

(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
2012年6月28日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/086673 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) C09K 5/08 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079600
- (22) 国際出願日: 2011年12月21日(21.12.2011)
- (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 2010-287244 2010年12月24日(24.12.2010) JP
特願 2011-274185 2011年12月15日(15.12.2011) JP
特願 2011-274186 2011年12月15日(15.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 下拂 卓也(SHIMOHARAI, Takuya) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 船岡 大樹(FUNAOKA, Daiki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 小林 幸治(KOBAYASHI, Koji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津

市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 内
Shiga (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱伝導性樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention is capable of providing a thermally conductive resin composition, which contains 70-20 parts by volume of (A) a polyester resin that has a melt viscosity at 200°C under a load of 10 kgf of 5-2,000 dPa·s and 30-80 parts by volume of (B) a thermally conductive filler, and which is capable of increasing the filling density of the filler, while maintaining good molding fluidity. In addition, the present invention is capable of providing a thermally conductive resin composition having good filler dispersibility by using a filler that is surface-treated with a coupling agent, and also capable of providing a thermally conductive resin composition having good wet heat resistance by using a filler that has a particle diameter frequency within a specific range.

(57) 要約: 本発明は、200°C、10kgf荷重時の溶融粘度が5~2000dPa・sであるポリエステル樹脂(A)70~20体積部及び、熱伝導フィラー(B)30~80体積部を含有する熱伝導性樹脂組成物であって、良好な成形流動性を保持しながらフィラーの高充填化を可能とする熱伝導性樹脂組成物を提供することができる。さらには、カップリング剤によって表面処理されているフィラーを用いることで、良好なフィラー分散性を、また、フィラーの粒径の粒子頻度が特定の範囲のフィラーを用いることで、良好な耐湿熱性を有する熱伝導性樹脂組成物を提供することができる。



WO 2012/086673 A1

明 細 書

発明の名称：熱伝導性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、良好な成形流動性を保持しながらフィラーの高充填化を可能とし、さらに良好なフィラー分散性、良好な耐湿熱性を有する熱伝導性樹脂組成物に関するものである。詳しくは、超低溶融粘度のポリエステル樹脂、及び熱伝導フィラーを含有する、優れた射出成形性と高熱伝導性、さらに良好なフィラー分散性、良好な耐湿熱性を兼ね備えた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、熱伝導性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、マグネシア、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。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、成形性及びフィラー分散状態である。

しかしながら、高熱伝導性熱可塑性樹脂を通常良く用いられる射出成形法で成形しようとする、その高熱伝導性が故に金型内に流入した樹脂が高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。これを解決するためには、高熱伝導性熱可塑性樹脂を射出成形する際には、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、高熱伝導率化を阻害する。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問題を解決すべく、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問題を解決すべく、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る、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いために、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になることなどの課題があり、フィラー高充填化と良好な射出成形性の両立には至っていない。

[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、フィラー高充填化と良好な射出成形性を両立し、さらに良好なフィラー分散性、良好な耐湿熱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] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。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荷重時の溶融粘度が5～2000dPa・sであるポリエステル樹脂(A)70～20体積部及び、熱伝導フィラー(B)30～80体積部を含有することを特徴とする熱伝導性樹脂組成物。

[2] 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)を構成するジオール成分のうち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]に記載の熱伝

導性樹脂組成物。

[3] 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)を構成するジオール成分のうち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]に記載の熱伝導性樹脂組成物。

[4] 前記ポリエステル樹脂(A)のジオール成分のうち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]～[3]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

[5] 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[4]に記載の熱伝導性樹脂組成物。

[6] 前記熱伝導フィラー(B)が1種類、または2種類以上のフィラーからなり、全フィラーの粒子頻度の合計を100%としたとき、1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～40%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が50～85%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。

[7] 前記熱伝導フィラー(B)の単体での熱伝導率が10W/m・K以上であることを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

[8] 前記熱伝導フィラー(B)がカップリング剤によって表面処理されていることを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

[9] 前記熱伝導フィラー(B)が1種類、または2種類以上のフィラーからなり、全フィラーの粒子頻度の合計を100%としたとき、1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～20%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が70～85%であることを特徴とする[1]～[8]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

