

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065248 A1

(51) 国際特許分類:

C08K 9/02 (2006.01) H01B 7/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) H01B 7/42 (2006.01)
H01B 3/00 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)
C09K 5/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/031805

(22) 国際出願日: 2020年8月24日(24.08.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-182442 2019年10月2日(02.10.2019) JP

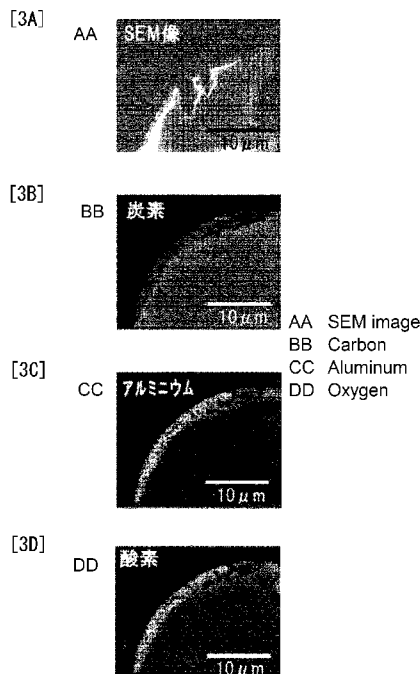
(71) 出願人: 株式会社オートネットワーク技術
研究所(AUTONETWORKS TECHNOLOGIES,

LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市
西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電
装株式会社(SUMITOMO WIRING SYSTEMS,
LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市
西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電
気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC
INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府
大阪市中央区北浜四丁目5番33号
Osaka (JP). 国立大学法人九州大学(KYUSHU
UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY COR-
PORATION) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市
西区元岡744 Fukuoka (JP).

(72) 発明者: 駕海直之(OSHIMI, Naoyuki);
〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14
号 株式会社オートネットワーク技術研究所内

(54) Title: THERMALLY-CONDUCTIVE FILLER, THERMALLY-CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL, WIRE HARNESS, AND PRODUCTION METHOD FOR THERMALLY-CONDUCTIVE FILLER

(54) 発明の名称: 熱伝導性フィラー、熱伝導性複合材料、ワイヤーハーネス、および熱伝導性フィラーの製造方法



(57) Abstract: Provided are: a thermally-conductive filler that has reduced specific gravity and can exhibit high thermal conductivity; a thermally-conductive composite material and a wire harness that contain such a thermally-conductive filler; and a thermally-conductive filler production method capable of producing such a thermally-conductive filler. This thermally-conductive filler has an organic part containing an organic polymer, and an inorganic layer that contains an inorganic material and that covers the surface of the organic part, and is in the form of particles. In addition, this thermally-conductive composite material contains the thermally-conductive filler and a matrix material, wherein the thermally-conductive filler is dispersed in the matrix material. In addition, this wire harness contains the thermally-conductive composite material.

(57) 要約: 比重を小さく抑えながら、高い熱伝導性を発揮することができる熱伝導性フィラー、また、そのような熱伝導性フィラーを含んだ熱伝導性複合材料およびワイヤーハーネス、そのような熱伝導性フィラーを製造することができる熱伝導性フィラーの製造方法を提供する。有機ポリマーを含んだ有機部と、前記有機部の表面を被覆する、無機物質を含んだ無機層と、を有し、粒子状となっている、熱伝導性フィラーとする。また、前記熱伝導性フィラーと、マトリクス材料と、を含み、前記熱伝導性フィラーが前記マトリクス材料中に分散されている、熱伝導性複合材料とする。さらに、前記熱伝導性複合材料を含む、ワイヤーハーネスとする。

Mie (JP). 細川 武広(**HOSOKAWA, Takehiro**);
〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4
号 株式会社オートネットワーク技術研究所
内 Mie (JP). 溝口 誠(**MIZOGUCHI, Makoto**);
〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立
大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人上野特許事務所(**WENO
& PARTNERS**); 〒4600008 愛知県名古屋市
中区栄三丁目 2 1 番 2 3 号 ケイエスイ
セヤビル 8 階 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱伝導性フィラー、熱伝導性複合材料、ワイヤーハーネス、および熱伝導性フィラーの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、熱伝導性フィラー、熱伝導性複合材料、ワイヤーハーネス、および熱伝導性フィラーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電気電子部品を構成する絶縁性部材において、放熱性を高め、通電等による発熱の影響を小さく抑える目的で、有機ポリマー材料に、熱伝導性フィラーが添加される場合がある。熱伝導性フィラーは、多くの場合、アルミナや窒化アルミニウム、窒化ホウ素等、熱伝導性の高い無機化合物より構成される。

[0003] 近年、自動車用エレクトロニクスをはじめとする種々の電気電子部品において、大電流化や集積化が進んでおり、通電時の発熱量が増大する傾向にある。その発熱の影響を抑制する手段として、例えば、自動車用ワイヤーハーネスであれば、電線をフラット化し、電線の表面積を増やすことや、電線を高熱伝導性の外装材に効率良く接触させること等、部材の形状や構造の改良による放熱性の向上が進められている。一方で、電線被覆や電線外装材等、電気電子部品の絶縁性部材を構成する材料自体の熱伝導性を高めることも、放熱性の向上に重要である。

[0004] 有機ポリマー材料等に、多量のフィラーを混合すれば、材料の熱伝導性を高めることができるが、無機化合物よりなるフィラーを多量に有機ポリマー材料に混合すると、材料の比重が大きくなってしまい、電気電子部品を軽量化することが難しくなる。自動車全体の軽量化の観点から、自動車用の電気電子部品においては、軽量化が重要となる。よって、熱伝導性フィラーを含

む材料において、軽量化が望まれる。そのための方法として、フィラーの添加量を少なく抑えることが試みられている。

- [0005] フィラーの添加量を少なく抑えながら、高熱伝導性を維持することを目的として、フィラーの形状や粒子配置に関して、工夫がなされている。例えば、特許文献1では、内部に空隙部を有し、空隙率が所定の範囲とされたフィラーが開示されている。特許文献2では、マトリックスとしての樹脂中に、窒化ホウ素粒子を、一次粒子の積層体である二次粒子を層間剥離させる剥離工程を経ることにより生じた剥離扁平粒子の状態で分散させた、無機有機複合組成物が開示されている。特許文献3では、形状に異方性をもつ高熱伝導性フィラー同士が直接接触して、マトリックス樹脂中で網目構造を形成している高熱伝導性複合体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2019-1849号公報
特許文献2：特開2012-255055号公報
特許文献3：特開2010-13580号公報
特許文献4：特開2012-122057号公報
特許文献5：特開2015-178543号公報
特許文献6：特開2015-108058号公報
特許文献7：特開2003-221453号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] アルミナや窒化アルミニウム、窒化ホウ素に代表される無機化合物は、高い熱伝導性を示す一方、比重が大きく、フィラーとして有機ポリマー材料等に添加して複合材料とした際に、複合材料全体としての比重を小さく保ちながら、高熱伝導性を達成することは、難しい。特に、アルミナ等の酸化物よりなるフィラーは、比重が大きくなりやすい。特許文献1～3に記載される

ように、フィラーの形状や粒子配置の工夫により、無機化合物の添加量をある程度少なく抑えることはできるが、それにも限界がある。フィラーの構成材料を検討することで、フィラー自体の比重を低減することができれば、フィラーを添加した複合材料において、軽量化と高熱伝導性の両立を、さらに高度に達成できる可能性がある。

- [0008] そこで、比重を小さく抑えながら、高い熱伝導性を発揮することができる熱伝導性フィラー、また、そのような熱伝導性フィラーを含んだ熱伝導性複合材料およびワイヤーハーネス、そのような熱伝導性フィラーを製造することができる熱伝導性フィラーの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本開示の熱伝導性フィラーは、有機ポリマーを含んだ有機部と、前記有機部の表面を被覆する、無機物質を含んだ無機層と、を有し、粒子状となっている。
- [0010] 本開示の熱伝導性複合材料は、前記熱伝導性フィラーと、マトリクス材料と、を含み、前記熱伝導性フィラーが前記マトリクス材料中に分散されている。
- [0011] 本開示のワイヤーハーネスは、前記熱伝導性複合材料を含む。
- [0012] 本開示の熱伝導性フィラーの製造方法は、そのままの状態、または化学反応を経て、前記無機層を構成する原料物質を用い、酸性基を有する有機ポリマーを含んだポリマー粒子に対し、表面の前記酸性基に、前記原料物質を結合させる工程を含んで、前記熱伝導性フィラーを製造する。

発明の効果

- [0013] 本開示にかかる熱伝導性フィラーは、比重を小さく抑えながら、高い熱伝導性を発揮することができる熱伝導性フィラーとなる。また、本開示にかかる熱伝導性複合材料およびワイヤーハーネスは、そのような熱伝導性フィラーを含んだものとなる。本開示にかかる熱伝導性フィラーの製造方法は、そのような熱伝導性フィラーを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本開示の一実施形態にかかる熱伝導性フィラーおよび熱伝導性複合材料の構造を説明する模式図である。

[図2]図2は、本開示の一実施形態にかかるワイヤーハーネスを示す側面図である。

[図3]図3Aは、フィラーF1の断面を観察したSEM像である。図3B～3Dは、図3AのSEM像に対応するEDXによる元素分布像であり、図3BはC、図3CはAl、図3DはOの分布を示している。

発明を実施するための形態

[0015] [本開示の実施形態の説明]

