

(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2006-524738

(P2006-524738A)

(43) 公表日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 104Z	4C083
B82B 1/00 (2006.01)	B82B 1/00	4J038
B82B 3/00 (2006.01)	B82B 3/00	4J039
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	5G307
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-508746 (P2006-508746)
 (86) (22) 出願日 平成16年2月18日 (2004. 2. 18)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年10月21日 (2005. 10. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/004466
 (87) 国際公開番号 W02005/023535
 (87) 国際公開日 平成17年3月17日 (2005. 3. 17)
 (31) 優先権主張番号 60/449, 887
 (32) 優先日 平成15年2月25日 (2003. 2. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 506186466
 マンフレッド・アール・クーンル
 Manfred R. Kuehnle
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 O
 1773, リンカーン ディア ラン ロ
 ード 22
 (74) 代理人 100087941
 弁理士 杉本 修司
 (74) 代理人 100086793
 弁理士 野田 雅士
 (74) 代理人 100112829
 弁理士 堤 健郎

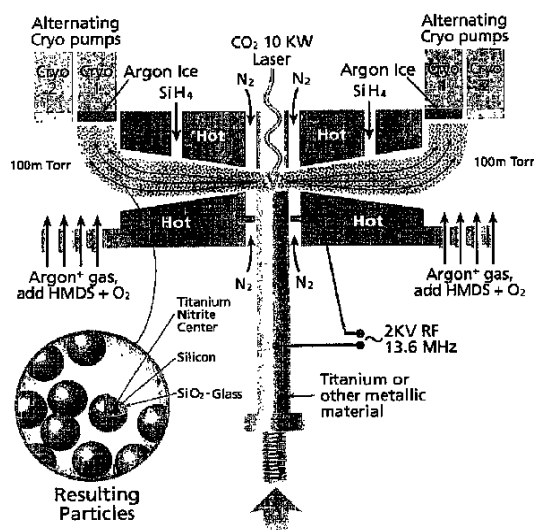
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線帯域の電磁エネルギー吸収用のカプセル化されたナノ粒子

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 本発明は電磁波である紫外線を選択吸収するナノ粒子に関するものである。このナノ粒子は、コアとシェルから構成され、シェルがコアをカプセル化し、コアまたは／およびシェルが導電性材料を含み、この導電性材料は所定のスペクトル帯域で誘電率の負の実数部分を有する。また、このナノ粒子は、(i) コアが第1の導電性材料で、シェルが第1の導電性材料と異なる第2の導電性材料、または／および(ii) コアまたは／およびシェルが1.8を超える屈折率を有する屈折材料からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) コアと、
- (b) シェルと、

を含む紫外線吸収粒子であって、

前記シェルがコアをカプセル化し、

前記コアまたは / および前記シェルが導電性材料を含み、前記材料が所定のスペクトル帯域で誘電率の負の実数部分を有し、

(i) 前記コアが第 1 の導電性材料を含み、前記シェルが第 1 の導電性材料とは異なる第 2 の導電性材料を含み、または / および、

(ii) 前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料からなる粒子。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記粒子が、所定のスペクトル帯域で 1 を超える吸収断面積を示す粒子。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記粒子がほぼ球状である粒子。

【請求項 4】

請求項 3 において、

前記粒子が 1 nm ~ 150 nm の直径を有する粒子。

20

【請求項 5】

請求項 3 において、

前記粒子が 10 nm ~ 50 nm の直径を有する粒子。

【請求項 6】

請求項 1 において、

前記シェル厚さが 1 nm ~ 20 nm である粒子。

【請求項 7】

請求項 1 において、

前記コアまたは / および前記シェルの材料が、Ag、Al、Mg、Cu、Ni、Cr、TiN、ZrN、HfN、Si、TiO₂、ZnO₂、Al₂O₃ からなる群から選択されている粒子。

30

【請求項 8】

請求項 1 において、

前記コアと前記シェルの両方とも導電性材料を含み、前記粒子が 200 nm ~ 320 nm の波長の範囲に吸収のピークを示すように前記コアと前記シェルの材料が選択されている粒子。

【請求項 9】

請求項 1 において、

前記コアと前記シェルの両方とも導電性材料を含み、前記粒子が 320 nm ~ 350 nm の波長の範囲に吸収のピークを示すように前記コアと前記シェルの材料が選択されている粒子。

40

【請求項 10】

請求項 1 において、

前記コアと前記シェルの両方とも導電性材料を含み、前記粒子が 350 nm ~ 400 nm の波長の範囲に吸収のピークを示すように前記コアと前記シェルの材料が選択されている粒子。

【請求項 11】

請求項 1 において、

前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料からなり、

50

前記粒子が 200 nm ~ 320 nm の波長の範囲に吸収のピークを示すように前記シェルの厚さおよび / または前記コアのサイズが独立に調整されている粒子。

【請求項 12】

請求項 1 において、

前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料からなり、前記粒子が 320 nm ~ 350 nm の波長の範囲に吸収のピークを示すように前記シェルの厚さおよび / または前記コアのサイズが独立に調整されている粒子。

【請求項 13】

請求項 1 において、

前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料からなり、前記粒子が 350 nm ~ 400 nm の波長の範囲に吸収のピークを示すように前記シェルの厚さおよび / または前記コアのサイズが独立に調整されている粒子。 10

【請求項 14】

コアをシェルでカプセル化するステップを含む、紫外スペクトル帯域で電磁波を吸収する粒子を製造する方法であって、

前記コアまたは / および前記シェルが導電性材料を含み、前記材料が所定のスペクトル帯域で誘電率の負の実数部分を有し、

(i) 前記コアが第 1 の導電性材料を含み、前記シェルが第 1 の導電性材料とは異なる第 2 の導電性材料を含み、または / および、

(i i) 前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料からなる粒子を製造する方法。 20

【請求項 15】

請求項 14 において、

前記コアが第 1 の導電性材料を含み、前記シェルが第 1 の導電性材料とは異なる第 2 の導電性材料を含み、前記粒子が所望のスペクトル帯域に吸収のピークを示すように前記第 1 および第 2 導電性材料が選択されている粒子を製造する方法。

【請求項 16】

請求項 14 において、

前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料からなり、前記粒子が所望のスペクトル帯域に吸収のピークを示すように前記シェルの厚さが選択されている粒子を製造する方法。 30

【請求項 17】

(a) キャリア材料と、

(b) 前記キャリア材料中に分散された粒子状材料であり、主要な粒子がコアと前記コアをカプセル化するシェルとを含み、前記コアまたは / および前記シェルが導電性材料を含み、前記材料が所定のスペクトル帯域に誘電率の負の実数部分を有する粒子状材料とを含む、

電磁波の紫外スペクトル帯域の通路をほぼ遮断する電磁波吸収材料であって、

(i) 前記コアが第 1 の導電性材料を含み、前記シェルが第 1 の導電性材料とは異なる第 2 の導電性材料を含み、または / および、 40

(i i) 前記コアまたは / および前記シェルが 1.8 を超える屈折率を有する屈折材料を含む電磁波吸収材料。

【請求項 18】

請求項 17 において、

前記キャリアが、ガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、およびそのコポリマーからなる群から選択されている材料。

