

(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
2018年11月15日(15.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/207679 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 51/00 (2006.01) C01G 39/02 (2006.01)
C01F 7/16 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017393

(22) 国際出願日: 2018年5月1日(01.05.2018)

(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 2017-094658 2017年5月11日(11.05.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 糸谷 一男 (ITOYA Kazuo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 飯田 正紀 (IIDA Masaki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 袁 建軍 (YUAN Jian-Jun); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 坂本 泰代 (SAKAMOTO

Yasuyo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 沖 裕延 (OKI Hironobu); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 林 正道 (HAYASHI Masamichi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 兼松 孝之 (KANEMATU Takayuki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 木下 宏司 (KINOSHITA Hiroshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治 (OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (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, JO, JP, 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,

(54) Title: SPINEL-TYPE COMPOSITE OXIDE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME, RESIN COMPOSITION CONTAINING SPINEL-TYPE COMPOSITE OXIDE PARTICLES, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: スピネル型複合酸化物粒子およびその製造方法、スピネル型複合酸化物粒子を含む樹脂組成物および成形物

(57) Abstract: Spinel-type composite oxide particles each containing a metal atom, an aluminum atom, an oxygen atom and a molybdenum atom, said spinel-type composite oxide particles being characterized in that the metal atom is a metal atom selected from the group consisting of a zinc atom, a cobalt atom and a strontium atom and has a [111] plane crystallite diameter of 100 nm or more. A method for producing the spinel-type composite oxide particles includes: step (1) of firing a first mixture containing a molybdenum compound and a metal atom-containing compound or a first mixture containing a molybdenum compound, a metal atom-containing compound and an aluminum compound to prepare an intermediate; and step (2) of firing a second mixture containing the intermediate or a second mixture containing the intermediate and an aluminum compound at a temperature higher than a temperature selected in step (1).

(57) 要約: 金属原子、アルミニウム原子、および酸素原子と、モリブデン原子と、を含む、スピネル型複合酸化物粒子であって、前記金属原子が、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子であり、かつ、[111]面の結晶子径が100nm以上であることを特徴とする、スピネル型複合酸化物粒子。モリブデン化合物および金属原子含有化合物を含む第1の混合物又はモリブデン化合物、金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物を含む第1の混合物を焼成して中間体を調製する工程(1)と、前記中間体を含む第2の混合物又は前記中間体とアルミニウム化合物とを含む第2の混合物を、工程(1)で選択した温度より高温で焼成する工程(2)と、を含む。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

スピネル型複合酸化物粒子およびその製造方法、スピネル型複合酸化物粒子を含む樹脂組成物および成形物

技術分野

[0001] 本発明は、スピネル型複合酸化物粒子およびその製造方法、並びに前記スピネル粒子を含む樹脂組成物および成形物に関する。

背景技術

[0002] 従来、機器の小型軽量化、高性能化が求められ、これに伴い半導体デバイスの高集積化、大容量化が進んでいる。このため、機器の構成部材に生じる発熱量が増大しており、機器の放熱機能の向上が求められている。

[0003] 機器の放熱機能を向上させる方法としては、例えば、絶縁部材に熱伝導性を付与する方法、より具体的には、絶縁部材となる樹脂に無機フィラーを添加する方法が知られている。この際、使用される無機フィラーとしては、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

[0004] 近年、機器の小型軽量化、高性能化はますます進んでおり、高い熱伝導性を有する無機フィラーが求められている。

[0005] ところで、スピネルは、一般に、 $MgAl_2O_4$ の化学組成で表される鉱物であり、宝石類として使用される他、その多孔構造や修飾容易性の観点から、触媒担体、吸着剤、光触媒、光学材料、耐熱絶縁材料等の用途に適用されている。またスピネル型複合酸化物は AB_2O_4 複型（AおよびBはいずれも金属元素）の組成を有し、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）と化学組成は異なるが、スピネルと同型の結晶構造を有する粒子である。スピネル型の構造は広い温度領域において安定した構造であり、比較的高温の環境下でも安定であるため高温用シール材料等として用いられ、多孔性のスピネル型酸化物は、触媒や吸着剤あるいはそれらを構成する担体として広く利用されている。

[0006] 例えば、特許文献1には、上記は AB_2O_4 複型組成において、金属原子Bがアルミニウムであるアルミン酸類（Aがマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛）を母体材料とする電場発光材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-194350号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来、スピネル型複合酸化物粒子は、上記のように触媒担体、吸着剤、耐熱絶縁材料等の用途に適用されているが、熱伝導性を有する無機フィラーとしての用途は想定されていない。この理由は、コストの観点から、従来アルミナがよく使用されており、前記アルミナよりも熱伝導性が低いと考えられていたスピネル型複合酸化物粒子は熱伝導性の無機フィラーとしての使用が想定されなかったためである。

そこで、本発明は、熱伝導性に優れるスピネル型複合酸化物粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、スピネル型複合酸化物粒子の所定の結晶面の結晶子径を大きくすることで上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は、金属原子、アルミニウム原子、および酸素原子と、モリブデン原子と、を含む、スピネル型複合酸化物粒子であって、前記金属原子が、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子であり、 $[111]$ 面の結晶子径が、100nm以上である、スピネル型複合酸化物粒子に関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、従来より遥かに熱伝導性に優れるスピネル型複合酸化物

粒子が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

<スピネル型複合酸化物粒子>

本発明の一形態によれば、スピネル型複合酸化物粒子は、金属原子、アルミニウム原子、および酸素原子を含むスピネル型複合酸化物と、前記スピネル型複合酸化物の表面および／または内部に配置されるモリブデンと、を含む。この際、前記スピネル型複合酸化物の〔1 1 1〕面の結晶子径は、100 nm以上である。本発明におけるスピネル型複合酸化物は、スピネルのマグネシウム原子Mgが他の金属原子、具体的には亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子で置換されたものを意味し、その定義中には、 $MgAl_2O_4$ の化学組成で表されるスピネル自体は含まれない。

[0013] なお、本明細書において、「スピネル型複合酸化物粒子」とは、スピネル自体を包含せず、スピネル型複合酸化物およびモリブデンを含む粒子全体を含むものである。この際、後述するようにモリブデンがスピネル型複合酸化物の表面に配置される場合がある。一方で、モリブデンがスピネル型複合酸化物の内部に配置される場合もある。なお、モリブデンがスピネルの表面および内部に配置される場合もあり得る。

[0014] 当該モリブデンは、スピネル型複合酸化物の表面および／または内部に配置される。ここで、「表面に配置される」とは、スピネル型複合酸化物粒子表面にモリブデンが付着、被覆、結合、その他これに類する形態で存在することを意味する。他方、「内部に配置される」とは、スピネル型複合酸化物結晶に組み込まれることまたはスピネル型複合酸化物結晶の欠陥などの空間に存在することを意味する。スピネル型複合酸化物結晶に組み込まれることは、スピネル型複合酸化物を構成する原子の少なくとも一部が、モリブデンに置換し、当該モリブデンがスピネル型複合酸化物結晶の一部として包含されることを意味する。この際、置換されるスピネル型複合酸化物の原子と

しては、特に制限されず、金属原子、アルミニウム原子、酸素原子、他の原子のいずれであってもよい。

[0015] スピネル型複合酸化物粒子の形状としては、多面体状、球状、楕円状、円柱状、多角柱状、針状、棒状、板状、円板状、薄片状、鱗片状等が挙げられる。これらのうち、樹脂に分散しやすいことから多面体状、球状、楕円状、板状であることが好ましく、多面体状、球状であることがより好ましい。なお、「多面体」とは、通常、6面体以上、好ましくは8面体以上、より好ましくは10～30面体である。

