

(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2009-503180

(P2009-503180A)

(43) 公表日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08F 2/00	(2006.01)	C O 8 F 2/00	Z	4 H 0 0 6
C07C 211/63	(2006.01)	C O 7 C 211/63		4 J 0 1 1
C08F 2/22	(2006.01)	C O 8 F 2/22		4 J 1 0 0
C08F 36/20	(2006.01)	C O 8 F 36/20		
C08F 36/22	(2006.01)	C O 8 F 36/22		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-523453 (P2008-523453)	(71) 出願人	508025714
(86) (22) 出願日	平成18年7月26日 (2006. 7. 26)		ノベル・ポリマー・ソリューションズ・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成20年3月24日 (2008. 3. 24)		イギリス国 ダブリューアール14 2エーゼット, マルバーン, チャーチ・ストリート32, クララバーク・ハウス (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/GB2006/002806		
(87) 国際公開番号	W02007/012860	(74) 代理人	100110711
(87) 国際公開日	平成19年2月1日 (2007. 2. 1)		弁理士 市東 篤
(31) 優先権主張番号	0515329.1	(74) 代理人	100078798
(32) 優先日	平成17年7月27日 (2005. 7. 27)		弁理士 市東 禮次郎
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリヤー形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】極性液相又は無極性液相と親水性部分及び疎水性部分が備わったモノマーとを含み且つそのモノマーが極性液相又は無極性液相の1以上の境界に配置された液体システムを供給するステップ、及びその1以上の境界に重合バリヤーが形成されるようにモノマーを重合させるステップを備えてなり、極性液相又は無極性液相上にバリヤーを形成する方法を提供する。好ましくは、前記モノマーを極性液相と無極性液相との間の1以上の境界に配置し、極性液相と無極性液相との間に重合バリヤーが形成されるようにモノマーを重合させる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

極性液相又は無極性液相と親水性部分及び疎水性部分が備わったモノマーとを含み且つそのモノマーが極性液相又は無極性液相の 1 以上の境界に配置された液体システムを供給するステップ、及びその 1 以上の境界に重合バリヤーが形成されるようにモノマーを重合させるステップを備えてなる極性液相又は無極性液相上のバリヤー形成方法。

【請求項 2】

請求項 1 の方法において、前記モノマーを極性液相と無極性液相との間の 1 以上の境界に配置し、前記モノマーを極性液相と無極性液相との間に重合バリヤーが形成されるように重合させてなる極性液相と無極性液相との間のバリヤー形成方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 の方法において、前記極性液相を水としてなるバリヤー形成方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 の何れかの方法において、前記無極性液相を有機液体としてなるバリヤー形成方法。

【請求項 5】

請求項 4 の方法において、前記有機液体を液体炭化水素としてなるバリヤー形成方法。

【請求項 6】

請求項 5 の方法において、前記液体炭化水素をアルカンとしてなるバリヤー形成方法。

【請求項 7】

請求項 6 の方法において、前記アルカンを直鎖アルカンとしてなるバリヤー形成方法。

20

【請求項 8】

請求項 1 から 7 の何れかの方法において、前記モノマーの重合により複数のカプセルを形成することで無極性液相をカプセル化してなるバリヤー形成方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 7 の何れかの方法において、前記モノマーの重合により複数のカプセルを形成することで極性液相をカプセル化してなるバリヤー形成方法。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 の方法において、前記モノマーの重合により複数のマイクロ・カプセルを形成することで極性液相又は無極性液相をマイクロ・カプセル化してなるバリヤー形成方法。

30

【請求項 11】

請求項 8 から 10 の何れかの方法において、前記無極性液相及び極性液相の少なくとも一方に添加物を含めてなるバリヤー形成方法。

【請求項 12】

請求項 9 に従属する請求項 11 の方法において、前記極性液相に抗菌剤を含めてなるバリヤー形成方法。

【請求項 13】

請求項 9 に従属する請求項 11 の方法において、前記極性液相に香料を含めてなるバリヤー形成方法。

40

【請求項 14】

請求項 8 から 13 の何れかの方法において、前記液体システムを供給するステップに、
(a) モノマーによりカプセル化された無極性液相の液滴の極性液相中への分散、又は
(b) モノマーによりカプセル化された極性液相の液滴の無極性液相中への分散を含めてなるバリヤー形成方法。

【請求項 15】

請求項 8 から 14 の何れかの方法において、更に液体システムからカプセル群を取り出すステップを含めてなるバリヤー形成方法。

【請求項 16】

請求項 1 から 7 の何れかの方法において、前記モノマーの重合により無極性液相と極性

50

液相との間に膜を形成してなるバリヤー形成方法。

【請求項 17】

請求項 16 の方法において、前記液体システムを供給するステップにおいて、極性液相の所要量と無極性液相の所要量とを供給すると共にその極性液相の所要量と無極性液相の所要量との間の界面にモノマーを配置してなるバリヤー形成方法。

【請求項 18】

請求項 17 の方法において、前記極性液相及び無極性液相の所要量を静止状態とすることにより実質上平坦な膜を形成してなるバリヤー形成方法。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 の何れかの方法において、前記モノマーを第 4 級アミンとしてなるバ

10

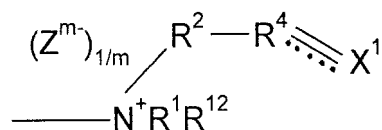
リヤー形成方法。

【請求項 20】

請求項 19 の方法において、前記モノマーをジエニル第 4 級アミンとしてなるバリヤー形成方法。

【請求項 21】

請求項 19 又は 20 の方法において、前記モノマーに式 [I] の基を含めてなるバリヤー形成方法。



[I]

20

(ここで、 R^2 及び R^3 は $(C R^7 R^8)_n$ 又は $C R^9 R^{10}$ 基、 $C R^7 R^8 C R^9 R^{10}$ 基、若しくは $C R^9 R^{10} C R^7 R^8$ 基から相互に依存せず独立に選択され (n は 0、1 又は 2)、 R^7 及び R^8 は水素、ハロゲン基又はヒドロカルビル基 (炭化水素基) から独立に選択され、 R^9 又は R^{10} の何れか一方が水素で他方が電子求引基であるか又は R^9 及び R^{10} が一緒になって電子求引基を形成し、

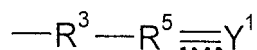
R^4 及び R^5 は CH 又 $C R^{11}$ (R^{11} は電子求引基) から独立に選択され、

