

(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 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165401 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 5/16 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08B 37/16 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08G 65/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063698
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 29 日(29.05.2012)
- (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 2011-120517 2011 年 5 月 30 日(30.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アドバンスド・ソフトマテリアルズ株式会社 (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 4 番地 6 Chiba (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 淳子 (SUDA, Junko) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 4 番地 6 アドバンスド・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP). 林 佑樹 (HAYASHI, Yuki) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 4 番地 6 アドバンスド・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP). 井上 勝成 (INOUE, Katsunari) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 4 番地 6 アドバンスド・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP). 趙 長明 (ZHAO, Changming) [CN/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 4 番地 6 アドバンスド・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒1020093 東京都千代田区平河町二丁目 10 番 6 号 南山ビル 2 階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 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, 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, 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: MATERIAL HAVING CROSSLINKED POLYROTAXANES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 架橋ポリロタキサンを有する材料、およびその製造方法

(57) Abstract: The invention provides a material having excellent flexibility and a desired thermal conductivity. The invention provides a material having a first polyrotaxane and a second polyrotaxane, wherein the first and second polyrotaxanes are cross-linked via first and second cyclic molecules belonging respectively thereto, the material is solvent-free, and the material comprises at least one type of thermally conductive substance selected from a metal, a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and an alloy.

(57) 要約: 本発明は、柔軟性に優れ且つ所望の熱伝導性を有する材料を提供する。本発明は、第 1 のポリロタキサン及び第 2 のポリロタキサンを有する材料であって、該第 1 及び第 2 のポリロタキサンは、それらが各々有する第 1 及び第 2 の環状分子を介して架橋してなり、該材料が溶媒フリーであり、該材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱伝導性物質を有する上記材料を提供する。



WO 2012/165401 A1

明 細 書

発明の名称：

架橋ポリロタキサンを有する材料、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、架橋ポリロタキサンを有する材料であって、柔軟性に優れ且つ所望の熱伝導性を有する材料に関する。また、該材料の製造方法に関する。さらに、該材料を得るための組成物、及び該組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱伝導性材料は、電気機器や電子機器部品においては、多く使用されている。アルミナなどの熱伝導性を高める熱伝導性充填剤を配合した樹脂組成物をシート状に成形したものは、例えばヒートシンク、放熱フィン、金属放熱板等の放熱体の間に介在させ、電気・電子部品の発熱を放熱させる用途（放熱材）として用いられている。それらの材料には、シリコン系グリス、シリコンゴムシート、シリコンゲルシートなどのシリコン含有材料が挙げられる。高粘度のため、扱いにくいこと、シロキサンガスの発生による接点不良の問題も発生などがある。例として特許文献1では、縮合型ゲル、シリコンオイル、熱伝導性充填材を含む材料を開示している。

[0003] また、特許文献2や特許文献3のように、アクリル樹脂を成分とした熱伝導性材料も多数開示されている。アクリル樹脂やゴムを用いた材料においては、高比率で熱伝導性充填剤を充填することが困難であったり、材料の柔軟性（弾性、伸長性、強度）が不十分であったり、部品との密着性が低下したりする課題がある。可塑剤などを添加し、柔軟性を保持する試みもあるが、可塑剤が流出（ブリードアウト）することもある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3697645号公報。

特許文献2：特開2005-5695号公報。

特許文献3：特許第4474607号公報。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記の問題点を解決しようとするものである。

本発明の目的は、柔軟性に優れ且つ所望の熱伝導性を有する材料を提供することにある。

具体的には、本発明の目的は、架橋ポリロタキサンを有する材料に熱伝導性充填剤を充填し、柔軟性に優れ且つ所望の熱伝導性を有する材料、好ましくは柔軟性、高強度、安定性、高い熱伝導性を有する材料を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、該材料の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、該材料を得るための組成物、及び該組成物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、次の発明を見出した。