[0016] スピネル型複合酸化物粒子の平均粒径は、0.1～1000 μm であることが好ましく、0.2～100 μm であることがより好ましく、0.3～80 μm であることがさらに好ましく、0.4～60 μm であることが特に好ましい。スピネル型複合酸化物粒子の平均粒径が0.1 μm 以上であると、樹脂と混合して得られる樹脂組成物の粘度が過度に大きくならないことから好ましい。一方、スピネル型複合酸化物粒子の平均粒径が1000 μm 以下であると、樹脂と混合して得られた樹脂組成物を成形した場合、得られる成形物の表面が平滑になりうることもまたは成形物の機械物性が優れていることから好ましい。なお、本明細書において、「平均粒径」とは、任意の100個の粒子の粒径を走査型電子顕微鏡（SEM）により得られたイメージから測定、算出された値を意味する。この際、「粒径」とは、粒子の輪郭線上の2点間の距離のうち、最大の長さを意味する。

[0017] スピネル型複合酸化物粒子の比表面積は、10 m^2/g 以下であることが好ましく、8～0.001 m^2/g であることがより好ましく、5～0.01 m^2/g であることがさらに好ましい。スピネル型複合酸化物粒子の比表面積が10 m^2/g 以下であると、粒子表面平滑性が高く、樹脂等に好適に分散できることから好ましい。なお、本明細書において「比表面積」はBET比表面積を意味し、窒素ガス吸着／脱着法で得られた値を採用するものとする。

[0018] スピネル型複合酸化物粒子の熱伝導率は、20 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましく、30 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることがより好ましく、40

$W/(m \cdot K)$ 以上であることがさらに好ましい。スピネル型複合酸化物粒子の熱伝導率が $20 W/(m \cdot K)$ 以上であると、樹脂成形物として、より高熱伝導性を達成できることから好ましい。

[スピネル型複合酸化物粒子]

本発明においてスピネル型複合酸化物粒子は、上記した特定の金属原子、アルミニウム原子、および酸素原子を含む。その他、後述するモリブデンが含まれる。

本発明におけるスピネル型複合酸化物粒子の $[111]$ 面の結晶子径は、 100 nm 以上であり、好ましくは 120 nm 以上であり、より好ましくは 150 nm 以上であり、さらに好ましくは 200 nm 以上である。ここで、 $[111]$ 面はスピネルの主要な結晶ドメインであり、当該 $[111]$ 面の結晶ドメインの大きさが $[111]$ 面の結晶子径に相当する。当該結晶子径が大きいほど粒子の緻密性及び結晶性が高く、フォノンの散乱が起こる乱れ部分がないことを意味するため、熱伝導性が高いといえることができる。なお、スピネルの $[111]$ 面の結晶子径は、後述する製造方法の条件を適宜設定することで制御することができる。また、本明細書において「 $[111]$ 面の結晶子径」の値は、X線回析法 (XRD) を用いて測定された $[111]$ 面に帰属されるピークの半値幅からシェラー式を用いて算出された値を採用するものとする。

[0019] (金属原子)

本発明のスピネル型複合酸化物中におけるアルミニウム原子、モリブデン原子以外の金属原子は、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子であって、その含有量は、特に制限されないが、金属原子を M として、スピネルの構造式を $M_x Al_2 O_3$ で表す場合、 x は $0.8 \sim 1.2$ の範囲であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ の範囲であることがより好ましい。なお、本明細書において、スピネル型複合酸化物中の金属原子の含有量は蛍光X線元素分析法 (XRF) により測定された値を採用するものとする。

[0020] (アルミニウム原子)

スピネル中の金属原子の含有量は、特に制限されないが、スピネル型複合酸化物の構造式を MA_1yO_z で表す場合、 x は $1.8 \sim 2.2$ の範囲であることが好ましく、 $1.9 \sim 2.1$ の範囲であることがより好ましい。なお、本明細書において、スピネル型複合酸化物中のアルミニウム原子の含有量は蛍光X線元素分析法(XRF)により測定された値を採用するものとする。

[0021] (酸素原子)

スピネル型複合酸化物中の酸素原子の含有量は、特に制限されないが、スピネル型複合酸化物の構造式を $M_xA_1yO_z$ で表す場合、 z は $(x+y+1.2) \sim (x+y+0.8)$ の範囲であることが好ましく、 $(x+y+1.1) \sim (x+y+0.9)$ の範囲であることがより好ましい。

[0022] (他の原子)

本発明のスピネル型複合酸化物中におけるアルミニウム原子、モリブデン原子以外の金属原子は、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子であるが、これら以外の他の原子としては、本発明の効果を阻害しない範囲においてスピネル型複合酸化物中に含まれうる。具体例としては、ニッケル、鉄、マンガン、チタン、ジルコニウム、カルシウム、イットリウム等が挙げられる。これらの他の原子は単独で含まれていても、2種以上を混合して含まれていてもよい。

[0023] スピネル型複合酸化物中のアルミニウム原子、モリブデン原子、および亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子以外の、他の原子の含有量は、 $10\text{mol}\%$ 以下であることが好ましく、 $5\text{mol}\%$ 以下であることがより好ましく、 $2\text{mol}\%$ 以下であることが最も好ましい。

[0024] <モリブデン>

モリブデンは、後述する製造方法に起因して含有されうる。

なお、前記モリブデンには、後述するモリブデン含有化合物中のモリブデンを含む。

スピネル型複合酸化物粒子中のモリブデンの含有量は、特に制限されないが、スピネル型複合酸化物に対して、20mol%以下であることが好ましい。また、10mol%以下が更に好ましく、5mol%以下であればスピネル型複合酸化物結晶が高い緻密性を示すため、特に好ましい。なお、本明細書において、スピネル型複合酸化物中のモリブデンの含有量は蛍光X線分析装置により測定された値を採用するものとする。

[0025] <スピネル型複合酸化物粒子の製造方法>

スピネル型複合酸化物粒子の製造方法は、モリブデン化合物および金属原子含有化合物を含む第1の混合物（A-1）又はモリブデン化合物、金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物を含む第1の混合物（A-2）を焼成して中間体を調製する工程（1）を含む。この工程（1）の焼成温度は、後述する工程（2）で選択する温度より低温で行われる。

[0026] [中間体の調製工程]

（第1の混合物）

第1の混合物は、モリブデン化合物および金属原子含有化合物を必須成分として含む。

本発明の製造方法における第1の混合物としては、大別すると、スピネル型複合酸化物の原料の元素源としてモリブデン化合物および金属原子含有化合物のみを含む第1の混合物（A-1）、又はモリブデン化合物、金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物を含む第1の混合物（A-2）を用いることが出来る。

[0027] モリブデン化合物

モリブデン化合物としては、特に制限されないが、金属モリブデン、酸化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アンモニウム、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 等のモリブデン化合物が挙げられる。この際、前記モリブデン化合物は、異性体を含む。例えば、酸化モリブデンは、二酸化モリブデン（IV）（ MoO_2 ）であっても、三酸化モリブデン（V

1) (MoO_3)であってもよい。これらのうち、三酸化モリブデン、二酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウムであることが好ましく、三酸化モリブデンであることがより好ましい。

なお、上述のモリブデン化合物は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 前記金属原子含有化合物の金属元素に対するモリブデン化合物のモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／金属元素）は、0.01～2.0であることが好ましく、0.1～1.8であることがより好ましい。前記モル比が0.01以上であると、結晶成長が好適に進行しうることから好ましい。一方、前記モル比が2.0以下であると、後述する焼成工程において副反応物である α 化度の高いアルミナの生成を効果的に抑制または防止できることから好ましい。

