

(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2016-535106

(P2016-535106A)

(43) 公表日 平成28年11月10日 (2016. 11. 10)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22	
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-516920 (P2016-516920)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年9月15日 (2014. 9. 15)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月9日 (2016. 5. 9)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/055635		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/047769		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015. 4. 2)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/882, 197		ム センター
(32) 優先日	平成25年9月25日 (2013. 9. 25)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

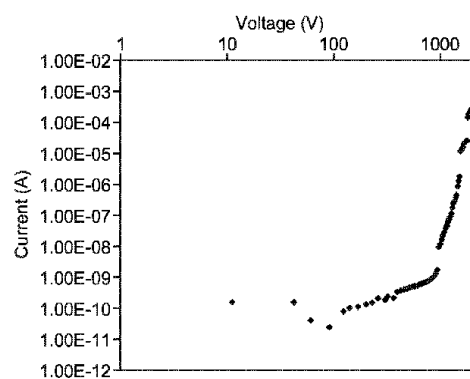
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界グレーディング用組成物

(57) 【要約】

ポリマーマトリックス中に分散された四酸化三鉄を含む組成物。かかる組成物は、例えば電気的ストレス制御装置及びサージアレスタ装置において抵抗性電界グレーディング効果及び容量性電界グレーディング効果の両方を実現するのに適した特性を示しうる。かかる組成物は、必要に応じて、1種類以上の容量性電界グレーディング添加剤及び/又は導電性添加剤を含むことができる。

【選択図】 図 1



• Series 1

Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーマトリックス中に分散された粒子状四酸化三鉄材料を含み、可逆的な非線形の電流 - 電圧の関係を示す、電界グレーディング組成物。

【請求項 2】

前記四酸化三鉄材料がドーブされていない、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

約 10 ～ 約 20 の比誘電率を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記四酸化三鉄材料が、前記組成物の約 15 体積% ～ 約 45 体積% を構成する、請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 5】

室温で 10 kHz の周波数において約 0.05 以下の損失正接を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ポリマーマトリックスが、熱可塑性材料、熱硬化性材料、ゲル、及びグリースからなる群から選択される材料を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリマーマトリックスが、シリコーン；エポキシ；エチレン - プロピレン - ジエン；ポリオレフィン；ポリウレタン；エピクロロヒドリン；フルオロエラストマー；並びにこれらのコポリマー、ブレンド及び / 又は混合物からなる群から選択されるポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。 20

【請求項 8】

容量性電界グレーディング粒子状添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記容量性電界効果粒子状添加剤が、 TiO_2 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaSrTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb[Zr_xTi_{(1-x)}]O_3$ 、及び $x[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3] - (1-x)[PbTiO_3]$ からなる群から選択される、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

導電性粒子状添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。 30

【請求項 11】

前記導電性粒子状添加剤が、少なくとも約 10 : 1 のアスペクト比を示す、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記導電性粒子状添加剤がグラフェン系材料を含む、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記導電性粒子状添加剤がグラフェンを含む、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の組成物を含む、物品。 40

【請求項 15】

前記物品がサージアレスタである、請求項 14 に記載の物品。

【請求項 16】

前記物品が電氣的ストレス制御物品である、請求項 14 に記載の物品。

【請求項 17】

前記物品が高電圧ケーブルスプライスである、請求項 14 に記載の物品。

【請求項 18】

前記物品が高電圧成端器である、請求項 14 に記載の物品。

【請求項 19】

四酸化三鉄粒子をポリマー材料と混合して組成物を形成することと、前記組成物を物品 50

に成形することと、を含む、物品の形成方法。

【請求項 20】

前記物品がサーミアレスタである、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記物品が電氣的ストレス制御物品である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

請求項 1 に記載の組成物を含む物品を電気ケーブルに近接して配置することを含む、電氣的ストレス制御を行う方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

[背景技術]

例えばケーブル終端に隣接した領域に存在しうる高い電氣的ストレスを低減（例えば放散）するために例えば高電圧ケーブルの付属品（スプライス及び成端器）では、電氣的ストレスの制御がしばしば必要とされる。

【0002】

[概要]

