

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7674517号
(P7674517)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(51)国際特許分類	F I
C 08 L 101/00 (2006.01)	C 08 L 101/00
C 08 L 91/06 (2006.01)	C 08 L 91/06
C 08 L 77/00 (2006.01)	C 08 L 77/00
C 08 K 3/013(2018.01)	C 08 K 3/013
C 08 K 3/22 (2006.01)	C 08 K 3/22

請求項の数 2 (全17頁)

(21)出願番号	特願2023-569548(P2023-569548)	(73)特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
(86)(22)出願日	令和4年12月22日(2022.12.22)	(74)代理人	110003812 弁理士法人いくみ特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/047447	(72)発明者	金谷 浩貴 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三 井化学株式会社内
(87)国際公開番号	WO2023/120666	(72)発明者	村田 龍之介 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三 井化学株式会社内
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)	(72)発明者	高橋 庸祐 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三 井化学株式会社内
審査請求日	令和5年12月26日(2023.12.26)	(72)発明者	川辺 邦昭
(31)優先権主張番号	特願2021-210322(P2021-210322)		
(32)優先日	令和3年12月24日(2021.12.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱伝導性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを含む熱伝導性組成物であり、前記オレフィンワックスの重量平均分子量が25000以下であり、前記オレフィンワックスが、酸変性されていないオレフィンワックスからなり、前記フィラーが、金属酸化物、金属窒化物および金属弗化物からなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記オレフィンワックスの含有割合が、前記マトリックス樹脂と前記フィラーと前記オレフィンワックスとの総量に対して、3質量%以上5質量%以下である、熱伝導性組成物。

【請求項2】

前記マトリックス樹脂が、ポリアミドを含み、かつ、前記フィラーが、酸化アルミニウムを含む、請求項1に記載の熱伝導性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性組成物および熱伝導性フィラー複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、放熱材料の分野では、熱伝導性フィラーを含有する熱伝導性組成物およびその成形品が、用いられている。熱伝導性組成物として、より具体的には、以下の樹脂組成物が

知られている。

【0003】

すなわち、この樹脂組成物は、導電性ナノフィラー（熱伝導性フィラー）（A）と、オレフィン系重合体（B）と、その他の樹脂（C）と、官能基を有する化合物（D）とを含有する。また、この樹脂組成物は、オレフィン系重合体（B）により形成された分散相と、その他の樹脂（C）により形成された連続相とを備える。そして、分散相に、導電性ナノフィラー（熱伝導性フィラー）（A）が偏在する（例えば、特許文献1参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2011-195756号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一方、熱伝導性組成物の成形品には、さらに優れた熱伝導性が要求されている。また、熱伝導性組成物の成形品には、優れた外観が要求されている。

【0006】

本発明は、優れた熱伝導性および外観を有する成形品を得ることができる熱伝導性組成物、および、熱伝導性フィラー複合体である。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

本発明[1]は、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを含む熱伝導性組成物であり、前記オレフィンワックスの重量平均分子量が25000以下であり、前記オレフィンワックスの含有割合が、前記マトリックス樹脂と前記フィラーと前記オレフィンワックスとの総量に対して、1質量%を超過する、熱伝導性組成物を、含んでいる。

【0008】

本発明[2]は、前記オレフィンワックスが、酸変性されていない、上記[1]に記載の熱伝導性組成物を、含んでいる。

【0009】

本発明[3]は、前記マトリックス樹脂が、ポリアミドを含み、かつ、前記フィラーが、酸化アルミニウムを含む、上記[2]に記載の熱伝導性組成物を、含んでいる。

30

【0010】

本発明[4]は、前記オレフィンワックスの含有割合が、前記マトリックス樹脂と前記フィラーと前記オレフィンワックスとの総量に対して、3質量%以上5質量%以下である、上記[1]～[3]のいずれか一項に記載の熱伝導性組成物を、含んでいる。

【0011】

本発明[5]は、フィラーと、前記フィラーを被覆するオレフィンワックスとを備え、前記オレフィンワックスの重量平均分子量が25000以下である、熱伝導性フィラー複合体を、含んでいる。

【発明の効果】

40

【0012】

本発明の熱伝導性組成物は、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを含んでいる。そして、オレフィンワックスの重量平均分子量が、所定値よりも小さく、かつ、オレフィンワックスの含有割合が、所定範囲である。

【0013】

そのため、本発明の熱伝導性組成物では、オレフィンワックスが、マトリックス樹脂中におけるフィラーの分散性を向上させる。その結果、上記の熱伝導性組成物によれば、熱伝導性に優れた成形品を得られる。

【0014】

また、上記のオレフィンワックスは、加工助剤としても作用する。そのため、上記の熱

50

伝導性組成物によれば、外観に優れた成形品を得られる。

【0015】

本発明の熱伝導性フィラー複合体は、フィラーと、そのフィラーを被覆し、所定の重量平均分子量を有するオレフィンワックスを含んでいる。そのため、上記の熱伝導性フィラー複合体によれば、熱伝導性および外観に優れた成形品を得られる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

熱伝導性組成物は、マトリックス樹脂と、フィラーと、オレフィンワックスとを含んでいる。好ましくは、熱伝導性組成物は、マトリックス樹脂と、フィラーと、オレフィンワックスと、必要により添加される添加剤（後述）とからなる。

