

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-526119

(P2009-526119A)

(43) 公表日 平成21年7月16日 (2009.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 L 101/00</b> (2006.01)	C O 8 L 101/00	3 J 0 4 0
<b>C O 8 K 3/08</b> (2006.01)	C O 8 K 3/08	3 J 0 4 8
<b>F 1 6 F 15/02</b> (2006.01)	F 1 6 F 15/02	C 4 J 0 0 2
<b>F 1 6 J 15/12</b> (2006.01)	F 1 6 J 15/12	E
<b>F 1 6 J 15/10</b> (2006.01)	F 1 6 J 15/10	Y

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2008-554209 (P2008-554209)  
 (86) (22) 出願日 平成18年2月10日 (2006.2.10)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年10月10日 (2008.10.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/004725  
 (87) 国際公開番号 W02007/092018  
 (87) 国際公開日 平成19年8月16日 (2007.8.16)

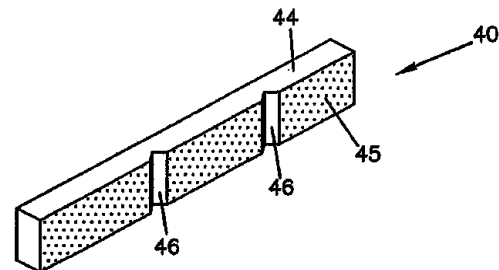
(71) 出願人 506163858  
 ワイルド リバー コンサルティング グ  
 ループ リミテッド ライアビリティー  
 カンパニー  
 アメリカ合衆国 5 5 1 1 0 ミネソタ州  
 ホワイ ト ベアー レイク パークル  
 ロード 1 8 2 3  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特性を強化した金属ポリマー複合体

## (57) 【要約】

本発明は、複合体において強化された又は増加された特性を有する金属ポリマー複合体を用いた製品カテゴリーに関する。上記特性には、カラー、磁性、熱伝導率、導電率、密度、改良された展性及び延性並びに熱可塑性又は射出成形特性が含まれる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む、単位大きさ当たり高密度を有する重みを付与された構造体；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約  $10\ \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10\sim 70\ \mu\text{m}$  及び  $70\ \mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、 $13$  超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体は、少なくとも約  $5\%$  の引張り伸びを有する。

**【請求項 2】**

10

おもりが、フィッシング用シンカーラインである、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 3】**

おもりが馬用おもりである、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 4】**

おもりが、バラストとして用いられる球形おもりの集合体である、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 5】**

おもりが、アーチェリー用弓のバランスウェイトである、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 6】**

おもりが、ゴルフボール又はゴルフクラブ内に用いられる、請求項 1 に記載のおもり。

20

**【請求項 7】**

おもりが、携帯電話用パイプレータ内に用いられる、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 8】**

おもりが、スイベルと組み合わせてフィッシング用シンカー内に用いられる、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 9】**

おもりが、シュノーケルダイバー又はスキューバダイバー用のウェットベルト内に用いられる、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 10】**

おもりが、船舶用アンカーとして用いられる、請求項 1 に記載のおもり。

30

**【請求項 11】**

おもりが、自動車のバラストとして用いられる、請求項 1 に記載のおもり。

**【請求項 12】**

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含むガスケット；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約  $10\ \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10\sim 70\ \mu\text{m}$  及び  $70\ \mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、 $13$  超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相。

**【請求項 13】**

エンジン用の大きさに作られ、そしてエンジン用に構成されている、請求項 12 に記載のガスケット。

40

**【請求項 14】**

内燃機関用の大きさに作られ、そして内燃機関用に構成されている、請求項 12 に記載のガスケット。

**【請求項 15】**

ディーゼルエンジン用の大きさに作られ、そしてディーゼルエンジン用に構成されている、請求項 12 に記載のガスケット。

**【請求項 16】**

ガソリンエンジン用の大きさに作られ、そしてガソリンエンジン用に構成されている、請求項 12 に記載のガスケット。

50

**【請求項 17】**

タービンエンジン用の大きさに作られ、そしてタービンエンジン用に構成されている、請求項 12 に記載のガスケット。

**【請求項 18】**

航空機用途に用いられるタービンエンジンの大きさに作られ、そして航空機用途に用いられるタービンエンジン用に構成されている、請求項 12 に記載のガスケット。

**【請求項 19】**

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む O 型リング；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

**【請求項 20】**

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含むエネルギー又は初期貯蔵デバイス；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有し、そして前記デバイスは、インプットシャフト、及び当該シャフトに使用できるように取り付けられた金属ポリマー複合体のシャフト左右対称部分を含み、前記シャフトを回転させるか、又は前記シャフトにトルクを与えることによりエネルギーが貯蔵される。

**【請求項 21】**

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む絶縁層；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

**【請求項 22】**

前記層が遮音層を含む、請求項 21 に記載の層。

**【請求項 23】**

前記層が、制振層を含む、請求項 21 に記載の層。

**【請求項 24】**

前記層が、放射線絶縁層又は放射線バリア層を含む、請求項 21 に記載の層。

**【請求項 25】**

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む蹄鉄；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

**【請求項 26】**

バラストを有する建築物であって、

前記バラストは、前記建築物に与えられた運動が、おもりの運動により減衰されるように適合され且つ配置され、

前記バラストは、下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と

10

20

30

40

50

、 13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 27】

前記運動が、地震の力により与えられる、請求項 26 に記載の建築物。

【請求項 28】

前記運動が、風の力により与えられる、請求項 26 に記載の建築物。

【請求項 29】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む形成された押出物を含む着色されたガラス窓枠部材；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 30】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む層を含む第二の層と組み合わせた、ポリマーフォームを含む第一の層を含む層状構造体；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 31】

前記層状構造体が、接着層をさらに含む、請求項 30 に記載の層状構造体。

【請求項 32】

前記接着層が、剥離ライナー層を含む、請求項 30 に記載の層状構造体。

【請求項 33】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む、受け入れ面に力を加えるように構造化された道具；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 34】

前記道具が、警棒を含む、請求項 33 に記載の道具。

【請求項 35】

前記道具が、木づちを含む、請求項 33 に記載の道具。

【請求項 36】

本発明の金属ポリマー複合体を含む半導体素子であって、

前記複合体は、約 10 ~ 約 10<sup>2</sup> - m<sup>-1</sup> の抵抗率を有し、

前記半導体素子は、第一の N 領域及び第二の P 領域を含み、前記 N 領域は N 型ドーパントを含み、そして P 領域は P 型ドーパントを含み、

前記素子は、下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有する。

10

20

30

40

50

## 【請求項 37】

下記を含む軟質の自動車用おもり；

( i ) 金属及びポリマー粘弾性複合体を含む造形品；及び

( i i ) 接着性の取付手段；

ここで、記粘弾性複合体は、少なくとも約 5 % の引張り伸びを有し、そして下記を含む；

( a ) 金属微粒子、当該微粒子は、約 10  $\mu$  m 超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu$  m 及び 70  $\mu$  m 超の範囲の有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

( b ) ポリマー相。

10

## 【請求項 38】

前記取付手段が接着テープ及び剥離ライナーを含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 39】

前記取付手段が発泡ポリマーテープを含む、請求項 38 に記載のおもり。

## 【請求項 40】

前記取付手段が接着層を含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 41】

キャップストック ( c a p s t o c k ) を有する直線状押出物を含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 42】

前記おもりが、曲線形の車輪表面に適合できるようなポアソン比又は弾性率における粘弾性特性を有する、請求項 37 に記載のおもり。

20

## 【請求項 43】

前記粘弾性複合体が、少なくとも 100 % の引張り伸びを有する、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 44】

前記金属微粒子が、アロイ粒子を含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 45】

前記微粒子が、バimetall粒子を含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 46】

前記複合体が、約 10 ~ 70  $\mu$  m の範囲における微粒子を少なくとも約 5 重量 % と、約 70 ~ 250  $\mu$  m の範囲における微粒子を少なくとも約 5 重量 % とを含む、請求項 37 に記載のおもり。

30

## 【請求項 47】

前記微粒子が、約 250 ~ 500 の範囲における微粒子を少なくとも約 5 重量 % さらに含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 48】

前記ポリマーがフルオロポリマーを含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 49】

前記複合体が、約 0 . 005 ~ 4 重量 % の界面改質剤を含む、請求項 37 に記載のおもり。

40

## 【請求項 50】

前記金属微粒子が、タングステン、ビスマス、第一鉄金属又はそれらの混合物を含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【請求項 51】

前記第一鉄金属がステンレス鋼を含む、請求項 37 に記載のおもり。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、アメリカ合衆国の国内企業である Wild River Consulti

50

ng Group, LLC (アメリカ合衆国を除く全ての国の指定における出願人) の名称及び Kurt E. Heikkilä (アメリカ合衆国のみの出願人) の氏名において、2006年2月10日に、PCT国際特許出願として出願された。

#### 発明の分野

##### 【0002】

本発明は、強化された特性を有する金属ポリマー複合体に関する。成分の新規な相互作用により、上記複合体において、新規な特性を強化させた。上記金属ポリマー複合材料は単なる混和材料ではなく、分割された金属(例えば、金属微粒子)と、真の複合体の特性を得るために組み合わせられるポリマー及び金属材料のブレンドにより、上記複合体構造及び特性を最適化するポリマー材料との特有の組み合わせに由来する優れた機械的、電氣的及び他の特性が得られる。

10

##### 【背景技術】

##### 【0003】

特有の特性を有する複合材料を製造するために、多くの注意が払われてきた。改良された特性を有する高密度材料が、これらの種類の材料に含まれる。一例として、高密度材料を要求する用途において、鉛が用いられているのが一般的である。高密度材料の用途には、ショットガンペレット、他の弾道の発射体、フィッシングルアー、フィッシング用おもり、車輪用おもり、及び他の高密度用途が含まれる。鉛は、及び放射線、EMI及び展性の特性のために、放射線遮蔽を含む密度以外の特性が要求される用途においてもまた用いられている。鉛から製造されたプレスオン(press-on)フィッシング用おもりにより、使用者は、道具なしで、又は大きな困難なく、釣り糸におもりを容易にはさむことができる。ショットガンペレット又は他の弾道の発射体の場合には、鉛により、砲身の磨耗を最小にし且つ高い精度を達成する展性、貫通力、要求される密度が提供される。鉛は、ハンティング及び軍隊用途の両方に関する第一の選択である。鉛は、ペレット及び発射体の最終用途において周知である有毒性の欠点を有する。米国及び他の場所における多くの行政管轄体は、湖における鉛の濃度の増加及び生じた天然個体群の死亡のために、鉛製弾丸及び鉛製おもりの使用及び販売の禁止を真剣に考慮している。発射体に用いられる劣化ウランがまた、ワーカビリティ、毒性及び放射線の問題を有する。

20

##### 【0004】

複合材料は、2種の異なる材料の有益な特性を得るために、一般的に2種の異なる材料を組み合わせることで長年にわたり製造されている。真の複合体(true composite)は、上記材料の相互作用により、両成分の最良の特性が提供され、ユニークである。複数種の複合材料が公知であり、そして当該複合材料は、単なる混和材料ではない。一般的に、合金を形成する一定の種類の金属を一定の比率で組み合わせることにより、金属/金属合金材料に特有の特性が付与されることが認められている。金属/セラミック複合体内で焼固させることができる粘土材料と共に、金属粉末又は繊維を組み合わせることを典型的に含む、金属/セラミック複合体が製造されている。

30

##### 【0005】

概して、熱可塑性又は熱硬化性ポリマー相を、強化粉末又は繊維と組み合わせることにより、一連の充填材入り材料(filled material)を製造し、そして正確な条件下において、真のポリマー複合体を形成させることができる。充填材としての添加剤を有する充填材入りポリマーは、複合体の特性を示すことができない。充填材材料には、ポリマー系のための顔料又は増量剤のどちらかとしてはたらく無機材料が含まれるのが典型的である。特有の複合体においてポリマーの機械的性質を改良する繊維強化された特性を得るために、概して、種々の繊維強化複合体が製造されている。

40

##### 【0006】

充填材入りポリマー材料の部分集合の一つは、金属材料、金属粒子又は繊維がポリマー内に分散されている金属ポリマー混和材料である。これらの材料の大部分は混和材料であり、そして真の複合体ではない。混和材料は、典型的には、成分の部分に容易に分離することができ、そして当該成分の特性を示す。真の複合体は、分離に抵抗性を示し、そして

50

投入した材料の強化された特性を示す。真の複合体は、個々の成分の特性を示さない。T a r l o wの米国特許第3, 895, 143号明細書には、分散された無機繊維及び金属粒子を含むエラストマーラテックスを含むシート材料が教示されている。

【0007】

B r u n e rらの米国特許第2, 748, 099号明細書には、材料の熱又は電気特性を改良する目的の銅、アルミニウム又はグラファイトを含むナイロン材料が教示されているが、混和材料の密度は教示されていない。S a n d b a n kの米国特許第5, 548, 125号明細書には、放射線遮蔽を得る目的で、比較的少ない体積%のタングステンを有する軟質ポリマーを含む衣類製品が教示されている。B e l a n g e rらの米国特許第5, 237, 930号明細書には、銅粉末及び熱可塑性樹脂、典型的にはナイロン材料を含む演習弾が開示されている。E p s o n C o r p o r a t i o nの特開昭63-273664号明細書には、金属含有複合体として、金属シリケートガラス繊維、タイトニットウイスカ及び他の材料を含むポリアミドが開示されている。L a s t l y、B r a yらの米国特許第6, 048, 379号明細書及び同第6, 517, 774号明細書には、タングステンポリマー材料を製造する試みが開示されている。上記特許には、高密度材料を製造する目的で、複合体中で、ポリマー及び10 $\mu$ m未満の粒径を有するタングステン、並びに所望による第二のビモダルポリマー(b i - m o d a l p o l y m e r)又は金属繊維を組み合わせることが開示されている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

多くの研究が、複合材料全般に関してなされているが、10 g / c m<sup>3</sup>超の密度を有する金属複合材料は得られておらず、密度は、上記複合体の特性を具体的に説明するための測定の一つである。これらの材料の密度を高くすることにより、上記複合体に特有の機械的性質がもたらされ、そして用いられる場合に、より低密度の複合材料に存在しない特性が得られる。高密度、低毒性、及び電気/磁気特性に関して改良された特性、展性、射出成形能力、並びに粘弾性特性を有する材料に関する必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、先行技術の材料に対して改良された特性を有する金属ポリマー複合材料に関する。本発明の材料は、金属粒径分布、ポリマー及び処理条件の選択により、上記複合体の、ポリマーによって満たされた排除体積を最小化することにより改良された密度又は他の特性を達成する。得られる複合材料は、密度、低毒性、改良された展性、改良された延性、改良された粘弾性特性(例えば、引張係数、貯蔵弾性率、弾塑性変形及びその他)、電気/磁気特性、並びに機械成形特性に関して、先行技術の複合体を上回る。伸び率として評価されるポリマー粘弾性及び密度が、この技術における真の複合体の有用な予測パラメータ及び有用な特性であることを、我々は見出した。

30

【0010】

有用な強化された特性の生成において、選択された粒径及び分布の充填率並びに微粒子又は混合された金属微粒子の選択により、強化された特性が得られる。上記密度を、他の有用な特性の強化の予測変数として用いることができる。界面改質剤をさらに含む組成物を用いることにより、材料特性の改良された利用及び改良された性能、例えば、伸び率及び他の特性が実証される。好ましい複合体を、所与の分子量分布の1種又は2種以上のポリマー、あるいは所与の分布を有する1種又は2種以上の金属微粒子と組み合わせ、特有の複合体を得ることができる。

40

【0011】

上記材料は、密度、低毒性、改良された展性、改良された延性、改良された粘弾性特性及び機械成形特性に関して、先行技術の複合体を上回ることができる。我々は、真の複合体を生成させ、そして粘弾性特性を得ることができる。我々は、上記微粒子と上記ポリマーとの連関を改良するために、界面改質剤を用いて複合体を生成させた。我々は、本発明

50

の複合材料が、注意深い組成ブレンドにより、設計された水準の密度、機械的性質、又は電気／磁気特性を有することを見出した。新規な粘弾性特性により、上記材料は、複合体により満たされていない様々な用途で有用であり、そして簡潔に製造された材料が提供され、そして有用な形状に形成される。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の実施形態の一つでは、規定の粒径及び粒径分布を有する選択された金属微粒子が、改良された複合体を形成させるために、ある分子量分布を有するポリマーと共に選択された。上記粒子は、最高の特性の改良を促進する規定された真円度を有することができる。この系では、金属微粒子及びフルオロポリマー複合体が、規定された特性を達成する。

10

#### 【 0 0 1 3 】

別の実施形態では、界面改質剤を用い、金属微粒子及びポリマーの比率が、ポリマーで満たされた最小の排除体積、最高の微粒子充填密度、最大化されたポリマー複合材料特性を得ること、そして材料の最高の利用を達成することを確保する。本発明の高密度材料は、当該材料の外観を改良するために顔料又は他の成分を含むことができる。混合された金属微粒子、2種の金属から成る（例えば、WC）又は合金の金属複合体を用いて、特定の用途に関する特性を調整することができる。これらの特性には、密度、熱特性、例えば、伝導率、磁気特性、電気特性、例えば、導電率、カラー等が含まれるが、これらに限定されるものではない。

20

#### 【 0 0 1 4 】

これらの材料及び材料の組み合わせを、ソリッドステート電気化学系（例えば、バッテリー）及び半導体構造物として用いることができる。好ましいより高密度の金属ポリマー材料をまた、1種又は2種以上のポリマー及び1種又は2種以上の金属微粒子と組み合わせ、特有の複合体を得ることができる。第二の金属を、高密度の金属と組み合わせることができる。複合体は、金属及びポリマーの種々の組み合わせを含むことができる。上記金属微粒子は、種々の金属の2種の金属微粒子を含むことができ、各金属は、比較的高密度を有する。別の実施形態では、上記金属微粒子は、高密度の金属微粒子及び第二の金属を含むことができる。

30

#### 【 0 0 1 5 】

本開示の他の有用な金属は、それ自身により、上記複合材料内で、10超の密度を達成することはできないが、全体として上記複合体に有用な特性を付与することができる金属に関する。上記特性は、電気特性、磁気特性、熱導電率、音響遮蔽等を含む物性を含むことができる。上記第二の金属の例には、鉄、銅、ニッケル、コバルト、ビスマス、スズ、カドミウム及び亜鉛が含まれるが、それらに限定されるものではない。本発明の材料により、設計技術者は、上記複合体を最終用途に調整する柔軟性を得ることができ、そして望まない限り有毒又は放射性の材料を使用することを避けることができる。本発明の高密度複合体が使用できるそれらの典型的な用途において、鉛又は劣化ウランは必要とされない。毒性又は放射線の調整された水準が必要である他の用途では、本発明の複合体を、上記材料内にある所望の特性と共にうまく用いることができる。

40

#### 【 0 0 1 6 】

簡潔に説明すると、本発明の技術を用いると、本発明の金属ポリマー複合体は、強化されたポリマー複合体の特性を提供することができる。重要な材料の一つには、 $10 \text{ g / cm}^3$ 超、概して $11.7 \text{ g / cm}^3$ 超、 $12.5 \text{ g / cm}^3$ 超又は $16.0 \text{ g / cm}^3$ 超の密度を有する複合体が含まれる。上記複合体は、高密度金属微粒子、ポリマー、及び所望による界面改質剤材料を含む。本発明の組成物はまた、他の添加剤、例えば、可視指標、蛍光マーカー、染料又は顔料を、少なくとも約0.01～5重量%の量で含むことができる。本発明の複合体は、約85～99.5重量%の金属、47～90体積%の金属、0.5～15重量%のポリマー、10～53体積%のポリマーを、上記複合体中に含む。当該開示では、我々は、上記複合体において調整することができる重要な特性の一つとして密度を信頼しているが、他の有用な特性を、上記複合体中に設計することができる。

50



## 【0017】

強化された密度の金属ポリマー複合体は、上記金属微粒子が、可能性のある最大充填率又は上記微粒子のタップ密度において、上記微粒子の最小化された排除体積のみを実質的に完全に占有するポリマー相を用いて得られる複合体を形成することによりなされうる。金属微粒子を用い、上記微粒子を充填し、そして上記微粒子を上記微粒子の排除体積のみが満たされるのにまさに十分なポリマーと組み合わせることにより、上記複合材料の高密度を最適化することができる。複合体の形成及び高密度のために選択されたポリマーと組み合わせられた、約  $13 \text{ g/cm}^3$  超、 $16 \text{ g/cm}^3$  超であることも多い絶対密度の金属を有する金属が選択される。上記金属微粒子及び上記ポリマー成分の密度が高くなると、上記複合材料の密度が高くなる。