大まかな概要において、本明細書では、ポリマーマトリックス中に分散された粒子状四酸化三鉄材料を含む電界グレーディング組成物を開示する。かかる組成物を含む物品、及びその使用方法も開示する。本発明のこれらの態様及び他の態様は、以下の詳細な説明より明らかとなる。しかしながら、この大まかな概要は、特許請求可能な主題が、最初に出願された出願の特許請求の範囲に示されているか、又は手続きの際に補正されるか若しくは他の形で示される特許請求の範囲に示されているかによらず、いかなる場合においてもこうした主題を限定するものとして解釈されてはならない。

20

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図 1】本明細書に開示される代表的な組成物の実験的に観察された電流 - 電圧の関係を示す。

【図 2】本明細書に開示される代表的な組成物の実験的に観察された電流 - 電圧の関係の更なる詳細を示す。

30

【図 3】本明細書に開示される別の代表的な組成物の実験的に観察された電流 - 電圧の関係を示す。

【0004】

[詳細な説明]

電気機器（例えば約 10 kV 以上のような中電圧又は高電圧で動作するパワーケーブルなどを含む）は、機能的に電氣的に絶縁するだけの材料（例えば低電圧ケーブル用の絶縁体として広く用いられているポリマー材料など）によっては適切に低減することができない電氣的ストレスに曝されうる。こうした用途では、例えば、抵抗性グレーディング材料などの電氣的ストレス制御材料を用いることが有用でありうる。かかる抵抗性グレーディング材料は「非線形」材料であってよい（すなわち非線形の電流 - 電圧の関係を示しうる）。これに対して、「線形」材料は、一般に、オームの法則（式 1）に従い、材料に流れる電流は、印加される電圧に直線的に比例する。すなわち、

40

$$I = k V$$

(1)

ただし、 I = 電流、 V = 電圧、 k は定数である。

【0005】

非線形材料は、この一般化された形に従う（式 2）。すなわち、

$$I = k V^{\gamma}$$

(2)

ただし、 γ （ガンマ）は、1 よりも大きい定数であり、その値は材料によって決まる。

50

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、四酸化三鉄が非線形の電流 - 電圧 ($I - V$) の関係 (「バリスタ効果」 とも呼ばれる) を示すことを見出し、更に、四酸化三鉄粒子をポリマーマトリックス中に含有させることによって、得られる組成物に非線形の電流 - 電圧の関係が付与されることを見出した。したがって、本明細書に開示される組成物では、特定の範囲内で、組成物を流れる電流が例えば数桁増大し、比較的小さい電圧の増大のみをとまないうる。別の言い方をすれば、開示される組成物は、比較的狭い電界の範囲で低い導電率の値から高い値に大きく増大する電界依存性の導電率を示す。このように、本明細書に開示されるような非線形の電流 - 電圧の関係を示す材料及び組成物は、ほぼ線形の挙動 (閾値電圧よりも低い電圧) と非線形の挙動 (閾値電圧よりも高い電圧) との間の移行が認められる印加電圧 / 電界の閾値を示す。かかる閾値は、図 1 に示されるグラフの「膝状部」として見られる。

10

【 0 0 0 7 】

四酸化三鉄によって示される、また、四酸化三鉄粒子を含有するポリマーマトリックスを含む組成物によって示される非線形の電流 - 電圧の関係は可逆的であることが更に見出されている。これは、電圧が低下させられると (高電圧範囲から上記に述べた閾値を経由して再び下げられると) 、電流もこれにしたがって非線形的に低下する (例えば実施例 2 及び 3 で示されるように) ことを意味する。 (かかる特性評価のすべてにおいて、最大電圧は、電界が組成物 (例えばポリマーマトリックス) の不可逆的な破壊電界を上回らないように制限されていることは言うまでもない) 。

20

【 0 0 0 8 】

このため、四酸化三鉄は、印加電圧と電流との間の可逆的な非線形の関係を与えるその能力のために、また、ポリマーマトリックス中に分散されたときにこの性質を保持するその能力のために、抵抗性電界グレーディング材料として極めて効果的に機能しうることが見出されている。これに加えて、四酸化三鉄粒子は、中程度 ~ 高い比誘電率 (D_k) 値 (例えば約 40 以上) を、比較的低い比誘電損失正接 ($\tan \delta$) とともに示すことも見出されている。したがって、上記で述べた抵抗性電界グレーディングを与える以外に、四酸化三鉄は、有利にも、容量性電界グレーディング効果によっても少なくともある程度の電界グレーディングに対する寄与を与えることができる。