<1> 第1のポリロタキサン及び第2のポリロタキサンを有する材料であって、

第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなり、

第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部が第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第2の擬ポリロタキサンの両端に第2の環状分子が脱離しないように第2の封鎖基を配置してなり、

該第1及び第2のポリロタキサンは、第1及び第2の環状分子を介して架橋してなり、

該材料が溶媒フリーであり、

該材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からな

る群から選ばれる少なくとも1種の熱伝導性物質を有する、上記材料。

[0007] <2> 上記<1>において、材料は、その初期弾性率が10MPa以下、好ましくは5MPa以下、より好ましくは2MPa以下であるのがよい。

<3> 上記<1>又は<2>において、材料は、その熱伝導率が、トランジスタ法によって、 $0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、好ましくは $1.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、より好ましくは $1.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であるのがよい。

<4> 上記<1>~<3>のいずれかにおいて、材料は、 25°C における伸長率が50%以上、好ましくは100%以上、より好ましくは300%以上であるのがよい。

[0008] <5> 上記<1>~<4>のいずれかにおいて、熱伝導性物質が、アルミニウム、銅、ニッケル；アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化クロム、酸化チタン；窒化ホウ素、窒化アルミニウム；炭化ホウ素、炭化チタン、炭化珪素；Fe-Si合金、Fe-Al合金、Fe-Si-Al合金、Fe-Si-Cr合金、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金、Fe-Ni-Mo合金、Fe-Co合金、Fe-Si-Al-Cr合金、Fe-Si-B合金、Fe-Si-Co-B合金；並びにMn-Znフェライト、Mn-Mg-Znフェライト、Mg-Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト及びCu-Znフェライト；からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。熱伝導性物質は、好ましくはアルミナ、窒化ホウ素、又は窒化アルミニウムであるのがよく、より好ましくはアルミナであるのがよい。

[0009] <6> 上記<1>~<5>のいずれかの架橋において、第1及び第2の環状分子間に、重合体部位を有するのがよい。

<7> 上記<6>において、重合体部位は、繰返し単位を3以上有するのがよい。

<8> 上記<6>又は<7>において、重合体部位は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート及びポリエー、並びにそれらの共重合体からなる群から選ばれる繰返し

単位を3以上有するのがよい。好ましくは、繰返し単位は、ポリエーテル又はポリカーボネート、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。

[0010] <9> 上記<6>～<8>のいずれかにおいて、重合体部位は、その数平均分子量が300以上10000以下、好ましくは400～5000、より好ましくは500～3000であるのがよい。なお、重合体部位は、繰返し単位を3以上有するのがよく、該重合体部位の繰返し単位は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート又はポリエーテル、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。好ましくは、繰返し単位は、ポリエーテル又はポリカーボネート、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。

[0011] <10> 上記<6>～<9>のいずれかにおいて、第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を有し、

第1の活性基と第1の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第2の反応基とから結合が形成され、架橋が形成されるのがよい。

[0012] <11> 第1のポリロタキサン及び第2のポリロタキサンを有する材料であって、該第1及び第2のポリロタキサンは架橋してなり、該材料が溶媒フリーであり、材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱伝導性物質を有する材料の製造方法であって、

a) 第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなる第1のポリロタキサンを準備する工程；

b) 第2の環状分子の開口部が第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第2の擬ポリロタキサンの両端に第2の環状分子が脱離しないように第2の封鎖基を配置してなる第2のポリロタキサンを準備する工程；及び

c) 重合体部位を有する第1の架橋化合物を準備する工程；及び

d) 熱伝導性物質を準備する工程；

e) 第1及び第2のポリロタキサン、第1の架橋化合物、並びに熱伝導性物質を有する架橋前駆体を反応させて、第1及び第2のポリロタキサンを、重合体部位を介して架橋させる工程；

を有することにより、材料を得る、上記方法。

[0013] <12> 上記<11>において、重合体部位は、繰返し単位を3以上有するのがよい。

<13> 上記<12>において、繰返し単位は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート又はポリエン、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。好ましくは、繰返し単位は、ポリエーテル又はポリカーボネート、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。