[0009] フィラーの粒子頻度については、下記で説明する。

本発明においては、熱伝導フィラーを単にフィラーと称する事がある。

発明の効果

[0010] 本発明における最大の特徴は、樹脂特性を超低溶融粘度とし、かつ結晶化速度を著しく遅延させることにより、フィラーとの濡れ性を大幅に改良し、フィラー高充填化を可能とした点である。そして、フィラー高充填化後の成形加工に良好な溶融粘度を維持することができ、フィラー高充填化と優れた成形性との両立を実現できる。さらには、カップリング剤によって表面処理されているフィラーを用いることで、フィラーの凝集を抑えて良好な分散性をも実現し、熱伝導率をさらに向上させることができる。また、フィラーの粒径の粒子頻度が特定の範囲のフィラーを用いることで、フィラーが吸湿性のものであってもフィラー表面積を小さくすることにより、良好な耐湿熱性をも実現できる。

発明を実施するための形態

[0011] 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℃での溶融粘度が5～2000 dPa・sであることが必要である。2000 dPa・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。2000 dPa・s以下、好ましくは1000 dPa・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5 dPa・s以上が必要であり、好ましくは20 dPa・s以上、より好ましくは100 dPa・s以上、さらに好ましくは200 dPa・s以上である。

[0012] 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%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。

耐熱性や機械強度の観点、フィラー高充填化と良好な成形流動性の両立がより優れるという観点から、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。

[0013] ポリエステル樹脂（A）は、ジオ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。

[0014] 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溶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）のジオール成分の合計量を100%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好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下である。

[0015] 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4000以下、より好ましくは3500以下、さらに好ましくは3000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4000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。

[0016] 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及びジオール成分を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ジオール成分を用いて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。

[0017] 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。

[0018] 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成分が使用でき

る。該成分としては炭素数 8 ～ 22 の 2 価以上の芳香族カルボン酸、炭素数 4 ～ 12 の 2 価以上の脂肪族カルボン酸、さらには炭素数 8 ～ 15 の 2 価以上の脂環式カルボン酸などのカルボン酸類及びこれらのエステル形成性誘導体、炭素数 2 ～ 20 の脂肪族化合物であって分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物類、炭素数 6 ～ 40 の芳香族化合物であって分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物類、及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

[0019] 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、ビス（*p*-カルボキシフェニル）メタンアントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、デカヒドロナフタレンジカルボン酸などのカルボン酸又はそのエステル形成能を有する誘導体が挙げられ、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, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、ハイドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの化合物又はそのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。

[0020] 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、好ましくは 20 質量%以下であり、より好ましくは 15 質量%以下、さらに好ましくは 10 質量%以下である。

[0021] 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。

[0022] 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溶融混合する方法などが挙げられる。

[0023] 本発明の熱伝導性樹脂組成物に配合する熱伝導フィラー（Ｂ）は、特に制限されるものではない。組成物の熱伝導率を向上させる効果を考慮すると、単体での熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上のものが好ましい。 $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満では、組成物の熱伝導率を向上させる効果に劣る。単体での熱伝導率は、より好ましくは $15\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、さらに好ましくは $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、特に好ましくは $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上のものが用いられる。熱伝導フィラー（Ｂ）単体での熱伝導率の上限は特に制限されず、高ければ高いほど好ましいが、一般的には $3000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下、さらには $2500\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下のものが好ましく用いられる。

[0024] 該熱伝導フィラー（Ｂ）は１種類、または２種類以上のフィラーを含有することができる。フィラーが２種類以上とは、フィラーの物質種、形状、平均粒径、粒度分布、表面処理剤などの内、少なくとも一つが異なる２種以上という意味である。

[0025] 熱伝導フィラー（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。

- [0026] 1種類、または2種類以上の熱伝導フィラー（B）をB'、B''、B'''・・・と表し、これらの質量の合計を100質量%とし、さらに、全フィラーの粒子頻度の合計を100%として、1～10 μ mの粒径の粒子頻度を（式1）、10～100 μ mの粒径の粒子頻度を（式2）により求めたとき、該熱伝導フィラー（B）の1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～40%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が50～85%であることが好ましい。より好ましくは1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～40%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が50～80%であり、さらに好ましくは1～10 μ mの粒径の粒子頻度が15～35%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が55～78%であり、特に好ましくは1～10 μ mの粒径の粒子頻度が20～30%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が60～75%である。

フィラーの粒子頻度がこれらの範囲を満足することで、同じ仕込み量でも、これらの範囲を満足しない場合に比べてフィラー充填率ならびに熱伝導率が、効率よく向上して好ましい。

- [0027] なお、フィラー充填率ならびに熱伝導率に加え、耐湿熱性をも満足させるためには、熱伝導フィラー（B）が1種類、または2種類以上のフィラーからなり、全フィラーの粒子頻度の合計を100%としたとき、1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～20%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が70～85%であることが好ましい。より好ましくは1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～18%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が70～83%である。