【 0 0 0 9 】

四酸化三鉄 (Fe_3O_4) は、例えば鉱物の磁鉄鉱から製造することができる (及び例えば C A S 番号 1 3 1 7 - 6 1 - 9 で様々な業者より販売されている) 。四酸化三鉄の化学式は、 $FeO \cdot Fe_2O_3$ としてしばしば特徴付けられ、しばしば鉄 (II , III) と呼ばれる。必要に応じて、四酸化三鉄は、例えば、過剰量の比較的強い塩基の存在下で、鉄 (III) と鉄 (II) 塩との共沈によって、極めて純度の高い形で調製することができる。しかしながら、四酸化三鉄は、微量の不純物が除去された形で用いられる (例えば任意の特定の処理に供する) 必要は必ずしもない場合がある (かかる不純物が、得られる組成物が電氣的ストレスを緩和する能力に悪影響を及ぼすことが分かっているかぎり) 。例えば、一部の用途では、微細に粉碎された磁鉄鉱の鉱石を使用することができる。

30

【 0 0 1 0 】

少なくとも一部の実施形態では、四酸化三鉄は、許容される抵抗性電界グレーディング特性を四酸化三鉄に付与するうえでいずれの特定の処理も必要とすることなく (例えば、焼、焼結、ドーピングなどのいずれも又はすべてを行わずに) 使用することができる。すなわち、四酸化三鉄は、本明細書で後述するように適当なポリマーマトリックス中に分散するだけでよい。これに対して、他の材料 (例えば酸化亜鉛など) は、バリスタ効果を得るために例えばドーブしなければならない場合がある。

40

【 0 0 1 1 】

四酸化三鉄は、本明細書に開示される組成物を形成するために所望のポリマーマトリックス中に許容可能に分散することを可能とするような任意の適当な粒径を有することができる。異なる実施形態において、四酸化三鉄は、約 200、100、40、又は 20 ミクロン以下の平均粒径を有することができる。更なる実施形態において、四酸化三鉄は、少

50

なくとも約 0.1、1、2、4、8、又は 16 ミクロンの平均粒径を有することができる。必要に応じて、四酸化三鉄粒子は、所望のポリマーマトリックス中に分散する粒子の能力を向上させる任意の適当な表面処理などを有してもよい。例えば、粒子は、例えば疎水性基で処理又はコーティングすることができる。

【0012】

異なる実施形態において、四酸化三鉄粒子は、組成物の（すなわち、ポリマーマトリックス及び四酸化三鉄粒子、並びに存在する場合には他の任意の添加剤の合計の）少なくとも約 15、20、又は 25 体積%を構成しうる。更なる実施形態では、四酸化三鉄粒子は、組成物の最大で約 60、50、40、又は 30 体積%を構成することができる。

【0013】

組成物の非線形係数（ γ ）は、任意の有用な値を有しうる。異なる実施形態において、非線形係数は、少なくとも約 8、10、又は 12 であってよい。更なる実施形態において、非線形係数は、最大で約 20、18、16、又は 14 であってよい。異なる実施形態において、組成物の全体の比誘電率は、約 10～約 40 の範囲内、又は約 10～約 20 の範囲内であってよい。組成物の全体の損失正接（ $\tan \delta$ ）は、室温で 10 kHz の周波数で測定したときに例えば約 0.05、0.03、又は 0.02 未満であってよい。

【0014】

四酸化三鉄粒子が分散されたポリマーマトリックスは、任意の適当なポリマー材料を含むことができる。一部の実施形態では、かかるポリマーマトリックスは、例えば、四酸化三鉄をその中に適当に混ぜ合わせることができるだけの十分に高い温度にまで昇温し、その後、冷却して固体物品を形成することができる熱可塑性組成物を含むことができる。あるいは、かかるポリマーマトリックスは、その中に四酸化三鉄を分散させてから硬化させることができる（例えば熱エネルギー、放射線、触媒及び/又は開始剤の添加などの任意の適当な手段により）、例えば液体又は半固体材料などの熱硬化性材料を含むことができる。得られる組成物は、固く、剛性である場合もあり、又は比較的弾性である場合もある。しかしながら、得られる組成物が固体であることは厳密に必要ではない。むしろ、得られる組成物は、半固体、グリース、ゲル、ワックス、マスチック、又は必要に応じて更には接着剤（例えば感圧接着剤）であってもよい。

