

(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2005-521782

(P2005-521782A)

(43) 公表日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/04	C08J 9/04 CER	4FO74
C08G 18/65	C08J 9/04 CEZ	4J002
C08K 3/04	C08G 18/65 F	4J034
C08L 23/00	C08K 3/04	5G301
C08L 75/04	C08L 23/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-582777 (P2003-582777)	(71) 出願人	500105311
(86) (22) 出願日	平成15年4月1日 (2003.4.1)		ワールド・プロパティーズ・インコーポレ イテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年11月18日 (2004.11.18)		アメリカ合衆国 イリノイ州 リンカーン ウッド スイート 410 ノース・リン カーン・アヴェニュー 7366
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/009955	(74) 代理人	100075258
(87) 国際公開番号	W02003/085681		弁理士 吉田 研二
(87) 国際公開日	平成15年10月16日 (2003.10.16)	(74) 代理人	100096976
(31) 優先権主張番号	60/369,463		弁理士 石田 純
(32) 優先日	平成14年4月1日 (2002.4.1)	(72) 発明者	ナラヤン スジャータ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 コネチカット パットナ ム ファイブ マイル リバー ロード 218

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマフォームおよびエラストマ、ならびにそれらの製造方法

(57) 【要約】

導電性組成物には、ポリマフォームとカーボンナノチューブとが含まれる。その組成物の体積抵抗率は約 10^{-3} ohm-cm ~ 約 10^8 ohm-cm である。また別な実施態様においては、導電性エラストマ組成物にはエラストマとカーボンナノチューブとが含まれ、その体積抵抗率は約 10^{-3} ohm-cm ~ 約 10^3 ohm-cm である。このポリマフォームおよびエラストマは、それらの望ましい物理的性質、例えば圧縮性、可撓性および圧縮永久歪み抵抗性を維持している。それらが特に有用なのは、電磁遮蔽性および/または静電気放散性を与える物品、特に複雑な形状を含む用途、例えばコンピュータ、個人携帯情報端末、携帯電話、医学的診断機器、およびその他無線デジタル機器、カセットプレーヤおよびデジタルパーサタイルディスクプレーヤのような電子商品、さらには自動車、船舶および航空機などであって、強度対重量比の高いことが望まれる用途である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物であって、
前記組成物は、
ポリマフォーム；および
約 0.0001 ~ 約 50 重量% のカーボンナノチューブ、
を含み、前記組成物は約 10^{-3} ohm-cm ~ 約 10^8 ohm-cm の体積抵抗率を有する、組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、
前記ポリマフォームは、ポリアセタール、ポリアクリル樹脂、スチレン-アクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリーレート、ポリウレタン、エチレンプロピレンジエンモノマゴム、エチレンプロピレンゴム、ポリアリーールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリーレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレンプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリウレタン、天然ゴム、合成ゴム、エポキシ、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリアミド、シリコーン、または前記のポリマの少なくとも 1 種を含む組合せ、を含む、組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の組成物であって、
前記カーボンナノチューブは、気相成長カーボンファイバ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、または前記のカーボンナノチューブの少なくとも 1 種を含む組合せである、組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、
前記組成物は、65 ポンド / 立方フィート未満の密度、および約 70 容積パーセント以上の気孔率を有する、組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、
前記組成物は、約 50 dB 以上の電磁遮蔽性能を有する、組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、
前記フォームはポリウレタンであり、約 1 ~ 約 50 ポンド / 立方フィートの密度、約 20 % 以上の破断時伸び、および約 30 以下の圧縮永久歪みを有する、組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、
前記フォームはポリオレフィンであり、約 1 ~ 約 20 ポンド / 立方フィートの密度、約 100 % 以上の破断時伸び、および約 70 % 以下の圧縮永久歪みを有する、組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、
前記フォームはシリコーンであり、約 4 ~ 約 30 ポンド / 立方フィートの密度、約 50 % 以上の破断時伸び、および約 30 以下の圧縮永久歪み (50 %) を有する、組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、
電磁遮蔽性および / または静電気放散性および / または導電性物品の形態である、組成物。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

ポリウレタンフォームを製造する方法であって：

ポリイソシアネート成分、前記ポリイソシアネート成分との反応性を有する活性水素含有成分、界面活性剤、触媒、およびカーボンナノチューブを含む液状組成物を発泡させる工程；および

前記発泡体を硬化させて、約 1 ~ 約 50 ポンド / 立方フィートの密度、約 20 % 以上の伸び、および約 30 以下の圧縮永久歪みを有するポリウレタンフォームを製造する工程、を含む方法。

【請求項 11】

ポリオレフィンフォームを製造する方法であって：

実質的に線状のシングルサイト触媒開始ポリオレフィンと、カーボンナノチューブと、発泡剤と、任意成分の硬化剤とを含む混合物を押出し成形する工程；および

前記混合物を発泡させて、約 1 ~ 約 20 ポンド / 立方フィートの密度、約 100 % 以上の伸び、および約 70 以下の圧縮永久歪みを有するフォームを製造する工程、を含む方法。

【請求項 12】

請求項 21 に記載の方法であって、

前記ポリオレフィン、約 $0.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ~ 約 $0.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の密度、約 $0.5 \text{ dg} / \text{分}$ ~ 約 $100 \text{ dg} / \text{分}$ のメルトインデックス、約 1.5 ~ 約 3.5 の分子量分布、および約 45 パーセント以上の組成分布幅指数を有する、方法。

【請求項 13】

シリコンフォームを製造する方法であって：

ヒドリド置換基を有するポリシロキサンポリマと、カーボンナノチューブと、発泡剤と、白金系触媒とを含む混合物を押出し成形する工程；および

前記混合物を発泡させて、約 4 ~ 約 30 ポンド / 立方フィートの密度、約 50 % 以上の伸び、および約 30 以下の圧縮永久歪み (50 %) を有するシリコンフォームを製造する工程、を含む方法。

【請求項 14】

ポリマフォームを製造する方法であって：

ヒドリド置換基を有するポリシロキサンポリマと、カーボンナノチューブと、発泡剤と白金系触媒とを含む組成物を金型または連続コーティングラインに計量吐出させる工程；および

前記組成物を前記金型内または前記連続コーティングライン上で発泡させる工程、を含む方法。

【請求項 15】

組成物であって、

前記組成物は、

エラストマ；および

約 0.0001 ~ 約 50 重量 % のカーボンナノチューブ、を含み、前記組成物は、約 $10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ ~ 約 $10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率、80 未満のショア A 硬度、および 100 % より大きい破断時伸びを有する、組成物。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の組成物であって、

前記エラストマは、スチレンブタジエンゴム；ポリウレタン；シリコン；エチレンプロピレンジエンモノマ；エチレンプロピレンゴム；ポリアクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニルから誘導されるエラストマ；または前記の樹脂の少なくとも 1 種を含む組合せを含む、組成物。

【請求項 17】

請求項 15 または 16 に記載の組成物であって、

前記カーボンナノチューブは、気相成長カーボンファイバ、多層ナノチューブ、単層ナ

10

20

30

40

50

ノチューブ、または前記のカーボンナノチューブの少なくとも1種を含む組合せである、組成物。

【請求項18】

請求項15～17のいずれか1項に記載の組成物から形成される、電磁遮蔽性および/または静電気放散性および/または導電性物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書の開示は、導電性ポリマフォーム (polymeric foam) およびエラストマ、ならびにそれらの製造方法に関し、特に電磁遮蔽および静電気放散のための、導電性ポリマフォームおよびエラストマに関する。

10

【背景技術】

【0002】

導電性充填剤を含むポリマフォームおよびエラストマは各種の用途、たとえば、電子商品、コンピュータ、医用機器などにおいて、電磁遮蔽および/または静電気放散をさせるためのガasketやシールとして、広く用いられている。過去においては通常、金属を使用して電気伝導率を与えていた。しかしながら、電子部品の小型化と、プラスチック部品の使用が進むにつれて、特に民生用電子機器では、より新しくより軽量の材料が依然として必要とされている。現在使用されている電磁遮蔽を可能とするガasket材料の例を挙げれば、たとえば、ベリリウム-銅製フィンガーストック、非導電性フォームガasketの周囲を金属 фоль または金属蒸着織物で包んだもの (以下では F O F と呼ぶ)、導電性材料でコーティングした非導電性ガasket、高充填-発泡ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、およびシリコン樹脂中に金属系の充填剤を担持させたもの、などがある。しかしながら、それらの材料は、効果的な電磁遮蔽、柔らかさ、および薄い断面への成形性など、必要とされる性質を併せ持っているわけではない。たとえば、F O F ガasketは柔らかで、大きく圧縮することが可能であるが、隙間を残さずに複雑な形状や、薄い断面を有する形状 (たとえば、約760マイクロメートル (30ミル) 未満) に成形するのは容易ではない。充填剤入りの発泡 P T F E 組成物は柔らかいが、物理的強度、高電気伝導率、および十分な圧縮永久歪み抵抗性に欠ける。

20

【0003】

金属または金属コーティングしたポリマに代えてポリマ組成物を使用することによって、遮蔽を含めて各種用途に新しい道が開けた。たとえば、米国特許第6,265,466号 (グラトコウスキー (G l a t k o w s k i) ら) には、配向させたカーボンナノチューブを含む電磁遮蔽複合材料が記載されており、そこではその配向は、剪断力を加えることによって得られる。同様に米国特許第5,591,382号および同第5,643,502号 (ナハス (N a h a s s)) には、自動車用途で使用するための、カーボンフィブリルを含む高強度導電性ポリマが開示されており、そのものはノッチ付きアイゾッド (I z o d) が約10キログラム・センチメートル/センチメートル (k g - c m / c m) (2 フィート・ポンド/インチ) より大きく、体積抵抗率が $1 \times 10^{11} \text{ ohm-cm}$ より低い。

30

40

【0004】

【特許文献1】米国特許第6,265,466号明細書

【特許文献2】米国特許第5,591,382号明細書

【特許文献3】米国特許第5,643,502号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、導電性のポリマ複合材料を作りだそうと試みても、ほとんどの場合その結果は剛直な材料になって、たとえば圧縮性、可撓性、圧縮永久歪み抵抗性、衝撃強度、延性、弾性などの本来の性質が損なわれてしまう。したがって、可撓性や延性のような有

50

利な本来の物理的性質を維持しながらも、電気伝導率、特に電磁遮蔽および/または静電気放散を与えるのに効果のある、ポリマ組成物、特にエラストマおよびポリマフォームに対する必要性が、当業者にとっては依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の欠点および不利は、ポリマフォームおよびカーボンナノチューブを含む組成物によって低減されるが、ここでその組成物の体積抵抗率は約 $10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ ~ 約 $10^8 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ である。

【0007】

また別の実施態様においては、エラストマ組成物がエラストマとカーボンナノチューブとを含み、ここでその組成物の体積抵抗率は約 $10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ ~ 約 $10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ である。

【0008】

上述のポリマフォームおよびエラストマは導電性ではあるが、たとえば圧縮性、可撓性、圧縮永久歪み抵抗性、セルの均一性（フォームの場合）など、ポリマフォームおよびエラストマの望ましい物理的性質を維持している。したがってそれらの材料は、導電性物品、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性を与えることが可能な物品を形成するのに使用することができる。それらの使用例を挙げれば、複雑な形態および形状を持つ用途たとえば、コンピュータ、個人携帯情報端末、携帯電話、医学的診断機器、およびその他の無線デジタル機器、電子商品たとえばカセットプレーヤおよびデジタルバーサタイルディスクプレーヤ、さらには自動車、船舶および航空機など高い強度対重量比が望まれる用途である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本明細書に開示されているのは、カーボンナノチューブを含むポリマフォームおよびエラストマである。カーボンナノチューブ（およびその他任意の充填剤）の量は、ポリマフォームまたはエラストマの有利な本来の物理的性質を一般に維持しながらも、電気伝導性、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性を与えるように選択するのが好ましい。本明細書で用いる場合、ポリマフォームまたはエラストマの「本来の物理的性質」という用語は、カーボンナノチューブ未添加の場合の、対応するポリマフォームまたはエラストマ組成物の物理的性質を指す。特に有利な特徴としては、ポリマフォームにカーボンナノチューブを、特に体積抵抗率を約 $10^8 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 以下にするのに効果のある量で添加すれば、発泡可能な組成物の粘度を悪い方向に変化させることがなく、その結果として発泡プロセスまたは発泡装置を悪い方へ乱したり変化させたりすることがない、ということが見いだされた。

【0010】

ポリマ導電性のポリマフォームに使用するポリマは、広い範囲の熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂のブレンド物、または熱硬化性樹脂から選択することができる。そのようなポリマフォームで使用することが可能な熱可塑性樹脂の例を挙げれば、ポリアセタール類、ポリアクリル樹脂類、スチレン-アクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリエチレンテレフタレート類、ポリブチレンテレフタレート類、ポリアミド類（たとえば非限定的に例を挙げればナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン6,12、ナイロン11またはナイロン12）、ポリアミドイミド類、ポリアリレート類、ポリウレタン類、エチレンプロピレンゴム類（EPR）、ポリアリールスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリ塩化ビニル類、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド類、ポリテトラフルオロエチレン類、フッ素化エチレンプロピレン類、ポリクロロトリフルオロエチレン類、ポリフッ化ビニリデン類、ポリフッ化ビニル類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリエーテルケトンケトン類など、または前記の熱可塑性樹脂の少なくとも1種を含む組合せ、などがあ

10

20

30

40

50

る。

【0011】

そのようなポリマフォームで 사용할ことが可能な熱可塑性樹脂のブレンド物の例を挙げれば、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン / ナイロン、ポリカーボネート / アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、アクリロニトリルブタジエン / ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテル / ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル / ナイロン、ポリスルホン / アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、ポリカーボネート / 熱可塑性ウレタン、ポリカーボネート / ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート / ポリブチレンテレフタレート、熱可塑性エラストマアロイ類、ポリエチレンテレフタレート / ポリブチレンテレフタレート、スチレン - 無水マレイン酸 / アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、ポリエーテルエーテルケトン / ポリエーテルスルホン、スチレン - ブタジエンゴム、ポリエチレン / ナイロン、ポリエチレン / ポリアセタール、エチレンプロピレンゴム (EPR) など、または前記のブレンド物の少なくとも1種を含む組合せ、などである。

10

【0012】

そのようなポリマフォームで 사용할ことが可能なポリマ熱硬化性樹脂の例を挙げれば、ポリウレタン類、天然ゴム、合成ゴム、エチレンプロピレンジエンモノマ (EPDM)、エポキシ類、フェノール樹脂類、ポリエステル類、ポリアミド類、シリコン類など、または前記の熱硬化性樹脂の少なくとも1種を含む組合せ、などがある。熱硬化性樹脂のブレンド物、さらには熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とのブレンド物も、そのようなポリマ

20

【0013】

導電性エラストマに使用されるポリマは、固有のショア A 硬度 (Shore A Hardness) が、約 80 以下、好ましくは約 60 以下、より好ましくは約 40 以下のもので、例を挙げれば、熱硬化性樹脂のたとえば、スチレンブタジエンゴム (SBR)、EPDM、ポリウレタン類、およびシリコン類、さらには熱可塑性樹脂のたとえば EPR、およびポリアクリル樹脂類、ポリウレタン類、ポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル類などからのエラストマ、または前記のエラストマ材料の少なくとも1種を含む組合せ、などがある。

