

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/030098 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08K 7/18 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072541
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)
- (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 2013-178652 2013 年 8 月 29 日(29.08.2013) JP
- (71) 出願人: 熊本県 (KUMAMOTO PREFECTURE) [JP/JP]; 〒8628570 熊本県熊本市中央区水前寺 6 丁目 1 8 番 1 号 Kumamoto (JP). 国立大学法人熊本大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪 2 丁目 3 9 番 1 号 Kumamoto (JP). 株式会社オジックテクノロジー (OGIC TECHNOLOGIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒8600079 熊本県熊本市西区上熊本 2 丁目 9 番 9 号 Kumamoto (JP).
- (72) 発明者: 永岡 昭二 (NAGAOKA Shoji); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町 3-1-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 城崎 智洋

(SHIROSAKI Tomohiro); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町 3-1-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 堀川 真希 (HORIKAWA Maki); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町 3-1-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 伊原 博隆 (IHARA Hirotaka); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 大塚 高幸 (OTSUKA Takayuki); 〒8600079 熊本県熊本市西区上熊本 2-9-9 株式会社オジックテクノロジー内 Kumamoto (JP). 城代 琢磨 (JODAI Takuma); 〒8600079 熊本県熊本市西区上熊本 2-9-9 株式会社オジックテクノロジー内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 山本 喜幾, 外 (YAMAMOTO Yoshichika et al.); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内 3 丁目 1 5 番 3 4 号 第 1 6 K T ビル 7 階 Aichi (JP).

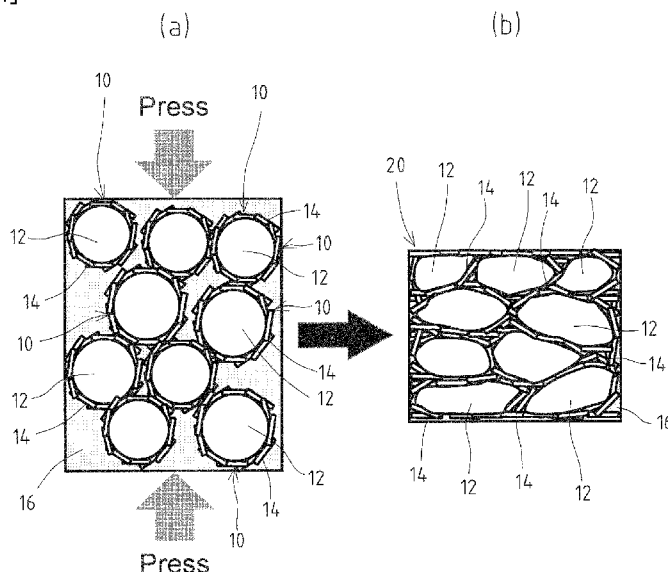
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: HEAT-CONDUCTIVE COMPOSITE PARTICLE AND RESIN MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱伝導性複合粒子および樹脂成形体

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a heat-conductive composite particle which can impart good heat conductivity to a resin molded article. [Solution] A heat-conductive composite particle (10) has a core-shell structure that is composed of: a base particle (12) comprising a polymeric compound having a crosslinked structure; and inorganic microparticles (14) supported on the surface of the base particle (12) and having heat conductivity. The base particle (12) is a spherical particle comprising: a polysaccharide, such as cellulose, which has a crosslinked structure; a synthetic polymer such as a crosslinked poly(meth)acrylic acid ester which has an anionic group or a cationic group on the surface thereof; or the like.

(57) 要約: 樹脂成形体に良好な熱伝導率を付与し得る熱伝導性複合粒子を提供する。【解決手段】熱伝導性複合粒子 10 は、架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子 12 と、この母粒子 12 の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子 14 とから構成されたシェル・コア構造を有している。母粒子 12 は、架橋構造を有するセルロース等の多糖類や、表面にアニオン性基またはカチオン性基を有する架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル等の合成高分子などからなる球状粒子である。

性基を有する架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル等の合成高分子などからなる球状粒子である。



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.

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).

- (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,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：熱伝導性複合粒子および樹脂成形体

技術分野

[0001] この発明は、熱伝導性を向上するフィラーとして用いられる熱伝導性複合粒子およびこの熱伝導性複合粒子をフィラーとして充填した樹脂成形体に関するものである。

背景技術

[0002] 絶縁性および成形性に優れた樹脂は、電子回路基板や絶縁材などの電子部品や、電子部品に実装される素子などを接着する接着剤等、熱を発する電子部品の様々な箇所に用いられている。このため、樹脂にアルミナやシリカなどの熱伝導性に優れた無機材料からなるフィラーを充填し、樹脂内部に互いに接するフィラーによって熱伝達ネットワークを形成し、この熱伝導ネットワークを介して、熱を逃がすようにしている。このように、フィラーによって効率的に熱伝導し得る熱伝導ネットワークを形成するためには、多量のフィラーを充填する必要があるが、フィラーの充填量が多くなると、重量が嵩んだり、充填対象の加工性を悪化させたりする等、様々な不具合が生じる。

[0003] そこで、特許文献1に開示のように、高分子化合物を含むコア粒子と、熱伝導性かつ絶縁性の無機化合物を含むシェルとを備えるシェル・コア粒子の集合体を加圧および／または加熱して、樹脂成形体を成形することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4793456号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1のシェル・コア粒子は、熱成形可能な高分子化合物からなるコア粒子自体が溶融して成形体のベースとなるので、成形に際して無機化合物

からなる熱伝導ネットワークが壊れてしまうおそれがある。

[0006] すなわち本発明は、従来の技術に係る前記問題に鑑み、これらを好適に解決するべく提案されたものであって、樹脂成形体に良好な熱伝導率を付与し得る熱伝導性複合粒子およびこの熱伝導性複合粒子により良好な熱伝導性を示す樹脂成形体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

[0007] 前記課題を克服し、所期の目的を達成するため、本願の請求項 1 に係る発明の熱伝導性複合粒子は、

架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子と、前記母粒子の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子とから構成されたシェル・コア構造を有することを要旨とする。

請求項 1 に係る発明によれば、母粒子は架橋構造を有する高分子化合物であるので、複合粒子を樹脂に充填して成形する際に母粒子が熱に不融であることにより、複合粒子のシェル・コア構造を保つことができる。複合粒子が樹脂成形体内でシェル・コア構造を保つことにより、比較的少ない無機微粒子の充填量で、熱伝導のためのネットワークを樹脂成形体内に構成でき、樹脂成形体に充填された無機材料単位量当たりの熱伝導率を向上することができる。

[0008] 請求項 2 に係る発明では、前記無機微粒子は、鱗片状であることを要旨とする。

請求項 2 に係る発明によれば、熱伝導において異方性がある鱗片状の無機微粒子を用いた場合に、樹脂に複合粒子を充填して、ある一定方向から圧力を加えることで、母粒子が変形し、鱗片状の無機微粒子の面が圧力をかけた方向に対して交差する方向に沿うように並び、圧力を加えた方向に交差する方向の熱伝導性が高くなる樹脂成形体を得ることができる。

[0009] 請求項 3 に係る発明では、前記無機微粒子は、窒化ホウ素であることを要旨とする。

請求項 3 に係る発明によれば、熱伝導性に優れた窒化ホウ素によって、樹

脂成形体に熱伝導のためのネットワークを好適に形成し得る。

[0010] 請求項 4 に係る発明では、前記母粒子は、架橋構造を有する多糖類で構成されることを要旨とする。

請求項 4 に係る発明によれば、母粒子を架橋構造を有する多糖類から構成することで、多糖類特有の弾力性により樹脂中で母粒子の形状が変形し、成形時に圧力をかけることにより複合粒子間の間隙をなくし、熱伝導ネットワークをより好適に形成し得る。

[0011] 請求項 5 に係る発明では、前記母粒子は、セルロースから球状に形成されることを要旨とする。

請求項 5 に係る発明によれば、母粒子をセルロースからなる球状粒子で構成することで、無機微粒子の担持量を多くすることができる。無機微粒子の表面官能基との水素結合により、セルロースの重量に対して、100%以上の無機微粒子を担持できることが特徴である。

[0012] 請求項 6 に係る発明では、前記母粒子は、架橋構造を有する合成高分子で構成されることを要旨とする。

請求項 6 に係る発明によれば、母粒子を架橋構造を有する合成高分子から構成することで、母粒子を成形時の熱に不融で、溶剤や水に不溶とすることができる。

[0013] 請求項 7 に係る発明では、前記母粒子は、表面にアニオン性基またはカチオン性基を有する架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルから球状に形成されることを要旨とする。

請求項 7 に係る発明によれば、母粒子を表面にアニオン性基またはカチオン性基を有する架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルで構成することで、無機母粒子を担持することができ、アニオン性基またはカチオン性基の量を増大させると、無機微粒子の担持量を多くすることができる。

[0014] 前記課題を克服し、所期の目的を達成するため、本願の請求項 8 に係る発明の樹脂成形体は、

請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載の熱伝導性複合粒子を、フィラーとして

充填したことを要旨とする。

請求項 8 に係る発明によれば、架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子と、母粒子の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子とから構成されたシェル・コア構造を有する複合粒子をフィラーとして樹脂に充填することにより、良好な熱伝導ネットワークが形成された樹脂成形体を得ることができる。