点線は結合の存在又は欠如を表し、 X^1 はそれに接する点線の結合が欠如している場合に $C X^2 X^3$ 基であると共にそれに接する点線の結合が存在している場合に $C X^3$ 基であり、 Y^1 はそれに接する点線の結合が欠如している場合に $C Y^2 Y^3$ 基であると共にそれに接する点線の結合が存在している場合に $C Y^3$ 基であり、 X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 は水素、フッ素、又は他の置換基から独立に選択され、

30

R^1 は水素、ハロゲン基、ニトロ基又はヒドロカルビル基 (官能基で任意に置換又は挿入されたものを含む) から選択され、

R^{12} は水素、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロカルビル基 (官能基で任意に置換又は挿入されたものを含む) 又は式 [I B] から選択され、



[IB]

Z は電荷 m の陰イオンである)

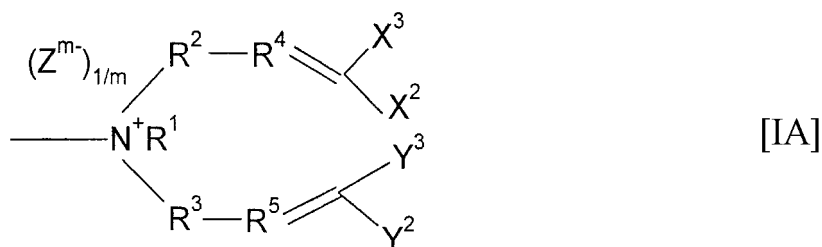
【請求項 22】

請求項 21 の方法において、前記モノマーを重合させるステップに環化重合反応を含めてなるバリヤー形成方法。

【請求項 23】

請求項 21 又は 22 の方法において、式 [I] の基を式 [I A] の基としてなるバリヤー形成方法。

40



(ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 は請求項 21 で定義の通りである)

【請求項 24】

請求項 21 から 23 の何れかの方法において、前記モノマーを光重合開始剤の存在下で放射線を加えることにより重合させてなるバリヤー形成方法。

【請求項 25】

請求項 24 の方法において、前記モノマーを紫外放射線を加えることにより重合させてなるバリヤー形成方法。

【請求項 26】

請求項 21 から 23 の何れかの方法において、前記モノマーを開始剤の存在下で熱を加えることにより重合させてなるバリヤー形成方法。

【請求項 27】

請求項 21 から 23 の何れかの方法において、前記モノマーを化学的開始剤又は電子ビームの存在下で重合させてなるバリヤー形成方法。

【請求項 28】

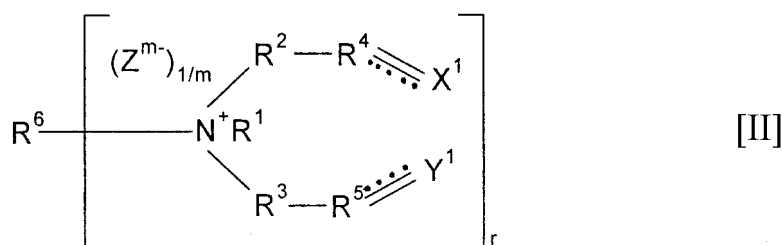
請求項 21 から 27 の何れかの方法において、 Z^{m-} をハロゲン化物イオン、ホウ化物イオン、 PF_6^- 、又はカルボン酸エステルとしてなるバリヤー形成方法。

【請求項 29】

請求項 21 から 28 の何れかの方法において、式 [I] の基のうち X^1 及び Y^1 をそれぞれ点線の結合が欠如している CX^2X^3 及び CY^2Y^3 とし、 X^1 、 X^2 、 Y^1 及び Y^2 を全て水素としてなるバリヤー形成方法。

【請求項 30】

請求項 21 から 29 の何れかの方法において、開始物質を式 [II] の化合物としてなるバリヤー形成方法。



(ここで、 X^1 、 Y^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び点線の結合は何れも請求項 21 で定義した通りであり、 r は 1 以上の整数であり、 R^6 は原子価 r の架橋基(橋かけ基)、任意に置換されたヒドロカルビル基、ペルハロアルキル基、シロキサン基、又はアミド基である)

【請求項 31】

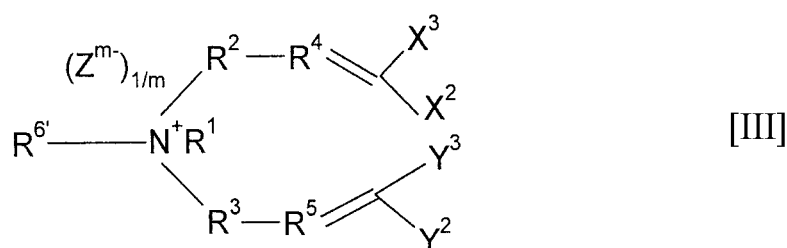
請求項 30 の方法において、開始物質を式 [III] の化合物としてなるバリヤー形成方法。

10

20

30

40



(ここで、 X^2 、 X^3 、 Y^2 、 Y^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は何れも請求項 21 で定義した通りであり、 R^6 は任意に置換されたヒドロカルビル基、ペルハロアルキル基、シロキサン基又はアミド基である)

【請求項 3 2】

請求項 30 又は 31 の方法において、 r を 2 としてなるバリヤー形成方法。

【請求項 33】

請求項 30 から 32 の何れかの方法において、 R^6 及び R^6' を、官能基で任意に置換又は挿入された直鎖又は分岐鎖のアルキル基としてなるバリエーション形成方法。

【請求項 3 4】

請求項 30 から 33 の何れかの方法において、 R^6 及び $R^{6'}$ を、任意に置換された 4 個以上の炭素原子を有するヒドロカルビル基としてなるバリエーション形成方法。

【請求項 35】

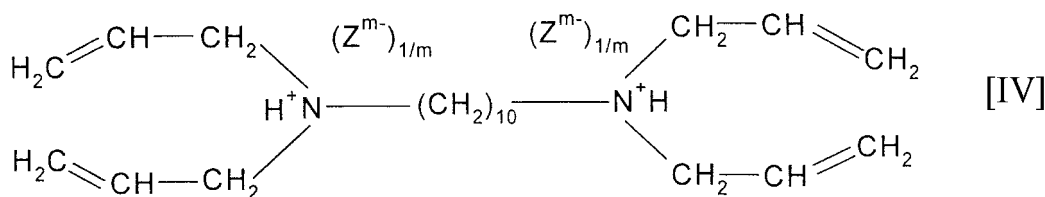
請求項 3 4 の方法において、 R^6 及び $R^{6'}$ を、アルキル基又は直鎖アルキル基としてなるバリアー形成方法。

【請求項 36】

請求項 35 の方法において、 R^6 及び R^6' に、5 ~ 20 個の炭素原子、8 ~ 14 個の炭素原子、又は 10 個の炭素原子を含めてなるバリヤー形成方法。