10

## 【0018】

複合体の最大密度は、上記複合体における金属微粒子の充填効率と、高密度ポリマー材料を用いて高密度に充填された微粒子内の非占有空隙内の関連する効率とにより主に制御される。我々は、充填率及び充填物の効率を、粒子形状、粒径及び粒径分布の注意深い選択により改良することができることを見出した。上記微粒子は、 $10 \mu\text{m}$  超であるべきである（約  $10 \mu\text{m}$  超の粒径は、上記微粒子のごく一部は、 $10 \mu\text{m}$  未満であることを意味する、要するに、上記微粒子の  $10$  重量% 未満（ $5$  重量% 未満であることも多い）は、 $10 \mu\text{m}$  未満である）。上記金属の粒径分布はブロードであり、そして典型的には、約  $10 \sim 1000 \mu\text{m}$  の粒子を含むべきである。

## 【0019】

上記微粒子分布は、約  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  の範囲における少なくともいくつかの微粒子（少なくとも  $5$  重量%）を含むべきであり、上記微粒子はまた、 $70$  超、約  $70 \sim 250 \mu\text{m}$  の範囲における少なくともいくつかの微粒子（少なくとも  $5$  重量%）を含むべきであり、所望により上記微粒子は、約  $250 \sim 500 \mu\text{m}$  の範囲におけるいくつかの微粒子（少なくとも  $5$  重量%）を含むことができ、そして  $500 + \mu\text{m}$  範囲におけるいくつかの微粒子を含むことができる。この分布は、正規、ガウス、対数正規又は非対称正規であることができるが、所望の範囲の粒径を含まなければならない。真の複合体は、複合体の形成を促進する界面改質剤を用いることにより強化された特性の改良及び高密度が得られることを示す水準に密度が達し、そして特性が改良されるまで、組み合わせたポリマー及びポリマー微粒子を注意深く処理することにより得られる。

20

30

## 【0020】

複合体は、単なる混和材料を超える。複合体は、種々のパーセンテージの組成を用いて混合された  $2$  種又は  $3$  種以上の物質の組み合わせとして規定され、各成分は、その本質的な元の特性を保持する。複合体は、別個の材料の制御された組み合わせであり、その成分の特性よりも優れた特性を生ずる。単なる混和材料では、混合された材料は、相互作用がほとんどなく、そして特性がほとんど強化されない。上記材料の一つは、弾性率、強度又は密度を高くするように選択される。複数のメカニズムを用いて、原子及び分子を、他の原子又は分子と結合させることができる。上記結合は、分子 - 分子間相互作用、原子 - 分子間相互作用及び原子 - 原子間相互作用を含む、原子又は分子表面の電子雲の間に生じうる。各結合のメカニズムには、分子間相互作用の中でさえも、各原子中心間の特有の力及び寸法が含まれる。

40

## 【0021】

上記結合力の重要な態様は、強度、距離に対する結合強度の変化及び方向性である。上記結合内の主要な力は、イオン結合、共有結合及びファンデルワールス（VDW）型の結合を含む。イオン半径及び結合が、イオン種、例えば、 $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ 、 $\text{Li}^+\text{F}^-$  に生ずる。上記イオン種は、各原子中心間にイオン結合を形成する。上記結合は、実質的に、しばしば実質的に  $100 \text{ kJ/mol}$  超、しばしば  $250 \text{ kJ/mol}$  超である。さらに、イオン半径に関する原子間距離は、小さくなる傾向があり、そして約  $1 \sim 3$  のオーダーとなる傾向がある。共有結合は、原子中心間の直接共有結合を形成する原子を囲む電子雲の部分的重なりから生ずる。上記共有結合の強度は、実質的であり、イオン結合におおよそ等

50

しく、そしていくぶん短い原子間距離を有する傾向がある。

#### 【 0 0 2 2 】

種々のファンデルワールス力は、共有結合及びイオン結合とは異なる。これらのファンデルワールス力は、分子間の力であり、分子中心間の力ではない傾向がある。上記ファンデルワールス力は、双極子間力、分散力及び水素結合を含む 3 種の力に概して分けられる。双極子間力は、分子上の電荷の量又は分布における一次又は永久的な変動から生じるファンデルワールス力である。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 【表 1】

化学系の力及び相互作用の一覧

相互作用の種類	強度	結合の性質	比例する力
共有結合	非常に強い	比較的長い範囲	$r^{-1}$
イオン結合	非常に強い	比較的長い範囲	$r^{-1}$
イオン-双極子	強い	短い範囲	$r^{-2}$
VDW双極子-双極子	中程度に強い	短い範囲	$r^{-3}$
VDWイオン-誘起双極子	弱い	非常に短い範囲	$r^{-4}$
VDW双極子-誘起双極子	非常に弱い	極度に短い範囲	$r^{-6}$
VDWロンドン分散力	非常に弱い <sup>a</sup>	極度に短い範囲	$r^{-6}$

<sup>a</sup>VDWロンドン力は、サイズの増大に従って増加し、そして分子のサイズには制限がないので、これらの力は、むしろ大きくなる場合がある。しかし、一般的には、それらは非常に小さい。

#### 【 0 0 2 4 】

双極子構造は、全般的又は部分的なプラスと、全般的な又は部分的なマイナスの反対の末端とを作り出す、分子上の電荷の分離により生ずる。上記力は、分子のマイナスの領域と、プラスの領域との間の静電気相互作用から生ずる。水素結合は、水素原子と、分子内の負に帯電した領域（例えば、酸素、フッ素、窒素又は他の比較的陰性（Hに匹敵する）の部位）との間の双極子間相互作用である。これらの原子により、正電荷を有する水素原子との双極子間相互作用を引き寄せる双極子負電荷が達成される。分散力は、実質的に非極性の非荷電分子の間に存在するファンデルワールス力である。この力は非極性分子内に生ずるが、当該力は上記分子内の電子の運動から生ずる。上記電子雲内の運動の迅速性のために、電子運動により上記分子の分極の一時的な変化が生じ、上記非極性分子は、小さいが、しかし重要で瞬間的な電荷を達成する。電荷におけるこれらの少量の変動は、上記ファンデルワールス力の分散部分を生じさせる。

#### 【 0 0 2 5 】

VDW力は、上記双極子の性質又は上記分子の変動分極（fluctuating polarizability）のために、結合強度が低い傾向があり、概して 50 kJ/mol 以下である。さらに、上記力が引力を有する範囲はまた、実質的にイオン結合又は共有結合を上回り、そして約 3 ~ 10 である傾向がある。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明のファンデルワールス複合材料において、金属粒子の特有の組み合わせ、上記金属成分の粒径の変更、上記微粒子及び上記ポリマーの間の相互作用の改良により、特有のファンデルワールス結合が生ずることを我々は見出した。ファンデルワールス力は、上記微粒子内の金属原子/結晶の間に生じ、そして上記金属/ポリマー複合体内の粒径、ポリマー及び界面改質剤の組み合わせにより作り出される。以前は、「複合体」として特徴付けられる材料は、上記微粒子充填材材料の間にファンデルワールス相互作用を全く又はほとんど有しない微粒子で満たされたポリマーを単に含むものであった。

## 【0027】

本発明では、界面が改質されたポリマー（interfacially modified polymer）及び粒径分布の選択の間の相互作用により、上記微粒子が、実質的なファンデルワールス結合強度を作り出す分子間距離を達成することを可能になる。粘弾性特性をほとんど有しない先行技術の材料は、真の複合体の構造を達成しない。これにより、我々は、この分子間距離が、先行技術において達成されていないと結論付けた。上記考察では、用語「分子」は、金属の粒子、金属結晶を含む粒子又は非晶質金属凝集体、金属若しくは金属混合物の他の分子若しくは原子単位若しくは下位の単位に関するように用いられうる。本発明の複合体では、結晶又は他の金属原子凝集体の形態の「分子」としてはたらく金属原子の集合の間に、上記ファンデルワールス力が生ずる。

10

## 【0028】

本発明の複合体は、ファンデルワールス強度（すなわち、約5～約30 kJ/mol）及び3～10 の結合寸法の範囲内にある金属微粒子間の分子間力を有する複合体により特徴付けられる。本発明の複合体における金属微粒子は、約10～70 μmの範囲における微粒子が少なくとも約5重量%であり、そして約70～250 μmの範囲における微粒子が少なくとも約5重量%であるような粒径の範囲を有し（及びポリマー）、上記複合体は、約4 kJ/mol未満の隣接する粒子内の分子間のファンデルワールス分散結合強度（1.4～1.9 の結合寸法）か、又は約2 kJ/mol未満の隣接する粒子内の分子間のファンデルワールス分散結合強度（上記ファンデルワールス結合寸法が約1.5～1.8 である）を有する。

20

## 【0029】

複合体において、強化材は、マトリックスよりも十分に強く且つ固く、そして上記複合体に良好な特性を付与する。上記マトリックスは、規則正しい高密度パターンに上記強化材を保持する。上記強化材は、通常不連続であるので、上記マトリックスはまた、上記強化剤の間の充填物（load）を移動させるようにはたらく。処理により、上記強化材金属の混合及び充填が補助される。上記混合物を補うため、界面改質剤により、上記マトリックスが上記複合体の実質的連続層を形成することを防ぐ力を克服することが補われうる。上記複合体の特性は、注意深い処理及び製造を用いることにより得られる均質な（intimate）会合から生じる。我々は、界面改質剤は、ポリマー及び微粒子の密な会合を促進する上記微粒子上の外面コーティングを提供する有機材料であると考える。約0.005～3重量%、又は約0.02～2重量%を含む最小量の改質剤を用いることができる。

30

## 【0030】

本開示の目的において、用語「金属」は、イオン化薬剤（ionic agent）、共有結合化薬剤（covalent agent）又はキレート化（錯体化）薬剤（chelating（complexing）agent）に関連せず、酸化物又は金属若しくは非金属汚染物質として、約0から最大25重量%又は約0.001～10重量%の酸化状態における金属に関する。本開示の目的において、用語「微粒子」は、10 μm超の粒径を有し、かつ10～100 μm及び100～4000 μmの粒径範囲の少なくともいくつかの微粒子を含む粒径分布を有する生成物へと製造された材料を指す。充填された状態では、この微粒子は、約13～61体積%又は約40～60体積%の排除体積を有する。本発明では、上記微粒子は、異なる化学的及び物性の金属のブレンドにおいて2種若しくは3種又はそれ超の微粒子源を含むことができる。

40

## 【0031】

典型的には、本発明の複合材料は、熔融処理を用いて製造され、そしてまた熔融処理を用いた製品形成に利用されている。典型的には、本発明の高密度材料の製造において、約40～96体積%、しばしば50～95体積%又は80～95体積%の金属微粒子を、加熱及び温度条件の下、約4～60体積%、しばしば5～50体積%又は5～20体積%の典型的な熱可塑性ポリマー材料と組み合わせ、上記材料が、真の複合体形成を示す10 g/cm<sup>3</sup>超、11 g/cm<sup>3</sup>超、好ましくは12 g/cm<sup>3</sup>超、さらに好ましくは16 g/cm<sup>3</sup>超、

50

$\text{cm}^3$ 超の密度を達成するまで処理する。典型的な伸び率は、少なくとも5%、少なくとも約10%、そしてしばしば5~250%である。

#### 【0032】

あるいは、上記材料の製造において、上記金属又は熱可塑性ポリマーを界面改良剤と混合することができ、次いで、改良された材料を、上記材料内で溶融処理することができる。一度、上記材料が十分な密度を達成したら、上記材料を、一般的な処理技法を用いて、製品に押出するか、又はペレット、チップ、ウェーハ若しくは他の容易に加工される材料の形状の原材料に押出することができる。本発明の複合体を有する有用な製品の製造において、製造された複合体を、適量得て、典型的にはエクストルーダー装置内で加熱及び圧力にさらし、次いで適切な物理的形態における正確な量の材料を有する適切な形状に形成させることができる。適切な製品設計において、複合体製造又は製品製造の際、顔料又は他の染料材料を処理装置に添加することができる。

10

#### 【0033】

この材料の優位性の一つは、無機染料又は顔料を共処理して、魅力的又は装飾用の外観を得るための外面ペイント又はコーティングの必要のない材料を生じさせることができることである。上記顔料を、上記ポリマーブレンド内に含ませることができ、上記材料の隅々に均一に分布させることができ、そしてその装飾用の外観をそぐ、傷つける、又は失う可能性の無い表面を生じさせることができる。特に重要な顔料材料の一種には、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )が含まれる。この材料は、きわめて非毒性であり、ブライトの白い微粒子であり、金属微粒子及び/又はポリマー複合体のどちらかと容易に組み合わせ、上記複合材料の密度を高くし、そして最終的な複合材料に白い色合いを付与することができる。

20

#### 【0034】

我々は、2種若しくは3種又はそれ超の金属のブレンドの微粒子形態が、ポリマー複合体構造において、両方の金属に由来する重要な複合体特性を得ることができることをさらに見出した。例えば、タングステン複合体又は他の高密度金属微粒子を第二の金属微粒子と混合することができ、当該第二の金属微粒子は、比較的安定な、無毒のタングステン材料に、追加の特性、例えば、又は粒子の形態の低い度合いの放射線、低い度合いの所望の細胞毒性、外観の変化又は他の有益な特性を付与する。2種の金属から成る複合体の優位性の一つが、特定の最終用途向けに調整された密度を生ずる割合を注意深く選択することにより得ることができる。

30

#### 【0035】

例えば、フルオロポリマー、すなわち、 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 12.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲にわたることができるフルオロポリマーを有する、理論密度を有するタンタル/タングステン複合体を生成させることができる。あるいは、他の用途において、約 $1.2 \text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $13.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲にわたる密度を有することができる、フルオロポリマーを有するインジウムタングステン複合体を製造することができる。上記複合体のそれぞれは、特有の又は特別な特性を有することができる。これらの複合体の方法及び材料は、融点及び他の処理の困難性に起因して、上記複合体が、本発明の方法なしでは合金形態に製造されることができない2種の金属の合金複合体としてはたらく特有の役割及び特性を有する。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0036】

本発明は、先行技術の材料に対して強化された又は改良された特性を有する改良された金属ポリマー複合材料に関する。単一の金属及び混合された金属複合体を、密度、カラー、磁性、熱伝導率、導電率及び他の物性を含む新規な特性に関して調整することができる。界面改質剤をさらに含む組成物を使用することにより、材料特性の改良された利用及び改良された性能が実証される。好ましい複合体を、所与の分子量分布の1種又は2種以上のポリマー及び所与の分布を有する1種又は2種以上の金属微粒子と組み合わせ、特有の複合体を得ることができる。本発明は、鉛の密度及び展性を上回る特徴を有するが、鉛及び他の高密度材料に固有の毒性を有しない複合材料の系統に関する。上記材料を、高密度、展性、延性、成形性及び粘弾性特性が要求される用途に用いることができる。

50

## 【0037】

本発明は、高密度金属微粒子、例えば、タングステン、ポリマー相、及び所望による界面改質剤（上記ポリマー及び金属微粒子を、所望の性質及び特性の度合いを有する複合体を形成し、且つ可能な最高密度を達成するように相互作用させる）を含む高密度材料を特に提供する。上記材料は、特定の用途において必要とされない限り、鉛又は劣化ウランのそれぞれの毒性又は残余の放射線特性なしで、密度、貯蔵弾性率、カラー、磁性、熱伝導率、導電率及び他の物性の改良を含む、先行技術の材料を超えた物性を得る。本発明の材料により、設計技術者は、上記複合体を最終用途に調整する柔軟性を得ることができ、そして望まない限り、有毒な又は放射性の材料を使用することを避けることができる。鉛又は劣化ウランは、それらの典型的な用途では必要ではない。

10

## 【0038】

本発明の複合材料は、排除体積及び当該排除体積を実質的に占有する最高のタップ密度で金属微粒子を組み合わせたものが、上記複合体組成から最高の可能性のある密度を得ることではない。タップ密度（ASTM B 527 - 93）は、材料がどの程度良好に充填されているかに関する。充填率は、排除体積及び密度計算に含まれる体積成分に影響を与える。正確な粒径及び分布において、種々の金属微粒子が用いられうる。上記金属粒子分布の重要なパラメータには、上記金属微粒子の5重量%以下が直径10  $\mu\text{m}$ 未満であるという事実が含まれる。

## 【0039】

さらに、上記金属粒子分布は、10 ~ 100  $\mu\text{m}$ の範囲に分類される実質的な割合の微粒子と、100 ~ 250  $\mu\text{m}$ の範囲に分類される実質的な割合の微粒子と、100 ~ 500  $\mu\text{m}$ の範囲に分類される実質的な割合の微粒子とを有する。「実質的な割合」は、少なくとも10重量%の微粒子を意味する。この分布は、正規、ガウス、対数正規又は非対称正規であることができるが、所望の範囲の粒径を含まなければならない。

20

## 【0040】

上記金属の最大密度は、少なくとも11  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは13  $\text{g}/\text{cm}^3$ 超、さらに好ましくは16  $\text{g}/\text{cm}^3$ 超であり、そして上記ポリマーは、少なくとも0.94  $\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有するが、1 ~ 1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ 超、そして好ましくは1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 超の密度を有するポリマーが、密度を高くし、そして有用なポリマー複合材料を得るために有用である。抗張力は0.2 ~ 60 MPaであり、そして上記複合体の貯蔵弾性率（ $G'$ ）は、約1380 ~ 約14000 MPa、好ましくは約3450 ~ 約6000 MPaの範囲、及び少なくとも0.2 ~ 200 MPaの引張係数の範囲にわたる。

30

## 【0041】

本発明の複合材料の重要な特性の一つは、弾塑性変形の存在及びそのポアソン比に関する。本発明の複合材料は、弾塑性変形を示す。上記複合体を引き伸ばす応力の下、上記構造は、限界に達するまで弾性モードで変形し、その後、上記構造は、その限界に達するまで塑性モードで変形し、構造が破壊される。この特性は、破断点として示され、そこでは、上記材料は、弾性限界に達する前に、少なくとも5%又は少なくとも10%、応力下で伸び、そして連続した応力の下で破断する。好ましい材料は、典型的には0.5未満、そして好ましくは約0.1 ~ 約0.5のポアソン比を有する。

40

## 【0042】

本発明の好ましい粒子の規則的で、本質的に球形の特徴は、当該粒子の真円度及びそのアスペクト比により規定されうる。上記粒子のアスペクト比は、1 : 3未満、そしてしばしば1 : 1.5未満であり、そして実質的に円形の断面又は球形粒子を反映すべきである。上記粒子の真円度、真円度又は粗度を、上記粒子の顕微鏡検査により評価することができ、そこでは、粗度の自動化された又は手動の測定により評価されうる。上記評価では、上記微粒子の代表的な選択の周囲長を選択し、そして上記粒子断面の面積をまた測定する。

上記粒子の真円度は、次の式：

$$\text{真円度} = (\text{周囲長})^2 / \text{面積}$$

50

により計算される。

#### 【0043】

理想の球形粒子は、約12.6の真円度特性を有する。この真円度特性は、約20未満、しばしば約14~20又は13~18の無単位のパラメータである。

#### 【0044】

本発明の複合体に用いることができる金属微粒子には、タングステン、ウラン、オスミウム、イリジウム、白金、レニウム、金、ネプツニウム、プルトニウム及びタンタルが含まれ、そして第二の金属、例えば、鉄、銅、ニッケル、コバルト、スズ、ビスマス及び亜鉛を有することができる。優位性は、無毒又は非放射性材料を、鉛及び劣化ウランの置換物として用いることができることであるが、必要な場合には、上記材料が目的とする使用に対して悪影響を与えない場合に、鉛及びウランを用いることができる。本発明の別の優位性は、自然に合金を形成することができない2種又は3種以上の金属材料を用いた2種の金属から成るまたは3種以上の金属から成る複合体を作り出すことができることである。