[0015] 請求項 9 に係る発明では、前記フィラーを充填した樹脂原料を圧縮成形して得られたことを要旨とする。

請求項 9 に係る発明によれば、架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子と、母粒子の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子とから構成されたシェル・コア構造を有する複合粒子をフィラーとして用いて圧縮形成して、複合粒子同士の間隙をなくすことにより、良好な熱伝導ネットワークを形成することが可能となる。

発明の効果

[0016] 本発明に係る熱伝導性複合粒子によれば、樹脂成形体に良好な熱伝導率を付与し得る。また、本発明に係る樹脂成形体によれば、良好な熱伝導率を示す。

図面の簡単な説明

[0017] [図1](a)は樹脂原料に複合粒子を充填した状態を示す説明図であり、(b)は圧縮成形して得られた樹脂成形体の中の複合粒子を示す説明図である。

[図2]実施例 1 および 2 の複合粒子を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率 500 倍であり、(b)は倍率 5000 倍である。

[図3]実施例 1 および 2 の別例の複合粒子を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率 1000 倍であり、(b)は倍率 20000 倍である。

[図4]実施例 3～5 の複合粒子を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率 1500 倍であり、(b)は倍率 10000 倍である。

[図5]実施例 6 の複合粒子を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率 4500 倍であり、(b)は倍率 20000 倍である。

[図6]実施例6の別例の複合粒子を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率4000倍であり、(b)は倍率10000倍である。

[図7]実施例1の樹脂成形体の断面を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率500倍であり、(b)は倍率1000倍である。

[図8]比較例6の樹脂成形体の断面を示す電子顕微鏡写真であり、(a)は倍率500倍であり、(b)は倍率1000倍である。

発明を実施するための形態

[0018] 次に、本発明に係る熱伝導性複合粒子および樹脂成形体について以下に説明する。なお、以下の説明では、熱伝導性複合粒子を単に複合粒子という。

[0019] 本発明に係る複合粒子は、架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子と、この母粒子の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子とから構成されている。複合粒子は、母粒子の表面が多数の無機微粒子からなるシェル層で覆われた所謂シェル・コア構造になっており、全体として球状に形成するのが望ましい。

[0020] 前記母粒子としては、球状や楕円体などの表面が曲面になった形状であるのが好ましい。母粒子は、無機微粒子を担持できると共に架橋構造を有していれば、ホモポリマーおよびコポリマーの何れであってもよく、ビニルポリマー、アクリルポリマーなどの付加重合体やポリエステル、ナイロン等の縮合重合体等の合成高分子、あるいは多糖類等の天然高分子を採用することができる。また、母粒子は、電気絶縁性を有しているものが好ましい。ここでいう架橋構造とは、分子間水素結合などの二次構造、別の架橋剤により分子間の橋かけ構造をもたらす、共有結合、イオン結合、配位結合をいう。母粒子は、平均粒径が $1.0\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}\sim 700\mu\text{m}$ の範囲である。母粒子の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さくなると、最大数百nmの無機微粒子しか担持できなくなり、樹脂に小さい無機微粒子を充填すると、粒界(粒子間の隙間)が多くなり、フォノンが分散し、熱伝導性が低下する。また、母粒子の平均粒径が $1000\mu\text{m}$ より大きくなると、複合粒子への充填性や樹脂の流動性を悪化させ

てしまうだけでなく、樹脂内における熱伝導ネットワークが減少し、良好な熱伝導性を得ることができなくなる。

[0021] 前記母粒子を構成し得る天然高分子としては、分子間水素結合により形状を保つことができるセルロース、キチン、キトサン、グルコマンナン等を用いることができる。また分子間水素結合により架橋構造を保てない、プルラン、でんぷん、アガロース、デキストラン、サクランなどの多糖類は、架橋剤による分子間橋かけ構造により形状を保つことができるため、これら多糖類でも構わない。この場合、架橋剤としては、エピクロルヒドリンなどのエポキシ系架橋剤、グルタルアルデヒドなどのアルデヒド系架橋剤、アジピン酸ジクロライドのような酸塩化物系架橋剤、ホウ酸、クエン酸、硫酸等のイオン結合により架橋する架橋剤等が挙げられる。

[0022] 前記母粒子を構成し得る合成高分子としては、アニオン性基またはカチオン性基を生成できる高分子であれば、特に限定されるものではないが、この場合、ポリビニルアルコール、ポリアリルアミン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、ナイロン、ポリ(メタ)アクリルアミド、メラミン樹脂、ポリアミノ酸、シリコーン樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、フェノール樹脂、ポリカルボン酸ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリカーボネート等が採用できる。

[0023] 前記無機微粒子としては、ダイヤモンド、窒化アルミ(AlN)、窒化ケイ素(Si₃N₄)等の窒化物、酸化マグネシウム(MgO)、酸化亜鉛(ZnO)、アルミナ(Al₂O₃)、二酸化ケイ素(SiO₂)等の酸化物、炭化ケイ素(SiC)等の炭化物、雲母等のケイ酸塩鉱物、窒化ホウ素(h-BN, c-BN)、ホウ化チタン(TiB₂)、炭化ホウ素(B₄C)などのホウ化物などの熱伝導性を有するものを用いることができる。なお、無機微粒子は、電気絶縁性を有しているものが好ましい。無機微粒子のサイズは、平均粒径が0.2 μm～40 μmの範囲にあるものが好ましく、より好ましくは8 μm～20 μmの範囲がよい。無機微粒子の平均粒径が0.2 μmより小さくなると、粒界(粒子間の隙間)が多くなり、フォノンが分散し、熱伝導性が低下する。無機微粒子の平均粒径が40 μmより大きくなると

粒子同士の接触点が少なくなり、熱伝導性が悪くなる。また、無機微粒子は、鱗片状のものをを用いるのが好ましい。

[0024] 前記複合粒子において無機微粒子は、母粒子の表側に、該母粒子に直接または他の無機微粒子に重なるように担持されている。例えば球形状の母粒子であれば、母粒子における曲面状の表側に無機微粒子が担持されて、複合粒子全体が略球形状になっている。すなわち、複合粒子の外形形状は、母粒子の外形におおよそ由来している。複合粒子中の無機微粒子の含有量は10%～90%の範囲が好ましく、より好ましくは、30%～80%がよい。無機微粒子の含有量が10%より低くなると熱伝導を付与するだけのシェルを十分に形成することができず、また、無機微粒子の含有量が90%より多くなると、複合粒子の構造を保つことができなくなる。

[0025] 前記母粒子を多糖類で構成する場合は、多糖類誘導体から多糖類を相分離を利用して生成する造粒法(相分離法という)を無機微粒子の存在下で行うことで複合粒子を生成したり、母粒子となる多糖類を公知の方法により生成した後に、多糖類と無機微粒子との混合物から転動造粒法によって複合粒子を生成することができる。

[0026] 前記相分離法で複合粒子を生成する場合は、酸化還元電位の極性がマイナスとなる多糖類誘導体を用い、多糖類誘導体を分散する分散媒として、酸化還元電位の極性がマイナスとなるアルカリ性溶液を用いている。そして、無機微粒子としては、分散媒中で、pH13におけるゼータ電位のピーク値の極性がマイナスとなり、かつpH13におけるゼータ電位の上限値が30mV以下となるものをを用いる。このように、相分離法で複合粒子を生成する場合は、分散媒、多糖類誘導体および無機微粒子の電荷的關係を調整する必要がある。なお、ゼータ電位は、無機微粒子が分散している液状物質のpHによって変動するので、分散媒のpHを13としたときの値で表し、無機微粒子を常にpH13の液状物質に分散することを前提とするものではない。分散媒としては、例えばカルボン酸を有する高分子の金属塩水溶液を用いることができ、このような金属塩水溶液としては、ポリアクリル酸ナトリウム水

溶液が例示される。

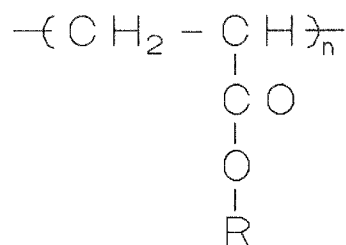
[0027] 例えば、出発原料として不溶性のセルロースを、溶媒として水をそれぞれ用いた場合には、例えば、(1)セルロースをキサントゲン酸アルカリ金属塩水溶液に溶解させたり、(2)セルロースをロダン金属塩水溶液に溶解させたり、(3)アンモニアおよび銅の双方を錯体としてセルロースに配位結合させることにより、多糖類誘導体として溶解性のセルロース誘導体(ビスコース)を製造することができる。次に、溶媒に溶解した多糖類誘導体に無機微粒子を混合して予備混合液を調製し、その予備混合液を分散媒に攪拌しつつ滴下する。例えば、多糖類誘導体がビスコースであり、分散媒がポリアクリル酸ナトリウム水溶液である場合には、ビスコースの C S S^- (ザンテート基)と、ポリアクリル酸ナトリウムの C O O^- (カルボキシル基)との間に生じる電荷的反発力と、多糖類誘導体の凝集力とによって、多糖類誘導体が球状化する(ビスコース相分離法)。また、 C S S^- および C O O^- の双方による電荷的反発力によって、無機微粒子は多糖類誘導体および分散媒の双方から排斥され、その境界面となる多糖類誘導体の表面にほとんど集められ、多糖類誘導体の表面全体を覆うようになる。その結果、シェルとコアとが明確に分離されたシェル・コア構造が形成される。