粒子頻度がこれらの範囲を満足することで、フィラーが吸湿性であってもフィラー表面積を耐湿熱性が満足できる程度まで小さくする事が可能である。

一般的に、フィラーが吸湿性である場合、その原因は表面の官能基にある。よって、表面の官能基量が減少すれば、吸湿性は改善する。多くの場合、

表面官能基量は表面積の大きさに依存するため、粒径・粒子頻度制御によって表面積を制御することで吸湿性、さらには耐湿熱性を改善することが可能である。

[0028] 使用フィラーが１種類の場合は（式１）、（式２）のＢ'の項まで、同様に２種類の場合はＢ' 'まで、３種類の場合はＢ' ' 'までというように、種類数に対応した項までの粒子頻度の和を考慮するものとする。

ただし、これら（式１）、（式２）で扱う粒径、及び粒子頻度とは、樹脂と配合する前の熱伝導フィラー単独での粒径、及び粒子頻度を示す。すなわち、熱伝導フィラー（Ｂ）の形状に関わらず、凝集体である場合は、凝集体の粒径、及び粒子頻度を対象とする。また、ワイヤ状、ロッド状、針状、板状、ラグビーボール状、六面体状などフィラーのアスペクト比が異なる場合は、長径と短径の平均値を対象とする。ただし、凝集体である場合はこの限りでない。これらのいずれにも該当しない場合は、１粒子あたりの平均粒径、及び粒子頻度を対象とする。なお、本発明での平均粒径、及び粒子頻度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である。

[0029] （式１）

$$\begin{aligned} & \{ (\text{熱伝導フィラー } B' \text{ の混合割合 [質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラー } B' \text{ の } 1 \sim 10 \mu\text{m の粒子頻度 [\%]}) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラー } B' ' \text{ の混合割合 [質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラー } B' ' \text{ の } 1 \sim 10 \mu\text{m の粒子頻度 [\%]}) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラー } B' ' ' \text{ の混合割合 [質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラー } B' ' ' \text{ の } 1 \sim 10 \mu\text{m の粒子頻度 [\%]}) / 100 \\ & + \dots \} \times 100 \end{aligned}$$

（式２）

$$\begin{aligned} & \{ (\text{熱伝導フィラー } B' \text{ の混合割合 [質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラー } B' \text{ の } 10 \sim 100 \mu\text{m の粒子頻度 [\%]}) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラー } B' ' \text{ の混合割合 [質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラー } B' ' \text{ の } 10 \sim 100 \mu\text{m の粒子頻度 [\%]}) / 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{ラーB' ' の } 10 \sim 100 \mu\text{m の粒子頻度 } [\%]) / 100 \\
 & + (\text{熱伝導フィラーB' ' ' の混合割合 } [\text{質量}\%]) / 100 \times (\text{熱伝導フ} \\
 & \text{ィラーB' ' ' の } 10 \sim 100 \mu\text{m の粒子頻度 } [\%]) / 100 \\
 & + \dots \} \times 100
 \end{aligned}$$

[0030] 電気絶縁性を示す熱伝導フィラー（B）としては具体的には、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム（マグネシア）、酸化ケイ素、酸化ベリリウム、酸化亜鉛、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。

[0031] 中でも電気絶縁性に優れることから、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、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化亜鉛、などの金属酸化物、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩、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、ダイヤモンド、などの絶縁性炭素材料、をより好ましく用いることができる。これらのうち、樹脂との濡れ性が比較的良好であることから、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム（マグネシア）、酸化亜鉛が好ましく、より好ましくは酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム（マグネシア）である。これらは単独あるいは複数種類を組み合わせる用いることができる。

[0032] また、電気伝導性を示す熱伝導フィラー（B）としては具体的には、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。これらは単独あるいは複数種類を組み合わせる用いることができる。

[0033] 本発明において使用される熱伝導フィラー（B）の平均粒径は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $1.5 \sim 80 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

平均粒径の異なる２種類のフィラーを用いる場合、樹脂中への最密充填、樹脂組成物の熱伝導率、凝集体生成の問題、ハンドリングのしやすさを考慮すると、粒径が小さいフィラーの平均粒径は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、粒径が大きいフィラーの平均粒径は $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。フィラー表面積が小さいと、樹脂との濡れ性の悪さの影響を受けにくく、凝集体を生成しにくいという観点から、粒径が大きいフィラーの平均粒径は $30 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上である。