【0017】

マトリックス樹脂としては、特に制限されず、熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂（ただし、後述するオレフィンワックスを除く。）が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂および熱硬化性ポリイミド樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、エンジニアリングプラスチックが挙げられる。エンジニアリングプラスチックとしては、例えば、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルфон、ポリフェニレンサルファイド、変性ポリフェニレンエーテル、超高分子量ポリエチレンおよび液晶ポリマーが挙げられる。また、熱可塑性樹脂としては、上記の他、例えば、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アセテート樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂および熱可塑性ポリイミド樹脂が挙げられる。これらマトリックス樹脂は、単独使用または2種類以上併用できる。マトリックス樹脂として、好ましくは、熱可塑性樹脂が挙げられ、より好ましくは、エンジニアリングプラスチックが挙げられ、さらに好ましくは、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレートおよびポリカーボネートが挙げられ、特に好ましくは、ポリアミドが挙げられる。

【0018】

成形加工性の観点から、マトリックス樹脂の溶融温度（軟化温度）は、例えば、50以上、好ましくは、100以上である。また、マトリックス樹脂の溶融温度（軟化温度）は、例えば、500以下、好ましくは、300以下である。

【0019】

また、マトリックス樹脂の密度は、例えば、後述するオレフィンワックスの密度よりも大きく、例えば、1000 kg / m³を超過し、好ましくは、1050 kg / m³以上、より好ましくは、1100 kg / m³以上である。また、マトリックス樹脂の密度は、例えば、1500 kg / m³以下、好ましくは、1300 kg / m³以下、より好ましくは、1200 kg / m³以下である。

【0020】

マトリックス樹脂の含有割合は、熱伝導性および外観の観点から、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの総量に対して、例えば、20質量%以上、好ましくは、30質量%以上、より好ましくは、40質量%以上である。また、マトリックス樹脂の含有割合は、熱伝導性および外観の観点から、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの総量に対して、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下、より好ましくは、60質量%以下、さらに好ましくは、50質量%未満である。

【0021】

フィラーとしては、公知の熱伝導性材料が挙げられる。より具体的には、フィラーとしては、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物および金属炭化物が挙げられる。金属としては、例えば、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ニッケル、鉄、金、銀、銅、白金、タンゲステン、クロム、チタン、スズ、鉛およびパラジウムが挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、二酸化チ

10

20

30

40

50

タン、酸化ベリリウムおよび酸化スズが挙げられる。金属窒化物としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウムおよび窒化ケイ素が挙げられる。金属弗化物としては、例えば、弗化アルミニウムおよび弗化カルシウムが挙げられる。また、フィラーとしては、上記の他、例えば、シリコンカーバイド、ハイドロキシアパタイト、チタン酸バリウムおよび炭化ケイ素も挙げられる。また、フィラーとしては、上記の金属によるめっき（表面被覆）フィラーも挙げられる。

【0022】

さらに、フィラーとしては、例えば、軟磁性フィラーが挙げられる。軟磁性フィラーとしては、例えば、磁性ステンレス（Fe - Cr - Al - Si合金）、センダスト（Fe - Si - Al合金）、パーマロイ（Fe - Ni合金）、ケイ素銅（Fe - Cu - Si合金）、Fe - Si合金、Fe - Si - B合金、Fe - Si - B - Cu - Nb合金、Fe - Ni - Cr - Si合金、Fe - Si - Cr合金およびFe - Si - Al - Ni - Cr合金が挙げられる。

【0023】

これらフィラーは、単独使用または2種類以上併用できる。熱伝導性、電気絶縁性および化学的安定性の観点から、フィラーとして、好ましくは、金属酸化物、金属窒化物および金属弗化物が挙げられ、より好ましくは、金属酸化物および金属窒化物が挙げられ、さらに好ましくは、酸化アルミニウムおよび窒化ホウ素が挙げられ、とりわけ好ましくは、酸化アルミニウムが挙げられる。

【0024】

フィラーの導電率は、好ましくは、比較的低く、例えば、 $1 \mu S / cm$ 以上、好ましくは、 $5 \mu S / cm$ 以上である。また、フィラーの導電率は、好ましくは、比較的低く、例えば、 $100 \mu S / cm$ 以下である。

【0025】

フィラーのサイズは、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、フィラーの平均粒子径（平均二次粒子径、メジアン径）が、例えば、 $0.1 \mu m$ 以上、好ましくは、 $1 \mu m$ 以上である。また、フィラーの平均粒子径（平均二次粒子径、メジアン径）が、例えば、 $100 \mu m$ 以下、好ましくは、 $50 \mu m$ 以下、より好ましくは、 $20 \mu m$ 以下である。

【0026】

フィラーのBET比表面積が、例えば、 $0.1 m^2 / g$ 以上、好ましくは、 $0.2 m^2 / g$ 以上である。また、フィラーのBET比表面積が、例えば、 $5 m^2 / g$ 以下、好ましくは、 $1 m^2 / g$ 以下である。

【0027】

フィラーの含有割合は、熱伝導性および外観の観点から、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの総量に対して、例えば、20質量%以上、好ましくは、40質量%以上である。また、フィラーの含有割合は、熱伝導性および外観の観点から、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの総量に対して、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下、より好ましくは、60質量%以下である。