#### 【0045】

金属の選択又は金属及びポリマーの組み合わせを注意深く選択することにより、種々の特性を調整することができ、そして上記材料の毒性又は放射能を、上記材料内で所望のように設計することができる。これらの材料は、大きな金属粒子として用いられず、小さな金属粒子として用いられるのが一般的であり、一般に金属微粒子と呼ばれている。上記微粒子は、比較的小さなアスペクト比を有し、そして典型的には約1:3未満のアスペクト比を有する。アスペクト比は、上記微粒子の最大寸法を、上記微粒子の最小寸法で割った比として規定されるのが典型的である。一般的に、球形微粒子が好ましいが、高密度構造体の中で比較的均一な粒子から十分な充填密度を得ることができる。

#### 【0046】

本発明の複合材料は、排除体積及び当該排除体積を実質的に占有するポリマー材料を残す最高のタップ密度で金属微粒子を組み合わせるが、上記複合体組成から最高の可能性のある密度を得ることはない。

#### 【0047】

種々の高密度金属を用いることができる。タングステン(W)は、183.84の原子重量；74の原子番号を有し、そしてVIB(6)族に属する。天然由来の同位体は、180(0.135%)；182(26.4%)；183(14.4%)；184(30.6%)；186(28.4%)であり、そして人工の放射性同位体は、173~179；181；185；187~189である。タングstenは、1781年にC.W. Scheeleにより発見され、そしてJ.J.及びF. de Elhuyarにより単離された。より珍しい金属の1種では、地殻に1.5ppm含まれる。主要な鉱石は、鉄マンガン重石[(Fe, Mn)WO<sub>4</sub>]及び灰重石(CaWO<sub>4</sub>)であり、主に中華人民共和国、マレー半島、メキシコ、アラスカ、ミナミアメリカ及びポルトガルに見出される。米国で採掘される灰重石鉱石は、0.4~1.0%のWO<sub>3</sub>を含む。単離方法の記載は、K.C. Li, C.Y. Wangの「Tungsten, A.C.S. Monograph Series」no. 94 (Reinhold, New York, 3rd ed., 1955) pp 113-269；G.D. Rieckの「Tungsten and Its Compounds」(Pergamon Press, New York, 1967) 154ppに見出される。以下を参照せよ：Parishの「Advan. Inorg. Chem. Radiochem.」9, 315-354 (1966)；Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 3のRollinsonの「Chromium, Molybdenum and Tungsten」, J.C. Bailar, Jr.らのEds. (Pergamon Press, Oxford, 1973) pp 623-624, 742-769。

#### 【0048】

タングstenは、体心立方構造の結晶形を有する鉄灰色からすす色の金属である。その

密度 ( $d_4^{20}$ ) は 18.7 ~ 19.3 である ; その硬度は 6.5 ~ 7.5 であり、融点は 3410 であり、沸点は 5900 であり、比熱 (20 ) は 0.032 cal / g / であり、融解熱は 44 cal / g であり、気化熱は 1150 cal / g であり、電気抵抗率 (20 ) は  $5.5 \mu \cdot \text{cm}$  である。タングステンは、常温において、乾燥空気内で安定であるが、赤熱でトリオキシドを生成し、水により腐食されないが、水蒸気によりジオキシドに酸化される。微粒子タングステンは、最適な状態の下で自然発火する場合があり、そして空気の存在下で炭酸タトリウム又は溶融した ( f u s e d ) 水酸化カリウムにゆっくりと溶解されうる ; NaOH 及びニトレートの溶融混合物に可溶である。タングステンは、室温でフッ素に腐食され ; 250 ~ 300 で塩素に腐食され、空気の無い状態でヘキサクロリドを生成し、そして空気の存在下でトリオキシド及び酸塩化物を生成する。まとめると、融点は 3410 であり、沸点は 5900 であり、そして密度 ( $d_4^{20}$ ) は 18.7 ~ 19.3 である。

10

#### 【0049】

ウラン (U) は、238.0289 の原子重量 ( 特有の天然由来の同位体混合物 ) ; 92 の原子番号を有し、そして安定な核種ではない。天然由来の同位体は、238 ( 99.275 % ) ; 235 ( 0.718 % ) ; 234 ( 0.005 % ) であり、人工の放射性同位体は、226 ~ 233 ; 236 ; 237 ; 239 ; 240 である。ウランは、地殻に約 2.1 ppm 含まれる。市販の主要なウラン鉱石は、カルノー石、ピッチブレンド、トベルナイト ( tobernite ) 及びリン灰ウラン石である。商業的に重要な鉱山は、カナダの Elliot Lake - Blind River 領域、南アフリカの Rand 20 gold 領域、米国の Colorado 及び Utah、オーストラリア及びフランスに見出されている。ピッチブレンドからの発見は、M. H. Klaproth の「Chem. Ann.」II, 387 ( 1789 ) に見出される。上記金属の調製は、E. Peligot の「CR. Acad. Sci」12, 735 ( 1841 ) 及び「Idem, Ann. Chim. Phys.」5, 5 ( 1842 ) に見出される。

20

#### 【0050】

純粋なウラン金属の調整のフローシート及び詳細は、Chem. Eng. 62, No. 10, 113 ( 1955 ) ; Spedding らの米国特許第 2, 852, 364 号明細書 ( 1958, U. S. A. E. C. ) に見出される。以下を参照せよ : Mellor 's Vol. XII, 1 - 138 ( 1932 ) ; C. D. Harrington, A. R. Ruehle の「Uranium Production Technology」( Van Nostrand, Princeton, 1959 ) ; E. H. P. Cordfunke の「The Chemistry of Uranium」( Elsevier, New York, 1969 ) 2550 pp ; 複数著者「Handb. Exp. Pharmacol」36, 3 - 306 ( 1973 ) ; 「The Actinides」Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 5, J. C. Bailar, Jr. らの Eds. ( Pergamon Press, Oxford, 1973 ) の諸所 ; F. Weigel の「Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」Vol. 23 ( Wiley - Interscience, New York, 3rd ed., 1983 ) pp 502 - 547 ; 同著者「The Chemistry of the Actinide Elements」Vol. 1, J. J. Katz らの Eds. ( Chapman and Hall, New York 1986 ) pp 169 - 442 ; J. C. Spirlet らの「Adv. Inorg. Chem.」31, 1 - 40 ( 1987 ) 。

30

40

#### 【0051】

毒物学及び健康の影響の概観が、「Toxicological Profile for Uranium」( PB91 - 180471, 1990 ) 205 pp に見出される。ウランは、展性及び延性の両方を有する銀白色の、光沢のある、放射性金属であり、そして空気中ですぐに曇り、ダークカラーの酸化物の層を形成する。気化熱は 446.7 kJ / mol であり ; 融解熱は 19.7 kJ / mol であり ; 昇華熱は 487.9 kJ / m

50

o lである。微粒子ウラン金属及びいくつかのウラン化合物は、空気又は酸素内で自然発火する場合があります、そして水性HClに迅速に溶解する。非酸化酸(non-oxidizing acid)、例えば、硫酸、リン酸及びフッ化水素酸は、ウランと非常にゆっくりのみ反応する；硝酸は、穏やかな速度でウランを溶解する；そして微粒子ウランの硝酸内での溶解は、爆発性の激しさに近づく場合がある。ウラン金属は、アルカリに不活性である。まとめると、融点は $1132.8 \pm 0.8$ であり、そして密度は $19.07$ ； $d_{18.11}$ ； $d_{18.06}$ である。

#### 【0052】

オスミウム(Os)は、 $190.23$ の原子重量； $76$ の原子番号を有し、そしてVII族に属する。天然由来の同位体は、 $184(0.02\%)$ ； $186(1.6\%)$ ； $187(1.6\%)$ ； $188(13.3\%)$ ； $189(16.1\%)$ ； $190(26.4\%)$ ； $192(41.0\%)$ である。人工の放射性同位体は、 $181 \sim 183$ ； $185$ ； $191$ ； $193 \sim 195$ である。オスミウムは、地殻に約 $0.001$  ppm含まれ、そして鉱物オスミリジウム及び全ての白金鉱石内に見出される。Tennantは、 $1804$ 年にオスミウムを発見した。調製は、Berzeliusら(Mellorにより引用される)の「A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry」 $15, 6887(1936)$ に見出される。以下を参照せよ：Gilchrist, Chem. Rev.  $32, 277-372(1943)$ ；Beamishらの「Rare Metals Handbook, C.A. Hampel, Ed.」(Reinhold New York,  $1956$ ) pp  $291-328$ ；Griffithの「Quart. Rev.」 $19, 254-273(1965)$ ；同著者の「The Chemistry of the Rarer Platinum Metals」(John Wiley, New York,  $1967$ ) pp  $1-125$ ；Livingstoneの「Comprehensive Inorganic Chemistry」Vol.  $3, J.C. Bailar, Jr.$ らのEds. (Pergamon Press, Oxford,  $1973$ ) pp  $1163-1189, 1209-1233$ 。

#### 【0053】

オスミウムは、青白の、光沢のある金属であり、そして六方最密充填構造を有する。 $22.61$ の密度( $d_4^{20}$ )を有し、オスミウムは、最大密度の元素であると長い間考えられてきた。X線データは、イリジウムよりも僅かに密度が小さいことを示し、約 $2700$ の融点、約 $5500$ の沸点、 $22.61$ の密度( $d_4^{20}$ )、 $0.0309$  cal/gの比熱(0)及び $7.0$ のモース固さスケール硬度を有する。オスミウムは、冷たい空気及び上記微粒子内で安定であり、常温でさえも空気によりゆっくりと酸化され、テトラオキシドを生成する。

#### 【0054】

オスミウムは、 $100$  超でフッ素により腐食され、加熱の際に乾燥塩素により腐食されるが、臭素又はヨウ素により腐食されない。オスミウムは、王水により腐食され、長期間にわたり酸化する酸により腐食されるが、HCl、 $H_2SO_4$ によりほとんど影響を受けない。オスミウムは、リンの蒸気内で燃焼してリン化物を生成し、硫黄の蒸気内で燃焼してスルフィドを生成する。オスミウムはまた、熔融アルカリヒドロスルフェートにより、水酸化カリウム及び酸化剤により腐食される。微粒子オスミウムは、相当な量の水素を吸収する。まとめると、オスミウムは、約 $2700$ の融点、約 $5500$ の沸点及び $22.61$ の密度( $d_4^{20}$ )を有する。

#### 【0055】

イリジウム(Ir)は、 $192.217$ の原子重量及び $77$ の原子番号を有する。天然由来の同位体は、 $191(38.5\%)$ ； $193(61.5\%)$ であり、そして人工の放射性同位体は、 $182 \sim 191$ ； $194 \sim 198$ である。イリジウムは、地殻に約 $0.001$  ppm含まれる。イリジウムは、Tennantにより発見された。オスミウムは、実際は、金属形態、通常はオスミウムとの天然合金(オスミリジウム)として見出され、



そして天然白金（白金鉱物）又は天然金と合金化され、少量見出されている。オスミリジウムからの回収及び精製は、Devillie, DeBrayの「Ann. Chim. Phys.」61, 84 (1861)に見出され；白金鉱物からのそれは、Wichersの「J. Res. Nat. Bur. Stand.」10, 819 (1933)に見出される。イリジウム及び他の白金金属の調製、特性及び化学的性質の概観は、Gilchristの「Chem. Rev.」32, 277-372 (1943)；W. P. Griffithの「The Chemistry of the Rare Platinum Metals」(John Wiley, New York, 1967) pp1-41, 227-312；Livingstoneの「Comprehensive Inorganic Chemistry」Vol. 3, J. C. Bailar Jr.らのEds. (Pergamon Press, Oxford, 1973) pp1163-1189, 1254-1274に見出される。

10

#### 【0056】

イリジウムは、銀白色の、非常に固い金属；2450 の融点を有する面心立方格子、約4500 の沸点、22.65の密度 ( $d_4^{20}$ )、0.0307 cal/g の比熱、6.5のモース硬度を有し、そして全ての金属の中で最高の比重を有する。酸含有王水は、純粋なイリジウムを腐食させず、そして上記金属のみが、熔融（非酸化）アルカリにより若干腐食される。イリジウムは、空气中で加熱されると表面的に酸化され、赤熱においてフッ素及び塩素により腐食され、硫酸カリウム又は水酸化カリウム及びニトレートの混合物により融解の際に腐食され、鉛、亜鉛又はスズにより腐食される。微粒子金属は、赤熱において空気又は酸素によりジオキシド、 $\text{IrO}_2$ に酸化されるが、当該ジオキシドをさらに加熱すると、その成分に解離する。まとめると、イリジウムは、2450 の融点、約4500 の沸点及び22.65の密度 ( $d_4^{20}$ )を有する。

20

#### 【0057】

白金 (Pt) は、195.078の原子重量、78の原子番号を有し、そしてVII I (10) 族である。天然由来の同位体は、190 (0.01%)；192 (0.8%)；194 (32.9%)；195 (33.8%)；196 (25.2%)；198 (7.2%)であり、190は放射性を有する： $T_{1/2} 6.9 \times 10^{11}$ 年。人工の放射性同位体は、173~189；191；193；197；199~201である。白金は、地殻に約0.01 ppm含まれる。白金は、Plinyにより「alutiae」の名称で言及されたと考えられ、そして南アメリカでは、「platina del Pinto」として知られており、そして用いられている。白金は、1735年にUlloaにより報告され；Woodによりヨーロッパに持ち込まれ、そして1741年に、Watsonにより記載された。白金は、砂利及び砂の中で、その族（イリジウム、オスミウム、パラジウム、ロジウム及びルテニウム）の1種又は2種以上の要素と合金化した天然形態で産出する。調製は、Wichersらの「Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.」76, 602 (1928)に見出される。

30

#### 【0058】

白金及び他の白金金属の調製、特性及び化学的性質の概観：Gilchrist「Chem. Rev.」32, 277-372 (1943)；Beamishらの「Rare Metals Handbook」CA. Hampel, Ed. (Reinhold, New York, 1956) pp291-328；Livingstoneの「Comprehensive Inorganic chemistry」Vol. 3, J. C. Bailar, Jr.らのEds. (Pergamon press, Oxford, 1973) pp1163-1189, 1330-1370；F. R. Harleyの「The Chemistry of Platinum and Palladium with Particular Reference to Complexes of the Elements」(Halsted Press, New York, 1973)。白金は、銀白色の、光沢のある、展性及び延性のある金属；面心立方構造であり、黒い微粒子（白金黒）の形態で、そしてスポンジ状塊（白金海綿）として調製される。

40

50

## 【0059】

白金は、 $1773.5 \pm 1$  の融点を有し；Roesserらの「Nat. Bur. Stand. J. Res.」6, 1119 (1931)；約3827 の沸点、及び21.447 (calcd.) の密度 ( $d_4^{20}$ )；55のブリネル硬度；0.0314 cal/g の比熱 (0)； $10.6 \mu \cdot \text{cm}$  の電気抵抗率 (20) を有し、空気中の曝露の際に曇らず、赤熱で水素を吸収し、そして常温でそれを強く保持し、減圧下の赤熱で当該気体を放出し、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素を吸蔵し、空気中で1500 に加熱すると相当量を揮発させる。加熱された金属は酸素を吸収し、そして冷却の際に当該酸素を放出する。白金は、水又は単一の鉱酸により影響を受けず、沸騰王水と反応して、塩化白金酸を形成し、そして溶融シアン化アルカリ (molten alkali cyanide) と反応する。白金は、ハロゲンにより腐食され、苛性アルカリ、アルカリメトレート (alkali metrate)、アルカリペロキシドを用いて融解され、還元剤の存在下で、アルセネート及びホスフェートにより腐食される。まとめると、白金は、 $1773.5 \pm 1$  の融点；Roesserらの「Nat. Bur. Stand. J. Res.」6, 1119 (1931)、約3827 の沸点及び21.447 (calcd.) の密度を有する。

10

## 【0060】

金 (Au) は、196.96655の原子重量；79の原子番号を有し、そしてIB (11) 族に属する。天然由来の同位体は197であり、人工の同位体 (質量数) は、177~179、181、183、185~196、198~203である。金は、地殻に0.005含まれる。金は、人類に知られた最初の純粋な金属であろう。金は、実際は、その天然形態で天然に産出し、そしてほとんど全ての岩石及び海水に微量存在する。金鉱石には、カラバライト (calavarite) ( $\text{AuTe}_2$ )、シルバニア鉱 [(Ag, Au)  $\text{Te}_2$ ]、テルル金銀鉱 [(Ag, Au) $_2\text{Te}$ ] が含まれる。採掘、抽出及び精製の方法は、Hull, Stentの「Modern Chemical Processes」Vol. 5 (Reinhold, New York, 1958) pp60-71に見出される。研究室における金片から金微粒子への調整は、Blockの「Inorg. Syn」4, 15 (1953)に見出される。

20

## 【0061】

関節リウマチの治療における金ドラッグの化学的性質は、D. H. Brown, W. E. Smithの「Chem. Soc. Rev.」9, 217 (1980)に見出される。 $\text{NO}_2$ による有機化合物酸化における触媒としての使用は、R. E. Sievers, S. A. Nyaradyの「J. Am. Chem. Soc.」107, 3726 (1985)に見出される。気体又は液体との界面における最小の反応性の金属は、B. Hammer, J. K. Norskovの「Nature」373, 238 (1995)に見出される。以下を参照せよ：Gmelin's Handb. Anorg. Chem., Gold (8th ed.) 62, parts 2, 3 (1954)；Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3におけるJohnson, Davisの「Gold」J. C. Bailar Jr.らのEds. (Pergamon Press, Oxford, 1973) pp129-186；J. G. Cohn, E. W. Stern「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」Vol. 11 (Wiley Interscience, New York, 3rd ed., 1980) pp972-995。金は、黄色の、軟らかい金属；面心立方構造であり、気化法又は沈殿法により調整されると、ディープバイオレット、パープル、又はルビー色の微粒子となり、1064.76 の融点；2700 の沸点、及び19.3の密度；2.5~3.0のモース硬度；18.5のブリネル硬度を有する。

30

40

## 【0062】

金は、きわめて不活性であり、酸、空気又は酸素により腐食されず、室温で水性ハロゲンにより表面的に腐食され、王水と反応し、発生期水素を発生させることができる場合に

50

はクロリド、ブロミド又はヨージドを含む混合物と反応し、多くの酸化する混合物、特にハロゲン、アルカリシアニド、ダブルシアニド及びチオシアネートの溶液を含むものと反応する。まとめると、金は、1064.76 の融点、2700 の沸点及び19.3の密度を有する。

#### 【0063】

レニウム (Re) は、186.207の原子重量；75の原子番号を有し、そしてVIB (7) 族に属する。天然由来の同位体は、185 (37.07%)；187 (62.93%) であり、後者は、放射性、 $T_{1/2}$ がおよそ $10^{11}$ 年であり、人工の放射性同位体は、177~184；186；188~192である。レニウムは、地殻に約0.001 ppm含まれる。レニウムは、ガドリナイト、モリブデナイト、コロンバイト、希土類鉱物、及び一部のスルフィド鉱石内で産出する。レニウムは、Nodackら「Naturwiss」13, 567, 571 (1925)に見出された。

#### 【0064】

過レニウム酸カリウム又は過レニウム酸アンモニウムの還元による金属レニウムの調製は、Hurd, Brimの「Inorg. Syn」1, 175 (1939)に見出され、そして高純度レニウムの調製は、Rosenbaumらの「J. Electrochem. Soc.」103, 18 (1956)に見出される。以下を参照せよ：Mealavennの「Rare Metals Handbook」CA. HampelのEd. (Reinhold, New York, 1954) pp347-364；Peacockの「Comprehensive Inorganic Chemistry」Vol. 3, J. C. Bailar, Jr.らのEds. (Pergamon Press, Oxford, 1973) pp905-978；P. M. Treichelの「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」Vol. 20 (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1982) pp249-258。レニウムは、六方最密結晶を有し、黒から銀白色であり、 $d_{21.02}$ の密度；3180 の融点；5900 の沸点（見積り値）；0.03263 cal/g/ の比熱（0~20）；20 で $0.21 \times 10^{-4}$  / cmの特有の電気抵抗；250のブリネル硬度；152 kcal/molの気化熱を有し、そして酸化する酸、硝酸及び硫酸と反応するが、HClと反応しない。まとめると、レニウムは、3180 の融点、5900 の融点（見積り値）及び21.02の密度を有する。

#### 【0065】

ネプツニウム (Np) は、93の原子番号を有する。ネプツニウムは、安定な核種のない最初に人類によって製造された超ウラン元素である。公知の同位体（質量数）は、227~242である。同位体239 ( $T_{1/2}$  2.355日、 - 崩壊、239.0529の相対原子質量)の発見は、E. McMillan, P. Abelsonの「Phys. Rev.」57, 1185 (1940)においてなされ、同位体237 ( $T_{1/2}$   $2.14 \times 10^6$ 年、最長寿命の公知の同位体、237.0482の相対原子質量)の発見は、A. C. Wahl, G. T. Seaborgの同書の73, 940 (1948)においてなされた。金属の調製は、S. Fried, N. Davidsonの「J. Am. Chem. Soc.」70, 3539 (1948)；L. B. Magnusson, T. J. LaChapelleの同書の3534において見出された。ネプツニウムの天然における存在は、Seaborg, Permianの同書の70, 1571 (1948)において見出された。化学的特性は、Seaborg, Wahlの同書の1128に知られている。以下を参照せよ：C. Kellerの「The chemistry of the Transactinide Elements」(Verlag Chemie, Weinheim, English Ed., 1971) pp253-332；W. W. Schulz, G. E. Benedictの「Neptunium-237；Production and Recovery, AEC」、Critical Review Series (USAEC, Washington D. C.), 1972, 85 pp；「Comprehensive Inorganic Chemistry」Vol. 5, J. C.