【請求項 19】

請求項 17 において、

1 種または複数の個別の粒子状材料をさらに含む材料。 50

【請求項 20】

請求項 17 において、
前記材料がインクである材料。

【請求項 21】

請求項 17 において、
前記材料が塗料である材料。

【請求項 22】

請求項 17 において、
前記材料がローションである材料。

【請求項 23】

請求項 17 において、
前記材料がゲルである材料。

【請求項 24】

請求項 17 において、
前記材料がフィルムである材料。

【請求項 25】

請求項 17 において、
前記材料が固体である材料。

【請求項 26】

請求項 17 において、
前記材料が織物である材料。

【請求項 27】

請求項 17 において、
前記材料が、ガーゼ、レーヨン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、セルロースおよびその誘導体、綿、オーロン、ナイロン、およびヒドロゲルポリマー材料からなる群から選択されている織物、織物状または発泡母材である材料。

【請求項 28】

請求項 27 において、
前記材料が自己接着性弾性包帯に付着されている材料。

【請求項 29】

請求項 17 において、
前記主要粒子がさらにビーズに埋め込まれている材料。

【請求項 30】

請求項 29 において、
前記主要粒子がほぼ球状のビーズに個々に埋め込まれている材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本出願は 2003 年 2 月 25 日出願の米国特許仮出願第 60 / 449 , 887 号の利益を主張する。上記出願の教示の全体は参照により本明細書に引用されたものとする。

【0002】

本発明は、小さな粒子による電磁波の選択的吸収に関し、さらに詳細には、選択され所定の紫外線帯域などの電磁スペクトルの帯域内で、この帯域の外側ではほぼ透明度を保ちながら、強く吸収する固体および液体複合材料に関する。

【背景技術】**【0003】**

大部分の有機物質およびいくつかの無機物質は紫外線にさらされると損傷を受けることがある。保護を行うために、日よけ、傘、衣服、窓、ローション、およびクリームが使用される。

【0004】

10

20

30

40

50

紫外線に対する皮膚の保護は、過去において、メラニン、ベンゾフェノン、Patimate-O（登録商標）、アボベンゼンなどの有機物質、または酸化亜鉛または二酸化チタンなどの無機化合物を含むサンローションで達成されてきた。多くの場合、サンローションは透明な外観を呈するが、堆積物は明らかに白色に見える。

【0005】

他の種類の紫外線吸収材料は米国特許第5,534,056号および第5,527,386号に記載されている。この材料は、バンドギャップ電子遷移、ならびに全反射による電磁波の“捕捉”現象によって紫外線を吸収するケイ素ナノ粒子を特徴とする。ケイ素は紫外線保護を与えるが、あいにく可視スペクトル帯域の青色領域で僅かに吸収があり、したがって人間の皮膚などの堆積表面は黄色になる。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

サンローションは紫外（UV）光で分解し、および/または塩水で急速に洗い流されるので、紫外光に安定で可視スペクトルに透明な新しい材料が必要とされている。また、現在入手可能な組成物によって保護の程度を高めることが望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

好ましい一実施形態において、本発明は、紫外線吸収材料が、コアまたは/およびシェルが導電性材料である外部シェルと内部コアから構成される粒子を含む。導電性材料は、所定のスペクトル帯域に負の実数部分の誘電率を有する。さらに、(i) コアは第1の導電性材料を含み、シェルは第1の導電性材料と異なる第2の導電性材料を含み、または/および、(ii) コアまたは/およびシェルが約1.8を超える屈折率を有する屈折材料を含む。他の実施形態において、所与の特定材料で内部コア直径が固定されている場合、特定のシェル厚さを選択することによってピーク共鳴を移動することが可能になり、したがってスペクトル全域で吸収ピークの移動が可能になる。

20

【0008】

日焼け止め、紫外線遮断剤、フィルター、インク、塗料、ローション、ゲル、フィルム、織物、外傷用包帯および望ましい紫外線吸収特性を有する他の固体は、前述の材料を用いて製造することができる。

30

【0009】

本発明の前述のおよび他の目的、特徴および利点は、添付図面に示す、本発明の好ましい実施形態の以下の詳細な説明で明らかになるであろう。同一の参照符号は異なる図においても同一部品を指す。図面は必ずしも縮尺通りでなく、代りに本発明の原理を示すために重点が置かれている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の好ましい実施形態の詳細を論じる前に、本明細書に用いられるいくつかの用語を以下のように定義する。

【0011】

導電体は電流が小さな抵抗で流れる物質である。固体（例えば結晶）中の電子および他の自由電荷キャリアは或る許されたエネルギー値を有することができる。これらの値は、電荷キャリアのエネルギースペクトルレベルを形成する。結晶中で、これらのレベルは帯域として知られる群を形成する。電子および他の自由電荷キャリアは、エネルギーを有する、またはいくつかの帯域のエネルギーレベルを占める。固体に電圧が印加されると、電荷キャリアは加速されてより高いエネルギーを獲得する傾向がある。しかし、実際にそのエネルギーを増加させるには、電子などの電荷キャリアは、それが入手可能なより高いエネルギーレベルをもたなければならない。金属などの導電体において、最も高い帯域は部分的にしか電子で埋められない。これは、電子が最も高い帯域のより高いレベルを占めることによってより高いエネルギー値を獲得し、従って自由に動くことを可能にする。純粋

40

50

な半導体はその最も高い帯域が充填される。半導体は最高帯域全体からいくつかの電子を取り除き、または第1の空帯へいくつかの電子を与える不純物によって導体になる。金属としては、銀、アルミニウム、マグネシウムなどが挙げられる。半導体としては、Si、Ge、InSb、GaAsなどが挙げられる。

【0012】

半導体は、バンドギャップとして知られるエネルギー的な距離によって、空帯が充填された帯域から分離されている物質である。比較すれば、金属には占拠された帯域の上にバンドギャップはない。典型的な半導体において、バンドギャップは約3.5 eVを超えない。半導体において、電導度はドーパントとして知られる不純物を非常に少量加えることによって大きさを制御することができる。ドーパントの選択によって自由電荷キャリアの種類が制御される。或るドーパントの電子は熱エネルギーを得て、最も高い帯域のレベルを用いて、むしろ空の“導電帯域”に移動することができるであろう。他のドーパントは必要な未占拠のエネルギーレベルを提供し、したがって、むしろ全帯域の電子が帯域を離れ、いわゆる受容体ドーパント中に留まることを可能にする。それらの半導体において、自由電荷キャリアは負に荷電した電子ではなく、正に荷電した“正孔”である。半導体の特性はIV族の元素、ならびにIIIおよびV族、またはIIIおよびVI族の元素を含む化合物で表される。例えば、Si、AlP、InSbなどが挙げられる。

10

【0013】

誘電材料は、電気の不良導体であり、したがって、電気絶縁体として働くことができる。誘電体において、導電帯域は完全に空であり、バンドギャップは大きいので電子はより高いエネルギーレベルを得ることができない。したがって、自由電荷キャリアは、存在しても少ない。典型的な誘電体において、導電帯域は約4 eVを超えるギャップによって価電子帯から分離されている。例えば、磁器（セラミック）、マイカ、ガラス、プラスチック、TiO₂など様々な金属の酸化物などが挙げられる。誘電体の重要な特性はしばしば比較的高い値の誘電率である。