[0034] これら熱伝導フィラー（Ｂ）は、ポリエステル樹脂と無機化合物（フィラーを構成する化合物）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されていることが好ましい。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、シランカップリング剤が樹脂の物性を低下させることが少ないため好ましく用いられる。

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。

このような表面処理されている熱伝導フィラーとしては、次のようなものが例示できる。シランカップリング処理マグネシアとして、宇部マテリアルズ（株）製のRF-10C-SC、RF-50-SCなど、アルミネートカップリング処理マグネシアとして、三共精粉（株）製のMCA-10、MCA-50など、リン酸エステルカップリング処理マグネシアとして、三共精粉（株）製のMCP-10、MCP-50など、チタネートカップリング処理マグネシアとして、三共精粉（株）製MCT-10、MCT-50、MCT9SA-10、MCT9SA-50などが使用可能である。

フィラーの分散性が向上することにより、樹脂組成物の熱伝導性がさらに向上して好ましい。

[0035] 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、溶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。

[0036] 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決める。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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] フィラーとポリエステル樹脂を溶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。

[0040] 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、本組成物が射出成形時の流動性が良好であるという特性を有していること、などから、射出成形法により射出成形することが好ましい。

[0041] 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 W/m・K以上、好ましくは1 W/m・K以上、さらに好ましくは2.0 W/m・K以上の成形体を得ることが可能である。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] さらに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、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、ブ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。

[0045] 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、成形加工性、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

[0046] 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。

[0047] (溶融粘度)

溶融粘度は、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。樹脂の融点が185℃を超える場合、荷重を50kgfで測定した。

[0048] (粒子頻度)

1種類、または2種類以上の熱伝導フィラー(B)をB'、B''、B'''、...と表し、これらの質量の合計を100質量%とし、さらに、全フィラーの粒子頻度の合計を100%として、1~10μmの粒径の粒子頻度を(式1)、10~100μmの粒径の粒子頻度を(式2)により求めた。

(式1)

$$\begin{aligned} & \{ (\text{熱伝導フィラーB'の混合割合[質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラーB'の1~10}\mu\text{mの粒子頻度[\%]}) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラーB''の混合割合[質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラーB''の1~10}\mu\text{mの粒子頻度[\%]}) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラーB'''の混合割合[質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラーB'''の1~10}\mu\text{mの粒子頻度[\%]}) / 100 \\ & + \dots \} \times 100 \end{aligned}$$

(式2)

$$\begin{aligned} & \{ (\text{熱伝導フィラーB'の混合割合[質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラーB'の10~100}\mu\text{mの粒子頻度[\%]}) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラーB''の混合割合[質量\%]}) / 100 \times (\text{熱伝導フィラーB''の10~100}\mu\text{mの粒子頻度[\%]}) / 100 \\ & + \dots \} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ラーB' ' の } 10 \sim 100 \mu\text{m の粒子頻度 } [\%]) / 100 \\ & + (\text{熱伝導フィラーB' ' ' の混合割合 } [\text{質量}\%]) / 100 \times (\text{熱伝導フ} \\ & \text{ィラーB' ' ' の } 10 \sim 100 \mu\text{m の粒子頻度 } [\%]) / 100 \\ & + \dots \} \times 100 \end{aligned}$$

[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100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)800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(A1)の組成は、テレフタル酸//1,4-ブタンジオール/PTMG2000=100//60/40モル%であり、融点は140℃で、溶融粘度は350dPa・sであった。

[0050] (製造例：ポリエステル樹脂 (A2)～(A5)、(C1)～(C3))

ポリエステル樹脂(A2)～(A5)、(C1)～(C3)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。なお、ポリエステル(C1)～(C3)は、比較例の原料として用いた。

(A2)：テレフタル酸//1,4-ブタンジオール/PTMG2000=100//70/30モル%、融点157℃、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//40/60モル%、融点140℃、溶融粘度250dPa・s。

(A4)：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

500 dPa・s。

(A5) : 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
650 dPa・s。

(C1) : テレフタル酸//1, 4-ブタンジオール/PTMG2000=
100//80/20モル%、融点178℃、溶融粘度2200 dPa・s
。

(C2) : テレフタル酸//1, 4-ブタンジオール/PTMG1000=
100//85/15モル%、融点191℃、溶融粘度4000 dPa・s
。

(C3) : 2, 6-ナフタレンジカルボン酸//1, 4-ブタンジオール/
PTMG1000=100//75/25モル%、融点189℃、溶融粘度
6500 dPa・s。

[0051] ポリエステル樹脂(A1)～(A5)は、200℃における溶融粘度が5
～2000 dPa・sを満たすが、ポリエステル樹脂(C1)～(C3)は
、200℃における溶融粘度が2000 dPa・sを超えるものである。