[0028] 次に、無機微粒子が多糖類誘導体の表面に偏在した状態で固定化処理を行い、複合粒子を生成する。多糖類誘導体がビスコースである場合には、まず、ビスコースを脱硫する。その後、ビスコースの水酸基同士の水素結合による架橋構造が形成され、再生セルロースが生成される。このとき、ビスコースの表面に偏在していた無機微粒子がこの水素結合によって再生セルロースの表面に強固に固定化され、複合粒子が生成される。ビスコース相分離法により得られる複合粒子は、無機微粒子の表面官能基との水素結合により、セルロースの重量に対して、100%以上の無機微粒子を担持できることが特徴である。

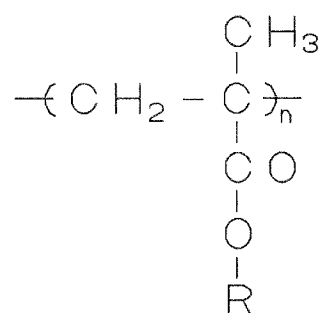
[0029] 前記母粒子に合成高分子を使用する場合は、下記の化学式1で表される架橋ポリアクリル酸エステルまたは下記の化学式2で表される架橋ポリメタク

リル酸エステルの誘導体を用いるのが好ましい。ここで、化学式 1 および化学式 2 の R は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基やフェニル基、ベンジル基等であり、脂肪族または芳香族の炭化水素基から選択される疎水性の官能基を表す。なお、ポリアクリル酸エステルおよび架橋ポリメタクリル酸エステルをまとめて、ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子と以下表記する。この場合に、母粒子は、架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子から基本的に構成され、アニオン性基を持つ母粒子は、該架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルにおけるカルボン酸エステルの一部を加水分解した構造を有している。また、カチオン性基を持つ母粒子は、例えばカルボン酸エステルの一部に、アミン化合物によるアミノリシス反応により、アミノ基が導入された構造を有する。アミン化合物としては、ジアミン系化合物、ジメチルアミノ系化合物などが挙げられる。また、母粒子は、その形状が球形状であり、球形状に形成された架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子の形状がおおよそ維持されている。母粒子は、架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子の球形状表面にあるカルボン酸エステルが加水分解されて、球形状表面部分にカルボキシル基やアミノ基が存在すると共に、球形状内側部分に疎水基を有するカルボン酸エステルが存在するよう構成される。

[化1]



[化2]



前記化学式 1 および化学式 2 の R は、脂肪族または芳香族の炭化水素基から選択される疎水性の官能基を表す。

[0030] 前記母粒子の出発原料として用いる架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子は、アクリル酸エステルモノマーを架橋剤により架橋して微細な球形状とした粒子が用いられる。球形状の架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子の製造方法は、架橋剤として、アルカンジアクリレート、フェニルジアクリレート、アルカントリアクリレート、アルカンテトラアクリレートもしくは、アルカンジメタクリレート、アルカントリメタクリレート、アルカンテトラメタクリレート、フェニルジメタクリレート、ジビニルベンゼン等の二官能以上の多官能の架橋剤を用いたアクリル酸エステルの乳化共重合、懸濁共重合法等が挙げられる。なお、アクリル樹脂には、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルとがあるが、出発原料としてはアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの何れであってもよい。

[0031] 前記母粒子は、架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子が部分的に加水分解されて生成したカルボン酸の一部または全てが、アルカリ金属によって金属塩化された構造を有し、しかも水に不溶である。アルカリ金属としては、水酸化物のアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いることが好ましく、特に、水酸化ナトリウムによるナトリウム、水酸化カリウムによるカリウム、水酸化マグネシウムによるマグネシウム等がよい。

[0032] 次に、母粒子が架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルで構成された複合粒子の製造方法の一例について説明する。前述した架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子を用意する。また、アルカリ溶液と有機溶媒とを混合した反応溶媒を別途調製する。ここで用いられるアルカリ溶液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物等を水に分散したものである。また、有機溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコールやこれらに混ざるプロトン性溶媒、あるいはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性溶媒等の一種または二種以上が用いられる。そして、ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子を、アルカリ溶液と有機溶媒とからなる反応溶媒に浸漬し、

所定の反応溶媒の温度条件で、ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子におけるカルボン酸エステルを加水分解する。反応溶媒への浸漬処理を行った後に、反応溶媒から得られた母粒子を取り出し、洗浄、乾燥、分離等の所定の処理を行い、母粒子を得る。そして、水や親水性有機溶媒などの液体の中に母粒子と無機微粒子とを分散させると、静電相互作用が生じることにより、母粒子の表面でイオン交換反応が起り母粒子の表面に無機微粒子が集められ、複数の無機微粒子で母粒子の表面が被覆された複合粒子が生成される。また、母粒子をなす架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルの官能基を増大させることにより、母粒子に対する無機微粒子の担持量を増大することも可能である。

[0033] 前記母粒子は架橋構造を有する高分子化合物であるので、複合粒子を樹脂に充填して成形する際に母粒子が熱に不融であることにより、複合粒子のシェル・コア構造を保つことができる。複合粒子が樹脂成形体内でシェル・コア構造を保つことにより、比較的少ない無機微粒子の充填量で、熱伝導のためのネットワークを樹脂成形体内に構成でき、樹脂成形体に充填された無機材料単位量当たりの熱伝導率を向上することができる。

[0034] 図1に示すように、熱伝導において異方性がある鱗片状の無機微粒子14を用いた場合に、樹脂16に複合粒子10を充填して、ある一定方向から圧力を加えることで、母粒子12が押しつぶされ、鱗片状の無機微粒子14の面が圧力をかけた方向(圧縮方向)に対して交差する方向に沿うように並び、圧力を加えた方向に交差する方向の熱伝導性が高くなる樹脂成形体20を得ることができる。更に、無機微粒子として窒化ホウ素を用いれば、熱伝導性に優れた窒化ホウ素によって、樹脂成形体に熱伝導のためのネットワークを好適に形成し得る。

[0035] 前記母粒子を架橋構造を有する多糖類から構成することで、多糖類特有の弾力性により樹脂中で母粒子の形状が変形し、成形時に圧力をかけることにより複合粒子間の間隙をなくし、熱伝導ネットワークをより好適に形成し得る。また、母粒子をセルロースからなる球状粒子で構成すれば、無機微粒子の担持量を多くすることができる。

[0036] 前記母粒子を架橋構造を有する合成高分子から構成することで、母粒子を成形時の熱に不融で、溶剤や水に不溶とすることができる。また、母粒子を表面にアニオン性基またはカチオン性基を有する架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルで構成することで、無機母粒子を担持することができ、アニオン性基またはカチオン性基の量を増大させると、無機微粒子の担持量を多くすることができる。

[0037] 前述した本発明に係る複合粒子をフィラーとして樹脂に充填して、本発明に係る樹脂成形体が構成される。樹脂成形体は、例えばシート状やブロック状などの適宜の形状に形成される。複合粒子の充填対象となる樹脂は、前記複合粒子と複合可能な樹脂であれば熱可塑性、熱硬化性、エンジニアプラスチックの何れでもあってもよく、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンー酢酸ビニルアルコール共重合体、ポリ(メタ)アクリル樹脂、シリコン樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12のようなポリアミド、ポリイミド樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、ビニロン、ポリビニルブチラル等を採用できる。樹脂に対する複合粒子の充填率は、樹脂成形体の30wt%~95wt%が好ましく、より好ましくは70wt%~90wt%の範囲である。複合粒子の充填率が30wt%より少ないと、熱伝導ネットワークが形成されにくく、無機微粒子による好適な熱伝導作用が得られない。また、複合粒子の充填率が95wt%より多いと、樹脂成形体の脆性化等の不具合が生じる。

[0038] 前記樹脂としてエポキシ樹脂を用いて樹脂成形体を成形する場合を例示する。この場合は、流動性を示すあるいは流動性を向上させたエポキシ樹脂原料に複合粒子を混合して、成形することで、樹脂成形体を得ることができる。なお、樹脂原料の流動性の向上は、樹脂原料が溶解可能な溶媒を添加することによりなし得る。溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、トルエ

ン、アセトン、酢酸エチル、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等を採用できる。また、樹脂原料と複合粒子を混合する際は、熱伝導性を低下させる空気泡を脱気する必要がある。脱気方法は、遠心脱泡方法、真空脱気法、真空遠心脱泡法、超音波法が挙げられるが、脱気さえできれば、これに限定するものではない。