20

【0014】

誘電率は、その相対的な電気分極性を決定し、またその材料中の光の速度に影響を及ぼす材料の特性である。波の伝播速度は誘電率の平方根の逆数にほぼ比例する。低い誘電率は高い伝播速度をもたらす、高い誘電率ははるかに低い伝播速度をもたらすであろう。（ある意味で誘電率は水の粘性に類似している）。一般に、誘電率は複素数であり、実数部分は反射性表面の特性を与え、虚数部分は高周波吸収係数を与え、媒体への電磁波の浸透深さを決定する値である。

30

【0015】

屈折は、1つの媒体から伝播速度の異なる他の媒体を通過する際の伝播波の波面に垂直な屈曲である。屈折はプリズムが白色光をその構成色彩に分離する理由である。これは光の異なる色彩（すなわち周波数または波長）が異なる速度でプリズム中を移動し、異なる色彩によって波面の偏り量が異なるためである。屈折量は屈折率として知られる量で特徴付けることができる。屈折率は誘電率の平方根に正比例する。

【0016】

全反射。異なる屈折率の2種の透明な媒質間の界面（ガラスと水）で、より高い屈折率の側から来る光は一部反射し、一部屈折する。入射が或る臨界角度を超えると光は界面で屈折せず、全反射が観察される。

40

【0017】

プラズモン（フレリッヒ（Froehlich））共鳴。本明細書に使用されるプラズモン（フレリッヒ）共鳴は、光が本発明の粒子などの導電性材料の表面に入射するときに起きる現象である。共鳴条件が満たされるとき、粒子の内部の光の強度は外部よりはるかに大きい。金属または金属窒化物などの導電体は電磁放射を強く吸収するので、或る波長またはその近傍の光波は共鳴的に吸収される。この現象は、吸収が電磁波とプラズモンとして知られる複数の自由電荷キャリアとの間の共鳴エネルギーの移動によるもので、プラズモン共鳴と呼ばれる。共鳴条件は導電性材料の組成物によって影響を受ける。

50

【 0 0 1 8 】

フレーリッヒ（プラズモン）共鳴の簡単な説明

ここで重要な特性は、多くの導体において、誘電率の実数部分が紫外および可視周波数において負であることである。この効果の原因は知られており、高周波の電場における自由導電電子が振動の動きを示すことである。拘束されない電子では、この電子の動きは電場と180度外れた位相である。この現象は多くの共鳴器、簡単な機械的共鳴器でさえよく知られている。機械的に例えると、急速に前後に動いている手に弱いゴムバンドで取り付けられたテニスボールの動きによって示される。手が仮想上のx軸上でその最大の正の偏位にあるとき、テニスボールは同じ軸上でその最大の負の偏位にあり、かつその逆もまた同様である。

10

【 0 0 1 9 】

高周波電場中に弱く拘束された、または拘束されない電子は、基本的にテニスボール同じような動作を行う。電子分極、すなわち外部の場に対する電子の応答性の尺度は、したがって負である。分極は -1 に比例することが基本的な静電気学において知られている、ここで ϵ はいわゆる“誘電率”（実際に、外部場の波長、または周波数の関数）であるので、 ϵ は1よりも小さいはずであり、実際に負になることさえある。

【 0 0 2 0 】

上述のように、誘電率は複素数であり、屈折率に比例する。金属の光学定数表には、通常屈折率の実数と虚数部分、 N と K が波長の関数として表記されているのが見られる。

【 0 0 2 1 】

誘電率は屈折率の平方、すなわち、

【 数 1 】

$$\epsilon_{\text{real}} + j \epsilon_{\text{imag}} = (N + j K)^2 = N^2 - K^2 + 2 j N K$$

【 0 0 2 2 】

よって、

【 数 2 】

$$\epsilon_{\text{real}} = N^2 - K^2$$

【 数 3 】

$$\epsilon_{\text{imag}} = 2 N K$$

であり、したがって、 K が N よりも大きいとき ϵ_{real} は負になることがわかる。

【 0 0 2 3 】

上で述べた光学定数表を見れば、実際にしばしばこの条件を満足することがわかる。

40

【 0 0 2 4 】

また、静電近似を用いて小さな誘電体球内部の電場を予測することが可能である。入射する電磁波の波長が球の半径よりもはるかに大きい場合を想定する。この場合、球は電場で取り囲まれ、電場は球全体にわたってほぼ一定である。基本的な静電気学から、球内部の場の大きさを求める。

【 0 0 2 5 】

【数 4】

$$E_{\text{inside}} = E_{\text{outside}} \frac{3\epsilon_{\text{outside}}}{2\epsilon_{\text{outside}} + \epsilon_{\text{inside}}}$$

式中、 E_{outside} は周囲の場であり、 E_{inside} は球内部の場であり、 ϵ_{inside} と $\epsilon_{\text{outside}}$ はそれぞれ球内部と周囲の媒体の相対的な誘電率である。

【0026】

10

上の式から、球内部の場は、

【数 5】

$$2\epsilon_{\text{outside}} + \epsilon_{\text{inside}} = 0$$

が満たされるならば、無限大になるであろうことは明らかである。誘電率は実数ではないので、場は大きくなるが無限ではない。

【0027】

光波の一部である振動電場の場合、無論その大きな場も、相応して金属による大きな吸収をもたらすであろう。この場の強化は金属ナノ粒子中に生成される強い吸収ピークを引き起こす。複素数の誘電率を考慮して、誘電率の虚数部分が小さいと仮定すれば、概略の吸収断面積を計算することができる。

20

【0028】

いくつかのステップを省略し、断面積 Q_{abs} として、

【数 6】

$$Q_{\text{abs}} = 12\pi \frac{\epsilon_{\text{medium}} \epsilon_{\text{imag}}}{(\epsilon_{\text{real}} + 2\epsilon_{\text{medium}})^2 + \epsilon_{\text{imag}}^2}$$

30

が見出される。上の式中、 ϵ_{medium} は媒体の誘電率であり、 ϵ_{real} および ϵ_{imag} は金属球の誘電率の実数部分および虚数部分である。

【0029】

x の量は、

【数 7】

$$x = 2\pi r N_{\text{medium}} / \lambda$$

40

で与えられる。式中、 r は球の半径であり、 λ は波長である。

【0030】

再び、分母部分の括弧の中がゼロになるとき、最大吸収が予測される。明瞭かつ明確に線引きされた吸収領域で吸収の値が大きいと、 ϵ_{imag} は小さく留まるはずである。最大吸収波長は媒体の誘電率が変化するとき移動することがわかる。これは所与の導体について吸収範囲を微調整するひとつの方法である。

【0031】

異なる材料について、 ϵ_{real} は異なる関数であるので、プラズモン効果による共鳴吸収は、図 1 に示すように異なる波長で起きる。図 1 はフレリッヒ共鳴を示す 3 種類の

50

金属窒化物の実数誘電率を示している。フレリーリッヒ共鳴周波数は、イプシロン（実数）曲線が“- 2（媒体）”と表記した線と交差する位置で求められる。

【0032】

粒子の形状およびサイズ。

粒子の形状は重要である。ディスクなどの扁球な粒子の内部の場は、その粒子の外部の場に対して球形状粒子内部の場とは大きく異なる。

【0033】

ディスクが場の線方向に垂直にあれば、

【数8】

$$E_{\text{inside}} = \frac{\epsilon_{\text{outside}}}{\epsilon_{\text{inside}}} E_{\text{outside}}$$