[0052] 実施例及び比較例に用いた熱伝導フィラーは、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) : アルミナ(日本軽金属(株)製LS-210B、単体での熱伝
導率20～40W/m・K、平均粒径3.2 μm、体積固有抵抗 $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重3.98、粒子頻度:[1～10 μm] 95%、[10
～100 μm] 0%、[その他] 5%)

(B2) : アルミナ(日本軽金属(株)製LS-110F、単体での熱伝
導率20～40W/m・K、平均粒径1.1 μm、体積固有抵抗 $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重3.98、粒子頻度:[1～10 μm] 60%、[10
～100 μm] 0%、[その他] 40%)

(B3) : アルミナ(日本軽金属(株)製V325F、単体での熱伝導率
20～40W/m・K、平均粒径12 μm、体積固有抵抗 $10^{12} \sim 10^{14} \Omega$

・ cm 、比重 3.98、粒子頻度：[1~10 μm] 35%、[10~100 μm] 55%、[その他] 10%)

(B4)：マグネシア（宇部マテリアルズ（株）製 RF-50-C、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径 56.6 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 0%、[10~100 μm] 95%、[その他] 5%)

(B4a)：マグネシア（宇部マテリアルズ（株）製 RF-50-C、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径 56.3 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 0%、[10~100 μm] 86%、[その他] 14%)

(B5)：マグネシア（宇部マテリアルズ（株）製 RF-10C-C、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径 6.6 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 60%、[10~100 μm] 35%、[その他] 5%)

(B5a)：マグネシア（宇部マテリアルズ（株）製 RF-10C-C、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径 6.6 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 60%、[10~100 μm] 39%、[その他] 1%)

(B5b)：マグネシア（宇部マテリアルズ（株）製 RF-10C-C、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径 10.7 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 43%、[10~100 μm] 50%、[その他] 7%)

(B6)：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、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径 7.4 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 58%、[10~100 μm] 40%、[その他] 2%)

(B6a)：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、単体での熱伝導率 42~60 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒

径 12.5 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：
[1~10 μm] 36%、[10~100 μm] 58%、[その他] 6%)

(B7)：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-50-SC、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 53.6 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 0%、[10~100 μm] 86%、[その他] 14%)

(B8)：アルミネートカップリング処理マグネシア（三共精粉（株）製 MCA-10、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 11.9 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 36%、[10~100 μm] 59%、[その他] 5%)

(B9)：アルミネートカップリング処理マグネシア（三共精粉（株）製 MCA-50、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 61.8 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 0%、[10~100 μm] 86%、[その他] 14%)

(B10)：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 MCP-10、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 15.2 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 29%、[10~100 μm] 62%、[その他] 9%)

(B11)：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 MCP-50、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 51.9 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 0%、[10~100 μm] 90%、[その他] 10%)

(B12)：チタネートカップリング処理マグネシア（三共精粉（株）製 MCT-10、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 15.8 μm 、体積固有抵抗 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1~10 μm] 28%、[10~100 μm] 62%、[その他] 10%)

(B13)：チタネートカップリング処理マグネシア（三共精粉（株）製 MCT-50、単体での熱伝導率 42~60 W/m·K、平均粒径 49.6

μm 、体積固有抵抗 $1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1～10 μm] 0%、[10～100 μm] 95%、[その他] 5%)

(B14)：チタネートカップリング処理マグネシア（三共精粉（株）製 MCT9SA-10、単体での熱伝導率 $42 \sim 60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、平均粒径 14.7 μm 、体積固有抵抗 $1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1～10 μm] 31%、[10～100 μm] 61%、[その他] 8%)

(B15)：チタネートカップリング処理マグネシア（三共精粉（株）製 MCT9SA-50、単体での熱伝導率 $42 \sim 60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、平均粒径 51.3 μm 、体積固有抵抗 $1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重 3.58、粒子頻度：[1～10 μm] 0%、[10～100 μm] 90%、[その他] 10%)

[0053] (実施例1)

上記の方法で重合したポリエステル樹脂 (A1) と、熱伝導フィラー (B1)、(B2) の混合物とを表1に示す割合で混合した後、 180°C に予熱した東洋精機（株）製卓上型混練機ラボプラスミル20C200に投入し、 20 rpm で10分間混練した。

[0054] (実施例2～32、比較例1～7)