10

20

30

40

50

Bailar, Jr.らのEds. (Pergamon Press, Oxford, 1973)の諸所; J. A. Faheyの「The Chemistry of the Actinide Elements」Vol. 1, J. J. KatzらのEds (Chapman and Hall, New York, 1986) pp 443 - 498; G. T. Seaborgの「Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」Vol. 1 (Wiley - Interscience, New York, 4th ed., 1991) pp 412 - 444。

#### 【0066】

ネプツニウムは、銀様の金属であり; 短期間の空気への曝露の際に酸化物薄層を発現させる。ネプツニウムは、高温で空気と反応し、4174 の外挿された沸点を有する  $\text{NpO}_2$  を生成する。ネプツニウムは、溶液中でその五酸化状態で得られ; 最も安定なのは、5価の状態である。4価のネプツニウムは、冷却された過マンガン酸塩又は強い酸化剤により6価の状態に容易に酸化される; 窒素の雰囲気下で電解還元すると、3価の形態が得られる。まとめると、ネプツニウムは、637 の融点; 4174 の沸点及び  $d_{20} 4.5$ ;  $d_{19} 3.6$  の密度を有する。

#### 【0067】

プルトニウム (Pu) は、94の原子番号を有し、安定な核種はない。公知の同位体 (質量数) は、232 ~ 246である。最長寿命の公知の同位体は、 $^{242}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} 3.76 \times 10^5$  年、相対原子質量 242.0587)、244 ( $T_{1/2} 8.26 \times 10^7$  年、相対原子質量 244.0642) である。商業的に有用な同位体は、 $^{238}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} 87.74$  年、相対原子質量 238.0496);  $^{239}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} 2.41 \times 10^4$  年; 相対原子質量 239.0522) である。プルトニウムは、地殻に  $10^{-22}\%$  含まれる。同位体  $^{238}\text{Pu}$  の発見は、G. T. Seaborgらの「Phys. Rev.」69, 366, 367 (1946) になされた; 同位体  $^{239}\text{Pu}$  の発見は、J. W. Kennedyらの同書の70 555 (1946) になされた。ピッチブレンドからの  $^{239}\text{Pu}$  の溶液は、G. T. Seaborg, M. L. Perlmanの「J. Am. Chem. Soc.」70, 1571 (1948) に見出される。金属の調製は、B. B. Cunningham, L. B. Wernerの同書の71, 1521 (1949) に見出される。

#### 【0068】

化学的特性は、Seaborg, Walの同書の1128; Harveyらの「J. Chem. Soc.」1947, 1010に見出される。以下を参照せよ: J. M. Clevelandの「The Chemistry of Plutonium」(Gordon & Breach, New York, 1970) 653 pp; C. Kellerの「The Chemistry of the Transuranium Elements」(Verlag Chemie, Weinheim, English Ed., 1971) pp 333 - 484; 「Comprehensive Inorganic Chemistry」Vol. 5, J. C. Bailar, Jr.らのEds. (Pergamon Press, Oxford, 1973)の諸所; 「Handb. Exp. Pharmacol」36 307 - 688 (1973); F. Weigelの「Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」Vol. 18 (Wiley - Interscience, New York, 3rd ed., 1982) pp 278 - 301; 「Plutonium Chemistry」、W. T. Carnall, G. R. Choppin, Eds. (Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1983) 484 pp; F. Weigelらの「The Chemistry of the Actinide Elements」Vol. 1, J. J. KatzらのEds. (Chapman and Hall, New York, 1986) pp 499 - 886。毒物学の概観は、W. J. Bair, R. C. Thompsonの「Science」183, 715 - 722 (1974) に見出される; そして健康への影響は、「Toxicological Profile for Plutonium」(PB 91 - 180406, 1990) 206 ppに見出

10

20

30

40

50

される。プルトニウムは、反応性の高い銀様の白い金属である。プルトニウムは、乾燥空気及び酸素中で容易に酸化し、水分の存在下で比率が増加する。まとめると、プルトニウムは、 $640 \pm 2$  の融点及び  $d^{21} 19.86$  ;  $d^{190} 17.70$  ;  $d^{235} 17.14$  .  $d^{320} 15.92$  .  $d^{405} 16.00$  ;  $d^{490} 16.51$  の密度を有する。

#### 【0069】

タンタル (Ta) は、180.9479 の原子重量 ; 73 の原子番号を有し、そして V B (5) 族に属する。天然由来の同位体は、181 (99.9877%) ; 180 (0.0123%)、 $T_{1/2} > 10^{12}$  年であり、人工の放射性同位体は、172 ~ 179 ; 182 ~ 186 である。タンタルは、ほぼ常に、ニオブと産出するが、ニオブより豊富ではない。タンタルは、鉱物、コロンバイトに見出される。タンタライト ( $[(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6]$  及びマイクロライト ( $(Na, Ca)_2Ta_2O_6(O, OH, F)$ ) を参照せよ。タンタルは、1802 年に Edeberg により発見された ; Bolton により最初に純粋なものが得られた (Z. Elektrochem. 11, 45 (1905))。調製は、Schoeller, Powell の「J. Chem. Soc.」119, 1927 (1921) に見出される。以下を参照せよ : G. L. Miller の「Tantalum and Niobium」(Academic Press, New York, 1959) 767 pp ; Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 3 における Brown の「The Chemistry of Niobium and Tantalum」J. C. Bailar, Jr. らの Eds. (Pergamon Press, Oxford, 1973) pp 553 - 622。

#### 【0070】

タンタルは、グレーの、非常に固い、展性のある、延性のある金属であり、細いワイヤーに容易に引き抜くことができる ; 2996 の融点 ; 5429 の沸点、 $d 16.69$  の密度 ; 比熱 :  $0.036 \text{ cal/g/} (0)$  ;  $12.4 \mu \cdot \text{cm}$  の電気抵抗率 (18) ; 水への不溶性 ; 化学物質に対する顕著な耐久性を有し、フッ化水素酸以外の酸により腐食されず、そして水性アルカリにより腐食されず ; 溶融アルカリによりゆっくりと浸食される。タンタルは、加熱するとフッ素、塩素及び酸素のみと反応し、そして高温で水素の数百倍の体積を吸収し ; 窒素、炭素と化合する。まとめると、タンタルは、2996 の融点、5429 の沸点及び  $d 16.69$  の密度を有する。

#### 【0071】

種々のポリマー材料を、本発明の複合材料に用いることができる。本出願の目的で、ポリマーは、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂の両方をカバーする一般的な用語である。我々は、本発明で有用なポリマー材料が、縮合ポリマー材料と、付加又はビニルポリマー材料との両方を含むことを見出した。ビニル及び縮合ポリマーの両方、並びにそれらのポリマーアロイが含まれる。ビニルポリマーは、エチレン系不飽和のオレフィン基を有するモノマーを重合することにより製造されるのが一般的である。

#### 【0072】

縮合ポリマーは、概して段階的な化学反応であるとみなされる縮合重合反応により調製されるのが典型的であり、そこでは、2 種又は 3 種以上の分子を化合させるが、水又はいくつかの他の簡素な、典型的には揮発性物質を分離することにより必ずしも達成されるものではない。上記ポリマーは、重縮合と称される方法において生成されうる。上記ポリマーは、少なくとも  $0.85 \text{ g/cm}^3$  の密度を有するが、 $0.96 \text{ g/cm}^3$  超の密度を有するポリマーが、生成物の総合的な密度を高くするために有用である。密度は、金属微粒子及び最終用途によって変わるが、最大  $1.7 \text{ g/cm}^3$  又は最大  $2 \text{ g/cm}^3$  であることが多いが、又は約  $1.5 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$  であることができる。

#### 【0073】

ビニルポリマーには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS)、ポリブチレンコポリマー、ポリアセチル樹脂、ポリアクリル樹脂、塩化ビニル、ビニリデンクロリドを含むホモポリマー又はコポリマー、

フルオロカーボンコポリマー等が含まれる。縮合ポリマーには、ナイロン、フェノキシ樹脂、ポリアリールエーテル、例えば、ポリフェニルエーテル、ポリフェニルスルフィド材料；ポリカーボネート材料、塩素化ポリエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ウレタンエラストマー及び多くの他の樹脂材料が含まれる。

#### 【0074】

本発明の複合材料に用いることができる縮合ポリマーには、ポリアミド、ポリアミド-イミドポリマー、ポリアリールスルホン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、熱可塑性ポリイミド、ポリフェニレンエーテルブレンド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、熱可塑性ポリウレタン及びその他が含まれる。好ましい縮合エンジニアリングポリマーには、ポリカーボネート材料、ポリフェニレンオキシド材料、及びポリエステル材料、例えば、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、ポリエチレンナフタレート及びポリブチレンナフタレート材料が含まれる。

10

#### 【0075】

ポリカーボネートエンジニアリングポリマーは、衝撃強度、透明性、耐熱性及び寸法安定性を有する高性能、非晶質の熱可塑性エンジニアリングプラスチックである。ポリカーボネートは、有機ヒドロキシル化合物を伴う炭酸又はポリエステルとして分類されるのが一般的である。最も一般的なポリカーボネートは、炭酸と共重合したヒドロキシル化合物としてのフェノールAに基づく。材料は、ビスフェノールAをホスゲン ( $O = CCl_2$ ) と反応させることにより製造されることが多い。ポリカーボネートを、重合エクストルuder内に導入したフタレートモノマーを用いて製造し、特性、例えば、耐熱性を改良することができる。さらに3官能性材料を用いて、押出しブロー成形された材料の溶融強度を高くすることができる。ポリカーボネートは、アロイの製造において、他の市販のポリマーと用いる成分としての万能ブレンド材料として用いられることが多い。ポリカーボネートを、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン無水マレイン酸及びその他と組み合わせることができる。好ましいアロイには、スチレンコポリマー及びポリカーボネートが含まれる。好ましいポリカーボネート材料は、0.5~7、好ましくは1~5 g / 10分のメルトインデックスを有するべきである。

20

30

#### 【0076】

種々のポリエステル縮合ポリマー材料、例えば、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、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等が、本発明の複合体に有用でありうる。ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートは、高性能の縮合ポリマー材料である。上記ポリマーは、ジオール(エチレングリコール、1,4-ブタンジオール)を、ジメチルテレフタレートと共重合することにより製造されることが多い。上記材料の重合において、重合混合物を、高温まで加熱して、メタノールを放出するエステル交換反応を生じさせ、そしてエンジニアリングプラスチックを生成させる。同様に、ポリエチレンナフタレート及びポリブチレンナフタレート材料が、酸供給源として、ナフタレンジカルボン酸を用い、上述のように共重合することにより製造されうる。ナフタレート熱可塑性樹脂は、テレフタレート材料と比較して、高いT<sub>g</sub>及び高温における高い安定性を有する。しかし、これら全てのポリエステル材料が、本発明の複合材料に有用である。上記材料は、メルトフロー特性により特徴付けられる好ましい分子量を有する。有用なポリエステル材料は、265において、約500~2000 cP、好ましくは約800~1300 cPの粘度を有する。

40

#### 【0077】

ポリフェニレンオキシド材料は、330程度の高温範囲において有用である熱可塑性エンジニアリングプラスチックである。ポリフェニレンオキシドは、優れた機械的性質、寸法安定性及び誘電特性を有する。一般的に、フェニレンオキシドは、他のポリマー又は繊維と組み合わせて、ポリマーアロイ又はブレンドとして製造及び販売されている。ポリ

50

フェニレンオキシドは、2, 6 - ジメチル - 1 - フェノールのホモポリマーを含むのが典型的である。上記ポリマーは、ポリ(オキシ - (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレン))として公知である。ポリフェニレンは、ポリアミド(典型的には、ナイロン6 - 6)とのアロイ又はブレンドとして、ポリスチレン又は耐衝撃性スチレンのアロイとして、そしてその他として用いられることが多い。本発明で有用なポリフェニレンオキシド材料に関する好ましいメルトインデックス(ASTM 1238)は、概して約1 ~ 20 g / 10分、好ましくは約5 ~ 10 g / 10分の範囲にわたる。溶融粘度は、265 で約1000 cPである。

#### 【0078】

別の種類の熱可塑性樹脂には、スチレンコポリマーが含まれる。用語「スチレンコポリマー」は、スチレンが第二のビニルモノマーと共重合してビニルポリマーを生じさせたことを示す。上記材料は、少なくとも5モル%のスチレンを含み、そして残余は、1種又は2種以上の他のビニルモノマーである。重要な種類のこれらの材料は、スチレンアクリロニトリル(SAN)ポリマーである。SANポリマーは、スチレン、アクリロニトリル及び所望により他のモノマーを共重合して生成させた非晶質の線状ランダムコポリマーである。エマルジョン、懸濁液及び連続塊重合技法が用いられている。SANコポリマーは、透明性、優れた熱特性、良好な耐薬品性及び硬度を有する。これらのポリマーはまた、それらの剛性、寸法安定性及び耐荷重性能により特徴付けられる。オレフィン変性SAN(OSAポリマー材料)及びアクリルスチレンアクリロニトリル(ASAポリマー材料)が知られている。これらの材料は、未変性のSANよりもいくぶん軟らかく、そして驚くべきことに耐候性が改良された、延性のある、不透明な、2相化(two phased)ターポリマーである。

#### 【0079】

ASAポリマーは、塊共重合又はグラフト共重合のどちらかにより製造された非晶質のランダムターポリマーである。塊共重合では、アクリルモノマー、スチレン及びアクリロニトリルを化合させて、ヘテロ(heteric)ターポリマーを生成させる。別の調製技法では、スチレンアクリロニトリルオリゴマー及びモノマーをアクリル系エラストマー主鎖にグラフトさせることができる。上記材料は、カラー安定性の特性の保持率及び外部暴露に伴う特性の安定性への優れた順応を提供する屋外耐候性及び耐UV生成物として特徴付けられる。これらの材料をまた、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びその他を含む種々の他のポリマーとブレンドするか、又はアロイ化することができる。重要な種類のスチレンコポリマーには、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンモノマーが含まれる。これらのポリマーは、3種のモノマーを共重合することにより生成する非常に万能な系の熱可塑性エンジニアリングプラスチックである。各モノマーは、最終ターポリマー材料に重要な特性を付与する。最終材料は、加工性、剛性及び強度と組み合わせた優れた耐熱性、耐薬品性及び表面硬度を有する。上記ポリマーはまた、強靱であり、そして耐衝撃性を有する。上記スチレンコポリマー系のポリマーは、約0.5 ~ 25、好ましくは約0.5 ~ 20の範囲にわたるメルトインデックスを有する。

#### 【0080】

本発明の複合体に用いることができる重要な種類のエンジニアリングポリマーには、アクリルポリマーが含まれる。アクリルには、広範囲のポリマー及びコポリマーが含まれ、そこでは、主要なモノマー成分は、エステルアクリレート又はメタクリレートである。これらのポリマーは、固い透明なシート又はペレットの形態で提供されることが多い。アクリルモノマーは、概して、過酸化物、アゾ化合物又は放射エネルギーにより開始されるフリーラジカル法により重合される。市販のポリマー配合物が提供されることが多く、そこでは、種々の添加剤は、重合がある用途のための特定の一式の特性を付与する際に用いられる改質剤である。ポリマーグレード用途のために製造されるペレットは、バルク(連続溶液重合)で製造され、押出し及びペレット化が続くか、又はエクストルーダー(未転化のモノマーを減圧下で取り除き、そして再利用するために回収する)内で連続的に重合させることにより製造されるかのどちらかが典型的である。アクリル系プラスチックは、メ

チルアクリレート、メチルメタクリレート、高級アルキルアクリレート及び他の共重合性ビニルモノマーを用いることにより製造されるのが一般的である。本発明の複合体に有用な好ましいアクリルポリマー材料は、約 0.5 ~ 50 g / 10 分、好ましくは約 1 ~ 30 g / 10 分のメルトインデックスを有する。

#### 【0081】

ビニルポリマーには、アクリロニトリル； - オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン等；塩素化モノマー、例えば、塩化ビニル、ビニリデンジクロリド、アクリレートモノマー、例えば、アクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、及びその他；スチレンモノマー、例えば、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン等；ビニルアセテート；及び他の一般的に入手できるエチレン系不飽和のモノマー組成物のポリマーが含まれる。

10

#### 【0082】

ポリマーブレンド又はポリマーアロイは、本発明のペレット又は直線状押出物を製造するために有用でありうる。上記アロイは、均一な組成物を生成するように混合された2種類の混和性ポリマーを含むのが典型的である。ポリマーブレンドの分野における科学的及び商業的進歩は、重要な物性の改良が、新規なポリマー材料を開発することではなく、混和性ポリマーブレンド又はアロイを生成させることによりなされうとの理解に至った。平衡のポリマーアロイには、2種の高分子成分の良好に混合されたセグメントの単一層として存在する2種類の非晶質ポリマーの混合物が含まれる。混和性の非晶質ポリマーは、十分に冷却するとガラスを生成し、そして均質又は混和性ポリマーブレンドは、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) に依存する単一の組成物を示す。ポリマーの不混和性又は非アロイ化ブレンドは、不混和性ポリマー相に関連する2種又は3種以上のガラス転移温度を示すのが典型的である。最もシンプルな場合には、ポリマーアロイの特性は、上記成分により保有される特性の組成物重量平均 (composition weighted average) を反映する。しかし、組成物に依存する特性は、特定の特性、上記成分の性質 (ガラス質、ゴム質又は半結晶質)、ブレンドの熱力学状態及びその力学的状態、分子及び相が配向しているか否かによって変わるのが一般的である。

20

#### 【0083】

実質的な熱可塑性エンジニアリングポリマー材料の第一の要件は、当該材料が、金属微粒子との溶融ブレンドを可能にし、直線状押出物のペレットの形成を可能とし、そして有用な生成物を生成する熱可塑性工程において押出されるべき又は注入成形されるべき組成物材料又はペレットを可能とする十分な熱可塑性特性、例えば、粘度及び安定性を保持することである。エンジニアリングポリマー及びポリマーアロイは、複数の製造業者、例えば、DYNELON LLC, B. F. Goodrich, G. E., Dow、及びdupontから入手できる。

30

#### 【0084】

ポリエステルポリマーは、二塩基酸をグリコールと反応させることにより製造される。ポリエステル製造に用いられる二塩基酸には、無水フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸及びアジピン酸が含まれる。上記フタル酸は、弾性率、硬度及び耐熱性を付与する；マレイン酸は、フリーラジカル硬化に適合するビニル飽和状態を提供する；そしてアジピン酸は、硬化したポリマーに、たわみ性及び延性を付与する。一般的に用いられるグリコールは、結晶化の傾向を減らし、そしてスチレン内の溶解性を向上させるプロピレングリコールである。エチレングリコール及びジエチレングリコールは、結晶化の傾向を減らす。二塩基酸及びグリコールを、水を排除しながら縮合させ、次いで、好適な粘度までビニルモノマーに溶解させる。ビニルモノマーには、スチレン、ビニルトルエン、パラメチルスチレン、メチルメタクリレート及びジアリルフタレートが含まれる。重合開始剤、例えば、ヒドロキノン、第三級ブチルカテコール又はフェノチアジンを添加することにより、未硬化のポリエステルポリマーの有効期間が延びる。