10

である。

【0034】

ここで、それらの波長で大きな吸収を伴う共鳴が起き、

【数9】

$$\epsilon_{\text{inside}} = 0$$

20

であろう。

【0035】

ディスクが薄く、場に整列しているならば、

【数10】

$$E_{\text{inside}} = E_{\text{outside}}$$

であり、特異ではなく、したがって共鳴は全く起きないであろう。

30

【0036】

一般に、異方性吸収効果を防止するために、粒子の形状はほぼ球状であることが好ましい。

【0037】

粒子サイズに起因する吸収波長の小さな移動がある。粒子がより大きくなると、前記の単純な仮説は壊れる。実証するまでもなく、粒子サイズの増加は吸収ピークを僅かに赤色、すなわちより長い波長へ向けて移動させる。また、外側の層が入射する共鳴電磁波を既に吸収しているため、球の最も内側の部分を占める材料はそれらが吸収するはずの電磁波に全く遭遇しないので、より大きな粒子は吸収体としての効果が少なくなる。より大きな球では共鳴特性は徐々に消滅する。吸収および消光断面積は、球のサイズの成長とともに明確でなくなる。吸収および特に消光もより長い波長へより大きく移動する。

40

【0038】

吸収断面積の挙動のさらに他の例は、ZrNの吸収断面積の半径と波長に対してプロットした三次元図を示す、図2の三次元図を参照されたい。実際に最適粒子サイズを求めるには、透過、吸収、および消光をプロットすることが最善である。吸収断面積は小さな粒子で減少するが、大きな粒子よりも単位重量当たりにはより多くの小さな粒子が存在する。興味深いことに、所与の総質量の小さな粒子は、同じ総質量を有するいくらか大きな粒子と同じほど吸収するようである。最も重要なことに、小さな粒子は散乱しない。これらの点は図3でTiNについて示され、N = 1.33の屈折率を有する溶液1 cm³中に懸濁させた1 gのTiN球の吸収係数を示している。小さな粒子は最大の吸収を与え、約0

50

． 0 2 5 マイクロメートルの臨界半径以下では粒子がいかに小さくてもかまわない。

【 0 0 3 9 】

媒体の効果。

また、本発明の粒子を運ぶ媒体の誘電率に応じた吸収の移動もある。

【 0 0 4 0 】

ドルーデ (D r u d e) 理論は、誘電率の実数部分の近似値を与え、

【 数 1 1 】

$$\varepsilon_{\text{real}} = 1 - \frac{\nu_{\text{plasma}}^2}{\nu^2}$$

10

で変化する。式中、 ν_{plasma} はいわゆるプラズマ周波数であり、 ν は光波の周波数である。

【 0 0 4 1 】

プラズマ周波数は通常スペクトルの紫外部分のどこかにある。金の球は 5 2 0 0 Å 近傍に吸収ピークを有する。やはり金色に見える T i N、Z r N、および H f N は、以下に示すように、より短い波長およびより長い波長にピークを有する。T i N コロイドは、緑色と赤色の吸収のため青色を呈するように見えた。

【 0 0 4 2 】

20

上述の誘電率の挙動から、媒体の誘電率を変化させたとき、吸収ピークがどの程度移動するかを予測することができる。

【 0 0 4 3 】

上記の式の一次までの単純なテイラー級数展開を用いて、

【 数 1 2 】

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \frac{\Delta\varepsilon_{\text{medium}}}{3}$$

30

が得られる。

【 0 0 4 4 】

最大吸収が 6 0 0 0 Å で起き、媒体の誘電率を 0 . 2 5 増加させれば、吸収ピークは 6 5 0 0 Å へ 5 0 0 Å 移動する。誘電率を減少させれば、吸収はより短い波長へ移動する。この点は図 4 に示されており、1、1 . 3 3、および 1 . 6 の異なる屈折率を有する 3 種類の媒体中の半径 5 0 n m の T i N 球の吸収断面積を示す。

【 0 0 4 5 】

本発明の好ましい実施形態。

本発明は、選択された所定の電磁スペクトル部分を選択的に吸収し、この領域の外側をほぼ透明に保つことの可能な複合材料に関する。さらに詳細には、好ましい実施形態において、本発明は小さな粒子を提供し、該粒子は内部コアと外部シェルを有し、シェルはコアをカプセル化し、コアまたは / およびシェルが導電性材料を含む。導電性材料は、所定のスペクトル帯域において、適切な大きさの誘電率の負の実数部分を有することが好ましい。さらに、(i) コアは第 1 の導電性材料を含み、シェルは第 1 の導電性材料とは異なる第 2 の導電性材料を含み、または / および、(i i) コアまたは / およびシェルが約 1 . 8 を超える高い屈折率を有する屈折材料からなる。

40

【 0 0 4 6 】

例えば、一実施形態において、本発明の粒子は、導電性材料から作られたコアと、高屈折率材料からなるシェルを含む。他の実施形態において、粒子は高屈折率材料のコアと導電性材料のシェルを含む。さらに他の実施形態において、本発明の粒子は、第 1 の導電性

50

材料から成るコアと、第2導電性材料を含むシェルを含み、第2導電性材料は第1導電性材料とは異なる。

【0047】

好ましい一実施形態において、粒子は所定のスペクトル帯域中に1よりも大きな吸収断面積を示す。他の実施形態において、粒子は約1nm～約150nmの直径を有する球状またはほぼ球状である。好ましいシェルの厚さは約1nm～約20nmである。

【0048】

約1.8を超える屈折率を有する任意の材料、および望ましいスペクトル帯域中に誘電率の負の実数部分を有する任意の材料は本発明の実施に使用することができる。好ましい実施形態において、これらの材料は、Ag、Al、Mg、Cu、Ni、Cr、TiN、ZrN、HfN、Si、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃等を含む。

10

【0049】

所定のスペクトル帯域での共鳴吸収の移動が、一実施形態においてシェルの厚さを変化させることによって、および他の実施形態においてシェルおよび/またはコアの材料を変化させることによって達成される。さらに他の実施形態では、両方とも変化させることができる。

【0050】

コア中に1種類、シェル中に他の種類の、2種類の導電性材料を使用すれば、通常、粒子は各導電材料のピークの間にある波長で共鳴吸収を有するであろう。これは、コアとシェルの材料を選択することによって、および/またはコアの直径に対するシェルの厚さの比を調整することによって、可視および紫外線帯域の両方のいずれの方向にも吸収のピークを移動させることを可能にする。例えば、TiNはその共鳴ピークを可視帯域に有するが、銀は紫外線帯域の縁近くに共鳴吸収を示す。図5に、1nmまたは2nmのいずれかの厚さの銀シェルで被覆した半径20nmのTiN球についての吸収(実線)と消光(点線)断面積を示したように、銀シェルの厚さを調節することによってピークはより短い波長へ移動する。

20

【0051】

以下に説明する図において、実線は吸収を表し、点線は消光を表す。

【0052】

図6は、銀シェルで被覆された半径22nmのZrNコアの共鳴吸収ピークがシェルの厚さに応じて移動できることを示す。移動はより短い波長に向かう。シェルは厚さ0nm、1nm、2nmである。

30

【0053】

図7は、アルミニウムシェルで被覆された半径22nmのZrNコアの共鳴吸収ピークがシェルの厚さに応じて移動できることを示す。移動はより短い波長に向かう。シェルは厚さ0nm、1nm、2nmである。

