

(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2005-509518

(P2005-509518A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B01J 13/04

H05B 33/14

H05B 33/20

// A61K 9/50

F I

B01J 13/02

H05B 33/14

H05B 33/14

H05B 33/20

A61K 9/50

テーマコード (参考)

3K007

4C076

4G005

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545471 (P2003-545471)

(86) (22) 出願日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(85) 翻訳文提出日 平成16年5月20日 (2004.5.20)

(86) 国際出願番号 PCT/US2002/037246

(87) 国際公開番号 W02003/043813

(87) 国際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(31) 優先権主張番号 09/989,359

(32) 優先日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 10/298,419

(32) 優先日 平成14年11月14日 (2002.11.14)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 504195141

ベイレス ロバート ジー.

アメリカ合衆国 ジョージア州 マリエッ

タ ピードモント ロード 1050 ナ

ンバー 176

(74) 代理人 100102978

弁理士 清水 初志

(74) 代理人 100108774

弁理士 橋本 一憲

(74) 代理人 100128048

弁理士 新見 浩一

(72) 発明者 ベイレス ロバート ジー.

アメリカ合衆国 ジョージア州 マリエッ

タ ピードモント ロード 1050 ナ

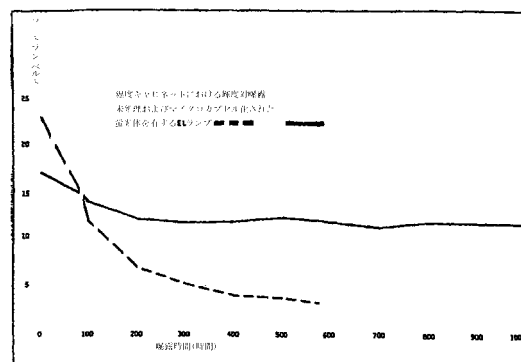
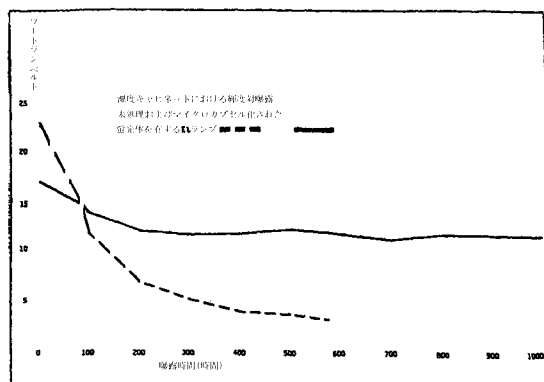
ンバー 176

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル化された粒子およびその製造方法

## (57) 【要約】

水分に対する改善された抵抗性および延長された放出能力を有するマイクロカプセル化粒子は、フィルム形成する、架橋された、加水分解された重合体の粒子をマイクロカプセル化することによって製造される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

物質をマイクロカプセル化する方法であって、

A. フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体と、重合体のための有機非極性溶媒であって、物質の粒子のための溶媒ではない溶媒と混合する工程；

B. 混合物を攪拌して、溶媒中で重合体の溶液を形成する工程；

C. 攪拌を続けた条件下で、溶液に物質の粒子を添加し、ここで物質粒子を溶液に分散させる工程；

D. 溶液の相分離を誘導し、重合体を溶液から分離して、重合体のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子上に形成させ、かつ被覆する工程；および、

E. 攪拌を続けた条件下で、架橋剤を溶液に添加して、それぞれの物質粒子上のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子を架橋し、かつその周りを硬化させる工程を含み、

これにより、マイクロカプセル化された物質粒子が、その他のフィルム形成重合体を使用してマイクロカプセル化された物質粒子と比較して、水分に対する改善された不浸透性を有する方法。

10

## 【請求項 2】

物質が蛍光体である、請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

物質が重合体発光ダイオードである、請求項1記載の方法。

## 【請求項 4】

物質が有機発光ダイオードである、請求項1記載の方法。

20

## 【請求項 5】

フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体が、ポリ（エチレン酢酸ビニル）である、請求項1記載の方法。

## 【請求項 6】

有機非極性溶媒がトルエンである、請求項1記載の方法。

## 【請求項 7】

相分離が、綿実油、トウモロコシ油、亜麻仁油、大豆油、またはこれらの油のうちの2つまたはそれ以上の混合物の添加によって誘導される、請求項1記載の方法。

## 【請求項 8】

架橋剤がジイソシアネートまたはポリイソシアネートである、請求項1記載の方法。

30

## 【請求項 9】

架橋剤がトルエンジイソシアネートである、請求項8記載の方法。

## 【請求項 10】

架橋剤がトルエンジイソシアネート-トリメチロールプロパン付加物である、請求項8記載の方法。

## 【請求項 11】

重合体が約42～約46パーセント加水分解される、請求項1記載の方法。

## 【請求項 12】

水分に対する改善された不浸透性を有するマイクロカプセル化された物質であって、マイクロカプセル化された物質が：

40

A. フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体と、重合体のための有機非極性溶媒であって、物質の粒子のための溶媒ではない溶媒と混合する工程；

B. 混合物を攪拌して、溶媒中で重合体の溶液を形成する工程；

C. 攪拌を続けた条件下で、溶液に物質の粒子を添加し、ここで物質粒子を溶液に分散させる工程；

D. 溶液の相分離を誘導し、重合体を溶液から分離して、重合体のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子上に形成させ、かつ被覆する工程；および、

E. 攪拌を続けた条件下で、架橋剤を溶液に添加して、それぞれの物質粒子上のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子を架橋し、かつその周りを硬化させる工程を含み、

50

これにより、マイクロカプセル化された物質粒子が、その他のフィルム形成重合体を使用してマイクロカプセル化された物質粒子と比較して、水分に対する改善された不浸透性を有する方法によって製造されるマイクロカプセル化された物質。

【請求項 1 3】

フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体が、ポリ(エチレン酢酸ビニル)である、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 1 4】

有機非極性溶媒がトルエンである、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 1 5】

相分離が、綿実油、トウモロコシ油、亜麻仁油、大豆油、またはこれらの油のうちの2つまたはそれ以上の混合物の添加によって誘導される、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。 10

【請求項 1 6】

架橋剤がジイソシアネートまたはポリイソシアネートである、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 1 7】

架橋剤がトルエンジイソシアネートである、請求項6記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 1 8】