最初に、本開示の実施形態を列記して説明する。

[0016] 本開示にかかる熱伝導性フィラーは、有機ポリマーを含んだ有機部と、前記有機部の表面を被覆する、無機物質を含んだ無機層と、を有し、粒子状となっている。

[0017] 上記熱伝導性フィラーは、無機物質のみではなく、有機ポリマーを含んだ有機部を、構成材料として備えるものとなっている。多くの場合、有機ポリマーは、無機物質より比重が小さいため、熱伝導性フィラーが有機ポリマーを含むことにより、熱伝導性フィラーが無機物質のみよりなる場合よりも、熱伝導性フィラー全体としての比重が小さくなる。一方、熱伝導性フィラーの粒子において、無機物質を含んだ無機層が、有機ポリマーを含む有機部の表面を被覆していることにより、フィラー粒子が、他のフィラー粒子、または周囲を囲む他の材料と、無機層において接触し、高い熱伝導性を発揮することができる。このように、熱伝導性フィラーにおいて、比重を小さく抑えながら、高い熱伝導性を確保することが可能となる。

[0018] ここで、前記有機ポリマーは、酸性基を有するとよい。すると、有機部の表面の酸性基との相互作用や化学反応により、無機層を構成する無機物質、あるいはその無機物質となる原料物質を、有機部の表面に結合させやすくなる。その結果、有機部の表面が無機層に被覆された熱伝導性フィラーを、安定に、また簡便に形成することができる。

- [0019] 前記有機ポリマーは、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合物、無水マレイン酸変性ポリマーの少なくとも1種を含有するとよい。それらの有機ポリマーは、比重が小さく、有機部として用いることで、熱伝導性フィラー全体としての比重を小さく抑えやすいうえ、粒子表面に酸性基を安定に露出させるため、それら表面の酸性基との相互作用や化学反応による結合を利用して、表面に無機層を形成しやすい。
- [0020] 前記無機物質は、金属酸化物を含むとよい。金属酸化物は、種々の無機物質の中で、比較的高い熱伝導性を示すとともに、有機ポリマーを含む有機部の表面に、層状に形成しやすい。よって、低比重で熱伝導性に優れた熱伝導性フィラーを構成しやすい。
- [0021] 前記無機物質は、AlおよびMgの少なくとも一方を含有する化合物を含むとよい。AlやMgは、酸化物をはじめとする化合物が、高い熱伝導性を示す。また、AlやMgは、アルコキシドや炭酸塩をはじめとして、有機ポリマー粒子の表面に結合させ、安定な化合物膜を形成することができる原料化合物が、入手しやすい。よって、無機層を、AlやMgを含有する化合物として形成することで、低比重と高熱伝導性を両立する熱伝導性フィラーを、簡便に製造することができる。
- [0022] 前記有機部のみの比重を R_1 、前記熱伝導性フィラー全体としての比重を R_2 とし、無機層比重率 R を $R = (R_2 - R_1) / R_1$ として、前記無機層比重率 R は、5%以上であるとよい。すると、有機部に対して、十分な量を占めて、無機層が形成されることになり、熱伝導性フィラー粒子全体として、高い熱伝導性を確保しやすくなる。
- [0023] 前記有機部のみの比重を R_1 、前記熱伝導性フィラー全体としての比重を R_2 とし、無機層比重率 R を $R = (R_2 - R_1) / R_1$ として、前記無機層比重率 R は、40%以下であるとよい。すると、無機層による熱伝導性向上の効果が飽和するのを避けて、過剰に厚い無機層を形成することによる熱伝導性フィラーの比重の増大を、抑制することができる。
- [0024] 前記熱伝導性フィラー全体としての比重 R_2 は、1.5以下であるとよい。

。この場合には、熱伝導性フィラーの低比重性を、十分に確保することができる。

[0025] 本開示にかかる熱伝導性複合材料は、前記熱伝導性フィラーと、マトリクス材料と、を含み、前記熱伝導性フィラーが前記マトリクス材料中に分散されている。

[0026] 上記熱伝導性複合材料は、上記で説明した、有機ポリマーを含んだ有機部と、その有機部の表面を被覆する無機物質を含んだ無機層とを有する熱伝導性フィラーを含有している。よって、熱伝導性複合材料全体としての比重を小さく抑えながら、熱伝導性フィラーが有する高い熱伝導性を利用して、放熱性を高めることができる。

[0027] ここで、前記マトリクス材料は、有機ポリマーであるとよい。多くの有機ポリマーは、熱伝導性が低い、表面に無機層を有する上記熱伝導性フィラーを混合することで、熱伝導性複合材料全体として、高い放熱性を確保することができる。一方、有機ポリマーは、比重が比較的小さいものが多いが、混合する熱伝導性フィラーが、有機部を含み、比重が小さく抑えられたものであることにより、熱伝導性フィラーを添加した状態でも、比重を小さく抑えることができる。

[0028] 前記熱伝導性複合材料は、比重が1.5以下であるとよい。この場合には、熱伝導性複合材料全体としての比重が、十分に小さく抑えられることになる。

[0029] 前記熱伝導性複合材料は、室温における熱伝導率が、 $1.0\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であるとよい。この場合には、熱伝導性複合材料全体として、十分に高い熱伝導性が確保されることになる。

[0030] 本開示にかかるワイヤーハーネスは、前記熱伝導性複合材料を含んでいる。

[0031] 上記ワイヤーハーネスは、上記で説明した熱伝導性複合材料を含んでいるため、構成部材の比重を小さく抑えながら、高熱伝導率を利用することができる。よって、ワイヤーハーネス全体としての質量を小さく抑えながら、高

い放熱性が得られる。そのため、ワイヤーハーネスの軽量性を保ちながら、ワイヤーハーネスを構成する電線への通電等によって発熱が起こっても、その発熱の影響を、小さく抑えることができる。

[0032] 本開示にかかる熱伝導性フィラーの製造方法は、そのままの状態、または化学反応を経て、前記無機層を構成する原料物質を用い、酸性基を有する有機ポリマーを含んだポリマー粒子に対し、表面の前記酸性基に、前記原料物質を結合させる工程を含んで、前記熱伝導性フィラーを製造する。

[0033] 上記製造方法によれば、有機ポリマーを含んだ有機部の表面に、無機物質を含んだ無機層を形成し、比重が小さく、かつ熱伝導性の高い熱伝導性フィラーを、簡便に製造することができる。

[0034] ここで、前記原料物質は、金属アルコキシドおよび金属炭酸塩の少なくとも一方であるとよい。すると、簡素な化学反応工程によって、ポリマー粒子の表面に金属酸化物を含む無機層を形成し、熱伝導性フィラーを得ることができる。

[0035] [本開示の実施形態の詳細]

以下に、本開示の実施形態にかかる熱伝導性フィラー、熱伝導性複合材料、ワイヤーハーネス、および熱伝導性フィラーの製造方法について、図面を用いて詳細に説明する。本開示の実施形態にかかる熱伝導性フィラーを含んで、本開示の実施形態にかかる熱伝導性複合材料が構成される。また、本開示の実施形態にかかる熱伝導性複合材料を含んで、本開示の実施形態にかかるワイヤーハーネスが構成される。さらに、本開示の実施形態にかかる製造方法によって、本開示の実施形態にかかる熱伝導性フィラーを製造することができる。

[0036] 本明細書において、各種物性値は、特記しない限り、室温、大気中にて計測されるものとする。また、本明細書において、ある成分が、ある材料の主成分であるとは、その成分が、その材料を構成する全成分の質量に対して、50質量%以上を占めている状態を指す。

[0037] <熱伝導性フィラー>

まず、本開示の一実施形態にかかる熱伝導性フィラー（以下、単に「フィラー」と称する場合がある）について説明する。図1に示すように、本開示の一実施形態にかかる熱伝導性フィラー10は、有機部11と、無機層12とを有しており、粒子状となっている。無機層12は、有機部11の表面を被覆している。

[0038] 有機部11および無機層12の具体的な材料については、後に説明するが、有機部11は、有機ポリマーを含んでいる。一方、無機層12は、無機物質を含んでいる。多くの有機ポリマーは、無機物質よりも、小さな比重を有している。一方、多くの無機物質は、有機ポリマーよりも高い熱伝導率を有している。

[0039] 本実施形態にかかる熱伝導性フィラー10は、比重の小さい有機ポリマーを含む有機部11を有することにより、全体が無機物質よりなる場合と比較して、全体としての比重を小さくすることができる。一方、本実施形態にかかる熱伝導性フィラー10は、有機部11の表面を被覆して、無機層12を有している。無機層12は、高い熱伝導性を有しており、フィラー10全体としての熱伝導性を高めることができる。図1に示すように、フィラー粒子10の表面の無機層12が、そのフィラー粒子10を取り囲むマトリクス材料2や、他のフィラー粒子10の表面の無機層12と接触することで、フィラー粒子10とマトリクス材料2の間、またフィラー粒子10の間の熱伝導に寄与する。有機部11の表面にのみ無機層12が設けられているため、フィラー粒子10全体としての体積は、有機部11によって確保しながら、小体積の無機層12によって、熱伝導性を発揮することができる。隣接するフィラー粒子10が、表層の無機層12を介して、相互に接触することによって、熱伝導経路を形成することができる。

[0040] フィラー10の質量の増加を避ける観点から、フィラー10全体としての比重は、1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、1.2以下であるとよい。一方、比重を小さく抑えすぎることにより、無機層12を十分な厚さで形成できなくなることを避ける観点から、フィラー10全体としての比重は

0.3以上、好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.9以上であるといよい。フィラー10の比重は、例えば、比重計を用いて、粉末状のフィラー10の真密度として計測することができる。なお、フィラー10全体としての比重は、後に無機層12の割合について説明する式(1)において、比重R2として用いられる。

