

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6237618号
(P6237618)

(45) 発行日 平成29年11月29日(2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日(2017.11.10)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 67/00 (2006.01) CO8L 67/00
CO8L 67/02 (2006.01) CO8L 67/02
CO8K 3/22 (2006.01) CO8K 3/22

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-509952(P2014-509952)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月17日(2014.1.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/050776
 (87) 国際公開番号 W02014/115649
 (87) 国際公開日 平成26年7月31日(2014.7.31)
 審査請求日 平成28年12月1日(2016.12.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-11049(P2013-11049)
 (32) 優先日 平成25年1月24日(2013.1.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (72) 発明者 下拂 卓也
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内
 (72) 発明者 光永 弘幸
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内
 (72) 発明者 小林 幸治
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内

審査官 藤代 亮

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

200、10kgf荷重時における熔融粘度が5~10,000dPa・sであるポリエステル樹脂(A)70~20体積部及び、熱伝導性フィラー(B)30~80体積部を含有する熱伝導性樹脂組成物であって、該熱伝導性フィラー(B)が酸化亜鉛及び酸化マグネシウムを含み、かつ平均粒径の異なる2種類以上の混合物であって、酸化亜鉛フィラー15~56質量%、酸化マグネシウムフィラー85~44質量%からなり、酸化亜鉛フィラーの平均粒径は1~20µm、酸化マグネシウムフィラーの平均粒径は40~100µmであることを特徴とする熱伝導性樹脂組成物。

【請求項2】

200、10kgf荷重時における熔融粘度が5~10,000dPa・sであるポリエステル樹脂(A)70~20体積部及び、熱伝導性フィラー(B)30~80体積部を含有する熱伝導性樹脂組成物であって、該熱伝導性フィラー(B)が平均粒径の異なる2種類のフィラーからなり、平均粒径の小さい熱伝導性フィラーが酸化亜鉛、平均粒径の大きい熱伝導性フィラーが酸化マグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載の熱伝導性樹脂組成物。

【請求項3】

該熱伝導性フィラー(B)が、酸化亜鉛フィラー15~45質量%、酸化マグネシウムフィラー85~55質量%からなることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリエステル樹脂(A)を構成するジカルボン酸成分のうち80モル%以上がテレフタル酸及び/またはナフタレンジカルボン酸であり、かつ前記ポリエステル樹脂(A)を構成するグリコール成分のうち40モル%以上が1,4-ブタンジオールであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリエステル樹脂(A)のグリコール成分のうち2モル%以上が、ポリアルキレンエーテルグリコールであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ポリアルキレンエーテルグリコールが、数平均分子量400~4,000のポリテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項5に記載の熱伝導性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラー高充填化を可能とし、かつ優れた耐湿熱性と高い絶縁性を有する高熱伝導性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パソコンやディスプレイの筐体、電子デバイス材料、自動車の内外装などの発熱の問題がクローズアップされており、熱伝導率の高い材料が求められている。これらの用途に熱可塑性樹脂組成物を使用する際、プラスチックは金属材料など無機物と比較して熱伝導性が低いため、発生する熱を逃がしづらいことが問題になることがある。このような課題を解決するため、熱伝導率の高い無機化合物を熱可塑性樹脂中に高充填することで、高熱伝導性樹脂組成物を得ようとする試みが広くなされている。熱伝導率の高い無機化合物としては、黒鉛、炭素繊維、金属ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム(マグネシア)、酸化アルミニウム(アルミナ)などが挙げられ、通常は30体積%以上、さらには50体積%以上もの高含有量で樹脂中に配合する必要がある。また最近、市場では絶縁率の高い材料が求められている。このフィラー高充填化技術において、しばしば問題となるのは、成形性とフィラー分散状態である。

高熱伝導性熱可塑性樹脂を、例えば、通常良く用いられる射出成形法で成形しようとすると、その高熱伝導性が故に金型内に流入した樹脂が急速に冷却固化してしまい、金型内のゲート部が固化した後は、全く型内に樹脂を流入させることができなくなるという課題がある。高熱伝導性熱可塑性樹脂の射出成形におけるこのような課題を解決するためには、ホットランナーと特殊形状のゲートの組み合わせなど特殊な金型が必要となり、汎用金型での成形が不可能であることが普及の妨げとなっている。

また、フィラー分散状態は、熱伝導性熱可塑性樹脂の混練工程や熱伝導性などの物性において、重要となる。例えば、樹脂とフィラーの濡れ性が悪く、その界面に空隙(空気層)が形成されたり、フィラーの凝集体が生成したりすると、ストランドが不安定になりフィラー高充填化ができず、高熱伝導率化が阻害される。あるいは、フィラーの分散状態が不均一であると、熱伝導率が理論値に比べて悪化するなどの問題が生じる。

【0003】

かかる成形性に関する課題を解決すべく、フィラーを高充填した熱可塑性樹脂の射出成形性を向上させるため、室温で液体の有機化合物を添加する方法が例示されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながらこのような方法では、射出成形時に液体の有機化合物がブリードアウトし、金型を汚染するなどの課題がある。

【0004】

一方、かかる成形性に関する課題を解決すべく、金型内冷却時の固化速度を大幅に遅延しうる樹脂の使用により、成形流動性を改良し、射出成形性を改善するという発明がなさ

10

20

30

40

50

れた（例えば、特許文献2参照）。しかし、かかる発明は射出成形時の成形流動性という点では改良されたものの、射出成形温度は高く設定する必要があり、また、フィラー充填率は60体積%程度を上限としており、フィラーを十分に高充填化できずに高熱伝導性を達成することができていないという点で問題である。このような問題が生じる理由としては、樹脂とフィラーの濡れ性が十分でなくフィラー分散性が悪化するために、混練の際にストランドが切れるなどの問題に起因してフィラー高充填化が困難となることや、60体積%以上のフィラー高充填化により、樹脂組成物の熔融粘度が著しく上昇するために射出成形が困難となることなどが挙げられる。