架橋剤がトルエンジイソシアネート-トリメチロールプロパン付加物である、請求項6記載のマイクロカプセル化された物質。 20

【請求項 1 9】

重合体が約42～約46パーセント加水分解される、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 2 0】

物質が蛍光体である、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 2 1】

物質が重合体発光ダイオードである、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。

【請求項 2 2】

物質が有機発光ダイオードである、請求項12記載のマイクロカプセル化された物質。 30

【請求項 2 3】

蛍光体粒子をマイクロカプセル化する方法であって、

A. フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体と、重合体のための有機非極性溶媒であって、物質の粒子のための溶媒ではない溶媒と混合する工程；

B. 混合物を攪拌して、溶媒中で重合体の溶液を形成する工程；

C. 攪拌を続けた条件下で、溶液に物質の粒子を添加し、ここで物質粒子を溶液に分散させる工程；

D. 溶液の相分離を誘導し、重合体を溶液から分離して、重合体のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子上に形成させ、かつ被覆する工程；および、

E. 攪拌を続けた条件下で、架橋剤を溶液に添加して、それぞれの物質粒子上のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子を架橋し、かつその周りを硬化させる工程を含み、 40

これにより、マイクロカプセル化された物質粒子が、その他のフィルム形成重合体を使用してマイクロカプセル化された物質粒子と比較して、水分に対する改善された不浸透性を有する、マイクロカプセル化する方法。

【請求項 2 4】

フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体が、ポリ(エチレン酢酸ビニル)である、請求項23記載の方法。

【請求項 2 5】

有機非極性溶媒がトルエンである、請求項23記載の方法。

【請求項 2 6】

相分離が、綿実油、トウモロコシ油、亜麻仁油、大豆油、またはこれらの油のうちの2つまたはそれ以上の混合物の添加によって誘導される、請求項23記載の方法。

【請求項27】

架橋剤がジイソシアネートまたはポリイソシアネートである、請求項23記載の方法。

【請求項28】

架橋剤がトルエンジイソシアネートである、請求項27記載の方法。

【請求項29】

架橋剤がトルエンジイソシアネート-トリメチロールプロパン付加物である、請求項27記載の方法。

【請求項30】

重合体が約42～約46パーセント加水分解される、請求項23記載の方法。

【請求項31】

工程が逐次的である、請求項1記載の方法。

【請求項32】

マイクロカプセル化された蛍光体粒子が、電子発光適用において有用である、請求項23記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2001年11月20日に出願された米国特許出願第09/989,359号の一部継続出願である。

【0002】

技術分野

本発明は、マイクロカプセル化された粒子に関する。より特定の局面において、本発明は、電子発光適用において有用であるマイクロカプセル化された粒子に関する。本発明は、これらの粒子のマイクロカプセル化のための方法にも関する。

【0003】

本発明は、蛍光体粒子のマイクロカプセル化に関して特に詳細に記述する。しかし、本発明は、医薬、有機溶媒、有機油、色素、染料、エポキシ樹脂、無機塩類、その他などのその他の物質粒子のマイクロカプセル化に適用できるものとして理解される。

【0004】

加えて、この発明は、重合体（または、重合体の）発光ダイオード（PLEDとも称する）のマイクロカプセル化および有機発光ダイオード（OLEDとも称する）のマイクロカプセル化に適用できる。

【0005】

一般的な用語において、PLEDは、2本の適当な電極の間に短い距離でドーパ接合されていない重合体をはさむことによって作成される薄膜ディスプレイである。重合体は、電気にさらされた場合に、発光する。PLEDは、全スペクトルのカラーディスプレイを可能にする。

【0006】

一般的な用語において、OLEDは、1本は、金属製の陰極で、1本は、透明な陽極（通常ガラスである）の2本の電荷を持つ電極の間に、カーボンに基づいたフィルムをはさみこんだディスプレイ装置である。有機フィルムは、正孔注入層、正孔輸送層、放射層、および電子輸送層から成る。電圧がOLEDセルに印加されると、注入された正や負の電荷は、放射層において再び結合し、電気発光光（electroluminescent light）を引き起こす。

【背景技術】

【0007】

発明の背景

マイクロカプセル化された粒子は、従来技術において既知である。Baylessら、米国特許第3,674,704号（1972）は、媒体を製造する液体中において、カプセルが水または水溶

10

20

30

40

50

液を含む微小カプセルをまとめて製造する方法を開示する。この特許は、カプセル壁材料が狭く特定された程度に加水分解される（38～50パーセント加水分解される）ポリ（エチレン酢酸ビニル）である微小カプセルを製造するための特異的な方法を開示する。

【0008】

Bayless、米国特許第4,107,071号（1978）は、比較的不透過性の、圧縮された保護壁によって囲まれたカプセルコア材料を有するマイクロカプセルを開示し、またこのようなマイクロカプセルを製造する方法を開示する。

【0009】

液相 - 液相分離を用い、カプセル化するためにカプセルコア材料を包囲するカプセル壁材料を提供する、一般的なカプセル化の方法は、Millerら、米国特許第3,155,590号；Powellら、米国特許第3,415,758号；およびWagnerら、米国特許第3,748,277号に開示されている。 10

【0010】

その他の従来技術の参照は、電子発光蛍光体のカプセル化を開示しており；たとえば、Budd、米国特許第5,968,698号（1999）を参照されたい。その上、従来技術では、二酸化ケイ素を含むコーティングを有する発光粉末のコーティングを開示している；Opitzら、米国特許第5,744,233号（1998）を参照されたい。

【0011】

蛍光体粒子は、フラットパネルディスプレイおよび装飾、陰極線管、蛍光照明器具、その他などの種々の適用において使用される。蛍光体粒子による発光または光放射は、熱（熱発光）、光（光ルミネセンス）、高エネルギー放射線（たとえば、X線またはeビーム）、または電界（電気発光）の適用によって刺激されてもよい。 20

【0012】

種々の理由のため、従来技術では、所望の特性の水分に対する不浸透性および延長された放出能力を有するマイクロカプセル化された粒子を提供することができない。したがって、大幅に改善された特性を有するマイクロカプセル化された粒子について産業上の必要性がある。

【発明の開示】

【0013】

発明の概要

簡単に述べると、本発明は、水分による有害作用に対して増大された抵抗性を有し、かつその延長された期間にわたって機能することが可能である（すなわち、放出能力が延長された）マイクロカプセル化された粒子を提供する。また、本発明は、これらの粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供する。 30