[0041] ここで、有機部11および無機層12を構成する材料等について説明する。上記のように、有機部11は、有機ポリマーを含んでいる。好ましくは、有機部11は、有機ポリマーを主成分として含んでいる。有機部11を構成する有機ポリマーは、各種樹脂、エラストマー、ゴム等、いかなる有機ポリマーであってもよい。しかし、有機部11を構成する有機ポリマーは、酸性基を有するものであることが好ましい。有機ポリマーが酸性基を有することで、後に説明するように、有機部11となるポリマー粒子の表面に、無機層12となる原料無機化合物を結合させて無機層12を形成する際に、有機ポリマーの酸性基と原料無機化合物との間に結合を形成し、安定な無機層12を簡便に形成しやすいからである。

[0042] 有機ポリマーに含まれる酸性基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、スルホン酸基、リン酸基等を例示することができる。これらの酸性基のうち、カルボン酸基を有する有機ポリマーが、低比重性および入手容易性において、特に好ましい。カルボン酸基を有する有機ポリマーの具体例として、有機部11は、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合物、無水マレイン酸変性ポリマーの少なくとも1種を含むことが好ましい。それらのポリマーは、比重が小さいうえ、ポリマー粒子とした際に、表面に酸性基を安定に露出させやすい。

[0043] 有機部11を構成する有機ポリマーは、1種のみであっても、2種以上が混合されてもよい。有機部11の比重を、無機層12の比重よりも小さく保てる限りにおいて、つまり、有機部11のみでの比重を、フィラー10全体としての比重よりも小さく保てる限りにおいて、有機部11は、有機ポリマー以外に、難燃剤、安定化剤、酸化防止剤等、有機物あるいは無機物よりな

る各種添加剤を、適宜含んでいてもよい。また、有機部 11 は、無機層 12 との間に、適宜、界面活性剤等、表面処理剤の層を有していてもよい。

[0044] フィラー 10 全体としての比重を小さく抑える観点から、有機部 11 の比重も小さい方が好ましく、例えば、1.2 以下、好ましくは 1.0 以下であるとよい。有機部 11 の比重に特に下限は設けられないが、有機ポリマー粒子の比重は、概ね 0.8 以上である。有機部 11 は、粒子状となっており、その粒径（平均粒径 D50；以下においても同様）は、特に限定されるものではないが、無機層 12 の厚さに対して過度に小さくならないようにすることで、フィラー 10 全体としての比重を小さく抑えられるようにする等の観点から、1 μm 以上、さらには 5 μm 以上であることが好ましい。一方、フィラー 10 が添加されるマトリクス材料 2 の特性への影響を小さく抑える、比表面積を大きくする等の観点から、有機部 11 の粒径は、100 μm 以下、さらには 50 μm 以下であることが好ましい。

[0045] 上記のように、無機層 12 は、無機物質を含んでいる。好ましくは、無機層 12 は、無機物質を主成分として含んでいる。無機物質の種類は特に限定されるものではなく、金属、または無機化合物等の非金属のいずれであってもよい。有機部 11 の粒子の表面に、安定な無機層 12 を簡便に形成する等の観点から、好ましくは、無機層 12 は、無機物質として、無機化合物、特に金属化合物を含んでいるとよい。ここで、金属化合物を構成する金属元素には、B、Si 等、半金属も含むものとする（以降においても同じ）。

[0046] 無機層 12 を構成する金属化合物としては、金属元素を含む酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物、炭窒化物、炭酸化物、水酸化物、ホウ化物等、また、金属のシリケート、アルミネート、チタネート等を例示することができる。熱伝導性に優れ、有機部 11 の表面に安定に膜状の無機層 12 を形成しやすい等の観点から、無機層 12 は、各種の金属化合物のうち、金属酸化物を含むことが好ましい。無機層 12 が、金属酸化物を主成分としてなっていれば、特に好ましい。金属酸化物は、金属窒化物や金属炭化物よりも比重が大きくなりやすいため、フィラー 10 において、有機部 11 と共存する無機層

12として形成されることで、有機部11による比重低減の効果を、大きく享受することができる。

[0047] 無機層12を構成する無機物質は、種々の金属化合物の中でも、AlおよびMgの少なくとも一方を含有する化合物を含んでいることが好ましい。特にAlを含んでいることが好ましい。また、AlやMgは、酸化物を構成していることが好ましい。酸化物をはじめとするAlやMgの化合物は、高い熱伝導性を示すとともに、市販の原料化合物を用いて、粒子状の有機部11の表面に、安定に、また強固に付着した膜状の無機層12として、形成しやすいからである。

[0048] 無機層12を構成する無機物質は、1種であっても、複数であってもよい。また、複数の無機物質を用いる場合に、それらの無機物質は混在していても、さらには複合体を形成していてもよく、あるいは層状に積層されていてもよい。さらに、無機層12は、無機物質のみならず、各種添加剤や反応残渣等、有機物質をあわせて含むものであってもよい。また、マトリクス材料2が有機ポリマーを含む場合に、無機層12の表面に、マトリクス材料2との親和性を高める等の観点から、有機膜が設けられていてもよい。しかし、隣接するフィラー粒子10の間で、無機層12どうしの直接の接触によって、熱伝導性を高める観点からは、そのような有機膜は設けられない方が好ましい。無機層12は、有機部11の表面の少なくとも一部を被覆していればよいが、フィラー粒子10とマトリクス材料2の間、また隣接するフィラー粒子10の間で、無機層12を介した接触を十分に確保する観点から、無機層12は、少なくとも、有機部11の表面積の半分以上、さらには、不可避免的な欠陥等を除いて、有機部11の表面全域を被覆していることが好ましい。

[0049] フィラー10において、無機層12が占める割合は、特に限定されるものではないが、下記の式(1)で規定される無機層比重率Rが、5%以上であることが好ましい。

$$R = (R_2 - R_1) / R_1 \quad (1)$$

ここで、R 1 は、有機部 1 1 のみの比重を指し、R 2 は、フィラー 1 0 全体としての比重を指す。無機層比重率 R が大きいほど、フィラー 1 0 において無機層 1 2 が占める領域の割合が大きいことを示す。なお、有機部 1 1 の状態は、無機層 1 2 の形成によって実質的に変化しないので、有機部 1 1 の比重 R 1 は、フィラー 1 0 を製造する際に用いるポリマー粒子の比重で代用することができる。

[0050] 無機層比重率 R が 5 % 以上であれば、フィラー 1 0 が十分な体積の無機層 1 2 を有することにより、フィラー 1 0 全体としての熱伝導性を十分に高めやすい。無機層比重率 R は、1 0 % 以上、また 2 0 % 以上であれば、さらに好ましい。また、フィラー粒子 1 0 全体に対して、無機層 1 2 は、質量比で 9 質量 % 以上、また体積比で 3 体積 % 以上を占めることが好ましい。無機層 1 2 の厚さとしては、平均値で、フィラー粒子 1 0 の粒径の 1 % 以上を占めることが好ましい。

[0051] 一方、フィラー粒子 1 0 において、無機層 1 2 が占める割合を大きくしすぎても、フィラー 1 0 の熱伝導性の向上効果が飽和するとともに、有機部 1 1 の含有によってフィラー粒子 1 0 の比重を小さく抑える効果が、小さくなる。それらの現象を避ける観点から、無機層比重率 R を、5 0 % 以下、さらには 4 0 % 以下としておくことが好ましい。なお、フィラー粒子 1 0 において、無機層 1 2 が占める領域は、有機部 1 1 の粒径に比べて薄いため、フィラー粒子 1 0 全体としての粒径は、有機部 1 1 の粒径と大きくは変わらず、1 μ m 以上、さらには 5 μ m 以上、また 1 0 0 μ m 以下、さらには 5 0 μ m 以下であることが好ましい。

[0052] 以上のように、本実施形態にかかる熱伝導性フィラー 1 0 は、有機部 1 1 の表面に無機層 1 2 が形成された二重構造を有することにより、熱伝導性を高く保ちながら、フィラーが無機物質のみよりなる場合よりも、比重が低減されたものとなる。よって、後に説明する熱伝導性複合材料のように、他の物質と組み合わせて複合材料とすることで、複合材料全体としての比重を著しく増大させることなく、複合材料の熱伝導性を高めるものとなる。

[0053] <熱伝導性フィラーの製造方法>

次に、上記の熱伝導性フィラー１０を製造することができる、本開示の一実施形態にかかる熱伝導性フィラーの製造方法について説明する。熱伝導性フィラー１０は、有機部準備工程と、無機層形成工程とを実施することで、製造することができる。

[0054] 有機部準備工程においては、製造されるフィラー１０において有機部１１となる、有機ポリマーを含んだポリマー粒子を準備する。ポリマー粒子は、液相合成等の化学的方法や、粉碎等の物理的方法によって、所望の化学組成を有する有機ポリマー材料を、所望の粒径を有する粒状体とすればよい。好ましくは、有機ポリマーとして酸性基を有するものを用いれば、次の無機層形成工程において、無機化合物を含む無機層１２を、簡便に形成することができる。

[0055] 次に、無機層形成工程において、ポリマー粒子の表面に、無機層１２を形成する。この際、製造されるフィラー１０において無機層１２を構成する無機物質そのものを、原料物質としてポリマー粒子の表面に配置する直接形成法をとっても、あるいは、適宜化学反応を経ることで無機層１２を構成する無機物質となる原料物質を、ポリマー粒子の表面に配置する間接形成法をとってもよい。直接形成法をとる場合には、ポリマー粒子の表面に配置した原料物質が、そのままの状態、無機層１２となる。直接形成法としては、蒸着、析出等を例示することができる。一方、間接形成法をとる場合には、原料物質をポリマー粒子の表面に配置した後、化学反応を起こすことで、無機層１２を形成することになる。間接形成法としては、原料物質をポリマー粒子の表面に、静電的相互作用（イオン結合）等の相互作用により、または化学反応を経て、結合させたうえで、その結合した原料物質に対して化学反応を行うことで、所望の組成の無機層１２を形成する方法を挙げることができる。特に、ポリマー粒子が酸性基を有する有機ポリマーを含み、表面に酸性基を露出させている場合には、相互作用または化学反応を介した原料化合物の結合を、簡便に、また強固に達成しやすい。