[0029] 金属化合物

金属原子含有化合物としては、特に制限されないが、反応性が高く、得られるスピネル型複合酸化物粒子の結晶子径が大きくなりうることから、金属が、亜鉛、コバルト、またはストロンチウムからなる群から選ばれる金属原子である、左記の金属原子に対応した金属酸化物、金属水酸化物、炭酸金属塩、硝酸金属塩、酢酸金属塩を用いることが好ましい。なお、上述の金属化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] (第1の混合物の焼成)

金属原子含有化合物およびモリブデン化合物を焼成することで、モリブデン酸金属化合物を得ることができる。

この際、焼成温度は、モリブデン酸金属化合物を得ることができれば特に制限されないが、200～2000℃であることが好ましく、300～1500℃であることがより好ましく、400～1000℃であることがさらに好ましい。焼成温度が200℃以上であると、モリブデン化合物と金属原子含有化合物と効率よく反応できることから好ましい。一方、焼成温度が2000℃以下であると、工業的に実施し易いことから好ましい。

焼成時間についても特に制限されないが、0.1～100時間であることが好ましく、1～20時間であることがより好ましい。

焼成後は、いったん冷却してモリブデン酸金属化合物を単離してもよいし、そのまま後述する焼成工程を行ってもよい。

[0031] 中間体

第1の混合物を焼成して得られる中間体は、モリブデン酸金属化合物を必須成分として含むものであり、第1の混合物が混合物(A-1)である場合は、実質的にモリブデン酸金属化合物を主成分として含有するものとなり、第1の混合物が混合物(A-2)である場合は、実質的にモリブデン酸金属化合物とモリブデン酸アルミニウムとを主成分として含有するものとなる。

[0032] (モリブデン酸金属化合物)

モリブデン酸金属化合物は、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸コバルト、またはモリブデン酸ストロンチウムである。モリブデン酸金属化合物は、後述する焼成工程において、モリブデンの蒸気の発生源となるとともに、アルミニウム化合物のアルミニウム原子と結晶を形成する金属原子を提供する機能を有する。

モリブデン酸金属化合物は、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子である金属原子、モリブデン原子、および酸素原子を含み、一般的には、 $MMoO_4$ で表される。

ただし、その他の組成を有していてもよく、例えば、上述する金属元素に対するモリブデン元素のモル比が1:1以外である場合は、焼成後過剰な未反応の金属化合物またはモリブデン化合物が存在する。この場合はモリブデン酸金属化合物と金属化合物との混合物またはモリブデン化合物との混合物となる。

また、モリブデン酸金属化合物に他の原子が含まれていてもよい。

[0033] (モリブデン酸アルミニウム)

モリブデン酸アルミニウムは、アルミニウム原子、モリブデン原子、および酸素原子を含み、一般的には、 $Al_x(MoO_4)_y$ で表される。ここで

、 x と y は共に1以上の整数または少数である。モリブデン酸アルミニウムは分解により、 α 化度の高いアルミナを形成し得る。

[0034] 本発明の製造方法は、さらに、前記中間体およびアルミニウム化合物を含む第2の混合物を焼成してスピネル型複合酸化物粒子を製造する工程(2)を含む。工程(1)において混合物(A-2)を用いた場合は、前記中間体を含む第2の混合物が、工程(1)において混合物(A-1)を用いた場合は、前記中間体とアルミニウム化合物とを含む第2の混合物が、この工程(2)においてそれぞれ用いられる。この工程(2)は、工程(1)で選択した温度より高温で第2の混合物の焼成を行うことでスピネル粒子を得る工程である。

[0035] [スピネル型複合酸化物焼成工程]

金属成分を複数有するスピネルでは、焼成過程において、欠陥構造等が生じし易いため、結晶構造を精密に制御することが困難であった。しかしながら、モリブデン酸金属化合物およびアルミニウム化合物を焼成することにより、酸化モリブデンがフラックス剤として機能しつつ、金属元素、アルミニウムと酸素からなるスピネル結晶構造を精密に制御することが可能となった。その結果、 $[111]$ 面の結晶子径が大きくなり、熱伝導性に優れるスピネル型複合酸化物粒子を製造することができる。

[0036] また、従来、スピネル型複合酸化物粒子の合成は、通常、高温で焼成するものであることから、粒子成長との兼ね合いを考慮すると、高い熱伝導性を有しつつ、平均粒径が $1000\mu\text{m}$ 以下、特に $100\mu\text{m}$ 以下のスピネル型複合酸化物粒子を得ることは困難であった。このため、従来の製造方法では、まず大きなスピネル型複合酸化物粒子を合成し、これを粉砕して粉末化する必要があった。これに対し、本実施形態に係る製造方法によれば、モリブデン酸金属化合物を使用することで、高い熱伝導性を有しつつ、平均粒径が $1000\mu\text{m}$ 以下、特に $100\mu\text{m}$ 以下のスピネル型複合酸化物粒子を製造することができる。

[0037] なお、スピネル型複合酸化物粒子の結晶子径は、主にフラックス剤である

モリブデンの添加量、具体的には、上述の金属元素に対するモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／金属元素）により制御することができる。この理由は、モリブデン化合物がフラックスとして機能し、原料である金属化合物および／またはアルミニウム化合物を溶解させることで、 MAI_2O_4 の結晶化が進行するためである。

[0038] また、スピネル型複合酸化物粒子の平均粒径についてもまた、主にフラックス剤であるモリブデンの添加量、具体的には、上述の金属元素に対するモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／金属元素）により制御することができる。この理由も、先述の結晶子径の制御と同様にモリブデン化合物がフラックスとして機能するため、使用量を適宜変えることで原料の溶解状態を制御することができるためである。

[0039] 第2の混合物

第2の混合物は、前記中間体およびアルミニウム化合物を含む。ここで、スピネル化反応に必要な量のアルミニウム化合物が、第1の混合物に既に含まれている場合は、後述のその他の化合物を添加する場合を除いて、第2の混合物は前記中間体と同一のものである。

上記工程（1）において、混合物（A-2）を用いた場合は、この第2の混合物として、前記中間体を含む第2の混合物を、上記工程（1）において、混合物（A-1）を用いた場合は、この第2の混合物として、前記中間体とアルミニウム化合物とを含む第2の混合物、がそれぞれ用いられる。

[0040] モリブデン酸金属化合物

モリブデン酸金属化合物は上述の前駆体調製工程によって調製されたものを使用しても、市販品を使用してもよい。

[0041] アルミニウム化合物

アルミニウム化合物としては、特に制限されないが、金属アルミニウム、アルミナ（酸化アルミニウム）、水酸化アルミニウム、硫化アルミニウム、窒化アルミニウム、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム等のアルミニウム誘導体；硫酸アルミニウム、硫

酸ナトリウムアルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム、硝酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、アルミン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、リン酸アルミニウム等のアルミニウムオキソ酸塩；酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム等のアルミニウム有機塩；アルミニウムプロポキシド、アルミニウムブトキシド等のアルコキシアルミニウム；スピネル、スピネル前駆体、アルミン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムアルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム－マグネシウム含有化合物；およびこれらの水和物等が挙げられる。これらのうち、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、およびこれらの水和物を用いることが好ましく、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、スピネル前駆体を用いることがより好ましい。

なお、上述のアルミニウム化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] 前記アルミニウム化合物のアルミニウム元素に対するモリブデン酸金属化合物の金属元素のモル比（アルミニウム元素／金属元素）は、2.2～1.8の範囲であることが好ましく、2.1～1.9の範囲であることがより好ましい。前記モル比が2.2～1.8の範囲であると、[111]面の結晶子径の大きい高熱伝導率のスピネル型複合酸化物粒子を合成できることから好ましい。