[0039] 前記樹脂成形体は、樹脂原料を加熱および加圧して圧縮成形されたものが好ましい。加熱および加圧をする場合は、熱硬化性樹脂および硬化剤と熱伝導性複合粒子の混合物を型に充填し、ホットプレスすることで樹脂成形体を得ることができる。成形時の加熱温度は、 20°C ～ 300°C が好ましく、より好ましくは 100°C ～ 170°C の範囲がよい。成形時の加熱温度が 20°C より小さいと、硬化に長時間を要する等、作業性が悪い。また、成形時の加熱温度が 300°C より高いと、樹脂の分解や燃焼等を生じる。成形時の加重は、 100 kg/cm^2 以上が好ましく、より好ましくは 500 kg/cm^2 以上がよい。成形時の加重が 100 kg/cm^2 よりも小さいと、母粒子が変形せずに、シェル同士の接触面積が減少することによって、熱伝導性の減少を生じる。

[0040] このように、本発明に係る複合粒子をフィラーとして樹脂に充填することにより、良好な熱伝導ネットワークが形成された樹脂成形体を得ることができる。また、本発明に係る複合粒子をフィラーとして用いて圧縮形成して、複合粒子同士の間隙をなくすことにより、良好な熱伝導ネットワークを形成することが可能となる。しかも、図1に示すように、圧縮成形で得られる樹脂成形体20は、熱伝導において異方性がある鱗片状の無機微粒子14を用いた場合に、ある一定方向から圧力を加えることで、母粒子12が押しつぶされ、鱗片状の無機微粒子14の面が圧力をかけた方向に対して交差する方向に沿うように並びことにより、圧力を加えた方向に交差する方向の熱伝導性を高くすることができる。

実施例

[0041] 実施例1および2の複合粒子は、ビスコース相分離法で得られるセルロー

スからなる母粒子と、この母粒子の表側に担持された窒化ホウ素(BN)からなる無機微粒子とから構成されるシェル・コア構造を有している。実施例1および2では、分散媒としてポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。分散媒は、ビーカーに、ポリアクリル酸ナトリウム(商品名アクアリックDL522:日本触媒製(分子量50000))の35%水溶液200gに純水600gを加え、これに分散剤としてのCaCO₃(商品名TP221G;奥多摩工業製)40gと、33重量%のNaOH水溶液24gとを添加した後に、回転数120rpmの条件で、攪拌することで調製した。次に、ビスコース溶液(苛性ソーダ5.5重量%、セルロース9.5重量%、レンゴー株式会社製)250gに、純水37.5gおよびBN微粒子47.5を添加し、ホモジナイザーで回転数8000rpmおよび3分間の条件で攪拌し、均一な混合液を調製した。次に、先に調製した分散媒に混合液を滴下・混合し、回転数120rpm、時間15分の条件で攪拌することで、懸濁液を得た。次に、汎用のオイルバスを使用して、昇温時間30分の条件で懸濁液を80℃まで加熱し、更に30分間、当該温度を保持しつつ攪拌して、次に44μメッシュによって分散剤であるCaCO₃を除去し、ろ取された複合体を5%塩酸で1時間かけて脱硫することで固定化処理を完了させた。最後に、ガラスフィルターでろ過、水洗してそのまま凍結乾燥し、実施例1および2の複合粒子を得た。実施例1および2では、BN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドGP:電気化学工業株式会社製)としてメディアン径(D50)8.0μmのものを用いた。また、実施例1および2と同様の手順で、BN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドSP-2:電気化学工業株式会社製)としてメディアン径(D50)4.0μmのものをを用い、実施例1および2の別例の複合粒子を作製した。

[0042] 図2に示す実施例1および2の複合粒子の電子顕微鏡写真によれば、球状のセルロースからなる母粒子の表側に、BN微粒子が担持され、BN微粒子とセルロースとからなるシェル・コア構造が構成されていることが確認できる。同様に、図3に示す実施例1および2の別例の複合粒子の電子顕微鏡写

真によれば、球状のセルロースからなる母粒子の表側に、BN微粒子が担持され、BN微粒子とセルロースとからなるシェル・コア構造が構成されていることが確認できる。

[0043] 実施例3～5の複合粒子は、市販のセルロースからなる母粒子と、窒化ホウ素(BN)からなる無機微粒子とで、転動造粒法によって母粒子の表側に無機微粒子が担持されたシェル・コア構造を構成したものである。実施例3～5では、平均粒径 $44 \sim 105 \mu\text{m}$ の球状セルロース粒子(商品名セルフアイニングC-15-m: JNC株式会社製)25gを、250mlの純水に分散したセルロース分散液を調製すると共に、メディアン径(D50)8.0 μm のBN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドGP: 電気化学工業株式会社製)7.5gを、75mlの純水に分散したBN分散液を調製した。パン型造粒機(アズワン株式会社製)にセルロース分散液を注ぎ、50℃で加熱しつつ回転数60rpmで回転させ、これにBN分散液を添加し、50℃で加熱しつつ回転数60rpmで回転を継続する。そして、水が完全に蒸発した後に、実施例3～5の複合粒子を回収した。

[0044] 図4に示す実施例3～5の複合粒子の電子顕微鏡写真によれば、球状のセルロースからなる母粒子の表側に、BN微粒子が担持され、BN微粒子とセルロースとからなるシェル・コア構造が構成されていることが確認できる。

[0045] 実施例6の複合粒子は、カルボン酸エステルの一部を加水分解した構造を有する架橋ポリアクリル酸エステル粒子(PAA-PMA粒子と称す)からなる母粒子の表側に担持された窒化ホウ素(BN)からなる無機微粒子とから構成されるシェル・コア構造を有している。先ず、実施例6の複合粒子の母粒子となるPAA-PMA粒子の生成について説明する。純水325.125gに水酸化ナトリウム(NaOH)48.825gを溶解し、更にエタノール125mlを加えて反応溶液を調製する。この反応溶液に、出発原料としてのポリアクリル酸メチル粒子(商品名テクノポリマーARX-15: 積水化成品工業株式会社製、平均粒径 $15 \mu\text{m}$)を50g添加した混合液を調製する。この混合液を60℃に加熱し、300rpmで2時間かき混ぜつつ、ポリアクリ

ル酸メチル粒子の表面の加水分解処理を行う。その後、蒸留水を用いて遠心分離(回転数3500rpm、3分間)を10回繰り返し、固液分離を行うことにより、洗浄液のpHが中性になるまで洗浄を行う。これにより、カルボン酸エステルの一部を加水分解した構造を有するポリアクリル酸メチル粒子(NaPAA-PMA粒子と称す)を得る。更に、NaPAA-PMA粒子を0.1Mの塩酸により洗浄した後に、蒸留水を用いて遠心分離を繰り返し、固液分離を行うことにより、洗浄液のpHが中性になるまで洗浄を行う。そして、回収した粒子を凍結乾燥して、カルボン酸エステルの一部を加水分解した構造を有する架橋ポリアクリル酸エステル粒子を得る。

[0046] 100mlの蒸留水に、前記PAA-PMA粒子7.5gを加えると共に、メディアン径(D50)4.0 μ mのBN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドSP-2：電気化学工業株式会社製)7.5gを加え、塩酸の添加により、分散媒をpH3に調整する。分散媒の温度を60℃にしたもとの、300rpmで2時間攪拌することで、PAA-PMA粒子の表面がBN微粒子によって被覆されたシェル・コア型の実施例6の複合粒子を生成する。分散媒から遠心分離により複合粒子を分離した後に、凍結乾燥を行って実施例6の複合粒子を回収する。また、BN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドGP：電気化学工業株式会社製)をメディアン径(D50)8.0 μ mのものに代えて、同様の手順で実施例6の別例に係る複合粒子を作製した。

[0047] 図5に示す実施例6の複合粒子の電子顕微鏡写真によれば、球状のPAA-PMA粒子からなる母粒子の表側に、BN微粒子が担持され、BN微粒子とPAA-PMA粒子とからなるシェル・コア構造が構成されていることが確認できる。同様に、図6に示す別例の複合粒子の電子顕微鏡写真によれば、球状のPAA-PMAからなる母粒子の表側に、BN微粒子が担持され、BN微粒子とPAA-PMA粒子とからなるシェル・コア構造が構成されていることが確認できる。

[0048] 次に、実施例1～6の複合粒子をフィラーとしてエポキシ樹脂に充填した実施例1～6の樹脂成形体を作製し、この際の樹脂成形体の熱伝導率を測定

した。実施例1～6の複合粒子が充填された樹脂成形体と比較するために、フィラーが充填されていないエポキシ樹脂からなる比較例1、メディアン径(D50)8.0 μm のBN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドGP:電気化学工業株式会社製)をエポキシ樹脂に充填した比較例2～7、メディアン径(D50)4.0 μm のBN微粒子(商品名デンカボロンナイトライドSP-2:電気化学工業株式会社製)をエポキシ樹脂に充填した比較例8～10を作製した。