【0028】

また、フィラーの含有割合は、マトリックス樹脂の含有割合よりも少なくてもよいが、好ましくは、マトリックス樹脂の含有割合よりも多い。より具体的には、フィラーの含有割合は、マトリックス樹脂100質量部に対して、例えば、50質量部以上、好ましくは、100質量部以上、より好ましくは、110質量部以上である。また、フィラーの含有割合は、マトリックス樹脂100質量部に対して、例えば、200質量部以下、好ましくは、150質量部以下である。

【0029】

オレフィンワックスは、マトリックス樹脂中でフィラーを分散させるための分散剤である。オレフィンワックスとしては、例えば、-オレフィンの重合体が挙げられる。すなわち、オレフィンワックスは、-オレフィンの重合体を含有できる。なお、重合体とは

10

20

30

40

50

、単独重合体および／または共重合体である。

【0030】

-オレフィンとしては、例えば、炭素数2～13の-オレフィンが挙げられる。
-オレフィンとして、より具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセンが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。-オレフィンとして、好ましくは、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンが挙げられ、より好ましくは、エチレンおよびプロピレンが挙げられ、さらに好ましくは、エチレンが挙げられる。

【0031】

10

すなわち、-オレフィンの重合体は、好ましくは、エチレンに由来する構成単位を含有する。エチレンに由来する構成単位の含有割合(C2含量)は、-オレフィンに由来する構成単位の総量に対して、例えば、1モル%以上、好ましくは、10モル%以上、より好ましくは、50モル%以上、さらに好ましくは、80モル%以上、とりわけ好ましくは、90モル%以上である。また、エチレンに由来する構成単位の含有割合(C2含量)は、-オレフィンに由来する構成単位の総量に対して、例えば、100モル%以下、好ましくは、98モル%以下である。なお、エチレンに由来する構成単位の含有割合(C2含量)は、後述する実施例に準拠して、¹³C-NMRにより求めることができる。

【0032】

20

-オレフィンの重合方法は、特に制限されず、公知の方法が採用される。例えば、-オレフィンを、チーグラー・ナッタ触媒および／またはメタロセン触媒により重合させる。重合条件は、特に制限されないが、オレフィンワックスの重量平均分子量が後述する範囲となるように、調整される。

【0033】

-オレフィンの重合体は、必要に応じて、公知の方法で変性されていてもよい。変性としては、例えば、酸変性および芳香環変性が挙げられる。換言すると、オレフィンワックスとして、-オレフィンの重合体の変性体が挙げられ、より具体的には、-オレフィンの重合体の酸変性体および／または芳香環変性体が挙げられる。

【0034】

30

すなわち、オレフィンワックスは、-オレフィンの重合体の酸変性体を含むことができる、また、-オレフィンの重合体の芳香環変性体を含むことができる。

【0035】

40

-オレフィンの重合体の酸変性体としては、例えば、-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体が挙げられる。不飽和カルボン酸としては、例えば、不飽和モノカルボン酸および不飽和ポリカルボン酸が挙げられる。不飽和モノカルボン酸としては、例えば、炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸が挙げられる。不飽和モノカルボン酸として、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、-エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびシクロヘキセンカルボン酸が挙げられる。不飽和ポリカルボン酸としては、例えば、炭素数3～30の不飽和ジカルボン酸が挙げられる。不飽和ポリカルボン酸として、具体的には、例えば、マレイン酸、スマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、シクロヘプテンジカルボン酸、ビシクロヘプテンジカルボン酸、メチルテトラヒドロフタル酸、および、これらの酸無水物が挙げられる。不飽和カルボン酸は、単独使用または2種類以上併用できる。不飽和カルボン酸として、好ましくは、不飽和ポリカルボン酸が挙げられ、より好ましくは、不飽和ジカルボン酸が挙げられ、さらに好ましくは、マレイン酸およびその酸無水物が挙げられ、とりわけ好ましくは、マレイン酸無水物が挙げられる。

【0036】

また、-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体としては、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体およびグラフト共重合体が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

50

【0037】

- オレフィンと不飽和カルボン酸とを共重合させる方法は、特に制限されず、公知の方法が採用される。 - オレフィンと不飽和カルボン酸との割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0038】

- オレフィンの重合体の芳香環変性体としては、例えば、 - オレフィンと芳香環含有不飽和モノマーとの共重合体が挙げられる。芳香環含有不飽和モノマーとしては、例えば、スチレン系モノマー、ピリジン系モノマーおよびキノリン系モノマーが挙げられる。スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 - メチルスチレン、 o - メチルスチレン、 p - メチルスチレン、 m - メチルスチレン、 p - クロロスチレン、 m - クロロスチレンおよび p - クロロメチルスチレンが挙げられる。ピリジン系モノマーとしては、例えば、 4 - ビニルピリジン、 2 - ビニルピリジン、 5 - エチル - 2 - ビニルピリジン、 2 - メチル - 5 - ビニルピリジンおよび 2 - イソプロペニルピリジンが挙げられる。キノリン系モノマーとしては、例えば、 2 - ビニルキノリンおよび 3 - ビニルイソキノリンが挙げられる。さらに、芳香環不飽和含有モノマーとしては、例えば、 N - ビニルカルバゾールおよびイソプロペニルトルエンも挙げられる。芳香環含有不飽和モノマーは、単独使用または 2 種類以上併用できる。芳香環含有不飽和モノマーとして、好ましくは、スチレン系モノマーが挙げられ、より好ましくは、スチレンが挙げられる。