40

#### 【0085】

無水フタル酸に基づくポリマーは、オルトフタル酸ポリエステルと称され、そしてイソ

50



フタル酸に基づくポリマーは、イソフタル酸ポリエステルと称される。不飽和ポリエステルポリマーの粘度を、ある用途に調整することができる。低粘度は、良好な湿潤性を確保し、そして次に下にある基板に強化層をしっかりと接着させる繊維強化複合体の製造に重要である。湿潤性が乏しいと、物性が大きく損なわれる場合がある。ポリエステルは、 $200 \sim 1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $\text{cP}$ ) の未硬化粘度を有するポリマーを製造するスチレン濃度又は他のモノマー濃度を用いて製造されるのが典型的である。特殊なポリマーは、約  $20 \text{ cP} \sim 2,000 \text{ cP}$  の範囲にわたる粘度を有する。不飽和ポリエステルポリマーは、フリーラジカル開始剤により開始されるのが一般的であり、過酸化物材料を用いて製造されるのが一般的である。広範囲の過酸化物開始剤を利用することができ、そして一般的に用いられている。過酸化物開始剤が熱分解して、フリーラジカル開始種を生成する。

10

#### 【0086】

フェノール系ポリマーをまた、本発明の構造部材を製造するために用いることができる。フェノール系ポリマーは、フェノール-ホルムアルデヒドポリマーを含むのが典型的である。上記ポリマーは、本質的に耐火性、耐熱性を有し、そして低コストである。フェノール系ポリマーは、フェノールを、化学量論的な量未満のホルムアルデヒドと混合することにより配合されるのが典型的である。これらの材料を、酸触媒を用いて縮合させると、NOVOLAKと称される熱可塑性中間体ポリマーが生成する。これらのポリマーは、フェノール性基により停止されたオリゴマー種である。硬化剤及び所望の熱の存在下で、上記オリゴマー種が硬化し、非常に高い分子量の熱硬化性ポリマーを生成する。NOVOLAK向けの硬化剤は、アルデヒド化合物又はメチレン( $-\text{CH}_2-$ )ドナーであるのが典型的である。アルデヒド硬化剤には、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド、グリオキサル及びヘキサメチルメトキシメラミンが含まれる。

20

#### 【0087】

本発明に有用なフルオロポリマーは、1つ又は2つ以上のフッ素の原子を含むモノマーを用いて製造したペルフルオロ化又は部分的フッ素化ポリマーであるか、又は2種若しくは3種以上のモノマーのコポリマーである。これらのポリマー又はコポリマーに有用なフッ素化モノマーの一般例には、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ビニリデンフルオリド(VDF)、パーフルオロアルキルビニルエーテル、例えば、パーフルオロ-( $n$ -プロピル-ビニル)エーテル(PPVE)又はパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)が含まれる。他の共重合性オレフィンモノマー、例えば、非フッ素化モノマーがまた存在することができる。

30

#### 【0088】

上記フルオロポリマー向けの特に有用な材料は、TFE-HFP-VDFターポリマー(約  $100 \sim 260$  の溶融温度;  $265$ 、 $5 \text{ kg}$  荷重におけるメルトフローインデックスが、約  $1 \sim 30 \text{ g} / 10$  分である)、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン-エチレン(HTE)ターポリマー(溶融温度、約  $150 \sim 280$ ;  $297$ 、 $5 \text{ kg}$  荷重におけるメルトフローインデックスが、約  $1 \sim 30 \text{ g} / 10$  分である)、エチレン-テトラフルオロエチレン(ETFE)コポリマー(溶融温度、約  $250 \sim 275$ ;  $297$ 、 $5 \text{ kg}$  荷重におけるメルトフローインデックスが、約  $1 \sim 30 \text{ g} / 10$  分である)、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン(FEP)コポリマー(溶融温度、約  $250 \sim 275$ ;  $372$ 、 $5 \text{ kg}$  荷重におけるメルトフローインデックスが、約  $1 \sim 30 \text{ g} / 10$  分である)、及びテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルコキシアルカン)(PFA)コポリマー(溶融温度、約  $300 \sim 320$ ;  $372$ 、 $5 \text{ kg}$  荷重におけるメルトフローインデックスが、約  $1 \sim 30 \text{ g} / 10$  分である)である。これらのフルオロポリマーのそれぞれは、DYNEON LLC, Oakdale, Minnから市販されている。上記TFE-HFP-VDFターポリマーは、「THV」の名称の下で市販されている。

40

#### 【0089】

ホモポリマー及びコポリマーの両方を含む、ビニリデンフルオリドのモノマーから主と

50

して製造されるビニリデンフルオリドポリマーがまた有用である。上記コポリマーには、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、ビニルフルオリド、ペンタフルオロプロペン、及びビニリデンフルオリドと容易に共重合する他のモノマーから成る群から選択される少なくとも1種のコモノマーと共重合した少なくとも50モル%のビニリデンフルオリドを含むものが含まれる。これらの材料は、米国特許第4,569,978号明細書(Barber)にさらに記載されている(参照により本明細書に組み入れる)。好ましいコポリマーは、例えば、英国特許第827,308号明細書に開示されるような、少なくとも約70及び最大99モル%のビニリデンフルオリド、及び対応する約1~30モル%のテトラフルオロエチレン;そして約70~99%のビニリデンフルオリド及び1~30%のヘキサフルオロプロペン(例えば、米国特許第3,178,399号明細書を参照せよ);そして約70~99モル%のビニリデンフルオリド及び1~30モル%のトリフルオロエチレンから構成されるものである。ビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレンのターポリマーは、例えば、米国特許第2,968,649号明細書に記載され、そしてビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレンのターポリマーがまた、本発明に有用なビニリデンフルオリドコポリマーの種の代表である。

10

20

30

40

50

#### 【0090】

上記材料は、King of Prussia, PAに位置するArkema Groupから、商標:KYNARの下で、又はDyneon LLC of Oakdale, MNから商標:DYNEONの下で市販されている。フルオロカーボンエラストマー材料をまた、本発明の複合材料に用いることができる。フルオロポリマーは、VF<sub>2</sub>及びHFPモノマー並びに所望によるTFEを含み、そして1.8g/cm<sup>3</sup>超の密度を有し、フルオロポリマーは、大部分のオイル、化学物質、溶媒、及びハロゲン化炭化水素に対する良好な抵抗性、並びにオゾン、酸素、及び耐候性に対する良好な抵抗性を示す。それらの有用な適用温度範囲は、-40~300である。フルオロエラストマーの例には、Lentzの米国特許第4,257,699号明細書に記載されるもの、並びにEddyらの米国特許第5,017,432号明細書及びFergusonらの米国特許第5,061,965号明細書に記載されるものが含まれる。これらの特許の各開示を、参照により本明細書に組み入れる。

#### 【0091】

ラテックスフルオロポリマーは、PFA、FEP、ETFE、HTE、THV及びPVDFモノマーを含むポリマーの形態で入手可能である。フッ素化ポリ(メタ)アクリレート、当業者に周知のラジカル開始剤を用いて、ニート又は溶媒中のどちらかでラジカル重合により調製することができるのが一般的である。これらのフッ素化(メタ)アクリレートモノマーと共重合することができる他のモノマーには、アルキル(メタ)アクリレート、置換されたアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、スチレン、ビニルハライド、及びビニルエステルが含まれる。上記フルオロポリマーは、極性成分を含むことができる。上記極性基又は極性基含有モノマーは、アニオン性、非イオン性、カチオン性又は両性であることができる。

#### 【0092】

一般に、さらに一般的に用いている極性基又は極性基含有有機基には、有機酸、特にカルボン酸、スルホン酸及びホスホン酸;カルボキシレート塩、スルホネート、ホスホネート、ホスフェートエステル、アンモニウム塩、アミン、アミド、アルキルアミド、アルキルアリアルアミド、イミド、スルホンアミド、ヒドロキシメチル、チオール、エステル、シラン及びポリオキシアルキレン、並びに他の有機基、例えば、1又は2以上の上記極性基で置換されたアルキレン又はアリーレンが含まれる。本明細書に記載されるラテックスフルオロポリマーは、水性分散化固体(aqueous dispersed solid)であることが典型的であるが、溶媒材料を用いることができる。上記フルオロポリマーを、種々の溶媒と組み合わせてエマルジョン、溶液又は液状形態の分散物を生成させることができる。フルオロポリマーの分散液を、例えば、米国特許第4,418,186号

明細書；同 5，214，106 号明細書；同 5，639，838 号明細書；同 5，696，216 号明細書、又は John Scheirs により編集された「Modern Fluoropolymers」1997（特に pp. 71 - 101 及び 597 - 614）、並びに 2001 年 1 月 31 日に出願された譲受人の同時係属の特許出願シリアルナンバー第 01/03195 号明細書に記載される一般的なエマルジョン重合技法を用いて調製することができる。

#### 【0093】

所望の濃度を提供するために、上記液状形態を、さらに希釈することができる。水性エマルジョン、溶液及び分散液が好ましいが、最大約 50% の共溶媒、例えば、メタノール、イソプロパノール、又はメチルパーフルオロブチルエーテルを添加することができる。好ましくは、上記水性エマルジョン、溶液及び分散液は、約 30% 未満の共溶媒、さらに好ましくは約 10% 未満の共溶媒を含み、そして最も好ましくは、上記水性エマルジョン、溶液及び分散液は、共溶媒を実質的に含まない。

10

#### 【0094】

当該用途に用いられる界面改質剤は、広範な範疇、例えば、ステアリン酸誘導体、シラン化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、アルミネート化合物に分類される。界面改質剤の選択は、金属微粒子、ポリマー及び用途によって決定される。複合体の最大密度は、上記材料の密度及びそれぞれの体積分画の関数である。より高密度の複合体は、最大密度を有する材料の単位体積当たりを最大化することにより得られる。上記材料は、ほとんど排他的に耐火金属、例えば、タングステン又はオスミウムである。これらの材料は、極めて固く、そして変形させることが難しく、通常脆性破壊を生ずる。

20

#### 【0095】

変形可能なポリマーバインダーと混合すると、これらのもろい材料は、従来の熱可塑性樹脂装置を用いて有用な形状に形成されうる。しかし、達成可能な最大密度は、最適ではない。上記充填材の排除体積にほぼ等しいポリマー体積を有する複合体を形成させると、粒子間相互作用が上記材料の性質を支配する。粒子がお互いに接触し、そして鋭い端部、軟らかい表面（ゴージング（gouging）を生じ、先端は通常、加工硬化される）及び各表面間の摩擦が、さらなる又は最適な充填を防ぐ。

#### 【0096】

従って、特性の最大化は、表面の軟度、端部の硬度、先端の先端サイズ（鋭さ）、表面摩擦力及び上記材料上の圧力、真円度、及び通常の形状粒度分布の関数である。この粒子間摩擦のために、形成圧力は適用された力からの距離に伴い指数関数的に減少し、界面を改質する化学的性質は、配位結合、ファンデルワールス力、共有結合、又は 3 種全ての組み合わせにより高密度充填材の表面を改良することを可能とする。上記粒子の表面は、粒子の上記界面改質剤の非反応末端としてふるまう。これらの有機物により、粒子間の摩擦が減り、ゴージングが防止され、そして粒子間の運動の自由度がより大きくなりうる。これらの現象により、適用された形成力が上記形態のより深くまで達することができ、より均一な圧力勾配が生ずる。

30

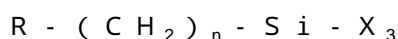
#### 【0097】

ステアリン酸化合物により本発明の複合体が改良され、上記金属粒子の表面にステアリン酸層が形成することにより、分子間力が減り、上記金属粒子との上記ポリマー混合物の傾向が改良され、そして高い複合体密度が生ずる。同様に、シラン界面改質剤は、上記金属粒子及び連続ポリマー相の間に化学結合を形成することにより、又は上記粒子ポリマー界面のところで上記ポリマーの表面エネルギーと調和する無機金属微粒子の表面エネルギーを改良することにより、上記複合体の物性を改良する。

40

#### 【0098】

本発明に有用なシランカップリング剤には、次の構造：



（式中、X は、上記金属微粒子の界面化学及び反応機構にもよるが、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン又はアミンを含む加水分解基を表す）

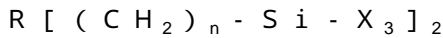
50

の化合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。

上記微粒子表面及びポリマーの間の化学結合の数が最大化されると、カップリングが最大化される。複合体が、大量の水性媒体及び広い温度エクスカージョンを含む用途で用いられると、ジポータル (dipodal) シラン、例えば、ビス (トリエトキシシリル) エタンが選択される。

#### 【0099】

これらの材料は、次の構造：



(式中、Rは、上記シラン化合物の非加水分解性有機基を表す)

を有する。

10

R基は、上記ポリマー相と化学結合することができ、又は非結合性の界面変性が適用されうる場合には、要望どおり非反応性のままであることができる。Rが上記ポリマー相と化学結合すると、これらのフリーラジカルを、熱、光により、又は過酸化触媒若しくは助触媒及び類似の反応性系の形態におけるいずれかで添加することができる。上記複合体に用いられるポリマーを考慮して、R基を選択する。熱硬化性ポリマーが選択される場合には、熱硬化性ポリマーを用いて、上記シランを上記ポリマー相に化学結合させることができる。上記熱硬化性樹脂内の反応性基は、メタクリリル (methacrylyl)、スチリル、又は他の不飽和若しくは有機材料を含むことができる。

#### 【0100】

熱可塑性樹脂には、ポリビニルクロリド、ポリフェニレンスルファイト、アクリルホモポリマー、無水マレイン酸含有ポリマー、アクリル系材料、ビニルアセテートポリマー、ジエン (例えば、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン) 含有コポリマー、ハロゲン又はクロロスルホン変性ポリマー又は本発明の複合体系と作用しうる他のポリマーが含まれる。ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン及び類似のポリマー材料を含む縮合ポリマー熱可塑性樹脂が、末端基を、アミノアルキル、クロロアルキル、イソシアナート又は類似の官能基を有するシランと反応させることにより用いられうる。

20

#### 【0101】

高密度金属微粒子複合材料の製造は、良好な製造技法に依存する。上記金属微粒子は、界面改質剤、例えば、反応性シラン (シランの25重量%溶液を用いて当該微粒子をスプレーすることによる) か、又は上記金属上の他の界面改質剤 (界面改質剤を均一に微粒子にコーティングすることを確保するために、注意深くブレンダーし、そして乾燥することを伴う) を用いて最初に処理されることが多い。界面改質剤、例えば、シランをまた、高強度 L i t t l e f o r d 又は H e n s c h e l ブレンダーを用いたバルクブレンダーにおいて、粒子に添加することができる。あるいは、双錐体ミキサーが、乾燥又はスクリーニング装置への直接添加に続くことができる。界面改質剤をまた、非プロトン性溶媒、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、ミネラルスピリット又は他の公知の溶媒の中で、上記金属微粒子と反応させることができる。

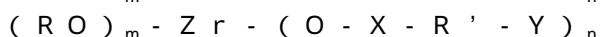
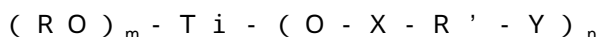
30

#### 【0102】

上記ポリマー相の性質、充填材、微粒子界面化学及び上記複合材料に存在する任意の顔料工程助剤又は添加剤にもよるが、上記金属微粒子を、上記ポリマー相と結合させることができる。金属微粒子をポリマーに結合させるために用いられる機構には、一般的に、溶媒和、キレート化、配位結合 (配位子形成) 等が含まれる。チタネート又はジルコネートカップリング剤を用いることができる。

40

上記カップリング剤は、次の式：



(式中、m及びnは1~3である)

を有する。

チタネートは、酸化防止特性を付与し、そして硬化ケミストリーを改良又は制御するこ

50

とができる。ジルコネートは、優れた結合強度を提供するが、硬化を最大化させ、配合された熱可塑性材料内の色違いの生成を減少させる。有用なジルコネート材料は、ネオペンチル（ジアリル）オキシ - トリ（ジオクチル）ホスファート - ジルコネートである。

#### 【0103】

所望の物性を有する高密度金属ポリマー複合材料を、次のように製造することができる。好ましい様式では、上記金属微粒子の表面を初めに調製し、上記界面改質剤を調製された粒子材料と反応させ、そして得られた生成物を分離し、次いで、上記金属微粒子及びポリマーの間の反応に作用する連続ポリマー相と組み合わせる。一度上記複合材料を調製したら、次いで、当該複合材料を、最終用途材料の所望の形状に形成させる。溶液処理は、材料処理の際の溶媒回収を提供する別の方法である。

10

#### 【0104】

上記材料をまた、溶媒なしでドライブレンドすることができる。ブレンドシステム、例えば、Drais Systemsから購入できるリボンブレンダー、Littleford Brothers and Henschelから入手できる高密度ドライブレンドシステムを利用することができる。Banberry, veferralle シングルスクリュウ又はツインスクリュウコンパウンダーを用いるさらなる溶融ブレンドがまた有用である。上記材料を、溶媒とのプラスチック又はオルガノゾルとして処理する場合、最初に、液体成分を処理ユニットに充填し、次いで、ポリマー、金属微粒子、そして迅速な攪拌を続けるのが一般的である。一度全ての材料を添加すると、残余の空気及び溶媒を取り除くために減圧を適用することができ、そして生成物が均一且つ高密度になるまで混合を続ける。

20

#### 【0105】

ドライブレンドは、コスト優位性のために望ましいのが一般的である。しかし、一定の実施形態は、粒径の差のために、組成的に不安定である場合がある。ドライブレンド法において、上記複合体は、最初に上記ポリマーを導入し、ポリマー安定化剤を、上記ポリマーと、必要であれば、ほぼ室温～約60 の温度で組み合わせて、（必要に応じて変性された）金属微粒子を、安定化されたポリマーとブレンドし、他の工程助剤、界面改質剤、着色剤、指示薬又は潤滑剤をブレンドし、加熱混合、貯蔵への移動、包装又は最終用途製造が続くことにより製造されうる。

#### 【0106】

30

界面が改質された材料を、複合体の形成を開始するために有効量の溶媒を用いる溶媒技法を用いて製造することができる。界面の変性を実質的に完了したら、上記溶媒を揮散させることができる。上記溶媒法は、次の通りに実施される。

- 1) 上記界面改質剤若しくはポリマー又はその両方を溶媒和させる；
- 2) 上記金属微粒子を、バルク相又はポリマーマスターバッチ内で混合する；
- 3) 上記ポリマーのT<sub>g</sub>を超えるまで、加熱及び減圧の存在下で、組成物を液化させる。

#### 【0107】

ツインスクリュウコンパウンダー又はエクストルーダーを用いて調合する場合、ツインスクリュウ調合を含む好ましい方法は、次の通りである。

40

1. 金属微粒子を添加し、そして温度を上げ、表面の水を取り除く（バレル1）。
2. 充填材が上記温度に達したら界面改質剤をツインスクリュウに添加する（バレル3）。
3. 界面改質剤を、金属微粒子上に分散／分配させる。
4. 完了まで反応温度を保持する。
5. 反応副生成物を排出する（バレル6）。
6. ポリマーバインダーを添加する（バレル7）。
7. ポリマーバインダーを、加圧／溶融する。
8. ポリマーバインダーを、微粒子に分散／分配させる。
9. 変性された微粒子を、ポリマーバインダーと反応させる。

50

10．残った反応生成物を、減圧脱気する。

11．得られた複合体を加圧する。

12．ダイ又は後製造段階により、所望の形状、ペレット、直線状のチューブ、注入成形製品等に成形する。

【0108】

あるいは、少量の連続層を含む配合において、

1．ポリマーバインダーを添加する；

2．ポリマーバインダーが温度に達したら、ツインスクリュウに界面改質剤を添加する；

3．ポリマーバインダー内に界面改質剤を分散／分配させる；

4．充填材を添加し、そして微粒子を分散／分配させる；

5．反応温度まで温度を上げる；

6．完了まで反応温度を保持する；

7．得られた複合体を加圧する；

8．ダイ又は後製造段階により、所望の形状、ペレット、直線状のチューブ、注入成形製品等に成形する。

【0109】

ポリマー及び微粒子の一定の選択により、上記界面改質剤及びそれらの関連する処理段階を省略することが可能である。

本発明の金属ポリマー複合体は、様々な実施形態、例えば、発射体、フィッシングルアー、フィッシング用おもり、自動車用おもり、放射線遮蔽材、ゴルフクラブ部品、スポーツ用品、ジャイロスコープ用バラスト、携帯電話パイプレータ用おもり若しくはラボラトリー用おもり、ノイズ及び振動バリア、又は形成性、延性及び寸法安定性、熱伝導率、導電率、磁性を有する高密度材料が要求される他の実施形態で用いることができ、そして無毒である。