【0054】

一実施形態において、コアは導電性材料を含み、シェルは高屈折率材料からなる。この実施形態は図8に示されており、2nm、4nm、5nmのTiO₂のシェルで被覆した半径18nmのアルミニウムコアについて、吸収(実線)と消光(点線)断面積を示す。図に示すように、吸収ピークは紫外線スペクトル帯域を越えて、過剰の吸収なしに可視帯域に移動することができる。

40

【0055】

他の実施形態において、粒子は望ましい質量充填率でキャリア中に分散される。図9に示したように、約 5×10^{-6} g/cm²の質量充填率でキャリア中に分散された、様々な厚さ(2nm、3nm、4nm、5nm)の酸化チタンのシェルで被覆された半径18nmのアルミニウムコアを含む粒子は、可視帯域で透明さを保ちながら、紫外帯域で電磁波の透過をほぼ遮断する。

【0056】

本発明は、粒子を分散することのできる質量充填率の範囲を考えている。図10は、キ

50

キャリアおよびアルミニウムコアの粒子および酸化チタンシェル（コア半径 18 nm、シェル厚さ 4 nm）の調製が、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ に変化する充填率で、紫外線帯域で依然として吸収性のままであることを示す。

【0057】

さらに図 11 に示した他の実施形態において、様々な厚さ（1 nm、2 nm、3 nm、または 4 nm）のケイ素のシェルで被覆された半径 18 nm のアルミニウムコア粒子が、約 $2.5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ の質量充填率でキャリア中に分散される。それらの調製物は紫外線帯域でほぼ吸収性があり、可視帯域中でほぼなお透明である。

【0058】

可視吸収を最小にするために、1 nm ~ 2 nm のより薄いコーティングが好ましい。図 12 は Al ナノ粒子コアの酸化による、特に簡単な紫外線吸収の調整方法を示す。 10

【0059】

（用途）

本発明は、遮断剤、フィルター、インク、塗料、ローション、ゲル、フィルム、固体材料、および紫外スペクトル帯域内で吸収する外傷用包帯を含む、広範囲の用途において用いることができる。

【0060】

本発明の粒子による電磁波吸収の共鳴性質は、(a) 1 を超える吸収断面積、(b) 狭い帯域周波数応答をもたらすことができることに注目すべきである。これらの特性は、粒子の“光学的サイズ”をその物理的サイズよりも大きくし、着色剤の充填率の低くできる。また、小さなサイズは望ましくない電磁波散乱を低減する。低い充填率は使用において経済的である。狭い帯域周波数応答は優れた品質のフィルターおよび選択性遮断剤を可能にする。本発明の粒子に基づく顔料は、紫外線誘発の劣化を受けず、耐光性があり、毒性がなく、化学物質に耐性があり、高温で安定であり、発癌性がない。 20

【0061】

本発明の粒子は、本明細書において約 400 nm ~ 約 700 nm の波長の電磁波と定義される可視帯域（VIS）の電磁波をほぼ透過しながら、本明細書において約 200 nm ~ 約 400 nm の波長の電磁波と定義される紫外（UV）スペクトル帯域の電磁波を遮断するのに用いることができる。非制限的な例として、本発明の粒子は、ガラス、ポリエチレン、またはポリプロピレンなど、もともと透明なキャリア中に分散することができる。得られる電磁波吸収材料は、可視領域で良好な透明度を維持しながら、紫外線を吸収するであろう。それらの電磁波吸収材料から製造される容器は、例えば、紫外線感受性材料、化合物、または食品の貯蔵に使用することができる。代わりに、電磁波吸収材料から製造されるフィルムはコーティング材として使用することができる。 30

【0062】

本発明の粒子用の適切なキャリアは、中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、およびそのコポリマーならびに様々なガラスを含む。

【0063】

本発明には、前記のインクまたは塗料を含むフィルムまたはゲルが意図されている。 40

【0064】

本発明の粒子は、粒子間の最小距離を確保するため、さらにビーズに埋め込むことができる。ビーズは透明な球状プラスチックまたはガラスビーズ中に個々に埋め込むことが好ましい。次いで、個々の粒子を含むビーズは適切なキャリア材料に分散させることができる。

【0065】

また、本発明の粒子は効率の高い紫外線フィルターとして使用することもできる。従来のフィルターはしばしば“撫で肩”スペクトル吸収を起し、それによって望ましい帯域とともにかなり大きな割合の望ましくない周波数帯域が吸収される。本発明の粒子は、共鳴吸収のおかげで、選択的吸収を達成するための優れた機構を提供する。本発明の粒子をガ 50

ラスまたはプラスチックなどの適切なキャリア中に分散することによって、あるいは、所望の材料を本発明の粒子を含むフィルムで被覆することによって、色フィルターを製造することができる。

【0066】

さらに本発明は、人間の皮膚を有害な紫外線に対して保護するローションを製造するために用いることができる。この場合、粒子は、その多くの例が容易に入手可能であり化粧品および医薬技術に良く知られている薬理学的に安全な粘性のあるキャリア媒体内に均一に分散される。例えば、前記のように、金属のコアとシェルを有する粒子は、より長い、すなわち可視波長を透過しながら、紫外線 A、紫外線 B、および紫外線 C スペクトル領域の紫外線を十分遮断し、またそれらの粒子は、十分小さければ散乱がほとんどなく、それによって、好ましくない乳白色の外見を避けられる。例えば、本発明の粒子を含むゲルまたはローションを製造することができる。

10

【0067】

また、本発明は紫外線吸収性の外傷用包帯の製造に用いることができる。粒子または粒子が分散されるキャリアは、ガーゼ、レーヨン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、セルロースおよびその誘導体、綿、オーロン、ナイロン、ヒドロゲルポリマー材料、または任意の適切な薬理学的に安全な材料などの織物、織物状または発泡母材上に組み込み、またはコーティング材として塗工することができる。それらの材料は多層外傷用包帯中の 1 層として、または自己接着性弾性包帯に付着させた吸収層として使用することができる。

20

【0068】

同じキャリア材料内に異なる種類の粒子を組み合わせることも本発明で意図されている。

【0069】

Al、Ag、Mg、TiN、HfN、および ZrN などの金属および導電性材料ならびに高屈折率材料を含むコアおよびシェルは、紫外線帯域で吸収する粒子の製造に用いることができる。粒子の電磁波吸収特性はコアおよびシェルの材料、半径および厚さを独立に選択することによって調整することができる。

【0070】

前記の用途に使用するのに適した粒子は、様々な商業過程によって製造することができるが、われわれは気相形成方法を発明した。この方法は米国特許第 5,879,518 号、および米国仮出願第 60/427,088 号に記載されている。

30

【0071】

図 14 に概要が示されているこの方法は、加熱された壁で覆われている真空チャンバーを用い、その中でコアを製造するのに使用される材料を球として蒸発させ、低温で氷の塊の中に凍結される前にカプセル化し、後で収集される。正確な化学量論的単一分散（均一なサイズの）粒子および正確なカプセル厚さに達するための制御手段は、層状に放射状に膨張する流れ方向、温度、ガス速度、圧力、供給源からの膨張速度、およびガス混合物の組成物パーセントが関連する。