10

【0039】

また、 - オレフィンと芳香環含有モノマーとの共重合体としては、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体およびグラフト共重合体が挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用できる。

20

【0040】

- オレフィンと芳香環含有モノマーとを共重合させる方法は、特に制限されず、公知の方法が採用される。 - オレフィンと芳香環含有モノマーとの割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0041】

また、オレフィンワックスは、 - オレフィンと、不飽和カルボン酸および芳香環含有モノマーとの共重合体を含むこともできる。 - オレフィンと、不飽和カルボン酸および芳香環含有モノマーとを共重合させる方法は、特に制限されず、公知の方法が採用される。 - オレフィンと、不飽和カルボン酸および芳香環含有モノマーとの割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

30

【0042】

オレフィンワックスは、好ましくは、酸変性されていないオレフィンワックスが挙げられる。すなわち、オレフィンワックスは、好ましくは、酸変性されていないオレフィンワックスを含み、より好ましくは、酸変性されていないオレフィンワックスからなる。

【0043】

より具体的には、オレフィンワックスとして、好ましくは、酸変性されていない - オレフィンの重合体が挙げられる。また、オレフィンワックスとして、好ましくは、酸変性されていない - オレフィンと芳香環含有モノマーとの共重合体が挙げられる。オレフィンワックスとして、より好ましくは、酸変性されていない - オレフィンの重合体が挙げられる。

40

【0044】

オレフィンワックスが酸変性されていない場合には、オレフィンワックスが酸変性されている場合に比べて、極性基（酸）に由来する分子間力が働くため、熱伝導性組成物の流動性を向上できる。そのため、優れた成形加工性が得られる。

【0045】

オレフィンワックスは、比較的低分子量のワックス（低分子ワックス）である。より具体的には、オレフィンワックスの重量平均分子量（G P C 測定によるポリスチレン換算分子量）は、熱伝導性および外観の観点から、 25000 以下、好ましくは、 20000 以

50

下、より好ましくは、15000以下、さらに好ましくは、10000以下、さらに好ましくは、5000以下、とりわけ好ましくは、4500以下である。また、オレフィンワックスの重量平均分子量（G P C 測定によるポリスチレン換算分子量）は、熱伝導性および外観の観点から、例えば、500以上、好ましくは、1000以上、より好ましくは、2000以上、さらに好ましくは、2500以上、とりわけ好ましくは、3000以上である。なお、重量平均分子量は、後述する実施例に準拠して測定される。

【0046】

また、オレフィンワックスの数平均分子量（G P C 測定によるポリスチレン換算分子量）は、例えば、5000以下、好ましくは、4500以下、より好ましくは、4000以下、さらに好ましくは、3000以下、さらに好ましくは、2500以下、とりわけ好ましくは、2000以下である。また、オレフィンワックスの数平均分子量（G P C 測定によるポリスチレン換算分子量）は、例えば、300以上、好ましくは、500以上、より好ましくは、700以上、さらに好ましくは、1000以上、とりわけ好ましくは、1200以上である。なお、数平均分子量は、後述する実施例に準拠して測定される。

10

【0047】

また、オレフィンワックスの密度は、例えば、900 kg / m³以上、好ましくは、910 kg / m³以上、より好ましくは、920 kg / m³以上である。また、オレフィンワックスの密度は、例えば、1000 kg / m³以下、好ましくは、980 kg / m³以下、より好ましくは、970 kg / m³以下である。なお、密度は、後述する実施例に準拠して測定される。

20

【0048】

また、オレフィンワックスの軟化点は、例えば、50 以上、好ましくは、80 以上、より好ましくは、100 以上である。また、オレフィンワックスの軟化点は、例えば、200 以下、好ましくは、150 以下、より好ましくは、140 以下、さらに好ましくは、130 以下である。なお、軟化点は、後述する実施例に準拠して測定される。

【0049】

また、例えば、オレフィンワックスが酸変性されている場合、すなわち、オレフィンワックスが、-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体を含む場合、オレフィンワックスの酸価は、例えば、0 mg KOH / g を超過し、好ましくは、10 mg KOH / g 以上、より好ましくは、30 mg KOH / g 以上である。また、この場合、オレフィンワックスの酸価は、例えば、90 mg KOH / g 以下、好ましくは、70 mg KOH / g 以下、より好ましくは、50 mg KOH / g 以下である。

30

【0050】

一方、例えば、オレフィンワックスが、酸変性されていない場合、すなわち、オレフィンワックスが、-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体を含まない場合、オレフィンワックスの酸価は、0 mg KOH / g である。オレフィンワックスの酸価として、好ましくは、0 mg KOH / g である。

【0051】

熱伝導性組成物は、分散剤として、上記したオレフィンワックス以外の分散剤（以下、その他の分散剤）を含有できる。その他の分散剤としては、例えば、脂肪酸、脂肪酸金属塩および脂肪酸アミドが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。熱伝導性組成物は、好ましくは、その他の分散剤を含まず、分散剤としてオレフィンワックスのみを含有する。