【0014】

従来技術に従って製造された（すなわち、本発明に従って製造されていない）同様のマイクロカプセル化された粒子と比較した場合、本発明のマイクロカプセル化された粒子の上記の利点は、明らかである。

【0015】

本願において使用される場合、以下の用語は、示された定義を有する：

「水分に対する不浸透性」 - 水分の取り込みを防止し、または実質的に除去し、これにより水分の有害作用を避ける能力。

「改善された」 - 従来技術において開示されており、かつ本発明に従ってマイクロカプセル化されていないマイクロカプセル化された粒子と比較したもの。

【0016】

以下においてさらに詳細に理解されると思われるが、本発明のマイクロカプセル化された粒子は、従来技術のマイクロカプセル化された粒子の対応する特徴に等しいか、またはこれを超えて有意に改善されたか、いずれかのその他の特徴を有する。

【0017】

したがって、本発明の目的は、マイクロカプセル化された粒子を提供することである。 50

## 【 0 0 1 8 】

本発明のもう一つの目的は、水分に対する改善された不浸透性を有するマイクロカプセル化された粒子を提供することである。

## 【 0 0 1 9 】

本発明のもう一つの目的は、延長された放出能力を有するマイクロカプセル化された粒子を提供することである。

## 【 0 0 2 0 】

本発明のもう一つの目的は、マイクロカプセル化された蛍光体粒子を提供することである。

## 【 0 0 2 1 】

本発明のもう一つの目的は、マイクロカプセル化された重合体発光ダイオードを提供することである。

## 【 0 0 2 2 】

本発明のもう一つの目的は、マイクロカプセル化された有機発光ダイオードを提供することである。

## 【 0 0 2 3 】

本発明のさらにもう一つの目的は、水分に対して改善された不浸透性を有するマイクロカプセル化された蛍光体粒子を提供することである。

## 【 0 0 2 4 】

本発明のさらにもう一つの目的は、延長された放出能力を有するマイクロカプセル化された蛍光体粒子を提供することである。

## 【 0 0 2 5 】

本発明のさらにもう一つの目的は、粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 2 6 】

本発明のさらにもう一つの目的は、水分に対して改善された不浸透性を有するマイクロカプセル化された粒子を製造するために、粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 2 7 】

本発明のさらにもう一つの目的は、延長された放出能力を有するマイクロカプセル化された粒子を製造するために、粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 2 8 】

本発明のさらにもう一つの目的は、蛍光体粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 2 9 】

本発明のさらにもう一つの目的は、重合体発光ダイオードをマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のさらにもう一つの目的は、有機発光ダイオードをマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 3 1 】

本発明のさらにもう一つの目的は、水分に対して改善された不浸透性を有するマイクロカプセル化された蛍光体粒子を製造するために、蛍光体粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 3 2 】

本発明のさらにもう一つの目的は、延長された放出能力を有するマイクロカプセル化された蛍光体粒子を製造するために、蛍光体粒子をマイクロカプセル化するための方法を提供することである。

## 【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

本発明のこれらの並びにその他の目的、特徴および利点は、次の詳細な記述から明らかになる。

【0034】

発明の詳細な説明

本発明は、マイクロカプセル化された粒子、特にマイクロカプセル化された蛍光体粒子であって：

フィルムを形成する、架橋可能な、加水分解された重合体と、重合体のための有機非極性溶媒であって、物質の粒子のための溶媒ではない溶媒と混合する工程；

混合物を攪拌して、溶媒中で重合体の溶液を形成する工程；

攪拌を続けた条件下で、溶液に物質の粒子を添加し、ここで物質粒子を溶液に分散させる工程； 10

溶液の相分離を誘導し、重合体を溶液から分離して、重合体のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子上に形成させ、かつ被覆する工程；および、

攪拌を続けた条件下で、架橋剤を溶液に添加して、それぞれの物質粒子上のフィルム様の被覆を、それぞれの物質粒子を架橋し、かつその周りを硬化させるの工程を含む方法によって製造されるマイクロカプセル化された粒子に関する。

【0035】

本発明の方法によって製造されるマイクロカプセル化された物質粒子は、従来技術によるその他のフィルム形成重合体によってマイクロカプセル化された物質粒子と比較して、水分に対して改善された不浸透性を有する。 20

【0036】

上記したように、本発明は、蛍光体粒子に関して特に詳細に記述するが、本発明は、上記したものなどのその他の物質粒子のマイクロカプセル化に有効に使用することもできることが理解される。

【0037】

本発明のマイクロカプセル化された蛍光体は、コアを形成した蛍光体を、典型的には微粒子の形態で、およびコアを囲んで、密封されたフィルム様の被覆を含む。被覆は、蛍光体を水分に対する曝露の低下から保護するために、水分（特に水）に対する不浸透性が十分な、加水分解され、架橋された重合体を含むが、架橋された重合体は、発光状態に蛍光体を励起させるための照射エネルギーの伝達に十分に許容的である。したがって、本発明のマイクロカプセル化は、特に発光適用の使用のために適している。 30

【0038】

本発明の方法において、蛍光体粒子は、フィルム形成重合体および蛍光体粒子のためではなく、重合体のための溶媒である液体媒体と混合される。混合物を攪拌して、液体媒体に重合体を溶解し、溶液の全体にわたって蛍光体粒子を分散させる。コアセルベーションプロセスを行って、溶液の相分離を誘導して重合体を液体媒体から分離し、蛍光体粒子に重合体のフィルム様の被覆を被覆する。次いで、蛍光体粒子を囲んでいる重合体の被覆を架橋して重合体を硬化させ、重合体の被覆を、蛍光体粒子を水分に対する曝露の低下から保護するために十分に不浸透性にする。重合体 - カプセル化された蛍光体粒子を溶液から回収し、洗浄し、次いで必要に応じて乾燥する。 40

【0039】

本方法から蛍光体カプセルを回収することにより、好ましくは、重合体の被覆をハロゲン化炭化水素と接触させて、重合体の被覆を生じさせて蛍光体粒子を被覆し、重合体の被覆の水不浸透性を増強させる。好ましいハロゲン化炭化水素は、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンおよびジブロモテトラフルオロエタンである。