ポリエステル樹脂、熱伝導フィラーの種類や配合量を、表1～6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、融点もしくは熔融粘度が比較的高いポリエステル樹脂 (A5)、(C1)～(C3) を用いた、実施例、比較例の混練は 200°C で行なった。

[0055] [評価方法]

以下のようにして、混練状態、分散状態、耐湿熱性、熱伝導率、比重、射出成形性の判定を行なった。

[0056] (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SA-302-1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、 190°C で2分間熔融後、 100 kgf/cm^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。樹脂の融

点が185℃以上のものを用いた組成物の場合は、200℃で溶融した。

[0057] (混練状態)

樹脂とフィラーの混練状態を次のように判定し、○を良好、△もしくは×を混練不良と判断した。△は樹脂組成物中に空隙を多く含有していることが原因であり、実質、高充填化未達であることと同義である。

○：樹脂とフィラーが均一に混ざっており、フィラーの仕込み量と実測充填率が±5%の範囲内で一致する。

△：一見すると均一であるが、フィラーの仕込み量と実測充填率が±5%の範囲外である。

×：樹脂とフィラーが完全に分離し、混ざっていない。

[0058] (分散状態)

ヒートプレスで得られた0.5mm厚さのシート中央付近の10cmφの範囲内において、シート表面に存在する目視で確認できるフィラー凝集体の数をカウントし、以下のように分散状態の判定を行なった。上記混練状態が○または△であれば、熱伝導性樹脂組成物として実用的である。本評価の分散状態が良好なほど（フィラー凝集体数が少ないほど）、熱伝導率をより向上させることができる。

○：フィラー凝集体の数が2個以下

△：フィラー凝集体の数が3個以上14個以下

×：フィラー凝集体の数が15個以上

[0059] (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。これを高温高湿槽に投入し、85℃×85%Rhの条件下におけるサンプルの膨張率を観察した。高温高湿槽投入前と高温高湿槽投入後1000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(%)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。このとき高温高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。

体積膨張率は小さいほど好ましい。体積膨張率が130%以下であると、脆性の悪化が小さく、良好である。膨張率が130%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。

[0060] (熱伝導率)

比熱は、TAインスツルメンツ(株)製DSC2920を用いて測定した。樹脂組成物10.0mgをアルミパンに入れ、室温から10℃/分の昇温温度で200℃まで昇温し、200℃に達してから5分間保持した後に、10℃/分で降温した。同様に、基準物質としてサファイア26.8mg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DSC曲線の23℃におけるHeat

Flowの値を読み取り、下記式3により比熱容量を算出した。

C_pは試料比熱、C'_pは23℃における基準物質(サファイア)比熱、hは空容器と試料のDSC曲線の差、Hは空容器と基準物質(サファイア)のDSC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。

(式3)

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

比重は、東洋精機(株)製自動比重計D-H100を用いて測定した。ヒートプレスして得られた厚さ0.5mmのシートを、10mm×10mm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なった。

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0.5mm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。

(式4)

熱伝導率 ($W/m \cdot K$) = 比重 $\times$ 比熱 ($J/g \cdot K$) $\times$ 熱拡散率 (m^2/sec)

[0061] (射出成形性)

射出成形性を次のように判定し、○を成形性良好、×を成形性不良と判断した。

○：180～280℃の金型温度で射出成形可能である。

×：180～280℃の金型温度で射出成形不可である。（試験片のショートショットなどが起こる。）

[0062] それぞれの配合、及び結果を表1～6に示す。表1～6より、本発明の範囲外の組成物と比べ、本発明の組成物は特に優れた熱伝導性を示し、射出成形性に優れた高熱伝導率の樹脂組成物が得られることがわかる。

[0063] [表1]

		※粒子頻度 (フィラー単体)	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10	実施 例11	実施 例12
ポリエステル 樹脂(A) (体積部)	A1	—	35											
	A2	—		30										
	A3	—			30									
	A4	—				35	35	35	35	30	30	30	30	
	A5	—												30
熱伝導性 フィラー(B) (体積部)	B1	95 0	40			65		40						
	B2	60 0	25				65	25						
	B3	35 55		70					65	70				70
	B4	0 95			40						70		40	
	B5	60 35			30							70	30	
粒子頻度	1～10 μm	—	82	35	26	95	60	82	35	35	0	60	26	35
	10～100 μm	—	0	55	69	0	0	0	55	55	95	35	69	55
混練状態	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○
熱伝導率	W/m·K	—	2.2	2.9	6.4	2.1	2.5	2.4	3.1	3.9	2.1	3.2	6.3	3.5
比重	—	—	2.9	2.8	2.6	2.9	2.8	3.0	3.0	3.1	2.3	2.5	2.8	3.2
射出成形性	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