【0072】

図 15 を参照すれば、好ましい実施形態において、例としてチタンの供給を用いることができる。チタンまたは他の金属材料は、CO₂ レーザビームを入射することによってその面で蒸発し、金属の蒸気を形成する。これらの蒸気の形成は、振幅漸増の機械的ピークエネルギーを供給することによって溶融表面に音響表面波を確立し、蒸気の放出を容易にすることによって、より狭いサイズの制御の助けになる。

40

【0073】

供給棒は、その表面層が蒸気を形成するように、一様に前進させる。蒸気は、中央蒸発領域で無線周波数（RF）の場合（約 13.6 MHz で約 2 kV）によってイオン化される、流入する窒素ガス（N₂）によって吹き払われる。原子窒素の種である “N⁺” は金属蒸気と反応し、供給棒の材料に応じて、それらを TiN、または ZrN もしくは HfN な

50

どの他の金属窒化物へ変化させる。

【0074】

真空の差圧と円錐形の円形開口部中の同時放射状ガス流のため、粒子は、最小の衝突で、最初に放射状に拡大する円錐オリフィスへ動き、次いでアルゴンの上流へ動いて、ガスを“凍結”して固化し、粒子が埋め込まれた氷の塊を形成するいくつかの交番する低温ポンプに到達する。

【0075】

粒子形成のステップは図16に示されている。ここで、われわれは金属窒化物を形成するために金属蒸気と原子窒素ガスから開始する。粒子に一時的な電荷を与えることによって、それらを分離したままにすることができ、したがって、窒化物コアの周りに薄いシェル

10

の成長を開始する間、衝突を防止することができる。非制限的な例として、ケイ素または TiO_2 を使用することができ、シェルの厚さはシランガス(SiH_4)または $TiCl_4$ と酸素の混合物のそれぞれの供給速度によって制御される。

【0076】

後続の通路ゾーンにおいて、シランガスまたは $TiCl_4/O_2$ 混合物はまだ熱いナノ粒子上に凝結して、各個々の粒子の周りに SiO_2 または TiO_2 の球状包被を形成する。

【0077】

必要であれば、例えば、ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)などの界面活性剤の立体障害層をビーズ上に堆積させ、例えば、油またはポリマーなど選択したキャリア全体に均一に分散した粒子を保つことができる。他の界面活性剤は水懸濁に使用することができる。

20

【0078】

この製造方法で、様々なカプセル化したナノ粒子を大量に製造することができ、単一の工程ステップで所望の共鳴吸収粒子が形成され、その回収性およびその均一なサイズを保証する。

【0079】

本発明をその好ましい実施形態を参照して詳細に示し説明したが、当業者であれば、添付の特許請求の範囲に包含される本発明の技術的範囲を逸脱することなく、形態および細部について様々な変更が可能であることは理解されるであろう。

30

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】 TiN 、 HfN 、および ZrN の誘電率の実数部分を波長の関数として示す図である。