【0040】

フィルムを形成し、架橋可能な、加水分解された重合体

重合体は、実質的に誘電体であり、好ましくは約2.2未満、好ましくは約1.8～約2.2の範囲の誘電率であるべきである。マイクロカプセル化の保護性のフィルム様の被覆を形成するために、種々の重合体を使用してもよい。好ましい重合体は、加水分解性の、架橋可 50

能なエチレン酢酸ビニル共重合体である。特定の適用については、重合体は熱分解されるべきである。

【0041】

本発明に使用するための好ましいフィルム形成重合体は、約60～約88モルパーセントのエチレンを含み、酢酸ビニル基の約38～約55パーセント（好ましくは約42～約46パーセント）がビニルアルコール基に加水分解されて、架橋のための反応部位を提供するポリ（エチレン酢酸ビニル）である。重合体を溶解するための好ましい液体媒体は、トルエンである。

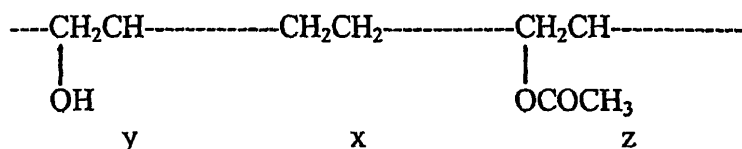
【0042】

重合体のカプセル壁材料は、蛍光体コア材料を湿らせる任意のフィルム形成重合体材料であることができる。カプセル壁材料は、好ましくは、いくらかの酢酸ビニル基が、次の架橋のための反応部位を提供するためにビニルアルコール基に加水分解されている部分的に加水分解されたポリ（エチレン酢酸ビニル）である。ポリ（エチレン酢酸ビニル）壁を形成する材料の加水分解の程度は、約38～約55パーセントの比較的幅広い範囲内であり、好ましくは、約44～約46パーセントの範囲内であり得る。

10

【0043】

したがって、部分的に加水分解されたエチレンおよび酢酸ビニルの共重合体は、エチレン基、酢酸ビニル基、およびビニルアルコール基を含み、一般的な公式によって表すことができる：



20

式中、

x、y、およびzが、それぞれエチレン、ビニルアルコール、および酢酸ビニルのモル分数を表す。加水分解の程度に関して、存在するビニルアルコール基および酢酸ビニル基の合計に対するビニルアルコール基のモル比率は、約0.15～約0.7である。また、存在するエチレン基の量は、重要であり、約60～約88モルパーセントであり得る。換言すると、エチレン基、ビニルアルコール基、および酢酸ビニル基の合計に対するエチレン基のモル比率は、約0.6～約0.88であり得る。

30

【0044】

本発明を実施するために適した部分的に加水分解されたポリ（エチレン酢酸ビニル）は、約50,000の分子量および約5～約70のメルトインデックス（190 において10分間、2160グラムの力を使用する）、好ましくは約35～約45のメルトインデックスを有する。共重合体の分子量は、分子量が非常に高い場合を除いてあまり重要ではなく、共重合体は、マイクロカプセル化系の大部分を形成する液体媒体に、比較的不溶性であると考えられる。共重合体の分子量がかなり低い場合、相分離をマイクロカプセル化の間に誘導することが困難である場合がある。その他の適切な重合体壁材料は、ポリ（ビニル-ホルマル）重合体、ポリ（ビニル-ブチラル）重合体、アルキル化されたセルロース（たとえば、エチルセルロース）、アシル化されたセルロース（たとえば、セルロースアセテートブチレート）などである。

40

【0045】

非極性の有機溶媒

本方法のための液体媒体として役立つ典型的な事例となる水不混和性液体は、重合体壁材料のための溶媒であり、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼンなどの液体芳香族炭化水素；およびトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、塩化メチルなどの液体ハロゲン化炭化水素を含む。また、シクロヘキサノール、メチルイソブチルケトン、1-メチル-2-ピロリドン、ブタノールなどの溶媒が適している。

【0046】

50



マイクロカプセル化された物質粒子

好ましくは、本発明に使用される蛍光体粒子は、一般に横断面の大きさが約1～約100マイクロメートル、好ましくは約5～約50マイクロメートルの範囲のマイクロ微粒子形態のものである。液体媒体は系の主要な構成要素を構成し、かつ重合体は系で最も小さな構成要素を構成するように、蛍光体粒子、重合体、および液体媒体は、最初の混合物を形成する際に比較的釣り合っている。

【0047】

上記したように、本発明に従って製造されるマイクロカプセル化物は、水不透過性の重合体材料の保護壁または被覆によってカプセル化される蛍光体粒子で構成されるコアを有する。このようなマイクロカプセル化物は、道路標識、交差点、住宅番号、計器板、航空機内部、腕時計文字盤、計算機ディスプレイ、陰極線管、その他を照らすために有用である。

10

【0048】

どの蛍光体がマイクロカプセル化されるかに依存して、マイクロカプセル化物は、電流の印加によって、電子による影響を受けて、電磁放射の吸収、またはその他の活性化手段によって、これらの発光状態に活性化されてもよい。

【0049】

典型的な蛍光体は、以下のものを含む：

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

20

などの酸素優位の蛍光体、亜鉛、カドミウム、および水銀の硫化物、セレン化物、並びにテルル化物などのダイヤモンド-格子蛍光体、例えば $\text{ZnS:AgCl}$ ； $\text{ZnS:CuCl}$ ；並びに活性化補助因子（ハロゲン、Al、Ga、およびInなど）とともに、その他の活性化物質（Mn(II)、P、As、Sb、V、Fe、およびTiなど）によって活性化された $\text{ZnS:MnCl}$ および $\text{ZnS}$ 、並びに、AgまたはCuのいずれかと希土類の組み合わせによって活性化された $\text{ZnS}$ ； $\text{ZnS}$ について上記したものと同一活性化物質および活性化補助因子と $\text{CdS}$ ；アルカリ土類硫化物、たとえばユウロピウム、セリウム、銅、マンガン、サマリウムまたはビスマスを含む $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、その他、または $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaP}$ ；並びにスチルベン、ナフタレン、アントラセン、およびフェナントレンなどの有機蛍光体。

30

【0050】

蛍光体は、Kirk-Othmer、Encyclopedia of Chemical Technology、John Wiley & Sons、(2 ed. 1967)、ページ616-631に詳述されており、この考察は、本願に参照として組み入れられる。蛍光体の理論上の局面、並びに特定の一般の蛍光体およびこれらの特性のリストに関する考察は、Theculis、Encyclopedic Dictionary of Physics、(Pergamon Press、Oxford 1962)、ページ368-372において見出され、この考察は、本願に参照として組み入れられる。