【0005】

他方、かかるフィラー分散状態に関する問題を解決すべく、フィラー凝集体を形成させることなく、樹脂中に均一に分散するため、流動性改質剤を混合してフィラーの流動性を改良する方法が例示されている（例えば、特許文献3参照）。かかるフィラー表面改質により、樹脂への分散性が良好となり、熱伝導性は改善するものの、フィラー高充填化という課題においては達成できていない。

また、フィラーの種類によっては、吸湿性が高く、そのフィラーを含む樹脂組成物の耐湿熱性が問題になる事がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3948240号公報

【特許文献2】特開2009-91440号公報

【特許文献3】特許第3714502号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、フィラー高充填化を可能とし、かつ優れた耐湿熱性と高い絶縁性を有する高熱伝導性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らのこれまでの検討によれば、マトリクス樹脂にエラストマーを使用することにより、フィラー高充填化と良好なフィラー分散性の両立が可能となる。さらに、フィラーの種類（例えばマグネシア）によっては吸湿性が高く、そのフィラーを含む樹脂組成物の耐湿熱性が問題になる事があり、優れた耐湿熱性を得るためにはフィラーの粒子頻度を制御することが必須であった。

しかし、フィラーの粒子頻度の制御により、改善効果は得られるものの限界があり、なお改善の余地がある。さらなる改善を施すにはフィラー種を変更する必要があった。耐水性フィラーとして一般的に知られているフィラーとしては、例えば、アルミナ、酸化亜鉛がある。しかし、アルミナは、モース硬度が非常に高く、混練時のスクリュウ磨耗の懸念が大きい。また、酸化亜鉛は絶縁性がやや劣るため、絶縁用途としては不向きとされてきた。他成分を混合することにより、酸化亜鉛の絶縁性を上げる試みもなされているが、その処理による熱伝導率の低下が問題となっている。その他、最近では表面処理により耐水性を施した窒化アルミニウムなども開発されているが、コストが非常に高く、実用的に使用するのは困難である。

本発明の最大の特徴は、酸化亜鉛及びマグネシアを併用することで、非常に優れた耐湿熱性を実現しながら高い絶縁性をも付与できることである。

【0009】

すなわち、本発明は以下の構成を有するものである。

[1] 200、10kgf荷重時における熔融粘度が5~10,000dPa・sであるポリエステル樹脂(A)70~20体積部及び、熱伝導性フィラー(B)30~80

10

20

30

40

50

体積部を含有する熱伝導性樹脂組成物であって、該熱伝導性フィラー（Ｂ）が酸化亜鉛及びマグネシアを含み、かつ平均粒径の異なる２種類以上の混合物であって、酸化亜鉛の平均粒径がマグネシアの平均粒径よりも小さいことを特徴とする熱伝導性樹脂組成物。

〔２〕 ２００、１０ｋｇｆ荷重時における溶融粘度が５～１０、０００ｄＰａ・ｓであるポリエステル樹脂（Ａ）７０～２０体積部及び、熱伝導性フィラー（Ｂ）３０～８０体積部を含有する熱伝導性樹脂組成物であって、該熱伝導性フィラー（Ｂ）が平均粒径の異なる２種類のフィラーからなり、平均粒径の小さい熱伝導性フィラーが酸化亜鉛、平均粒径の大きい熱伝導性フィラーがマグネシアであることを特徴とする〔１〕に記載の熱伝導性樹脂組成物。

〔３〕 該熱伝導性フィラー（Ｂ）が、酸化亜鉛フィラー１５～５６質量％、マグネシアフィラー８５～４４質量％からなることを特徴とする〔１〕～〔２〕のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

10

〔４〕 該熱伝導性フィラー（Ｂ）が、酸化亜鉛フィラー１５～４５質量％、マグネシアフィラー８５～５５質量％からなることを特徴とする〔１〕～〔２〕のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

〔５〕 前記ポリエステル樹脂（Ａ）を構成するジカルボン酸成分のうち８０モル％以上がテレフタル酸及び／またはナフタレンジカルボン酸であり、かつ前記ポリエステル樹脂（Ａ）を構成するグリコール成分のうち４０モル％以上が１，４－ブタンジオールであることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

〔６〕 前記ポリエステル樹脂（Ａ）のグリコール成分のうち２モル％以上が、ポリアルキレンエーテルグリコールであることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

20

〔７〕 前記ポリアルキレンエーテルグリコールが、数平均分子量４００～４０００のポリテトラメチレングリコールであることを特徴とする〔６〕に記載の熱伝導性樹脂組成物。