【図2】 ZrN 球の吸収断面積を半径と波長の両方の関数として示す三次元図である。

【図3】 TiN 球の特定量の吸収を半径および波長の両方の関数として示す三次元図である。

【図4】異なる屈折率を有する3種の異なる媒体中における TiN 球の吸収断面積の図である。

【図5】窒化チタンコアおよび銀シェルを有する球の吸収(実線)および消光(点線)断面積の図である。

40

【図6】 ZrN コアおよび銀シェルを有する球の吸収(実線)および消光(点線)断面積の図である。

【図7】 ZrN コアおよびアルミニウムシェルを有する球の吸収(実線)および消光(点線)断面積の図である。

【図8】アルミニウムコアおよび TiO_2 シェルを有する球の紫外線帯域における吸収(実線)および消光(点線)断面積の図である。

【図9】示した充填率で、Alコア(半径一定)と様々な厚さの TiO_2 シェル(厚さ可変)を有する球を含むコーティングの、波長の関数としての光透過率の図である。

【図10】充填率のある範囲で、Alコア(半径一定)と示した厚さの TiO_2 シェル(

50

厚さ可変)を有する球を含むコーティングの、波長の関数としての光透過率の図である。

【図 1 1】示した充填率で、Al コアと様々な厚さの Si シェルを有する球を含むコーティングの、波長の関数としての光透過率の図である。

【図 1 2】Al コアおよび様々な厚さの酸化アルミニウムシェルを有する球の吸収(実線)および消光(点線)断面積の図である。

【図 1 3】Al コアおよび様々な厚さの銀シェルを有する球の吸収(実線)および消光(点線)断面積の図である。

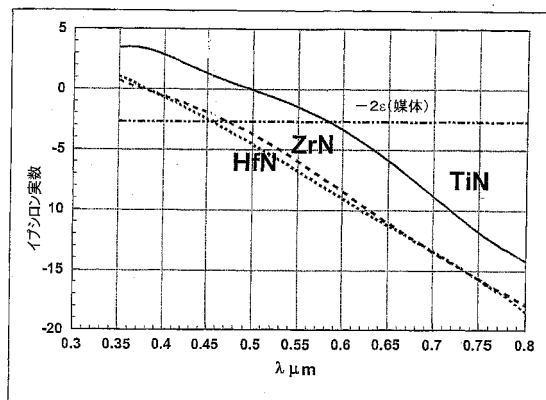
【図 1 4】本発明の粒子の製造に用いることのできる製造工程の概要図である。

【図 1 5】ナノ粒子製造システムの詳細を示す概要図である。

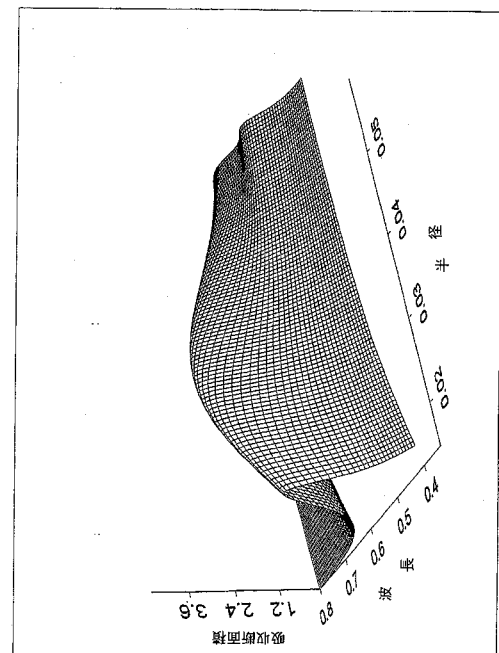
【図 1 6】粒子形成のステップ図である。

10

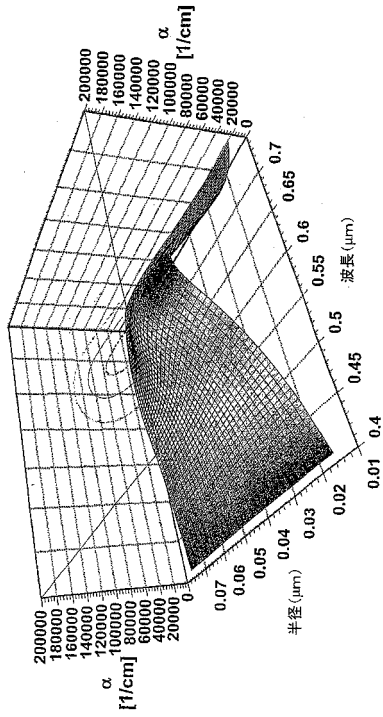
【図 1】



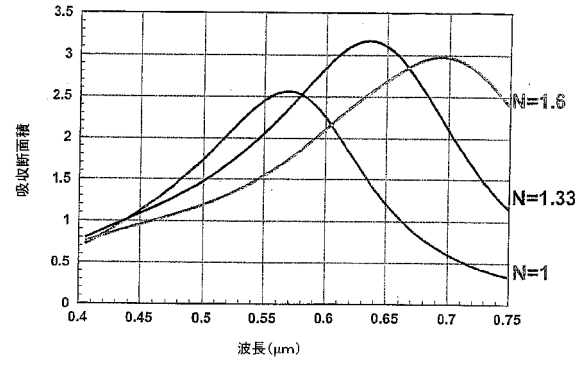
【図 2】



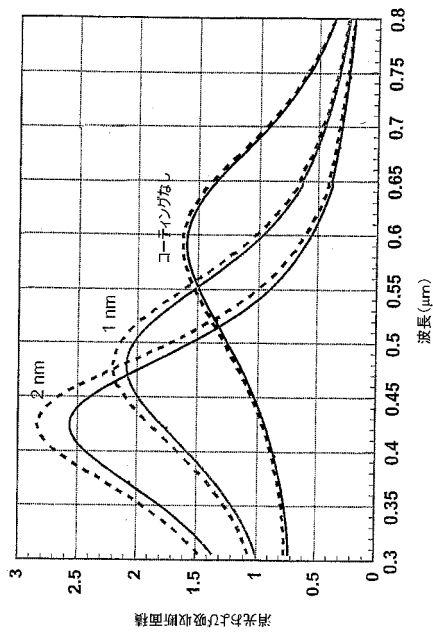
【図 3】



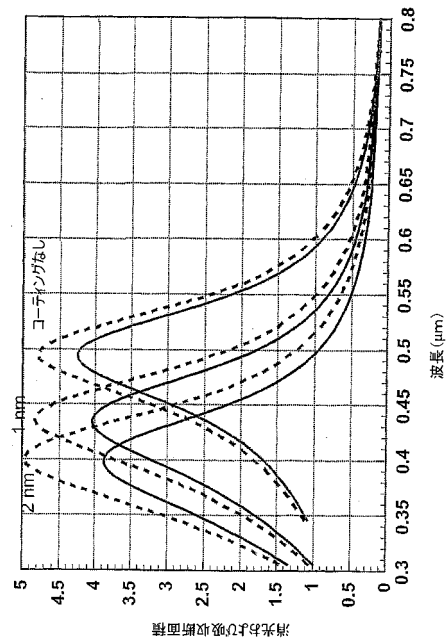
【図 4】



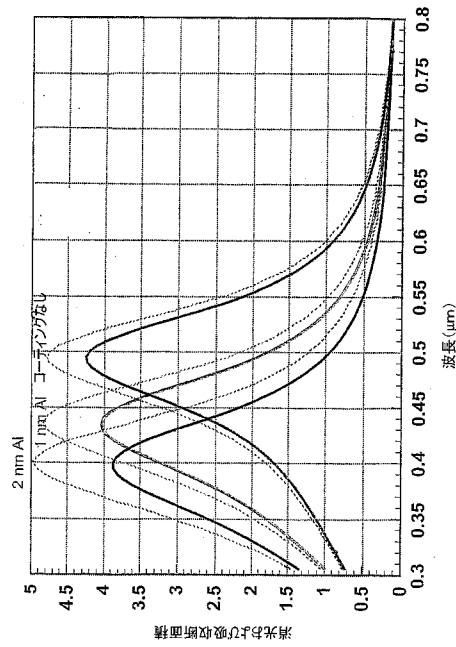
【図 5】



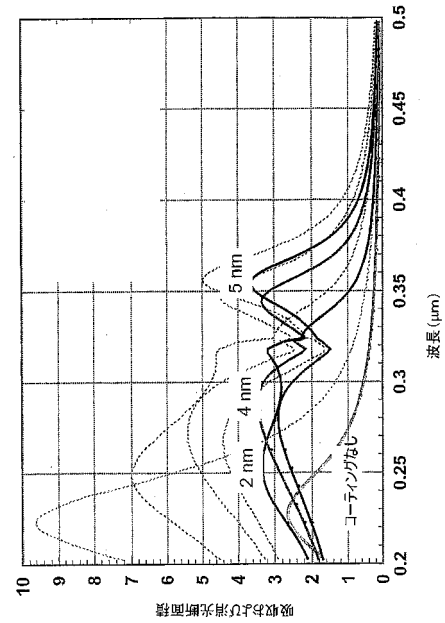
【図 6】



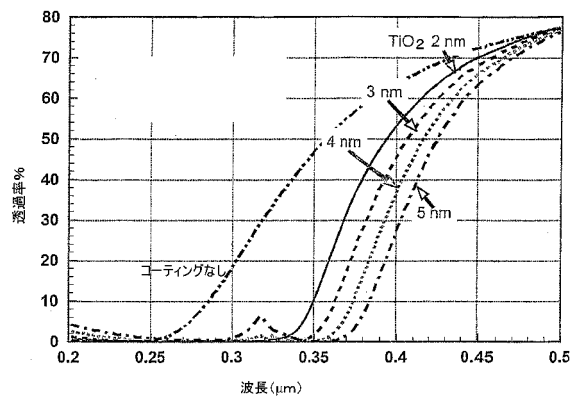
【図 7】



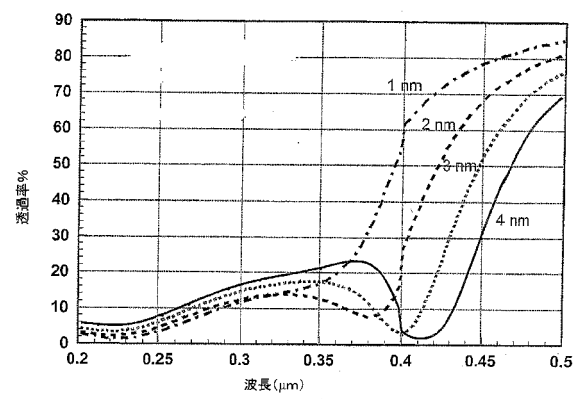
【図 8】



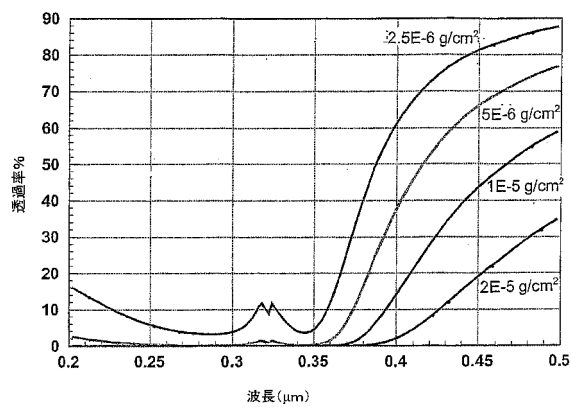
【図 9】



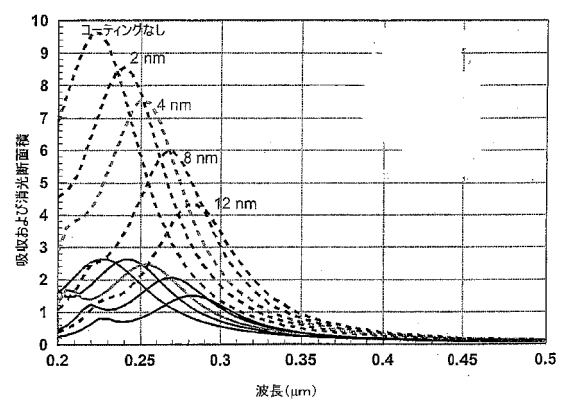
【図 11】



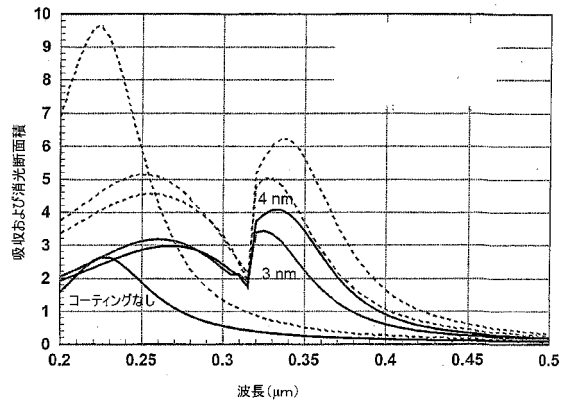
【図 10】



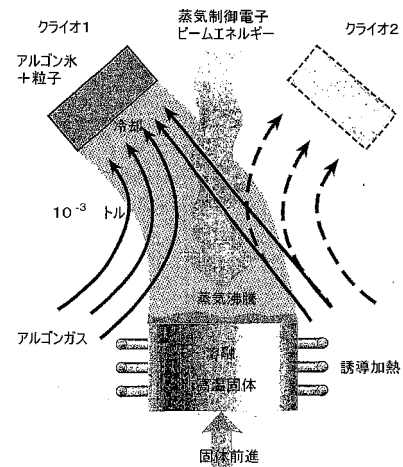
【図 12】



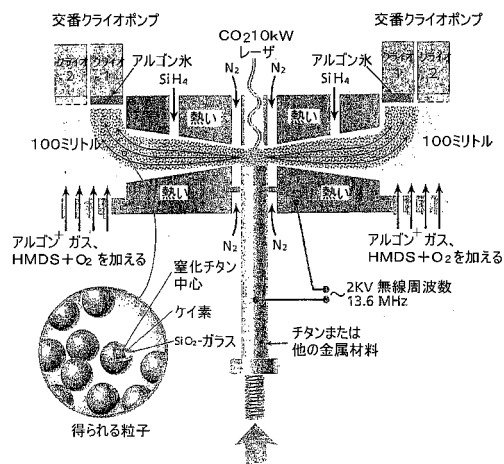
【図 13】



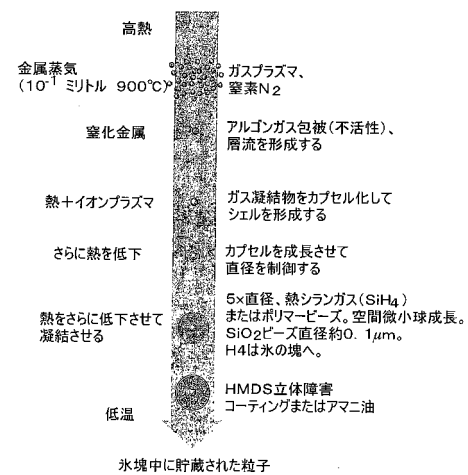
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US04/04466																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : B32B 5/16 US CL : 428/403, 570 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) U.S. : 428/403, 570 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) WEST																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 6,344,272 B1 (OLDENBURG et al) 2 February 2002, col. 3, lines 35-45; col. 4, lines 28-38; col. 4, line 63 to col. 5, line 26; col. 5, lines 35-40; col. 6, lines 1-25; col. 8, lines 5-19; and figures 1-6.</td> <td>1-7, 10 and 13-30</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,286,416 A (TEICHMANN et al) 15 February 1994, entire document.</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,320,781 A (STAHLECKER et al) 14 June 1994, entire document.</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,585,037 A (LINTON) 17 December 1996, entire document.</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>A, B</td> <td>US 6,660,381 B2 (HALAS et al) 9 December 2003, entire document.</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>A, E</td> <td>US 6,669,961 B2 (KIM et al) 30 December 2003, entire document.