[0014] <14> 上記<11>～<13>のいずれかにおいて、重合体部位は、数平均分子量300以上10000以下、好ましくは400～5000、より好ましくは500～3000であるのがよい。なお、重合体部位は、繰返し単位を3以上有するのがよく、該重合体部位の繰返し単位は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート又はポリエン、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。好ましくは、繰返し単位は、ポリエーテル又はポリカーボネート、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。

[0015] <15> 上記<11>～<14>のいずれかにおいて、第1の架橋化合物は、重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を有するのがよい。該第1の架橋化合物は、

c) - 1) 重合体部位を得る工程；及び

c) - 2) 重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を設ける工程；

を有して得られるのがよい。

第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

第1の活性基と第1の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第2の反応基とから結合が形成され、架橋が形成されるのがよい。

[0016] <16> 上記<11>～<15>のいずれかにおいて、架橋前駆体が、少なくとも第3及び第4の反応基を有する第2の架橋化合物を有するのがよい。

第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

第1の架橋化合物は、重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を有し、

第1の活性基と第1の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第2の反応基とから結合が形成され、第1及び第2のポリロタキサンが、重合体部位を介して架橋され、かつ

第1の活性基と第3の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第4の反応基とから結合が形成され、第1及び第2のポリロタキサンが、第2の架橋化合物を介して架橋されるのがよい。

[0017] <17> 上記<11>～<16>のいずれにおいて、第1の架橋化合物は、重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を有し、該第1及び第2の反応基がそれぞれ第1及び第2の保護基により保護されるのがよい。該第1の架橋化合物が、

c) - 1) 繰返し単位を3以上有する重合体部位を得る工程；

c) - 2) 前記重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を設ける工程；及び

c) - 3) 前記第1及び第2の反応基をそれぞれ保護する第1及び第2の保護基を設ける工程；

を有して得られ、

第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

架橋前駆体の反応の際に、第1及び第2の保護基が脱保護され、

第1の活性基と第1の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第2の反応基とから結合が形成され、第1及び第2のポリロタキサンが、重合体

部位を介して架橋されるのがよい。

[0018] <18> 上記<11>~<17>のいずれかにおいて、架橋前駆体が、少なくとも第3及び第4の反応基を有し、かつ該第3及び第4の反応基がそれぞれ第3及び第4の保護基により保護されるのがよい。

該第2の架橋化合物が、

f) 第3及び第4の反応基をそれぞれ保護する第3及び第4の保護基を設ける工程；

を有して得られ、

架橋前駆体の反応の際に、第3及び第4の保護基が脱保護され、

第1の活性基と第1の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第2の反応基とから結合が形成され、第1及び第2のポリロタキサンが、重合体部位を介して架橋され、かつ

第1の活性基と第3の反応基とから結合が形成され、第2の活性基と第4の反応基とから結合が形成され、第1及び第2のポリロタキサンが、第2の架橋化合物を介して架橋されるのがよい。

[0019] <19> 上記<10>及び<15>~<18>のいずれかにおいて、第1及び第2の反応基はそれぞれ2以上の官能基を有するのがよい。

<20> 上記<6>~<19>のいずれかにおいて、重合体部位が、複数の重合体及び該重合体を連結するリンカー部を有するのがよい。

<21> 上記<6>~<20>のいずれかにおいて、重合体部位が、分岐鎖を有するのがよい。

[0020] <22> 上記<21>において、複数の重合体のいずれかが分岐鎖を有するか、及び／又はリンカー部が分岐鎖を有するのがよい。

<23> 上記<10>及び<15>~<22>のいずれかにおいて、第1及び第2の活性基は、各々独立に、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、及び $-PO_4H$ からなる群から選ばれる基由来であるのがよい。

<24> 上記<10>及び<15>~<23>のいずれかにおいて、第

1 及び第 2 の反応基、並びに第 3 及び第 4 の反応基は、各々独立に、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくはイソシアネート基又はチオイソシアネート基であるのがよく、より好ましくはイソシアネート基であるのがよい。