【００１０】

本発明においては、熱伝導性フィラーを単にフィラーと称する事がある。

【発明の効果】

【００１１】

本発明により、酸化亜鉛及びマグネシアを併用することで、高い熱伝導率を維持しながら、非常に良好な耐湿熱性、高い絶縁性を実現できる。

30

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明を詳述する。

本発明に用いられるポリエステル樹脂（Ａ）は、２００、１０ｋｇｆ荷重時における溶融粘度が５～１０、０００ｄＰａ・ｓであることが必要である。１０、０００ｄＰａ・ｓ超の高溶融粘度になると、フィラー高充填後の樹脂組成物の溶融粘度が著しく上昇し、良好な射出成形性が得られない。１０、０００ｄＰａ・ｓ以下、好ましくは８、０００ｄＰａ・ｓ以下の溶融粘度を有するポリエステル樹脂を使用することで、フィラー高充填後でも良好な射出成形性を得ることができる。また、２００での溶融粘度は低いほうが好ましいが、熱伝導性樹脂組成物の機械的強度を考慮すると下限としては５ｄＰａ・ｓ以上が必要であり、好ましくは２０ｄＰａ・ｓ以上、より好ましくは１００ｄＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは２００ｄＰａ・ｓ以上である。

40

ポリエステル樹脂（Ａ）は、ジカルボン酸成分及びグリコール成分からなるポリエステル樹脂であることが好ましく、必要により、オキシ酸、環状エステル、３価以上のカルボン酸化合物、及び３価以上のアルコール化合物を共重合成分として含んでもよい。

【００１３】

ポリエステル樹脂（Ａ）は、ジカルボン酸成分の合計量を１００モル％とすると、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸及び／またはナフタレンジカルボン酸を８０モル％以上含有することが望ましい。より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましくは９５モル％

50

以上である。80モル%未満であると、機械的強度、耐熱性が低下する傾向がある。

耐熱性、機械的強度の観点から、ジカルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸が好ましい。

ジカルボン酸成分として、そのメチルエステル誘導体を用いてもよい。ナフタレンジカルボン酸は、反応性、ポリマー鎖の立体構造などを考慮すると、その異性体の中でも特に2,6-ナフタレンジカルボン酸またはそのメチルエステル誘導体が好ましい。

【0014】

ポリエステル樹脂(A)は、グリコール成分の合計量を100モル%とすると、グリコール成分として1,4-ブタンジオールを40モル%以上含有することが望ましい。より好ましくは50モル%以上である。40モル%未満であると、結晶性が低下しすぎてブロッキングや成形性・耐熱性の悪化が問題となる。上限は80モル%以下が好ましく、より好ましくは70モル%以下である。80モル%を超えると結晶化速度が速くなりすぎるため、フィラーとの濡れ性が悪化し、フィラー浮きが原因でストランド切れなどが生じやすくなり、フィラー高充填化が困難となる傾向がある。

10

【0015】

フィラー高充填化後も良好な射出成形性を維持するためには、フィラー配合前の樹脂の熔融粘度が低いことが望ましく、その目的でポリアルキレンエーテルグリコールを共重合することが望ましい。

該ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレンオキシド・プロピレンオキシド)共重合体、ポリ(エチレンオキシド・テトラヒドロフラン)共重合体、ポリ(エチレンオキシド・プロピレンオキシド・テトラヒドロフラン)共重合体などが挙げられ、ポリエステル樹脂(A)のグリコール成分の合計量を100モル%としたとき、ポリアルキレンエーテルグリコールは、2モル%以上であることが好ましく、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上、特に好ましくは20モル%以上、最も好ましくは30モル%以上である。上限は耐熱性やブロッキングなどの取り扱い性を考慮すると60モル%以下、好ましくは50モル%以下である。

20

ポリエステル樹脂(A)は、グリコール成分の合計量を100モル%とすると、1,4-ブタンジオールとポリアルキレンエーテルグリコールの合計で、80モル%以上を占めることが好ましく、90モル%以上を占めることがより好ましく、95モル%以上を占めることがさらに好ましく、100モル%であることも好ましい態様である。

30

【0016】

該ポリアルキレンエーテルグリコールとしてポリテトラメチレングリコールが望ましい。ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量は400以上であることが好ましく、より好ましくは500以上、さらに好ましくは600以上、特に好ましくは700以上であり、上限は好ましくは4,000以下、より好ましくは3,500以下、さらに好ましくは3,000以下である。ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量が400未満であると、耐加水分解性が低下することがある。一方4,000を超えると、ブチレンテレフタレート及び/またはブチレンナフタレート単位からなるポリエステル部分との相溶性が低下し、ブロック状に共重合することが難しくなる場合がある。

40

【0017】

本発明のポリエステル樹脂の製造方法としては、公知の方法をとることができるが、例えば、上記のジカルボン酸成分及びグリコール成分を150~250でエステル化反応後、減圧しながら230~300で重縮合することにより、目的のポリエステルを得ることができる。あるいは、上記のジカルボン酸のジメチルエステルなどの誘導体とグリコール成分を用いて150~250でエステル交換反応後、減圧しながら230~300で重縮合することにより、目的のポリエステルを得ることができる。

【0018】

ポリエステル樹脂(A)を製造する際には、熱劣化、酸化劣化などを抑制するなどの目的で酸化防止剤を添加することが好ましく、反応前、反応途中あるいは反応終了後に添加

50

してもよい。例えば、公知のヒンダードフェノール系、リン系、チオエーテル系の酸化防止剤を用いることができる。

これら酸化防止剤は、単独で、または複合して使用できる。添加量は、ポリエステル樹脂(A)に対して0.1質量%以上5質量%以下が好ましい。0.1質量%未満だと熱劣化防止効果に乏しくなることがある。5質量%を超えると、他物性などに悪影響を与える場合がある。

【0019】

また、ポリエステル樹脂(A)には、反応性や得られた共重合体の機械的特性、化学的特性を損なわない範囲で、共重合可能な公知のカルボン酸類、水酸基含有化合物類が使用できる。