【0014】

本明細書で用いる場合、「カーボンナノチューブ」という用語には、平均直径が約 2000 ナノメートル (nm) 以下で、グラファイト構造または部分グラファイト構造を有する、非常に細かい各種のカーボンファイバが含まれる。好適なカーボンナノチューブの例を挙げれば、そのグラファイト層またはカーボン層の外側表面が、複数の酸素含有基たとえば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、またはアミド基、もしくはそれらの誘導体、たとえば、スルフヒドリル、アミノ、またはイミノ基などに結合されるように、誘導体化されているようなものである。

30

【0015】

ポリマフォームおよびエラストマに電気伝導性を付与するのに適したカーボンナノチューブは、その直径が約 0.5 ~ 約 2000 nm で、アスペクト比が約 5 以上のものである。カーボンナノチューブのアスペクト比は、好ましくは約 10 以上、より好ましくは約 100 以上、さらにより好ましくは約 1000 以上である。本明細書において定義するカーボンナノチューブには、気相成長カーボンナノファイバ (VGCF)、ならびにたとえばレーザーアブレーション、カーボンアーク、化学蒸着その他の方法によって得られる、多層および単層カーボンナノチューブが含まれる。

40

【0016】

VGCF は直径が約 3.5 ~ 約 2000 nm で、通常は化学蒸着法によって製造される。この範囲においては、VGCF の直径は一般に約 3 nm 以上、好ましくは約 4.5 nm 以上、より好ましくは約 5 nm 以上である。またこの範囲において望ましいのは、直径が約 1000 nm 以下、好ましくは約 500 nm 以下、より好ましくは約 100 nm 以下、

50

さらにより好ましくは約 50 nm 以下である。V G C F は中空であっても中実 (solid) であってもよく、その外部表面は非晶質カーボンまたはグラファイトカーボンであってもよい。中実の V G C F は通常、カーボンナノファイバと呼ばれる。V G C F は典型的には、クラスタ (アグリゲートまたはアグロメレートと呼ばれることも多い) の形態で存在していて、それを製造する際に使用した埋め込み型の触媒粒子を含んでいる場合と含んでいない場合とがある。

【0017】

V G C F は一般に、組成物の全重量の約 0.0001 ~ 約 50 重量パーセント (重量%) の量で使用される。この範囲においては、一般に望ましい使用量は、組成物の全重量の約 0.0025 % 以上、好ましくは約 0.5 % 以上、より好ましくは約 1 重量% 以上である。一般にまた、V G C F の存在量は望ましくは組成物の全重量の約 40 % 以下、好ましくは約 20 % 以下、より好ましくは約 5 重量% 以下である。

10

【0018】

その他のカーボンナノチューブは現在では、グラファイトのレーザー蒸発法またはカーボンアーク合成法により製造され、片端が開放されているか、または五角形および/または六角形の環を含むキャップで閉じられたグラフェン円筒 (graphene cylinder) を含むフラーレンタイプの構造を生ずる。それらのナノチューブは、カーボンの単層を有していてもよく、そのため一般には単層カーボンナノチューブと呼ばれている。単層カーボンナノチューブはその直径が約 0.5 ~ 約 3 nm であるのが好ましい。この範囲においては、単層カーボンナノチューブの直径は望ましくは約 0.6 nm 以上、好ましくは約 0.7 nm 以上である。また、望ましくはこの範囲においては、単層カーボンナノチューブの直径は、約 2.8 nm 以下、好ましくは約 2.7 nm 以下、より好ましくは約 2.5 nm 以下である。

20

【0019】

グラファイトのレーザー蒸発法またはカーボンアーク合成法によって製造される、多層の同心円状に配列された層を有するカーボンナノチューブは一般に、多層カーボンナノチューブと呼ばれる。ポリマフォームおよびエラストマに使用される多層ナノチューブは通常その直径が、約 2 nm ~ 約 50 nm である。この範囲においては、直径は一般に約 3 nm 以上、好ましくは約 4 nm 以上、より好ましくは約 5 nm 以上である。また、望ましくは、この範囲においては直径は、約 45 nm 以下、好ましくは約 40 nm 以下、より好ましくは約 35 nm 以下、さらにより好ましくは約 25 nm 以下、そして最も好ましくは約 20 nm 以下である。単層または多層のカーボンナノチューブは通常クラスタ (アグロメレートまたはアグリゲートと呼ばれることも多い) の形態で存在していて、それを製造する際に使用した埋め込み型の触媒粒子を含んでいる場合と含んでいない場合とがある。単層カーボンナノチューブは、ファンデルワールス力によりロープの形態で存在することが多いが、それらのロープからできたクラスタもまた使用することができる。単層ナノチューブは、金属性または半導性とすることができる。電磁遮蔽の目的では、金属性カーボンナノチューブの重量パーセントを可能な限り高くした組成物を使用するのが好ましい。

30

【0020】

単層および/または多層カーボンナノチューブは、所望の導電性を与えるのに十分な量で使用するが、一般にその量は、ポリマフォームまたはエラストマ組成物の全重量の約 0.0001 ~ 約 50 重量% の量である。この範囲においては、単層および/または多層ナノチューブの存在量は、ポリマフォームまたはエラストマ組成物の全重量の約 0.05 以上、好ましくは約 0.1 以上の量である。また、望ましくは単層および/または多層カーボンナノチューブの存在量は、ポリマフォームまたはエラストマ組成物の全重量の約 40 重量% 以下、好ましくは約 20 重量% 以下、より好ましくは約 5 重量% 以下の量である。

40

【0021】

不純物を含むカーボンナノチューブを使用することも可能であって、そのような不純物としてはたとえば、非晶質カーボンまたは煤、さらには触媒物質のたとえば鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、イットリウム、コバルト、硫黄、白金、金、銀など、または前記の

50

触媒物質の少なくとも1種を含む組合せなどがある。1つの実施態様においては、このカーボンナノチューブには、カーボンナノチューブと不純物の全重量を基準にして、約80重量パーセント(重量%)以下、好ましくは約60重量%以下、より好ましくは約40重量%以下、最も好ましくは約20重量%以下の量の不純物を含んでいてもよい。

【0022】

その他の導電性充填剤も使用することが可能で、例を挙げれば、カーボンブラック；PAN繊維のようなカーボンファイバ；金属コーティングした繊維または球状物たとえば、金属コーティングしたガラス繊維、金属コーティングしたカーボンファイバ、金属コーティングした有機繊維、金属コーティングした球状セラミックス、金属コーティングしたガラスビーズなど；本来的に導電性のポリマたとえば粒状またはフィブリル状のポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン；導電性金属酸化物たとえば酸化スズまたはインジウム酸化スズ；などがあり、また前記の導電性充填剤の少なくとも1種を含む組合せを使用することもできる。それら充填剤の量は、ポリマフォームおよびエラストマの最終的な性質に悪影響を及ぼさないように選択するのが好ましい。もし添加するとすれば、典型的な量は、組成物の全重量を基準にして約0.1～約80重量%の量である。この範囲においては、組成物の全重量の約1.0重量%以上、好ましくは約5重量%以上の量とするのが一般に好ましい。また、望ましくは組成物の全重量の約70重量%以下、より好ましくは約65重量%以下の量である。

10

【0023】

導電性充填剤に加えて、その他の充填剤、たとえばシリカのような補強性の充填剤を存在させることもできる。好ましい実施態様においては、伝熱性または非伝熱性の充填剤を、電気伝導性と共に使用して、熱的な調整を行う。公知の伝熱性充填剤としては、金属酸化物類、窒化物類、炭酸塩類または炭化物類(以後、「セラミック添加剤」と呼ぶことがある)などが挙げられる。それらの添加剤は、粉末状、フレーク状、または繊維状であってよい。そのような材料を例示すれば、スズ、亜鉛、銅、モリブデン、カルシウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、ケイ素、イットリウム、アルミニウムまたはマグネシウムの酸化物類、炭化物類、炭酸塩類、および窒化物類；またはマイカ、ガラスセラミック材料、または溶融シリカなどがある。伝熱性材料を存在させる場合には、所望の伝熱性を達成するのに効果のある量を加えるが、一般的には約10～約500重量部である。この範囲においては、伝熱性材料の量は、組成物の全重量を基準にして、望ましくは約30重量部以上、好ましくは約75重量部以上の量で添加するのが望ましい。また、望ましくは、この範囲においては組成物の全重量を基準にして約150重量部以下、好ましくは約100重量部以下の量である。

20

30

【0024】

各種のポリマフォームおよびエラストマの製造は一般に、当業者公知の方法による。一般的に言って、ポリマ樹脂(熱可塑性樹脂および樹脂ブレンド物の場合)またはポリマを形成させるための組成物(熱硬化性樹脂の場合)、添加剤たとえば、触媒、架橋剤、追加の充填剤など、およびカーボンナノチューブを混合し、発泡させるかおよび/または必要あれば吹き込みを行い、成形し(たとえばキャストまたはモールド成形し)、次いで必要あれば、硬化させる。各種の成分を段階的に添加することも可能であり、たとえば、カーボンナノチューブをマスターバッチの形態で準備しておき、下流側、たとえば押出機中で添加することもできる。フォームは、シート、チューブ、または化学的もしくは物理的に発泡させたバンストック素材(bun stock material)の形態で製造することができる。エラストマは一般に、シート、チューブ、コンジット、スラブ、メッシュなどの形態、または前記の形態の少なくとも1種を含む組合せの形態で製造する。

40

【0025】

製造に際しては、カーボンナノチューブのクラスター、アグリゲートまたはアグロメレート、アスペクト比への悪影響を最小限に抑えながら、解きほぐすのが一般に望ましく、それによって、ナノチューブの重量パーセントが低いところで、電気伝導性を向上させ、特に、電磁遮蔽性または静電気放散性能を向上させる。エラストマおよびポリマフォーム

50

を製造する際に粘度が下がることは通常保証されないので、製造の際の混合は、極力低い粘度で実施するのが望ましいが、それは、低粘度で混合するほど、ナノチューブに働く剪断力を実質的に低下させることができるからである。したがって、組成物を押出機中で加工してエラストマとする場合には、ナノチューブを導入する前に、溶融物の中に除去可能な希釈剤を添加しておいて、その組成物の溶融粘度を実質的に低下させておくのが望ましい。その希釈剤は、エラストマ中へのナノチューブの分散がある程度、または完全に終了してから除去することができる。

【0026】

同様にして、ポリマフォームを調製する場合には、ナノチューブを導入するより前にポリマ樹脂の中に所望の発泡剤を導入し、ナノチューブへの悪影響を最小限にしながら、分散を容易にするのが望ましい。フォームの発泡も同様の効果を示し、その場合は発泡によって、アスペクト比に与える悪影響を低くあるいは最小限にとどめながら、ナノチューブを解きほぐすことができるが、その理由は、ナノチューブのクラスタまたはアグロメレートまたはアグリゲート中に拘束されているポリマはすべて、膨張することによって、悪影響を最小限にとどめながらそれぞれのナノチューブを解きほぐすことになるからである。このように、低粘度でナノチューブをポリマに混合し、次いでそのポリマを発泡させることによって、ナノチューブのアスペクト比が維持されるために、担持レベルが低くても優れた導電性が達成できる。カーボンナノチューブの担持量が低ければ、エラストマおよびポリマフォームの所望の物理的性質を維持しやすい。

10

【0027】

先に述べたように、従来技術による導電性ポリマフォームの製造は多くの場合、大量の導電性充填剤を使用することにより達成されるが、そのようにすると、たとえば柔らかさのようなフォームの性質に悪影響を及ぼす可能性がある。さらにその方法では、気孔率 (void content) (一般に多孔度と言われることもある) が高いという事実があるにも関わらず、密度の高いフォームとなってしまう。気孔率とフォーム密度との関係は次式で表される。

20

$$\text{気孔率} = 1 - (\text{フォーム密度} / \text{マトリックス比重})$$

ここでマトリックス比重とは、そのフォームに使用したポリマ材料の比重のことを言う。導電性ポリマフォームにおいては、気孔率を極力高く保ちながら、密度をできるだけ低くするのが望ましい。本明細書で用いる場合、「フォーム (foams)」という用語は、気泡構造を有し、その密度が、約 65 ポンド / 立方フィート (pcf) 未満、好ましくは約 55 pcf 以下、より好ましくは約 45 pcf 以下、最も好ましくは約 40 pcf 以下の材料のことを指す。さらに、気孔率が、導電性ポリマフォームの全容積を基準にして、約 20 ~ 約 99 %、好ましくは約 30 % 以上、より好ましくは約 50 % 以上であるのが一般に望ましい。

30

【0028】

カーボンナノチューブを使用することにより、体積抵抗率が約 10^{-3} ohm-cm ~ 約 10^8 ohm-cm の導電性ポリマフォームを製造することが可能となる。この範囲においては、体積抵抗率は、約 10^6 ohm-cm 以下、約 10^4 ohm-cm 以下、または約 10^3 ohm-cm 以下、好ましくは約 10^2 ohm-cm 以下、より好ましくは約 10 ohm-cm 以下、最も好ましくは約 1 ohm-cm 以下である。

40

【0029】

カーボンナノチューブを使用すればさらに、ショア A 硬度が約 80 以下、好ましくは約 70 以下、より好ましくは約 50 以下、最も好ましくは約 40 以下で、しかも体積抵抗率が約 10^{-3} ohm-cm ~ 約 10^3 ohm-cm である導電性エラストマを製造することが可能となる。この範囲においては、体積抵抗率が約 10^2 ohm-cm 以下であるのが望ましい。また、望ましくは、この範囲においては体積抵抗率が約 10 ohm-cm 以下であり、約 1 ohm-cm であればより好ましい。

【0030】

好ましい実施態様においては、このポリマフォームおよびエラストマにより、約 50 デ

50

シベル (dB) 以上、好ましくは約 70 dB 以上、さらにより好ましくは約 80 dB 以上、最も好ましくは約 100 dB 以上の大きさの電磁遮蔽を得ることができる。電磁遮蔽は通常、MIL-G-83528B により測定する。

【0031】

特に好ましい実施態様においては、ポリマフォームおよび/またはエラストマの体積抵抗率は約 1 以下であり、電磁遮蔽は約 80 dB 以上である。

【0032】

ポリウレタンフォームおよびエラストマ、ポリオレフィンフォームおよびエラストマ、ならびにシリコンフォームおよびエラストマが、本発明で使用するには特に適している。

【0033】

一般にポリウレタンフォームおよびエラストマは、有機ポリイソシアネート成分、前記ポリイソシアネート成分との反応性を有する活性水素含有成分、界面活性剤、および触媒を含む組成物から形成される。フォームを形成させるプロセスでは、化学的発泡剤または物理的発泡剤を使用することができるし、あるいは、フォームを機械的に発泡させることもできる。たとえば、フォームを形成するための 1 つのプロセスに含まれるのは、上記の組成物の混合物全体に、その混合物を機械的に泡立てることによって、不活性ガスを実質的に均一に分散させて、実質的に構造的、化学的に安定であるが、環境条件下で加工可能な (workable)、加熱硬化可能な発泡体を形成させる工程；および前記発泡体を硬化させて、硬化フォームを形成させる工程である。さらに、発泡体中に物理的発泡剤を導入して、架橋プロセスの間にフォーム密度をさらに低下させるのが望ましい。また別な実施態様においては、ポリウレタンフォームを、機械的な発泡法は一切使用せず、物理的または化学的発泡剤だけを使用して反応性組成物から形成させる。