[0021] <25> 上記<10>及び<15>～<24>のいずれかにおいて、第 1 及び第 2 の保護基、並びに第 3 及び第 4 の保護基は、各々独立に、 ϵ -カプロラクタム、1, 2-ピラゾール、ブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、3, 5-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、N, N'-ジフェニルホルムアミジン化合物との反応による保護基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくは ϵ -カプロラクタム、3, 5-ジメチルピラゾール又はブタノンオキシムであるのがよく、より好ましくは ϵ -カプロラクタム又は3, 5-ジメチルピラゾールであるのがよい。

<26> 上記<19>～<25>のいずれかにおいて、2 以上の官能基が、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれる 2 つ以上の基であるのがよい。好ましくはイソシアネート基又はチオイソシアネート基であるのがよく、より好ましくはイソシアネート基であるのがよい。

<27> 上記<10>及び<15>～<22>のいずれかにおいて、第 1 及び第 2 の活性基が-OH 基由来であり、第 1 及び第 2 の反応基又は官能基がイソシアネート基であり、重合体部位がポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート又はポリシロキサン、もしくはそれらの共重合体であるのがよい。

[0022] <28> 1) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

ⅠⅠ) 重合体部位を有する第１の架橋化合物であって、該重合体部位の両末端に、第１及び第２の反応基を有する第１の架橋化合物；及び

ⅠⅠⅠ) 金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも１種の熱伝導性物質；
を有する組成物。

なお、本明細書において、「組成物」とは、該組成物内に含まれる物質が全て１つの系内に含まれるものも、該組成物内に含まれる物質が２つ以上の系に含まれるものも、含まれる。

[0023] <29> 上記<28>において、さらに、ⅠⅤ) 少なくとも第３及び第４の反応基を有する第２の架橋化合物；を有するのがよい。

<30> 上記<28>又は<29>において、さらに、Ⅴ) 架橋体生成用触媒；を有するのがよい。

[0024] <31> 上記<28>～<30>のいずれかにおいて、ⅠⅠ) 第１の架橋化合物は、第１及び第２の反応基の全て又は一部が、それぞれ第１及び第２の保護基で保護されるのがよい。

<32> 上記<29>～<31>のいずれかにおいて、ⅠⅤ) 第２の架橋化合物は、第３及び第４の反応基の全て又は一部が、それぞれ第３及び第４の保護基で保護されるのがよい。

[0025] <33> 上記<28>～<32>のいずれかにおいて、第１及び第２の反応基、並びに第３及び第４の反応基は、それぞれ独立に、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくはイソシアネート基又はチオイソシアネート基であるのがよく、より好ましくはイソシアネート基であるのがよい。

<34> 上記<31>～<33>のいずれかにおいて、第１及び第２の保護基、並びに第３及び第４の保護基は、それぞれ独立に、 ϵ -カプロラクタム、１，２-ピラゾール、ブタノンオキシム、１，２，４-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、３，５-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネート

、ジメチルマロネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、N,N'-ジフェニルホルムアミジン化合物との反応による保護基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくは ϵ -カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール又はブタノンオキシムであるのがよく、より好ましくは ϵ -カプロラクタム又は3,5-ジメチルピラゾールであるのがよい。

[0026] <35> 上記<31>~<34>のいずれかにおいて、ⅠⅠ) 第1の架橋化合物は、第1及び第2の反応基の全てが、それぞれ第1及び第2の保護基で保護され、