[0043] 第2の混合物の焼成

中間体とアルミニウム化合物とを含む第2の混合物を、工程（1）で選択した温度より高温で焼成することで、スピネル型複合酸化物粒子を得ることができる。

焼成温度は、所望のスピネル型複合酸化物粒子を得ることができれば特に制限されないが、800～2000℃であることが好ましく、1200～1600℃であることがより好ましい。焼成温度が800℃以上であると、短

時間で〔3 1 1〕面の結晶子径の大きいスピネル型複合酸化物粒子を得ることができるため好ましい、一方、焼成温度が2000℃以下であると、スピネルの粒径制御が容易となることから好ましい。

[0044] 焼成時間は、特に制限されないが、0.1～1000時間であることが好ましく、3～100時間であることがより好ましい。焼成時間が0.1時間以上であると、〔3 1 1〕面の結晶子径の大きいスピネル型複合酸化物粒子を得ることができるため好ましい。一方、焼成時間が1000時間以内であると、製造コストが低くなり得ることから好ましい。

[0045] 焼成雰囲気は、空気雰囲気であっても、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気であっても、酸素雰囲気であっても、アンモニアガス雰囲気であっても、二酸化炭素雰囲気であってもよい。この際、製造コストの観点からは空気雰囲気であることが好ましい。また、スピネル型複合酸化物粒子の表面改質等を同時に行う場合には、アンモニアガス雰囲気であることが好ましい。

[0046] 焼成時の圧力についても特に制限されず、常圧下であっても、加圧下であっても、減圧下であってもよいが、製造コストの観点から常圧下で行う事が好ましい。

加熱手段としては、特に制限されないが、焼成炉を用いることが好ましい。この際使用されうる焼成炉としては、トンネル炉、ローラーハース炉、ロータリーキルン、マッフル炉等が挙げられる。

[0047] [固溶化および晶出による焼成工程]

本発明の一実施形態によれば、亜鉛含有化合物、コバルト含有化合物、またはストロンチウム含有化合物からなる群から選ばれる金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物の第3の混合物をモリブデン原子の存在下で焼成して、固溶化および晶出によりスピネル型複合酸化物粒子を製造することができる。

[0048] ここでアルミニウム源およびモリブデン化合物を含む第3の混合物を焼成することで、中間化合物であるモリブデン酸アルミニウムを経由し、前記モ

リブデン酸アルミニウムが分解し、モリブデン化合物が蒸発することで、モリブデンを含むアルミニウム化合物が生成する。この際、前記モリブデン化合物の蒸発がモリブデンを含むアルミニウム化合物の結晶成長の駆動力となる。

[0049] 前記固溶化および晶出は、通常、いわゆる固相法により行われる。具体的には、亜鉛含有化合物、コバルト含有化合物、またはストロンチウム含有化合物からなる群から選ばれる金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物が界面において反応して核を形成し、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子および／またはアルミニウム原子が、前記核を介して固相拡散し、アルミニウム化合物および／または上記金属原子含有化合物と反応する。これにより、緻密な結晶体、すなわちスピネル型複合酸化物粒子を得ることができる。この際、前記固相拡散において、金属原子のアルミニウム化合物への拡散速度は、アルミニウム原子の金属原子含有化合物への拡散速度よりも相対的に高いため、アルミニウム化合物の形状が反映されたスピネル型複合酸化物粒子が得られる傾向がある。このため、アルミニウム化合物の形状や平均粒径を適宜変更することで、スピネル型複合酸化物粒子の形状および平均粒径を制御することが可能となる。

[0050] ここで、上述の固相反応は、モリブデン存在下で行われる。金属成分を複数有するスピネル粒子では、焼成過程において、欠陥構造等が生じやすいため、結晶構造を精密に制御することが困難であるが、モリブデンを用いることにより、スピネル型複合酸化物結晶の結晶構造を制御することができる。これにより、 $[111]$ 面の結晶子径は大きくなり、熱伝導性に優れるスピネル型複合酸化物粒子が得られうる。なお、固相反応は、モリブデン存在下で行われるため、得られるスピネル型複合酸化物粒子には、モリブデンが含まれうる。

[0051] また、上述のアルミニウム化合物はモリブデンを含むことが好ましい。この際、前記モリブデンを含むアルミニウム化合物のモリブデン含有形態は、

特に制限されないが、スピネル粒子と同様に、モリブデンがアルミニウム化合物表面に付着、被覆、結合、その他これに類する形態で配置される形態、モリブデンがアルミニウム化合物に組み込まれる形態、これらの組み合わせが挙げられる。この際、「モリブデンがアルミニウム化合物に組み込まれる形態」としては、アルミニウム化合物を構成する原子の少なくとも一部がモリブデンに置換する形態、アルミニウム化合物の結晶内部に存在しうる空間（結晶構造の欠陥により生じる空間等を含む）にモリブデンが配置される形態等が挙げられる。なお、前記置換する形態において、置換されるアルミニウム化合物を構成する原子としては、特に制限されず、アルミニウム原子、酸素原子、他の原子のいずれであってもよい。

[0052] 上述のアルミニウム化合物のうち、モリブデンを含むアルミニウム化合物を用いることが好ましく、モリブデンが組み込まれたアルミニウム化合物を用いることがより好ましい。

[0053] モリブデンを含むアルミニウム化合物が好ましい理由は必ずしも明らかではないが、以下のメカニズムによるものと推察される。すなわち、アルミニウム化合物に含まれるモリブデンが固相界面における核形成の促進、アルミニウム原子とマグネシウム原子の固相拡散の促進等の機能を果たし、アルミニウム化合物とマグネシウム化合物との固相反応がより好適に進行するものと考えられる。すなわち、後述するように、モリブデンを含むアルミニウム化合物は、アルミニウム化合物、かつ、モリブデンとしての機能を有しうるのである。特に、モリブデンが組み込まれたアルミニウム化合物は、反応点に直接または近接した部分にモリブデンが配置されることとなり、モリブデンによる効果をより効果的に発揮しうる。なお、上記メカニズムはあくまで推測のものであり、上記メカニズムと異なるメカニズムで所望の効果が得られる場合であっても、技術的範囲に含まれる。

上述のモリブデンを含むアルミニウム化合物は、前記フラックス法により調製することができる。

[0054] [冷却工程]

冷却工程は、焼成工程において結晶成長したスピネル型複合酸化物粒子を冷却し、結晶化して粒子状とする工程である。

冷却速度についても特に制限されないが、 $1 \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であることが好ましく、 $5 \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であることがさらに好ましい。冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上であると、製造時間が短縮されうることから好ましい。一方、冷却速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下であると、焼成容器がヒートショックで割れることが少なく、長く使用できることから好ましい。冷却方法は特に制限されず、自然放冷であっても、冷却装置を使用してもよい。

[0055] <樹脂組成物>

本発明の一形態によれば、スピネル型複合酸化物粒子と、樹脂とを含む、樹脂組成物が提供される。この際、前記組成物は、必要に応じて、硬化剤、硬化触媒、粘度調節剤、可塑剤等をさらに含んでいてもよい。

[0056] (スピネル型複合酸化物粒子)

スピネル型複合酸化物粒子としては、上述したものが用いられうることからここでは説明を省略する。

[0057] なお、前記スピネル型複合酸化物粒子は、表面処理されたものを用いることができる。

この表面処理により、スピネル型複合酸化物粒子の熱伝導性を更に改善することが可能である。

例えば、上記の様にして得られたスピネル型複合酸化物粒子は、スピネル型複合酸化物粒子表面の少なくとも一部に有機化合物を含む表面処理層を付着させることで、表面処理スピネル型複合酸化物粒子を製造することができる。