【0015】

異なる実施形態において、ポリマーマトリックスは、例えば、ウレタン系ポリマー；シリコーン系ポリマー；EVA（エチレン-酢酸ビニル）系ポリマー；EPDM（エチレン-プロピレン-ジエンゴム）；例えばポリエチレン又はポリプロピレンなどのオレフィン性ポリマー；エポキシ樹脂などを含みうる。これらは、あくまで代表的な大まかな部類にすぎず、あらゆる適当なポリマー材料、コポリマー、又はそれらの混合物を使用することができる点は強調しておく。（しかしながら、適当なポリマー材料は一般的に非導電性材料であり、性質においてしばしば実質的に電気絶縁性でありうる。）組成物は、例えば処理性、耐候性などを向上させる目的で他の任意の適当な添加剤を含んでもよい。したがって、有用でありうる添加剤としては、加工助剤、離型剤、安定化剤、酸化防止剤、及び可塑剤などが挙げられうる。

【0016】

かかる組成物は、任意の適当な形の物品として提供する（例えば成形する）ことができる。例えば、かかる組成物は、例えば平らなシート、チューブ材、又はシース材、プラグ、中空の円錐などの任意の形の成形物品に型成形することができる。柔軟性層として、又はグリース、ワックス、ゲル若しくはマスチックとして提供される場合、組成物は必要に応じて現場で成形することができる。一部の実施形態では、かかる組成物は、多層電気ストレス制御装置の 1 層として提供することができ、層の厚さは必要に応じて設計される。（例えば、かかる層は、共押出しされた環状物品の一部として与えられてもよい。）一部の実施形態では、かかる組成物を含む物品は、例えば電力ケーブルの 1 つ以上のコネクタ又は成端器などの 1 つ以上の付属装置とともに提供することができる。

【0017】

本明細書に開示される組成物は、可逆的な非線形の電流 - 電圧の関係を与えるその能力のため、各種の電氣的ストレスの制御用途での使用に相当となりうる。この可逆性は例えば図 2 及び 3 に示されており、電圧が増大する際、及び電圧が低下する際の電流 - 電圧曲線を示している。本明細書に開示される組成物は、必要に応じて増大する又は低下する電圧に繰り返し曝すことができ、その都度同様の（必ずしも同じではないが）挙動を示しうる（すなわち、電圧が組成物の不可逆的な破壊電圧を上回らないかぎり）。

【 0 0 1 8 】

本明細書に開示される組成物は、サージアレスタなどの電圧レギュレータ用途で、かつ / 又は静電放電抑制をとまなう用途に特に適したものとなりうる。また、上記に述べたように、かかる組成物は電氣的ストレスの効果を緩和又は低減することができる点があり、例えば電力ケーブルの成端器及びコネクタに使用することができる。一部の用途では、本明細書で開示される組成物はこれらの機能を組み合わせて果すことができる。有利な点として、これらの用途のいずれにおいても、本明細書で開示される四酸化三鉄ベースの組成物は、当該技術分野において使用される他の材料で実現されるよりも高い電圧レベルで機能することが可能でありうる。

10

【 0 0 1 9 】

上記に開示したように、一部の用途では、四酸化三鉄は、抵抗性電界グレーディングを行う活性を有する組成物中の唯一の物質でありうる。他の実施形態では、やはり抵抗性電界グレーディングを行う 1 種類以上の更なる粒子状物質が組成物中に存在してもよい。異なる実施形態では、かかる更なる物質を、 LuFe_2O_4 、 MoS_2 、並びにこれらの組

20

【 0 0 2 0 】

一部の実施形態では、容量性（例えば屈折性）電界グレーディングを行う 1 種類以上の更なる物質が組成物中に存在してもよい。この機能を与えることができる任意の適当な粒子状物質を使用することができる。異なる実施形態において、かかる材料は、約 40、約 50、又はそれよりも大きい比誘電率（ D_k ）を有しうる。四酸化三鉄と 1 種類以上の容量性電界グレーディング材料との組み合わせによって、例えば図 3 を見れば明らかなように、一部の用途において特に有利な特性を与えることができる。異なる実施形態において、かかる容量性電界グレーディング材料は、 TiO_2 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaSrTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$ 、及び $x[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - (1-x)[\text{PbTiO}_3]$ ；並びにこれらの組み合わせ及び混合物からなる群から選択することができる。しかしながら、他の実施形態では、組成物は、いずれの容量性電界グレーディング材料（四酸化三鉄以外の）も実質的に含まない。