40

【0051】

電気発光（これは、電子および正孔電流（hole current）の放射性組換えによって、光エネルギーへの電気エネルギー源の直接的変換として定義される）によってマイクロカプセル化された蛍光体を励起することを望む場合は、硫化亜鉛（特に、銅の一部が銅の硫化物の第二相として終わる銅活性化物質で調製されたもの）がコア材料として好ましい。電子発光法における放出は、紫外線刺激下で観察される光ルミネセンスと同様である。1/32インチ未満の厚みを有する可動性の電子発光ランプを、読み出し、計器板照明、記号標識

50

、その他を含む多くの適用において使用した。

【0052】

電気発光の総合的な総説については、H. F. Ivy、IRE Trans. Electron Devices 6、203 (1959)；J. Electronchem. Sec. 108、590 (1961)；Electrochem. Technol 1、42 (1963)；H. K. Henisch、Electroluminescence、Pergamon Press、New York、1962；および H. F. Ivey、Electroluminescence and Related Effects、Academic Press、Inc.、New York、1963を参照されたい。また、電気発光は、その他の化合物のうちのAnS：Cu；ZnTe：Cu；SiC；GaP；およびGaAsの単結晶において観察された。これらの例の多くでは、刺激は、pn接合のキャリア注入に起因する。

【0053】

マイクロカプセルは、蛍光体を電界によって活性化するために、典型的には、蛍光体粒子を囲んでいるマトリックスの媒体類が、約10～約20の範囲の誘電率を有するべきであるマトリックス中に支持されていると考えられる。

【0054】

基質および典型的な標識の被覆に対して交流を適用することにより、電磁界が生じ、これにより、支持マトリックス内でマイクロカプセル内の蛍光体粒子が生じる電磁波エネルギーに対して供され、蛍光体に発光を生じる。このマイクロカプセル化内の蛍光体粒子の電気発光は、当業者が認識すると考えられるメッセージのパターンで、およびかなりの距離において、および霧、雨、雪、その他の条件の下で容易に見えると理解される照明ディスプレイを作成する。交流の容易な供給源を使用できない環境において使用されるディスプレイについては、電池からなどの直流形態の電気を基質に供給し、電気エネルギー源を交流に変換するためのインバータを介してカバーしてもよい。

【0055】

本発明のマイクロカプセル化された蛍光体は、また、スクリーン上に沈着することができ、陰極線管内において、その後に壁または被覆の重合体材料が、熱分解または燃焼などによって破壊され得る。結果として、カプセル化されていない蛍光体がスクリーンに沈着される。蛍光体粒子を沈着させるためのこの方法は、蛍光体が制御された方法で沈着される場合に有用であると思われる。この場合、壁材料は、蛍光体に悪影響を与えない比較的低い温度において熱分解によって破壊されなければならない。エチレン酢酸ビニル共重合体、並びにその他の代わりの重合体は、この目的に適している。

【0056】

基本的には、蛍光体粒子を含むマイクロカプセル化物は、(a)蛍光体、(b)フィルム形成重合体材料および、(c)蛍光体ではなく、重合体材料を溶解することができる水に混和しない液体媒体を混在させることによって生成させることができる。好ましい態様において、蛍光体は、約1マイクロメートル～約100マイクロメートルの範囲、好ましくは約5マイクロメートル～約50マイクロメートルの範囲の平均直径を有する蛍光体粒子の形である。

【0057】

蛍光体物質は、液体状態でマイクロカプセル化することができ、これは、一部の有機蛍光体を使用する有用な方法である。個々の微小コア形成実体として蛍光体粒子を分散させるために、生成された混合物を攪拌し、液体媒体が系の主要な構成要素を構成する攪拌された系を形成させる。次いで、重合体フィルム形成材料を液体媒体に溶解させる。次に、攪拌された系内において相分離を誘導し、液体媒体から重合体材料を分離して、蛍光体コアのまわりの重合体材料のフィルム様の被覆を形成させる。次に、被覆内の重合体材料を架橋して、蛍光体コアのまわりに保護壁を形成させる。最後に、水に対する壁の抵抗性を増強するために、保護壁を十分な時間ハロゲン化炭化水素によって接触してもよく、次いで洗浄して乾燥した。

【0058】

銅が添加された硫化亜鉛などの蛍光体粒子をマイクロカプセル化するための好ましい方法は、フィルム形成壁材料として有機液体媒体および部分的に加水分解されたエチレン酢酸ビニル共重合体を使用して、蛍光体粒子を液相 - 液相分離タイプのコアセルベートでマ

10

20

30

40

50

マイクロカプセル化プロセスに供することを含む。このプロセスによって形成されるマイクロカプセルのフィルム様の重合体壁を、その後に架橋することによって硬化させて、水に対する抵抗性を増強するために、低温沸騰している炭化水素と接触させることができる。次いで、乾燥および濾過の間にこれらが凝集することに対する抵抗性を改善するために、好ましくはマイクロカプセル実体を、微細に分割されたシリカゲルで処理する。

#### 【0059】

##### 溶液の相分離

本発明は、典型的には相分離誘導物質を混合物に導入することによって、種々の方法で相分離を誘導し得ることを想定する。たとえば、フィルム形成重合体が、優先的に蛍光体粒子を被覆するように、フィルム形成重合体に対してよりも、蛍光体粒子に対して低い親和性を有する相補重合体材料を、液体媒体に溶解してもよい。

10

#### 【0060】

または、フィルム形成重合体または蛍光体粒子のための溶媒ではない非重合体材料を、相分離誘導物質として使用してもよい。もう一つの変形例において、相分離は、任意の相分離誘導物質を系に導入するか否かにかかわらず、フィルム形成重合体が液体媒体中で一般に不溶性となる温度に系の温度を調整することによって誘導されてもよい。理解されるように、本方法のこの工程は、使用する特定のフィルム形成重合体に依存して、系を冷却することまたは加熱することのいずれかを含んでもよい。

#### 【0061】

使用する際に、相分離誘導物質を最初の混合工程の間か後のいずれかにおいて系に導入してもよい。さらなる変形例として、フィルム形成重合体および相分離誘導物質を、最初お互いに混合し、次いで液体媒体および蛍光体粒子と混合してもよい。