[0058] 具体的には、上記未処理スピネル型複合酸化物粒子と、有機化合物を含む表面処理層を形成しうる表面処理剤とを混合し、未処理スピネル型複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に当該表面処理剤を付着させた後に、例えば、乾燥や硬化等を行うことで、表面処理スピネル型複合酸化物粒子を製造す

ることができる。

[0059] 表面処理剤自体が反応性を有しないが吸着性を有する有機化合物であったり、表面処理剤が液媒体に溶解又は分散した様な溶液又は分散液である場合は、吸着を促進したり液媒体を除去する目的で乾燥を行えば良いし、表面処理剤が反応性を有する有機化合物である場合は、当該化合物の反応性基に基づく硬化を行うことで、前記した表面処理層を形成させることができる。なお、未処理スピネル型複合酸化物粒子の表面全体に当該表面処理剤を付着させた場合は、表面処理層で未処理スピネル型複合酸化物粒子は被覆されることになる。

[0060] 表面処理剤

本発明で用いるのは、有機化合物を含む表面処理層を形成しうる表面処理剤であり、無機化合物であるスピネル型複合酸化物粒子に吸着または反応する部位を有する有機化合物である。具体的には有機シラン化合物、有機チタン化合物及び有機リン酸化合物などの表面処理剤である。この様な表面処理剤としては、例えば、以下の様なものを挙げることができる。

[0061] 有機シラン化合物としてはシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、特に限定されないが、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β （3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、 γ -グリシリメトキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0062] 有機チタン化合物としてはチタンカップリング剤が挙げられる。チタンカ

カップリング剤の具体例としては、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、ジヒドロキシチタンビスラクテート、ジヒドロキシビス（アンモニウムラクテート）チタニウム、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、トリ-*n*-ブトキシチタンモノステアレート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（*N*-アミドエチル・アミノエチル）チタネート等が挙げられる。なかでも、イソプロピルトリ（*N*-アミドエチル・アミノエチル）チタネートが好ましい。

[0063] チタンカップリング剤の市販品としては、味の素ファインテクノ株式会社製のプレナクト（登録商標）が挙げられる。

[0064] 有機リン酸化合物としてはリン酸エステル、アルキルホスホン酸、アラキルホスホン酸などが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノ又はジエステル又は両者の混合物など公知のリン酸エステルが挙げられる。

[0065] アルキルホスホン酸としては、炭素原子数1～20のアルキル基を有するホスホン酸が挙げられる。非置換の炭素原子数1～20のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペン

チル、ネオペンチル、*tert*-アミル、1, 2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、1, 3-ジメチルブチル、1-イソプロピルプロピル、1, 2-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、2-ヘプチル、1, 4-ジメチルペンチル、*tert*-ヘプチル、2-メチル-1-イソプロピルプロピル、1-エチル-3-メチルブチル、*n*-オクチル、*tert*-オクチル、2-エチルヘキシル、2-メチルヘキシル、2-プロピルヘキシル、*n*-ノニル、イソノニル、*n*-デシル、イソデシル、*n*-ウンデシル、イソウンデシル、*n*-ドデシル、イソドデシル、*n*-トリデシル、イソトリデシル、*n*-テトラデシル、イソテトラデシル、*n*-ペンタデシル、イソペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、イソヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、イソヘプタデシル、*n*-オクタデシル、イソオクタデシル、*n*-ノナデシル、イソノナデシル、*n*-イコシル、イソイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、4-メチルシクロヘキシル等が挙げられる。また、これらのアルキル基が有する置換基は、不活性の基であることが好ましい。好ましい置換基としては、例えばアルコキシ基、ハロゲン原子、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン基等が挙げられる。

[0066] アラルキルホスホン酸としては、炭素原子数7～20のアラルキル基（アリール基で置換されたアルキル基）を有するホスホン酸が挙げられる。炭素原子数7～20の非置換のアラルキル基の例としては、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、スチリル、シンナミル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル等が挙げられる。

[0067] 表面処理剤の処理方法としては、公知慣用の方法で行えばよく、例えば、流体ノズルを用いた噴霧方式、せん断力のある攪拌、ボールミル、ミキサー等の乾式法、水系または有機溶剤系等の湿式法を採用することができる。せん断力を利用した表面処理は、フィラーの破壊が起こらない程度に行うことが望ましい。

[0068] また表面処理剤の乾式法における系内温度ないしは湿式法における処理後

の乾燥または硬化の温度は、表面処理剤の種類に応じ熱分解しない領域で適宜決定される。例えば80～230℃の温度で加熱することが望ましい。

[0069] 未処理スピネル型複合酸化物粒子に対する表面処理層中の表面処理剤の不揮発分または硬化物の量は、特に制限されるものではないが、未処理スピネル粒子の質量換算100部当たり、表面処理剤における不揮発分または硬化物が、0.01～10部となる様にすることが、上記した様な熱伝導性等の機能向上の点では好ましい。

[0070] 未知のスピネル型複合酸化物粒子が、本発明の表面処理スピネル型複合酸化物粒子に相当するかどうかは、例えば、当該未知のスピネル型複合酸化物粒子を、表面処理剤の不揮発分または硬化物を溶解する溶媒に浸漬したり煮沸する等して抽出した抽出液やそのスピネル型複合酸化物粒子表面自体に、指標である、表面処理剤自体やその硬化物に対応する化学構造や、珪素原子、チタン原子或いは磷原子の存在が、赤外線吸収分析（IR）や原子吸光分析（AA）にて観察できるか否かで、確認することができる。

[0071] 未処理スピネル型複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に、表面処理層が付着されている状態とすることで、樹脂組成物に含まれる樹脂との濡れ性が向上し、スピネル型複合酸化物粒子との密着性が向上することから、スピネル型複合酸化物粒子表面に生じやすい空隙（ボイド）の生成が抑えられるため、熱伝導率のロスが低くなることから、例えば、樹脂組成物の成形物の熱伝導性を改善することができる。このような技術的効果は、スピネル型複合酸化物粒子の表面の一部に、有機化合物に基づく表面処理剤またはその硬化物に基づく表面処理層が付着していることで発現するものであり、例えば、表面処理後に焼成を行う等して、表面処理剤を当該スピネル型複合酸化物粒子から除去した場合には、発現させることはできない。

[0072] また、スピネル型複合酸化物粒子は、単独の平均粒径も一種で用いても、異なる平均粒径のものの2種以上を組み合わせ用いてもよい。異なる平均粒径のものの2種以上を組み合わせ用いることで、大粒子の隙間を中粒子や小粒子が埋めパッキング構造を容易に形成させることができる。こうす

ることで、樹脂に含有させる、未表面処理または表面処理スピネル型複合酸化物粒子をより増加させることができ、熱伝導パスの増加により優れた熱伝導性を達成することが可能となる。また、異なる平均粒径の複数種のスピネル型複合酸化物粒子を用いる場合、これら複数種のうち一種以上として、表面処理層を有するスピネル型複合酸化物粒子を用いることができる。

[0073] さらに、スピネル型複合酸化物粒子とその他の無機フィラーとを組み合わせ使用してもよい。

[0074] その他の無機フィラー

本発明の樹脂組成物の調製に当たっては、本発明の効果を損なわない範囲において、未表面処理又は表面処理スピネル型複合酸化物粒子以外にも、未処理のスピネル粒子や、その他の表面処理された或いは表面処理されていない無機フィラーを含有させてもかまわない。無機フィラーとしては、公知慣用のものを使用すればよく、例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、鉄、アルミニウム、ステンレス、グラファイト（黒鉛）等の導電性の粉体、酸化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、硼酸アルミニウム、酸化アルミニウム、スピネル、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ダイヤモンド等の非導電性の粉体などが挙げられる。また、これらの無機充填剤は1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。