40

【0052】

オレフィンワックスの含有割合は、熱伝導性および外観の観点から、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの総量に対して、1質量%を超過し、好ましくは、2質量%以上、より好ましくは、3質量%以上である。また、オレフィンワックスの含有割合は、熱伝導性および外観の観点から、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの総量に対して、例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下、より好ましくは、4質量%以下である。

50

【 0 0 5 3 】

また、オレフィンワックスの含有割合は、マトリックス樹脂100質量部に対して、例えば、1質量部以上、好ましくは、2質量部以上、より好ましくは、3質量部以上である。また、オレフィンワックスの含有割合は、マトリックス樹脂100質量部に対して、例えば、20質量部以下、好ましくは、15質量部以下、より好ましくは、10質量部以下である。

【 0 0 5 4 】

熱伝導性組成物において、マトリックス樹脂と、フィラーと、オレフィンワックスとの組み合わせは、目的および用途に応じて、適宜選択される。より具体的には、マトリックス樹脂に対するフィラーの分散性を適度に調整し、優れた熱伝導性を得る観点から、とりわけ好ましくは、マトリックス樹脂がポリアミドを含有し、かつ、フィラーが酸化アルミニウムを含有し、かつ、オレフィンワックスが酸変性されていないオレフィンワックスを含有する。これらが組み合わせて使用されることにより、マトリックス樹脂に対するフィラーの分散性が、とりわけ適度に調整される。その結果、とりわけ優れた熱伝導性を有する成形品が、得られる。

10

【 0 0 5 5 】

熱伝導性組成物は、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを公知の方法で混合することによって、得られる。混合方法としては、特に制限されず、公知の混合装置が用いられる。混合装置として、より具体的には、例えば、タンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、単軸押出機および二軸押出機が挙げられる。

20

【 0 0 5 6 】

混合順序は、特に制限されず、例えば、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを、任意の順序で順次混合することができる。また、例えば、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを同時混合することができる。好ましくは、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを同時混合する。

【 0 0 5 7 】

マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを、同時混合する場合、これらを上記の割合となるように、上記の混合装置によって混合する。これにより、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを含む熱伝導性組成物が得られる。

30

【 0 0 5 8 】

また、上記の混合は、一段混合であってもよく、多段混合であってもよい。さらに、例えば、まず、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを一次混合してマスター・バッチを調製し、その後、マスター・バッチを溶融混練（二次混合）することにより、熱伝導性組成物を調製することもできる。

【 0 0 5 9 】

このような熱伝導性組成物は、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとを含んでいる。そして、オレフィンワックスの重量平均分子量が、所定値よりも小さく、かつ、オレフィンワックスの含有割合が、所定範囲である。

【 0 0 6 0 】

そのため、上記の熱伝導性組成物では、オレフィンワックスが、マトリックス樹脂中ににおけるフィラーの分散性を向上させる。その結果、上記の熱伝導性組成物によれば、熱伝導性に優れた成形品を得られる。

40

【 0 0 6 1 】

より具体的には、マトリックス樹脂とフィラーとオレフィンワックスとの混合によって、マトリックス樹脂中で、フィラーの二次粒子が解碎され、フィラーの一次粒子が得られる。そして、マトリックス樹脂とフィラーの一次粒子との界面に、オレフィンワックスが局在化し、フィラーの一次粒子の表面の少なくとも一部が、オレフィンワックスにより被覆される。とりわけ、上記のオレフィンワックスの重量平均分子量が比較的低いため、上記の界面におけるオレフィンワックスの局在化がスムーズであり、より効率よく、フィラ

50

ーの一次粒子の表面の少なくとも一部が、オレフィンワックスにより被覆される。

【0062】

これにより、フィラー（一次粒子）と、フィラー（一次粒子）の表面を被覆するオレフィンワックスとを備える熱伝導性フィラー複合体が、得られる。また、マトリックス樹脂と、そのマトリックス樹脂中に分散する熱伝導性フィラー複合体とを備える熱伝導性組成物が、得られる。

【0063】

上記の熱伝導性組成物中では、フィラーがオレフィンワックスにより被覆されているため、フィラーの凝集および二次粒子化が抑制されていると推察される。また、フィラーの二次粒子化が抑制された結果、フィラーが線状に連結し、熱パスが形成されていると推察される。

10

【0064】

つまり、上記の熱伝導性組成物は、フィラーと、フィラーの表面を被覆するオレフィンワックスとを備える熱伝導性フィラー複合体を含んでいるため、熱伝導性に優れた成形品を得られる。

【0065】

また、上記のオレフィンワックスは、加工助剤としても作用する。そのため、上記の熱伝導性組成物によれば、外観に優れた成形品を得られる。

【0066】

また、上記の熱伝導性フィラー複合体は、フィラーと、そのフィラーを被覆し、所定の重量平均分子量を有するオレフィンワックスを含んでいる。そのため、上記の熱伝導性フィラー複合体によれば、熱伝導性および外観に優れた成形品を得られる。

20

【0067】

熱伝導性組成物は、公知の添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば、難燃剤、難燃助剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、酸化防止剤、離型剤、流動剤、流動改質剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、可塑剤、結晶核剤、消泡剤および発泡剤が挙げられる。これら添加剤は、単独使用または2種類以上併用できる。添加剤の添加量および添加のタイミングは、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0068】