[0056] 酸性基を表面に有するポリマー粒子に対して、原料化合物の結合を経て無機層形成工程を実施する場合には、まず、分散媒（溶媒）中にポリマー粒子の構成材料と、無機層 1 2 を構成する無機物質となる原料化合物の両方が含有された原料液を調製すればよい。原料液中において、ポリマー粒子は、固体粒子の状態で分散されていても、溶解していてもよい。また、原料液中において、無機層を構成する無機物質となる原料化合物は、液状で存在している必要があり、分散媒（溶媒）に溶解した状態のほか、熔融状態にあってもよい。あるいは微分散した状態にあってもよい。以下に、原料液中において、ポリマー粒子が固体粒子の状態で分散され、無機層を構成する原料化合物が溶解した状態にある形態について、説明する。この場合に、原料溶液を構成する分散媒（溶媒）は、ポリマー粒子を溶解させることなく分散させるとともに、無機層 1 2 を形成するための原料化合物を溶解させることができるものであれば、特に限定されず、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）等の有機溶媒、イソブチルアルコール等のアルコール類を例示することができる。

[0057] 原料液を調製するに際し、例えば、最初に分散媒中にポリマー粒子を添加して十分に攪拌し、ポリマー粒子を分散させればよい。次に、ポリマー粒子の分散液に無機層 1 2 となる原料化合物を添加し、攪拌等により、溶解させればよい。この操作で、ポリマー粒子の表面の酸性基に、静電的相互作用（イオン結合）等の相互作用により、あるいは化学反応を経て、原料化合物を結合させる。原料化合物を、ポリマー粒子の酸性基に結合可能な状態とするために、原料化合物の分解等が必要な場合や、原料化合物とポリマー粒子の酸性基の間で、化学反応を経て結合を形成する場合に、それら分解や化学反応に、加熱や反応剤の添加が必要であれば、適宜、攪拌と合わせて、それらの操作を行えばよい。

[0058] 原料化合物をポリマー粒子の表面に結合させると、次に、原料化合物に対して、化学反応を起こし、無機層 1 2 を構成する所望の無機物質への変換を行えばよい。この際、必要な化学反応の種類に応じた操作を行えばよく、例

えば、攪拌に加えて、加熱、反応剤の添加、酸素等の気体分子との接触等を行えばよい。攪拌以外に、加熱または大気との接触、またはそれら両方のみで、原料化合物からの変換を完了することができれば、簡便に無機層 12 を形成することができ、好ましい。

[0059] 無機層形成工程において、有機部 11 の表面に無機層 12 を形成した後、適宜、濾過等によって生成物を単離すればよい。さらに、加熱乾燥や真空乾燥を行って、揮発成分を除去することで、熱伝導性フィラー 10 を得ることができる。

[0060] 無機層形成工程において用いる原料化合物としては、ポリマー粒子の分散液中、あるいはポリマー粒子の表面で、含金属イオンを形成しうるものを用いることが好ましい。具体的な化合物の種類は特に限定されず、そのような原料化合物の好適な例として、金属アルコキシドおよび金属炭酸塩を挙げることができる。原料化合物として金属アルコキシドを用いる場合には、ポリマー粒子の分散液に金属アルコキシドを添加し、加熱しながら攪拌を行えばよい。金属アルコキシドは、加水分解を起こし、アルコールの発生を伴いながら、金属水和物を形成する。特に、ポリマー粒子の表面や分散媒中に微量の酸性基が存在すると、その周辺で金属水和物の生成速度が速くなる。生じた金属水和物は、ポリマー粒子表面の酸性基との間に、イオン結合を形成し、膜の状態、ポリマー表面に強固に結合することになる。その後、適宜反応液を加熱し、分散媒を乾燥させることで、大気中の酸素による酸化を経て、金属水酸化物および金属酸化物の少なくとも一方を含んだ無機層 12 を有する、熱伝導性フィラー 10 が得られる。多くの場合、無機層 12 における酸化は、金属酸化物の状態まで進む。金属アルコキシドの種類は、特に限定されるものではなく、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等を例示することができるが、アルミニウムイソプロポキシドやマグネシウムエトキシドが、安全性や入手容易性において、利用しやすい。

[0061] 原料化合物として金属炭酸塩を用いる場合には、塩基性炭酸塩をポリマー粒子の分散液に添加すると、金属水酸化物が、ポリマー粒子の表面で形成さ

れ、ポリマー粒子の表面に強固に結合して、膜を構成する。その後、上記アルコキシドの場合と同様に、適宜反応液を加熱し、分散媒を乾燥させることで、大気中の酸素による酸化を経て、金属水酸化物および金属酸化物の少なくとも一方を含んだ無機層 12 を有する熱伝導性フィラー 10 が得られる。多くの場合、無機層 12 における酸化は、金属酸化物の状態まで進む。

[0062] <熱伝導性複合材料>

次に、本開示の一実施形態にかかる熱伝導性複合材料（以下、単に複合材料と称する場合がある）について説明する。本実施形態にかかる熱伝導性複合材料 1 は、図 1 に示すように、上記で説明した本開示の実施形態にかかる熱伝導性フィラー 10 と、マトリクス材料 2 とを含んでいる。マトリクス材料 2 の中に、フィラー 10 が分散されている。

[0063] 本実施形態にかかる複合材料 1 は、上記で説明した有機部 11 の表面に無機層 12 を有する熱伝導性フィラー 10 を含んでいるため、無機層 12 によって付与される高熱伝導性により、複合材料 1 全体として、高い熱伝導性を示し、放熱性に優れたものとなる。同時に、有機部 11 による熱伝導性フィラー 10 の低比重化の効果により、複合材料 1 全体として、比重の小さいものとなる。

[0064] マトリクス材料 2 の種類は、特に限定されるものではないが、マトリクス材料 2 は、有機ポリマーを含むことが好ましく、有機ポリマーを主成分とするものであれば、より好ましい。マトリクス材料 2 を構成する具体的な有機ポリマーは、特に限定されるものではなく、フィラー 10 の有機部 11 を構成する有機ポリマーと同じものであっても、異なるものであってもよいが、有機部 11 は、ポリマー粒子の入手可能性や無機層 12 の形成可能性から、構成材料の選択における自由度が限られるのに対し、マトリクス材料 2 はそのような制約を受けないので、有機部 11 とは異なる材料から、所望の特性を有するものを選択することが好ましい。

[0065] マトリクス材料 2 を構成する有機ポリマーの具体例としては、各種樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴム等を挙げることができる。有機ポリマーとして

樹脂材料を用いる場合には、所望の用途に応じて、硬化性樹脂でも、熱可塑性樹脂、溶剤に溶解可能なプラスチックでもよい。マトリクス材料 2 を構成する樹脂の種類としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ乳酸、ポリスチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、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、ポリフェニレンスルフィド、およびエポキシ樹脂、またはこれらの樹脂同士の共重合体やポリマーアロイが挙げられる。マトリクス材料 2 は、有機ポリマーを 1 種のみ含むものであっても、複数含むものであってもよい。また、マトリクス材料 2 は、有機ポリマーの他に、難燃剤、充填剤、着色剤等の添加剤を適宜含んでいてもよい。

[0066] マトリクス材料 2 自体の比重も、特に限定されるものではないが、フィラー 10 を添加した複合材料 1 全体としての比重を小さく抑える観点から、1.5 以下に抑えておくことが好ましい。マトリクス材料 2 の比重に特に下限は設けられないが、マトリクス材料 2 として有機ポリマーを用いる場合に、その比重は、おおむね 0.8 以上となる。また、マトリクス材料 2 自体の熱伝導率も特に限定されるものではないが、フィラー 10 を添加した複合材料 1 全体として、高い熱伝導率を確保する観点から、 $0.1 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上としておくことが好ましい。マトリクス材料 2 の熱伝導率に特に上限は設けられないが、マトリクス材料 2 として有機ポリマーを用いる場合に、その熱伝導率は、おおむね $0.6 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下となる。なお、マトリクス材料 2 や複合材料 1 の比重は、水置換法等によって測定することができる。また、それらの材料の熱伝導率は、レーザーフラッシュ法、熱線法等により、測定することができる。

[0067] 本実施形態にかかる複合材料 1 において、フィラー 10 の含有量は、複合材料 1 全体として、所望の比重と熱伝導性が得られるように、適宜定めれば

よい。フィラー１０の含有量を多くするほど、複合材料１の熱伝導性が高くなるので、所望の熱伝導性が得られる含有量を下限として、フィラー１０の含有量を定めればよい。例えば、複合材料１の熱伝導率が、フィラー１０を添加しないマトリクス材料２の熱伝導率の５倍以上、さらには６倍以上となるように、フィラー１０の含有量を定めればよい。あるいは、複合材料１の熱伝導率が、 $1.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、さらには $1.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上となるように、フィラー１０の含有量を定めればよい。なお、複合材料１の熱伝導率は高いほど好ましいものではあるが、フィラー１０の過剰な添加による比重の増大を避ける観点から、マトリクス材料２の熱伝導率の５０倍以下、さらには３０倍以下、また $8.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、さらには $5.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下に留めておくといよい。