※フィラー単体の粒子頻度 (上段)1～10 μm 、(下段)10～100 μm

[0064]

[表2]

		※粒子頻度 (フィラー単体)	比較例1	比較例2	比較例3
ポリエステル 樹脂(C) (体積部)	C1	—	35		
	C2	—		30	
	C3	—			30
熱伝導性 フィラー(B) (体積部)	B1	95	40		
		0			
	B2	60	25		
		0			
	B3	35		70	
		55			
	B4	0			40
		95			
	B5	60			30
		35			
粒子頻度	1~10 μm	—	82	35	26
	10~100 μm		0	55	69
混練状態	—	—	△	×	×
熱伝導率	W/m・K	—	1.8	—	—
比重	—	—	2.8	—	—
射出成形性	—	—	×	—	—

※フィラー単体の粒子頻度 (上段)1~10 μm 、(下段)10~100 μm

[0065] ジカルボン酸成分がナフタレンジカルボン酸であるポリエステル樹脂を用い、1~10 μm の粒径の粒子頻度が10~40%かつ10~100 μm の粒径の粒子頻度が50~85%である熱伝導フィラーを用いた実施例3、7、8、11、12の組成物は、混練状態、熱伝導率、射出成形性の全てにおいて、優れた結果が得られていることが分かる。

[0066]

[表3]

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
ポリエステル 樹脂(A) (体積部)	A2	35						
	A4		35	40	35	35	35	
	A5							35
熱伝導性 フィラー(B) (体積部)	B6	25	25	24				25
	B7	40	40	36				40
	B8				25			
	B9				40			
	B10					25		
	B11					40		
	B12						25	
	B13						40	
粒子頻度	1~10 μ m	22.3	22.3	23.2	13.8	11.2	10.8	22.3
	10~100 μ m	68.3	68.3	67.6	75.6	79.2	82.3	68.3
混練状態	-	○	○	○	○	○	○	○
分散状態	-	○	○	○	○	○	○	○
熱伝導率	W/m・K	4.0	4.3	3.4	4.5	4.0	4.4	3.9
比重	-	2.7	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7
射出成形性	-	○	○	○	○	○	○	○

[0067] [表4]

		実施例20	実施例21	比較例4	比較例5
ポリエステル 樹脂(A) (体積部)	A2	35			
	A4		35		
ポリエステル 樹脂(C) (体積部)	C2			35	
	C3				35
熱伝導性 フィラー(B) (体積部)	B6			25	25
	B7			40	40
	B5a	25	25		
	B4a	40	40		
粒子頻度	1~10 μ m	23.1	23.1	22.3	22.3
	10~100 μ m	67.9	67.9	68.3	68.3
混練状態	-	○	○	×	×
分散状態	-	×	×	—	—
熱伝導率	W/m・K	2.8	3.1	—	—
比重	-	2.7	2.7	—	—
射出成形性	-	○	○	—	—

[0068] カップリング剤によって表面処理された熱伝導フィラーを用いた実施例 1
3～19の組成物に比べて、表面が未処理の熱伝導フィラーを用いた実施例

20、21の組成物は、熱伝導性樹脂組成物としては実用的であるが、フィラーの分散状態が劣ることが分かる。

[0069] [表5]

		※粒子頻度 (フィラー単体)	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
ポリエステル 樹脂(A) (体積部)	A2	—	35							
	A4	—		35	35	35	35	35	35	
	A5	—								35
熱伝導性 フィラー(B) (体積部)	B6a	36	25	25						
		58								
	B7	0	40	40						
		86								
	B8	36			25					
		59								
	B9	0			40					
		86								
	B10	29				25				
		62								
	B11	0				40				
		90								
	B12	28					25			
		62								
	B13	0					40			
		95								
	B14	31						25		
		61								
	B15	0						40		
		90								
	B5b	43							25	25
		50								
	B4a	0							40	40
		86								
粒子頻度	1~10 μm	—	13.8	13.8	13.8	11.2	10.8	11.9	16.5	16.5
	10~100 μm		75.2	75.2	75.6	79.2	82.3	78.8	72.2	72.2
混練状態	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性 (体積膨張率)	%	—	111	109	130	105	104	130	114	114
熱伝導率	W/m・K	—	4.0	4.3	4.5	4.0	4.4	4.3	3.0	2.9
比重	—	—	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
射出成形性	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○

※フィラー単体の粒子頻度 (上段)1~10 μm 、(下段)10~100 μm

[0070]

[表6]