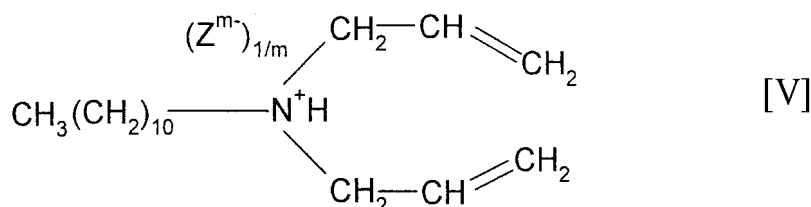
【請求項 37】

請求項 36 の方法において、前記開始物質を式 [I V] の化合物としてなるバリヤー形成方法。



【請求項 38】

請求項 36 の方法において、前記開始物質を式 [V] の化合物としてなるバリヤー形成方法。



【請求項 39】

請求項 2 1 から 3 6 の何れかの方法において、R¹ を水素又はアルキル基、3 個より少ない炭素原子を有するアルキル基、又はメチル基としてなるバリヤー形成方法。

【請求項 40】

請求項 1 から 39 の何れかの方法において、前記モノマーを重合させるステップにおいてホモポリマーを形成してなるバリアー形成方法。

【請求項 4 1】

請求項 1 から 39 の何れかの方法において、前記液体システムを供給するステップにお

いて異なるモノマー単位を有するモノマーを供給し、前記モノマーを重合させるステップにおいて共重合ポリマーを形成してなるバリヤー形成方法。

【請求項 4 2】

請求項 1 から 4 1 の何れかの方法により形成されたバリヤー。

【請求項 4 3】

請求項 8 若しくは請求項 9 又は請求項 8 若しくは請求項 9 に従属する請求項 1 0 から 4 1 の何れかの方法により形成されたカプセル。

【請求項 4 4】

請求項 1 6 又は請求項 1 6 に従属する請求項 1 7 から 4 1 の何れかの方法により形成された膜。

10

【請求項 4 5】

請求項 1 9 から 4 1 の何れかの方法により定義されたモノマーの重合により形成された重合バリヤー内に極性液相又は無極性液相がカプセル化されたカプセル。

【請求項 4 6】

請求項 1 9 から 4 1 の何れかの方法により定義されたモノマーの重合により形成された膜。

【請求項 4 7】

図面を参照して実質上明細書に記載され又は図面に記載された方法、バリヤー、カプセル、又は膜。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はバリヤー形成方法に関し、とくに極性液相又は無極性液相の上に重合バリヤーを形成する方法に関する。とくにカプセル化及び膜の製造に言及するが、これに限定されるものではない。

【背景技術】

【0 0 0 2】

カプセル化手法（しばしばマイクロ・カプセル化又はマイクロ・カプセル封入と呼ばれる）は、少量の気体、液体又は固体の被封入物を殻状材料内にカプセル化して封じ込めるための周知の手法である。カプセルの内容物は後の必要時に、例えばカプセル壁の機械的破壊又はカプセル壁の溶融等の当業者に周知の各種手段によって、解放・放出することができる。カプセルの内容物には、想定される応用分野で有利な効果が得られる有効材料又は有効成分を含めることができる。例えば香料が封入されたマイクロ・カプセルを用紙上に塗布し、スクラッチする（こする）と香りを感じる広告材料とする。用紙をスクラッチすることで、カプセル壁を破壊して香料を解放・飛散させる。この種のカプセルの他の応用分野には、例えば強化洗剤等における酵素のカプセル化、薬品の解放・放出等に適用する薬品への応用、接着剤、農薬、香辛料や調味料、触媒のカプセル化等が含まれる。現在まで多くの研究開発は無極性の物質のカプセル化に向けられているが、極性の物質（とくに水等）を封入できるカプセル化システムの提供に対する高い関心が存在すると思われる。

30

40

【0 0 0 3】

【特許文献 1】国際公開第 0 0 / 0 6 6 1 0 号パンフレット

【特許文献 2】国際公開第 0 0 / 0 6 5 3 3 号パンフレット

【特許文献 3】国際公開第 0 0 / 0 6 6 5 8 号パンフレット

【特許文献 4】国際公開第 0 1 / 4 0 8 7 4 号パンフレット

【特許文献 5】国際公開第 0 1 / 7 4 9 1 9 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

本発明は、水等の極性の液体をカプセル化することができる便利で有効なカプセル化シ

50

ステムを提供する。本発明の範囲内に含まれる他のシステムは、無極性の液体のカプセル化をも行うことができる。本発明により他の形態のバリアー、例えば薄膜又は皮膜を形成することもできる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

第1の側面において本発明は、極性の液相又は無極性の液相上にバリアーを形成する方法を提供するものであり、極性液相又は無極性液相と親水性部分及び疎水性部分が備わったモノマーとを含み且つそのモノマーが極性液相又は無極性液相の1以上の境界に配置された液体システムを供給するステップ、及びその1以上の境界に重合バリアーが形成されるようにモノマーを重合させるステップを備えてなるバリアー形成方法を提供する。

10

【0006】

本発明の方法は、極性液相又は無極性液相とモノマーとを噴霧して供給する実施例を含む。並列押出し型のカプセル化手法を採用することができ、例えば同心型オリフィス群を用いて一方のオリフィスに極性液相又は無極性液相を通すと共に他方のオリフィスにモノマーを通すことができる。好ましくは、極性液相又は無極性液相を同心型オリフィス群の中心オリフィスに通す。こうすることにより、モノマーに囲まれた極性液相又は無極性液相の液滴群を作ることができる。続いて、そのモノマーを重合させることにより極性液相又は無極性液相をカプセル化する。

【0007】

好ましい側面において本発明は、極性の液相と無極性の液相との間にバリアーを形成する方法を提供するものであり、極性液相と無極性液相と親水性部分及び疎水性部分が備わったモノマーとを含み且つそのモノマーが極性液相と無極性液相との間の1以上の境界に配置された液体システムを供給するステップ、及び極性液相と無極性液相との間に重合バリアーが形成されるようにモノマーを重合させるステップを備えてなるバリアー形成方法を提供する。

20

【0008】

好ましくは極性液相を水とするが、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の他の極性液相を用いてもよい。無極性液相は有機液体とすることができ、好ましくは液体炭化水素とする。液体炭化水素をアルカン、とくに好ましくは直鎖アルカンとしてもよい。

【0009】

無極性液相のカプセル化は、モノマーの重合により複数のカプセルを形成するようになってよい。本明細書における「カプセル」の用語の範囲には、実質上球形のカプセルだけでなく、例えば実質上シリンダー形状(管状)又はソーセージ形状等の他の形状のカプセルが含まれる。