[0075] スピネル型複合酸化物粒子の含有量は、組成物の質量に対して、10～95質量%であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましい。スピネル型複合酸化物粒子の含有量が10質量%以上であると、スピネル型複合酸化物粒子の高熱伝導性を効率的に発揮できることから好ましい。一方、スピネル型複合酸化物粒子の含有量が95質量%以下であると、成形性に優れた樹脂組成物を得ることができることから好ましい。

[0076] (樹脂)

樹脂としては、特に制限されず、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が挙げられる。

前記熱可塑性樹脂としては成形材料等に使用される公知慣用の樹脂である

。具体的には、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、フッ化樹脂、液晶ポリマー、オレフィン-ビニルアルコール共重合体、アイオノマー樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリロニトリル-エチレン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体などが挙げられる。少なくとも1種の熱可塑性樹脂が選択されて使用されるが、目的に応じて、2種以上の熱可塑性樹脂を組み合わせでの使用も可能である。

[0077] 前記熱硬化性樹脂としては、加熱または放射線や触媒などの手段によって硬化される際に実質的に不溶かつ不融性に変化し得る特性を持った樹脂である。例えば、成形材料等に使用される公知慣用の樹脂である。具体的には、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；未変性のレゾールフェノール樹脂、桐油、アマニ油、クルミ油等で変性した油変性レゾールフェノール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂等のフェノール樹脂；ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；脂肪鎖変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、ポリアルキレングルコール型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂；ユリア（尿素）樹脂、メラミン樹脂等のトリアジン環を有する樹脂；（メタ）アクリル

樹脂やビニルエステル樹脂等のビニル樹脂：不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂、シアネートエステル樹脂等が挙げられ、ポリマーであってもオリゴマーであってもモノマーであってもかまわない。

[0078] 上記した熱硬化性樹脂は、硬化剤とともに用いてもかまわない。その際に用いられる硬化剤は、熱硬化性樹脂と公知慣用の組み合わせで用いる事ができる。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂の場合、硬化剤として常用されている化合物は何れも使用することができ、例えば、アミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。具体的には、アミン系化合物としてはジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、アミド系化合物としては、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられ、酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、レゾルシンノボラック樹脂に代表される多価ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドから合成される多価フェノールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビフェニル変性ナフ

トール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミン、ベンゾグアニミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられる。これらの硬化剤は、単独でも２種類以上の併用でも構わない。

[0079] 本発明の樹脂組成物における、熱硬化性樹脂と前記の硬化剤の配合量は、特に限定されないが、例えば、硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合は、得られる硬化物特性が良好である点から、エポキシ樹脂のエポキシ基の合計１当量に対して、硬化剤中の活性基が０．７～１．５当量になる量の使用が好ましい。

[0080] また必要に応じて、本発明の樹脂組成物における、熱硬化性樹脂に硬化促進剤を適宜併用することもできる。例えば、硬化性樹脂がエポキシ樹脂の場合、硬化促進剤としては種々のものが使用できるが、例えば、リン系化合物、第３級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。

[0081] また必要に応じて、本発明における、熱硬化性樹脂に、硬化触媒を適時併用することもでき、公知慣用の熱重合開始剤や活性エネルギー線重合開始剤が挙げられる。

[0082] 上記した樹脂としては、寸法安定性や耐熱性に優れる点で、エポキシ樹脂と硬化剤との組み合わせや、ポリフェニレンスルフィド樹脂がより好ましい。中でも、樹脂としては、エポキシ樹脂と硬化剤との組み合わせが、絶対値として最も優れた熱伝導性が得られるので最適である。

[0083] 樹脂の含有量は、組成物の質量に対して、５～９０質量％であることが好ましく、１０～７０質量％であることがより好ましい。樹脂の含有量が５質量％以上であると、樹脂組成物に優れた成形性を賦与することができることから好ましい。一方、樹脂の含有量が９０質量％以下であると、成形してコ

ンパウンドとして高熱伝導性をえることができることから好ましい。

[0084] (用途)

本発明の一実施形態によれば、本形態に係る樹脂組成物は、熱伝導性材料に使用される。

上述の通り、熱伝導性材料としては、コストの観点からアルミナがよく使用されており、その他、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等が使用されていた。これに対し、スピネル粒子は、熱伝導性がアルミナよりも劣ることが知られていたため、あえてアルミナに代えてスピネル粒子を用いるという思想はなかった。

[0085] これに対し、本形態に係るスピネル型複合酸化物粒子は、 $[111]$ 面の結晶子径が大きいこと熱伝導性能に優れている。特に、スピネル型複合酸化物粒子の熱伝導率は、アルミナの熱伝導率（約 $30\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）よりも高い。したがって、本形態に係る樹脂組成物は熱伝導性材料に好適に使用される。

[0086] また、一実施形態によれば、上記製造方法によって得られるスピネル型複合酸化物粒子はミクロンオーダーの粒径（ $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下）かつ結晶子径が大きいことから、樹脂中への分散性に優れるため、樹脂組成物としていっそう優れた熱伝導性を発揮する。

[0087] さらに別の実施形態によれば、上記製造方法によって得られるスピネル型複合酸化物粒子は、フラックス法で合成した自形を持つ多面体状粒子であり、無定形の粒子を粉砕して得たものではないことから、平滑性に優れ、樹脂中への分散性に優れる。このため、樹脂組成物として、非常に高い熱伝導性を有する。

[0088] その他、スピネル型複合酸化物粒子は、宝石類、触媒担体、吸着剤、光触媒、光学材料、耐熱絶縁材料、基板、センサー等の用途にも使用することができる。

[0089] <成形物>

本発明の一形態によれば、上述の樹脂組成物を成形してなる成形物が提供

される。

成形物に含有される、本発明のスピネル型複合酸化物粒子は熱伝導性に優れることから、当該成形物は、好ましくは絶縁放熱部材として使用される。これにより、機器の放熱機能を向上させることができ、機器の小型軽量化、高性能化に寄与することができる。

また、本発明の別の一実施形態によれば、前記成形物は、低誘電部材等にも使用することができる。スピネル粒子が低誘電率であることにより、高周波回路において通信機能の高機能化に寄与することができる。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳述するが、本記述は本発明を限定するものではない。実施例中、特に言及のない場合は質量換算である。

[0091] <合成例 1>原料たる、モリブデンを含む α -酸化アルミニウム (A-1) の合成

γ -アルミナ (STREM CHEMICALS 社製、平均粒子径 $40 \sim 70 \mu\text{m}$) 50 質量部と、三酸化モリブデン (和光純薬工業株式会社製) の 280 質量部と、を乳鉢で混合した。得られた混合物を坩堝に入れ、AMF-2P 型温度コントローラ付きセラミック電気炉 ARF-100K 型の焼成炉 (セラミック電気炉、株式会社アサヒ理化製作所製) にて 1100°C で 10 時間焼成を行った。室温まで放冷した後、坩堝を取り出し、内容物を 10% アンモニア水およびイオン交換水で洗浄した。最後に、 150°C で 2 時間乾燥を行い、青色のモリブデンを含む α -酸化アルミニウム (A-1) の粉末を得た。得られた粉末の平均粒径は $40 \mu\text{m}$ であり、モリブデン含有量は三酸化モリブデン換算で 1.8 質量%であった。

[0092] 平均粒径、モリブデン含有量、結晶子径、および、結晶ピーク強度比は以下の方法で評価した (以下の合成例においても同様である。)。

[0093] <平均粒径>

製造した熱伝導性フィラーについて、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) により平均粒径を測定した。具体的には、表面観察装置である VE-9800