【0020】

具体的には、カルボン酸類としては、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸以外に、例えば、イソフタル酸、フタル酸、4,4'-ジカルボキシビフェニル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、デカヒドロナフタレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、オクタデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のカルボン酸化合物などのカルボン酸類又はそのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。

水酸基含有化合物類としては、1,4-ブタンジオールの他に、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジメチロールトリシクロデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどの脂肪族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールC、ビスフェノールZ、ビスフェノールAP、4,4'-ビフェノールのエチレンオキサイド付加体またはプロピレンオキサイド付加体などの芳香族グリコール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどの脂環族グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール化合物などの水酸基含有化合物類又はそのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。

これらの内、3価以上のカルボン酸化合物、及び3価以上のアルコール化合物の共重合量としては、全カルボン酸成分100モル%または全アルコール成分100モル%に対して、好ましくは5モル%以下であり、より好ましくは3モル%以下である。

【0021】

また、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体、 ϵ -カプロラク톤のような環状エステルなども使用可能である。

上記成分の共重合量としては、全カルボン酸成分の20モル%以下とすることが好ましい。より好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。これら成分の割合が20モル%よりも高いと、結晶性が低下しすぎてプロッキングや成形性・耐熱性の悪化が問題となる場合がある。

【0022】

なお、前記「全カルボン酸成分」とは、ポリエステル樹脂(A)を構成するジカルボン

10

20

30

40

50

酸成分、オキシ酸成分、環状エステル成分、3価以上のカルボン酸化合物からなるカルボン酸成分の総和、前記「全アルコール成分」とは、ポリエステル樹脂(A)を構成するグリコール成分、オキシ酸成分、環状エステル成分、3価以上のアルコール化合物からなるアルコール成分の総和を意味する。

【0023】

さらに、本発明では、反応性基を少なくとも2個有するエポキシ化合物、有機カルボン酸及び/又はその無水物、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物などの群から選ばれる多官能性化合物を添加することにより、高分子量の共重合体を比較的短時間で得ることができ、ブロック共重合体の熱安定性の点からも有用である。これらの多官能性化合物は、単独で、または複合して使用できる。添加量は、ポリエステル樹脂(A)に対して0.1質量%以上5質量%以下が好ましい。0.1質量%未満だと高分子量化する効果が小さい。5質量%を超えると、ゲル化などが生じ、成形性などに悪影響を与える場合がある。

10

【0024】

上記多官能性化合物を添加する方法には、特に制限はなく、通常の方法が利用される。例えば、重縮合終了前の任意の段階で添加する方法、重縮合終了後、不活性ガス雰囲気下で添加する方法、共重合体をペレット状、フレーク状、あるいは粉体状に取り出した後、添加し、押出機あるいはニーダーで熔融混合する方法などが挙げられる。

【0025】

本発明の熱伝導性樹脂組成物に配合する熱伝導性フィラー(B)は、酸化亜鉛及びマグネシアを含む必要がある。

20

樹脂に配合するフィラーは熱伝導率、耐水性、樹脂との相溶性がそれぞれ高く、硬度が低いほど好ましい。特に硬度が高いと生産時に機台を磨耗する懸念があるため、スクルーヤバレル鋼材の硬度よりも低いほうが好ましい。これらの特性を満足するフィラーとして、酸化亜鉛やマグネシア、窒化ホウ素が好適である。特に酸化亜鉛、マグネシアを用いると、樹脂との相溶性、コストの観点から優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0026】

熱伝導性フィラー(B)は、平均粒径の異なる2種類以上の混合物からなる。フィラー種が同じ種類であっても、平均粒径が異なる場合は、異なる種類とみなす。よって、例えば平均粒径が異なる酸化亜鉛2種類とマグネシア1種類とを混合することができる。あるいは、酸化亜鉛とマグネシアの混合物に、それ以外の種類のフィラーをさらに混合することができる。

30

【0027】

熱伝導性フィラー(B)は、マグネシアの平均粒径が酸化亜鉛の平均粒径よりも大きい必要がある。

これは、マグネシアの耐湿熱性は粒径が大きいほど良好な傾向にあるためであり、かつ、最密充填の観点から、粒径が大きいフィラーは粒径の小さいフィラーよりも配合量が多いほうが好ましいためである。よってマグネシアの平均粒径は大きいほうが耐湿熱性に優れるとともにフィラー充填化が可能となる。なお、本発明での平均粒径はレーザー散乱粒度分布計などの粒度分布測定装置を用いて測定したものとする。

40

【0028】

熱伝導性フィラー(B)は、全フィラー量を100質量%(体積%)とすると、酸化亜鉛フィラー15~56質量%(10~45体積%)、マグネシアフィラー85~44質量%(90~55体積%)を含有することが望ましい。この範囲を満足すれば、耐湿熱性、高熱伝導率に優れた樹脂組成物を得ることができる。この範囲外となると、最密充填できないため、熱伝導率が低下し、熔融粘度が著しく増加する傾向がある。

酸化亜鉛とマグネシアは比重が異なるため、混合比率としては質量割合で示した。しかし、本発明により得られる樹脂組成物の重要な特性である熱伝導性は、組成物中の熱伝導性フィラーの質量割合ではなく、体積割合が大きな意味を持つ。そのため、混合比率の体積割合を括弧内に併記した。

50

【0029】

上記でも絶縁性を確保可能であるが、さらに絶縁性を高めるには、酸化亜鉛フィラー15～45質量%（10～35体積%）、マグネシアフィラー85～55質量%（90～65体積%）を含有することが望ましい。