30

【0010】

極性液相のカプセル化も、モノマーの重合により複数のカプセルを形成するようになってよい。

【0011】

複数のマイクロ・カプセルが形成されるようにマイクロ・カプセル化を行ってもよい。各マイクロ・カプセルは1~100 μ mの範囲の大きさのものとすることができ、極性液相及び無極性液相の何れもマイクロ・カプセル化することができる。代替的に、より大きい又はより小さいカプセルを形成することもできる。ナノ・カプセル化も可能である。

40

【0012】

無極性液相及び極性液相の少なくとも一方に添加物を含めることができる。1つの相に1以上の添加物を存在させてもよい。

【0013】

添加物の性質にとくに制限はないが、好ましい実施例においては、カプセル化する極性液相に抗菌剤、香料又は漂白剤を含める。

【0014】

本発明のカプセル化の実施例において、液体システムを供給するステップに、(a)モ

50

ノマーによりカプセル化された無極性液相の液滴の極性液相中への分散、又は(b)モノマーによりカプセル化された極性液相の液滴の無極性液相中への分散を含めることができる。

【0015】

本発明のカプセル化の実施例において、本発明の方法に、液体システムからカプセル群を取り出すステップを含めてもよい。

【0016】

本発明の他の実施例において、無極性液相と極性液相との間に膜が形成されるようにモノマーを重合させることができる。これらの実施例では、液体システムを供給するステップにおいて、極性液相の所要量と無極性液相の所要量とを供給すると共にその極性液相の所要量と無極性液相の所要量との間の界面にモノマーを配置してもよい。極性液相及び無極性液相の所要量を静止状態とすることにより実質上平坦な膜を形成することができる。

10

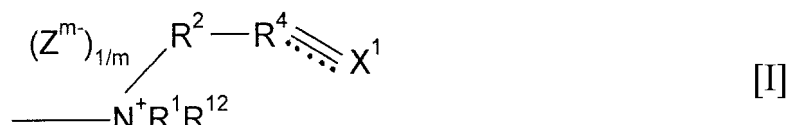
【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

好ましいモノマー類は第4級アミン(第4級アンモニウム)によって与えられ、ジエニル第4級アミンとすることができる。

【0018】

好ましいモノマー類は式[I]の基を含む。



20

式[I]において、 R^2 及び R^3 は $(CR^7R^8)_n$ 又は CR^9R^{10} 基、 CR^7R^8 、 CR^9R^{10} 基、若しくは $CR^9R^{10}CR^7R^8$ 基から相互に依存せず独立に選択され(n は0、1又は2)、 R^7 及び R^8 は水素、ハロゲン基又はヒドロカルビル基(炭化水素基)から独立に選択され、 R^9 又は R^{10} の何れか一方が水素で他方が電子求引基であるか又は R^9 及び R^{10} が一緒になって電子求引基を形成し、

R^4 及び R^5 はCH又 CR^{11} (R^{11} は電子求引基)から独立に選択され、

点線は結合の存在又は欠如を表し、 X^1 はそれに接する点線の結合が欠如している場合に CX^2X^3 基であると共にそれに接する点線の結合が存在している場合に CX^2 基であり、 Y^1 はそれに接する点線の結合が欠如している場合に CY^2Y^3 基であると共にそれに接する点線の結合が存在している場合に CY^2 基であり、 X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 は水素、フッ素又は他の置換基から独立に選択され、

30

R^1 は水素、ハロゲン基、ニトロ基又はヒドロカルビル基(官能基で任意に置換又は挿入されたものを含む)から選択され、

R^{12} は水素、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロカルビル基(官能基で任意に置換又は挿入されたものを含む)又は式[IB]から選択され、 Z は電荷 m の陰イオンである。



【0019】

40

特許文献1~5はジエニル型のポリマー、それに対応するモノマー、及びそれらのポリマー及びモノマーの調製方法を開示する。それらの文献の内容は、すべて引用により本明細書の一部に含める。また特許文献5は、単一のビニル型基を有する第4級アンモニウム種により形成されたポリマーも開示する。しかし特許文献1~5は何れも、以下に記載するような重合バリエーションに想到することができる事項を何ら示唆していない。

【0020】

本明細書において「溶媒の実質的不存在下で」とは、溶媒が存在しないか又は試薬が流れるのを許す程度の微量の希釈剤が存在しても試薬を完全に溶解するには不十分な溶媒が存在しないことを意味する。

【0021】

50

重合を生起させる条件・状態には、放射線若しくは電子ビームの影響又は化学的開始剤の存在が含まれる。放射線又は電子ビームによる重合の誘発は、溶媒の実質的不存在下での実施に適している。

【0022】

R^7 及び R^8 は、好ましくはフルオロ（フッ素）基、クロロ（塩素）基、アルキル基又は H （水素）から独立に選択する。アルキル基の場合はメチル基が最も好ましい。

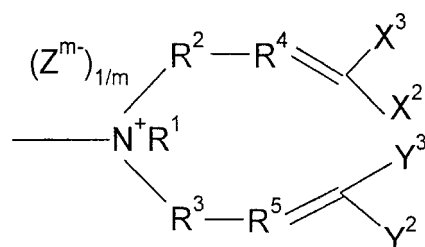
【0023】

X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 の少なくとも1つ（可能であれば全て）を、水素又はフッ素以外の置換基とすることができる。好ましくは、 X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 の少なくとも1つ（可能であれば全て）を、任意に置換されたヒドロカルビル基（炭化水素基）とする。そのような実施例では、好ましくは X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 の少なくとも1つ（最も好ましくは全て）を任意に置換されたアルキル基とする。とくに好ましい実施例では $C_1 \sim C_4$ のアルキル基とし、とくにメチル基又はエチル基とする。代替的に、 X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 の少なくとも1つ（好ましくは全て）をピリジル基、ピリミジニル基又はピリジン若しくはピリミジン含有基のようなアリール基及び/又は複素環基とする。

10

【0024】

好ましい実施例では、 X^1 及び Y^1 をそれぞれ点線の結合が欠如している CX^2X^3 及び CY^2Y^3 とする。従って、好ましい化合物は式 [IA] の通りである。



[IA]

20

式 [IA] において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^2 、 X^3 、 Y^2 及び Y^3 は前述した定義の通りである。1つ以上の開始物質（原料物質）と一緒に重合することができる。1つ以上の開始物質（原料物質）を用いた場合には共重合体が生成される。

【0025】

式 [I] の点線の結合が存在する場合は、ポリアセチレン鎖からなるポリマーが生成される。これは共役系につなげることができ、その結果としての導電性ポリマーとすることができる。