【0110】

本発明の高密度材料及び全てのその実施形態は、非常に多くの処理方法において好適である。処理方法の選択及びベース材料の配合は、要求される最終用途の製品の要件に基づくことができる。次の例は、このポイントを具体的に説明する。

【0111】

本発明の実施形態は、発射体、例えば、ショットガンペレット及び他の弾薬、心臓若しくは動脈用途向けのステント、又は放射線遮蔽服に用いることができる軟質又は展性の複合体である。これらの特徴を有する複合体の例には、タングステン、バインダーとしてのフルオロポリマー及びジルコネート界面改質剤の組み合わせが含まれうる。最終用途製品は、押出し又は注入成形された部分の成果であることができる。

【0112】

本発明のさらに別の実施形態は、フィッシングルアー若しくはおもり、又は携帯電話遮蔽材若しくは内部振動機構に用いられうる高アウトプット製品、高密度複合体である。これらの特徴を有する複合体の例には、タングステン、バインダーとしてのポリ塩化ビニル、及びアルカリ金属ステアレート又はステアレートアミド界面改質剤の組み合わせが含まれうる。最終用途製品は、押出し又は注入成形された部分の成果であることができる。

【0113】

本発明のさらに別の実施形態は、自動車又はトラック用空気タイヤ車輪用おもり若しくは他のバラスト、又はバルク形態で製造することができる他の製品に用いることができる低アウトプット製品、長い硬化時間及び高密度複合体である。これらの特徴を有する複合体の例には、タングステン、バインダーとしてのポリエステル及びジルコネート界面改質剤の組み合わせが含まれうる。最終用途製品は、射出成形又はバルク成形部分の成果であることができる。

【0114】

本発明のさらに別の実施形態は、フィッシングルアー及び自動車又はトラック用空気タ

10

20

30

40

50

イヤ車輪用おもりに向けに用いることができる高アウトプット製品、高密度複合体である。当該車輪用おもりに、取り付け手段及び本発明の複合体の製品の塊が含まれる。上記おもりを、一般的なクリップで取り付けるか、又は接着剤を用いて車輪に接着することができる。これらの特徴を有する複合体の例には、タングステン、バインダーとしてのポリスチレン及びジルコネート界面改質剤の組み合わせが含まれるであろう。最終用途製品は、射出成形又はバルク成形部分の成果であることができる。

#### 【0115】

上述の具体例に加えて、追加の処理方法は、次の調合に関連して種々の形状を形成するための成形、圧縮成形、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂の押出し、遠心成形、回転成形、吹込成形、注入成形、カレンダーリング (calendar ing)、リキッドフィルサーモセット成形 (liquid fill thermoset molding) 又はフィラメントワインディングであるが、それらに限定されるものではない。本発明のさらに別の実施形態は、得られた複合体の磁気組成物を含み、そこでは、磁気成分を、最終用途の要件により決定されるように、又は同定のために添加する。磁気添加剤は、得られる複合体の 0.1% ~ 5% の重量及び体積分画であるのが典型的である。

10

#### 【0116】

本発明のさらに別の実施形態は、得られる複合体のカラーライゼーションを含み、そこでは、カラーは、最終用途の要件により決定されるように、又は同定のために重要である。カラー添加剤は、得られる複合体の 1% 未満の重量及び体積分画であるのが典型的である。

20

#### 【0117】

本発明の複合材料を、成形された球又はショットガンペレットの形態の発射体において用いることができる。ショットガンペレットは、約 0.7 ~ 約 3 mm の寸法を有する球形微粒子であるのが典型的であり、そして一般的に球形であるが、しわの寄った表面又はディンプル化した表面を有することができる。

#### 【0118】

本発明に有用な発射体は、本発明の高密度複合体を実質的な割合で含むのが典型的である。上記発射体は、薬きょうを被せた又は薬きょうを被せていない形態で押出しロッドを含むことができる。上記薬きょうは、上記複合体を囲むことができ、又は一部 (前端又は後端) を曝露させたままとすることができる。上記複合体を、発射体を形成させる様々な様式で製造することができる。上記発射体は、金属薬きょうにより少なくとも部分的に囲まれた本発明の複合体 2 kg ほどに対して、約 0.1 g 含むことができる。上記発射体は、先細の開放型の前端、開放型の後端、若しくはその両方を有することができ、又は上記薬きょうにより全体が囲まれていてもよい。さらに、上記薬きょうは、他の成分、例えば、爆発物、金属先端、又は他の挿入物を含み、空力的圧力の中心若しくは重力の中心又は寸法中心の前部若しくは後部の発射体の質量の中心を変えることができる。

30

#### 【0119】

タングステン、鉄又は他の無毒の金属を含む本発明の複合体から製造された発射体には、使用後に、水生植物及び動物の生命に適合する無毒の材料へと劣化させる「環境保護の」銃弾又は発射体が含まれる。上記材料の弾性により、発射体が特に有用となる。上記発射体は、その高密度のためにターゲットに実質的な慣性又は運動エネルギーを供給することができるが、接触した際に、鉛製発射体の場合のように上記薬きょうを広げさせる弾性変形をすることができる。上記薬きょうは期待されるように広がるが、弾性材料は、その初期寸法に実質的に戻るであろう。

40

#### 【0120】

上記球状体又は発射体は、空力的圧力の中心及び重力又は質量の中心が、当該球状体の空力性能を改良するように寸法中心の前部若しくは後部に調整されうるように処理される。上記球状体を、さらに安定な軌道内で飛行させるように製造し、精度を下げる可能性がある所望の軌道からの偏差を避けることができる。さらに、本発明の材料は、その安定性のため、低い回転速度に起因して、武器加熱の低いより速い発射速度で発射することが

50

できる。本発明の好ましい発射体では、重力の中心を、空力的圧力の中心より十分前におき、そしてターゲットへの軌道内で回転する球状体を高精度で安定化させる。

#### 【0121】

要約すると、本発明は、本明細書に含まれる特定の特許請求の範囲により決定されるように、金属、ポリマー、界面改質剤、他の添加剤（異なる粒径、重量分画及び体積分画を有する全てのもの）を含む原材料の組み合わせの幅を有する。本発明はまた、処理方法、得られる物性及び化学的特性、並びに最終用途の幅を有する。次の材料は、本発明を例証する。上記材料は、全て形成され、成形され、押出され、又は有用な複合体及び形状に製造されうる。

#### 【実施例】

#### 【0122】

##### 実験 1

当該実験は、3つの主要な焦点の範囲：密度、メルトフロー、抗張力及び伸び率から成る。密度測定は、Wild River Consultingにより組立てられた装置（ロードセルを取り付けた冶金プレス及びより小さいラム内の直径0.1インチの穴を用いて改造した1.25インチの円柱形ダイ）を用いて試料を作り出すことによりなされた。これらの機器により作られた試料を、完全に円柱形であると仮定するので、上記試料の密度を与える直径、長さ及び質量を測定した。

#### 【0123】

ダイ押出しの際、各試料に関するメルトフローインデックスを測定した。上記試料が機器の較正長さを通過する試料の時間を計ることにより、上記試料が押出される速度を計算した。次いでこの線速度を、オリフィス半径で割ることにより正規化した。得られた量を、上記材料のメルトフローインデックス(MFI)として規定した。混合の完了を確保するため、押出された材料を少なくともさらに4回共押出した。

#### 【0124】

ダイにより押出された試料をまた、引張り伸びに関して試験した。各試料を、長さ4インチに切り取って形を整え、そしてそれぞれの端部から1/2インチをマークした。上記試料を、装置グリップ内に固定し、1/2インチがマークされたポイントのところで、上記試料を上記グリップに挿入した。引張断裂(pull to break)試験を実施し、そして完了したら、上記試料を取り出した。

#### 【0125】

All dyne C-60 タングステン及びDYNEON THV 220Aフルオロポリマーを用いた実験において、2種の配合を試験した。第一の配合を、 $10.8 \text{ g/cm}^3$ の密度を得るように設計した。第二の配合を、 $11.4 \text{ g/cm}^3$ の密度を得るように設計した。表1は、両配合に関して上記試料を造るようにより用いられた重量%を与える。4種の界面改質剤を、実験において試験した。第一の界面改質剤は、ジルコネートカップリング剤、NZ 12であった。第二及び第三の改質剤は、チタネートカップリング剤、KR 238J及びLICA 09であった。最後の界面改質剤は、シラン、SIA 0591.0であった。

#### 【0126】



【表 2】

表 1 異なる界面改質剤を用いた複合体のメルトフロー及び機械的性質の影響

タングステン <sup>*</sup>		フルオロポリマー		界面改質剤	押出し密度	メルトフローインデックス	引張り伸び率	最大応力
重量%	体積%	重量%	体積%		g/mL	1/s	%	MPa
91.4%	51.0%	8.6%	49.0%	なし	10.2	0.4	5.9%	3.6
91.4%	51.0%	8.6%	49.0%	NZ12	10.1	27.5	261.7%	2.4
91.4%	51.0%	8.6%	49.0%	KR238J	9.9	22.9	276.7%	2.5
91.4%	51.0%	8.6%	49.0%	LICA09	10.4	18.6	260.6%	2.5
91.4%	51.0%	8.6%	49.0%	SIA0591.0	9.9	0.2	26.8%	10.5
92.4%	54.5%	7.6%	45.5%	なし	10.6	0.9	2.00%	8.4
92.4%	54.5%	7.6%	45.5%	NZ12	11.2	9.2	300.0%	3.1
92.4%	54.5%	7.6%	45.5%	KR238J	11.2	7.6	290.0%	4.6
92.4%	54.5%	7.6%	45.5%	LICA09	11.1	4.9	225.2%	2.7
92.4%	54.5%	7.6%	45.5%	SIA0591.0	11.3	0.1	1.06%	8.3

\* 0.2重量%の界面改質剤と共に

## 【0127】

タングステン粉末の処理により、物性に大きな変化が生じたことが明確に観察された。全ての配合では、メルトフローが、界面改質剤の処理に大きな影響を受けた。調査された材料のメルトフローインデックスは、未処理の化合物の68倍高かった。なされた効果をまた、上記材料の伸び率に観察することができる。4種の界面改質剤の全ては、引張り伸びが大きくなり、そしてNZ 12及びKR238Jは、最大の変化を生じさせた。SIA0591.0で処理された材料は、メルトフローの増加を示さなかったが、それらは、最大応力の増加を示した。調査されたSIA0591.0は、界面改質剤なしの91.4重量%タングステン化合物の約3倍の最大応力をもたらした。

## 【0128】

## 実験2、3及び4

表2、3及び4では、タングステン微粒子を、上記界面改質剤で最初に処理した。これは、溶媒（通常、イソプロピルアルコール、又はいくつかの他のアルコール）のピーカーに、非常に少量の界面改質剤を溶解させ、そしてピーカー内でタングステン微粒子と混合させることによりなされる。次いで、得られたスラリーを、約10分間完全に混合させる。上記溶媒を、実質的に静かに移すか、又は約100で蒸発させる。次いで、上記微粒子を、オープン内でさらに乾燥させる。別途、上記ポリマー（例えば、THV220A）を、溶媒（例えば、アセトン）に溶解させる。次いで、正確な量の処理されたタングステン微粒子を、溶解されたポリマーに添加し、そして当該混合物を、大部分の溶媒が蒸発し、そして当該混合物が凝集するまで攪拌した。次いで、上記材料を100で30分間乾燥させた後、冶金ダイの中でプレスする。

## 【0129】

THV220Aは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びビニリデンフルオリドのポリマーである。NZ 12は、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ジオクチル）ホスファート・ジルコネートである。SIA0591.0は、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピル・トリメトキシ・シランである。KR 238Jは、Kenrich petrochemicals, Bayonne, NJから入手可能なメタクリルアミド変性アミンアダクトである。LICA 09は、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ドデシル）ベンゼン・スルホン・チタネートである。

【 0 1 3 0 】

【 表 3 】

表 2 異なる濃度で界面改質剤を有するフルオロポリマー複合体における  
密度及び機械的特性の影響

タングステン (19.35g/mL)		熱可塑性樹脂 (1.90g/mL)		界面改質剤 (NZ 12-1.0g/mL)		得られた 複合体	貯蔵 弾性率
重量%	体積%	重量%	体積%	重量%	体積%	密度 (g/mL)	MPa (25℃)
96.6%	73.6%	3.4%	26.4%	0.00%	0.00%	11.7	3856.0
96.6%	73.6%	3.3%	26.0%	0.03%	0.42%	11.7	743.5
96.7%	73.6%	3.1%	24.3%	0.14%	2.09%	11.7 ~ 12.2	372.4
97.8%	73.6%	0.7%	5.4%	1.4%	21.0%	留意事項を参照	
96.7%	73.5%	3.3%	25.8%	0.05%	0.74%	12.2	711.5
96.3%	71.9%	3.7%	27.8%	0.02%	0.3%	12.3	342.8
97.9%	81.9%	2.1%	18.0%	0.01%	0.10%	16.2	留意事項を参照

10

20

【 0 1 3 1 】

【 表 4 】

表 3 界面改質剤NZ 12を伴うPVCポリマーの密度及び機械的特性の影響

熱可塑性樹脂 (PVC)

タングステン (19.35g/mL)		熱可塑性樹脂 (1.40g/mL)		界面改質剤 (NZ 12-1.0g/mL)		得られた 複合体	貯蔵 弾性率
重量%	体積%	重量%	体積%	重量%	体積%	密度 (g/mL)	MPa (25℃)
97.4%	73.1%	2.6%	27.0%	0.00%	0.00%	11.6	4407.0
97.4%	73.1%	2.6%	26.5%	0.03%	0.4%	11.7	3564.0
97.5%	73.1%	2.4%	24.8%	0.1%	2.0%	11.9	2590.0
98.0%	73.5%	0.5%	5.6%	1.4%	20.9%	留意事項 (1) を参照	

30

熱可塑性樹脂 (ポリエステル)

タングステン (19.35g/mL)		熱硬化性樹脂 (1.40g/mL)		界面改質剤 (NZ 12-1.0g/mL)		得られた 複合体	貯蔵 弾性率
重量%	体積%	重量%	体積%	重量%	体積%	密度 (g/mL)	MPa (25℃)
96.6%	59.6%	3.4%	40.0%	0.04%	0.4%	11.7	7291.0

40

チャートに関する留意事項

(1) モールドから取り出した際に粉々に砕けた

【 0 1 3 2 】

上記例の表は、 $10\text{ g/cm}^3$  超の密度及び有用な粘弾性特性を有する複合体を製造するために、種々のポリマーを用いることができることを示している。

【 0 1 3 3 】

50

【表 5】

表 4 粒径及び真円度を有するタングステンを有した密度の影響

材料	分布 (最大, 最小)	丸み (真円度) インデックス	タングステン <sup>*</sup> (19.35g/mL)		フルオロエラストマー 熱可塑性樹脂 (1.90g/mL)		得られる 複合体
			重量%	体積%	重量%	体積%	
	$\mu\text{m}$	中央値					密度 (g/mL)
a	1.5, 36	16.8	94.0%	60.6%	5.9%	38.6%	9.9
f	10, 130	16.4	94.0%	60.6%	5.9%	39.0%	11.5
d	10, 100	15.6	96.3%	71.3%	3.5%	26.3%	11.4
e	10, 150	15.8	96.6%	73.2%	3.3%	25.4%	12.3
b	15, 150	16.0	95.4%	66.9%	4.6%	32.8%	12.4
g	10, 100	16.1	93.9%	60.0%	6.1%	39.6%	11.4
c	1000, 4000	15.8	89.4%	45.3%	10.6%	54.6%	9.8

<sup>\*</sup> 0.03~0.2%のNZ 12界面改質剤とともに

10

20

## 【0134】

これらの表のデータは、選択された材料の組み合わせを用いて熱可塑性複合体を製造することができること、そして密度、弾性率、伸び率を含む特性の度合いを上記材料内で設計することができることを示している。

## 【0135】

この表は、上記粒径、分布及び真円度が、上記複合体の密度に強い影響を有することを示している。これらの材料 a ~ g は、表 1 ~ 3 の例と同様に製造された。表 4 中の全ての試料は、上記配合が得られた複合体に関して最高の密度を生じさせるように製造された。材料 b 及び e は、より大きな及び小さな平均粒径の材料の両方及び約 14 の最小真円度の存在のために、最大密度を有する。材料 a 及び c は、上記表中で低密度を有し、そして小さな又は大きな微粒子のどちらかを有する。他の材料は、(材料 b 及び材料 e) の径又は真円度パラメータのどちらかからいくぶん外れ、密度が低い。

30

## 【0136】

## 実験 5

表 5 のメルトフロー実験データに関して用いられた材料は、次の通りであった。Technon Plus タングステン微粒子を変性し、そして DYNELON ポリマーと混合し、そして校正された重量測定フィーダー (gravimetric feeder) を用いて、エクストルーダーに導入した。上記エクストルーダーは、低圧縮を作り出すように改良された、カスタムスクリーを有する Brabender 3 / 4 インチシングルスクリーであった。加熱ゾーンを、175、175、175 及び 185 にセットした。スクリー RPM を、20 ~ 40 に維持した。バレルを空冷した。上記材料出口速度は、約 1 m / 分であった。研究室スケールの Brabender エクストルーダー内では、92 重量%の Technon Plus タングステン (10 ~ 160  $\mu\text{m}$  の径分布を有する) のブレンドを、8 重量%のフルオロポリマー DYNELON THV 220、Kenrich NZ 12 ジルコネート界面改質剤で変性されたポリマーと組み合わせた。この例では、上記界面改質剤を、上記金属微粒子上に約 0.01 重量%の割合で、タングステン微粒子に直接適用した。

40

## 【0137】

本発明の材料に関する典型的なメルトフローは、少なくとも 5  $\text{sec}^{-1}$ 、少なくとも 10  $\text{sec}^{-1}$ 、約 10 ~ 250  $\text{sec}^{-1}$  又は約 10 ~ 500  $\text{sec}^{-1}$  である。押出しメルト

50

フローを評価するために、カスタム試験システムを作り出した。1.25インチ冶金ダイに、小さな穴（直径、0.192 cm）をあけた。上記ダイを、ダイ温度及び圧力をモニターすることができる、用具類を備えた冶金プレスと共に用いた。上記材料の温度及びダイセットの圧力を用いて、上記材料をメルトフロー穴に押出した。所与の持続時間において、得られた形状の長さを評価し、そしてピーク速度を決定するために結果を用いた。このデータを用いて、押出物の速度差をダイ穴半径で割ることによりメルトフローを計算した。

【0138】

【表6】

10

表5 メルトフローに関する温度及び圧力の影響

材料密度 11.2gm/cm<sup>3</sup> (フルオロエラストマー)

メルトフロー (1/秒)	溶融温度 (°C)	ダイ圧力 (psi)
7.8	160	5700
60	175	5700
220	190	5700
13	175	9800
30	180	9800
230	190	9800
7.7	190	2400
69	190	5700
230	190	9800

20

【0139】

30

#### 製品例

##### 製品製造例 1

ポリスチレン、Technon Powder, Kronos 2073 及び Ken-React NZ 12 を含む。

配合（重量）：

ポリスチレン	0.6563 g
Technon PLUS 微粒子	12.1318 g
Kronos 2073 TiO <sub>2</sub> 微粒子	0.14719 g
Ken-React NZ 12	0.2740 g

40

【0140】

ポリスチレンを、トルエン、MEK 及びアセトンのブレンドに、総固形分 38 重量% まで溶解させた。2 種の微粒子を、同一の溶媒ブレンド中に撹拌しながら分散させ、そして NZ 12 を、この分散液に添加した。TiO<sub>2</sub> 凝集物を破壊するように撹拌した後、ポリスチレン溶液を添加し、そして上記ブレンドが半固体となるまで溶媒を蒸発させながら撹拌した。次いで、この材料を、No. 1 フック（図 3 を参照せよ）を有するジグ内で成形させた。

【0141】

##### 製品製造例 2

ポリスチレン、Technon Powder 及び Ken-React NZ 12 を含む。

50

配合（重量）：

ポリスチレン	0.6011 g
Techon PLUS 微粒子	12.0927 g
Ken-React NZ 12	0.03 g *

#### 【0142】

ポリスチレンを、トルエン、MEK及びアセトンのブレンドに、総固形分38重量%まで溶解させた。W微粒子を、同一の溶媒ブレンド中に撹拌しながら分散させ、そしてNZ 12を、この分散液に添加した。ポリスチレン溶液を添加し、そして上記ブレンドが半固体となるまで溶媒を蒸発させながら撹拌した。次いで、この材料を、スリップシンカー内で成形させた。