酸化亜鉛は絶縁性が低く、半導電性フィラーとして知られている。酸化亜鉛を樹脂に配合する場合、配合量が多いと酸化亜鉛同士のパスを形成するため、系としても半導電性となり、十分な絶縁性が得られない。よって、パスを形成しない範囲で酸化亜鉛を配合すれば、樹脂単体の絶縁性の寄与率が高くなり、系としても絶縁性とするのが可能となる。マグネシアは絶縁性フィラーのため、絶縁性に関してパスの形成有無は問題とならない。

この範囲を満足すれば、酸化亜鉛はパスを形成せず、良好な絶縁性を得ることが可能であるとともに、耐湿熱性、高熱伝導率にも優れた樹脂組成物を得ることができる。

酸化亜鉛フィラー28～44質量%（20～34体積%）、マグネシアフィラー72～56質量%（80～66体積%）を含有することがより好ましく、酸化亜鉛フィラー35～43質量%（25～32体積%）、マグネシアフィラー65～57質量%（75～68体積%）を含有することがさらに好ましい。

【0030】

本発明の熱伝導性樹脂組成物に配合する熱伝導性フィラー（B）は、本発明の効果を妨げない範囲で、酸化亜鉛及びマグネシア以外の熱伝導性フィラーを含むことができる。具体的には、電気絶縁性を示す熱伝導性フィラーとして、アルミナ、酸化ケイ素、酸化ベリリウム、酸化銅、亜酸化銅、などの金属酸化物、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、などの金属窒化物、炭化ケイ素などの金属炭化物、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩、ダイヤモンド、などの絶縁性炭素材料、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、などの金属水酸化物、を例示することができる。

さらには電気伝導性を示す熱伝導性フィラーとして、黒鉛、炭素繊維、などの炭素材料、金属ケイ素、アルミニウム、マグネシウムなどの金属材料を例示することができる。

耐湿熱性、高熱伝導率に優れた樹脂組成物を得るためには、全フィラー量を100質量%とすると、酸化亜鉛フィラーとその他の電気伝導性を示す熱伝導性フィラーで15～56質量%、マグネシアフィラーとその他の電気絶縁性を示す熱伝導性フィラーで85～44質量%であれば良い。その他の熱伝導性フィラーの量は、15質量%以下であることが好ましい。

さらに絶縁性を高めた樹脂組成物を得るためには、全フィラー量を100質量%とすると、酸化亜鉛フィラーとその他の電気伝導性を示す熱伝導性フィラーで15～45質量%、マグネシアフィラーとその他の電気絶縁性を示す熱伝導性フィラーで85～55質量%であれば良い。その他の熱伝導性フィラーの量は、電気絶縁性を示す熱伝導性フィラーの場合は15質量%以下、電気伝導性を示す熱伝導性フィラーの場合は5質量%以下であることが好ましい。

【0031】

熱伝導性フィラー（B）の形状については、種々の形状のものを適応可能である。例えば粒子状、微粒子状、ナノ粒子、凝集粒子状、ワイヤ状、ロッド状、針状、板状、不定形、ラグビーボール状、六面体状、大粒子と微小粒子とが複合化した複合粒子状、など種々の形状を例示することができる。またこれら熱伝導性フィラー（B）は天然物であってもよいし、合成されたものであってもよい。天然物の場合、産地などには特に限定はなく、適宜選択することができる。

【0032】

フィラーとポリエステル樹脂を熔融混練する方法として、フィラーを分割して添加、混練することも可能である。例えば、サイドフィードを1系列利用し、樹脂とフィラーの一部をドライブレンドしたものを元フィードに投入し、サイドフィードに残りのフィラーを投入して、連続的に混練することができる。または、サイドフィードを2系列利用し、樹脂を元フィードに投入し、元フィードに近いサイドフィードにフィラーの一部、元フィードから遠いサイドフィードに残りのフィラーを投入して、連続的に混練してもよい。ある

10

20

30

40

50

いは、樹脂(A)とフィラーの一部とを混練して、一旦ペレットなどとして取り出し、それを残りのフィラーと混合した後、再度、混練してもよい。

この中でもサイドフィードを利用する方法は、分散性が良好となり、生産効率が良いため好ましい。

【0033】

ポリエステル樹脂(A)と熱伝導性フィラー(B)との混練機台は、特に限定されるものではない。例えば、単軸、二軸などの押出機のような熔融混練機にて熔融混練することにより製造することができる。または、加熱ロール、バンパリーミキサーなどの混練機を使用してもよい。

【0034】

本発明において使用される熱伝導性フィラー(B)の平均粒径は、ポリエステル樹脂(A)中への最密充填、樹脂組成物の熱伝導率、ハンドリングのしやすさを考慮すると、酸化亜鉛フィラーの平均粒径は1~20 μm 、マグネシアフィラーの平均粒径は20~100 μm であることが好ましい。フィラー表面積が小さいと、耐湿熱性が良好となる傾向があることから、マグネシアフィラーの平均粒径は30 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは40 μm 以上である。

【0035】

これら熱伝導性フィラー(B)は、樹脂と無機化合物との界面の接着性を高めたり、作業性を容易にしたりするため、そして樹脂中での分散性を良好にするため、カップリング剤によって表面処理することができる。カップリング剤としては、特に限定されず、例えばシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、リン酸エステルカップリング剤など従来公知のものを使用することができる。中でも-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤、ビニルトリメトキシシランやより長鎖のポリビニルメトキシシロキサンなどのビニル基含有シランカップリング剤、リン酸エステルカップリング剤などが樹脂の物性を低下させることが少ないため好ましい。ポリビニルメトキシシロキサンなどの長鎖のカップリング剤は、樹脂との相溶性をより高める効果が期待できるため、より好ましい。またリン酸エステルカップリング剤は、疎水効果があり、耐湿熱性を助長する効果が期待できるため、好ましい。