20

#### 【0062】

本発明のための適切な相分離誘導物質は、液体媒体に可溶性で、かつ系において重合体フィルム形成材料の親和性よりも、カプセルのコア材料に対して低い親和性を示し、これにより重合体フィルム形成材料が優先して分散したコアの周りに沈着される重合体材料である。換言すれば、相分離誘導物質は、重合体フィルム形成材料と不相溶である。このタイプの実例となる相分離誘導物質は、シリコンオイルなど、たとえば、ポリジメチルシロキサンなど；ポリオレフィン、たとえば、約8,000～約10,000の分子量を有するポリブタジエン；約330～約780の分子量を有するポリブテン；加水分解されていないエチレン-酢酸ビニル共重合体；天然のワックス；およびその他などの重合体材料である。この一般的なタイプの重合体材料は、時に当技術分野において「相補重合体材料」として特徴付けられる。

30

#### 【0063】

最初にマイクロカプセル壁または被覆を形成するために使用することができる相分離誘導物質のもう一つのタイプは、重合体フィルム形成材料およびカプセルコア材料のための非溶剤であるが、液体媒体によって混合できる非重合体液体である。非溶剤タイプの実例となる相分離誘導物質は、植物油、たとえば、綿実油またはトウモロコシ油などの半乾性油、および亜麻仁油、大豆油などの乾性油である。非溶剤タイプのその他の実例となる材料は、鉱油、ハロゲン化された鉱油、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの液体飽和した脂環式炭化水素、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの液体の飽和した直鎖脂肪族炭化水素である。

40

#### 【0064】

相分離および付随する被覆またはマイクロカプセル壁を形成させるために、フィルム形成重合体材料、相分離誘導物質、および溶媒（これは、系の液体媒体として役立つ）は、任意の便利な順序で組み合わせることができる。好ましくは、重合体フィルム形成材料の希薄溶液は、まず形成し、次いで、約30 またはそれ以上の高温で相分離誘導物質を添加することによって、液相-液相分離を生じさせる。

#### 【0065】

しかし、添加の順序は、逆転させることができる。または、フィルム形成重合体材料お

50

よび相分離誘導物質は、同時に液体媒体と混合することができる。

【0066】

フィルム形成重合体材料および相分離誘導物質の定量的関係は、使用される特定の材料に、およびカプセルの蛍光体コアに要求される保護壁またはフィルム様被覆の厚みにも依存する。一般に、フィルム形成重合体は、系の全体積の約0.5～約5パーセント（好ましくは約1～約2パーセント）を構成し、相分離誘導物質は、系の全体積の約0.5～約25パーセント（好ましくは約8～約12パーセント）を構成し、分散したカプセルコア物質実体は、系の全体積の約2～約30パーセント（好ましくは約15～約20パーセント）を構成する。このように、結果として生じる本発明のマイクロカプセルは、保護重合体壁または被覆に対する蛍光体コアの比較的高い相比率、典型的には約3：1～約20：1の範囲で、好ましくはその範囲の上端部の範囲内で有する。

10

【0067】

または、相分離は、まず、予め定められた溶解温度で、液体媒体において重合体フィルム形成材料（すなわち、マイクロカプセル壁形成材料）の溶液を形成し、その後、生じる溶液の温度を、溶解した重合体材料の少なくとも一部について不溶性の温度に加熱または冷却することによって変化させることにより、系内で誘導することができる。通常、溶液温度は、溶液に分散された蛍光体コア周辺でマイクロカプセル壁形成を生じさせるために、少なくとも約10℃まで低下させる。しかし、液体媒体中の重合体材料の可溶性が温度の増加と共に減少する例においては、重合体材料溶液の温度を上昇させることによって相分離が誘導される。

20

【0068】

また、これらの相分離誘導技術の組み合わせを使用することができる。

【0069】

フィルムを形成し、架橋可能な、加水分解された重合体の架橋

本発明に従ってマイクロカプセルを硬化するために有用な適切な架橋剤は、触媒の存在と共に、または伴わない、ジイソシアネートまたはポリイソシアネート、たとえばトルエンジイソシアネートを含む。トルエンジイソシアネート-トリメチロールプロパン付加物（通常、液体媒体の一定分量に溶解されている）が、特に好ましい。また、塩化マロニル、塩化オキサリル、スルフォニルクロリド、塩化チオニルなどのジアシッドハロゲン化物および二官能性の水素化物は、架橋剤として適している。適切な硬化剤のもう一つの群は、ナトリウム、カリウム、リチウム、およびセシウムメトキシドなどのアルカリアルコキシド、エトキシド、プロポキシドなどによって例証される。

30

【0070】

形成された被覆において所望の化学的硬化を生じさせ、これにより保護カプセル壁を提供するために、架橋剤または硬化剤を液体媒体または別の適合性の溶媒の一定分量に溶解することができ、次いで被覆されたカプセルコアの懸濁液に添加することができる。次いで、使用される架橋剤に依存して、約0℃～約50℃の温度において約5分～約20時間の期間、架橋を行うことができる。ジアシッドハロゲン化物を使用する場合、架橋時間は、約5～約15分であることができ、ジイソシアネートを使用する場合、反応条件に依存して、約5～約15時間架橋することができる。

40

【0071】

また、マイクロカプセルの被覆は、加速した電子、X線、 $\gamma$ 線、粒子、中性子などの高エネルギー電離放射線に曝露することによって硬化し、または架橋することもできる。

【0072】

マイクロカプセルの保護壁の透過性は、行われた架橋の程度にかなりの範囲で依存しており、架橋の程度を制御することにより、所与の最終用途に要求されるとおりの保護壁に組み込むことができる。

【0073】

また、重合体の架橋は、異なった方法で達成されてもよい。典型的には、架橋剤は、好ましい架橋剤であるジイソシアネート、ポリイソシアネート、ジアシッドハロゲン化物、

50

二官能性の水素化物、およびアルカリアルコキシドと共に系に添加される。または、架橋は、系に放射線を適用することによって誘導することができる。

#### 【0074】

本発明を実施する際に、種々のサイズのマイクロカプセルを製造することができ、これらのサイズは、約1マイクロメートルまたはそれ以下～約数千マイクロメートルまたはそれ以上の平均直径の範囲であることができ、作製されたマイクロカプセルの通常のサイズは、約1マイクロメートル～約15,000マイクロメートルの平均直径であり、好ましくは約5マイクロメートル～約2,500マイクロメートルの範囲である。同様に、マイクロカプセルは、それぞれのマイクロカプセルの総重量の最高約99パーセントまたはそれ以上を構成することができる様々の量の蛍光体コア材料を含むように製造することができる。好ましくは、コア材料は、それぞれのマイクロカプセルの総重量の約50～約97パーセントを構成する。