熱伝導性組成物の成形品は、公知の成形方法によって製造される。成形方法としては、例えば、押出成形、射出成形、注型成形、スラッシュ成形およびスプレー成形が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。成形方法として、好ましくは、射出成形が挙げられる。なお、成形条件は、熱伝導性組成物の処方および成形方法に応じて、適宜設定される。

30

【0069】

このような成形品は、上記の熱伝導性組成物を用いて得られるため、優れた熱伝導性および外観を有する。

【0070】

そのため、上記の熱伝導性組成物、熱伝導性フィラー複合体および成形品は、熱伝導性および外観が要求される各種産業分野において、好適に使用される。そのような分野としては、例えば、電気部品および電子部品における放熱材料分野が挙げられる。電気部品および電子部品としては、例えば、パワーモジュールが挙げられ、より具体的には、リチウムイオンバッテリーが挙げられる。また、電気部品および電子部品としては、上記の他、例えば、発光ダイオード部品、液晶部品、半導体部品、発電機、変圧器、変流器および整流器が挙げられる。これらが実装される製品としては、例えば、O A筐体および家電筐体が挙げられ、より具体的には、例えば、デスクトップパソコン、ノートパソコン、ゲーム機（例えば、家庭用ゲーム機、業務用ゲーム機、パチンコおよびスロットマシン）、ディスプレイ装置（例えば、C R T、液晶、プラズマ、プロジェクタおよび有機E L）、プリンター、コピー機、スキャナー、ファックス、携帯電話、携帯書籍、電子辞書、電子書籍、携帯テレビ、記録媒体（例えば、C D、D V DおよびH D D）、記録媒体（例えば、

40

50

I C カード、およびメモリースティック)、記録媒体読取装置、光学カメラ、デジタルカメラ、アンテナ、電動工具、ビデオテープレコーダー(VTR)、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、照明機器(例えば、LED照明)、冷蔵庫、洗濯機、エアコン、空気清浄機およびマイナスイオン発生器が挙げられる。

【実施例】

【0071】

次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合(含有割合)、物性値、パラメータなどの具体的な数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合(含有割合)、物性値、パラメータなど該当記載の上限値(「以下」、「未満」として定義されている数値)または下限値(「以上」、「超過」として定義されている数値)に代替することができる。

10

【0072】

<原料>

1. マトリックス樹脂(A)

C M 1 0 0 7 : ナイロン6(ポリアミド樹脂)、東レ社製、商品名アミランC M 1 0 0 7、密度1,130 kg / m³

【0073】

2. フィラー(B)

C B - P 1 5 : アルミナ、昭和电工社製、商品名アルナビーズC B - P 1 5、平均粒子径16 μm、B E T比表面積0.3 m² / g

20

C B - P 0 5 : アルミナ、昭和电工社製、商品名アルナビーズC B - P 0 5、平均粒子径4 μm、B E T比表面積0.7 m² / g

M B T - 0 1 0 : 窒化ホウ素、三井化学社製

【0074】

3. オレフィンワックス(C)

製造例1(オレフィンワックス(W1)の製造)

(1)触媒の調製

内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブ中で、市販の無水塩化マグネシウム2.5 gを、ヘキサン500 mlによって懸濁させた。懸濁液を30 mlに保ち、攪拌しながら懸濁液にエタノール92 mlを1時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応終了後、懸濁液にジエチルアルミニウムモノクロリド93 mlを1時間で滴下し、さらに1時間反応させた。反応終了後、懸濁液に四塩化チタン90 mlを滴下し、反応容器を80 mlに昇温して1時間反応させた。反応終了後、ヘキサンを用いたデカンテーションで、懸濁液の固体部分を洗浄した。洗浄は、遊離のチタンが検出されなくなるまで繰り返した。得られたヘキサン懸濁液のチタン濃度を滴定により定量し、以下の実験に供した。

30

【0075】

(2)オレフィンワックス(W1)の重合

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、ヘキサン930 mlおよびプロピレン70 mlを装入した。また、オートクレーブに、水素を20.0 kg / cm²(ゲージ圧)となるまで導入した。

40

【0076】

次いで、系内の温度を170 mlに昇温した。その後、オートクレーブに、トリエチルアルミニウム0.1ミリモル、エチルアルミニウムセスキクロリド0.4ミリモル、および、上記得られた触媒(ヘキサン懸濁液)を、チタン成分の量が原子換算で0.008ミリモルとなるように、エチレンで圧入し、重合を開始した。

【0077】

その後、オートクレーブに、エチレンのみを連続的に供給して、全圧を40 kg / cm²(ゲージ圧)に保ち、170 mlで40分間重合させた。その後、少量のエタノールを系

50

内に添加し、重合を停止させた。次いで、未反応のエチレンおよびプロピレンをバージした。得られた溶液を、100℃減圧下で一晩乾燥した。これにより、オレフィンワックス(W1)を得た。

【0078】

製造例2(酸変性オレフィンワックス(W2)の製造)