[0068] 一方、複合材料１において、フィラー１０の含有量を多くするほど、複合材料１全体としての比重が大きくなる場合は、フィラー１０の含有量の上限を、所望の範囲に複合材料１の比重を抑えられる含有量として、定めればよい。例えば、複合材料１の比重が、フィラー１０を添加しないマトリクス材料２の比重の１．３倍以下、さらには１．２倍以下に抑えられるように、フィラー１０の含有量を定めればよい。あるいは、複合材料１の比重の値が、１．５以下、さらには１．４以下に抑えられるように、フィラー１０の含有量を定めればよい。なお、複合材料１の比重は、小さいほど好ましいものであり、下限は特に定められない。

[0069] フィラー１０の含有量を、複合材料１全体にフィラー１０が占める割合で規定する場合には、フィラー１０の含有量は、複合材料１の熱伝導性の十分な向上を図る観点から、おおむね、４０体積％以上とすればよい。一方、複合材料１の比重の増大を抑える観点から、６０体積％以下とすればよい。また、フィラー１０の含有量は、図１に示すように、隣接するフィラー粒子１０の無機層１２が接触し、熱伝導経路が形成されるように選択することが好ましい。

[0070] 以上のように、本実施形態にかかる複合材料１は、高熱伝導性と低比重を

両立するものである。よって、本複合材料 1 は、次に説明するワイヤーハーネスのように、軽量性と放熱性の両方が求められる部材を構成する材料として、好適に用いることができる。本実施形態にかかる複合材料 1 は、上記で説明した製造方法で製造した粉末状のフィラー 10 を、所定の配合比でマトリクス材料 2 に混合することにより、製造することができる。

[0071] <ワイヤーハーネス>

最後に、本開示の実施形態にかかるワイヤーハーネスについて説明する。本実施形態にかかるワイヤーハーネスは、上記で説明した本開示の実施形態にかかる熱伝導性複合材料 1 を含むものである。図 2 に示すように、ワイヤーハーネス 5 は、電線導体の外周に絶縁被覆を設けた絶縁電線 51 の端末部に、接続端子（不図示）を含んだコネクタ 52 が設けられたものである。ワイヤーハーネス 5 において、絶縁電線 51 が複数束ねられていてもよく、この場合に、絶縁電線 51 を束ねる外装材として、テープ 53 が用いられる。

[0072] 本実施形態にかかるワイヤーハーネス 5 において、上記で説明した本開示の実施形態にかかる複合材料 1 は、放熱性が求められる種々の部材を構成することができる。主に、マトリクス材料 2 としての有機ポリマーにフィラー 10 が添加された複合材料 1 を、絶縁性の部材として用いることが好ましい。そのような絶縁性の部材として、絶縁電線 51 を構成する絶縁被覆、絶縁電線 51 の外側に配置されるテープ 53 や保護管等の外装材、構成部材間の固定や止水に用いられる接着剤、コネクタ 52 を構成するコネクタハウジング等を例示することができる。

[0073] 近年、自動車分野において、中でも電気自動車やハイブリッド車において、電線に流される電流が大きくなり、それに伴って、電線から発生する熱量が大きくなる傾向がある。また、多数の電線や電気接続部材が近接して配置されるようになってきている。これらの場合に、ワイヤーハーネス 5 を構成する各種部材が、高い放熱性を有することが、電線や電気接続部材からの放熱の影響を小さく抑える観点から、重要である。ワイヤーハーネス 5 において、そのように放熱の影響を受ける可能性のある部材を、高い熱伝導性を有

する上記複合材料 1 を用いて構成することにより、効率的に放熱を行うことが可能となる。また、自動車分野において、構成部材の軽量化は重要な課題であり、比重が小さく抑えられた上記複合材料 1 を用いることで、ワイヤーハーネス 5 の軽量化にも貢献することができる。

実施例

[0074] 以下、実施例を示す。本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。以下、特記しない限り、試料の作製および評価は、大気中、室温にて行っている。

[0075] [1] フィラーの構造と特性

まず、本開示の実施形態にかかるフィラーの構造を確認するとともに、フィラーを添加した複合材料において、どのような比重と熱伝導性が得られるかを確認した。

[0076] [試験方法]

(1) フィラーの準備

まず、有機部を構成する樹脂の種類を変化させて、F 1 ~ F 3 の 3 種のフィラーを合成した。以下、各フィラーの合成方法について説明する。

[0077] ・フィラー F 1

ポリアクリル酸粒子（平均分子量 1, 0 0 0, 0 0 0 ; 富士フイルム和光純薬社製）5 g を、トルエン 1 0 0 m L に懸濁した。その懸濁液を攪拌しながら、アルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業社製）1 0 g を加え、1 1 0 °C に加熱して還流攪拌した。さらに、加熱還流攪拌を続けながら、純水を 1 0 m L 加え、4 0 時間加熱還流攪拌を続けた。その後、反応液を室温に戻して濾過し、得られた固形成分を、1 0 0 °C で 4 8 時間乾燥して、フィラー F 1 を得た。なお、用いたポリアクリル酸粒子の平均粒径は、4 0 μ m であった。

[0078] ・フィラー F 2

カルボン酸変性ポリプロピレン（PP）（アディバント社製「ポリボンド 1 0 0 1」）の凍結粉碎品 5 g を、イソブチルアルコール 1 0 0 m L に懸

濁した。その懸濁液を攪拌しながら、アルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業社製）10 gを加え、110℃に加熱して還流攪拌した。さらに、加熱還流攪拌を続けながら、純水を10 mL加え、40時間加熱還流攪拌を続けた。その後、反応液を室温に戻して濾過し、得られた固形成分を、100℃で48時間乾燥して、フィラーF2を得た。なお、用いたカルボン酸変性PP粉砕品の平均粒径は、35 μmであった。

[0079] ・フィラーF3

無水マレイン酸変性SEBS（MAH-SEBS；旭化成社製「タフテック M1911」）5 gを、200 mLのTHFに溶解し、攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業社製）10 gを加えた。その溶液を80℃に加熱して2時間還流攪拌した。さらに、反応液に純水20 mLを加えて乳濁させた後、攪拌を続けながら、100℃に加熱してTHFを留去した。その後さらに、110℃での加熱還流攪拌を40時間続けた。得られた反応液を室温に戻して濾過し、固形成分を、100℃で48時間乾燥して、フィラーF3を得た。一連の反応を経た後、MAH-SEBSは、平均粒径40 μmの粒子状となっていた。

[0080] 上記フィラーF1～F3に加えて、参照用に、以下3種のフィラーを準備した。

- ・PAA：ポリアクリル酸粒子（平均分子量1,000,000；富士フィルム和光純薬社製）－フィラーF1の合成に用いたのと同じもの
- ・CA-PP：カルボン酸変性PP（アディバント社製「ポリボンド 1001」）の凍結粉砕品－フィラーF2の合成に用いたのと同じもの
- ・アルミナ：昭和電工社製 充填用丸み状アルミナ（1～80 μm径；平均粒径40 μm）

[0081] （2）複合材料の調製

上記で準備した各フィラーをマトリクス材料に分散させ、試料A1～A3および試料B1～B5にかかる複合材料を調製した。ここで、複合材料を構成するマトリクス材料は、以下の2液系エポキシ樹脂の硬化物とした。

・エポキシ主剤：ビスフェノールAのグリシジルエーテル（三菱化学社製「JER 828」；エポキシ当量：190 g / eq.）

・エポキシ硬化剤：アミンタイプ（三菱化学社製「ST 12」；アミン価：345～385 KOH mg / g）

[0082] 後の表2に示す質量比で、各種フィラーとエポキシ主剤、エポキシ硬化剤を、常温にてメノウ乳鉢で混合し、常温真空下で1分間脱泡した。そして、混合物を、熱プレス成形機により、100℃にて10分間加熱し、硬化させた。硬化体のうち、目視にて気泡が確認されない部分を切り出して、樹脂硬化物試験片（10 mm × 10 mm × 1 mm）を作製した。なお、表2に示したフィラーの添加量は、下記のように測定された比重に基づいて、容量当たりの配合量が50体積%（試料B5のみ31体積%）となるように、設定したものである。試料B1については、フィラーを添加せず、エポキシ樹脂のみから樹脂硬化物試験片を作製した。

[0083] （3）フィラーの構造の評価

フィラーF1～F3について、走査電子顕微鏡（SEM）による観察を行い、構造を評価した。具体的には、フィラー粒子を樹脂に包埋して切断し、断面をSEMにて観察した。また、SEM観察と合わせて、エネルギー分散型X線分析（EDX）による測定も行い、断面におけるCおよびAlの分布を評価した。

[0084] さらに、各フィラーについて、電子比重計（アルファーマイラージュ社製）を用いて、比重（真密度）を測定した。各フィラーを構成するポリマー粒子およびアルミナフィラーについても、同様に比重を測定した。

[0085] （4）複合材料の特性評価

上記で作製した各樹脂硬化物試験片に対して、密度および熱伝導率を測定した。密度は水中置換法によって測定した。熱伝導率は、熱伝導装置（NETZSCH社製「LFA 447」）を用い、レーザーフラッシュ法にて測定した。

[0086] [試験結果]

(フィラーの構造)

図3Aに、フィラーF1の断面のSEM観察像（二次電子像）を示す。明るい箇所ほど、二次電子の検出量が多くなっており、帯電が大きいことを示している。また、図3B～3Dに、それぞれ、図3AのSEM観察に対応するEDX測定によって得られた、C、Al、Oの分布像を示す。明るい箇所ほど、各元素の濃度が高くなっている。なお、像を掲載したフィラーは、直径約40 μ mのものである。

[0087] 図3AのSEM像によると、明るく観察される粒状部の表面に、比較的暗く観察される層状の領域が観察されている。層の厚さは、約2 μ mとなっており、樹脂粒子の粒径の約5%に対応する。明るく観察されている粒状部は、帯電が大きくなっており、有機物であるポリマー粒子に由来する部位に、対応づけることができる。一方、層状の部位は、帯電が小さく、無機物質より構成されていると考えられる。