[0049] 前記樹脂成形体の製造方法を説明する。まず、エポキシ樹脂原料、1,6-ビス(2,3-エポキシプロパン 1-イルオキシ)ナフタレン(商品名EPICLON HP-4032、DIC株式会社製)と硬化剤、1-シアノエチル 2-エチル 4-メチルイミダゾール(商品名キュアゾール2E4MZ-CN、四国化成工業株式会社製)を量り取り(樹脂:硬化剤=10:1)、有機溶媒(酢酸エチルまたはアセトン)に溶解した溶液を調製する。ここで、有機溶媒は、エポキシ樹脂、硬化剤、フィラーの混合物を十分に浸す量を添加している。前記溶液にフィラーを加える。例えば樹脂成形体の全量を2gでフィラー充填率90wt%とする場合は、フィラー1.80g、エポキシ樹脂0.18g、硬化剤0.02g、有機溶媒を約5mlとする。フィラーを加えた混合物を、公転自転攪拌脱泡装置(カクハンターSK-300SV、株式会社写真化学製)によって、2分間の攪拌を5回繰り返し、脱泡および溶媒を除去し、溶媒を完全に揮発させる。混合物(樹脂原料)を金型(1mm角の貫通孔の空いた銅材50mm×50mm×20mm)に充填し、ホットプレス機(商品名AH-10TD、アズワン株式会社製)を用いてホットプレス(加重 2t/cm²、120℃、30分間)を行い、実施例1～6および比較例1～10の樹脂成形体を作製する。そして、得られた樹脂成形体を成形時の圧縮方向と同じ方向に1mmの厚さになるように切断し、厚さ1mmの試験片を作製した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法熱物性測定装置(商品名LFA-502:京都電子工業株式会社製)によって、各試験片について室温で測定した。フィラー中のBN微粒子含有率は、全自動元素分析装置(商品名vario MICRO cube:エレメンタール製)

を用いて、粒子サンプルを完全燃焼し、発生するガスからN、C、H、Sを定量し、N (w t %)からフィラー中のBN微粒子含有率を算出した。熱伝導率の測定結果を以下の表1に示す。なお、表1の熱伝導率の値は、成形の際の圧縮方向に対して、交差する方向の熱伝導率である。

[0050] (表1)

フィラー	製造方法	無機微粒子 ()内はD50	母粒子	フィラー中の 無機微粒子含有率 (wt%)	樹脂	フィラー充填率 (wt%)	樹脂成形体中の 無機微粒子充填率 (wt%)	熱伝導率 (W/m・K)
実施例1	ビスコース相分離法	BN(8 μm)	セルロース	58.2	エポキシ樹脂	80	46.6	7.23
実施例2	ビスコース相分離法	BN(8 μm)	セルロース	58.2	エポキシ樹脂	90	52.4	10.13
実施例3	転動造粒法	BN(8 μm)	セルロース	14.5	エポキシ樹脂	30	4.4	0.35
実施例4	転動造粒法	BN(8 μm)	セルロース	14.5	エポキシ樹脂	50	7.3	0.58
実施例5	転動造粒法	BN(8 μm)	セルロース	14.5	エポキシ樹脂	70	10.2	0.81
実施例6		BN(4 μm)	PAA-PMA	46.9	エポキシ樹脂	90	42.2	1.75
比較例1				0	エポキシ樹脂	0	0	0.27
比較例2		BN(8 μm)		100	エポキシ樹脂	4.5	4.5	0.27
比較例3		BN(8 μm)		100	エポキシ樹脂	7.5	7.5	0.29
比較例4		BN(8 μm)		100	エポキシ樹脂	10.5	10.5	0.42
比較例5		BN(8 μm)		100	エポキシ樹脂	30	30	0.59
比較例6		BN(8 μm)		100	エポキシ樹脂	50	50	1.05
比較例7		BN(8 μm)		100	エポキシ樹脂	80	80	8.22
比較例8		BN(4 μm)		100	エポキシ樹脂	30	30	0.47
比較例9		BN(4 μm)		100	エポキシ樹脂	50	50	1.1
比較例10		BN(4 μm)		100	エポキシ樹脂	80	80	4.1

※PAA-PMA＝架橋ポリアクリル酸エステル

[0051] 実施例1の樹脂成形体は、比較例6の樹脂成形体よりも無機微粒子の充填量が少ないが、比較例6よりも高い熱伝導性を示すことが確認できる。実施例2の樹脂成形体は、比較例7の樹脂成形体よりも無機微粒子の充填量が少

ないが、比較例 7 よりも高い熱伝導性を示すことが確認できる。実施例 3 の樹脂成形体は、比較例 2 の樹脂成形体よりも無機微粒子の充填量が少ないが、比較例 2 よりも高い熱伝導性を示すことが確認できる。実施例 4 の樹脂成形体は、比較例 3 の樹脂成形体よりも無機微粒子の充填量が少ないが、比較例 3 よりも高い熱伝導性を示すことが確認できる。実施例 5 の樹脂成形体は、比較例 4 の樹脂成形体よりも無機微粒子の充填量が少ないが、比較例 4 よりも高い熱伝導性を示すことが確認できる。実施例 6 の樹脂成形体は、比較例 9 の樹脂成形体よりも無機微粒子の充填量が少ないが、比較例 9 よりも高い熱伝導性を示すことが確認できる。

[0052] 図 7 に示す実施例 1 の樹脂成形体の断面を示す電子顕微鏡写真によれば、図 8 の電子顕微鏡写真に示す比較例 6 の樹脂成形体の断面と異なり、母粒子の周りに無機微粒子により熱伝導のためのネットワークが形成されているのが確認できる。

符号の説明

[0053] 1 0 複合粒子(熱伝導性複合粒子)、1 2 母粒子、1 4 無機微粒子、
1 6 樹脂、2 0 樹脂成形体

請求の範囲

- [請求項1] 架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子と、
前記母粒子の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子とから
構成されたシェル・コア構造を有する
ことを特徴とする熱伝導性複合粒子。
- [請求項2] 前記無機微粒子は、鱗片状である請求項1記載の熱伝導性複合粒子
。
- [請求項3] 前記無機微粒子は、窒化ホウ素である請求項1または2記載の熱伝
導性複合粒子。
- [請求項4] 前記母粒子は、架橋構造を有する多糖類で構成される請求項1～3
の何れか一項に記載の熱伝導性複合粒子。
- [請求項5] 前記母粒子は、セルロースから球状に形成される請求項4記載の熱
伝導性複合粒子。
- [請求項6] 前記母粒子は、架橋構造を有する合成高分子で構成される請求項1
～3の何れか一項に記載の熱伝導性複合粒子。
- [請求項7] 前記母粒子は、表面にアニオン性基またはカチオン性基を有する架
橋ポリ(メタ)アクリル酸エステルから球状に形成される請求項6記載
の熱伝導性複合粒子。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の熱伝導性複合粒子を、フィラー
として充填したことを特徴とする樹脂成形体。
- [請求項9] 前記フィラーを充填した樹脂原料を圧縮成形して得られた請求項8
記載の樹脂成形体。

補正された請求の範囲
[2014年12月19日(19.12.2014) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 架橋構造を有する高分子化合物からなる母粒子と、

前記母粒子の表側に担持され、熱伝導性を有する無機微粒子とから構成されたシェル・コア構造を有する熱伝導性複合粒子であって、

前記母粒子は、水酸基同士の間により架橋構造が形成された球状のセルロースであり、

前記無機微粒子の表面官能基と前記水酸基との水素結合により、無機微粒子が前記セルロースに担持され、

熱伝導性複合粒子中の前記無機微粒子の含有量が、10%～90%の範囲であることを特徴とする熱伝導性複合粒子。

[請求項2] 前記無機微粒子は、鱗片状である請求項1記載の熱伝導性複合粒子。

[請求項3] 前記無機微粒子は、窒化ホウ素である請求項1または2記載の熱伝導性複合粒子。

[請求項4] (削除)

[請求項5] (削除)

[請求項6] (削除)

[請求項7] (削除)