【0034】

電磁遮蔽性および/または静電気放散性ポリウレタンエラストマまたはフォームの調製に使用する有機ポリイソシアネート類は一般に、次式で表されるイソシアネートを含み：



ここで、 i は 2 以上の整数であり、 Q は原子価 i の有機ラジカルであり、ここで i の平均値は 2 よりも大きい。 Q は、置換または非置換の炭化水素基 (すなわち、アルキレンまたはアリーレン基) であるか、または $Q^1 - Z - Q^1$ の基であるが、ここで Q^1 はアルキレンまたはアリーレン基であり、 Z は $-O-$ 、 $-O-Q^1-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-S-Q^1-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレンまたはアリーレンである。そのようなポリイソシアネート類の例を挙げれば、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-ジイソシアナト-p-メタン、キシリルジイソシアネート、ジイソシアナトシクロヘキサン、フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、およびクルードトリレンジイソシアネートを含む)、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン、クロロフェレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、または MDI と呼ばれている) およびそれらのアダクト、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、イソプロピルベンゼン-アルファ-4-ジイソシアネート、およびポリメリックイソシアネートたとえばポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどがある。

【0035】

さらに Q は、原子価が i のポリウレタンラジカルを表していてもよく、その場合 $Q(NCO)_i$ は、プレポリマと呼ばれている組成物である。そのようなプレポリマは、活性水素含有成分、特にポリヒドロキシル含有物質または以下に示すポリオール類に対して、化学量論的に過剰量の上述のようなポリイソシアネートを反応させて形成させる。通常、たとえば、ポリイソシアネートを化学量論から約 30 パーセント～約 200 パーセント過剰に使用するが、ここで化学量論量は、ポリオール中のヒドロキシルの当量あたりの、イソシアネート基の当量を基準にしている。使用するポリイソシアネートの量は、調製する目

10

20

30

40

50

的のポリウレタンの性質に応じて、多少の変更をすることは可能である。

【0036】

活性水素含有成分には、ポリエーテルポリオール類とポリエステルポリオール類が含まれる。好適なポリエステルポリオール類の例を挙げれば、ポリオール類とジカルボン酸類またはそのエステル形成性誘導体（たとえば、無水物類、エステル類、およびハライド類）との重縮合生成物、ポリオール類の存在下でのラクトン類の開環重合により得られるポリラクトンポリオール類、カーボネートジエステル類とポリオール類との反応により得られるポリカーボネートポリオール類、およびヒマシ油ポリオール類などがある。重縮合ポリエステルポリオール類を製造するのに有用なジカルボン酸類およびジカルボン酸類の誘導体として適しているのは、脂肪族または脂環式ジカルボン酸類、たとえばグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸およびマレイン酸；ダイマー酸類；芳香族ジカルボン酸類たとえば（これらに限定される訳ではない）、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸；三塩基酸類またはさらに高官能基のポリカルボン酸類たとえばピロメリット酸；さらには酸無水物類および第二アルキルエステル類、たとえば（これらに限定される訳ではない）無水マレイン酸、無水フタル酸およびテレフタル酸ジメチルなどがある。

10

【0037】

別の活性水素含有成分としては、環状エステル類のポリマがある。少なくとも1種の環状エステルモノマから環状エステルポリマ類を調製する方法については、たとえば米国特許第3,021,309号から同第3,021,317号まで、同第3,169,945号、および同第2,962,524号に代表されるような特許文献に詳細に記載されている。好適な環状エステルモノマ類の例を挙げれば、これらに限定される訳ではないが、

- バレロラクトン、
- カプロラクトン、
- ゼータ-エナントラクトン、
- モノアルキル-バレロラクトン類、
- たとえば、モノメチル-、モノエチル-、およびモノヘキシル-バレロラクトンなどがある。

一般にポリエステルポリオールには、カプロラクトンベースのポリエステルポリオール類、芳香族ポリエステルポリオール類、エチレングリコールアジペートベースのポリオール類、および前記のポリエステルポリオール類のいずれかを含む混合物が含まれる。

- カプロラクトン、
- アジピン酸、
- 無水フタル酸、
- テレフタル酸

またはテレフタル酸のジメチルエステル類から製造したポリエステルポリオール類が、一般的には好ましい。

20

【0038】

ポリエーテルポリオール類は、アルキレンオキシド類たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびそれらの混合物を、水または多価アルコール有機成分に化学的に付加させることにより得られるが、そのような多価アルコールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキシレングリコール、1,10-デカンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、3-シクロヘキセン-1,1-ジメタノール、4-メチル-3-シクロヘキセン-1,1-ジメタノール、3-メチレン-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、(2-ヒドロキシエトキシ)-1-プロパノール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ブタノール、5-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ペンタノール、1-(2-ヒドロキシメトキシ)-2-ヘキサノール、1-(2-ヒドロキシプロポキシ)-2-オクタノール、3-アリルオキシ-1,5-ペンタンジオール、2-アリルオキシメチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、[4,4-ペンチルオキシ)-メチル]-1,3-プロパンジオール、3-(o-プロペニルフェノキシ)-1,2-プロパンジオール、2,2'-ジイソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)ジエタノール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、3-(2-ヒドロキシエトキシ)-1,2-プロパンジオール、3-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1,2-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2-(2-ヒドロキシエトキシ)-メチルペンタンジオール-1,5、1,1,1-トリス[2-ヒドロキシエトキシ)メチル]-エタ

30

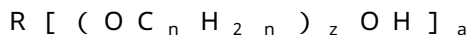
40

50

ン、1, 1, 1 - トリス [2 - ヒドロキシプロポキシ) - メチル] プロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、ラクトース、アルファ - メチルグルコシド、アルファ - ヒドロキシアルキルグルコシド、ノボラック樹脂類、リン酸、ベンゼンリン酸、ポリリン酸類たとえばトリポリリン酸およびテトラポリリン酸、三元縮合生成物などが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオール類を調製するのに使用されるアルキレンオキシド類は通常、2 ~ 4 個の炭素原子を有するものである。プロピレンオキシド、およびプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物が好ましい。上に列記したポリオール類自体も、活性水素成分として使用することができる。

【0039】

好ましいタイプのポリエーテルポリオール類は一般に、次式で表され、



ここでRは水素または多価の炭化水素ラジカルであり；aはRの原子価に等しい整数（すなわち、1または2から、6から8まで）であり、nはその都度、両端を含めて2 ~ 4の整数（好ましくは3）であり、zはその都度2 ~ 約200、好ましくは15 ~ 約100の整数値である。好適なポリエーテルポリオールを挙げれば、1種または複数のジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールなど、または前記のポリエーテルポリオール類の少なくとも1種を含む組合せがある。

【0040】

使用可能なその他のタイプの活性水素含有物質としては、ポリマポリオール組成物があるが、これは、米国特許第3, 383, 351号に記載されているように、ポリオール中でエチレン性不飽和モノマ類を重合させることによって得られる（該特許の開示を、参考として引用し本明細書に組み入れるものとする）。そのような組成物を製造するために好適なモノマ類としては、上述の米国特許に記載され特定されているような、アクリロニトリル、塩化ビニル、スチレン、ブタジエン、塩化ビニリデン、およびその他のエチレン性不飽和モノマ類が挙げられる。好適なポリオール類としては、先に列挙したものや、米国特許第3, 383, 351号に記載されているものが挙げられる。これらポリマポリオール組成物には、約1重量%以上、好ましくは約5重量%以上、より好ましくは約10重量%以上の、ポリオール中で重合させたモノマを含むことができるが、ここで重量パーセントはポリオールの全量を基準としたものである。さらに、このポリマポリオール組成物では、ポリオール中で重合させたモノマが、約70重量%以下、好ましくは約50重量%以下、より好ましくは約40重量%以下であるのが、一般的に好ましい。そのような組成物は、選択したポリオール中で、温度40 ~ 150、フリーラジカル重合触媒たとえば、過氧化物類、過硫酸塩類、過炭酸塩類、過ホウ酸塩類、およびアゾ化合物類などの存在下でモノマ類を重合させることによって、都合よく調製することができる。

【0041】

活性水素含有成分には、次のようなポリヒドロキシル含有化合物が含まれてよい：たとえば、ヒドロキシル末端ポリ炭化水素類（米国特許第2, 877, 212号）；ヒドロキシル末端ポリホルマール類（米国特許第2, 870, 097）；脂肪酸トリグリセリド類（米国特許第2, 833, 730号および同第2, 878, 601号）；ヒドロキシル末端ポリエステル類（米国特許第2, 698, 838号、同第2, 921, 915号、同第2, 850, 476号、同第2, 602, 783号、同第2, 811, 493号、同第2, 621, 166号および同第3, 169, 945号）；ヒドロキシメチル末端ペルフルオロメチレン類（米国特許第2, 911, 390号および同第2, 902, 473号）；ヒドロキシル末端ポリアルキレンエーテルグリコール類（米国特許第2, 808, 391号；英国特許第733, 624号）；ヒドロキシル末端ポリアルキレンアリーレンエーテルグリコール類（米国特許第2, 808, 391号）；およびヒドロキシル末端ポリアルキレンエーテルトリオール類（米国特許第2, 866, 774号）である。

【0042】

これらのポリオール類のヒドロキシル価は広い範囲にわたっていてもよい。一般的には

10

20

30

40

50

、ポリオール類のヒドロキシル価は、その他の架橋結合性添加剤を用いるならばそれらも含めて、約28～約1000およびそれ以上、好ましくは約100～約800の範囲とすることができる。このヒドロキシル価は、ポリオールまたはポリオール類の混合物（その他の架橋性添加剤の有無を問わない）の1グラムから調製される完全にアセチル化させた誘導体の加水分解生成物を、完全に中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数と定義される。ヒドロキシル価はさらに、次式で定義することもできる：

$$OH = (56.1 \times 1000 \times f) / M.W.$$

ここでOHはポリオールのヒドロキシル価であり、fは平均の官能基数、すなわちポリオール1分子あたりのヒドロキシル基の数の平均であり、そしてM.W.はそのポリオールの平均分子量である。

10

【0043】

使用する場合、多くの種類の好適な発泡剤または発泡剤混合物が使用できるが、特に水が適している。水はイソシアネート成分と反応してCO₂ガスを発生させ、それが必要な発泡をさらに進める。水を発泡剤として使用する場合には、触媒を選択して硬化反応を調節するのが一般に望ましい。別な方法として、分解によりガスを放出するような化合物（たとえば、アゾ化合物類）を使用することもできる。

【0044】

特に好適な発泡剤は、水素原子含有成分を含む物理的発泡剤であって、それらは単独またはそれら同士の混合物で使用することもできるし、あるいは水やアゾ化合物類のような別のタイプの発泡剤と合わせて使用することもできる。それらの発泡剤は広い範囲の物質から選択することができるが、たとえば、炭化水素類、エーテル類、エステル類、および部分的にハロゲン化した炭化水素類、エーテル類およびエステル類などが挙げられる。典型的な物理的発泡剤は、その沸点が約-50から約100の間、好ましくは約-50から約50の間のものである。使用可能な水素含有発泡剤の例を挙げれば、HFC（ハロクロフルオロカーボン類）のたとえば、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1,1-ジクロロ-2,2-トリフルオロ-エタン、モノクロロジフルオロメタン、および1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン；HFC（ハロフルオロカーボン類）のたとえば、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2,4,4-テトラフルオロブタン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルプロパン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3,3,4-ヘキサフルオロブタン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、1,1,1,4,4-ペンタフルオロブタン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、およびペンタフルオロエタン；HFE（ハロフルオロエーテル類）のたとえば、メチル-1,1,1-トリフルオロエチルエーテルおよびジフルオロメチル-1,1,1-トリフルオロエチルエーテル；および炭化水素類のたとえば、n-ペンタン、イソペンタン、およびシクロペンタンなどがある。

20

30

40

【0045】

使用する場合には、水を含む発泡剤は通常、ポリウレタン液相組成物の1重量パーセント（重量%）以上、好ましくは5重量%以上含まれる。一般に発泡剤は、ポリウレタン液相組成物の約30重量%以下、好ましくは20重量%以下の量で存在するのが望ましい。発泡剤が環境温度と同等またはそれ以下の沸点を有しているような場合には、他の成分と混合するまでは加圧下で保存する。

【0046】

イソシアネート成分と活性水素含有成分との反応に触媒作用を及ぼすために使用する触媒は当業者には公知であり、例を挙げれば、ピスマス、鉛、スズ、鉄、アンチモン、ウラン、カドミウム、コバルト、トリウム、アルミニウム、水銀、亜鉛、ニッケル、セリウム

50

、モリブデン、バナジウム、銅、マンガン、およびジルコニウムの有機酸および無機酸の塩類および有機金属誘導体、さらにはホスフィン類および3級有機アミン類などがある。そのような触媒の例を挙げれば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、2-エチルヘキサン酸第一スズ、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸コバルト、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、N, N, N', N' - テトラメチル-1, 3 - ブタンジアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、1, 3, 5 - トリス (N, N - ジメチルアミノプロピル) - s - ヘキサヒドロトリアジン、o - および p - (ジメチルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、1, 4 - ジアゾピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、N - ヒドロキシル - アルキル 4 級アンモニウムカルボキシレート類およびテトラメチルアンモニウムホルメート、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウム 2 - エチルヘキサノエートなど、さらには前記の触媒のいずれか 1 種を含む組成物などである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

金属アセチルアセトネート類も好ましいが、そのための金属としては、たとえば、アルミニウム、バリウム、カドミウム、カルシウム、セリウム (I I I)、クロム (I I I)、コバルト (I I)、コバルト (I I I)、銅 (I I)、インジウム、鉄 (I I)、ランタン、鉛 (I I)、マンガン (I I)、マンガン (I I I)、ネオジウム、ニッケル (I I)、パラジウム (I I)、カリウム、サマリウム、ナトリウム、テルビウム、チタン、バナジウム、イットリウム、亜鉛およびジルコニウムなどがある。一般的な触媒としては、ビス (2 , 4 - ペンタンジオネート) ニッケル (I I) (ニッケルアセチルアセトネートまたはジアセチルアセトネートニッケルとも呼ばれる) およびそれらの誘導体、たとえば、ジアセトニトリルジアセチルアセトナトニッケル、ジフェニルニトリルジアセチルアセトナトニッケル、ビス (トリフェニルホスフィン) ジアセチルアセチルアセトナトニッケルなどがある。鉄アセチルアセトネート (F e A A) は、比較的安定で、触媒活性が高く、毒性がないので、特に好ましい。金属アセチルアセトネートは、適当な溶媒たとえばジプロピレングリコールやその他のヒドロキシル含有成分 (これらは後ほど反応にもあずかって、最終製品の一部となる) の中に予備溶解させておいてから、添加するのが最も都合がよい。

【 0 0 4 8 】

ポリウレタンフォームを製造するための好ましい方法においては、フォームを製造するための成分、すなわちイソシアネート成分、活性水素含有成分、界面活性剤、触媒、任意成分の発泡剤、カーボンナノチューブ、およびその他の添加剤を、最初に共に混合し、次いで空気を用いて機械的に発泡させる。別な方法として、機械的な発泡をさせている間に、成分を順次液相に添加していてもよい。発泡体のガス相は、安価で容易に使用できることから、空気であるのが最も好ましい。しかしながら、場合によっては、その他のガスを使用することもできるが、そのようなガスは、環境条件下ではガス状であり、液相の中の全ての成分に対して実質的に不活性、すなわち反応しないものである。そのような、その他のガスの例としては、たとえば、窒素、二酸化炭素、および環境温度では通常ガス状であるフルオロカーボン類が挙げられる。不活性ガスは、高剪断装置、たとえばホバート (Hobart) ミキサまたはオークス (Oakes) ミキサの中で、液相を機械的に泡立てることによって、液相の中に取り込ませる。オークス (Oakes) ミキサの通常の操作状態では、ガスは加圧下に導入することができるし、ホバート (Hobart) ミキサの中のように、泡立て、かき混ぜ操作によって、その上の雰囲気から取り込むこともできる。機械的な泡立て操作は、7 ~ 14 k g / c m ² (100 ~ 200 ポンド / 平方インチ (p . s . i .)) 以下の圧力で実施するのが好ましい。容易に入手可能な装置が使用でき、通常は特殊な装置は必要としない。液相に取り込ませる不活性ガスの量は、計量装置でガスの流れを調節して、目的の密度を有する発泡体を製造する。機械的な泡立て操作は、オークス (Oakes