オレフィンワックス(W1)500gをガラス製反応器に仕込み、窒素雰囲気下160℃にて溶融した。次いで、無水マレイン酸30gおよびジ-*t*-ブチルペルオキシド3gを、反応器に5時間かけて連続供給した。次いで、反応器の内容物を1時間加熱反応させた。反応器の内容物を、溶融状態のまま、10mmHg真空中で0.5時間脱気処理して揮発分を除去した。その後、反応器の内容物を冷却し、酸変性オレフィンワックス(W2)を得た。

【0079】

製造例3(酸変性オレフィンワックス(W3)の製造)

オートクレーブに、触媒(ヘキサン懸濁液)を、チタン成分の量が原子換算で0.007ミリモルとなるように供給した。また、オートクレーブに、エチレンを、全圧が38kg/cm²(ゲージ圧)となるように、連続的に供給した。これら以外は、製造例1と同じ方法で、オレフィンワックス(W3)を得た。なお、オレフィンワックス(W3)の数平均分子量は2400であり、重量平均分子量は6900であり、密度は920kg/m³であり、軟化点は113℃であった。

【0080】

その後、オレフィンワックス(W3)を、製造例2と同じ方法で酸変性し、酸変性オレフィンワックス(W3)を得た。

【0081】

製造例4(オレフィンワックス(W4)の製造)

市販のポリプロピレン(商品名J107G、プライムポリマー社製、MFR30g/10分、密度910kg/m³)をオートクレーブに投入し、窒素雰囲気下、380℃で3時間加熱した。これにより、オレフィンワックス(W4)を調製した。

【0082】

製造例5(酸変性オレフィンワックス(W5)の製造)

市販のポリプロピレン(商品名J107G、プライムポリマー社製、MFR30g/10分、密度910kg/m³)をオートクレーブに投入し、窒素雰囲気下、380℃で3.5時間加熱した。これにより、オレフィンワックス(W5)を調製した。オレフィンワックス(W5)の数平均分子量は3400であり、重量平均分子量は7800であり、密度は900kg/m³であり、軟化点は139℃であった。

【0083】

その後、オレフィンワックス(W5)を、製造例2と同じ方法で酸変性し、酸変性オレフィンワックス(W5)を得た。

【0084】

製造例6(酸変性オレフィンワックス(W6)の製造)

オートクレーブに、プロピレンを装入しなかった。また、オートクレーブに、触媒(ヘキサン懸濁液)を、チタン成分の量が原子換算で0.004ミリモルとなるように供給した。これら以外は、製造例1と同じ方法で、オレフィンワックス(W6)を得た。なお、オレフィンワックス(W6)の数平均分子量は6000であり、重量平均分子量は12000であり、密度は970kg/m³であり、軟化点は144℃であった。

【0085】

その後、オレフィンワックス(W6)を、製造例2と同じ方法で酸変性し、酸変性オレフィンワックス(W6)を得た。

【0086】

製造例7(酸変性オレフィンワックス(W7)の製造)

オレフィンワックス(W4)を、製造例2と同じ方法で酸変性し、酸変性オレフィンワ

10

20

30

40

50

ツクス (W7) を得た。

【0087】

製造例8 (酸変性オレフィンワックス (W8) の製造)

オートクレーブに、触媒 (ヘキサン懸濁液) を、チタン成分の量が原子換算で0.004ミリモルとなるように供給した。また、オートクレーブに、エチレンを、全圧が38kg/cm² (ゲージ圧) となるように、連続的に供給した。これら以外は、製造例1と同じ方法で、オレフィンワックス (W8) を得た。

【0088】

製造例9 (酸変性オレフィンワックス (W9) の製造)

オートクレーブに、プロピレンを装入しなかった。また、オートクレーブに、触媒 (ヘキサン懸濁液) を、チタン成分の量が原子換算で0.004ミリモルとなるように供給した。また、オートクレーブに、エチレンを、全圧が38kg/cm² (ゲージ圧) となるように、連続的に供給した。これら以外は、製造例1と同じ方法で、オレフィンワックス (W9) を得た。

【0089】

<物性測定>

オレフィンワックスの物性を、以下の方法で測定した。その結果を表1に示す。

1. C2含量

オレフィンワックス中のエチレン由来の構成単位を、¹³C-NMRスペクトルの解析によって求めた。測定条件を下記する。

装置 ; AVANCE IIICryo-500型核磁気共鳴装置、ブルカー・バイオスピング社製

測定周波数 ; 125MHz

溶媒 ; オルトジクロロベンゼン / ベンゼン - d6 (4/1v/v)

サンプル濃度 ; 60mg/0.6ml

測定温度 ; 120

スキャン回数 ; 128回

繰返時間 ; 5.5秒

パルス幅 ; 45°

【0090】

2. 数平均分子量 (Mn) および重量平均分子量 (Mw)

オレフィンワックスの数平均分子量および重量平均分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。測定条件を下記する。

装置 ; ゲル浸透クロマトグラフ Alliance GPC 2000型 (Waters社製)

移動相 ; o-ジクロロベンゼン

カラム ; TSKgel GMH6-HT × 2、TSKgel GMH6-HTLカラム × 2 (いずれも東ソー社製)

流速 ; 1.0ml/min

試料 ; 0.15mg/ml o-ジクロロベンゼン溶液

温度 ; 140

検出器 ; 示差屈折計

検量線 ; 市販の単分散標準ポリスチレン (PS)