10

#### 【0075】

本発明を例証するために、トルエンなどの液体媒体の溶液および部分的に加水分解されたエチレン-酢酸ビニル共重合体(HEVA)を含むフィルム形成重合体材料(加水分解されてビニルアルコール基を形成する酢酸ビニル基の約38パーセント～約55パーセント、および好ましくは約44パーセント～約46パーセントを有する)を、約70 以上、および好ましくは約75 ～約100 の最適に上昇した溶液温度で調製する。次いで、生成された溶液を、蛍光体コア材料を得るために準備する。好ましくは、溶液を約30 ～約65 の分散温度に冷却させる。次いで、HEVA-トルエン溶液の全体にわたってコア材料実体としての蛍光体粒子を分散させるために、約5～約50マイクロメートルの範囲の平均直径を有する蛍光体粒子を激しく攪拌しているHEVA-トルエン溶液に添加する。

20

#### 【0076】

次に、綿実油などの誘導因子を分離相に添加することによって、トルエン溶液からのHEVA共重合体の液相-液体相分離を誘導し、次いで生じる混合物を約15 ～約50 、好ましくは約20 ～約30 の範囲の相分離温度に冷却すると共に、分散したコア材料蛍光体粒子を維持するために攪拌を続ける。しかし、蛍光体コアの前に、相分離誘導因子を先に添加することもできる。相分離が系内で誘導される場合には、壁形成HEVA共重合体材料は、不連続なもう一つの相、すなわち第三相として分離され、優先して蛍光体コアを濡らし、被覆またはカプセル壁を形成する。この第三相は、重合体材料が比較的濃縮された溶液またはゲルであり、連続相よりも高粘性であり、および加えて、これらの実体を分散して維持するために必要とされる力に伴う剪断力にもかかわらず、分散した蛍光体コアのまわりの連続した被覆を維持するためには十分に高い粘稠性である。

30

#### 【0077】

次に、トリメチロールプロパンのトルエン溶液と共にトルエンジイソシアネート(TDI)付加物などの架橋剤の溶液を添加して、混合物を冷却して架橋して硬化させ、相分離誘導綿実油の添加の結果として、HEVA被覆を蛍光体コア周辺に沈着させる。TDI付加物の添加後、生成された混合物を約0 ～約20 の範囲の温度にさらに冷却し、次いで周囲温度に温めると共に、攪拌し続けた。架橋が完了するまで攪拌を続ける。その後、作製されたマイクロカプセルを回収し、洗浄して乾燥する。

40

#### 【0078】

次いで、必要に応じて、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン中でマイクロカプセルを懸濁することなどにより、マイクロカプセルをハロゲン化炭化水素と接触させる。この洗浄により、マイクロカプセルの被覆または壁を収縮させ、マイクロカプセルの凝集を防止する。最後に、マイクロカプセルの凝集を防止するために、マイクロカプセルを乾燥して、好ましくはマイクロメートルサイズの粒子の形態のシリカゲルで処理する。

#### 【0079】

本発明は、当業者に本発明をどのように実施するかを開示するために、および本発明を実行するために想定される最良の形態を表すために、設計された特定の態様の例証である、以下の実施例によってさらに説明される。

50

## 【0080】

## 実施例1

その酢酸ビニル基の44～52パーセントがビニルアルコール基に加水分解され、かつ35～37のメルトインデックスを有する60グラムの加水分解されたエチレン酢酸ビニル共重合体（HEVA、Mitsui Corporationによって商標Japan8の下で販売される）を、速度を変えられる攪拌モーター上に4インチのタービンインペラを備えた4リットルのビーカー内の2400mlのトルエンに添加する。溶液を85℃に加熱して15分間攪拌することによって、HEVA共重合体をトルエンに溶解させる。次に、熱を除去して、温度を58℃に下げさせる。その時に、約10マイクロメートル～約40マイクロメートルの範囲の平均直径を有する900グラムの緑の蛍光体粒子を、トルエン溶液の全体にわたって実質的に一様に蛍光体粒子を分散させるために、480rpmに増大した攪拌器で激しく攪拌しながら、HEVA共重合体のトルエン溶液に添加する。ほぼ同時に、液相-液相分離を誘導するために、綿実油をトルエン溶液（綿実油溶液重量の11パーセントを形成するために十分な量のもの）に添加する。42℃において、攪拌器を430rpmに減速し、ビーカーを氷浴槽に配置する。次いで、懸濁液の分散した蛍光体粒子を維持するために十分に攪拌すると共に、生成された混合物を約22℃に冷却する。

10

## 【0081】

次いで、トリメチロールプロパンを含む71.4グラムのトルエンジイソシアネート付加物のトルエン溶液（Mobay Chemicalsによって商標MondurCB75の下で販売される）を添加し、混合物を冷却して架橋し、これによりHEVA被覆を硬化させて、綿実油の付加の結果として、コア材料周辺に沈着される。ジイソシアネート付加物の添加後、絶えず攪拌すると共に、生成された混合物をさらに約10℃に冷却し、次いで周囲温度に加熱する。架橋が完了するまで攪拌を続ける。

20

## 【0082】

その後、生成されたマイクロカプセルを濾過によって回収し、トルエンによって洗浄し、次いで、濾過および乾燥する間に被覆またはマイクロカプセル壁を収縮させ、壁の耐水性を改善するために、およびマイクロカプセルの凝集を防止するために、1250mlの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン中で5～10分間懸濁する。懸濁をさらに3回繰り返す、次いでマイクロカプセルをろ過して取り除き、少量の1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンによって再び洗浄する。次に、マイクロカプセルの凝集の防止を助けるために、カプセルを微細に分割されたシリカゲル（W. R. Grace Co.によって商標Syloid74の下で販売される）と混合する。Syloid/マイクロカプセル混合物を500マイクロメートルの篩を通し、次いで106マイクロメートルの篩を通し、次いでトレイに散開させて乾燥させる。収率は、約80パーセントである。