）ミキサでは数秒、あるいはホバート（Hobart）ミキサでは約3～約30分かけて実施するが、使用する混合装置で所望の発泡密度が得られるような時間とすればよい。機械的な泡立て操作で得られる発泡体は、実質的に、化学的に安定で構造的にも安定であるが、環境温度、たとえば約10～約40で容易に加工することができる。

【0049】

機械発泡させた発泡体は次いで、コンベヤベルトまたはサンプルホルダに載せて、所望の温度にした炉の中へ入れ、硬化させる。このプロセスの間に、発泡剤が活性化される。所望の密度とその他の物理的性質を有するフォームを製造すると同時に、硬化を起こさせる。

【0050】

導電性ポリウレタンエラストマを調製する好ましい方法においては、上述の成分のうち発泡剤を除いたものを、発泡させることなく互いに混合し、たとえばコンベヤベルトのような基材の上にキャストする。ドクターブレードを使用して、硬化させる前にキャストした混合物の寸法を整えることもできる。

【0051】

この導電性ポリウレタンフォームおよびエラストマは、ナノチューブ無添加のポリウレタンフォームおよびエラストマの場合と同等の機械的性質を有しているのが好ましい。導電性ポリウレタンフォームとして望ましい性質を挙げれば、25%圧縮荷重撓み（CFD：compressive force deflection）が約0.007～約10.5 kg/cm²（約0.1～約150 psi）、破断時伸び（elongation to break）が約20%以上、圧縮永久歪み（compression set）（50%）が約30%以下、そしてかさ密度（bulk density）が約1～約50 pcfである。補助的な発泡剤を使用すれば、得られるフォームのかさ密度を約1 pcfもの低い値にすることもできる。

【0052】

導電性ポリウレタンエラストマとしての望ましい性質は、破断時伸びが約20%以上、ショアA硬度が約80以下、そして圧縮永久歪み（50%）が約30以下である。

【0053】

ポリオレフィン類を使用しても、導電性フォームおよびエラストマ、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性を有するフォームおよびエラストマを作ることができる。一般にポリオレフィンフォームは、押出しによって製造されるが、その際に発泡剤と架橋剤とを溶融物に導入する。架橋は、照射、過酸化物またはシランの湿分による縮合によって行い、その後でフォームの発泡をさせるが、通常発泡は押出機の外側で圧力を除くことにより起こさせる。押出機の外側でさらに熱を加えて、発泡と硬化反応を促進させることもできる。その一方で、ポリオレフィンエラストマ類の場合には、硬化の前に相当量の発泡剤を使用するという事は通常しない。

【0054】

フォームおよびエラストマを製造するために適しているポリオレフィン類の例を挙げれば、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、エチレン酢酸ビニル（EVA）、ポリプロピレン（PP）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、EPDM、EPR、および前記のポリオレフィン類の少なくとも1種を含む組合せなどがある。

【0055】

フォームおよびエラストマを製造するために使用するポリオレフィン類としては、チーグラー・ナッタ（Ziegler-Natta）系の重合法によるか、またはシングルサイト開始（メタロセン触媒）重合法によって得られたものを使用することができる。電磁遮蔽性および/または静電気放散性および/または導電性のフォームおよびエラストマで使用するのに好ましいポリオレフィン類は、メタロセン触媒により得られたもの、特にシングルサイト触媒により得られたものである。ポリオレフィン類を製造するために使用されるシングルサイト触媒の一般的な例を挙げれば、アルモキサン、および第IVB族の遷移金属たとえば、ジルコニウム、チタン、またはハフニウムがある。フォームおよびエラストマにおい

10

20

30

40

50

て使用するために好適なポリオレフィン類は、分子量分布が狭く、「実質的に線状の」のものである。本明細書において定義する「実質的に線状の」という用語は、炭素原子1000個あたり「長鎖の枝分れ」が約0.01個以下となる程度の、実質的に「長鎖の枝分れ」の無い分子主鎖をもつ「直鎖状のポリマ」のことを指す。この組合せの結果として、そのような樹脂は、線状低密度ポリエチレンに近い強度と靱性を示しながらも、高压反応器で製造した低密度ポリエチレンに類似した加工性を有する。

【0056】

「実質的に線状の」ポリオレフィン樹脂として好適なのは、次の特性を有するものである：樹脂密度が約0.86グラム/立方センチメートル($g \cdot cm^{-3}$)~約0.96 $g \cdot cm^{-3}$ 、ASTM D1238によるメルトインデックスが温度190で約0.5 10
 デシグラム/分(dg/分)~約100 dg/分および力が2.10キログラム(kg)、分子量分布が約1.5~約3.5、そして組成分布幅指数が約45パーセント以上であるもの。組成分布幅指数(CDBI: composition distribution breadth index)とは、コポリマ分子に対するコモノマの分布の均一性の尺度であって、昇温溶出分別法(TREF: Temperature Rising Elution Fractionation)により測定する。本明細書で用いる場合、CDBIとは、全コモノマモル含量の中央値の50%以内(すなわち、プラスまたはマイナス50%)に入るコモノマ含量を有するコポリマ分子の重量パーセントと定義する。特に断らない限り、「コモノマ含量」や「平均コモノマ含量」などの用語は、指示された共重合体ブレンド物、ブレンド成分、または画分のモル基準でのバルクコモノマ含量の 20
 ことを指す。参考までに、線状ポリ(エチレン)のCDBIは、コモノマを含まないので、100%と定義される。

【0057】

実質的に線状のオレフィンがポリエチレンのコポリマ樹脂であるのが好ましい。本発明の実質的に線状のオレフィン性コポリマは、少なくとも1種のアルファ-不飽和 $C_3 \sim C_{20}$ オレフィンコモノマ、および場合によっては1種または複数の $C_3 \sim C_{20}$ ポリエンからなる群より選択される少なくとも1種のコモノマと重合させたエチレンから誘導するのが好ましい。

【0058】

一般には、フォームおよびエラストマにおいて使用するのに適したアルファ-不飽和オレフィンコモノマ類は、約3~約20個の炭素原子を有するものである。この範囲において、約3個以上の炭素原子を含むアルファ-不飽和コモノマ類を含むのが一般に望ましい。また、この範囲においては、約16個以下、好ましくは8個未満の炭素原子を含むアルファ-不飽和コモノマ類が望ましい。エチレンと共にコポリマを作るのに使用されるそのようなアルファ-不飽和オレフィンコモノマ類の例を挙げれば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、スチレン、ハロ-またはアルキル-置換したスチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルシクロヘキセン、ビニル-ベンゾシクロブタンなどがある。 30

【0059】

ポリエン類は、炭素原子数約3~約20の直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素ジエン類 40
 である。ポリエン類が、約4個以上、好ましくは約6個以上の炭素原子を含んでいるのが一般に望ましい。また、この範囲においては、約15個以下の炭素原子であるのが望ましい。ポリエンが非共役ジエンであるのも、好ましい。そのようなジエン類の例を挙げれば、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンなどがある。好ましいジエンは、1,4-ヘキサジエンである。

【0060】

ポリオレフィンフォームまたはエラストマには、エチレン/アルファ-不飽和オレフィンコポリマ類またはエチレン/アルファ-不飽和オレフィン/ジエンターポリマ類のいず 50

れかが含まれているのが好ましい。実質的に線状のコポリマが、エチレンと1-ブテン、またはエチレンと1-ヘキセンを含んでいるのが、最も好ましい。オレフィンコポリマ類のコモノマ含量が、モノマの全モル数を基準にして、約1モルパーセント～約32モルパーセントであるのが、一般に望ましい。この範囲においては、コモノマ含量が、モノマの全モル数を基準にして、約2モルパーセント以上、好ましくは約6モルパーセント以上であるのが一般に望ましい。また、この範囲においてはコモノマ含量が、モノマの全モル数を基準にして、約26モルパーセント以下、好ましくは約25モルパーセント以下であるのが望ましい。

【0061】

好適なポリオレフィン類としては、テキサス州ベイタウン(Baytown, Texas)のエクソン・ケミカル・カンパニー(Exxon Chemical Company)により商業生産され、イグザクト(EXACT)の商標で販売されているものがあるが、それには、イグザクト(EXACT)3022、イグザクト(EXACT, 商標)3024、イグザクト(EXACT, 商標)3025、イグザクト(EXACT, 商標)3027、イグザクト(EXACT, 商標)3028、イグザクト(EXACT, 商標)3031、イグザクト(EXACT, 商標)3034、イグザクト(EXACT, 商標)3035、イグザクト(EXACT, 商標)3037、イグザクト(EXACT, 商標)4003、イグザクト(EXACT, 商標)4024、イグザクト(EXACT, 商標)4041、イグザクト(EXACT, 商標)4049、イグザクト(EXACT, 商標)4050、イグザクト(EXACT, 商標)4051、イグザクト(EXACT, 商標)5008、およびイグザクト(EXACT, 商標)8002が含まれる。その他商品として入手可能なオレフィンコポリマ類としては、ミシガン州ミッドランド(Midland, MI)のダウ・プラスチック(Dow Plastics)(または、デュポン・ダウ(Dupont/Dow))から商品名エンゲージ(ENGAGE)およびアフィニティ(AFFINITY)として販売されているものがあり、たとえばCL8001、CL8002、EG8100、EG8150、PL1840、PL1845(またはデュポン・ダウ(Dupont/Dow)の8445)、EG8200、EG8180、GF1550、KC8852、FW1650、PL1880、HF1030、PT1409、CL8003、およびD8130(またはXU583-00-01)などである。

【0062】

上述の実質的に線状のオレフィンポリマ類およびコポリマ類が最も好ましいが、その他のポリマ類や樹脂類を組成物に添加することにより、発泡物品に経済性、物理的特性および取扱い特性の面で、ある種の利点を与えることもできる。好適な添加ポリマ類の例を挙げれば、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド類、ポリアクリル樹脂類、セルロース系材料、ポリエステル類、およびポリハロカーボン類などがある。エチレンと、プロピレン、イソブテン、ブテン、ヘキセン、オクテン、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ビニルアルコール、アリルアルコール、酢酸アリル、アリルアセトン、アリルベンゼン、アリルエーテル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、およびメタクリル酸とのコポリマ類もまた使用することができる。過酸化物硬化または加硫ゴム物品で広い用途が見いだされている各種のポリマ類および樹脂類もまた添加することが可能で、そのようなものの例を挙げれば、ポリクロロプレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ(イソブチレン)、ニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ポリアクリレート類、ブチルまたはハロブチルゴム類など、または前記のポリマ類および樹脂類の少なくとも1種を含む組合せがある。上記の材料のブレンド物を含むその他の樹脂類も、ポリオレフィンフォームおよびエラストマに添加することができる。

【0063】

(特にエラストマとして使用するための)ポリオレフィンブレンド物として好ましいものには、その密度が約 $0.878 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下で、エチレンとプロピレンを含むポリ

オレフィンが約40重量パーセント以下であるようなシングルサイト触媒開始によるポリオレフィン樹脂があるが、ここで重量パーセントは、組成物の全量を基準としたものである。場合によっては、ブレンド物の少なくとも一部を架橋させてエラストマを形成させる。そのエラストマは所望によりガasketとして使用することができ、一般に48 (120 ° F) では熱的に安定である。エチレンとプロピレンとを含むポリオレフィンでは、EPRが好ましいが、EPDMであればさらに好ましい。そのポリオレフィンブレンド物は、シングルサイト触媒開始によるポリオレフィン樹脂を約5重量%以上、そしてエチレンとプロピレンを含むポリオレフィンを約5重量%以上含んでいるのが好ましい。

【0064】

密度が約0.878 g - cm⁻³以下のシングルサイト触媒開始のポリオレフィン樹脂と、エチレンとプロピレンを含むポリオレフィンに加えて、そのポリマブレンド物には、約70重量%以下のその他のポリマ樹脂類が含まれていてもよいが、そのような樹脂類としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド類、ポリアクリル樹脂類、セルロース類、ポリエステル類、およびポリハロカーボン類などがある。エチレンと、プロピレン、イソブテン、ブテン、ヘキセン、オクテン、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ビニルアルコール、アリルアルコール、酢酸アリル、アリルアセトン、アリルベンゼン、アリルエーテル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、およびメタクリル酸とのコポリマ類もまた使用することができる。過酸化物硬化または加硫ゴム物品で広い用途が見いだされている各種のポリマ類および樹脂類もまた添加することが可能で、そのようなものの例を挙げれば、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(イソブチレン)、ニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ポリアクリレート類、ブチルまたはハロブチルゴム類など、または少なくとも前記のポリマ樹脂類を含む組合せがある。

【0065】

これらのポリオレフィンフォームおよびエラストマは、架橋させても、架橋させなくてもよい。ポリオレフィン性の物質を、他の各種追加のポリマ類たとえば上に列挙したものと架橋させるには、何通りかの方法が可能であるが、たとえば：(1)有機過酸化物類の使用または電子ビーム照射により得られるフリーラジカルの使用；(2)標準的なEPDM(ゴム)硬化における硫黄架橋；(3)シラングラフト原料の湿分硬化、などである。その架橋方法を組み合わせると共硬化システムとすることもできるし、あるいは、個別に使用して、エラストマ性または発泡組成物を架橋させることもできる。ポリオレフィンフォームの場合には、発泡組成物を架橋させることによって、所望のフォームの形成を促進し、その材料の究極的な物理的性質を改良させることができる。材料中での架橋のレベルを調節することで、フォームの機械的性質を変化させることができる。シラングラフトの架橋メカニズムは特に有利であるが、その理由は、それによって改良された機械的性質を有する新しい構造ができることにより、ポリマレオロジーに変化をもたらされるからである。1つの実施態様においては、ポリオレフィンフォームまたはエラストマの架橋は、実質的に線状のポリオレフィンの主鎖の上にグラフトさせたエチレン性不飽和官能基を利用することにより、実施できる。

【0066】

好適な化学的架橋剤としては、これらに限定される訳ではないが、有機過酸化物類、好ましくはアルキルおよびアラルキル過酸化物類がある。そのような過酸化物類の例を挙げれば：ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-(t-ブチルペルオキシ)-シクロヘキサン、2,2'-ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブチルバリエート、t-ブチル-ペルベンゾエート、t-ブチルペルテレフタレート、およびt-ブチルペルオキシドなどである。架橋剤がジクミルペルオキシド(ダイカップ(

D i c u p)) または 2 , 2 ' - ビス (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン (バルカップ (V u l c u p)) であるのが最も好ましい。

【 0 0 6 7 】

多官能モノマ種 (「架橋助剤」と呼ばれることも多い) の追加によって、化学的に架橋させた組成物を改良できる。化学架橋で使用するのに適した架橋助剤の例を説明のために非限定的に挙げてみると、ジ - およびトリ - アリルシアヌレート類およびイソシアヌレート類、アルキルジ - およびトリ - アクリレート類およびメタクリレート類、亜鉛系のジメタクリレート類およびジアクリレート類、ならびに 1 , 2 - ポリブタジエン樹脂類などがある。