【0091】

3. 密度

オレフィンワックスの密度を、JIS K 7112 (1999) に準拠して測定した。

【0092】

4. 軟化点

オレフィンワックスの軟化点を、JIS K 2207 (1996) に準拠して測定した。

【0093】

10

20

30

40

50

5. 酸価

オレフィンワックスの酸価を、JIS K 5902(2006)に準拠して測定した。

【0094】

【表1】

表1

No.	C2	Mn	Mw	密度	軟化点	酸価
	mol%	PS換算	PS換算	kg/m ³	°C	mgKOH/g
W 1	98	1300	3100	920	113	0
W 2	98	1700	4800	940	108	60
W 3	96	2800	11000	930	111	30
W 4	2	3900	10000	900	150	0
W 5	2	4600	23000	920	136	45
W 6	100	8600	27000	990	140	16
W 7	2	9000	42000	920	143	45
W 8	96	9400	27000	920	118	0
W 9	100	10000	27000	970	140	0

【0095】

実施例1、2、8、10、12、参考例3、4、5、6、7、9、11、および、比較例1～12

表2～表4に記載の处方で、マトリックス樹脂(A)、フィラー(B)およびオレフィンワックス(C)を、均一にドライブレンドした。その後、得られた混合物を、同方向回転二軸押出機(パーカーコーポレーション社製、HK25D(25mm、L/D=41))を用いて溶融混練した。これにより、熱伝導性組成物のペレットを得た。

【0096】

熱伝導性組成物のペレットを、120で8時間乾燥させた。次いで、射出成形機(ニイガタマシンテクノ社製、ニイガタNN100)を用いて、シリンダー温度280、スクリュー回転数60 rpm、射出圧力130 MPaおよび金型温度90の条件で、熱伝導性組成物のペレットを射出成形した。これにより、熱伝導性組成物の成形品の試験片を得た。なお、試験片の形状を、角板(100mm×100mm×3mm)とした。

【0097】

<評価>

1. 流動性(成形加工性)

熱伝導性組成物の二軸押出機による混練条件を、スクリュー回転数150 rpm、フィード量2kg/hおよび出口温度280に設定し、トルクの定常値(最終)を測定した。

【0098】

2. 外観

試験片(角板)の外観を、目視観察した。そして、表面平滑性を以下の基準で評価した。

5点：直径1mm以上の孔が確認されなかった。

4点：直径1mm以上2mm未満の孔が5個未満確認され、直径2mm以上の孔が確認されなかった。

3点：直径1mm以上2mm未満の孔が5個以上確認され、直径2mm以上の孔が確認されなかった。

2点：直径2mm以上の孔が5個未満確認された。

1点：直径2mm以上の孔が5個以上確認された。

【0099】

3. 熱伝導率

試験片（角板）の熱伝導率を、ASTM E1530に準拠して測定した。

【0100】

【表2】

No.	マトリックス樹脂 (A)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	参考例9
マフィラー (B)	CM1007	45	47	45	47	45	47	47	47	47	47
CB-P15	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
CB-P05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MBT-010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W1	5	3	-	-	2.5	1.5	-	-	-	-	-
W2	-	-	5	3	2.5	1.5	-	-	-	-	-
W3	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
W4	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
W5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
W6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	流動性	トルク	Nm	2.6	2.8	6.8	6.6	5.0	4.3	4.5	2.8
	外観	表面平滑性	目視(点)	4	4	5	5	5	5	5	4
	熱特性	熱伝導率	W/mK	0.56	0.57	0.59	0.59	0.58	0.58	0.57	0.55

表2

【0101】

【表3】

No.	マトリックス樹脂 (A)	CM1007	比較例						比較例6	比較例7
			1	2	3	4	5	6		
配合 フライ (B)	CB-P15	50	50	50	49	49	50	47	47	47
MBT-010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W2	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
W3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W6	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
W7	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
W8	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
W9	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	流動性 外観 熱特性	トルク 表面平滑性 熱伝導率	Nm 目視 (点) W/mK	3.1 3 0.51	3.8 3 0.52	3.2 3 0.51	3.0 4 0.52	5.3 4 0.53	2.9 4 0.52	2.9 4 0.51

表3

【0102】

【表4】

		実施例10	参考例11	実施例12	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
マトリックス樹脂 (A)	CM1007	45	45	47	50	60	70	100	50
CB-P15	-	-	-	-	40	30	-	-	-
CB-P05	50	50	-	50	-	-	-	-	-
MBT-010	-	-	50	-	-	-	-	-	50
W1	5	-	3	-	-	-	-	-	-
W2	-	5	-	-	-	-	-	-	-
W3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合計		100	100	100	100	100	100	100	100
評価	流動性	トルク	Nm	2.7	6.0	12.9	3.1	2.6	2.3
外観	表面平滑性	目視 (点)		5	5	5	3	1	1
熱特性	熱伝導率	W/mK	0.58	0.61	1.26	0.57	0.44	0.41	1.23

表4

【0103】

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

【産業上の利用可能性】

【0104】

本発明の熱伝導性組成物および熱伝導性フィラー複合体は、例えば、放熱材料分野において、好適に用いられる。

フロントページの続き

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特開2021-138913 (JP, A)

特開2007-224265 (JP, A)

特開2014-231603 (JP, A)

特開2013-209539 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08