10

#### 【0143】

##### 製品製造例3

ポリエステル、Technon Powder, Kronos 2073 TiO<sub>2</sub>及びKen-React NZ 12を含む。

配合（重量）：

ポリエステル	0.4621 g
Techon PLUS 微粒子	13.0287 g
Kronos 2073 TiO <sub>2</sub> 微粒子	1.5571 g
Ken-React NZ 12	0.0366 g
MEKペロキシド	

20

#### 【0144】

ポリエステルのW及びTiO<sub>2</sub>微粒子に添加した。NZ 12の分散液内で補助させるために、アセトンを添加した。上記ブレンドが、着色のサインを示し始めたら（すなわち、TiO<sub>2</sub>分散）、さらなるアセトン、次いでMEKペロキシドを添加した。この材料を、スリップシンカー内で圧縮成形させた。

#### 【0145】

##### 製品製造例4

ポリエステル、Technon Powder, Kronos 2073 TiO<sub>2</sub>及びKen-React NZ 12を含む。

配合（重量）：

ポリエステル3M	1.6000 g
Techon PLUS 微粒子	36.3522 g
Kronos 2073 TiO <sub>2</sub> 微粒子	4.8480 g
Ken-React NZ 12	0.0400 g
MEKペロキシド	

30

#### 【0146】

ポリエステルのW及びTiO<sub>2</sub>微粒子に添加した。NZ 12の分散液内で補助させるために、アセトンを添加した。上記ブレンドが、着色のサインを示し始めたら（すなわち、TiO<sub>2</sub>分散）、さらなるアセトン、次いでMEKペロキシドを添加した。この材料を、No. 1スリップシンカー内で圧縮成形させた。

40

#### 【0147】

##### 製品製造例5

フルオロエラストマー、Technon Powder及びKen-React NZ 12を含む。

配合（重量）：

フルオロエラストマーTHV220A DYNELON	1.6535 g
Techon PLUS 微粒子	36.8909 g
Ken-React NZ 12	0.0400 g

#### 【0148】

アセトンの補助を用いて、NZ 12を、W微粒子にブレンドした。THV220Aを

50

、38重量%までアセトンに溶解させ、次いでWスラリーに添加した。このブレンドを、乾燥するまで攪拌し、次いで、1.25インチ冶金プレス内で圧縮成形させた。この大きなペレットを、さいの目に切断し、そして乾燥状態まで104でオープン乾燥させ、次いで、5700lb/in<sup>2</sup>及び177において冶金プレス内で再形成させた。この材料の密度は、11.7g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0149】

これらの例では、上記タングステン微粒子を、最初に上記界面改質剤で処理した。これは、50mLの溶媒（通常、イソプロピルアルコール、又はいくつかの他のアルコール）を含む250mLのビーカー内で、所望量の界面改質剤を溶解させ、次いで、100gのタングステン微粒子を、ビーカーに添加することによりなされた。次いで、得られたスラリーを、当該混合物がそれ以上攪拌されず且つ大部分の溶媒が蒸発するまで、水蒸気浴上で完全に混合した。次いで、上記タングステン微粒子及び界面改質剤を含むビーカーを、100で30分間、強制換気オープンに置いた。処理されたタングステンを、アセトン中に溶解させたTHV220Aの固溶体を含む100mLビーカーに添加した。次いで、上記混合物を30に加熱し、そして大部分のアセトンが蒸発するまで連続的に攪拌した。

#### 【0150】

次いで、上記複合体を、100で30分間、強制換気オープン内に置いた。乾燥させた後、上記複合体を、200及び4.5メートルトンラム圧において冶金ダイ内の3.17cmのシリンダー内でプレスした。5分後、上記ダイを50まで加圧下で冷却した。圧力を開放した後、上記複合体試料をダイから取り出し、そして物性を評価した。組成物及び測定された特性に関する表を参照せよ。THV220Aは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びビニリデンフルオリドのコポリマーである。NZ12は、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ジオクチル）ホスファートジルコネートである。SIA0591.0は、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランである。KR238Jは、Kenrich petrochemicals, Bayonne, NJから入手可能な、メタクリルアミド変性アミンアダクトである。LICA09は、ネオペンチル（ジアリル）-オキシトリ（ドデシル）ベンゼンスルホンルチタネートである。

#### 【0151】

#### 図面の詳細な考察

図1は、本発明の金属ポリマー複合体を含むステントの等角図を示す。上記ステントは、上記複合体の成形されたチューブから公知の機械的又はレーザー方法を用いて彫られるか、又は上記ステントは、示された形態上で直接成形されうる。ステント10は、上記複合体を含み、そして血管腔内に配置された際に膨張することができる軟質要素11を有することができる。上記ステントは、直接モールドイング技法により、又は成形されたチューブから構造を彫ることにより、上記複合体から形成することができる曲線形の要素13及び直線状の要素12を有する。

#### 【0152】

図2Aは、左右対称の態様を有する押出された要素を示す。押出された物体20は、挿入部23A及び左右対称の凹部24Aを有するボディ21を有する。上記構造体20を押出し、そしてある長さに切断し、次いで挿入部23Aが凹部24Bに挿入され、同時に挿入部23Bが凹部24Aに挿入され、ボディ21をボディ22と連結し、固定された機械的に安定なアセンブリを形成することができるように、左右対称の要素を用いて、各長さをかみ合わせることができる。そのアセンブリを図2Bに示す。図2Aでは、実質的に完全に満たされ、結合されたボディである物体が形成されている。

#### 【0153】

図3は、2つのジグ30及びジグ31を示す。上記ジグは、フック32、フック33を含む。シンカー34、シンカー35が、上記フック上に置かれている。シンカー34は、フック33上で圧縮成形されることにより形成された、成形シンカーである。シンカー3

5 は、スナップ嵌め構造体用の挿入部及び凹部を含む図 2 の押出物と同様の圧入シンカーである。

【0154】

図 4 は、本発明の 2 つの車輪用おもりの形態を示す。図 4 A では、車輪用おもり 40 は、車輪に当該おもりを接着することができる接着ストリップ 45 を有する、本発明の成形された塊 44 を含む。上記おもりは、連続シートに押出され、そして切断前におもり 40 内に形成される曲げ領域 46 を有する塊 44 に切断されうる。上記複合材料は軟質であり、そして車輪形状に一致するように曲げることができる。図 4 B は、複合体塊 42 と、輸送車車輪に取り付けるように構成された機械的クリップ 43 とを有するおもり 41 を示す。

10

【0155】

図 5 ~ 図 11 は、上述の例の粘弾性特性及び上記材料に所望の特性をつくるための技術の適合性を実証するデータを示す。

【0156】

本発明の新規な金属ポリマー複合体を、音響伝送減衰構造体、遮音構造体又は隔離構造体として用いることができる。上記構造体は、サウンドウェッジ、遮音ウェッジ、吸音ウェッジ、遮音コーン、吸音コーン、又は音と相互作用する、音を吸収する若しくは散逸させるために表面に設置されうる他の遮音若しくは吸音突起を含む吸音構造体若しくは遮音パネルの状態でありうる。

【0157】

20

本発明の組成物を、内燃機関ガasket又はシールのために用いることができる。上記材料を、ディーゼル、ガソリン、ロータリー又はワンケルエンジン、タービンエンジン、ターボジェットエンジン、ハイバイパスターボファンエンジン又はエネルギーを発生させるために可燃性燃料の酸化を介してエネルギーを得る他のエンジン内で用いることができる。上記シールは、優れたシーリング又はガasket特性を提供する粘弾性特性を有するが、消音特性を提供する。特に、本発明の組成物を、ロータリー又はワンケルエンジン用のアペックスシール内で用いることができ、そこでは、エンジンを伴うロータリー又は回転構造体が、エンジンハウジングの壁と接する。

【0158】

本発明の組成物は、構造体により、低周波数振動又は高周波数振動を吸収するか、又はそれらの伝達を防ぐようにはたらくことができる粘弾性特性を有する。2 種の構造部材を、構造体内に併用して、本発明の材料を取り付け、そして上記構造体を介して伝わる振動数に関わらず、振動エネルギーの伝達を防ぐことができる。

30

【0159】

種々の取り付け用途に有用な特性を有することができる二層、三層等の構造体を提供するために、本発明の組成物を、発泡熱可塑性材料と組み合わせることができる。第一の層は発泡ポリマー層であり、第二の層は本発明の組成物である。テープ材料は、それらの粘弾性特性（特に、弾性率）のために、単純曲面又は複雑な表面に適合し、そして軟質材料の上記表面に対する近い適合性のために、強い接着結合特性を有する表面に容易に接着することができる。

40

【0160】

本発明の材料を、種々の手工具用途に用いることができる。ある用途では、本発明の組成物を、圧縮成形又は射出成形により実質的な質量を有するハンマー又は木づち構造体に形成することができるが、その粘弾性特性のため、固い表面から生じうる害なしで表面に力を供給することができる。上記材料の軟らかい粘弾性の性質により、表面ダメージがほとんどないか又は全くなく衝撃力を供給することができる。

【0161】

本発明の組成物は、フライホイール又は振り子おもり用途に用いるために理想的である。上記構造体は、注入又は圧縮成形により容易に形成され、そして小さなサイズを有することができる、そして大きい寸法の構造体に関する要件が少ないためにさらに効率的なオベ

50

レーションを有することができる。

【0162】

本発明の粘弾性及び熱特性により、上記組成物は、破壊エネルギーを吸収し、そして生じた熱負荷を効率よく散逸させることができる摩擦表面に用いるために理想的である。本発明の組成物を、摩擦を有する表面、例えば、ブレーキシューに取り付けることができる。ブレーキドラム又はディスクブレーキ用途におけるブレーキシュー又はキャリパは、破壊エネルギーを吸収するため、熱負荷を散逸させるため、そしてドライバーに高度の方向制御を提供するために、ブレーキドラム又はディスクと接することができる。本発明の材料は、要求の厳しい用途において、長期間磨耗及び優れた熱管理を提供すべきである。

【0163】

本発明の組成物を、種々の用途における2つの表面の間の界面をシール又は機械的に緩衝するために典型的に用いられるO型リングの形態で用いることができる。O型リングは、概して、全体的にドーナツ型の形状を有し、当該ドーナツは、円、楕円、長円、正方形、三角形又は他の幾何学的なプロファイルの断面形状を有することができる。上記ドーナツの直径の総合的な寸法は、約1mm～1mの範囲にわたることができ、そして断面形状の最高寸法は、約0.5mm～約50cmの範囲にわたることができる。ブッシングの形態の形状、実質的な長方形断面を有するドーナツを、無騒音又は低フラクションのブッシングとして用いることができる。上記構造体は、概して、約5mm～約1mの全体的に円の直径を有する、約1mm～約10cmの範囲にわたる中心アパーチャを有する同一平面内のドーナツ形状の形態を有する。上記ブッシングの厚さは、約1mm～約10cmの範囲にわたることができ、そして2つの実質的な平面の間の相互作用を緩衝するために用いられうる。

【0164】

本発明の複合体は、上記複合体の隅々まで実質的な割合の金属微粒子が存在するために、制御された導電率を有することができるので、半導体様の導電率を有する材料を製造することができる。上記半導体抵抗率は、約 $1 \sim 10^2 \cdot m$ の範囲にわたる傾向がある。上記抵抗率は、 $10^{12} \cdot m$ 程度の抵抗率を有する真性絶縁体の間にいくぶんあるのが一般的であり、そして約 $1.7 \times 10^{-8} \cdot m$ の抵抗率を有する銅を実質的に超える。上記半導体材料は、上記複体内で適切な抵抗率の半導体を、N型半導体を形成するための追加の自由電子を提供することができる材料を用いてドーピングすることにより、又は半導体複合体中の価電子の不足（すなわち、ホール）を生じさせるドーパントを導入することによりドーピングされ、N型及びP型半導体が形成されうる。

【0165】

本発明の複合体において、従来の化合物、例えば、リンドーブ化ケイ素は、N型半導体特性を付与することができるが、一方、従来の化合物、例えば、ガリウムドーブ化ケイ素はP型半導体特性を付与することができる。さらに、異なる金属及び化合物を用いて、N型半導体特性及びP型半導体特性を作り出すことができ、次いで半導体の組み合わせを作り出すために、接合点、例えば、pn及びnpを作り出すように層化させることができる。

【0166】

本発明の複合体を、釣り糸及びネット、アンカー、シンカー、ダイビングベルトおもり、ボウハンティングバランスウェイト、レースカー用おもり又はバラスト材料、テープ又はポストイットノート用途向けの高密度ビービー（be be e）、携帯電話バイブレータ用おもり、エクササイズ様おもり又はダンベル、競技用リフティング又はパワーリフティング、トレーニング用のおもり付きインソール、挿入可能なおもりの形態の着用できるおもり又は本発明の組成物から製造されたジャケット、競馬等価用に用いられるおもり又は単に重い材料としてのその特性のための上記材料の他の用途としての上記用途を含むものと同様の重い又は高密度構造体として用いることができる。

【0167】

動的用途では、本発明のおもりを、スポーツ用器具内の部品として用いることができる。例えば、ゴルフでは、本発明の組成物を、ゴルフボールコアとして用いることができ、

10

20

30

40

50



クラブヘッドの打撃力を向上させるためのゴルフクラブのおもり部分として用いることができる。上記用途では、クラブの打撃特性を変えるため、本発明のおもりを、種々の位置、例えば、中空のドライバーヘッドのところのクラブヘッド内に取り付けることができる。本発明の組成物を、テニスラケット、野球バット、ホッケー用スティック、又は打撃器具の力を増すか若しくは力を特定のベクトル若しくは方向に向けるかのいずれかの他の打撃器具に加えることができる。

#### 【0168】

本発明の組成物を、風の負荷、地震力の負荷、通常の建築物の振動等に由来する天然の力の負荷の下、高層建築物を安定化するために用いられる建築用バラストの設備内で用いることができる。上記バラストは、建築物頂部又は建築物構造体内のどちらかの中の大きな設備内に取り付けられることが多く、そしてバラストの質量が上記力を吸収するか又は地震力の負荷又は風の負荷の変動の力を無効にするように置かれる。上記バラストは、多くの建築物の頂部又は頂部付近に置かれ、構造体上の地震の負荷又は風の負荷を負わせることにより生じた極度の運動を減衰させる。上記組成物の粘弾性特性により、上記組成物は、警棒 (billy club)、警棒 (night stick) 又は他の構造体を含む警察用打撃具として用いるために理想的となる。

10

#### 【0169】

本発明の車輪用おもりは、適切な重さを達成するために、等軸断面及び任意の長さを有する直線状押出物であることができる。上記車輪用おもりを、分散された着色剤又は外面装飾用若しくは情報用キャップストック層と共押出しすることができる。上記おもりの質量は、1 ~ 250 g 及び 2 ~ 100 g の範囲にわたることができる。断面は、上記車輪に対してより大きな寸法の長方形プロファイルを有し、上記車輪を接着させる領域を増やすために長方形である。上記長方形プロファイルにおいて、より大きな寸法は、1 mm ~ 5 cm であることができ、そしてより小さな寸法は、1 mm ~ 3 cm でありうる。上記車輪用おもりを、接着手段、例えば、接着層、接着テープ又は接着剤を別途添加することにより接着することができる。剥離ライナーは、上記接着剤又は接着テープの接着面を保護することができる。上記組成物の粘弾性特性により、上記車輪用おもりは、車輪への接着取付け向けに理想的となる。

20

#### 【0170】

上述の明細書は、本発明の複合体技術の可能性のある開示を示すが、本発明の他の実施形態を、本発明の精神及び範囲から外れることなく行うことができる。従って、本発明は、添付の特許請求の範囲において具現化される。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0171】

【図1】図1は、本発明の材料から製造された成形された又は押出された製品である。上記図は、本明細書に記載される種々の方法を用いて製造されうる構造体の例である。上記ステントは、本発明の金属ポリマー複合体からの実用性を得る軟質構造を有する製品の例である。

【図2A】図2Aは、本発明の押出し製品の断面である。

【図2B】図2Bは、本発明の押出し製品の断面である。

40

【図3A】図3Aは、本発明の複合体の成形されたシンカー上のスナップを含むフィッシングジグの態様である。

【図3B】図3Bは、本発明の複合体の成形されたシンカー上のスナップを含むフィッシングジグの態様である。

#### 【0172】

【図4A】図4Aは、本発明の空気タイヤ、自動車又はトラック車輪用おもりの態様である。

【図4B】図4Bは、本発明の空気タイヤ、自動車又はトラック車輪用おもりの態様である。

【図5】図5は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合

50

性とを実証するデータである。

【図 6】図 6 は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合性とを実証するデータである。

【図 7】図 7 は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合性とを実証するデータである。

【図 8】図 8 は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合性とを実証するデータである。

【図 9】図 9 は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合性とを実証するデータである。

【図 10】図 10 は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合性とを実証するデータである。

【図 11】図 11 は、本発明の粘弾性特性と、上記材料の所望の特性を生じさせる技術の適合性とを実証するデータである。

10

【図 1】

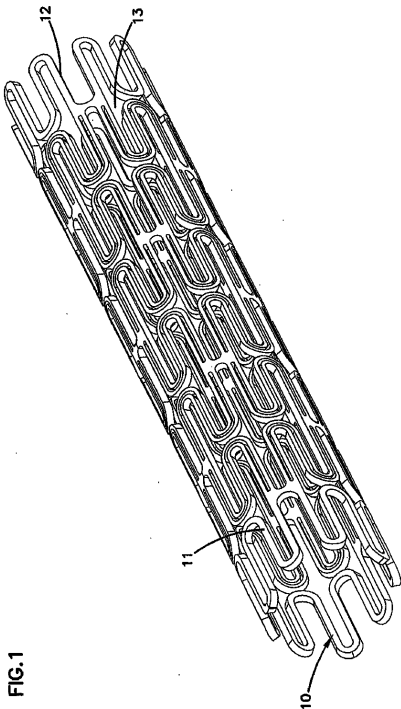
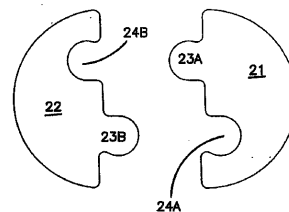