(株式会社キーエンス製)を用いて、平均粒径を測定した。

[0094] <モリブデン含有量>

製造した熱伝導性フィラーについて、蛍光X線測定(XRF)によりモリブデン含有量を測定した。具体的には、蛍光X線分析装置であるZSX1000e(株式会社リガク製)を用いて測定を行った。この際、測定方法はFP(ファンクションポイント)法を用いた。また、測定条件として、EZスキャンを用い、測定範囲はB~Uであり、測定径は10mmであり、試料重量は50mgである。なお、粉末のまま測定を行い、この際、飛散防止のためポリプロピレン(PP)フィルムを使用した。

[0095] <結晶子径>

製造したスピネル型複合酸化物粒子について、[111]面の結晶子径を測定した。具体的には、X線回折装置であるSmartLab(株式会社リガク製)を用い、検出器として高強度・高分解能結晶アナライザ(CALSA)(株式会社リガク製)を用いて測定を行った。また、解析ソフトはPDXLを用いて解析を行った。この際、測定方法は粉末X線回折法であり、解析はPDXLのCALSA関数を用いて、[111]面の結晶子径については、 $2\theta = 19$ 度付近に出現するピークの半値幅からシェラー式を用いて算出した。なお、測定条件として、 $2\theta/\theta$ 法、管電圧45kV、管電流200mAであり、スキャンスピードは0.05度/分であり、スキャン範囲は10~70度であり、ステップは0.002度であり、 $\beta s = 20$ rpmである。装置標準幅は米国立標準技術研究所が作製している標準シリコン粉末(NIST、640d)を用いて算出した0.026度を使用した。

[0096] <実施例1>

スピネル型複合酸化物粒子(F-1)の合成

合成例1で合成したモリブデンを含む α -酸化アルミニウム(A-1)1.00質量部と、酸化亜鉛(和光純薬工業社製)0.80質量部(亜鉛元素:0.01mol)と、を乳鉢で乾式混合した。得られた混合物をアルミナルツボに仕込み、空気雰囲気下、昇温速度10℃/分で1500℃まで昇温

した。12時間後、自然放冷により常温まで冷却し、スピネル型複合酸化物粒子（B-1）を製造した。尚、前記酸化亜鉛の亜鉛に対する前記モリブデン化合物のモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／亜鉛元素）は、0.01～2.0の範囲となっている。

得られたスピネル型複合酸化物粒子（F-1）の平均粒径は45 μm であり、モリブデン含有量は0.30モル%であり、[111]面の結晶子径は150 nmであった。このスピネル型複合酸化物中における亜鉛原子の存在は、蛍光X線元素分析法（XRF）にて確認できた。

[0097] <実施例2>

スピネル型複合酸化物粒子（F-11）の合成

アルミナるつぽに酸化アルミニウム（和光純薬工業株式会社製）1.00質量部（アルミニウム元素：19.6 mmol）、酸化亜鉛（和光純薬工業株式会社製）0.80質量部（亜鉛元素：9.8 mmol）、および三酸化モリブデン（和光純薬工業株式会社製）2.22質量部（モリブデン元素：15.5 mmol）を仕込み、空気雰囲気下、昇温速度10℃/分で1500℃まで昇温した。次いで、1500℃で12時間加熱し、自然放冷により常温まで冷却することで、粉末サンプルを得た。

得られたサンプルを、10%アンモニア水、次いで水で洗浄して、サンプル中に含まれる残存モリブデン酸亜鉛を除去することで、スピネル型複合酸化物粒子（F-11）を製造した。尚、上記原料仕込み時における、前記酸化亜鉛の亜鉛に対する前記三酸化モリブデンのモリブデンのモル比（モリブデン元素／亜鉛元素）は、0.01～2.0の範囲となっている。

得られたスピネル型複合酸化物粒子（F-11）の平均粒径は45 μm であり、モリブデン含有量は0.30モル%であり、[111]面の結晶子径は200 nmであった。このスピネル型複合酸化物中における亜鉛原子の存在は、蛍光X線元素分析法（XRF）にて確認できた。

[0098] <実施例3>

スピネル型複合酸化物粒子（F-2）の合成

酸化亜鉛に代えて、酸化ストロンチウム（和光純薬工業社製）1.02質量部（ストロンチウム元素：0.01mol）を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法でスピネル型複合酸化物粒子（F-2）を製造した。尚、上記原料仕込み時における、前記酸化ストロンチウムのストロンチウムに対する前記モリブデン化合物のモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／ストロンチウム元素）は、0.01～2.0の範囲となっている。

得られたスピネル型複合酸化物粒子（F-2）の平均粒径は45μmであり、モリブデン含有量は0.26モル%であり、[111]面の結晶子径は150nmであった。このスピネル型複合酸化物中におけるストロンチウム原子の存在は、蛍光X線元素分析法（XRF）にて確認できた。

[0099] <実施例4>

スピネル型複合酸化物粒子（F-3）の合成

酸化亜鉛に代えて、四酸化三コバルト（和光純薬工業社製）0.79質量部（コバルト元素：0.01mol）を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法でスピネル型複合酸化物粒子（F-3）を製造した。尚、上記原料仕込み時における、前記四酸化三コバルトのコバルトに対する前記モリブデン化合物のモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／コバルト元素）は、0.01～2.0の範囲となっている。

得られたスピネル型複合酸化物粒子（F-3）の平均粒径は45μmであり、モリブデン含有量は0.30モル%であり、[111]面の結晶子径は150nmであった。このスピネル型複合酸化物中におけるコバルト原子の存在は、蛍光X線元素分析法（XRF）にて確認できた。

[0100] <実施例5>

表面処理スピネル（MF-11）の合成

温度計、攪拌機、還流冷却器を取り付けた500mLセパラブルフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、実施例2で合成したスピネル型複合酸化物粒子（F-11）100質量部、水0.5質量部、およびオクタノール100質量部を加え、攪拌した。このスラリー中にオクタデシルプロピトリ

メトキシシラン 0.5 質量部を加え、100℃まで昇温してさらに10時間攪拌したのち、ろ別し、トルエンで洗浄し、得られたろ過ケーキを200℃で2時間乾燥して、前記シラン化合物の硬化物がスピネル型複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に付着した、表面処理スピネル型複合酸化物粒子（MF-11）を得た。

[0101] <実施例6>

表面処理スピネル（MF-12）の合成

温度計、攪拌機、還流冷却器を取り付けた500mLセパラブルフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、実施例2で合成したスピネル型複合酸化物粒子（F-11）100質量部、水0.5質量部、およびオクタノール100質量部を加え、攪拌した。このスラリー中にビニルトリメトキシシラン0.5質量部を加え、100℃まで昇温してさらに10時間攪拌したのち、ろ別し、トルエンで洗浄し、得られたろ過ケーキを200℃で2時間乾燥して、前記シラン化合物の硬化物がスピネル型複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に付着した、表面処理スピネル型複合酸化物粒子（MF-12）を得た。

[0102] <比較例1>

スピネル型複合酸化物粒子（HF-1）の合成

酸化アルミニウム（和光純薬工業株式会社製）1.00質量部と、酸化亜鉛（和光純薬工業社製）0.80質量部（亜鉛元素：0.01mol）と、を乳鉢で乾式混合した。得られた混合物をアルミナルツボに仕込み、空気雰囲気下、昇温速度10℃/分で1000℃まで昇温した。6時間後、自然放冷により常温まで冷却し、スピネル型複合酸化物粒子（HF-1）を製造した。

得られたスピネル型複合酸化物粒子（HF-1）の平均粒径は10μmであり、モリブデン含有量は0モル%であり、[111]面の結晶子径は50nmであった。このスピネル型複合酸化物中における亜鉛原子の存在は、蛍光X線元素分析法（XRF）にて確認できた。