30

【0026】

開始物質（原料物質）は、ポリマー製造に用いる条件下で環化重合（閉環重合）するものが適切である。この条件には、光（重合）開始剤の存在下で必要な放射線（例えば紫外（UV）放射線等）を加えること、一定の（熱重合）開始剤の存在下で必要な熱（例えば赤外放射線等）を加えること、化学的開始剤等の他の種類の開始剤を加えること、電子ビームを用いて開始させること等が含まれる。ここに「化学的開始剤」とは、当業界で理解されているように、例えばフリーラジカル開始剤、陽イオン・陰イオン開始剤等のイオン系開始剤のような重合を開始させることができる化合物を意味する。

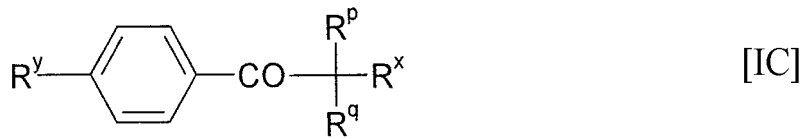
40

【0027】

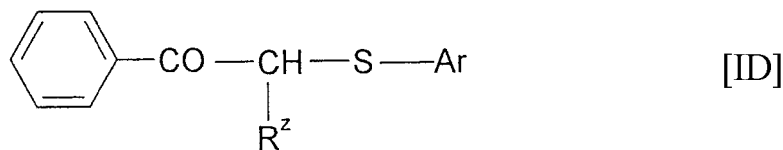
好ましくは、紫外放射線の影響下（又は紫外放射線と開始剤との共存下）で開始物質（原料物質）を重合させる。環化重合は、自発的に又は適当な開始剤の存在下で生起させることができる。適切な開始剤の一例は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾフェノンとくにアセトフェノンのような芳香族ケトン、ジ-又はトリ-クロロアセトフェノンのような塩素化アセトフェノン、ジメトキシアセトフェノン（商品名「イルガキュア（Irgacure）651」で販売されている）のようなジアルコキシアセトフェノン、ジメチルヒドロキシアセトフェノン（商品名「ダロキュア（Darocure）1173」で販売されている）のようなジアルキルヒドロキシアセトフェノン、式 [IC] の化合物のような置換されたジアルキルヒドロキシアセトフェノン-アルキルエ

50

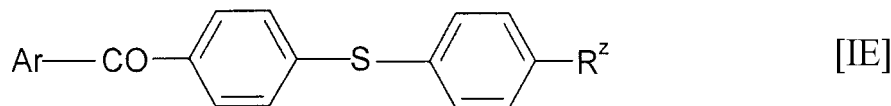
ーテル（ R^y はアルキル基（とくに 2, 2 - ジメチルエチル基）、 R^x はヒドロキシル基（水酸基）又はクロロ（塩素）等のハロゲン基、 R^p 及び R^q は独立に選択されたアルキル基又はクロロ（塩素）等のハロゲン基であり、その一例は商品名「ダロキュア（Darocure）1116」及び「トリゴナル（Trigonal）P1」で販売されている）、



1 - ベンゾイルシクロヘキサノール - 2（商品名「イルガキュア（Irgacure）184」で販売されている）、ベンゾイン又はその誘導体（酢酸ベンゾイン、ベンゾインブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル、ジメトキシベンゾイン等のジアルコキシベンゾイン又はデオキシベンゾイン等）、ジベンジルケトン、アシルオキシシムのメチル又はエチルエステル（商品名「クワンタキュレPDO（Quantaqure PDO）」で販売されている）のようなアシルオキシシムエステル、アシルホスフィン酸化物、ジアルキルアシルホスフィン酸塩等のアシルホスフィン酸塩、式 [ID] のようなケトスルフィド（ R^z はアルキル基、 Ar はアリール基である）、



4, 4' - ジアルキルベンゾイルジスルフィドのようなジベンゾイルジスルフィド、ジフェニルジチオ炭酸塩（カーボネート）、ベンゾフェノン、4, 4' - ビス（N, N - ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン、フルオレノン、チオキサントン、ベンジル、又は式 [IE] のような化合物（ Ar はフェニル等のアリール基、 R^z はメチル等のアルキル基であり、商品名「スピードキュアBMD S（Speedcure BMD S）」で販売されている）である。



【0028】

本明細書において「アルキル」の用語は、炭素原子の数が 20 個以下の適宜数、好ましくは 6 個以下である直鎖又は分岐鎖のアルキル基を意味する。「アルケニル」又は「アルキニル」の用語は、例えば炭素原子の数が 2 ~ 20 個、例えば 2 ~ 6 個である不飽和の直鎖又は分岐鎖を意味する。各鎖にはそれぞれ 1 個以上の二重結合又は三重結合を含めることができる。「アリール」の用語は、フェニル基又はナフチル基のような芳香属基を意味する。

【0029】

「ヒドロカルビル」の用語は、炭素原子と水素原子とを含む任意の構造（炭化水素基）を意味する。例えば、これらの構造をアルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル又はナフチルのようなアリール、アリールアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル又はシクロアルキニルとしてもよい。これらの構造には好適には 20 個以下、好ましくは 10 個以下の炭素原子を含める。「複素環」の用語は、例えば 4 ~ 20 個、好ましくは 5 ~ 10 個の環状原子を有し、そのうち少なくとも 1 個がヘテロ原子（酸素、硫黄、窒素等）である芳香族又は非芳香族の環状構造を含む。そのような基の一例には、フリル、チエニル、ピロリル、ピロリジニル、イミダゾリル、トリアゾリル、チアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアジニル、キノリニル、イソキノリニル、キノキサリニル、ベンズチ

10

20

30

40

50

アゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンゾチエニル又はベンゾフリルが含まれる。

【0030】

「官能基」の用語は、例えばハロゲン、シアノ、ニトロ、オキソ、 $C(O)_n R^a$ 、 OR^a 、 $S(O)_t R^a$ 、 $NR^b R^c$ 、 $OC(O)NR^b R^c$ 、 $C(O)NR^b R^c$ 、 $OC(O)NR^b R^c$ 、 $-NR^7 C(O)_n R^6$ 、 $-NR^a CONR^b R^c$ 、 $-C=NOR^a$ 、 $-N=CR^b R^c$ 、 $S(O)_t NR^b R^c$ 、 $C(S)_n R^a$ 、 $C(S)OR^a$ 、 $C(S)NR^b R^c$ 又は $-NR^b S(O)_t R^a$ の反応基を意味する。ここで、 R^a 、 R^b 及び R^c は水素又は任意に置換されたヒドロカルビル基（炭化水素基）から独立に選択するか、或いは R^a 及び R^c によって更に $S(O)_s$ 、酸素、窒素のようなヘテロ原子を任意に含む任意に置換された環を形成する。 n は1又は2の整数、 t は0又は1～3の整数である。とくに官能基を、例えばハロゲン、シアノ、ニトロ、オキソ、 $C(O)_n R^a$ 、 OR^a 、 $S(O)_t R^a$ 、 $NR^b R^c$ 、 $OC(O)NR^b R^c$ 、 $C(O)NR^b R^c$ 、 $OC(O)NR^b R^c$ 、 $-NR^7 C(O)_n R^6$ 、 $-NR^a CONR^b R^c$ 、 $-NR^a CSNR^b R^c$ 、 $-C=NOR^a$ 、 $-N=CR^b R^c$ 、 $S(O)_t NR^b R^c$ 又は $-NR^b S(O)_t R^a$ の反応基とする。 R^a 、 R^b 及び R^c 、 n 及び t は前述した定義の通りである。