30

【 0 0 2 1 】

一部の実施形態では、1 種類以上の導電性材料が組成物中に存在してもよい。任意の適当な粒子状導電性材料を使用することができる。一部の実施形態では、導電性粒子は、少なくとも約 5 : 1、10 : 1、100 : 1、1000 : 1、又は 5000 : 1 のアスペクト比（すなわち、最も長い寸法と最も短い寸法（例えば長さ と 厚さ）との比）を有することができる。特定の実施形態では、導電性材料はグラフェン系材料であってよい。特定の

40

【 0 0 2 2 】

電界グレーディングを行ううえで活性を有する、いずれのかかる添加剤の粒径も必要に応じて選択することができる。異なる実施形態において、かかる添加剤は、約 200、100、40、又は 20 ミクロン以下の平均粒径を有することができる。更なる実施形態に

50

において、かかる添加剤は、少なくとも約 0.1、1、2、4、8、又は 16 ミクロンの平均粒径を有することができる。必要に応じて、いずれのかかる添加剤も、所望のポリマーマトリックス中に分散する粒子の能力を向上させる任意の適当な表面処理などを有しうる。例えば、粒子は、例えば疎水性基で処理又はコーティングすることができる。特定の実施形態では、容量性グレーディング添加剤は、ソマシリ (Somasiri) に付与された米国特許出願公開第 2011/0140052 号に記載される一般的な方法で、例えばナノ粒子によって処理することができる。

【0023】

代表的な実施形態の一覧

実施形態 1 は、ポリマーマトリックス中に分散された粒子状四酸化三鉄材料を含み、可逆的な非線形の電流 - 電圧の関係を示す、電界グレーディング組成物である。実施形態 2 は、前記四酸化三鉄材料が焼結されていない、実施形態 1 の組成物である。実施形態 3 は、前記四酸化三鉄材料がドーブされていない、実施形態 1 又は 2 の組成物である。実施形態 4 は、約 10 ~ 約 20 の比誘電率を有する、実施形態 1 ~ 3 のいずれかの組成物である。実施形態 5 は、前記四酸化三鉄材料が、組成物の約 15 体積% ~ 約 45 体積% を構成する、実施形態 1 ~ 4 のいずれかの組成物である。実施形態 6 は、室温で 10 kHz の周波数において約 0.05 以下の損失正接を有する、実施形態 1 ~ 5 のいずれかの組成物である。

10

【0024】

実施形態 7 は、前記ポリマーマトリックスが、熱可塑性材料、熱硬化性材料、ゲル、及びグリースからなる群から選択される材料を含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかの組成物である。実施形態 8 は、前記ポリマーマトリックスが、シリコン；エポキシ；エチレン - プロピレン - ジエン；ポリオレフィン；ポリウレタン；エピクロロヒドリン；フルオロエラストマー；並びにこれらのコポリマー、ブレンド及び / 又は混合物からなる群から選択されるポリマーを含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つの組成物である。

20

【0025】

実施形態 9 は、容量性電界グレーディング粒子状添加剤を更に含む、実施形態 1 ~ 8 のいずれかの組成物である。実施形態 10 は、前記容量性電界効果粒子状添加剤が、 TiO_2 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaSrTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb[Zr_xTi_{(1-x)}]O_3$ 、及び $x[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3] - (1-x)[PbTiO_3]$ からなる群から選択される、実施形態 9 の組成物である。実施形態 11 は、導電性粒子状添加剤を更に含む、実施形態 1 ~ 10 のいずれかの組成物である。実施形態 12 は、前記導電性粒子状添加剤が、少なくとも約 10 : 1 のアスペクト比を示す、実施形態 11 の組成物である。実施形態 13 は、前記導電性粒子状添加剤がグラフェン系材料を含む、実施形態 11 又は 12 の組成物である。実施形態 14 は、前記導電性粒子状添加剤がグラフェンを含む、実施形態 11 又は 12 の組成物である。

30

【0026】

実施形態 15 は、実施形態 1 ~ 14 のいずれかの組成物を含む物品である。実施形態 16 は、前記物品がサーミアレスタである、実施形態 15 の物品である。実施形態 17 は、前記物品が電氣的ストレス制御物品である、実施形態 15 の物品である。実施形態 18 は、前記物品が高電圧ケーブルスプライスである、実施形態 15 の物品である。実施形態 19 は、前記物品が高電圧成端器である、実施形態 15 の物品である。

