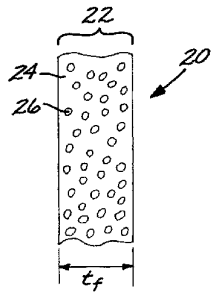


FIG. 1

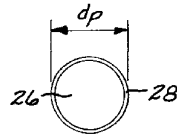


FIG. 2

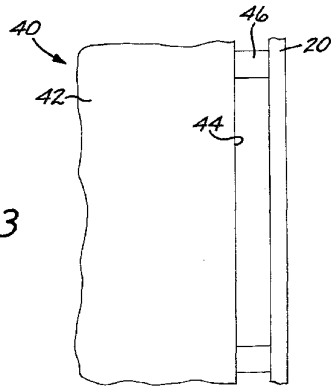


FIG. 3

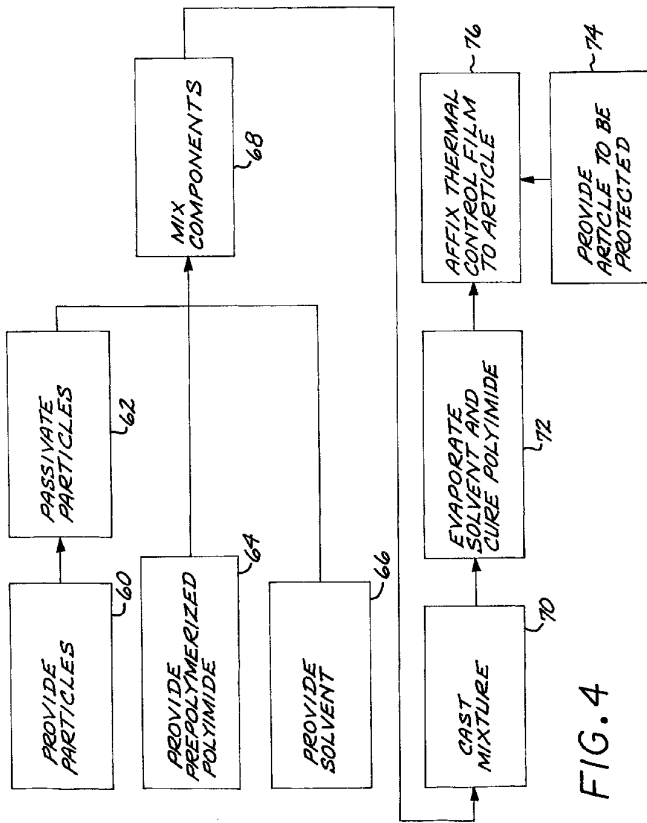


FIG. 4

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/097829 A1

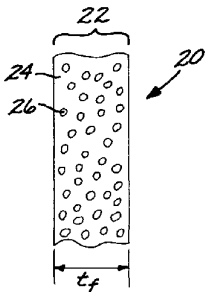
- (51) International Patent Classification: **H01B 1/20**,  
B32B 27/00, 27/20
- (21) International Application Number: PCT/US02/11800
- (22) International Filing Date: 11 April 2002 (11.04.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/855,232 14 May 2001 (14.05.2001) US
- (54) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, UJ, TM), European patent (AT, BI, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).



- (71) Applicant: **THE BOEING COMPANY** [US/US]; P.O. Box 3707, M/S 13-08, Seattle, WA 98124-2207 (US).
- (72) Inventors: **LONG, Lynn, E.**; 409 15th Street, Manhattan Beach, CA 90266 (US). **CORDARO, James, F.**; 230 Kennedy Court, Ridgecrest, CA 93555 (US).
- (74) Agent: **GALBRAITH, Ann, K.**; The Boeing Company, P.O. Box 3707, M/S 13-08, Seattle, WA 98124-2207 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU,
- (73) Published: with international search report
- (48) Date of publication of this corrected version: 27 February 2003
- (15) Information about Correction: see PCT Gazette No. 09/2003 of 27 February 2003, Section II

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CHARGE-DISSIPATING, WHITE THERMAL CONTROL FILM, AND STRUCTURES UTILIZING THE THERMAL CONTROL FILM



(57) Abstract: A thermal control film (20) has a freestanding thin sheet substrate (22) formed of a binder (24) made of a polyimide material, and filler particles (26) dispersed throughout the polyimide material. The filler particles (26) are a plurality of white, doped metal oxide particles, with a passivating layer of an organosilane at the surface of each of the doped metal oxide particles (26). The doped metal oxide particles (26) impart electrical conductivity to the thermal control film (20), and the passivating layer (28) reduces the incidence of chemical reaction between the particles and the polyimide material.

WO 02/097829 A1

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC/US 02/11800
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01B/20 B32B27/00 B32B27/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01B B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 798 060 A (BREVETT CAROL ANNONA SIMMONS) 25 August 1998 (1998-08-25) column 2, line 51; claims 1-10	1-3 4-13
X	ZHAO L ET AL: "Thermal contact conductance across filled polyimide films at cryogenic temperatures" CRYOGENICS, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS LTD, GUILDFORD, GB, vol. 39, no. 10, 12 October 1999 (1999-10-12), pages 803-809, XP004244013 ISSN: 0011-2275 page 803-804	1-3 4-13
A	US 5 686 186 A (ENLOW HOWARD H ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) claims 1-4	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 1 July 2002		Date of mailing of the international search report 11/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wengeler, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PC1/US 02/11800

C:(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 215 824 A (BARCOMB PAUL V ET AL) 1 June 1993 (1993-06-01) column 3 -column 5; claims 1-11 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/11800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5798060	A	25-08-1998	NONE
US 5686186	A	11-11-1997	US 5490893 A 13-02-1996 US 6001207 A 14-12-1999 AU 4389693 A 30-12-1993 CA 2136355 A1 09-12-1993 EP 0642405 A1 15-03-1995 JP 8500520 T 23-01-1996 MX 9302953 A1 31-05-1994 WO 9324292 A1 09-12-1993
US 5215824	A	01-06-1993	NONE

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 ロン、リン・イー

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 90266、マンハッタン・ビーチ、フィフティーンズ・ス  
トリート 409

(72)発明者 コルダロ、ジェイムス・エフ

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 93555、リッジクレスト、ケネディー・コート 230

Fターム(参考) 5G301 DA23 DA51 DD10