【 0 0 6 8 】

ポリオレフィンフォームおよびエラストマにシランをグラフトさせるのに使用できる反応剤として好ましいのは、一般式 $RR'SiY_2$ のアジド官能性シラン類で、ここで R はケイ素 - 炭素結合によってケイ素に結合し、炭素、水素、場合によっては硫黄および酸素からなるアジド官能性ラジカルを表し ; Y はそれぞれ、加水分解可能な有機ラジカルを表し ; そして R ' は、1 価の炭化水素ラジカルまたは加水分解可能な有機ラジカルを表す。アジド - シラン化合物は、ナイトレン挿入反応によってオレフィンポリマの上にグラフトされる。架橋は、シラン類のシラノール類への加水分解と、それに続くシラノール類の縮合によるシロキサン類の生成によって進行する。ある種の金属石けん触媒、たとえばジブチルスズジラウレートやブチルスズマレエートなどは、シラノール類のシロキサン類への縮合に触媒作用を持つ。好適なアジド官能性シラン類としては、トリアルコキシシラン類たとえば、2 - (トリメトキシシリル) エチルフェニルスルホニルアジドおよび (トリエトキシシリル) ヘキシルスルホニルアジドなどが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

その他好適なシラン架橋剤の例としては、ビニル官能性アルコキシシラン類たとえばビニルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランがある。それらのシラン架橋剤は、一般式 $RR'SiY_2$ で表すことができるが、ここで R はケイ素 - 炭素結合によってケイ素に結合したビニル官能性ラジカルを表していて、炭素、水素、場合によっては硫黄および酸素からなっており、Y はそれぞれ加水分解可能な有機ラジカルを表し、R ' は炭化水素ラジカルまたは Y を表している。シラン架橋剤を使用する場合、通常はその加工中に水を添加して、架橋を促進させる。一般的に言って、シラングラフト含量が組成物の全重量の約 6 重量 % 以下である、シランをグラフトした実質的に線状のオレフィンコポリマ樹脂を使用するのが望ましい。この範囲においては一般に、シラングラフト含量が組成物の全重量の約 0 . 1 重量 % 以上であるのが好ましい。またこの範囲においては、シラングラフト含量が組成物の全重量の約 2 重量 % 以下であるのが望ましい。このシランには、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシ基を有するビニルシランを含むことができる。2 または 3 個の加水分解可能な基を有するビニルシランを使用するのが通常望ましいが、ここでその加水分解可能な基とは、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシ基である。そのシランがビニルトリエトキシシランを含むのが最も好ましい。発泡ポリオレフィン物品においては、そのシランには、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基を有するビニルシランが含まれる。

【 0 0 7 0 】

ポリオレフィンフォームを製造するのに使用する発泡用媒体または発泡剤は、通常、ガス状、液状または固体状の化合物または元素であるか、あるいはそれらの混合物であってもよい。一般的な感覚で言えば、それらの発泡剤が特徴としているのは、物理的に膨張するか、化学的に分解するかのいずれかである。物理的に膨張する発泡剤で、「通常ガス状である」という言い方を目的は、使用するその発泡剤が、発泡可能な化合物を調製する場合の温度と圧力では気体であり、その媒体は使用上の便宜に応じてガス状で導入しても液状で導入してもよい、ということの意味するためである。

【 0 0 7 1 】

通常ガス状および液状である発泡剤の例を挙げれば、メタンおよびエタンのハロゲン誘導体、たとえばフッ化メチル、塩化メチル、ジフルオロメタン、塩化メチレン、ペルフル

10

20

30

40

50

オロメタン、トリクロロメタン、ジフルオロクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、トリフルオロクロロメタン、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)、フッ化エチル、塩化エチル、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ジクロロエタン(HCFC-123)、1,1,1-トリクロロエタン、ジフルオロテトラクロロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(HCFC-142b)、ジクロロテトラフルオロエタン(CFC-114)、クロロトリフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、ペルフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン、1,1,1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、クロロヘプタフルオロプロパン、ジクロロヘキサフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタン、六フッ化硫黄、およびそれらの混合物などがある。使用可能なその他の通常はガス状および液状の発泡剤は、炭化水素類およびその他の有機化合物であって、たとえば、アセチレン、アンモニア、ブタジエン、ブタン、ブテン、イソブタン、イソブチレン、ジメチルアミン、プロパン、ジメチルプロパン、エタン、エチルアミン、メタン、モノメチルアミン、トリメチルアミン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、プロパン、プロピレン、アルコール、エーテル、ケトンなどである。不活性ガスおよび化合物、たとえば二酸化炭素、窒素、アルゴン、ネオンまたはヘリウムもまた発泡剤として使用でき、満足のいく結果が得られる。物理的発泡剤は、ダイから押し出しながら直接フォームを製造するのに使用することができる。その組成物には、場合によっては化学的発泡剤を加えて、さらに膨張させることも可能である。

10

20

30

40

50

【0072】

固体状の、化学的に分解可能な発泡剤も使用でき、それらは高温で分解してガスを発生する。一般に、分解可能な発泡剤はその(ガス状物質を放出する)分解温度が約130~約350である。代表的な化学的発泡剤の例を挙げれば、アゾジカーボンアミド、p,p'-オキシビス(ベンゼン)スルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、5-フェニルテトラゾール、エチル-5-フェニルテトラゾール、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、およびその他のアゾ、N-ニトロソ、カーボネートおよびスルホニルヒドラジド類、さらには加熱により分解する各種の酸/重炭酸塩化合物などがある。

【0073】

導電性ポリオレフィンフォームを製造する際には、ポリオレフィン樹脂類、カーボンナノチューブ、物理的発泡剤、架橋剤、開始剤および他所望の添加剤を押し出し機中に供給する。それとは別な方法で、液状二酸化炭素または超臨界二酸化炭素のような発泡剤を、ポンプを用いてその下流側にある押し出し機の中に注入することも可能である。物理的発泡剤を押し出し機の中にポンプ注入する場合には、押し出し機中の溶融物のある程度の圧力と温度で維持して、それにより、発泡剤が溶融物へ溶解するのを促進し、また押し出し機の内部で溶融物が発泡してしまうのを防ぐのが望ましい。カーボンナノチューブも、直接またはマスターバッチの形態で、さらに下流側で押し出し機に添加してもよい。押し出し物は、混合機から出ると発泡し始める。フォームの密度は、溶融物内への物理的発泡剤の溶解度、さらには押し出し機と外部との間の圧力差および温度差によって決まってくる。固体状の化学的発泡剤を使用する場合には、フォーム密度は使用した化学的発泡剤の量にも依存する。ポリオレフィンフォームの発泡を完全に行わせるためには、押し出し物をさらに高温炉に入れるが、ここでは、高周波加熱、マイクロ波加熱および対流加熱を組み合わせてもよい。

【0074】

熱硬化性導電性ポリオレフィンフォームを製造する場合には、まず組成物を架橋させて、次いでそれを高温で発泡させるのが一般に望ましい。高温での発泡は、高周波加熱、マイクロ波加熱、対流加熱、または前記の加熱方法の少なくとも1種の組合せによって実施

することができる。

【0075】

導電性ポリオレフィンエラストマを製造する場合には一般に、上記の成分（ただし発泡剤を除く）を混合装置たとえば、パンバリ（Banbury）、ロールミルまたは押出機に加えて、それらの成分を緊密に混合させる。ポリオレフィンエラストマの硬化は混合工程の間に始まることもあり、また混合が完了した後も続くこともある。いくつかの例においては、混合の後にエラストマを後硬化させるのが望ましい場合もある。後硬化は、別な対流炉で実施することもできるし、あるいは、対流炉と電磁加熱（たとえば、高周波加熱、マイクロ波加熱など）を用いてオンラインで実施することもできる。

【0076】

導電性ポリオレフィンフォームの機械的性質が、カーボンナノチューブ無添加の同一のポリオレフィンフォームの機械的性質と同程度であることが好ましい。望ましい性質を列挙してみると、密度が約1～約20 pcf、25%CFDが約0.25～約40 psi、破断時伸びが約50%以上、そして圧縮永久歪みが約70%以下である。

【0077】

導電性ポリオレフィンエラストマの機械的性質が、カーボンナノチューブ無添加の同一のポリオレフィンエラストマの機械的性質と同じまたは同程度であることが好ましい。ポリオレフィンエラストマとして望ましい性質を挙げてみると、ショアA硬度が約80以下、好ましくは約40以下で、破断時伸びが約50%以上である。

【0078】

ポリシロキサンポリマおよびカーボンナノチューブを含むシリコンフォームおよびエラストマもまた、導電性組成物、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性を与えるために好適に使用できる。

【0079】

シリコンフォームは一般に、水とポリシロキサンポリマ上のヒドリド基との間の反応の結果として製造され、その際に水素ガスが放出される。この反応は通常、貴金属、好ましくは白金触媒による触媒作用を受ける。フォームまたはエラストマで使用されるポリシロキサンポリマは一般に、その粘度が25で約100～1,000,000ポアズであり、ヒドリド、メチル、エチル、プロピル、ビニル、フェニルおよびトリフルオロプロピルからなる群より選択される主鎖の置換基を有している。ポリシロキサンポリマの末端基は、ヒドリド、ヒドロキシル、ビニル、ビニルジオルガノシロキシ、アルコキシ、アシルオキシ、アリル、オキシム、アミノキシ、イソプロペノキシ、エポキシ、メルカプト基、またはその他公知の反応性末端基とすることができる。好適なシリコンフォームはさらに、それぞれが異なった分子量（たとえば、バイモーダルまたはトリモーダル分子量分布）を有する数種類のポリシロキサンポリマ類を使用して製造することも可能であるが、ただし、それらを組み合わせたものの粘度は、先に規定された数値の範囲内に入っていないなければならない。所望のフォームを製造するために、異なった官能基または反応性基を有する数種類のポリシロキサンベースポリマ類を用いることも可能である。水1モルあたり約0.2モルのヒドリド（Si-H）基を有しているのが一般に望ましい。

【0080】

使用するポリシロキサンポリマの化学反応性に応じて、触媒、通常は白金または白金含有触媒を使用して、発泡反応および硬化反応の触媒作用を行わせる。触媒は、不活性担体たとえば、シリカゲル、アルミナまたはカーボンブラックの上に担持させることができる。クロロ白金酸、その六水和物の形、そのアルカリ金属塩類、および有機誘導体とのその錯体から選択される、非担持触媒を使用するのが好ましい。特に推奨されるのが、クロロ白金酸と、ビニルポリシロキサン類たとえば1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの反応生成物（それらはアルカリ性反応剤を用いるかその他の方法で処理して塩素を部分的または完全に除去する、米国特許第3,419,593号、同第3,775,452号および同第3,814,730号参照）；クロロ白金酸とアルコール類、エーテル類、およびアルデヒド類との反応生成物（米国特許第3,220,972号参照）；および白

10

20

30

40

50

金キレートおよび塩化白金のホスフィン類、ホスフィンオキシド類、およびオレフィン類たとえばエチレン、プロピレンおよびスチレンとの錯体（米国特許第3,159,601号および同第3,552,327号参照）などである。ポリシロキサンポリマの化学反応性に応じて、白金系の触媒に代えて他の触媒たとえばジブチルスズジラウレートを使用するのが望ましい場合もある。

【0081】

各種の白金触媒抑制剤を使用して、発泡反応および硬化反応の速度を調節し、シリコーンフォームの多孔度と密度を調製することも可能である。そのような抑制剤の一般的な例としては、ポリメチルビニルシロキサン環状化合物およびアセチレン系アルコール類がある。それらの抑制剤は、発泡および硬化を妨害してフォームを破壊するようなものであってはならない。

10

【0082】

物理的発泡剤または化学的発泡剤を使用してシリコーンフォームを製造することも可能であり、それには、先にポリウレタン類およびポリオレフィン類の場合に列挙したような物理的発泡剤および化学的発泡剤を含む。ある種の条件下では、所望の特性を有するフォームを得るために、発泡方法を組み合わせて使用するのが望ましいこともある。たとえば、クロロフルオロカーボンのような物理的発泡剤を、反応混合物中に2次的な発泡剤として添加してもよく、その場合、発泡の第1次モードは、水とポリシロキサンのヒドリド置換基との間の反応の結果放出される水素である。

【0083】

シリコーンフォームの製造においては、通常反応成分を2つの容器に保存し、1つの容器には白金触媒を入れ、もう1つの容器にヒドリド基を含むポリシロキサンポリマを入れて、反応の進行が早まらないようにする。ナノチューブはどちらの容器に加えてもよい。また別の製造方法では、ポリシロキサンポリマを、カーボンナノチューブ、水、物理的発泡剤（使用するならば）およびその他の所望の添加剤と共に、押出機に導入することができる。次いで白金触媒を押出機に計量仕込みして、発泡と硬化反応を開始させる。化学的発泡剤たとえば水と共に、液状二酸化炭素または超臨界二酸化炭素のような物理的発泡剤を使用すると、より密度の低いフォームを立ち上がらせることができる。さらに他の方法では、液状のシリコーン成分を計量仕込み、混合して、金型またはコーティングラインのような設備に注入する。すると、金型内または連続コーティングラインの上で発泡が起きる。

20

30

【0084】

その導電性シリコーンフォームの機械的性質は、カーボンナノチューブ無しの同一のシリコーンフォームの機械的性質と同一または同程度であるのが好ましい。望ましい性質を列挙してみると、密度が約1~約40 p c f、25%CFDが約0.1~約80 p s i、破断時伸びが約20%を超え、そして圧縮永久歪みが約15%未満である。

【0085】

柔らかで、導電性のあるシリコーンエラストマを液状シリコーン組成物の反応によって形成することができるが、その組成物に含まれるのは、1分子あたり少なくとも2個のアルケニル基を有するポリシロキサン；組成物を硬化させるのに量的に十分なケイ素に結合した少なくとも2個の水素原子を有するポリシロキサン；触媒、カーボンナノチューブ；および任意成分としての、粘度約100~約1000センチポアズの反応性または非反応性ポリシロキサン流体である。好適な反応性シリコーン組成物は、低硬度（low durometer）の1:1液状シリコーンゴム（LSR）または液状射出成形（LIM）組成物である。低硬度LSRまたはLIMを使用することによって、それらのインヘレント（inherent）粘度が低いので、より多くの充填剤を添加することが可能となり、また低硬度のエラストマまたはフォームが形成される。

40

【0086】

反応性または非反応性ポリシロキサン流体は、硬化させたシリコーン組成物中により多くの量の充填剤を組み込むことを可能とするので、得られる体積抵抗率および表面抵抗率

50

を低下させることが可能である。ポリシロキサン流体が硬化させたシリコーンの内部にとどまり、抽出されたり除去されたりすることが無いのが、一般に望ましい。したがって反応性シリコーン流体はポリママトリックスの一部となり、それによってガス放出が低くなり、使用中の表面への移行も全くまたはほとんど無くなる。非反応性シリコーン流体の沸点を十分に高くすることにより、それをポリママトリックス中に分散させた場合に、硬化の途中または後にそれが蒸発することがなく、また表面に移行したりガス放出したりすることもないようにするのが好ましい。

【 0 0 8 7 】

L S R または L I M システムは一般に、容積比で約 1 : 1 で混合できるようにした、2 液配合として提供される。配合の「A」液は通常、少なくとも 2 個のアルケニル基を有する 1 種または複数のポリシロキサン類を含み、その押出し速度が約 5 0 0 g / 分未満である。好適なアルケニル基を例示すれば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニルおよびヘプテニルなどがあるが、特に好ましいのはビニルである。アルケニル基は、分子鎖の末端に結合していても、分子鎖の上にペンダントした位置に結合していても、あるいはその両方に結合していてもよい。少なくとも 2 個のアルケニル基を有するポリシロキサン中の、その他のケイ素に結合した有機基の例を挙げれば、置換および非置換の 1 価の炭化水素基、たとえば、アルキル基たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシル；アリール基たとえばフェニル、トリル、およびキシリル；アラルキル基たとえばベンジルおよびフェネチル；およびハロゲン化アルキル基たとえば 3 - クロロプロピルおよび 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピルなどがある。メチルおよびフェニルが特に好ましい。