40

【0027】

実施形態 20 は、四酸化三鉄粒子をポリマー材料と混合して組成物を形成することと、前記組成物を物品に成形することと、を含む、物品の形成方法である。実施形態 21 は、前記物品がサーミアレスタである、実施形態 21 の方法である。実施形態 22 は、前記物品が電氣的ストレス制御物品である、実施形態 20 の方法である。

【0028】

実施形態 23 は、実施形態 1 ~ 14 のいずれかの組成物を含む物品を電気ケーブルに近

50

接して配置することを含む、電氣的ストレス制御を行う方法である。

【実施例】

【0029】

以下の実施例は、本発明の理解を助けるために与えられるものであり、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【0030】

【表1】

材料の一覧

成分	製品の詳細	供給元
Fe_3O_4	98%	マテソン・コールマン・ベル社 (Matheson Coleman Bell) (オハイオ州シンシナティ)
BaTiO_3	99.8%純度	フロンティア・エレクトロニクス社 (Frontier Electronics) (カリフォルニア州シムバレー)
Sylgard 184 シリコンエラストマー	液体ポリマー及び 硬化剤	ダウ・コーニング社 (Dow Corning) (ミシガン州ミッドランド)

10

【0031】

調製例

(実施例1)

液体シリコンポリマー (Sylgard 184 シリコンベース、約 3.0 g) と液体硬化剤 (Sylgard 184 シリコン硬化剤、約 0.5 g) との混合物を、小さなプラスチック容器に、約 7.75 g の四酸化三鉄粉末とともに入れた。高速ミキサー (DAC 150 FVZ、シーメンス社 (Siemens)) を使用して (約 2000 rpm で約 60 秒間)、粉末を液体シリコン混合物中に分散させた。得られた混合物を円形のプラスチック成形型に注ぎ入れ、約 150 に設定した対流オープン中に約 1 時間入れた。次いで得られた物品を 2 枚のアルミニウム板の間に挟み、積層体全体を Carver 実験室用プレス (モデル 2699) 内に置いた。このプレスを用いて、約 6 トンの力を 30 分間かけた (試料を室温に保持した状態で)。次いで試料の温度を約 100 に約 4 時間上げた。複数の実験で、様々な厚さのアルミニウム板 (及び必要に応じてスペーサー) を使用した。得られた物品は、平均の厚さが約 1 mm ~ 約 4 mm の範囲の可撓性の固体シートであった。これらの組成物及び物品は、約 30 体積 % の四酸化三鉄粒子を含んでいた (残部はシリコン)。

20

30

【0032】

上記に述べたようにして作製した代表的な物品の電流 - 電圧 (I - V) の関係を、ゴーシュ (Ghosh) に付与された米国特許第 7, 435, 427 号に述べられるのと概ね同様にして測定した。測定はすべて室温で行った。得られたデータを図 1 に示す。図 1 には、増大する電圧 (電界) についてのデータのみが示されている。図 1 では、概ね線形から非線形の挙動への移行 (1000 V の近傍で) が明らかに見える。非線形範囲 (すなわち、線形 - 非線形の移行部よりも高い電圧範囲) の係数 (γ) は、10 ~ 15 の範囲と推定された。得られた物品の周波数応答についても、Agilent E4980A 精密 LCR 測定計を使用して評価した。結果を表 1 に示す。

40

【0033】

【表2】

表1

周波数	10kHz	100kHz	250kHz	500kHz
D_k	10.66	10.56	10.40	10.30
$\tan \delta$	0.004	0.006	0.015	0.020

【0034】

これらのデータは、組成物が中度 ~ 高い比誘電率 (D_k)、及び低い誘電損失 ($\tan \delta$) を示したことを示している。

【0035】

50

(実施例 2)

実施例 1 に述べたのと同様にして代表的な物品を作製し、試験した。ただし、この場合、図 2 に示されるように、電圧の立ち下がり（下降）の間、及び立ち上がりの間の電流を監視した。電流 - 電圧の関係の可逆的な性質が図 2 に明らかである。

【0036】

(実施例 3)