[0088] さらに、図3BのC（炭素）の分布像を見ると、SEMで観察された粒状部において高密度となっており、表面の層状部では、その密度はかなり低くなっている。一方、図3CのAl（アルミニウム）の分布像を見ると、表面の層状部では高密度のAlが観測されているのに対し、内部の粒状部では、Alはほぼ検出されていない。また、図3DのO（酸素）の分布像を見ると、おおむね、図3CでAlが多く分布している箇所に、Oも多く分布している。

[0089] これらの観察結果から、内部の粒状部を、ポリマー粒子に由来する有機部に対応づけることができる。一方、表面の層状部を、アルミニウムプロポキシドを原料として形成されたAl酸化物（あるいは水酸化物）より構成される、無機層に対応づけることができる。また、有機部には、Al化合物の侵入等、無機層の形成による影響が実質的に及んでいないことが分かる。以上より、フィラーが、有機部の表面を無機層が被覆した二重構造を有する粒状体として形成されていることが、確認された。結果の掲載は省略するが、フィラーF2、F3についても、同様の二重構造が観察された。

[0090] 次に、各フィラーについて、フィラー全体、およびフィラーを構成するポリマー粒子の比重の計測結果を、表 1 に示す。それらの比重をもとに式（1）によって算出した無機層比重率 R についても、表中に合わせて示す。

[表1]

フィラー	比重		無機層比重率 R [%]
	フィラー全体	ポリマー粒子	
F1	1.40	1.20	16.7
F2	1.15	0.91	26.4
F3	1.10	0.90	22.2
アルミナ	4.0	—	—

[0091] 表 1 によると、フィラー F 1 ～ F 3 のいずれにおいても、ポリマー粒子より構成される有機部の表面に無機層を形成したことにより、比重が、ポリマー粒子のみの場合よりも増加している。しかし、それらフィラーの比重は、いずれも、1.5 以下となっており、4.0 とのアルミナフィラーの比重よりも、かなり小さく抑えられている。このように、フィラーを、無機物質のみから構成するのではなく、有機部の表面に無機物質を層状に有する二重構造とすることにより、フィラー全体としての比重を、大きく低減することができる。

[0092] （複合材料の特性）

表 2 に、試料 A 1 ～ A 3 および試料 B 1 ～ B 5 にかかる複合材料について、フィラーおよびマトリクス材料の配合比（単位：質量％）、およびフィラーの配合量（単位：体積％）とともに、比重および熱伝導率の計測結果をまとめる。

[0093]

[表2]

		比重	試料番号							
			A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5
フィラー	F1	1.40	54							
	F2	1.15		49						
	F3	1.10			48					
	PAA	1.20					50			
	CAPP	0.91						43		
	アルミナ	4.0							77	60
エポキシ主剤		1.20	31	34	35	67	33	38	15	27
エポキシ硬化剤			15	17	17	33	17	19	8	13
フィラー配合量 (vol%)			50	50	50	0	50	50	50	31
比重			1.30	1.17	1.15	1.20	1.20	1.06	2.60	2.07
熱伝導率 (W/m・K)			1.34	1.25	1.18	0.18	0.20	0.19	1.75	0.91

[0094] 表2によると、汎用的に熱伝導性フィラーとして用いられているアルミナフィラーを50体積%添加した試料B4においては、フィラーを添加していない試料B1と比較して、熱伝導率が大幅に向上しているものの、比重が、2倍以上に大きくなっている。試料B5において、フィラーの添加量を、熱伝導率が1.0W/(m・K)を下回る31体積%まで低下させてもなお、比重は、試料B1の1.7倍程度となっている。このように、フィラーとして、無機物質のみを用いると、複合材料の比重が大きくなってしまう。

[0095] 一方で、試料B2、B3では、マトリクス材料に、ポリマー粒子そのものを添加しており、試料B1と比べて、比重の増大は見られない。しかし、アルミニウム化合物のように、高熱伝導性を示す無機物質を含んでいないため、熱伝導率は、試料B1とほぼ変わらない低値を示している。このように、ポリマー粒子そのものは、熱伝導性フィラーとして利用することはできない。

[0096] それら試料B2～B5とは異なり、有機部と無機層の二重構造を有するフィラーF1～F3をマトリクス材料に添加した試料A1～A3においては、フィラーを50体積%も添加しているにもかかわらず、フィラーを添加した複合材料の比重が、1.5以下に抑えられている。フィラーを添加していな

い試料B 1の比重からの増加率にして、25%以下である。特に、試料A 2, A 3では、マトリクス材料よりもフィラーの方が比重が小さいことに対応して、フィラーを添加することで、比重がむしろ低下している。

[0097] そして、試料A 1～A 3では、いずれも、熱伝導率が、 $1.0\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上となっている。これらの値は、フィラーを添加していない試料B 1の熱伝導率と比較して、5倍以上に相当する。この結果から、有機部の表面に無機層を形成したフィラーF 1～F 3を用いた試料A 1～A 3においては、フィラーが、低比重の有機部を含んでいることにより、フィラーを添加した複合材料全体として、比重を小さく抑えながら、高い熱伝導率が得られることが分かる。

[0098] [2] 無機層の量と特性の関係

次に、本開示の実施形態にかかるフィラーにおいて、無機層が占める割合を変化させた際に、フィラー自体、またフィラーを添加した複合材料の特性がどのように変化するかを調査した。

[0099] [試験方法]

(1) 試料の作製

上記試験[1]でフィラーF 1を合成したのと同様にして、フィラーF 1-1～F 1-7を合成した。ただし、各フィラーの合成において、原料として、ポリアクリル酸5 gに対して添加するアルミニウムイソプロポキシドの量を、表3のように変化した。フィラーF 1-3は、試験[1]で合成したフィラーF 1と同じものとなっている。

[0100] 得られた各フィラーをエポキシ樹脂に添加して、試料C 1～C 7にかかる複合材料を調製した。複合材料の調製および樹脂硬化物試験片の作製は、試験[1]と同様に行った。フィラーの添加量は、容量当たりの配合量が50体積%となるようにした。

[0101] (2) 特性評価

試験[1]と同様にして、各フィラーに対して、比重を計測した。また、各樹脂硬化物試験片について、比重と熱伝導率を計測した。

[0102] [試験結果]

表3に、各フィラーを添加した試料C1～C7について、各成分の配合比（単位：質量％）およびフィラーの配合量（単位：体積％）とともに、比重および熱伝導率の測定結果を示す。左欄には、各フィラーについて、合成時に用いたアルミニウムイソプロポキシドの量とともに、比重および無機層比重率Rを示している。無機層比重率Rは、有機部の比重を、PAAの値である1.20として、算出したものである。

[0103] [表3]

		Alイソプロ ホキシド 量 [g]	比重	無機層 比重率 R [%]	試料番号						
					C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
フィラー	F1-1	2	1.21	0.8	50						
	F1-2	5	1.26	5.0		51					
	F1-3	10	1.40	16.7			54				
	F1-4	15	1.55	29.2				57			
	F1-5	20	1.66	38.3					58		
	F1-6	25	1.76	46.7						60	
	F1-7	30	1.86	55.0							61
エポキシ主剤		—	1.20	—	33	33	31	29	28	27	26
エポキシ硬化剤		—		—	17	16	15	14	14	13	13
フィラー配合量 (vol%)					50	50	50	50	50	50	50
比重					1.20	1.23	1.30	1.38	1.43	1.48	1.53
熱伝導率 (W/m・K)					0.36	1.11	1.34	1.37	1.38	1.38	1.38

[0104] まず、表3の左欄によると、フィラーF1-1～F1-7において、合成時に使用するアルミニウムプロポキシドの量が多くなるほど、フィラーの比重が大きくなり、それとともに、無機層比重率も大きくなっている。このことから、フィラー合成時に使用する無機層の原料化合物の濃度によって、ポリマー粒子の表面に形成する無機層の厚さを制御でき、原料化合物の濃度を高くするほど、厚い無機層が形成されることが分かる。フィラーF1-1において、用いたアルミニウムプロポキシドが全て、アルミナ (Al_2O_3) となって無機層を構成すると仮定すると、フィラーに占める無機層の割合は、質量比で9質量％、体積比で3体積％と見積もられる。また、ポリマー粒子の粒径に対する無機層の厚さは、約1％と見積もられる。

[0105] 表3によると、それぞれフィラーF1-1～F1-7を添加した試料C1～C7において、添加したフィラーの無機層比重率が大きくなるほど、複合材料全体としての比重も大きくなっている。熱伝導率については、比較的フィラーの無機層比重率が小さい領域においては、添加したフィラーの無機層比重率が大きくなるほど、熱伝導率が高くなる傾向が見られている。無機層比重率が最も小さいフィラーを用いた試料C1では、熱伝導率は、フィラーを添加しない場合の値である $0.18\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と比較して（表2の試料B1参照）、それほど向上していないのに対し、試料C2～C7で、フィラーの無機層比重率を5%以上とすると、熱伝導率が大きく向上し、 $1.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を超えている。

[0106] しかし、試料C5～C7のように、フィラーの無機層比重率を40%を超えて大きくした場合には、熱伝導率の向上は飽和している。つまり、フィラーの無機層比重率を高め、フィラーにおいて無機層が占める割合を大きくしすぎても、熱伝導率を効率的に向上させられないにもかかわらず、フィラーおよび複合材料の比重ばかりが大きくなる。

[0107] 以上の結果から、熱伝導率の向上と比重の低減を高度に両立する観点から、フィラーの無機層比重率は、5%以上、また40%以下程度の範囲としておくことが好ましいと言える。表1に示すように、フィラーF2，F3についても、無機層比重率Rは、5%以上40%以下の範囲に収まっている。