【 0 0 8 8 】

アルケニル含有ポリシロキサンは、直鎖、部分的に分岐を有する直鎖、分岐鎖、またはネットワーク分子構造を有しているか、あるいは、例に挙げた分子構造を有するポリシロキサン類から選択した 2 種またはそれ以上の混合物であってもよい。アルケニル含有ポリシロキサンの例を挙げれば、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン - メチルビニルシロキサンコポリマ、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたメチルビニルシロキサン - メチルフェニルシロキサンコポリマ、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン - メチルビニルシロキサン - メチルフェニルシロキサンコポリマ、ジメチルビニルシロキシにより末端ブロックしたジメチルポリシロキサン、ジメチルビニルシロキシにより末端ブロックしたメチルビニルポリシロキサン、ジメチルビニルシロキシにより末端ブロックしたメチルビニルフェニルシロキサン、ジメチルビニルシロキシにより末端ブロックしたジメチルビニルシロキサン - メチルビニルシロキサンコポリマ、ジメチルビニルシロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン - メチルフェニルシロキサンコポリマ、ジメチルビニルシロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン - ジフェニルシロキサンコポリマ、 $R_3 SiO_{1/2}$ および $SiO_{4/2}$ 単位を含むポリシロキサン、 $R SiO_{3/2}$ 単位を含むポリシロキサン、 $R_2 SiO_{2/2}$ および $R SiO_{3/2}$ 単位を含むポリシロキサン、 $R_2 SiO_{2/2}$ 、 $R SiO_{3/2}$ および $SiO_{4/2}$ 単位を含むポリシロキサン、および前記のポリシロキサン類の 2 種以上の混合物などがある。R は置換および非置換の 1 価の炭化水素基、たとえば、アルキル基たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシル；アリール基たとえばフェニル、トリル、およびキシリル；アラルキル基たとえばベンジルおよびフェネチル；およびハロゲン化アルキル基たとえば 3 - クロロプロピルおよび 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピルを表すが、ただし、1 分子あたり、R 基の内の少なくとも 2 個はアルケニルである。

【 0 0 8 9 】

L S R または L I M システムの B 成分は一般に、1 分子あたりケイ素に結合した少なくとも 2 個の水素原子を含む 1 種または複数のポリシロキサン類を含み、その押出し速度が約 5 0 0 g / 分未満である。その水素は、分子鎖の末端に結合していても、分子鎖の上にペンダントした位置に結合していても、あるいはその両方に結合していてもよい。その他

のケイ素に結合している基は有機基で、例を挙げれば、非アルケニル、置換および非置換の1個の炭化水素基、たとえば、アルキル基たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシル；アリール基たとえばフェニル、トリル、およびキシリル；アラルキル基たとえばベンジルおよびフェネチル；およびハロゲン化アルキル基たとえば3-クロロプロピルおよび3,3,3-トリフルオロプロピルなどがある。メチルおよびフェニルが特に好ましい。

【0090】

水素含有ポリシロキサン成分は、直鎖、部分的に分岐を有する直鎖、分岐鎖、環状、ネットワーク分子構造を有しているか、あるいは、例に挙げた分子構造を有するポリシロキサン類から選択した2種またはそれ以上の混合物であってもよい。水素含有ポリシロキサンの例を挙げれば、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたメチル水素ポリシロキサン類、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン-メチル水素シロキサンコポリマ類、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたメチル水素シロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマ類、トリメチルシロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン-メチル水素シロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマ類、ジメチル水素シロキシにより末端ブロックしたジメチルポリシロキサン類、ジメチル水素シロキシにより末端ブロックしたメチル水素ポリシロキサン類、ジメチル水素シロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン-メチル水素シロキサンコポリマ類、ジメチル水素シロキシにより末端ブロックしたジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマ類、およびジメチル水素シロキシにより末端ブロックしたメチルフェニルポリシロキサン類などがある。

10

20

【0091】

この水素含有ポリシロキサン成分は、組成物を硬化させるのに十分な量で添加するが、アルケニル含有ポリシロキサン中のアルケニル基1個あたり、約0.5~約10個のケイ素に結合した水素原子の量とするのが好ましい。

【0092】

シリコン組成物には、硬化を促進させるために、通常は成分Bの一部として、白金のような触媒をさらに含む。ヒドロシリレーション-反応触媒として公知の、白金および白金化合物を使用することができるが、そのようなものとしては、白金黒、白金/アルミナ粉体、白金/シリカ粉体、白金/カーボン粉体、クロロ白金酸、クロロ白金酸のアルコール溶液、白金-オレフィン錯体、白金-アルケニルシロキサン錯体および、上記のような白金添加-反応触媒を、熱可塑性樹脂たとえばメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、シリコンなどの中へ分散させてミクロ粒子化させることにより得られる触媒、などが挙げられる。触媒を混合したものも使用できる。本発明の組成物を硬化させるのに有効な触媒量は一般に、アルケニルおよび水素成分の合計量を基準にして、白金金属0.1~1,000ppm(重量)である。

30

【0093】

この組成物には場合によっては、1種または複数のポリシロキサン流体を含んでいてもよいが、その流体の粘度は、約1000センチポアズ以下、好ましくは約750センチポアズ以下、より好ましくは約600センチポアズ以下、最も好ましくは約500センチポアズ以下である。ポリシロキサン流体はさらに、その粘度が約100センチポアズ以上である。このポリシロキサン流体成分は組成物の粘度を低下させる目的で添加するもので、それによって、充填剤の担持量の増加、充填剤の濡れの向上、および充填剤の分散性の向上の少なくとも1つが可能となり、硬化させた組成物がより低い抵抗性および抵抗率の値を持つようになる。ポリシロキサン流体成分を使用することによってさらに、抵抗値の温度依存性が抑制され、および/または抵抗性および抵抗率の値における経時変化が抑制される。ポリシロキサン流体成分を使用することによって、加工の際に流体を除去する余分な工程が必要なくなると共に、ガスの放出や使用時における希釈剤の移行などの可能性がなくなることができる。このポリシロキサン流体は硬化反応、すなわち組成物の付加反応を阻害するものであってはならないが、硬化反応に組み込まれても、組み込まれなくてもよ

40

50

い。

【0094】

非反応性ポリシロキサン流体はその沸点が約500°F(260°C)よりも高く、分岐状であっても直鎖状であってもよい。非反応性ポリシロキサン流体にはケイ素に結合した非アルケニル有機基が含まれ、その例を挙げれば、置換および非置換の1価の炭化水素基、たとえば、アルキル基たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシル；アリール基たとえばフェニル、トリル、およびキシリル；アラルキル基たとえばベンジルおよびフェネチル；およびハロゲン化アルキル基たとえば3-クロロプロピルおよび3,3,3-トリフルオロプロピルなどがある。メチルおよびフェニルが特に好ましい。したがって、非反応性ポリシロキサン流体には、 $R_3SiO_{1/2}$ および SiO_4 / 2 単位、 $RSiO_{3/2}$ 単位、 $R_2SiO_{2/2}$ および $RSiO_{3/2}$ 単位、または $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ および $SiO_4/2$ 単位が含まれるが、ここでRは、アルキル、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、アリール、フェニル、トリル、キシリル、アラルキル、ベンジル、フェネチル、ハロゲン化アルキル、3-クロロプロピル、および3,3,3-トリフルオロプロピル、からなる群より選択される、置換および非置換の1価の炭化水素基を表す。非反応性ポリシロキサンは流体であって、かなり高い沸点(約230°C(500°F)を超える)を有しているために、より大量に充填剤を組み込むことが可能となり、しかも移行やガス放出がない。非反応性ポリシロキサン流体の例としては、ダウ・コーニング・コーポレーション(Dow Corning Corporation)からのDC200がある。

10

20

【0095】

反応性ポリシロキサン流体は、アルケニル含有ポリシロキサンおよびケイ素に結合した少なくとも2個の水素原子を有するポリシロキサンと共硬化するので、したがって、それ自体にアルケニル基またはケイ素に結合した水素基を有していてもよい。そのような化合物は、アルケニル含有ポリシロキサンおよびケイ素に結合した少なくとも2個の水素原子を有するポリシロキサンに関連して先に述べたのと同じ構造を有していてもよいが、それに加えて、その粘度を約1000センチポアズ(cps)以下、好ましくは約750cps以下、より好ましくは約600cps以下、最も好ましくは約500cps以下とする。この反応性ポリシロキサン流体は、付加硬化反応の硬化温度よりも高い沸点を有しているのが好ましい。

30

【0096】

ポリシロキサン流体成分は、導電性充填剤をより多くの量で添加し、組込み、濡らすことを可能とする量、および/またはカーボンナノチューブを、たとえば解きほぐしおよび/または分散させるのを容易にして、組み込みやすくするのに十分な量で存在させる。そのような量は、当業者ならば容易に決めることができる。一般にポリシロキサン流体成分を組成物に、1分子あたり少なくとも2個のアルケニル基を有するポリシロキサン、組成物を硬化させるに有効な量のケイ素に結合した少なくとも2個の水素原子を有するポリシロキサン、触媒、および充填剤の合計量の100重量部あたり、約5~約50重量部の量で添加する。ポリシロキサン流体成分の量は、好ましくは約5重量部以上、より好ましくは約7.5重量部以上、さらにより好ましくは約10重量部以上である。また、ポリシロキサン流体成分は望ましくは約50重量部以下、より好ましくは約25重量部以下、より好ましくは約20重量部以下である。

40

【0097】

場合によっては、シリコーンエラストマにはさらに、硬化可能なケイ素ゲル配合が含まれていてもよい。シリコーンゲル類は、わずかに架橋させた流体または、アンダーキュアのエラストマである。このものは、非常に柔らかで粘着性のあるものから、中程度の柔らかさ、さらには指触でもわずかにしか粘着性のないものまで、幅広く各種のものがあるのが特徴である。ゲル配合物を使用すると組成物の粘度がその影響を受けて低下し、そのために、充填剤担持量の増加、充填剤の濡れの促進、および充填剤の分散の促進のうち少なくとも1つが可能となり、その結果、硬化させた組成物の抵抗性および抵抗率の値が下

50

がり、柔らかさが増す。ゲル配合は、2成分系硬化配合と1成分系配合のいずれにも適している。2成分系硬化性ゲル配合の成分は、先に述べたLSRシステム（すなわち、1分子あたり少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよび1分子あたりケイ素に結合した少なくとも2個の水素原子を有するオルガノポリシロキサン）の場合と同様である。主な違いは、充填剤が存在しないこと、および、ケイ素に結合した水素基（Si-H基）のアルケニル基に対するモル比は通常1未満であるが、それを変更して、硬化させたゲルのゆるみと柔らかさを持つ「架橋不十分な」ポリマを作り出すことができることにある。好ましくは、ケイ素に結合した水素原子のアルケニル基に対する比は、約1.0以下、好ましくは約0.75以下、より好ましくは約0.6以下、最も好ましくは約0.1以下である。好適な2成分系シリコーンゲル配合物の例としては、ダウ・コーニング・コーポレーション（Dow Corning Corporation）から市販されているシルガード（SYLGARD, 登録商標）527ゲルがある。

10

【0098】

上述の組成物からシリコーンエラストマを調製する方法で好ましいのは、各種の成分を混合して均一にし、真空下で脱ガスを行って空気を除去する。次いで組成物を剥離ライナーの上に流し、その組成物を室温（たとえば、25）に保つか加熱することにより硬化させる。非反応性ポリシロキサン流体が存在する場合には、硬化はその流体の沸点よりも低い温度で実施して、硬化中にその流体が抜け出すのを実質的に防止する。好ましくは、硬化温度は少なくとも約20、好ましくは少なくとも約50、最も好ましくは少なくとも約80とするが、ただしその流体成分の沸点よりは低い温度とする。反応性流体を使用する場合には、その硬化温度は、流体が抜け出すより前に硬化するような温度とする。

20

【0099】

シリコーンエラストマを調製するための好適な連続法では、それぞれの成分の適当量をたとえばロス（Ross）ミキサなどの混合容器に秤り込み、次いで真空下で混合して均一にする。次いでその混合物を移動キャリヤの上に移す。もう1枚のキャリヤフィルムをその混合物の上全体に広げてから、そのサンドイッチにした混合物をコータを通過させ、それによって、最終的なエラストマの厚みを決める。次いでその組成物を硬化させ、必要であれば続けて後硬化をさせる。

【0100】

エラストマ性シリコーンは、キャストイングによってロールの形態に連続的に製造するのに特に適しているが、キャストイングによって、各種の厚みで、改良された厚みの許容差を有するシートの形態で連続ロールを製造することが可能となる。本発明の組成物は、断面が6.3mm（0.250インチ）未満、好ましくはたとえば電子用途などで有用な非常に薄い断面たとえば約0.005インチ～約0.1インチのシートを作製するのに使用できる。

30

【0101】

導電性シリコーンエラストマの機械的性質は、カーボンナノチューブ無添加の同一のシリコーンエラストマの機械的性質と同程度であることが好ましい。望ましい性質の例を挙げれば、ショアA硬度が約30以下、圧縮永久歪みが約30以下、そして伸びが約20%以上である。

40

【0102】

思いがけないことには、カーボンナノチューブを使用することによって、電気伝導率および物理的性質、特に圧縮永久歪みおよび/または柔らかさに優れた、ポリマフォームおよびエラストマを製造できるようになった。それらの特徴があるために、このポリマフォームおよびエラストマは、各種の物品、特に電磁的性質および/または静電気放散性が望まれるガジェット材料などとして使用できる。この物品は、各種の商業的用途たとえば、携帯電話、個人携帯情報端末、コンピュータ、航空機および、その他これまでは金属シートおよび金属蒸着メッシュしか採用されていなかったような商業物品で使用するのに適している。

50

【0103】

以下の実施例において、本明細書に記載された、電磁遮蔽性および/または静電気放散性および/または導電性エラストマおよびポリマフォームの各種の実施態様のいくつかについて、組成物と製造方法を説明するが、それらは例示を目的としたものであって本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0104】

圧縮永久歪みは、エラストマまたはフォームの標準試験片に50%の圧縮をかけて、規定された温度で22時間保ってから、その元の厚みにまで戻りきれなかった量(パーセント)を測定して求めた。

10

【0105】

圧縮荷重撓み(CFD)として表されるモジュラスは、インストロン(Instron)で、5×5センチメートルの、最小で0.6センチメートル(0.250インチ)、通常は約0.9センチメートル(0.375インチ)の厚みに積み重ねたダイカット(die-cut)サンプルを使用して測定したが、1つのロットまたは試験においては2つのスタックを用い、9090kg(20,000ポンド)のセルをインストロン(Instron)の底部に取り付けた。CFDは、サンプルを元の厚みの25%圧縮するのに必要な力(ポンド/平方インチ(psi))を計算することによって測定した。

【0106】

引張強さおよび伸びは、インストロン(Instron)を使用して、20キログラム(50ポンド)のロードセルを取り付け、厚みと密度に応じて4.5~9.0キログラムのレンジを用いて測定した。引張強さは、破断時の力の大きさ(キログラム/平方センチメートル(kg/cm²))をサンプルの厚みで割り、2倍することによって計算する。伸びは、伸長パーセントで表す。