液体シリコンポリマー（Sylgard 184 シリコンエラストマーベース、約 5.5 g）と液体硬化剤（Sylgard 184 シリコンエラストマー硬化剤、約 1.0 g）との混合物を、小さなプラスチック容器に、約 10.3 g の四酸化三鉄粉末及び 8.78 g のチタン酸バリウム（BaTiO₃）粉末とともに入れた。高速ミキサー（DAC 150 FVZ、シーメンス社（Siemens））を使用して（約 2000 rpm で約 60 秒間）、粉末を液体シリコン混合物中に分散させた。得られた混合物を実施例 1 と概ね同様にして硬化させた。このようにして、平均の厚さが約 1 mm ~ 約 4 mm の範囲の可撓性の固体シートである各種の物品を作製した。これらの組成物及び物品は、約 20 体積 % の四酸化三鉄粒子及び約 15 体積 % のチタン酸バリウム粒子を含んでいた（残部はシリコン）。得られた物品の電流 - 電圧（I - V）の関係を上記に述べたのと概ね同様にして測定した。立ち上がり及び立ち下がりの方の間のデータを取得した。結果を図 3 に示す。得られた物品の周波数応答についても、Agilent E4980A 精密 LCR 測定計を使用して評価した。結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 3】

表 2

周波数	10kHz	100kHz	250kHz	500kHz
D _k	16.54	16.46	16.30	16.28
Tan δ	0.005	0.006	0.018	0.027

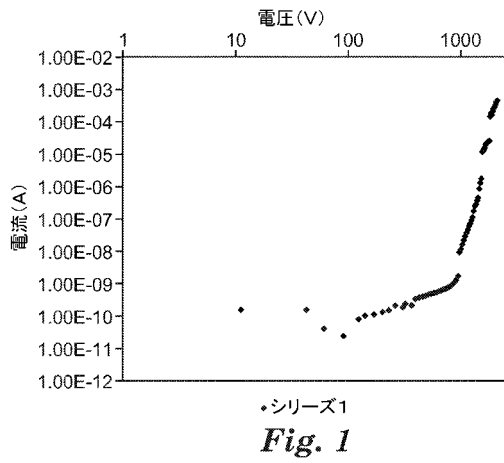
【0038】

上記の実施例は、あくまで理解を助けるために示したものに過ぎない。したがってこれにより不要な限定をするものと理解されるべきではない。実施例に述べた試験及び試験結果は予測的なものではなく、あくまで例示的なものとして与えられるものであり、試験方法の変更により、得られる結果も異なるものと予想される。実施例における定量的な値はすべて、用いられる手順にともなう一般的に知られる許容誤差を考慮した近似的な値であるものと理解される。

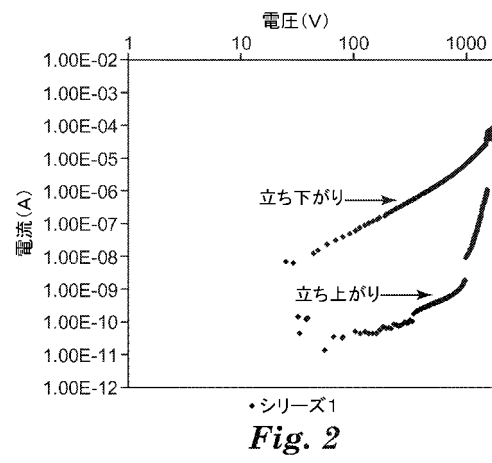
【0039】

本明細書に開示される具体的な代表的要素、構造、機能、細部、構成などは、多くの実施形態として改変かつ／又は組み合わせることができる点は当業者には明らかであろう。（詳細には、本明細書に代替物として積極的に記載される要素のいずれも、望ましい任意の組み合わせにおいて、特許請求の範囲に明確に含まれる場合も、又は特許請求の範囲から除外される場合もある。）かかる変形例及び組み合わせはすべて、発明者によって、例示的な説明としての役割を果たすべく選択された代表的な設計としてだけでなく、想到される発明の境界内にあるものと考えられるものである。したがって、本発明の範囲は、本明細書に記載される特定の例示的構造に限定されるべきではなく、特許請求の範囲の文言によって述べられる構造及びこうした構造の均等物にまで少なくとも敷衍されるものである。当業者であれば認識されるように、本明細書における組成物（又は物品）が、ある物質を「実質的に含まない」といういずれの表現も、例えば通常の洗浄プロセスに供される大規模な製造装置を使用する場合などに生じうるように、極めてわずかな量（例えば 0.1 % 以下）のその物質が存在することを除外するものではない。記載されたとおりの本明細書と、参照によって本明細書に援用されるいずれかの文書の開示内容との間に矛盾又は食い違いが存在する場合、記載されたとおりの本明細書が優先するものとする。