</td> <td>1-30</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 6,344,272 B1 (OLDENBURG et al) 2 February 2002, col. 3, lines 35-45; col. 4, lines 28-38; col. 4, line 63 to col. 5, line 26; col. 5, lines 35-40; col. 6, lines 1-25; col. 8, lines 5-19; and figures 1-6.	1-7, 10 and 13-30	A	US 5,286,416 A (TEICHMANN et al) 15 February 1994, entire document.	1-30	A	US 5,320,781 A (STAHLECKER et al) 14 June 1994, entire document.	1-30	A	US 5,585,037 A (LINTON) 17 December 1996, entire document.	1-30	A, B	US 6,660,381 B2 (HALAS et al) 9 December 2003, entire document.	1-30	A, E	US 6,669,961 B2 (KIM et al) 30 December 2003, entire document.	1-30
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	US 6,344,272 B1 (OLDENBURG et al) 2 February 2002, col. 3, lines 35-45; col. 4, lines 28-38; col. 4, line 63 to col. 5, line 26; col. 5, lines 35-40; col. 6, lines 1-25; col. 8, lines 5-19; and figures 1-6.	1-7, 10 and 13-30																					
A	US 5,286,416 A (TEICHMANN et al) 15 February 1994, entire document.	1-30																					
A	US 5,320,781 A (STAHLECKER et al) 14 June 1994, entire document.	1-30																					
A	US 5,585,037 A (LINTON) 17 December 1996, entire document.	1-30																					
A, B	US 6,660,381 B2 (HALAS et al) 9 December 2003, entire document.	1-30																					
A, E	US 6,669,961 B2 (KIM et al) 30 December 2003, entire document.	1-30																					
<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: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																						
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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																						
"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)	"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																						
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family																						
"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 14 March 2005 (14.03.2005)		Date of mailing of the international search report 31 MAR 2005																					
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer H. T. Le Telephone No. 571-272-1511 Jean Proctor Paragyal S.																					

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D	5/32	(2006.01)	C 0 9 D 5/32
A 6 1 K	8/11	(2006.01)	A 6 1 K 8/11
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q 17/04
H 0 1 B	5/00	(2006.01)	H 0 1 B 5/00 C
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	H 0 1 B 5/00 D
			H 0 1 B 5/00 E
			H 0 1 B 13/00 5 0 1 Z

(81) 指定国 AP(BW, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 クエーンル・マンフレッド・アール
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 0 1 7 7 3, リンカーン, ディア ラン ロード 2 2
 (72) 発明者 スタッツ・ハーマン
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 0 1 7 7 8, ウェイランド, バーニー ヒル ロード
 1 0

F ターム(参考) 4C083 AB171 AB211 AB221 AB241 BB26 BB46 CC05 CC19 DD23 DD41
 EE17 FF01
 4J038 KA12 KA20 NA17 NA20
 4J039 BD02 BE29 EA24
 5G307 AA08