20

【0107】

引き裂き強度は、インストロン(Instron)に20キログラムのロードセルを取り付け、サンプルの厚みと密度に応じて0.9、2.2、または4.5キログラムの荷重レンジを用いて測定した、引き裂き強度は、引き裂きに加えた力をサンプルの厚みで割って計算する。

【0108】

公知のように、体積抵抗率や静電遮蔽について得られる特定の数値は、用いた試験方法および試験条件によって変わる可能性がある。たとえば、体積抵抗率および遮蔽効率、試験の際にサンプルにかかっている圧力によって変動する可能性があることは知られている。以下のサンプルの体積抵抗率を測定するのに使用した電気機器と試験取り付け具は次のようなものである。取り付け具は、金メッキをし、2.5cm×2.5cm(1インチ×1インチ)平方で、電気接点を有する自家製のプレスである。その取り付け具にデジタルフォースゲージを取り付け、それを用いて試験担当者がサンプルの表面にかかる力を調節、調整することができるようにする。電源は、サンプルの表面に0~2アンペアの給電をすることができるものである。電圧低下およびサンプルを横切る抵抗値は、HP34420Aナノボルト・マイクロオームメータ(Nano Volt/Micro Ohmmeter)を使用して測定する。取り付け具の電子部品は、ウォームアップをさせ、HP34420Aの場合には、内部較正試験を行う。サンプルは24時間かけて、試験環境条件になじませておく。典型的な試験環境は相対湿度50%(%RH)、室温23(70°F)である。試験用のサンプルは試験取り付け具の熱盤の間に入れ、表面に荷重をかける。負荷荷重は、試験するサンプルのタイプによって異なり、柔らかなエラストマの場合には、小さな荷重を用い、それに対して固形物では約63,279~約210,930kg/平方メートル(90~300ポンド/平方インチ)の荷重範囲を用いて試験する。荷重をかけてから、サンプルに電流を流して、サンプルの厚み方向での電圧低下を測定する。典型的な試験条件では、4種類の電流の組合せ、すなわち、0.5、1.0、1.6、および2.0アンペアで測定する。導電性の複合材料では、得られる体積抵抗率の計算値

30

40

50

は、4種のアンペアの組全部で同じになる。体積抵抗率の計算は次式による：

$$\text{体積抵抗率 (ohm-cm)} = (E / I) * (A / T)$$

ここでE = 電圧低下 (V)、I = 電流 (アンペア)、A = 面積 (cm²)、T = 厚み (cm) である。

【0109】

体積抵抗率の測定は、エラストマ性のサンプルについても同様に実施したが、それには、長方形のサンプルを切り出し、端に銀塗料を塗り、塗料を乾燥させ、電圧計を用いて抵抗を測定した。

【0110】

カーボンナノチューブを使用することによって、上記の方法で測定した体積抵抗率が、約10⁻³ ohm-cm ~ 約10⁸ ohm-cm、好ましくは約10⁶ ohm-cm以下、約10⁴ ohm-cm以下、または約10³ ohm-cm以下、そしてより好ましくは約10² ohm-cm以下、約10 ohm-cm以下、そして最も好ましくは約1 ohm-cm以下の、導電性ポリマフォームを製造することが可能となる。カーボンナノチューブを使用することによってさらに、体積抵抗率が約10⁻³ ohm-cm ~ 約10³ ohm-cm、好ましくは約10² ohm-cm以下、より好ましくは約10 ohm-cm以下、そして最も好ましくは約1 ohm-cm以下の、導電性エラストマを製造することが可能となる。

10

【0111】

各表において、分量はすべて重量部である。

20

【0112】

(実施例1)

化学製品、供給元、およびその内容は次の表1に示す。

【0113】

【表 1】

商品名	供給元	内容
E351	バイエル(Bayer)	エチレンオキシド末端ポリプロピレンオキシドジオール、MW=2800
1652	バイエル(Bayer)	ポリプロピレンオキシドトリオール、MW=3000
PPG1025	バイエル(Bayer)	ポリプロピレンオキシドジオール、MW=1000
PPG2000	バイエル(Bayer)	ポリプロピレンオキシドジオール、MW=2000
MP ジオール	バイエル(Bayer)	2-メチル-1,3-プロパンジオール(連鎖延長剤)
MPTD	クラレ(Kuraray)	3-メチル-1,5-ペンタンジオール(連鎖延長剤)
ナイアックス(Niax) 24-32	バイエル(Bayer)	ポリスチレンおよびポリアクリロニトリルをグラフトしたポリプロピレンオキシドジオール、MW=2800
トーン(TONE)0201	ユニオン・カーバイド(Union Carbide)	ポリカプロラクトン系ポリエステルジオール、MW=500
DPG		ジプロピレングリコール(ジオール連鎖延長剤)
ナイアックス(Niax) 34-35	バイエル(Bayer)	ポリスチレンおよびポリアクリロニトリルをグラフトしたポリプロピレンオキシドトリオール、MW=3000(ポリマポリオール)
L-5617	クロンプトン/オージ(Crompton/Osi)	シリコーン系界面活性剤
アルミナ		三水化アルミニウム(難燃性充填剤)
3A シーブ		アルカリ金属アルミノシリケート、 $K_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]XH_2O$ (水吸収)
イルガノックス(IRGANOX)1135	チバ(Ciba)	ヒンダードフェノール(抗酸化剤)
イルガノックス(IRGANOX)5057	チバ(Ciba)	芳香族アミン(抗酸化剤)
顔料	パン・ケミカル(PAN Chemical)	着色剤(34-45 ポリオール中)
触媒		鉄アセチルアセトネートおよびアセチルアセトン(ポリオール中)
ベイタフト(BAYTUFT)751	バイエル(Bayer)	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、%NCO=27.6、平均官能基数=2.2
カーボンナノチューブ	ナノストラクチャード・アンド・アモルファス・マテリアルズ(Nanostructured and Amorphous materials)	導電性充填剤

10

20

30

【0114】

それぞれのエラストマまたはフォームにおいて、イソシアネートを除く他の成分のすべてを、下記の表 2 に示した量で混合して、攪拌付きの貯蔵タンク中乾燥窒素下で貯蔵する。次いで流量を調節しながらポンプを用いて、その混合物をオークス(Oakes)タイプの高剪断ミキシングヘッドに送る。イソシアネート混合物もまた、別途に、流量を調節して、ポリオール混合物の流量との比が適当になるようにしながらポンプを用いてミキシングヘッドに送る。流量計を使用して、各種の原料流れの流量を測定し調節する。高剪断ミキサで混合してから、ポンプ輸送により原料をフレキシブルホースを通し、硬質のノズルから吐出させる。次いでそのエラストマまたはフォームをコーティングした剥離紙の上にキャストするが、その剥離紙は、エラストマまたはフォームを導入する直前の地点で乾燥させておく。このことによって、剥離紙中に存在しているかもしれない水分が反応にまったく関与しないようにする。この剥離紙は幅が約 13 インチであって、機械から一定の速度(約 10 フィート/分)で引き出されている。剥離紙とキャストしたエラストマまたはフォームは次いでプレートコータのナイフの下を通過させて、エラストマまたはフォームを広げ、最終製品での厚みを調節する。

40

【0115】

次いでそのコーティングした剥離紙は、一連の熱電対、調節器および加熱要素により 123 (250 °F) ~ 195 (375 °F) に維持させた加熱熱板からなる硬化セクションを通過させる。一連の上側熱盤の温度は 232 (450 °F) に維持する。硬化生成物は次いで空冷セクション、一連のドライプロールを通過させてから、引取ロールに

50

巻き上げる。

【 0 1 1 6 】

【 表 2 】

成分	サンプル番号				
	1	2	3	4	5
ポリオール側					
E351	23.93				
1652					36.69
PPG1025					12.8
PPG2025/PPG2000	36.3		28.67	27.4	
MP ジオール					1.9
MPTD					11.25
ナイアックス(NiAx)24-32		40.82			
トーン(TONE)0201	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
DPG			7.5	10.8	
触媒	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
ナイアックス(NiAx)34-45	2.9	18.16	25	22.8	
L-5617	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
アルミナ	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1
3A シーブ	2	2	2	2	2
イルガノックス(IRGANOX)1135	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
イルガノックス(IRGANOX)5057	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
顔料	6.78	9.54	9.54	9.88	9.91
カーボンナノチューブ	5	5	5	5	5
イソシアネート					
751A	16.33	27.6	32.67	39.74	52.62

10

20

【 0 1 1 7 】

上記およびその他の導電性ポリウレタンフォーム、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性フォームの性能例を次の表3に示す。

【 0 1 1 8 】

【 表 3 】

性質	ポリウレタンフォーム		
	実施態様 1	実施態様 2	実施態様 3
密度(pcf)	1-50	8-40	12-30
25%CFD(psi)	0.1-150	0.5-140	0.75-130
伸び(%)	≥20	≥20	≥20
圧縮永久歪み(%) (ASTM 3574)	≤30	≤20	≤10
引き裂き強度 pli	> 1	> 1	> 1
引張強さ(psi)	> 30	> 30	> 30

40

【 0 1 1 9 】

上記およびその他の導電性ポリウレタンエラストマ、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性エラストマの性能例を次の表4に示す。

【 0 1 2 0 】

【表 4】

性質	ポリウレタンエラストマ		
	実施態様 1	実施態様 2	実施態様 3
伸び(%)	≥50	≥50	≥50
ショア A 硬度	≤80	≤60	≤40
圧縮永久歪み(%) (ASTM D395B)	≤30	≤30	≤30
引張強さ(psi)	≥30	≥30	≥30

【 0 1 2 1 】

(実施例 2)

この実施例においては、ポリオレフィンフォームおよびエラストマの電気的性質を示す。表 5 には、熱成形可能なポリオレフィンフォームおよびエラストマを形成させるのに適した化学製品、供給元、およびその内容を示す。

【 0 1 2 2 】

【表 5】

商品名	供給元	内容
イグザクト (EXACT)4041	エクソン(Exxon)	実質的に線状のポリオレフィンコポリマ：密度 0.878g/cm ³ ；コモノタイプは 1-ブテン
DPDA6182	ユニオン・カーバイド (Union Carbide)	ポリエチレン/アクリル酸エチル：アクリル酸エチル 含量 15%；密度=0.93g/cm ³
CV4917	ヒュールス・アメリカ・ インコーポレーテッド (Huls America Inc.)	ビニルトリメトキシシラン
バルカップ(Vulcup)R	ハーキュレス・ケミカル (Hercules Chem.)	2,2'-(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン
DFDA1173-NT	ユニオン・カーバイド (Union Carbide)	1%ジブチルスズジラウレート濃縮物(LDPE 中)
アゾジカーボンアミド	バイエル・ケミカル (Bayer Chemical)	バイエル(Bayer)ADC/F アゾジカーボンアミドの 40% 濃縮物(EEA6182 中)
ステアリン酸亜鉛		ステアリン酸亜鉛、30%酸化亜鉛濃縮物(高圧法低密 度ポリエチレン LDPE 中)
二酸化チタン		白色顔料濃縮物、50%二酸化チタン(高圧法 LDPE 中)
カーボンナノチューブ	ナノストラクチャード・アンド ・アモルファス・マテリアル ズ・インコーポレーテッド (Nanostructured and Amorphous Materials Inc.)	導電性充填剤

【 0 1 2 3 】

主として実質的に線状のポリオレフィンコポリマと、それに加えての軟化剤としてのポリエチレン/アクリル酸エチル(EEA)とからなるシラングラフト組成物を、約 13.6 キログラム/時間(30 ポンド/時間)の速度で調製するが、それには、直径 60 mm でアスペクト比が 24 の単軸スクリュウ押出機を用い、温度を約 200 に維持する。有機過酸化物とビニルトリメトキシシラン(VTMO S)との混合物を、押出機の供給口の中に直接計量仕込みする。このグラフト組成物はマルチストランドダイヘッドを通過させてから、水冷用のトラフをくぐらせ、グラニュレータを用いて細断してペレットとする。このペレットの組成を表 6 に示す。

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【表 6】

成分	重量%
イグザクト(EXACT)4041	86
DPDA6182	10
CV4917	0.6
バルカップ(Vulcup)-R	0.4
カーボンナノチューブ	3

【0125】

表皮層グラフト組成物 (pellicular grafted composition) を追加の表皮層成分と、19 リットル (5 ガロン) のドラムタンブラの中で混合し、6.35 cm (直径 2.5 インチ)、アスペクト比が 24 で温度を約 125 に維持し 35 cm (14 インチ) 幅のコートハンガーダイヘッドを取り付けた単軸スクリュウ押出機の中に計量仕込みし、60 cm (24 インチ) 幅の 3 本ロールスタックを通過させて、幅 22.5 cm (9 インチ) で厚み 0.175 cm (0.069 インチ) の未発泡シートを形成させるが、その組成は表 7 に示した通りである。

【0126】

【表 7】

成分	重量%
イグザクト(Exact)4041/DPDA6182	78.9
DFDA-1173NT	3.3
バイエル(Bayer)ADC/F アゾジカーボンアミド(EEA-6182 中)	11.6
ステアリン酸亜鉛、30%酸化亜鉛濃縮物	3.9
白色顔料濃縮物	2.3

【0127】

そのシートを、87 (190 °F)、95% 相対湿度に 80 分間暴露して、シラノリス架橋を行わせる。そのシートの一部はエラストマの試験用に残し、シートの残りの部分を発泡炉の中を通して発泡させるが、その炉はサーモスタットで制御して、赤外線ヒータにより表面温度を 354 (670 °F) に維持し、補助的に 387 (730 °F) の空気を送入している。それにより、前記の架橋させた組成物が膨張して、幅 50.8 センチメートル (20 インチ)、厚み約 0.38 センチメートル (0.150 インチ) のフォームとなる。得られるフォームの密度は 6 pcf である。

【0128】

上記およびその他の導電性ポリオレフィンフォーム、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性フォームの物理的性質の例を次の表 8 に示す。

【0129】

【表 8】

性質	ポリオレフィンフォーム		
	実施態様 1	実施態様 2	実施態様 3
密度(pcf)	1-20	1-20	2-18
25%CFD(psi)	0.25-40	1.0-38	3-35
伸び(%)	≥50	≥50	≥50
圧縮永久歪み(%) (ASTM D1056)	< 70	< 50	< 30
引き裂き(pli)	≥5	≥5	≥5
引張強さ(psi)	≥30	≥30	≥30

【0130】

10

20

30

40

50

上記およびその他の導電性ポリオレフィンエラストマ、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性エラストマの物理的性質の例を次の表 9 に示す。

【 0 1 3 1 】

【 表 9 】

性質	ポリオレフィンエラストマ		
	実施態様 1	実施態様 2	実施態様 3
伸び(%)	≥50	≥50	≥50
ショア A 硬度	≤80	≤60	≤40
圧縮永久歪み(%) (ASTM D395B)	≤70	≤70	≤70
引張強さ (psi)	≥30	≥30	≥30

10

【 0 1 3 2 】

(実施例 3)

以下の配合は、導電性シリコンエラストマおよびフォームについて示したものである。表 10 に、シリコンエラストマおよびフォームを形成させるのに適した化学製品、供給元、およびその内容を示す。