10

【0031】

本明細書において「ヘテロ原子」の用語は、例えば酸素、窒素又は硫黄原子等の炭素以外の原子を意味する。窒素原子が存在する場合は、一般的にアミノ残基の一部として存在しており、例えば水素又はアルキルによって置換されているであろう。

【0032】

20

「アミド」の用語は、一般的に $C(O)NR^a R^b$ （ R^a 及び R^b は水素又は任意に置換されたヒドロカルビル基）の化学式の基を意味すると理解されている。同様に、用語「スルホンアミド」は $S(O)_2 NR^a R^b$ の化学式の基を意味する。

【0033】

特定の実施例においてアミノ基部分に付加される単独又は複数の電子求引基の性質は何れも、化合物内の他の官能基の性質と同様に、その活性化に必要な二重結合に対する位置に依存している。「電子求引基」の用語の範囲には、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン基のような原子の置換基が含まれる。

【0034】

R^{11} を電子求引基とする場合は、 R^{11} をアセチル基のようなアシル基、ニトリル基又はニトロ基とすることが適している。

30

【0035】

陰イオン Z^{m-} の好ましい一例は、ハロゲン化物イオン、ホウ化物イオン、 PF_6^- 又はカルボン酸エステルの陰イオンである。

【0036】

好ましくは、 X^1 、 X^2 、 Y^1 、及び Y^2 を全て水素とする。

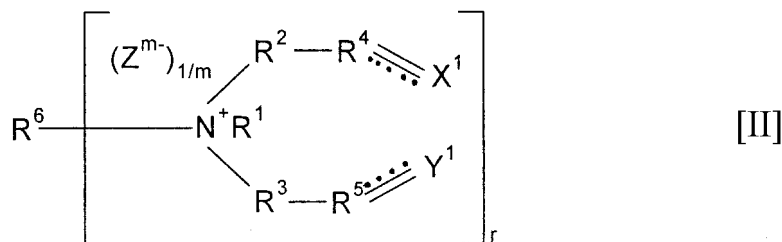
【0037】

望ましくは R^a 基に水素又はメチル基を含め、とくに望ましくは R^a 基を水素とする。

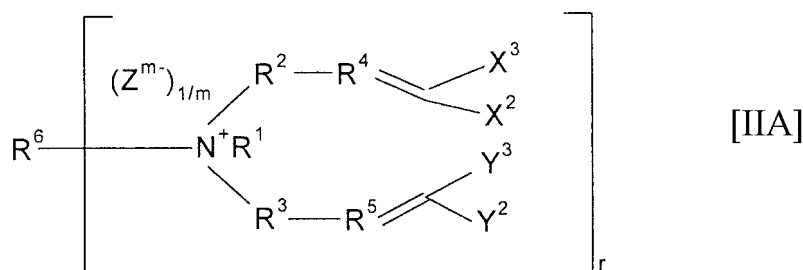
【0038】

本発明の方法で用いる好ましい化合物の一例は式[II]の化合物である。

40



とくに式[IIA]の化合物とすることが好ましい。

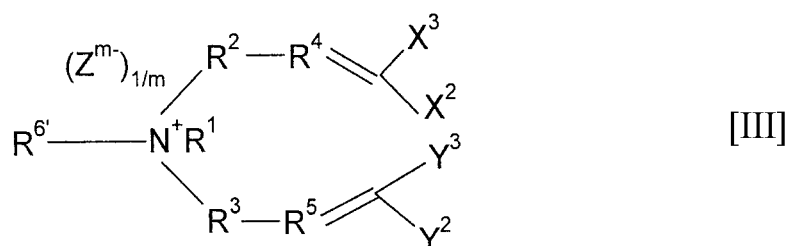


式 [I I] 及び式 [I I A] において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び点線の結合は何れも前述した式 [I] に関して定義した通りであり、 r は 1 以上の整数であり、 R^6 は原子価 r の架橋基（橋かけ基）、任意に置換されたヒドロカルビル基、ペルハロアルキル基、シロキサン基又はアミド基である。

10

【 0 0 3 9 】

式 [I I] 及び式 [I I A] の化合物において、 r を 1 とした場合に、化合物は容易に重合して R^6 基の性質に応じた様々な種類のポリマーを形成する。本発明の最も好ましい実施例は r を 1 とした化合物であるが、その理由は、極性液相と無極性液相との間の境界への配置を可能とする不連続的な（分離された）親水性領域及び疎水性領域を有する分子を簡単に作り出すことができるからである。このような好ましいモノマーは構造式 [I I I] で表すことができる。



20

式 [I I I] において X^2 、 X^3 、 Y^2 、 Y^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、式 [I] に関して前述した定義した通りであり、 R^6 は任意に置換されたヒドロカルビル基、ペルハロアルキル基、シロキサン基又はアミド基である。

【 0 0 4 0 】

本発明は、他の種類のポリマーにも適用することが可能である。例えば、式 [I I] の化合物において r が 1 より大きい場合は、重合によってポリマーネットワークを生成することができる。そのようなポリマーの一例は、 R^6 を架橋基（橋かけ基）とすると共に r を 2 以上の整数とした前述の式 [I I] の化合物であり、例えば r を 2 ~ 8 とし、好ましくは 2 ~ 4 としたものである。