[請求項8] (補正後) 請求項2記載の熱伝導性複合粒子を、フィラーとして充填した樹脂原料を、一定方向に圧縮成形して得られたことを特徴とする樹脂成形体。

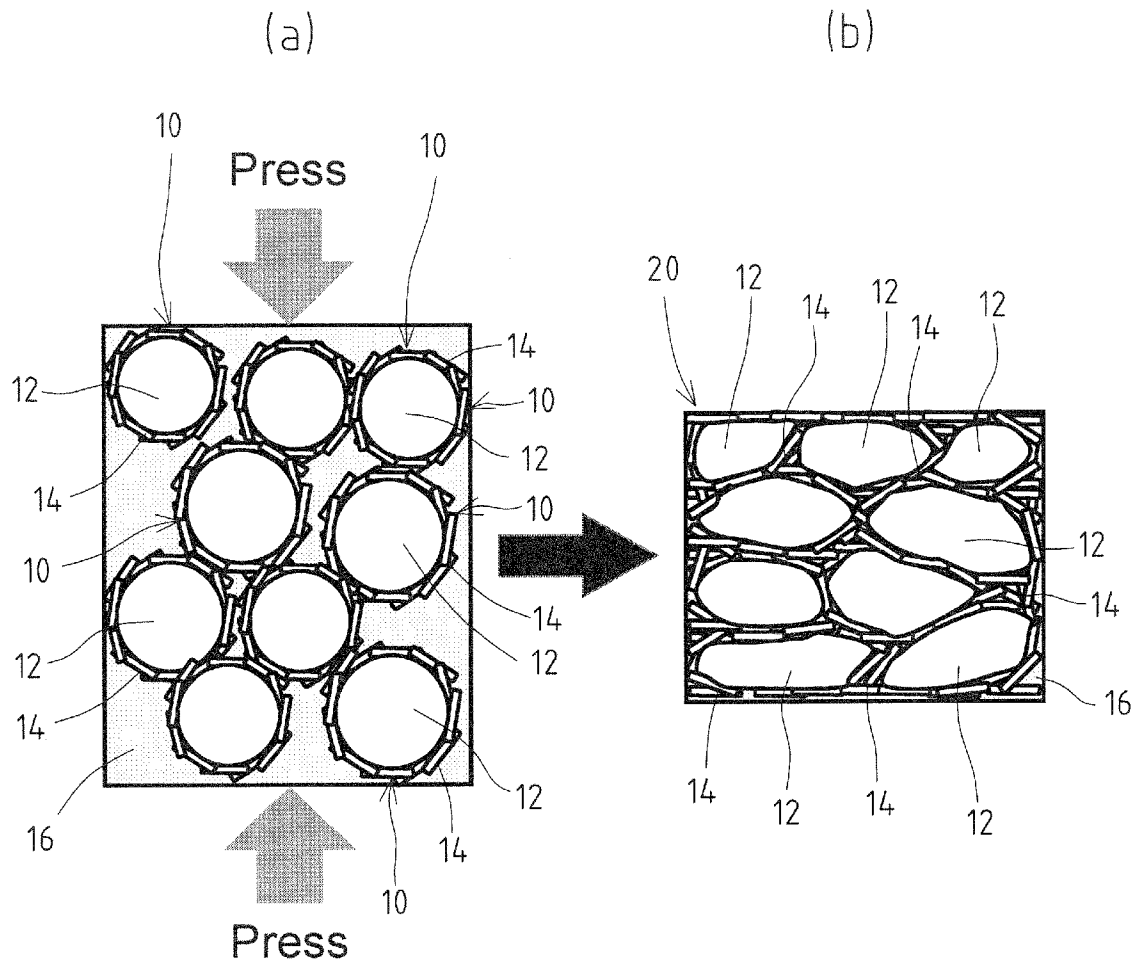
[請求項9] (削除)

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲に記載した請求項1は、「母粒子」を特定すると共に、「無機微粒子」が「母粒子」にどのように担持されているかを特定しました。「無機微粒子」が水素結合で「セルロース」の表面に強固に担持されているので、請求項1は、「熱伝導性複合粒子中の前記無機微粒子の含有量」が、50%を超えるような「10%~90%の範囲」とすることができます。

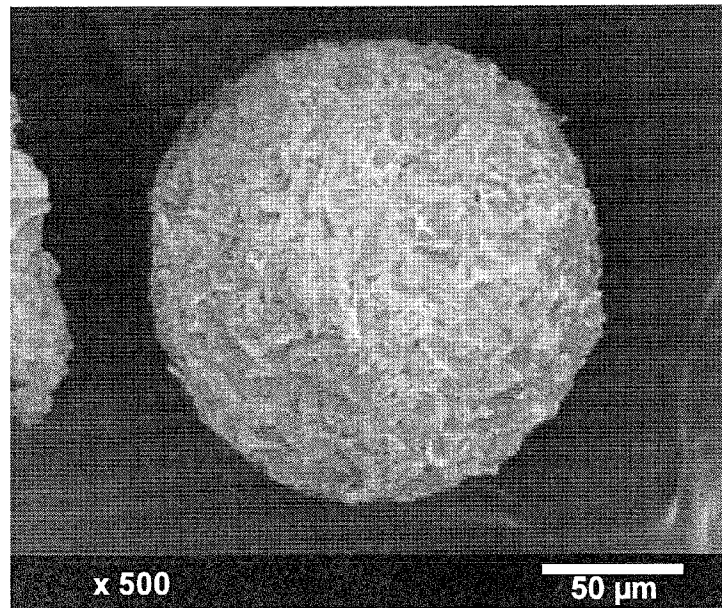
請求の範囲に記載した請求項8の樹脂成形体は、鱗片状の無機微粒子をシェルとする熱伝導性複合粒子を、「フィラーとして充填した樹脂原料を、一定方向に圧縮成形して得られる」ことを特定しました。このように、鱗片状の無機微粒子をシェルとする熱伝導性複合粒子をフィラーとして加えた樹脂原料を圧縮成形すると、セルロースが押しつぶされて、鱗片状の無機微粒子が圧力をかけた方向に対して沿うように並び、樹脂成形体中に熱伝導のためのネットワークを無機微粒子によって好適に形成することができます。

[図1]

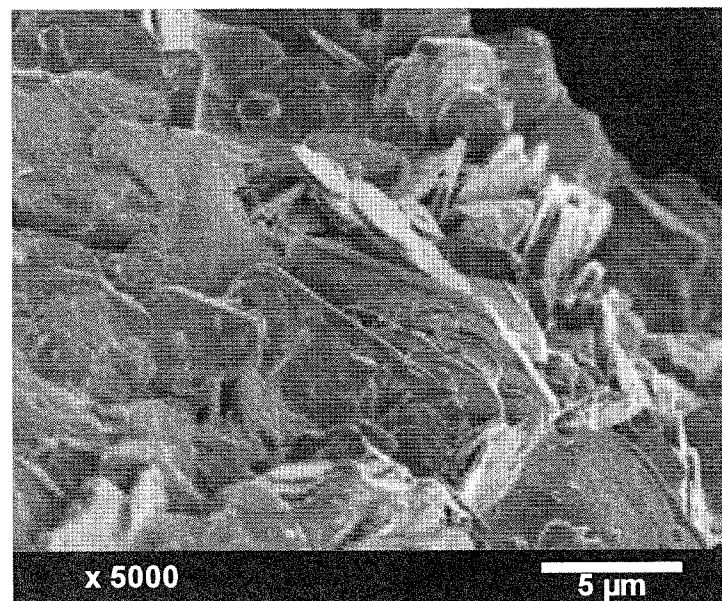


[図2]

(a)

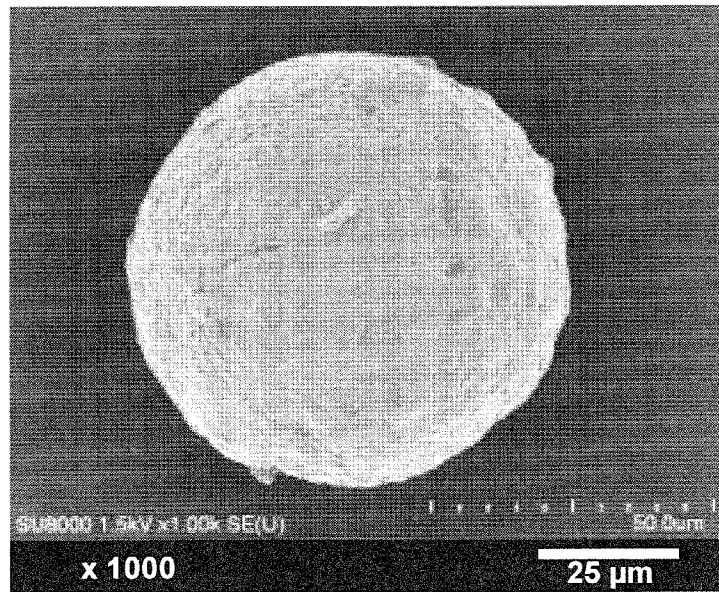


(b)

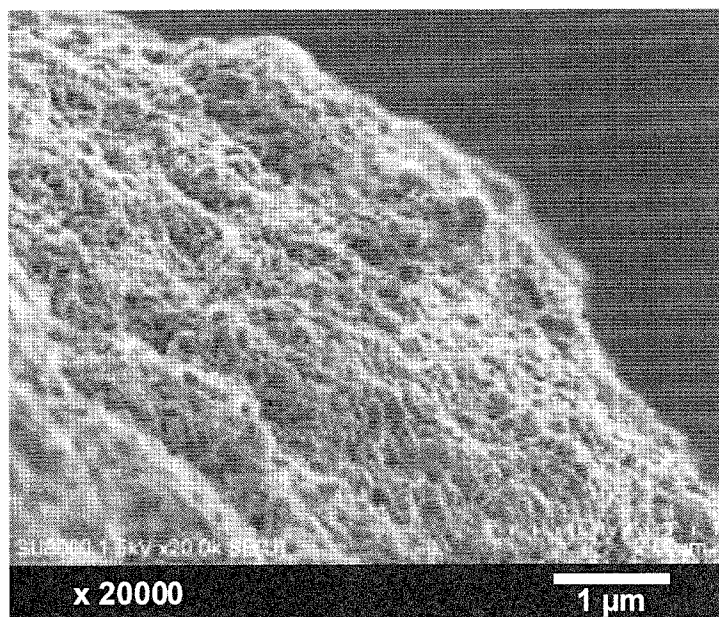


[図3]