【0036】

カップリング剤の添加量に特に制約はないが、樹脂への分散性を向上させる効果を考慮すると、無機化合物100質量部に対するカップリング剤の添加量は0.01~10質量部がよい。0.01質量部未満であると、樹脂への分散性を向上させる効果に劣る。10質量部を超えると、無機化合物との未反応物がブリードアウトの原因となりやすく問題となる場合が多い。

無機化合物の表面処理方法としては特に限定されず、通常の処理方法を利用できる。

【0037】

本発明の熱伝導性樹脂組成物におけるポリエステル樹脂(A)及び、熱伝導性フィラー(B)は、ポリエステル樹脂(A)70~20体積部及び、熱伝導性フィラー(B)30~80体積部となるように含有する。(A)の含有量が多いほど、得られる樹脂組成物の耐衝撃性、成形加工性が向上し、熔融混練時の樹脂との混練が容易になる傾向がある、という観点、及び(B)が多いほど熱伝導率が向上する傾向があり好ましいという観点を考慮してこれらを両立させるために、含有量は、好ましくは(A)60~20体積部及び(B)40~80体積部、より好ましくは(A)50~25体積部及び(B)50~75体積部、さらに好ましくは(A)40~30体積部及び(B)60~70体積部である。

【0038】

本発明の熱伝導性樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(A)と熱伝導性フィラー(B)の配合割合が、体積部で表されるが、樹脂組成物を製造する際は、(A)、(B)各々の比重より、質量基準で配合を行う。(A)は樹脂単体の比重、(B)はフィラーの化学種単体の比重を基に配合量を定める。このように体積部で配合量を表すのは、本発明により得

10

20

30

40

50

られる樹脂組成物の重要な特性である熱伝導性が、組成物中の熱伝導性フィラーの質量割合ではなく、体積割合が大きな意味を持つからである。

本発明に係る熱伝導性樹脂組成物が、ポリエステル樹脂(A)、熱伝導性フィラー(B)以外の成分を含む場合も、同様に配合量を決定する。

本発明に係る熱伝導性樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(A)中の熱伝導性フィラー(B)の分散性が非常に良いので、樹脂組成物中の空隙(空気層)がほとんどない。したがって、熱伝導性フィラー(B)が、配合比通り充填されているかどうかは、得られた熱伝導性樹脂組成物の比重を測定すれば、(A)、(B)各々の比重を基に確認する事ができる。

本発明に係る熱伝導性樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(A)と熱伝導性フィラー(B)の合計で、90体積%以上占めることが好ましい。熱伝導性樹脂組成物中の(A)と(B)の合計は、95体積%以上がより好ましく、97体積%以上がさらに好ましい。

【0039】

本発明の熱伝導性樹脂組成物をより高性能なものにするため、フェノール系安定剤、イオウ系安定剤、リン系安定剤などの熱安定剤などを、単独又は2種類以上を組み合わせる添加することが好ましい。さらに必要に応じて、一般に良く知られている、安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、リン系以外の難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤などを、単独又は2種類以上を組み合わせる添加してもよい。

【0040】

本発明の熱伝導性樹脂組成物の製造方法としては特に限定されるものではない。例えば、上述した成分や添加剤などを乾燥させた後、単軸、2軸などの押出機のような溶融混練機にて溶融混練することにより製造することができる。また、配合成分が液体である場合は、液体供給ポンプなどを用いて溶融混練機に途中添加して製造することもできる。

【0041】

本発明の熱伝導性樹脂組成物の成形加工法としては特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、ブロー成形、押出成形、真空成形、プレス成形、カレンダー成形などが利用できる。これらの中でも成形サイクルが短く生産効率に優れることから、射出成形法により射出成形することが好ましい。

【0042】

本願発明の組成物は、実施例でも示すとおり良好な熱伝導性を示し、 $0.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、好ましくは $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、さらに好ましくは $2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の成形体を得ることが可能である。

【0043】

このようにして得られた組成物は、樹脂フィルム、樹脂成形品、樹脂発泡体、塗料やコーティング剤、などさまざまな形態で、電子材料、磁性材料、触媒材料、構造体材料、光学材料、医療材料、自動車材料、建築材料、などの各種の用途に幅広く用いることが可能である。本発明で得られた高熱伝導性熱可塑性樹脂組成物は、現在広く用いられている射出成形機や押出成形機などの一般的なプラスチック用成形機が使用可能であるため、複雑な形状を有する製品への成形も容易である。特に優れた成形加工性、高熱伝導性、という優れた特性を併せ持つことから、発熱源を内部に有する携帯電話、ディスプレイ、コンピューターなどの筐体用樹脂として、非常に有用である。

【0044】

本発明の高熱伝導性樹脂組成物は、家電、OA機器部品、AV機器部品、自動車内外装部品、などの射出成形品などに好適に使用することができる。特に多くの熱を発する家電製品やOA機器において、外装材料として好適に用いることができる。

【0045】

さらには発熱源を内部に有するがファンなどによる強制冷却が困難な電子機器において、内部で発生する熱を外部へ放熱するために、これらの機器の外装材として好適に用いられる。これらの中でも好ましい装置として、ノートパソコンなどの携帯型コンピューター