[0108] [3] フィラーの添加量と特性の関係

最後に、複合材料におけるフィラーの添加量と、特性との関係について調査した。

[0109] [試験方法]

(1) 試料の作製

上記試験[1]で作製したフィラーF1を、エポキシ樹脂に添加して、試料D1～D7にかかる複合材料を調製した。複合材料の調製および樹脂硬化物試験片の作製は、試験[1]と同様に行った。ただし、各試料において、フィラーの添加量は、表4に示すように、変化させた。フィラーの配合量が

50体積%である試料D6は、表2の試料A1と同じものである。

[0110] (2) 特性評価

試験[1]と同様にして、各樹脂硬化物試験片について、比重と熱伝導率を計測した。

[0111] [試験結果]

表4に、各試料について、各成分の配合比（単位：質量%）、およびフィラーの配合量（単位：体積%）とともに、比重および熱伝導率の測定結果を示す。

[0112] [表4]

	比重	試料番号						
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
フィラーF1	1.40	12	23	34	44	54	64	73
エポキシ主剤	1.20	59	51	44	38	31	24	18
エポキシ硬化剤		29	26	22	18	15	12	9
フィラー配合量 (vol%)		10	20	30	40	50	60	70
比重		1.22	1.24	1.26	1.28	1.30	1.32	1.34
熱伝導率 (W/m・K)		0.25	0.35	0.82	1.02	1.34	1.51	2.14

[0113] 表4によると、フィラーの配合量を多くするほど、熱伝導率が高くなっている。しかも、フィラー配合量が多い領域ほど、フィラー配合量の増加に対する熱伝導率の上昇幅が大きくなっている。この挙動は、従来一般の無機化合物よりなるフィラーについて、配合量を増やした際の熱伝導率の挙動と類似したものである。この結果から、有機部の表面に無機層が形成された本開示の実施形態にかかるフィラーにおいても、従来一般の無機化合物よりなるフィラーと同様に、隣接するフィラーが接触することで、マトリクス材料中に熱伝導パスが形成されるという機構によって、熱伝導率の向上が達成されていることが分かる。

[0114] 表4の結果によると、複合材料の熱伝導率を1.0W/(m・K)以上に向上させる観点からは、フィラーの配合量を40体積%以上とすることが好ましいと言える。一方、複合材料の比重は、フィラーの配合量を70体積%としても、1.5以下に抑えられているが、さらに比重を1.3以下に抑え

たい場合には、フィラーの配合量を60体積%以下とすればよい。

[0115] 以上、本開示の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

符号の説明

[0116]	1	(熱伝導性) 複合材料
	1 0	(熱伝導性) フィラー
	1 1	有機部
	1 2	無機層
	2	マトリクス材料
	5	ワイヤーハーネス
	5 1	絶縁電線
	5 2	コネクタ
	5 3	テープ

請求の範囲

- [請求項1] 有機ポリマーを含んだ有機部と、
前記有機部の表面を被覆する、無機物質を含んだ無機層と、を有し、
粒子状となっている、熱伝導性フィラー。
- [請求項2] 前記有機ポリマーは、酸性基を有する、請求項1に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項3] 前記有機ポリマーは、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、無水マレイン酸変性ポリマーの少なくとも1種を含有する、請求項1または請求項2に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項4] 前記無機物質は、金属酸化物を含む、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項5] 前記無機物質は、AlおよびMgの少なくとも一方を含有する化合物を含む、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項6] 前記有機部のみの比重を R_1 、前記熱伝導性フィラー全体としての比重を R_2 とし、無機層比重率 R を $R = (R_2 - R_1) / R_1$ として、
前記無機層比重率 R は、5%以上である、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項7] 前記有機部のみの比重を R_1 、前記熱伝導性フィラー全体としての比重を R_2 とし、無機層比重率 R を $R = (R_2 - R_1) / R_1$ として、
前記無機層比重率 R は、40%以下である、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項8] 前記熱伝導性フィラー全体としての比重 R_2 は、1.5以下である、請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラー。
- [請求項9] 請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラーと

、マトリクス材料と、を含み、

前記熱伝導性フィラーが前記マトリクス材料中に分散されている、
熱伝導性複合材料。

[請求項10] 前記マトリクス材料は、有機ポリマーである、請求項9に記載の熱伝導性複合材料。

[請求項11] 比重が1.5以下である、請求項9または請求項10に記載の熱伝導性複合材料。

[請求項12] 室温における熱伝導率が、 $1.0\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である、請求項9から請求項11のいずれか1項に記載の熱伝導性複合材料。

[請求項13] 請求項9から請求項12のいずれか1項に記載の熱伝導性複合材料を含む、ワイヤーハーネス。

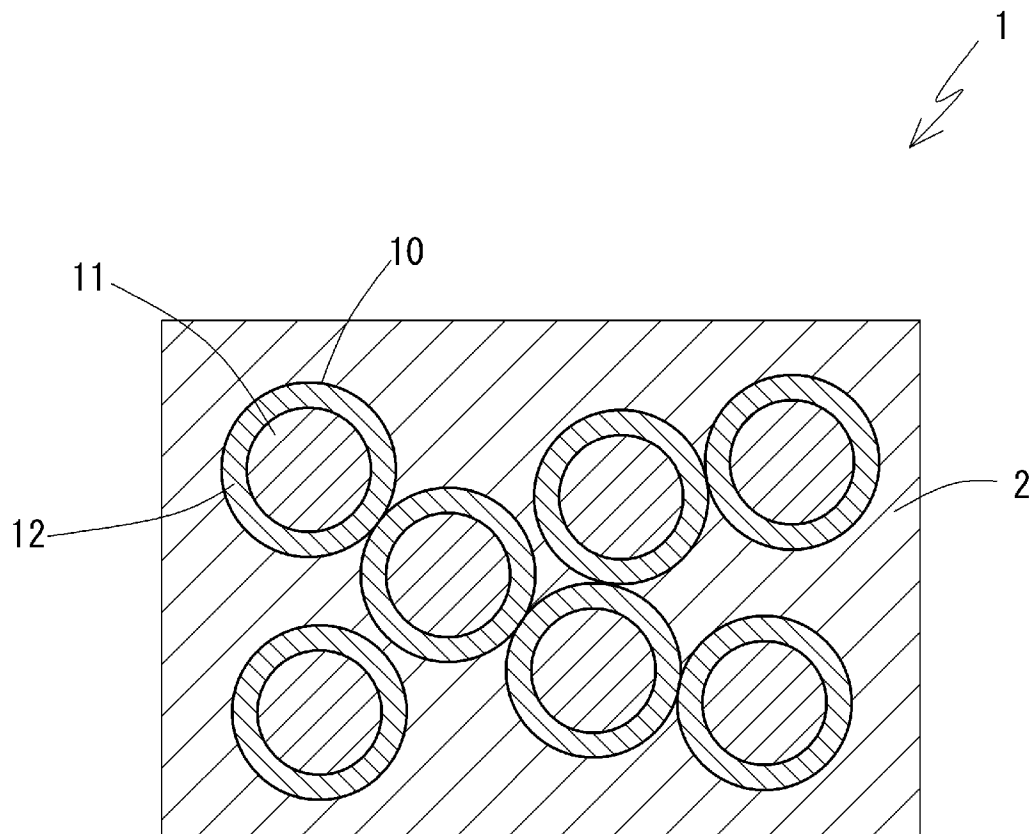
[請求項14] そのままの状態で、または化学反応を経て、前記無機層を構成する原料物質を用い、

酸性基を有する有機ポリマーを含んだポリマー粒子に対し、表面の前記酸性基に、前記原料物質を結合させる工程を含んで、

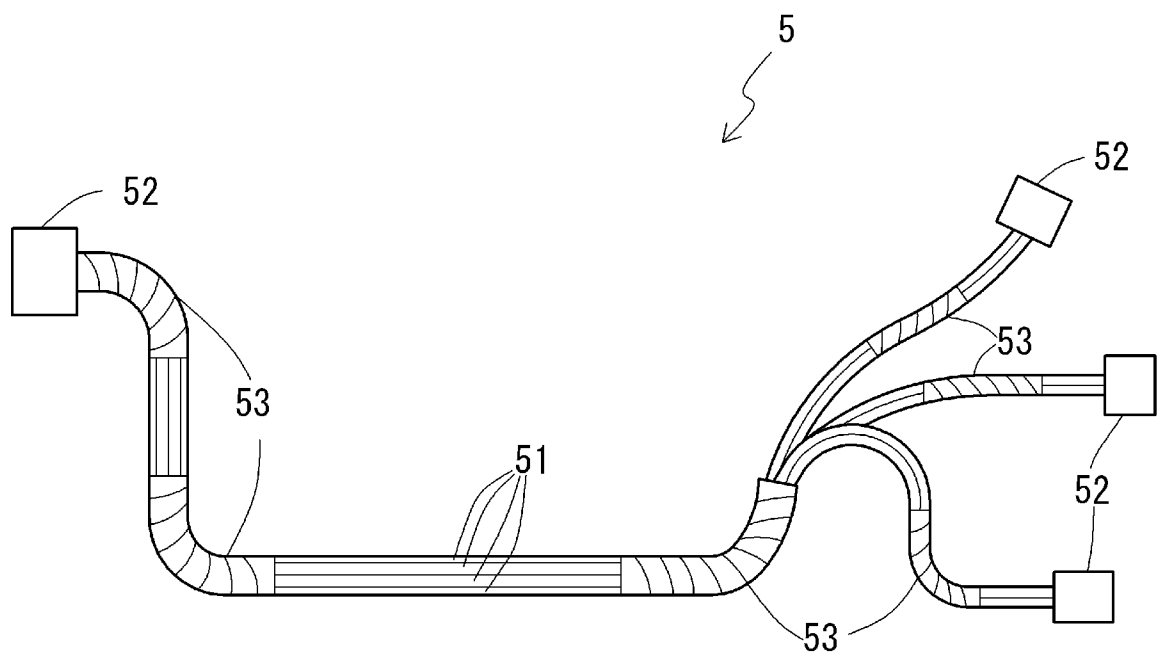
請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の熱伝導性フィラーを製造する、熱伝導性フィラーの製造方法。