30

【 0 0 4 1 】

これらの化合物を重合する際には、 R^6 基それ自体の性質と鎖重合停止剤の存在量と使用する重合条件とに応じて、生成されるネットワークの性質を選択することができる。架橋（橋かけ）基 R^6 の一例は特許文献 1 に記載されている。 r が 3 より大きい化合物は、一般的に親水性領域及び疎水性領域を有するモノマー及び対応するポリマーを提供することが一段と難しくなるので本発明で用いるにはあまり適していないが、 r が 2 の実施例は本発明で用いるのに適している。特定の理論によるわけではないが、 r が 2 の化合物は若干折れ曲がった構造（コンホメーション）をとることができ、その折れ曲がり構造により、一对の親水性ヘッド領域を境界に位置付けつつ両親水性ヘッド領域に連結された疎水性テール領域を親水性ヘッド領域から垂れ下げることができると考えられる。とくに好ましくは、 R^6 の部分のある程度曲がりやすい構造（柔軟なコンホメーション）とする。

40

【 0 0 4 2 】

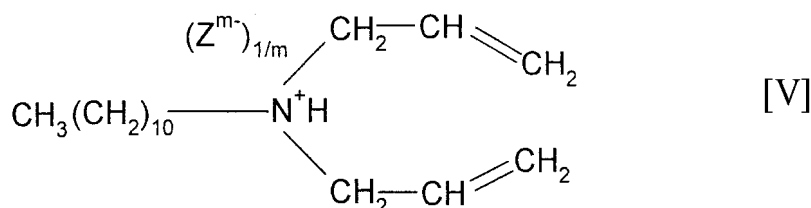
R^6 及び R^6 は、官能基で任意に置換又は挿入された直鎖又は分岐鎖のアルキル基とすることができる。

【 0 0 4 3 】

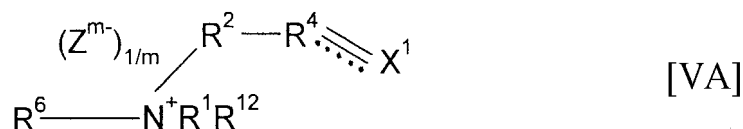
50

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{Z}^{\text{m-}})_{1/\text{m}} \quad \quad \quad (\text{Z}^{\text{m-}})_{1/\text{m}} \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \\
 \text{H}^+\text{N} \quad \quad \quad \text{---} (\text{CH}_2)_{10} \quad \quad \quad \text{---} \text{N}^+\text{H} \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagdown \\
 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad \text{[IV]}$$

他の実施例では、開始物質（原料物質）を式「V」の化合物とすることができる。



R¹が式[IB]でない実施例では、モノマーを式[VA]の構造式とすることが望ましい。式[VA]においてR⁶は前述した定義の通り又は前述した定義のR⁶とすることができる。



R¹ は、水素又はアルキル基とすることができ、好ましくは3個より少ない炭素原子を有するアルキル基、更に好ましくはメチル基とする。R¹ がアルキル基である場合は、より優れた洗剤効果が得られる。

好ましくは、モノマーを重合させるステップにおいてホモポリマー（１種類のモノマーからなるポリマー）を形成する。代替的に、モノマーを重合させるステップにおいて共重合ポリマーを形成してもよいが、その場合は、液体システムを供給するステップにおいて異なるモノマー単位を有するモノマーを供給する。異なるモノマーを架橋（橋かけ）結合の一部として使用してもよい。

第 2 の側面において本発明は、本発明の第 1 の側面の方法により形成されたバリヤーを提供する。

第 3 の側面において本発明は、本発明の第 1 の側面の方法により形成されたカプセルを提供する。

第 4 の側面において本発明は、本発明の第 1 の側面の方法により形成された膜を提供する。

第 5 の側面において本発明は、本発明の第 1 の側面の方法で定義されたモノマーの重合

【 0 0 5 2 】

【 0 0 5 3 】

【 0 0 5 4 】

10

【 0 0 5 5 】

20

【 0 0 5 6 】

30

【 0 0 5 7 】

40



50

体の KBr は、ジクロロメタン (DCM) に溶かして濾過することができる。モノマーは、乾燥シリカゲルを用いて取り出し、ドライ DCM により洗い出した。メタノール又はドライ DCM 中のモノマー溶液に、ヒドロペルフルオロ酸 (HPF₆) の 6 M 水溶液を加えて pH 5 ~ 6 程度の混合液とした。最後に、第 4 級アミンを残して水を蒸発させた。

【実施例 4】

【0058】

ステップ 1 : 実施例 3 で調製した第 4 級アミン (1) に、3 wt % のイルガキュア (Irgacure) 184 光開始剤を添加して緩やかに加熱 (程度) して溶かし、回転ミキサを用いて混合した。続いて、15 wt % 程度の脱イオン水を添加し、同様にして溶かした (この段階で、脱イオン水に代えて、カプセル化する他の極性液相を添加することができることに注意されたい)。

10

【0059】

ステップ 2 : 次に、アミン (1) 及び開始剤の水溶液に液体パラフィン (約 5 : 1 (パラフィン : モノマー混合液) の重量比で添加し、その混合液を 35 程度の加熱と回転ミキサによる 10 秒間の混合とにより強烈に混合してエマルジョンを形成した。

【0060】

ステップ 3 : 調製した直後のエマルジョンを皿 (例えばペトリ皿) に流し込み、厚さ 1 ~ 3 mm 程度の薄膜を形成する。形成した膜を紫外放射線に晒して (暴露して) 養生することにより、液体パラフィン中に固形カプセルを形成する。暴露する時間は紫外放射線源と暴露状況とに依存するが、この例では暴露を 2 段階とし、各段階を 1 秒以下として 60

20

【0061】

ステップ 4 : このように形成したカプセルを液体パラフィンからワットマン・フィルター紙を用いて濾過し (こし取り)、残留している液体パラフィンを適当な有機溶媒 (IPA 又はヘキサン等) を用いて洗浄した。開放空气中で乾燥させることにより、脱イオン水のカプセルを得ることができた。

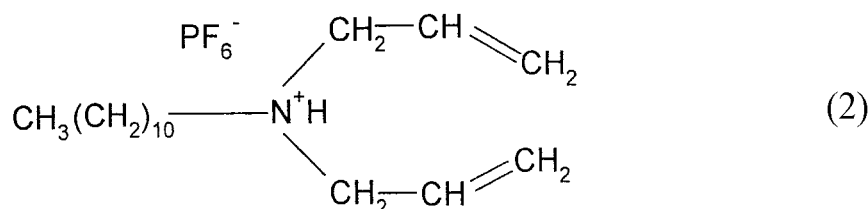
液体パラフィンに代えて、モノマーに対して同じ重量比率の鉱油又は石油を用いた場合にも、同じ結果を得ることができた。

【実施例 5】

【0062】

30

調製する目標分子を式 (2) に示す。



合成方法は、18.7 g の 1 - ブロウンデカンと 7.7 g のジアリルアミンと 38.5 g の K₂CO₃ とを用いた点を除き、実施例 3 において上述した方法と同様である。