FIG. 1

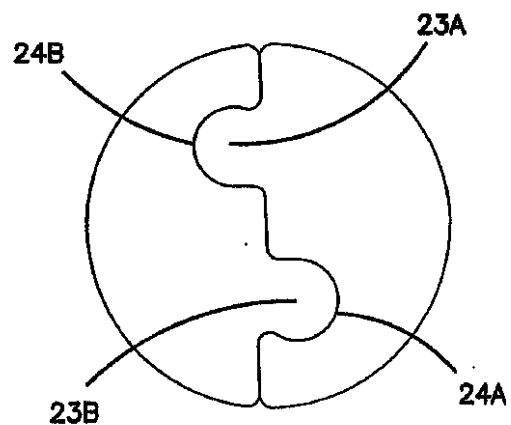
【図 2 A】

FIG.2A



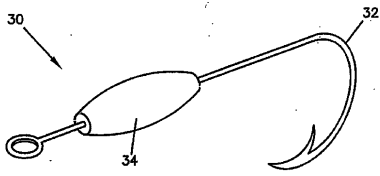
【図 2 B】

FIG.2B



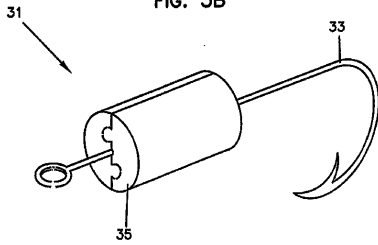
【図 3 A】

FIG. 3A



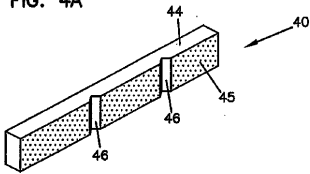
【図 3 B】

FIG. 3B



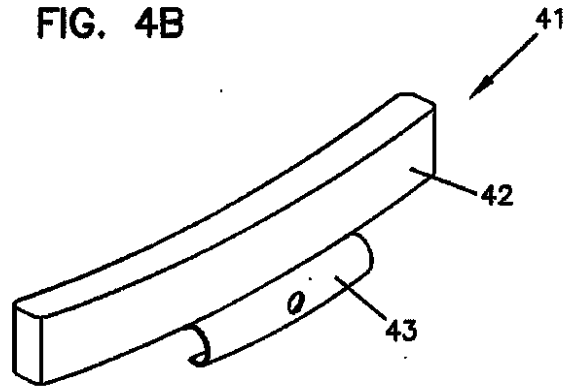
【図 4 A】

FIG. 4A



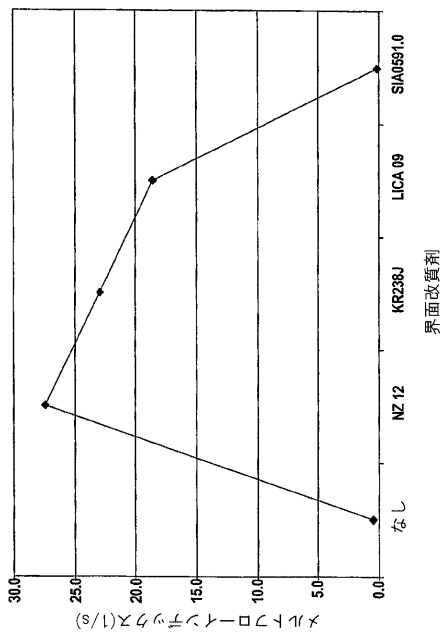
【図 4 B】

FIG. 4B



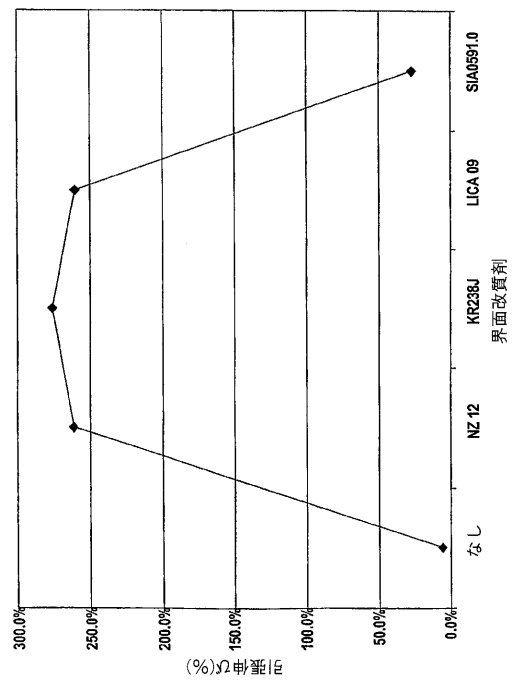
【図 5】

FIG. 5



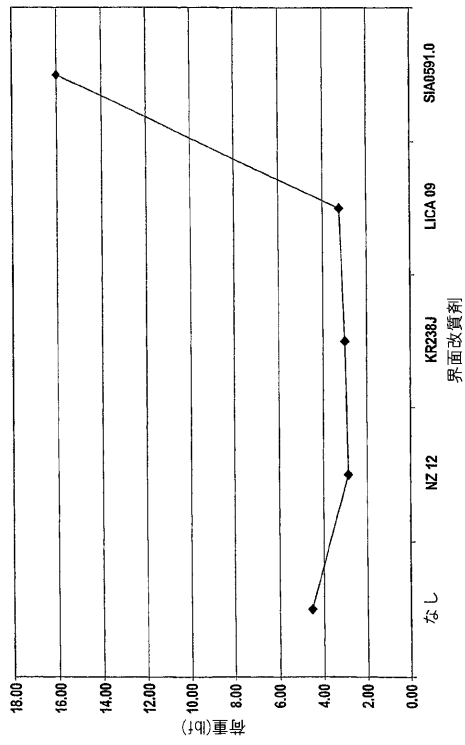
【図 6】

FIG. 6



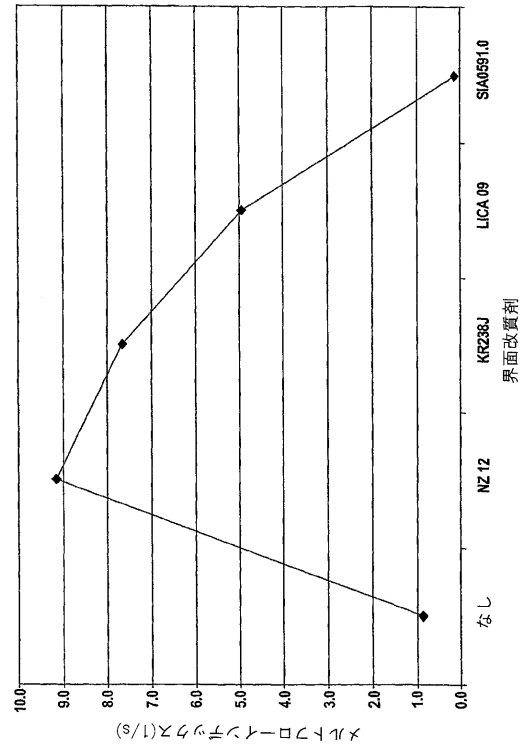
【 図 7 】

FIG. 7



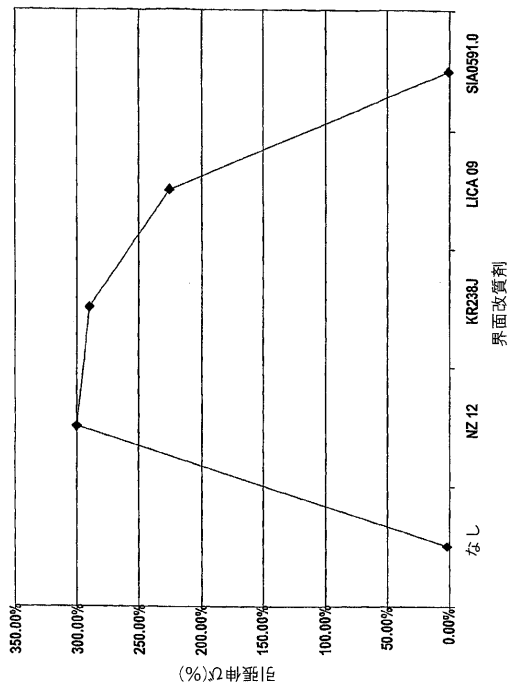
【 図 8 】

FIG. 8



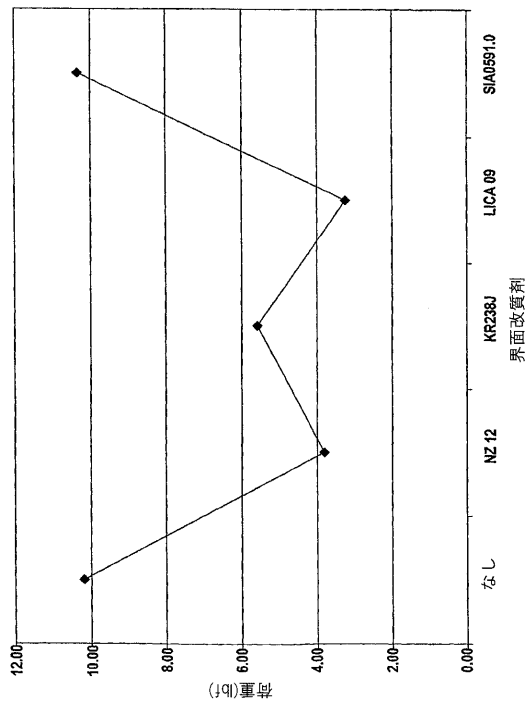
【 図 9 】

FIG. 9

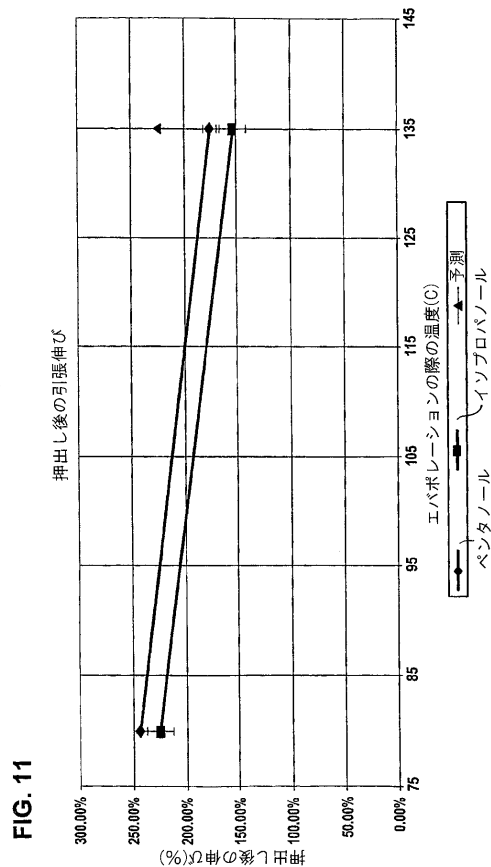


【 図 10 】

FIG. 10



【図 11】



## 【手続補正書】

【提出日】平成21年2月6日(2009.2.6)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む、単位大きさ当たり高密度を有するおもり；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  及び 70  $\mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 2】

前記おもりが、フィッシング用シンカーライン、馬用おもり、バラストとして用いられる球形おもりの集合体、アーチェリー用弓のバランスウェイト、ゴルフボール若しくはゴルフクラブ部品、携帯電話用パイブレタ、スイベルと組み合わせたフィッシング用シンカー、シュノーケルダイバー若しくはスキューバダイバー用のウェイトベルト、船舶用アンカー、又は自動車のバラストを含む、請求項 1 に記載のおもり。

【請求項 3】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含むガasket；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、10  $\mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるため

に  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  及び  $70 \mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相。

【請求項 4】

内燃機関用の大きさに作られ、そして内燃機関用に構成されている、請求項 3 に記載のガスケット。

【請求項 5】

タービンエンジン用の大きさに作られ、そしてタービンエンジン用に構成されている、請求項 3 に記載のガスケット。

【請求項 6】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む O 型リング；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、 $10 \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  及び  $70 \mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 7】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含むエネルギー又は初期貯蔵デバイス；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、 $10 \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  及び  $70 \mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも 5 % の引張り伸びを有し、そして前記デバイスは、インプットシャフト、及び当該シャフトに使用できるように取り付けられた、金属ポリマー複合体のシャフト対称部分を含み、前記シャフトを回転させるか、又は前記シャフトにトルクを与えることによりエネルギーが貯蔵される。

【請求項 8】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む絶縁層；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、 $10 \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  及び  $70 \mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 9】

前記層が遮音層、制振層、又は放射線絶縁層若しくは放射線バリア層を含む、請求項 8 に記載の層。

【請求項 10】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む蹄鉄；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、 $10 \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  及び  $70 \mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13 超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相；

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも 5 % の引張り伸びを有する。

【請求項 11】

バラストを有する建築物であって、

前記バラストは、前記建築物に与えられた運動が、おもりの運動により減衰されるように適合され且つ配置され、

前記バラストは、下記；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、 $10 \mu\text{m}$  超の粒径と、前記複合体を形成させるために  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  及び  $70 \mu\text{m}$  超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、

13超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含み、

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも5%の引張り伸びを有する；  
前記建築物。

【請求項12】

前記運動が、地震の力又は風の力により与えられる、請求項11に記載の建築物。

【請求項13】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む形成された押出物を含む着色されたラ  
ス窓用~~用~~材；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、10 μm超の粒径と、前記複合体を形成させるため  
に10 ~ 70 μm及び70 μm超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも5%の引張り伸びを有する。

【請求項14】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む層を含む第二の層と組み合わせた、ポ  
リマ~~ー~~フォームを含む第一の層を含む層状構造体；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、10 μm超の粒径と、前記複合体を形成させるため  
に10 ~ 70 μm及び70 μm超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも5%の引張り伸びを有する。

【請求項15】

前記層状構造体が、接着層をさらに含む、請求項14に記載の層状構造体。

【請求項16】

下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む、受け入れ面に力を加えるように構造  
化された道具；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、10 μm超の粒径と、前記複合体を形成させるため  
に10 ~ 70 μm及び70 μm超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも5%の引張り伸びを有する。

【請求項17】

前記道具が、警棒又は木づちを含む、請求項16に記載の道具。

【請求項18】

金属ポリマー複合体を含む半導体素子であって、

前記複合体が、10 ~ 10<sup>2</sup> . mの電気抵抗率を有し、

前記半導体素子が、第一のN領域及び第二のP領域を含み、前記N領域がN型ドーパ  
ントを含み、そしてP領域がP型ドーパントを含み、

前記素子が、下記を含む金属及びポリマー粘弾性複合体を含む；

(a) 金属微粒子、当該微粒子は、10 μm超の粒径と、前記複合体を形成させるため  
に10 ~ 70 μm及び70 μm超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、  
13超の真円度とを有する；及び

(b) ポリマー相：

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも5%の引張り伸びを有する。

【請求項19】

下記を含む軟質の自動車用おもり；

(i) 金属及びポリマー粘弾性複合体を含む造形品；及び

(ii) 接着性の取付手段；

ここで、前記粘弾性複合体が、少なくとも5 %の引張り伸びを有し、そして下記を含む

( a ) 金属微粒子、当該微粒子は、1 0  $\mu$  m超の粒径と、前記複合体を形成させるために 1 0 ~ 7 0  $\mu$  m 及び 7 0  $\mu$  m 超の範囲に有効量の微粒子が存在するような粒径分布と、1 3 超の真円度とを有する：及び

( b ) ポリマー相。

【請求項 2 0】

前記取付手段が、接着テープ及び剥離ライナーを含む、請求項 1 9 に記載のおもり。

【請求項 2 1】

キャップストックを有する直線状押出物を含む、請求項 1 9 に記載のおもり。

【請求項 2 2】

前記おもりが、曲線形の車輪表面に適合できるようなポアソン比又は弾性率における粘弾性特性を有する、請求項 1 9 に記載のおもり。

【請求項 2 3】

前記粘弾性複合体が、少なくとも 1 0 0 % の引張り伸びを有する、請求項 1 9 に記載のおもり。

【請求項 2 4】

前記ポリマーがフルオロポリマーを含む、請求項 1 9 に記載のおもり。

【請求項 2 5】

前記複合体が、0 . 0 0 5 ~ 4 重量 % の界面改質剤を含む、請求項 1 9 に記載のおもり。

【請求項 2 6】

前記金属微粒子が、タングステン、ビスマス、第一鉄金属又はそれらの混合物を含む、請求項 1 9 に記載のおもり。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 2】

図 2 A は、対称の態様を有する押出された要素を示す。押出された物体 2 0 は、挿入部 2 3 A 及び対称の凹部 2 4 A を有するボディ 2 1 を有する。上記構造体 2 0 を押出し、そしてある長さに切断し、次いで挿入部 2 3 A が凹部 2 4 B に挿入され、同時に挿入部 2 3 B が凹部 2 4 A に挿入され、ボディ 2 1 をボディ 2 2 と連結し、固定された機械的に安定なアセンブリを形成することができるように、対称の要素を用いて、各長さをかみ合わせることができる。そのアセンブリを図 2 B に示す。図 2 A では、実質的に完全に満たされ、結合されたボディである物体が形成されている。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 9】

本発明の車輪用おもりは、適切な重さを達成するために、等軸断面及び任意の長さを有する直線状押出物であることができる。上記車輪用おもりを、分散された着色剤又は外面装飾用若しくは情報用キャップストック ( c a p s t o c k ) 層と共に押出しすることができる。上記おもりの質量は、1 ~ 2 5 0 g 及び 2 ~ 1 0 0 g の範囲にわたることができる。断面は、上記車輪に対してより大きな寸法の長方形プロファイルを有し、上記車輪を接着させる領域を増やすために長方形である。上記長方形プロファイルにおいて、より大きな寸法は、1 m m ~ 5 c m であることができ、そしてより小さな寸法は、1 m m ~ 3 c m



でありうる。上記車輪用おもりを、接着手段、例えば、接着層、接着テープ又は接着剤を別途添加することにより接着することができる。剥離ライナーは、上記接着剤又は接着テープの接着面を保護することができる。上記組成物の粘弾性特性により、上記車輪用おもりは、車輪への接着取付け向けに理想的となる。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC: C08K 3/10( 2006.01)  USPC: 524/409 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		PCT/US06/04725
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 524/409  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) US PAT, US PG PUB, USOCR, DERWENT, JPO, EPO		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,048,379 (BRAY et al) 11 APRIL 2000 (11.04.2000), claims 1, 7, 9, 13, 36-42, 44; col 6, lines 7-15; col 8 line 24; col 10, lines 12-18; Table 2, 3, 34.	1, 2-11, 20-24
Y	US 5,286,802 (URSUGI et al) 15 February 1994 (15.02.1994), abstract; col 3, lines 31-38; col 4, lines 22-28.	1, 12, 19, 20, 21, 25, 26, 29, 30, 33
Y	US 5,342,573 (AMANO et al) 30 August 1994 (30.08.1994), abstract; col 4, lines 48-64; Table 5.	1, 12, 20, 21, 25, 26, 29, 30, 33
Y	US 5,237,930 (BELANGER et al) 24 August 1993 (24.08.1993), abstract; col 2, lines 29-42; col 6, lines 52-61; Figures 2-3.	1
Y	US 20030161751 A1 (ELLIOTT) 28 August 2003 (28.08.2003), abstract; para 29, 40, 43, 46, 48.	1, 4, 11, 26-28
Y	US 4,169,185 (BHATIA) 25 September 1979 (25.09.1979), abstract; col 1, lines 8-30; col 4, lines 36-54; col 6, line 21.	12-19
Y	JP 11-172162 (KANO DIAMANT) 29 June 1999 (29.06.1999), abstract, example, last paragraph.	29
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 published on or after the international filing date "T" 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 "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 "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 26 September 2006 (26.09.2006)		Date of mailing of the international search report 09 NOV 2006
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. (571) 273-3201		Authorized officer Sandra K. Poulos Telephone No. 571-272-1700 Jacqueline A. Whitfield Special Project Asst. <i>[Signature]</i>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US06/04725

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 20020195257 (POYNTON) 26 December 2002 (26.12.2002), abstract; para 54; claim 20.	1,3,25
Y	US 20020153144 A1 (WEAVER) 24 October 2002 (24.10.2002), abstract; para 8.	1,3,25
Y	US 3,894,169 (MILLER) 8 July 1975 (08.07.1975), abstract; col 2, lines 59-65; col 5 line 56 to col 6 line 16; col 7, lines 1-4; col 8, lines 22-28; col 13 line 59 to col 14 line 1.	30-32
Y	US 4,793,616 (FERNANDEZ) 27 December 1998 (27.12.1998), column 3.	1,6,33-35
A	US 3,619,456 (TAYLOR) 9 November 1971 (09.11.1971), whole document	29
A	US 6,364,422 B1 (SAKAKI et al) 2 April 2002 (02.04.2002), whole document.	37-51

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US06/04725

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

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

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

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
Please See Continuation Sheet

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

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US06/04725

## BOX III. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group 1, claim(s) 1-11, drawn to a weighted structure.

Group 2, claim(s) 12-18, drawn to a gasket.

Group 3, claim(s) 19, drawn to an o-ring.

Group 4, claim(s) 20, drawn to an energy or initial storage device.

Group 5, claim(s) 21-24, drawn to an insulating layer.

Group 6, claim(s) 25, drawn to a horseshoe.

Group 7, claim(s) 26-28, drawn to a building.

Group 8, claim(s) 29, drawn to a stained glass window casing member.

Group 9, claim(s) 30-32, drawn to a layered structure containing a first and second layer.

Group 10, claim(s) 33-35, drawn to a device structured to impart force.

Group 11, claim(s) 36, drawn to semiconductor device.

Group 12, claim(s) 37-51, drawn to flexible automobile weight.

The inventions listed as Groups 1-12 do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: Each group is drawn to a different article with dissimilar structural features.

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(72)発明者 ヘイッキーラ, カート イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55047, マリン オン ザ セント クリーク, セント クロイ  
トレイル ノース 18347

Fターム(参考) 3J040 FA01 FA05 HA17

3J048 AD06 BF17 EA07 EA37

4J002 AA001 BB031 BB121 BB171 BD041 BD101 BD121 BG031 BN151 CF061

CF071 CF081 CG001 CH071 CH081 CK021 CL001 CM041 CN011 DA076

DA086 DA106 DA116 FD016 GL00 GM00 GN00 GQ05 GR01