10

20

30

40

50

、PDA、携帯電話、携帯ゲーム機、携帯型音楽プレーヤー、携帯型TV/ビデオ機器、携帯型ビデオカメラ、などの小型あるいは携帯型電子機器類の筐体、ハウジング、外装材用樹脂として非常に有用である。また自動車や電車などにおけるバッテリー周辺用樹脂、家電機器の携帯バッテリー用樹脂、プレーカーなどの配電部品用樹脂、モーターなどの封止用材料、としても非常に有用に用いることができる。

【0046】

本発明の高熱伝導性樹脂組成物は従来良く知られている組成物に比べて、溶融成形性、耐衝撃性が良好であり、上記の用途における部品あるいは筐体用として有用な特性を有するものである。

【実施例】

10

【0047】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例に記載された各測定値は次の方法によって測定したものである。

【0048】

(溶融粘度)

島津製作所(株)製のフローテスター(CFT-500C型)を用いて測定した。200に設定した加熱体中央のシリンダー中に水分率0.1%以下に乾燥した樹脂試料を充填し、充填1分経過後、プランジャーを介して試料に荷重(10kgf)をかけ、シリンダー底部のダイ(孔径:1.0mm、厚み:10mm)より、溶融した試料を押し出し、プランジャーの降下距離と降下時間を記録し、溶融粘度を算出した。

20

【0049】

(製造例:ポリエステル樹脂(A1))

攪拌機、温度計、溜出用冷却器を装備した反応缶内に、ジメチルテレフタレート194質量部、1,4-ブタンジオール108質量部、数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール「PTMG2000」(三菱化学(株)製)600質量部、テトラブチルチタネート0.25質量部を加え、170~220で2時間エステル化反応を行った。エステル化反応終了後、255まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧にしてゆき、60分かけて255で665Paとした。そしてさらに133Pa以下で30分間重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂(A1)を得た。このポリエステル樹脂(A2)の組成は、テレフタル酸//1,4-ブタンジオール/PTMG2000=100//70/30

30

【0050】

(製造例:ポリエステル樹脂(A2)~(A3))

ポリエステル樹脂(A2)、(A3)は、ポリエステル樹脂(A1)と同様な方法により合成した。それぞれの組成及び物性値を下記に示す。

(A2): 2,6-ナフタレンジカルボン酸//1,4-ブタンジオール/PTMG2000=100//60/40モル%、融点160、溶融粘度500dPa·s。

(A3): 2,6-ナフタレンジカルボン酸//1,4-ブタンジオール/PTMG2000=100//70/30モル%、融点185、溶融粘度650dPa·s。

【0051】

40

実施例及び比較例に用いた熱伝導性フィラーは、下記の通りである。表面処理に関して記載の無いものは、未処理のフィラーである。

(B1): 酸化亜鉛(堺化学工業(株)製LPZINC-2、熱伝導率54W/m·K、平均粒径2μm、体積固有抵抗 10^9 ·cm、比重5.61)

(B2): 酸化亜鉛(堺化学工業(株)製LPZINC-11、熱伝導率54W/m·K、平均粒径11μm、体積固有抵抗 10^9 ·cm、比重5.61)

(B3): 酸化亜鉛(堺化学工業(株)製LPZINC-20、熱伝導率54W/m·K、平均粒径20μm、体積固有抵抗 10^9 ·cm、比重5.61)

(B4): シランカップリング処理マグネシア(宇部マテリアルズ(株)製RF-10C-SC、熱伝導率42~60W/m·K、平均粒径12.5μm、体積固有抵抗 10^{17}

50

- ・ c m、比重 3 . 5 8)
- (B 5) : シランカップリング処理マグネシア (宇部マテリアルズ (株) 製 R F - 1 0 C - S C、熱伝導率 4 2 ~ 6 0 W / m · K、平均粒径 7 . 4 μ m、体積固有抵抗 1 0 ^{1 7} ・ c m、比重 3 . 5 8)
- (B 6) : シランカップリング処理マグネシア (宇部マテリアルズ (株) 製 R F - 5 0 - S C、熱伝導率 4 2 ~ 6 0 W / m · K、平均粒径 5 3 . 6 μ m、体積固有抵抗 1 0 ^{1 7} ・ c m、比重 3 . 5 8)
- (B 7) : リン酸エステルカップリング処理マグネシア (三共精粉 (株) 製 M C P - 5 0、熱伝導率 4 2 ~ 6 0 W / m · K、平均粒径 5 1 . 9 μ m、体積固有抵抗 1 0 ^{1 7} ・ c m、比重 3 . 5 8)

10

【 0 0 5 2 】

(実施例 1)

上記の方法で重合したポリエステル樹脂 (A 1) と、熱伝導フィラー (B 2)、(B 6) の混合物とを表 1 に示す割合で混合した後、1 8 0 に予熱した東洋精機 (株) 製卓上型混練機ラボプラストミル 2 0 C 2 0 0 に投入し、2 0 r p m で 1 0 分間混練した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 4)

ポリエステル樹脂、熱伝導性フィラーの種類や配合量を、表 1 ~ 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして混練した。なお、融点が高いポリエステル樹脂 (A 3) を用いた実施例 6 の混練は 2 0 0 で行なった。

20

【 0 0 5 4 】

[評価方法]

以下のようにして、熱伝導率、耐湿熱性、体積抵抗率の評価を行った。

【 0 0 5 5 】

(評価用シートサンプルの作製)

各種測定に用いたシートサンプルは、テスター産業 (株) 製ヒートプレス機 S A - 3 0 2 - I を用いて作製した。所定の厚みを有する型枠内に樹脂組成物を入れ、ポリエステル樹脂 (A) の融点 + 2 0 程度の温度条件で 2 分間溶融後、1 0 0 k g f / c m ² の荷重をかけ、1 分後に水につけて急冷し、所定の厚みのシートサンプルを得た。