(a)

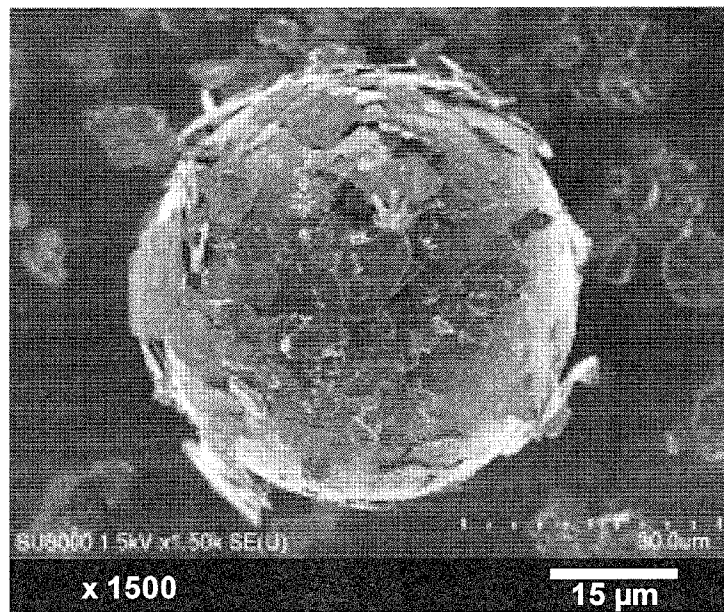


(b)

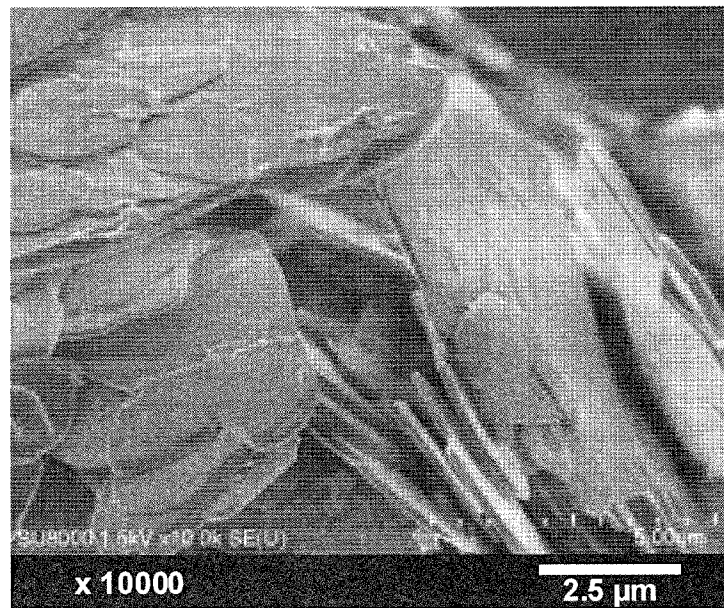


[図4]

(a)

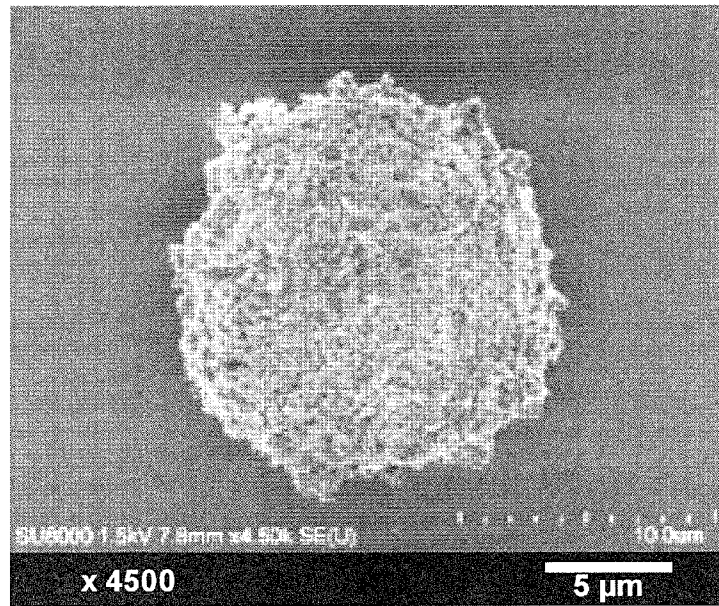


(b)

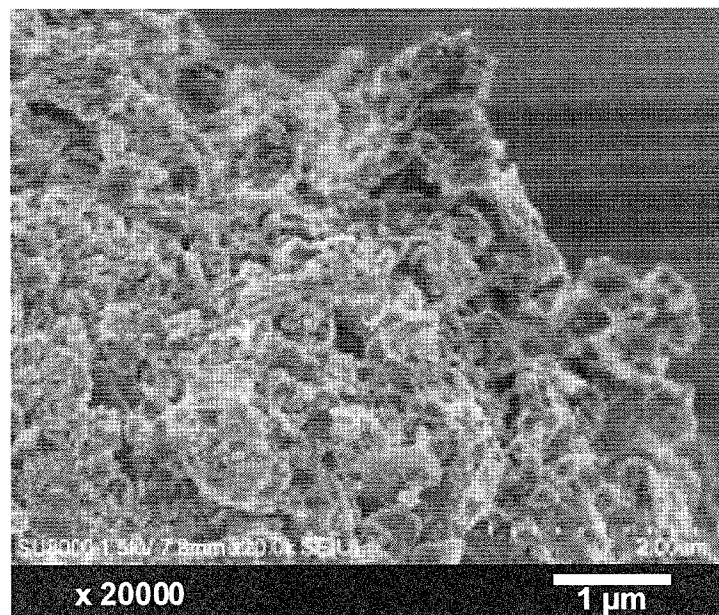


[図5]

(a)

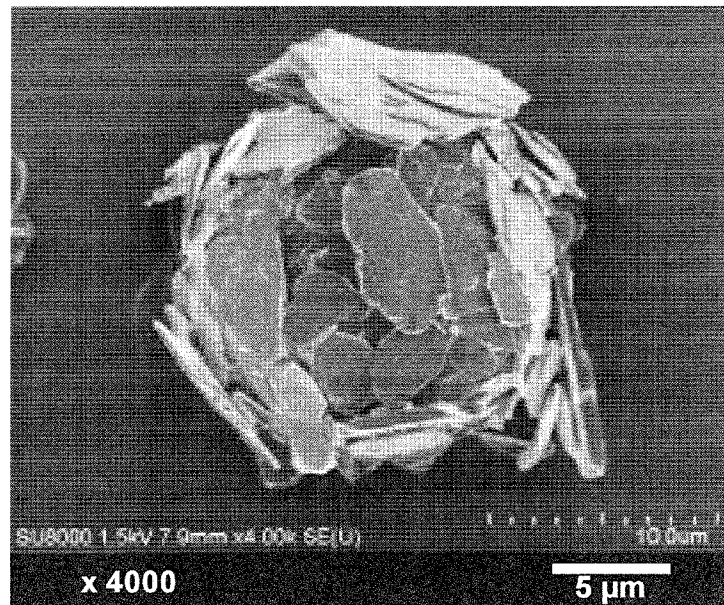


(b)

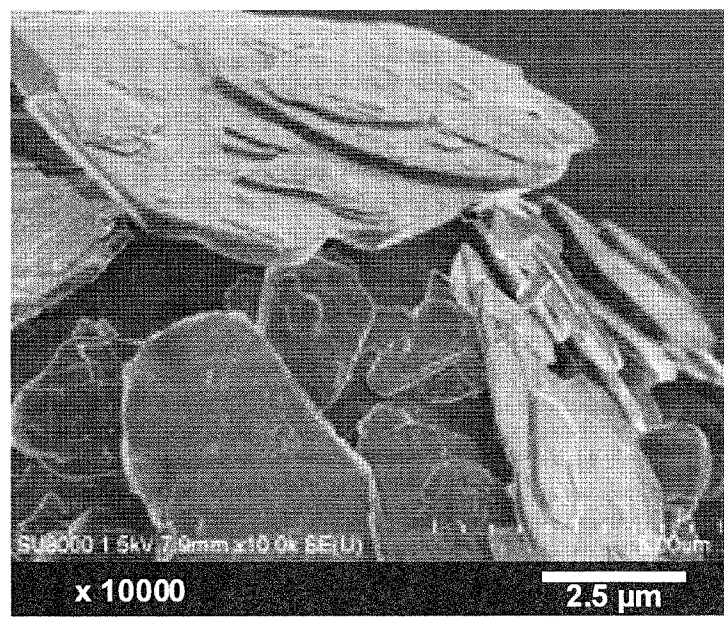


[図6]

(a)