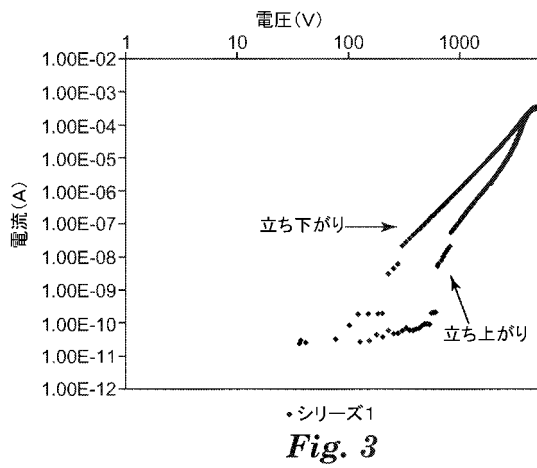
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/055635
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H02G 15/064(2006.01)i		
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) H02G 15/064; H02G 15/068; H02G 15/188; H01B 19/00; H01B 13/14; H01B 1/24; H01B 1/20; H01B 7/34; H02G 15/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: electric field, electrical stress control, grading, ferrosoferric oxide, polymer, nonlinear, current-voltage		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M. ZIESE et al. 'Magnetoresistance switch effect in a multiferroic Fe3O4 / BaTiO3 bilayer', Applied Physics Letters, May 2006, Vol. 88, pp. 212502-1-212502-3 See pages 212502-1-212502-3 and figures 1-4.	1-22
Y	US 4738318 A (BODO BOETTCHER et al.) 19 April 1988 See column 1, lines 8-11, column 4, lines 33-65 and claims 1-20.	1-22
Y	US 2011-0140052 A1 (NANAYAKKARA L.D. SOMASIRI et al.) 16 June 2011 See paragraphs [0029]-[0033], claims 1-20 and figures 5-9.	6-13
A		1-5, 14-22
A	US 2011-0017488 A1 (HEINZ DENNDORFER et al.) 27 January 2011 See paragraphs [0055]-[0056], claims 1-15 and figures 1-2.	1-22
A	US 4814546 A (LELAND R. WHITNEY et al.) 21 March 1989 See abstract, claims 1-25 and figures 5A-5D.	1-22
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 18 December 2014 (18.12.2014)		Date of mailing of the international search report 18 December 2014 (18.12.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer PARK, Hye Lyun  Telephone No. +82-42-481-3463

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/055635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4738318 A	19/04/1988	EP 0121986 A1 EP 0121986 B1 JP 59-149714 A KR 10-1991-0007057 B1	17/10/1984 22/04/1987 27/08/1984 16/09/1991
US 2011-0140052 A1	16/06/2011	CA 2782792 A1 CN 102656646 A EP 2513913 A1 JP 2013-513715 A KR 10-2012-0104318 A MX 2012006488 A RU 2012122897 A TW 201131585 A WO 2011-081795 A1	07/07/2011 05/09/2012 24/10/2012 22/04/2013 20/09/2012 03/07/2012 27/01/2014 16/09/2011 07/07/2011
US 2011-0017488 A1	27/01/2011	CA 2715651 A1 DE 102008009333 A1 DE 202009018686 U1 EP 2243145 A1 EP 2243145 B1 ES 2401885 T3 JP 2011-514626 A JP 5302978 B2 SI 2243145 T1 US 8637769 B2 WO 2009-100904 A1	20/08/2009 20/08/2009 06/11/2012 27/10/2010 23/01/2013 25/04/2013 06/05/2011 02/10/2013 31/05/2013 28/01/2014 20/08/2009
US 4814546 A	21/03/1989	EP 0318269 A2 EP 0318269 A3 JP 01-189200 A KR 10-1989-0009239 A	31/05/1989 10/01/1990 28/07/1989 15/07/1989

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ゴーシュ , ディパンカー
アメリカ合衆国 , ミネソタ州 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

Fターム(参考) 4J002 AA001 BB001 BB151 BD121 CD001 CH041 CK021 CP031 DA028 DE116
DE137 DE157 FD118 FD206 FD207 GQ00