[請求項15] 前記原料物質は、金属アルコキシドおよび金属炭酸塩の少なくとも一方である、請求項14に記載の熱伝導性フィラーの製造方法。

[図1]

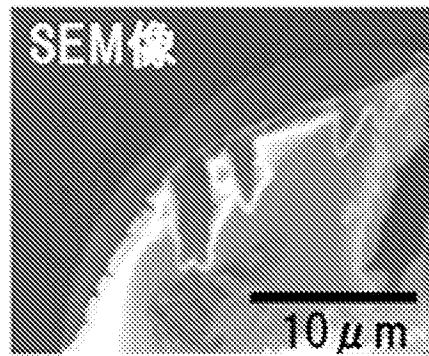


[図2]

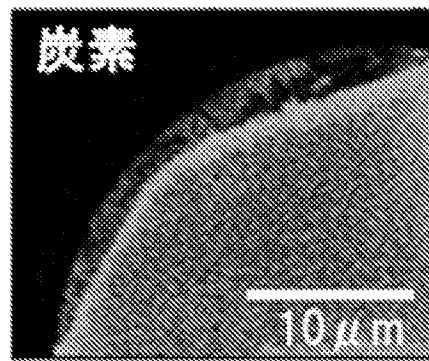


[図3]

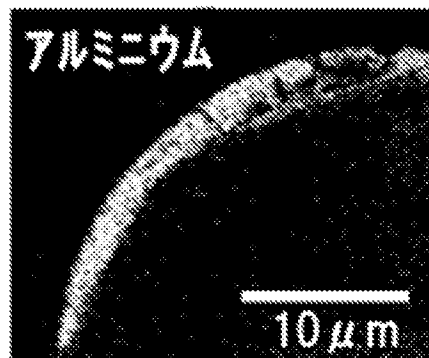
[3A]



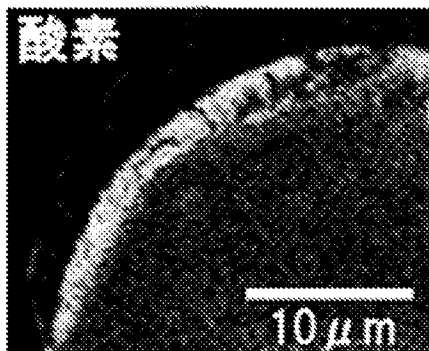
[3B]



[3C]



[3D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/031805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08K9/02(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, C09K5/14(2006.01)i, H01B7/00(2006.01)i, H01B7/42(2006.01)i, C08J7/04(2020.01)i
 FI: C09K5/14 E, C08K9/02, C08L101/00, H01B3/00 A, H01B7/00 301, H01B7/42 D, C08J7/04 Z CEZ

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08K9/02, C08L101/00, H01B3/00, C09K5/14, H01B7/00, H01B7/42, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-189600 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 02 September 2010, claims, paragraphs [0002], [0015], [0036]-[0068], fig. 1, 2, examples	1-12, 14-15 13, 15
X Y	WO 2015/030098 A1 (KUMAMOTO PREFECTURE) 05 March 2015, claims, paragraphs [0002], [0023], [0041]-[0052], example 6	1-12, 14 13, 15
X Y	JP 2010-144152 A (NITTO DENKO CORP.) 01 July 2010, claims, paragraphs [0002], [0026]-[0029], [0042], [0076]-[0083], examples	1-12, 14 13, 15
X Y	JP 2010-116455 A (NITTO DENKO CORP.) 27 May 2010, claims, paragraphs [0002], [0013]-[0015], [0026], [0031]-[0033], examples	1-12, 14 13, 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07.10.2020

Date of mailing of the international search report
20.10.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/031805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2017/073393 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 04 May 2017, claims, paragraphs [0070]-[0089], examples 1-2, 4-5	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
X A	JP 2017-66267 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 06 April 2017, claims, paragraphs [0038]-[0081], examples	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
X A	JP 2017-71659 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 13 April 2017, claims, paragraphs [0041]-[0087], examples	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
X A	US 2015/0275062 A1 (LMS CO., LTD.) 01 October 2015, claims, paragraphs [0028]-[0101], examples	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
Y	JP 8-235940 A (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) 13 September 1996, claims, paragraph [0002]	13
Y	JP 8-223739 A (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) 30 August 1996, claims	13
Y	WO 2014/167993 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 16 October 2014, claims, paragraph [0083]	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/031805

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-189600 A	02.09.2010	WO 2010/095000 A1 claims, paragraphs [0002], [0014], [0032]-[0060], fig. 1, 2, examples (Family: none)	
WO 2015/030098 A1	05.03.2015	(Family: none)	
JP 2010-144152 A	01.07.2010	(Family: none)	
JP 2010-116455 A	27.05.2010	(Family: none)	
WO 2017/073393 A1	04.05.2017	US 2018/0286829 A1 claims, paragraphs [0099]-[0126], examples 1-2, 4-5 EP 3369781 A1 CN 108137930 A (Family: none)	
JP 2017-66267 A	06.04.2017	(Family: none)	
JP 2017-71659 A	13.04.2017	(Family: none)	
US 2015/0275062 A1	01.10.2015	WO 2014/054877 A1 claims, [0027]- [0100], examples KR 10-1266390 B1 US 5828007 A claims, column 1, lines 12-23 EP 729158 A1 US 5734125 A claims EP 722200 A2 TW 201504328 A claims	
JP 8-235940 A	13.09.1996		
JP 8-223739 A	30.08.1996		
WO 2014/167993 A1	16.10.2014		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 9/02(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; H01B 3/00(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i; H01B 7/00(2006.01)i; H01B 7/42(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i FI: C09K5/14 E; C08K9/02; C08L101/00; H01B3/00 A; H01B7/00 301; H01B7/42 D; C08J7/04 Z CEZ		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K9/02; C08L101/00; H01B3/00; C09K5/14; H01B7/00; H01B7/42; C08J7/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-189600 A (トヨタ自動車株式会社) 02.09.2010 (2010-09-02) 特許請求の範囲, [0002], [0015], [0036]-[0068], 図1-2, 実施例等	1-12, 14-15
Y		13, 15
X	WO 2015/030098 A1 (熊本県) 05.03.2015 (2015-03-05) 請求の範囲, [0002], [0023], [0041]-[0052], 実施例6等	1-12, 14
Y		13, 15
X	JP 2010-144152 A (日東電工株式会社) 01.07.2010 (2010-07-01) 特許請求の範囲, [0002], [0026]-[0029], [0042], [0076]-[0083], 実施例等	1-12, 14
Y		13, 15
X	JP 2010-116455 A (日東電工株式会社) 27.05.2010 (2010-05-27) 特許請求の範囲, [0002], [0013]-[0015], [0026], [0031]-[0033], 実施例等	1-12, 14
Y		13, 15
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.10.2020		国際調査報告の発送日 20.10.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2017/073393 A1 (三菱マテリアル株式会社) 04.05.2017 (2017 - 05 - 04) 請求の範囲, [0070]-[0089], 実施例1-2, 4-5等	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
X A	JP 2017-66267 A (三菱マテリアル株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 特許請求の範囲, [0038]-[0081], 実施例等	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
X A	JP 2017-71659 A (三菱マテリアル株式会社) 13.04.2017 (2017 - 04 - 13) 特許請求の範囲, [0041]-[0087], 実施例等	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
X A	US 2015/0275062 A1 (LMS CO., LTD) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 特許請求の範囲, [0028]-[0101], 実施形態等	1-3, 5-12, 14 4, 13, 15
Y	JP 8-235940 A (住友電装株式会社) 13.09.1996 (1996 - 09 - 13) 特許請求の範囲, [0002]	13
Y	JP 8-223739 A (住友電装株式会社) 30.08.1996 (1996 - 08 - 30) 特許請求の範囲	13
Y	WO 2014/167993 A1 (東洋紡株式会社) 16.10.2014 (2014 - 10 - 16) 請求の範囲, [0083]	13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/031805

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-189600	A	02.09.2010	WO 2010/095000 A1 請求の範囲, [0002], [0014], [0032]-[0060], 図1-2, 実施 例等	
WO	2015/030098	A1	05.03.2015	(ファミリーなし)	
JP	2010-144152	A	01.07.2010	(ファミリーなし)	
JP	2010-116455	A	27.05.2010	(ファミリーなし)	
WO	2017/073393	A1	04.05.2017	US 2018/0286829 A1 特許請求の範囲, [0099]- [00126], 実施例1-2, 4-5等	
				EP 3369781 A1	
				CN 108137930 A	
JP	2017-66267	A	06.04.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-71659	A	13.04.2017	(ファミリーなし)	
US	2015/0275062	A1	01.10.2015	WO 2014/054877 A1 請求の範囲, [27]-[100], 実 施形態等	
				KR 10-1266390 B1	
JP	8-235940	A	13.09.1996	US 5828007 A 特許請求の範囲, 第1欄第 12-23行	
				EP 729158 A1	
JP	8-223739	A	30.08.1996	US 5734125 A 特許請求の範囲	
				EP 722200 A2	
WO	2014/167993	A1	16.10.2014	TW 201504328 A 特許請求の範囲	