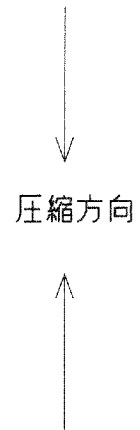
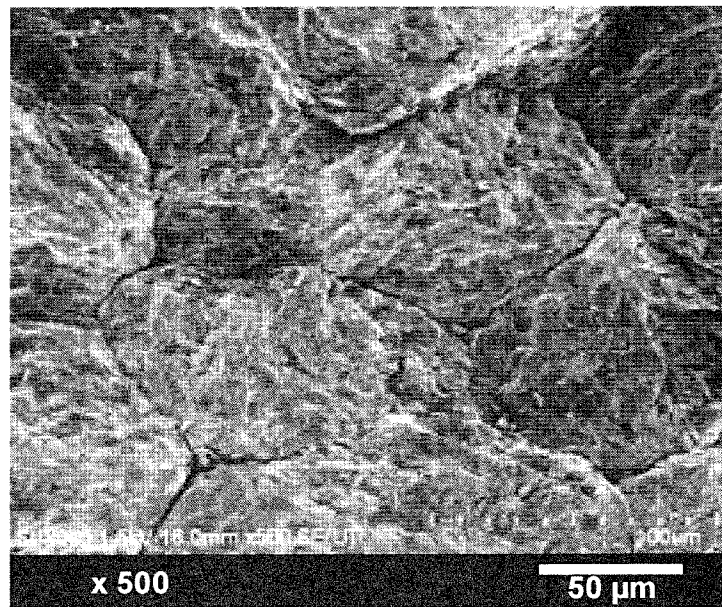


(b)

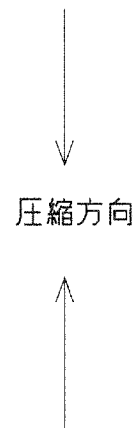
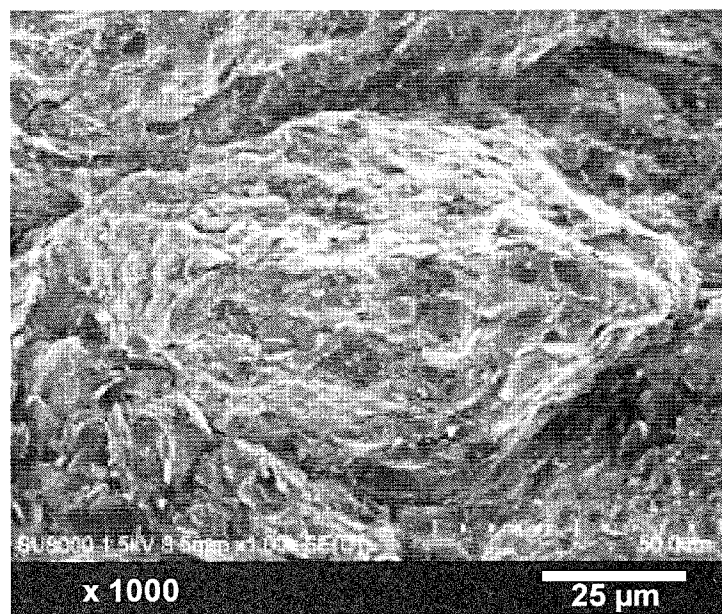


[図7]

(a)

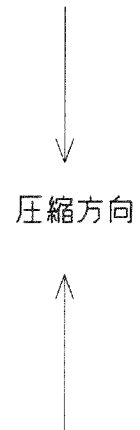
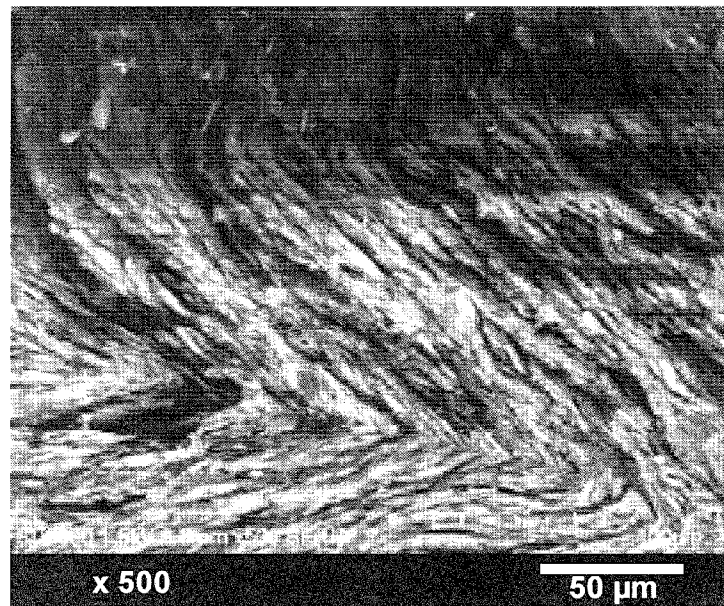


(b)

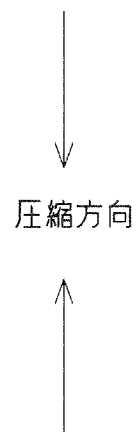
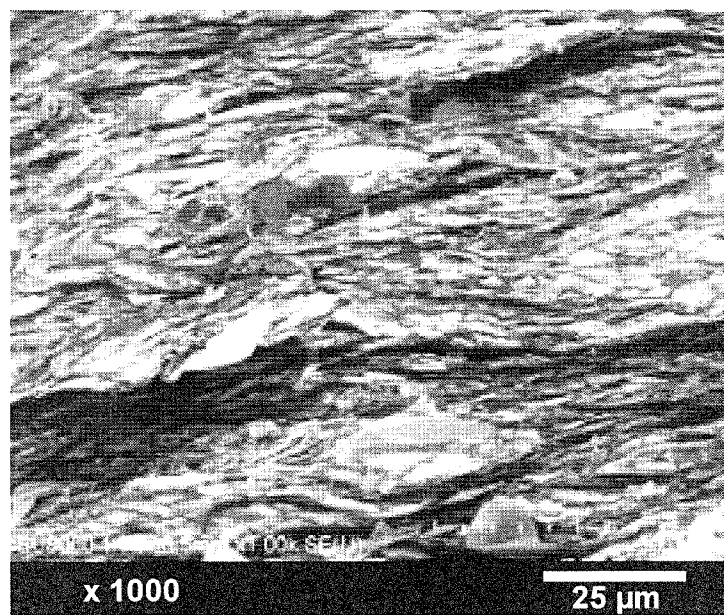


[図8]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L33/06(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)

C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C01B35/00-35/18

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS (STN), JSTPLUS/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-116455 A (Nitto Denko Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), claim 1; 0006, 0014, 0017; examples (Family: none)	1, 3, 6, 7 2, 3, 8, 9
X Y	Hiroataka IHARA et al., "Kokino Biryushi no Sekkei ~ Core Shell-gata Micro Biryushi o Chushin to shite", Dai 21 Kai Polymer Material Forum Yokoshu, The Society of Polymer Science, Japan, 2012, pages 137 to 138	1, 4, 5 2, 3, 8, 9
Y	Norihiro SHIMIZU, "Konetsu Dendosei o Jitsugen suru Yuki · Muki Hybrid Technology - Muki Ryushi no Haiko Seigyo Oyobi Hyomen Kagaku Shushoku ni yoru Saisentan Honetsu Zairyo Sekkei -", Network Polymer, 2011, vol.32, no.4, pages 205 to 209	2, 3, 8, 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 October, 2014 (02.10.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-169137 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 June 2000 (20.06.2000), claim 1; 0008, 0017, 0022 (Family: none)	2, 3, 8, 9
Y	JP 2001-122615 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 May 2001 (08.05.2001), claim 1; 0010, 0021, 0042 (Family: none)	2, 3, 8, 9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i,
C08L33/06(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. C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C01B35/00-35/18

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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(STN)
JSTPlus/JST7580/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
X Y	JP 2010-116455 A（日東電工株式会社），2010.05.27 請求項 1, 0006, 0014, 0017, 実施例（フアミリーなし）	1, 3, 6, 7 2, 3, 8, 9
X Y	伊原 博隆 外 1 名 '高機能微粒子の設計 ～コアシェル型マイクロ 微粒子を中心として' 第 21 回ポリマー材料フォーラム予稿集， 公益社団法人 高分子学会，2012, p.137-138	1, 4, 5 2, 3, 8, 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 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

平井 裕彰

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

4 F

9 6 3 3

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
Y	清水 紀弘 ' 高熱伝導性を実現する有機・無機ハイブリッドテクノロジー — 無機粒子の配向制御および表面化学修飾による最先端放熱材料設計 — ' ネットワークポリマー, 2011, Vol. 32, No. 4, p. 205-209	2, 3, 8, 9
Y	JP 2000-169137 A (電気化学工業株式会社), 2000. 06. 20, 請求項 1, 0008, 0017, 0022 (ファミリーなし)	2, 3, 8, 9
Y	JP 2001-122615 A (電気化学工業株式会社), 2001. 05. 08, 請求項 1, 0010, 0021, 0042 (ファミリーなし)	2, 3, 8, 9