30

## 【0083】

## 実施例2

約10マイクロメートル～約40マイクロメートルの範囲の平均直径を有する900グラムの青い蛍光体粒子を使用して、実施例1の方法をうまく繰り返す。

## 【0084】

## 実施例3

約10マイクロメートル～約40マイクロメートルの範囲の平均直径を有する600グラムの黄色の蛍光体粒子を使用して、実施例1の方法をうまく繰り返す。

40

## 【0085】

## 実施例4

酢酸ビニル基の44～46パーセントがビニルアルコール基に加水分解されている、加水分解されたエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用して、実施例1の方法をうまく繰り返す。

## 【0086】

当業者には容易に理解されるように、本発明は、幅広い有用性および適用の余地がある。本願に記載されたもの以外の本発明の多くの態様および適用、並びに多くのバリエーションおよび修飾は、本発明の物質または範囲から逸脱することなく、本発明および前述の

50

説明から明らかであるか、または合理的に示唆される。前述の開示は、本発明を限定するか、またはそうでなければ任意のその他の態様、改作、バリエーション、および修飾を除くことは、企図されず、および解釈されるべきでなく、本発明は、特許請求の範囲によって定義される本発明の精神と範囲のみによって限定される。

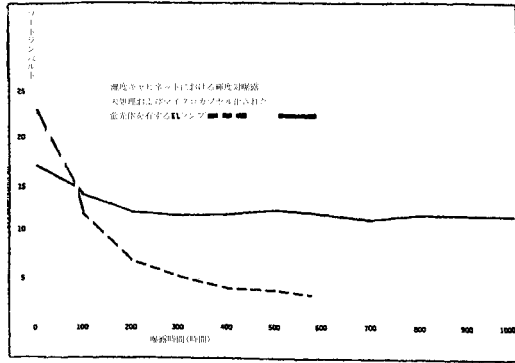
【図面の簡単な説明】

【0087】

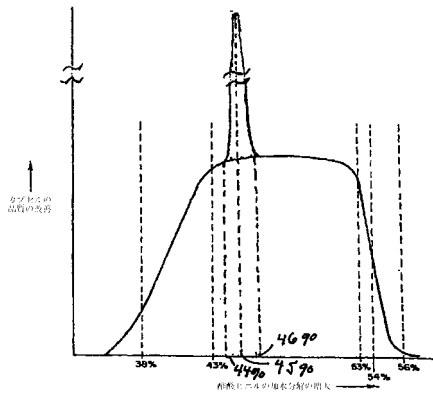
【図1】マイクロカプセル化された電子発光蛍光体およびマイクロカプセル化されていない電子発光蛍光体の輝度（フットランベルトで測定される）に対する露出（時間で測定される）の効果を示す図である。図1に関して、湿度キャビネットにおいて1,000時間試験した場合に、本発明に従ってマイクロカプセル化された蛍光体を含むランプは、34%の分解  
10  
だけを示し、これはカプセル化されなかった蛍光体を含む電子発光ランプによって示されるものよりも60%少ない分解である。加えて、本発明に従ってマイクロカプセル化された蛍光体を含む電子発光光、および白熱光を滑走路光として試験した場合に、電子発光ランプは、光輪またはぎらつきを生じず、白熱光よりもほぼ3倍さらに離れて見ることができ  
と思われる。これと同じ結果は、人工の条件下でも観察された。

【図2】カプセルの品質と部分的に加水分解されたポリ（エチレン酢酸ビニル）に適用されるパーセント加水分解との間の関係のグラフ図である。理由については完全に理解されていないが、パーセント加水分解の変化に伴う品質の変化は、かなり明白であり、かつ著  
20  
しい。約38パーセント未満の加水分解では、確立された液相 - 液相分離技術に従って調製された分離された相は、有用なカプセル壁を形成するのには適していない粘稠性であり、形成される壁は粘着性であり、カプセルを単離するための試みにおいて一般に扱いにくい。38パーセント未満の加水分解を有する材料を使用して作成されたカプセルでは、ビニルアルコール基を欠くことにより、水酸基間の十分な架橋を妨げるため、マイクロカプセル化プロセスの間に凝集する傾向を有する。約55パーセントを超える加水分解では、分離された相は、非常に粘稠性が高く、半固体の、繊維質の、急峻な相として存在する。「優れている」から「優れていない」への変化は急激であり、数パーセント以内にまとまっているように見える。約38～約46パーセントの加水分解では、43パーセントの加水分解に近づくと、優良なカプセルを調製することができ、品質を改善させる。約42～約53パーセントの加水分解では、カプセルの品質は、本発明のためには良好であり、カプセルは、延長された期間、  
30  
蛍光体、極性の液体、およびその他の物質粒子を含めるために特に適している。約53～54パーセントまたは55パーセントの加水分解からは、カプセル品質が急激に低下し、約56パーセントの加水分解では、優良なカプセルをもはやうまく製造することができない。図2に表したとおり、約44～約46パーセントの加水分解では、本発明のためのカプセルの品質は最大である。この範囲の加水分解についての正確なカプセルの品質の評価は、特に決定されていないが、図2に表したように、この範囲以下の加水分解にわたって大幅に改善されている。

【図 1】



【図 2】





## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US02/37246

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : B32B 15/02; B01J 13/02		
US CL : 264/4.1, 4.3, 4.33, 4.4, 4.7; 428/402.21, 402.22, 402.24, 403		
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)		
U.S. : 264/4.1, 4.3, 4.33, 4.4, 4.7; 428/402.21, 402.22, 402.24, 403		
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 practicable, search terms used)		
EAST		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3,674,704 A (BAYLESS et al) 04 July 1972, cols. 1-10	1-32
A	US 3,748,277 A (WAGNER) 24 July 1973, cols. 1-20	1-32
A	US 4,107,071 A (BAYLESS) 15 August 1978, cols. 1-10	1-32
A	US 5,744,233 A (OPITZ et al) 28 April 1998, cols. 1-8	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"I"	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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document published on or after the international filing date	"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
"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)	"G"	document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
12 MARCH 2003	26 MAR 2003	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer SAMUEL A. ACQUAH Telephone No. (703) 308-1235	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US02/37246

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

---

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,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 3K007 DB00 DB03

4C076 AA61 GG21

4G005 AA01 BA01 BB03 BB08 BB22 DA20X DC46Y DC70X DD02Y DD03Z

DD08Y DD12Y DD12Z DD57Y DE08X EA03 EA06 EA09