【実施例 6】

40

【0063】

蒸留したてのジアリルアミン (67 g、0.69 モル) を無水エタノール (100 ミリリットル) 及び無水 K₂CO₃ (270 g、4.14 モル) に添加し、半時間かき混ぜた。次いで、1,10 - ジブロモデカン (100 g、0.33 モル) を添加し、混合液を 96 時間還流させた。室温に冷ましたのち固形分を濾過により取り除き、その後に残留しているジアリルアミン及びアルコール (エタノール) をバキューム式 (真空状態) で除去した。この混合液に 100 ミリリットルのジクロロメタンを添加し、更なる沈殿物を濾過により取り除いた。更に、残留しているジアミン生成物及びジクロロメタンを水中で 1 回洗浄したのち、塩性及び水性相を除去した。その混合物を分子ふるい (4A) によって更に乾燥させのち、ジクロロメタンをバキューム式 (真空状態) で除去した。その生成物をシ

50

リカ及びジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーにより更に精製し、ジクロロメタン除去後のクリアオイル（精製油）を製造した（収率 65 %）。

【0064】

水素の第 4 級アンモニウム・モノマーへの変換

無機陰イオンの塩を製造する 4 級化処理は、2 - プロパノール（プロピルアルコール）中のジアミンに、水又はアルコール溶液中で凝集した無機酸を、混合液が若干酸性になるまで添加することによって行った。その溶液を分子ふるい（4 A）によって乾燥させたのち、2 - プロパノールをバキューム式（真空状態）で除去した。同様な手法により有機酸を添加し、その有機酸を化学量論的にほぼ極僅かに超過させることによって有機塩を製造した。このようにして目標分子（1）を調製した。

10

【0065】

メチルの第 4 級アンモニウム・ヨウ化物への変換

ジアミンに対して僅かな超過する量のヨウ化メチルのジクロロメタン溶液を添加し、混合物を 6 時間還流させた。全てのヨウ化メチル及びジクロロメタンをバキューム式（真空状態）で除去し、その生成物をジクロロメタン及び塩水で 2 回洗浄したのち分子ふるい（4 A）によって乾燥させた。ジヨウ化メタンをバキューム式（真空状態）で除去することにより、オフホワイト色の固形物を得た（収率 96 %）。

この実施例 6 の手順により調製したモノマーを、実施例 4 の方法に従って重合させた。

【実施例 7】

【0066】

更なるカプセル化の実験として、実施例 1、4 及び 6 で説明した手順を用いて、漂白剤、過酢酸（35 % の水溶液）、ホウ酸（25 % の水溶液）、及び次亜塩素酸ナトリウム（5 % の水溶液）をカプセル化した。全ての場合において、溶液（液相）のペイロード（荷重）がカプセルの全重量の 20 % を占めており、残りをモノマー／ポリマーが占めていた。本実験では、目標分子（1）と共に、 PF_6^- 陰イオンを Cl^- 及び I^- により置換したモノマーを用いた。

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2006/002806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J13/18 B01J13/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 857 406 A (SCHWAB GERHART [US] ET AL) 15 August 1989 (1989-08-15)	1-30, 32-35, 38-46
Y	abstract column 1, line 58 - line 61 column 2, line 49 - column 3, line 18 column 3, line 24 - line 44 column 3, line 52 - line 56 column 4, line 25 - line 32 column 4, line 49 - line 53 column 5, line 1 - line 11 ----- -/--	31,36,37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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 document 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2006

Date of mailing of the international search report

04.12.2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Verissimo, Sônia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/002806

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 169 622 A (KOPOLOW STEPHEN L [US] ET AL) 8 December 1992 (1992-12-08)</p> <p>abstract column 2, line 8 - line 13 column 2, line 43 - line 55 column 3, line 59 - column 4, line 9 column 11, line 27</p> <p>-----</p>	<p>1-15,19, 21,25, 26, 39-42, 44,46</p>
X	<p>GB 2 133 374 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 25 July 1984 (1984-07-25)</p> <p>abstract page 1, line 58 - page 2, line 3 page 2, line 64 - page 3, line 12 page 4, line 12 - line 14 example 1.3</p> <p>-----</p>	<p>1-18,21, 25,41-46</p>
X	<p>US 4 157 983 A (GOLDEN RONALD [US]) 12 June 1979 (1979-06-12)</p> <p>abstract column 1, line 32 - line 42 column 4, line 3 - line 11 claim 1</p> <p>-----</p>	<p>1-15,21, 25,41, 42,44,46</p>
Y	<p>WO 00/06610 A2 (SECR DEFENCE [GB]; BLACKWOOD KEITH MORAY [GB]; MILNE PAUL EDWARD YOUNG) 10 February 2000 (2000-02-10) cited in the application</p>	<p>31,36,37</p>
A	<p>page 2, line 21 - page 3, line 29 abstract page 4, line 4 - line 11 page 10, line 9 - line 22 page 22, line 14 - page 23, line 25 page 25, line 13 - line 26 page 30, line 10 - line 12 claims 1-26</p> <p>-----</p>	<p>19-40</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2006/002806

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4857406	A	15-08-1989	NONE	
US 5169622	A	08-12-1992	NONE	
GB 2133374	A	25-07-1984	AU 550246 B2	13-03-1986
			AU 2307484 A	19-07-1984
			BE 898677 A1	13-07-1984
			CA 1236618 A1	10-05-1988
			DE 3401056 A1	19-07-1984
			ES 8505397 A1	01-09-1985
			FR 2539326 A1	20-07-1984
			IT 1206123 B	14-04-1989
			JP 1595506 C	27-12-1990
			JP 2022775 B	21-05-1990
			JP 59129281 A	25-07-1984
			KR 8700700 B1	07-04-1987
US 4157983	A	12-06-1979	NONE	
WO 0006610	A2	10-02-2000	AU 5176099 A	21-02-2000
			EP 1107997 A2	20-06-2001
			GB 2354248 A	21-03-2001
			JP 2002521531 T	16-07-2002
			US 6559261 B1	06-05-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バンクロフト, ジョン, リンドリー

イギリス国 シーダブリュー 6 9 ビーティー, チェシャー, ターボーレイ, リトル・プトワース, ユー・トリー・クローズ 1

(72)発明者 ロルフ, ジェームズ

イギリス国 ジーエル 5 4 5 ディーキュー, グロスターシャー, トッディングトン, チャーチ・レーン, パーク・ビュー (番地なし)

F ターム(参考) 4H006 AA03 AB46

4J011 AC04 CC10 FB01 HA08 HB16 HB17 KB26 KB30 PA56 PC02

PC06 PC07

4J100 AN14P CA01 EA12 FA03 FA18 FA19 FA20 FA21 GC07 JA61