[0103] <実施例 7>

熱可塑性樹脂としてDIC-PPS LR100G (X-1、DIC株式会社製ポリフェニレンスルフィド樹脂、密度 1.35 g/cm^3)の29.7質量部、合成例2で製造したスピネル型複合酸化物粒子(F-1)の70.3質量部を均一にドライブレンドした後、樹脂溶融混練装置ラボプラストミルにより混練温度 300°C 、回転数 80 rpm の条件で溶融混練処理し、熱伝導性フィラーの充填率が50容量%のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を得た。樹脂組成物中のフィラー含有量(容量%)は、熱可塑性樹脂の密度と熱伝導性フィラーの密度より計算した。

[0104] (熱可塑性樹脂組成物の熱伝導率の測定方法)

得られた樹脂組成物を金型に入れ加工温度 300°C で熱プレス成形を行うことで、 0.5 mm 厚のプレス成形体を作製した。作製したプレス成形体から $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ のサンプルを切り出し、熱伝導率測定装置(LFA 467 HyperFlash、NETZSCH社製)を用いて、 25°C における熱伝導率の測定を行った。熱伝導率が $1.9\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の場合を◎、 $1.7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超えて、 $1.9\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満であった場合を○、 $1.6\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満であった場合を×とした。

[0105] (実施例8~12及び比較例2)

実施例7と同様にして、下記表1の配合率にて充填率が50容量%のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を作成し、および、熱伝導率の測定を行った。

[0106] 表1

[0107]

[表1]

	樹脂組成物		複合酸化物 粒子	金屬種	結晶子徑	熱伝導率		密度比
	樹脂／粒子 (g)					nm	W/mk	
実施例 7	29. 7/70. 3		F 1	Zn	150	1. 7		99
同 8	29. 7/70. 3		F 1 1	Zn	200	1. 9		99
同 9	37. 5/62. 5		F 3	Sr	150	1. 6		99
同 10	31. 0/69. 0		F 4	Co	150	1. 6		99
同 11	29. 7/70. 3		MF 1 1	Zn	200	2. 0		99
同 12	29. 7/70. 3		MF 1 2	Zn	200	2. 0		99
比較例 2	29. 7/70. 3		HF 1	Zn	50	1. 1		95

[0108] 上記結果より、本発明で用いる特定スピネル型複合酸化物粒子を用いて調製した熱可塑性樹脂組成物を成形した樹脂成形物は、従来の、モリブデンを含まず、結晶子径が100以下の複合酸化物粒子を用いて調製した熱可塑性樹脂組成物を成形した樹脂成形物に比べて、より放熱性が高いことがわかった。

実施例8と実施例11～12の対比からわかる様に、有機シラン化合物の硬化物からなる表面処理層を有するスピネル型複合酸化物粒子を用いて得た樹脂成形物は、当該有機シラン化合物の硬化物からなる表面処理層を有さない未処理スピネル型複合酸化物粒子を用いて同様に得た樹脂成形物に比べて、更に優れた熱伝導性を有しており、より放熱性が高いことがわかった。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明のスピネル型複合酸化物粒子は、粒子の所定の結晶面の結晶子径が大きいため、熱伝導性により優れており、当該スピネル型複合酸化物粒子と樹脂とから得られた成形物は、絶縁放熱部材として使用でき、機器の放熱機能を向上させることができ、機器の小型軽量化、高性能化に寄与することができる。また前記成形物は、低誘電部材等にも使用することができ、スピネル粒子の低誘電率に基づき、高周波回路において通信機能の高機能化に寄与することができる。更には、宝石類、触媒担体、吸着剤、光触媒、光学材料、耐熱絶縁材料、基板、センサー等の用途にも使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属原子、アルミニウム原子、および酸素原子と、モリブデン原子と、を含む、スピネル型複合酸化物粒子であって、
- 前記金属原子が、亜鉛原子、コバルト原子、またはストロンチウム原子からなる群から選ばれる金属原子であり、
- [111]面の結晶子径が、100nm以上であることを特徴とする、スピネル型複合酸化物粒子。
- [請求項2] 表面処理層をさらに有する、請求項1記載のスピネル型複合酸化物粒子。
- [請求項3] モリブデン化合物および金属原子含有化合物を含む第1の混合物（A-1）又はモリブデン化合物、金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物を含む第1の混合物（A-2）を焼成して中間体を調製する工程（1）と、
- 混合物（A-2）を用いた場合は、前記中間体を含む第2の混合物を、混合物（A-1）を用いた場合は、前記中間体とアルミニウム化合物とを含む第2の混合物を、工程（1）で選択した温度より高温で焼成してスピネル型複合酸化物粒子を製造する工程（2）と、を含み、
- 前記金属原子含有化合物が、亜鉛含有化合物、コバルト含有化合物、またはストロンチウム含有化合物からなる群から選ばれる金属原子含有化合物である、請求項1または2記載のスピネル型複合酸化物粒子の製造方法。
- [請求項4] 金属原子含有化合物およびアルミニウム化合物を、モリブデン原子の存在下で、固溶化および晶出により前記スピネル型複合酸化物粒子に結晶成長させる焼成工程と、
- 前記焼成工程で結晶成長したスピネル型複合酸化物粒子を結晶化する冷却工程と、
- を含み、

前記金属原子含有化合物が、亜鉛含有化合物、コバルト含有化合物、またはストロンチウム含有化合物からなる群から選ばれる金属原子含有化合物である、請求項 1 または 2 に記載のスピネル型複合酸化物粒子の製造方法。

[請求項5] 前記金属原子含有化合物の金属元素に対する前記モリブデン化合物のモリブデン元素のモル比（モリブデン元素／金属元素）が、0.01～2.0である、請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

[請求項6] 請求項 1 または 2 に記載のスピネル型複合酸化物粒子と、樹脂と、を含む樹脂組成物。

[請求項7] 請求項 6 に記載の樹脂組成物の成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/0173931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G51/00(2006.01)i, C01F7/16(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i,
C01G39/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01G1/00-23/08, C01G25/00-47/00, C01G49/10-99/00, C01F1/00-17/00, C01G9/00,
C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/148236 A1 (DIC CORPORATION) 22 September 2016, entire text & CN 106795002 A & KR 10-2017-0128203 A & TW 201641426 A	1-7
A	JP 6061173 B1 (DIC CORPORATION) 18 January 2017, entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2013/039103 A1 (DIC CORPORATION) 21 March 2013, entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2016/024624 A1 (DIC CORPORATION) 18 February 2016, entire text & TW 201612289 A	1-7
A	JP 2016-135841 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 28 July 2016, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2016-222501 A (DIC CORPORATION) 28 December 2016, entire text (Family: none)	1-7

☐ 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

"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
19 June 2018 (19.06.2018)

Date of mailing of the international search report
03 July 2018 (03.07.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G51/00(2006.01)i, C01F7/16(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C01G39/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C01G1/00-23/08, C01G25/00-47/00, C01G49/10-99/00, C01F1/00-17/00, C01G9/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 年

国際調査で使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)

CAplus/REGISTRY (STN)、JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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
A	W0 2016/148236 A1 (D I C株式会社) 2016.09.22, 全文 & CN 106795002 A & KR 10-2017-0128203 A & TW 201641426 A	1 - 7
A	JP 6061173 B1 (D I C株式会社) 2017.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	W0 2013/039103 A1 (D I C株式会社) 2013.03.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7

☑ 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矛盾するものではなく、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

1 9 . 0 6 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 2 6 6

C (続き) . 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
A	WO 2016/024624 A1 (D I C株式会社) 2016.02.18, 全文 & TW 201612289 A	1 - 7
A	JP 2016-135841 A (大日精化工業株式会社) 2016.07.28, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2016-222501 A (D I C株式会社) 2016.12.28, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7