【 0 1 3 3 】

【表 10】

商品名	供給元	内容
LIM6010A	ゼネラル・エレクトリック (General Electric)	充填剤および触媒とコンパウンドしたビニル末端ポリジメチルシロキサン、粘度=30,000cp、押出し速度=225g/分
LIM6010B	ゼネラル・エレクトリック (General Electric)	充填剤/架橋剤とコンパウンドしたビニル末端ポリジメチルシロキサンおよびヒドリド末端ポリジメチルシロキサン、粘度=30,000cps、押出し速度=225g/分
DC-200	ダウ・コーニング (Dow Corning)	ポリジメチルシロキサン流体、粘度=20~100センチストークス
SFD-119	ダウ・コーニング (Dow Corning)	ビニル末端ポリジメチルシロキサン、粘度=450cps
RTV609	GE・シリコーンズ (GE Silicones)	直鎖状のビニル末端ポリジメチルシロキサン、粘度=3500cps
シルガード (SYLGARD)527Gel A	ダウ・コーニング (Dow Corning)	ポリオルガノシロキサングル配合物(2成分系)、粘度=425cps
シルガード (SYLGARD)527Gel B	ダウ・コーニング (Dow Corning)	ポリオルガノシロキサングル配合物(2成分系)、粘度=425cps
シルガード (SYLGARD)182-基剤	ダウ・コーニング (Dow Corning)	ビニル末端ポリジメチルシロキサン、粘度=3900cps
シルガード (SYLGARD)182-硬化剤	ダウ・コーニング (Dow Corning)	ヒドリド末端ポリジメチルシロキサン(架橋剤)、粘度=3900cps
シルオフ(SYLOFF)4000	ダウ・コーニング (Dow Corning)	白金触媒
AGSF-20	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティング中空セラミックミクロスフェア、平均粒子径=45マイクロメートル
2429S	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティング中実ガラススフェア、平均粒子径=92マイクロメートル
SA270720	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティングアルミニウムフレーク、平均粒子径=44マイクロメートル
SC325P17	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティング銅粉体、平均粒子径=45マイクロメートル
S3000-S3M	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティング中実ガラススフェア、平均粒子径=42マイクロメートル
AG・クラッド(AG clad) フィラメント	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティングガラス繊維、篩サイズ 763マイクロメートル
AVカーブ (AVCARB)401		カーボンファイバ、直径=7マイクロメートル
75%NCG	ノバメット(Novamet)	75%ニッケルコーティンググラファイト粉体、平均粒子径=45マイクロメートル
60%NCG	ノバメット(Novamet)	60%ニッケルコーティンググラファイト粉体、平均粒子径=90マイクロメートル
SH230S33	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティング中空ガラススフェア、平均粒子径=43マイクロメートル
SH400S33	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	銀コーティング中空ガラススフェア、平均粒子径=15マイクロメートル
AGSL-150-30-TRD	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	30%銀コーティング中空セラミックミクロスフェア、平均粒子径=91マイクロメートル
AGSL-150-16-TRD	PQ・コーポレーション (PQ Corp.)	16%銀コーティング中空セラミックミクロスフェア、平均粒子径=91マイクロメートル
カーボンナノチューブ	ナノストラクチャード・ アンド・アモルファス・ マテリアルズ・インコーポ レーテッド (Nanostructured and Amorphous Materials Inc.)	導電性充填剤

10

20

30

40

【0134】

表 11 から 16 に示した成分(すべて重量部で表す)は、手動で攪拌してから、ロール・オーバー・ロール・コートの上でコーティングし、2層の剥離ライナーの間に挟んで約 100 ~ 約 140 で、たとえば約 15 ~ 約 20 分かけて硬化させる。

【0135】

混合の間に取り込まれた空気をすべて除去して、中実のエラストマを製造するために、その反応性組成物は、たとえば真空下で脱ガスしてもよい。

【0136】

表 11 に、LIM6010A および B シリコーン系に、カーボンナノチューブを含めた各種の導電性充填剤を用いた配合を示す。

50

【 0 1 3 7 】

【 表 1 1 】

成分	サンプル番号						
	6	7	8	9	10	11	12
LIM6010A	19.23	9.00	21.28	40	20.83	37.04	10.88
LIM6010B	19.23	9.00	21.28	40	20.83	37.04	10.88
SA270S20	58.54	0	0	0	0	0	0
SC325P17	0	78.2	0	0	0	0	0
S3000-S3M	0	0	54.44	0	0	0	0
SH230S33	0	0	0	17	0	0	0
Ag・クラッド(Ag clad)フィラメント	0	0	0	0	55.34	0	0
AGSF20	0	0	0	0	0	22.92	0
75%NCG	0	0	0	0	0	0	75.24
カーボンナノチューブ	3	3	3	3	3	3	3
合計	100	100	100	100	100	100	100

10

【 0 1 3 8 】

表 1 2 に、LIM6010LSR とシリコーンゲルとを組合せ、各種の導電性充填剤を用いた場合を示す。

【 0 1 3 9 】

【 表 1 2 】

成分	サンプル番号						
	13	14	15	15	16	17	18
LIM6010A	29	21.75	14.5	10.99	11.6	7.25	6.5
LIM6010B	29	21.75	14.5	10.99	11.6	7.25	6.5
シルガード(SYLGARD)527GEL A	0	7.25	14.5	16.49	17.4	21.75	13.5
シルガード(SYLGARD)527GEL B	0	7.25	14.5	16.49	17.4	21.75	13.5
シルガード(SYLGARD)182	0	0	0	0	0	0	0.15
シルガード(SYLGARD)182	0	0	0	0	0	0	0.05
AGSF20	42	41	40	39	38	37	36.5
カーボンナノチューブ		1	2	3	4	5	4
合計	100	100	100	100	100	100	100

20

30

【 0 1 4 0 】

表 1 3 に、反応性流体 (SFD119) と非反応性流体 (DC200) の、シリコーンエラストマおよびフォームの電気的性質におよぼす影響を示す。

【 0 1 4 1 】

【 表 1 3 】

成分/サンプル番号	19	20	21	22	23	24	25	26
LIM6010A	26.5	24	21.5	26.5	24	21.5	31.77	28.5
LIM6010B	26.5	24	21.5	26.5	24	21.5	31.77	28.5
SFD119	5	10	15	0	0	0	0	0
DC200	0	0	0	5	10	15	33.44	38
AGSF20	42	40	38	42	40	38		
カーボンナノチューブ		2	4		2	4	3	5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100

40

【 0 1 4 2 】

電気抵抗性と硬度は、混合充填剤を使用することによって、用途に合わせて変化させることができる。表 1 4 に、銀コーティングセラミックマイクロスフェアの場合について示す。すべての組成物は重量パーセントで示している。

【 0 1 4 3 】

【表 1 4】

成分	サンプル番号					
	27	28	29	30	31	32
LIM6010A	9.25	9.50	10.50	11.50	12.50	13.50
LIM6010B	9.25	9.50	10.50	11.50	12.50	13.50
シルガード(SYLGARD)527Gel A	9.25	9.50	10.50	11.50	12.50	13.50
シルガード(SYLGARD)527Gel B	9.25	9.50	10.50	11.50	12.50	13.50
AGSL-150-30TRD	60.0	50.0	39.0	27.0	17.0	6.0
AGSF-20	0	7.0	14.0	21.0	28.0	35
カーボンナノチューブ	3	5	5	5	5	5
合計	100	100	100	100	100	100

10

【0 1 4 4】

表 1 5 は、ニッケルコーティンググラファイト繊維とカーボンナノチューブを含むシリコンフォームおよびエラストマ組成物の場合を示している。

【0 1 4 5】

【表 1 5】

成分／	サンプル番号					
	33	34	35	36	37	38
LIM6010A	11.25	10	8.75	7.5	6.25	5
LIM6010B	11.25	10	8.75	7.5	6.25	5
シルガード(SYLGARD)527Gel A	11.25	10	8.75	7.5	6.25	5
シルガード(SYLGARD)527Gel B	11.25	10	8.75	7.5	6.25	5
75%NCG	50	55	60	65	70	75
カーボンナノチューブ	5	5	5	5	5	5
合計	100	100	100	100	100	100

20

【0 1 4 6】

表 1 6 は、粘度、柔らかさおよび電気抵抗性が好ましい組合せとなる、LSR、ゲルおよび導電性充填剤の混合物を示している。すべての組成物は重量パーセントで示している。

30

【0 1 4 7】

【表 1 6】

成分	サンプル番号	
	39	40
LIM6010A	6.88	12.48
LIM6010B	6.88	12.48
シルガード(SYLGARD)527Gel A	6.88	12.48
シルガード(SYLGARD)527Gel B	6.88	12.48
シルオフ(SYLOFF)4000	0	0.20
75%NCG	54.35	0
66%NCG	13.13	0
AGSL-150-30TRD	0	44.90
カーボンナノチューブ	5.00	5.00
合計	100	100

40

【0 1 4 8】

上記およびその他の導電性シリコンフォーム、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性エラストマの性質の例を次の表 1 7 に示す。

【0 1 4 9】

【表 17】

性質	シリコーンフォーム		
	実施態様1	実施態様2	実施態様3
密度(pcf)	41-40	4-30	8-26
25%CFD(psi)	0.1-80	0.25-40	0.5-20
伸び(%)	≥20	≥20	≥20
圧縮永久歪み(%) (ASTM 1056)	≤30	≤20	≤15
引張強さ(pli)	≥20	≥20	≥20

【0150】

上記およびその他のシリコーンエラストマ、特に電磁遮蔽性および/または静電気放散性エラストマの物理的性質の例を次の表18に示す。

【0151】

【表 18】

性質	シリコーンエラストマ		
	実施態様1	実施態様2	実施態様3
伸び(%)	≥20	≥20	≥20
ショアA硬度	≤80	≤60	≤40
圧縮永久歪み(%) (ASTM D395B)	≤50	≤40	≤30
引張強さ(pli) (ASTM D412)	≥20	≥20	≥20

【0152】

(実施例4)

この実施例では、カーボンナノチューブを含むシリコーンエラストマ組成物の電気抵抗性を示す。その組成は表19に示したものである。

【0153】

サンプル41は、導電性充填剤として70%を超える粉体化グラファイトを含む、比較例である。

【0154】

サンプル42は、スパチュラを用いて手で混合した。そのサンプルをポリカーボネートフィルムの上にキャストし、次いで炉に入れて、93 (200 °F) で10分、さらに123 (250 °F) で10分かけて硬化させた。

【0155】

サンプル43と44では、出力5ワットの超音波処理器に5分間かけて、シルガード (SYLGARD) 182 基剤およびカーボンナノチューブを、テトラヒドロフランと混合させた。この超音波処理器はブランソン・ソニファイア (Branson Sonifier) から購入したものである。その混合物を炉の中で50 で30分かけて乾燥させ、次いでスパチュラを用いて、シルガード (SYLGARD) 182 架橋剤 (硬化剤) と混合した。サンプルをポリカーボネートフィルムの上にキャストし、次いで炉に入れて、93 (200 °F) で10分、さらに123 (250 °F) で10分かけて硬化させた。

【0156】

表19に示した電気抵抗性は、先に述べた方法を使用して測定したものである。x-y方向については、サンプルを切り出し、露出端に銀の導電性ペイントを塗布したものについて測定したが、それに対してz方向の測定は、先に手順のところで説明した、自家製のプレスを使用して測定したものである。

【0157】

10

20

30

40

【表 19】

成分	サンプル番号			
	41	42	43	44
テトラヒドロフラン		0	10	20
シルガード(Sylgard)182基剤		85.55	86.95	86.95
シルガード(Sylgard)182硬化剤		8.58	8.69	8.69
カーボンナノチューブ		5.88	4.34	4.34
LIM6010A	6.88			
LIM6010B	6.88			
シルガード(SYLGARD)527Gel A	6.88			
シルガード(SYLGARD)527Gel B	6.88			
シルオフ(SYLOFF)4000	0			
75%NCG	59.35			
66%NCG	13.13			
AGSL-150-30TRD	0			
合計	100	100	100	100
体積抵抗率、z方向(ohm-cm)	0.0681	17.4	413	292
体積抵抗率、xy方向(ohm-cm)	18.5	3.5	16.0	30.2

10

【0158】

20

表19に見られるように、カーボンナノチューブを含むサンプルは、導電性充填剤をはるかに大量に含む比較例サンプルと同等の電気伝導性を示す。カーボンナノチューブでは、より少量の担持充填剤量でより低い電気抵抗性とすることが可能となるために、組成物が、そのシリコンエラストマに固有の可撓性、延性およびその他の性質を維持することが可能となる。

【0159】

30

本発明について、例示的な実施態様を参照しながら説明してきたが、本発明の範囲から外れることなく、各種の変更が可能であり、その要素を各種の同等物に置き換えることが可能であることは、当業者の理解するところであろう。さらに、本発明の本質的な範囲から外れることなく、各種の変更を行って、本発明の教示に特定の状況や原料を当てはめることも可能である。したがって本発明は、本発明を実施する際にベストモードと考えられる、本明細書に開示された特定の実施態様に限定されるものではないと受け取るべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/us 03/09955
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01B1/24 G21F1/10		
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) IPC 7 H01B G21F		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 265 466 B1 (WINSOR PAUL ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) cited in the application column 1, line 7 - line 23 column 3, line 5 - column 4, line 8 column 5, line 36 - line 49 ---	1-18
Y	US 4 629 585 A (MCCRACKEN WENDELL J ET AL) 16 December 1986 (1986-12-16) column 1, line 1 - column 2, line 38; examples 1-3 ---	1-18
Y	US 5 077 317 A (YI-SHYU HORNG) 31 December 1991 (1991-12-31) column 1, line 64 - column 3, line 8 ---	1-18
	-/--	
<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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 July 2003		Date of mailing of the international search report 24/07/2003
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. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 03/09955

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 387 607 A (BRIDGESTONE CORP) 19 September 1990 (1990-09-19) page 3, line 6 - line 43 ---	1-18
Y	"Electroconductive silicone rubber compsn. for sponge rolls and gaskets -- comprising organo-polysiloxane, electroconductive carbon black, alkyl perester, organic peroxide and organic foaming agent" DERWENT, XP002226277 & JP 07316330 abstract -----	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1982)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No
 PCT/US 03/09955

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6265466	B1	24-07-2001	US 2002035170 A1	21-03-2002
US 4629585	A	16-12-1986	CA 1231800 A1	19-01-1988
US 5077317	A	31-12-1991	NONE	
EP 0387607	A	19-09-1990	JP 2228357 A	11-09-1990
			JP 2855335 B2	10-02-1999
			DE 69000677 D1	11-02-1993
			DE 69000677 T2	29-04-1993
			EP 0387607 A1	19-09-1990
			US 5082870 A	21-01-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 83/04	C 0 8 L 75/04	
C 0 8 L 101/00	C 0 8 L 83/04	
H 0 1 B 1/24	C 0 8 L 101/00	
//(C 0 8 G 18/65	H 0 1 B 1/24	Z
C 0 8 G 101:00)	C 0 8 G 18/65	F
	C 0 8 G 101:00	

(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,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,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,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ベセッテ マイケル ディー

アメリカ合衆国 コネチカット ストーズ チャフィービル ロード 4 1 6

(72)発明者 セスマッドヘブン ムラリ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ シュルーズベリー ヘミングウェイ ストリート 2 9

(72)発明者 チュン スン ビー

アメリカ合衆国 コネチカット ポンフレット ロングメドウ ドライブ 9 2

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA78 AA90 AC02 AE01 AG08 BA01 BA31 CA21 CA22
 4J002 AA011 BB001 CK021 CP031 DA016 FD016
 4J034 BA08 CA01 CC03 DC02 DF01 DF12 DG03 DG04 DP04 DP13
 DP18 HA07 MA02 NA01 NA08 QB07 QC01
 5G301 DA18 DA42 DA43 DA59 DD06 DD10 DE01