【 0 0 5 6 】

(熱伝導率)

比熱は、T A インスツルメンツ (株) 製 D S C 2 9 2 0 を用いて測定した。樹脂組成物 2 0 . 0 m g をアルミパンに入れ、- 3 0 から 1 0 / 分の昇温温度で 1 0 0 まで昇温し、1 0 0 に達してから 5 分間保持した後に、1 0 / 分で降温した。同様に、基準物質としてサファイア 2 7 . 0 m g をアルミパンに入れ、同条件で測定した。さらに、ブランクとしてサンプルを入れていない空のアルミパンを同条件で測定した。それぞれの D S C 曲線の 2 3 における H e a t F l o w の値を読み取り、下記式 1 により比熱容量を算出した。

30

C p は試料比熱、C ' p は 2 3 における基準物質 (サファイア) 比熱、h は空容器と試料の D S C 曲線の差、H は空容器と基準物質 (サファイア) の D S C 曲線の差、m は試料質量 (g)、m ' は基準物質 (サファイア) 質量 (g) を表す。

40

(式 1)

$$C p = (h / H) \times (m ' / m) \times C ' p$$

比重は、東洋精機 (株) 製自動比重計 D - H 1 0 0 を用いて測定した。ヒートプレスして得られた厚さ 0 . 5 m m のシートを、1 0 m m x 1 0 m m のサイズにサンプリングし、水中置換法により比重測定を行った。

熱拡散率は、アイフェイズ (株) 製の熱拡散係数測定装置 a i - p h a s e M o b i l e 1 を用いて測定した。ヒートプレス機で厚さ 0 . 5 m m のシート状に加工した混練樹脂組成物の、厚み方向の熱拡散率を測定した。

熱伝導率は、前記方法で求めた比熱、比重、熱拡散率から下式により算出した。

50

(式2)

熱伝導率 (W / m · K) = 比重 × 比熱 (J / g · K) × 熱拡散率 (m² / s e c)

【0057】

(耐湿熱性)

ヒートプレスして得られた厚み1mmのシートサンプルを10mm×50mmのサイズに切断してサンプルを作製した。これを恒温恒湿槽に投入し、85×85%Rhの条件下におけるサンプルの膨張率を観察した。恒温恒湿槽投入前と恒温恒湿槽投入後1,000時間経過後の長さ、幅、厚さ(mm)をそれぞれ測定し、各方向における膨張率(恒温恒湿槽投入後の測定値(mm)/恒温恒湿槽投入前(mm))を算出した。さらにそれらの積をとり、体積膨張率(%)を算出した。このとき恒温恒湿槽投入前の膨張率を100%とする。なお、測定には定圧ノギスを使用した。

10

体積膨張率は小さいほど好ましい。体積膨張率が102%以下であると、脆性の悪化が小さく、良好である。膨張率が102%を超えると、脆性が悪化するため、高湿度下での使用は好ましくない。

【0058】

(体積抵抗率)

ヒートプレスして得られた厚み0.5mmのシートサンプルを用いて、三菱油化(株)製の高抵抗率計ハイレスターIP MCP-HT260を用いて測定した。

体積抵抗率は大きいほど好ましく、体積抵抗率が10¹¹・cm以上であると絶縁用途として使用可能である。より好ましくは体積抵抗率が10¹²・cm以上である。体積抵抗率が10¹¹・cm未満であると絶縁用途として使用するのに不十分である。

20

【0059】

それぞれの配合、及び結果を表1、表2に示す。表1及び表2より、本発明の範囲外の組成物と比べ、本発明の組成物は優れた熱伝導性を示し、かつ耐湿熱性に非常に優れ、高い絶縁性をも有することがわかる。

【0060】

実施例4は熱伝導性樹脂組成物としては実用的であるが、酸化亜鉛とマグネシアの混合比が特定の条件を満足しておらず、絶縁性がやや劣ることがわかる。

【0061】

【表1】

30

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリエステル樹脂(A)	A1	35					
	A2		35	35	35	35	
	A3						35
熱伝導性フィラー(B)	B2	20	13	20	26	20	20
	B6	45	52	45	39		45
	B7					45	
耐湿熱性	体積膨張率	%	101	101	101	100	101
熱伝導率		W/m·K	4.2	4.0	4.5	4.3	4.5
体積抵抗率		Ω·cm	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹²
比重		-	3.1	2.9	3.1	3.2	3.1

40

※配合比はすべて体積部

【0062】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
ポリエステル樹脂(A)		35	35	35	35	
熱伝導性フィラー(B)		B1	13			
		B2	52			
		B3				36
		B4		25		29
		B5			25	
		B6		40	40	
耐湿熱性	体積膨張率	%	100	109	169	114
熱伝導率		W/m・K	3.8	3.6	3.7	2.8
体積抵抗率		$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{10}	10^{13}	10^{13}	10^{10}
比重		-	4.0	2.7	2.7	3.4

※配合比はすべて体積部

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の熱伝導性樹脂組成物は、フィラー高充填化と良好なフィラー分散性を両立し、高熱伝導性でありながら、非常に優れた耐湿熱性、高い絶縁性を兼ね備えた高熱伝導性熱可塑性樹脂組成物であり、産業上の利用価値が大きい。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/086673(WO, A1)

特開2007-099820(JP, A)

特開2008-270709(JP, A)

特開2013-014758(JP, A)

特開2013-014757(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00

C08K 3/22

C08L 67/02

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)