		※粒子頻度 (フィラー単体)	実施例30	実施例31	実施例32	比較例6	比較例7
ポリエステル 樹脂(A) (体積部)	A2	—	35				
	A4	—		35	35		
ポリエステル 樹脂(C) (体積部)	C2	—				35	
	C3	—					35
熱伝導性 フィラー(B) (体積部)	B6a	36				25	25
		58					
	B6	58	25	25			
		40					
	B7	0	40	40		40	40
		86					
	B5a	60			25		
		39					
	B4a	0			40		
		86					
粒子頻度	1~10 μm	—	22.3	22.3	23.1	13.8	13.8
	10~100 μm	—	68.3	68.3	67.9	75.2	75.2
混練状態	—	—	○	○	○	×	×
耐湿熱性 (体積膨張率)	%	—	171	169	176	—	—
熱伝導率	W/m・K	—	4.1	4.3	3.1	—	—
比重	—	—	2.7	2.7	2.7	—	—
射出成形性	—	—	○	○	○	—	—

※フィラー単体の粒子頻度 (上段)1~10 μm 、(下段)10~100 μm

[0071] 1~10 μm の粒径の粒子頻度が10~20%かつ10~100 μm の粒径の粒子頻度が70~85%である熱伝導フィラーを用いた実施例22~29の組成物に比べて、そうでない熱伝導フィラーを用いた実施例30~31の組成物は、熱伝導性樹脂組成物としては実用的であるが、耐湿熱性が劣ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の熱伝導性樹脂組成物は、フィラー高充填化を可能としており、さらに高熱伝導性でありながら、射出成形時の成形流動性も非常に優れており、フィラー高充填化と良好な射出成形性を両立した、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。

請求の範囲

- [請求項1] 200℃、10kgf荷重時の熔融粘度が5～2000dPa・sであるポリエステル樹脂(A)70～20体積部及び、熱伝導フィラー(B)30～80体積部を含有することを特徴とする熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項2] 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)を構成するジオール成分のうち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に記載の熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項3] 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)を構成するジオール成分のうち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)のジオール成分のうち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1～3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請求項4に記載の熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記熱伝導フィラー(B)が1種類、または2種類以上のフィラーからなり、全フィラーの粒子頻度の合計を100%としたとき、1～10μmの粒径の粒子頻度が10～40%、かつ、10～100μmの粒径の粒子頻度が50～85%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記熱伝導フィラー(B)の単体での熱伝導率が10W/m・K以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の熱伝導性

樹脂組成物。

[請求項8] 前記熱伝導フィラー（B）がカップリング剤によって表面処理されていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

[請求項9] 前記熱伝導フィラー（B）が1種類、または2種類以上のフィラーからなり、全フィラーの粒子頻度の合計を100%としたとき、1～10 μ mの粒径の粒子頻度が10～20%、かつ、10～100 μ mの粒径の粒子頻度が70～85%であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の熱伝導性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C09K5/08(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)

C08L67/00, C08K3/00, C09K5/08

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-091440 A (Kaneka Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; paragraphs [0009], [0012], [0014], [0049]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 8 3, 6, 9
X A	JP 2008-239898 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0018], [0026], [0028]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 8 3, 6, 9
A	WO 2007/066711 A1 (Kaneka Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), entire text & US 2008/0277619 A1	1-9



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
02 March, 2012 (02.03.12)Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-176341 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 June 2003 (24.06.2003), entire text & US 2003/0065070 A1 & US 2004/0222564 A1 & EP 1293526 A2 & DE 60204929 D & DE 60204929 T & AT 299157 T & ES 2241937 T & CN 1408744 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C09K5/08(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. C08L67/00, C08K3/00, C09K5/08

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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	JP 2009-091440 A (株式会社カネカ) 2009.04.30, 【特許請求の範囲】、【0009】、【0012】、【0014】、 【0049】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 8 3, 6, 9
X A	JP 2008-239898 A (テクノポリマー株式会社) 2008.10.09, 【特許請求の範囲】、【0018】、【0026】、【0028】、 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 8 3, 6, 9

☒ 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

0 2 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

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)

橋本 憲一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 6 7 4

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 2007/066711 A1 (株式会社カネカ) 2007. 06. 14, 全文 & US 2008/0277619 A1	1-9
A	JP 2003-176341 A (東洋紡績株式会社) 2003. 06. 24, 全文 & US 2003/0065070 A1 & US 2004/0222564 A1 & EP 1293526 A2 & DE 60204929 D & DE 60204929 T & AT 299157 T & ES 2241937 T & CN 1408744 A	1-9