Ⅰ) ポリロタキサン、ⅠⅠ) 第1の架橋化合物、及びⅠⅠⅠ) 熱伝導性物質が、同一系内に配置されるのがよい。

<36> 上記<35>において、ⅠⅤ) 第2の架橋化合物は、第3及び第4の反応基の全てが、それぞれ第3及び第4の保護基で保護され、

Ⅰ) ポリロタキサン、ⅠⅠ) 第1の架橋化合物、ⅠⅠⅠ) 熱伝導性物質及びⅠⅤ) 第2の架橋化合物が、同一系内に配置されるのがよい。

<37> 上記<28>~<36>のいずれかの組成物から得られる材料。

[0027] <38> A) Ⅰ) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；を準備する工程；

B) ⅠⅠ) 第1の重合体部位を有する第1の架橋化合物であって、該第1の重合体部位の両末端に、第1及び第2の反応基を有する第1の架橋化合物；を準備する工程；

C) ⅠⅠⅠ) 金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱伝導性物質；を準備する工程；及び

D) Ⅰ) ポリロタキサン、ⅠⅠ) 第1の架橋化合物、及びⅠⅠⅠ) 熱伝導性物質を混合する工程；

を有して、組成物を得る、組成物の製造方法。

[0028] <39> 上記<38>において、E) I V) 少なくとも第3及び第4の反応基を有する第2の架橋化合物；を準備する工程；をさらに有し、

D) 工程において、I V) 第2の架橋化合物を混合する工程；を有するのがよい。

<40> 上記<38>又は<39>において、F) V) 架橋体生成用触媒；を準備する工程；をさらに有し、

D) 工程において、V) 架橋体生成用触媒を混合する工程；を有するのがよい。

[0029] <41> 上記<1>～<40>のいずれかにおいて、環状分子は、各々独立に、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。

<42> 上記<1>～<41>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、各々独立に、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルスチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルメチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジ

エンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール及びポリビニルメチルエーテルからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0030] <4 3> 上記<1>～<4 2>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、各々独立に、その重量平均分子量が3,000以上、好ましくは5,000～100,000、より好ましくは10,000～50,000であるのがよい。

<4 4> 上記<1>～<4 3>のいずれかにおいて、封鎖基は、各々独立に、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0031] <4 5> 上記<1>～<4 4>のいずれかにおいて、環状分子は、各々独立に、 α -シクロデキストリン由来であり、直鎖状分子がポリエチレング

リコールであるのがよい。

<4 6> 上記<1>～<4 5>のいずれかにおいて、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、環状分子は、各々独立に、0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

発明の効果

[0032] 本発明により、柔軟性に優れ且つ所望の熱伝導性を有する材料を提供することができる。

また、本発明により、架橋ポリロタキサンを有する材料に熱伝導性充填剤を充填し、柔軟性に優れ且つ所望の熱伝導性を有する材料、好ましくは柔軟性、高強度、安定性、高い熱伝導性を有する材料を提供することができる。

さらに、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、該材料の製造方法を提供することができる。

また、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、該材料を得るための組成物、及び該組成物の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]トランジスタ法による熱伝導シートの試料102の熱抵抗値及び熱伝導率を測定する際の概略図である。

[図2]本発明の材料中の架橋ポリロタキサンの一態様1を模式的に説明する図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本願に記載する発明を詳細に説明する。

本願は、第1及び第2のポリロタキサンを有する材料であって、

該第1及び第2のポリロタキサンは、各々の環状分子を介して架橋してなり、

該材料が溶媒フリーであり、

該材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からな

る群から選ばれる少なくとも１種の熱伝導性物質を有する材料を提供する。

本発明の材料は、溶媒フリーでありつつ、所望の柔軟性及び所望の熱伝導性を有する材料を提供する。

[0035] 本願において「溶媒フリー」とは、より好ましくは溶媒が全くないことを意味するが、微量、即ち溶媒を 3 w t %（材料全体を 1 0 0 w t %とした場合）好ましくは 1 w t %以下まで含んでもよい。なお、本発明の材料を、通常の条件下で製造する際、もしくは処理又は加工する際には、溶媒を含んでもよいが、最終的な材料の溶媒量が上記範囲内にあることを意味する。

[0036] 所望の柔軟性として、以下の初期弾性率及び／又は伸長率を有するのがよい。

即ち、初期弾性率が 1 0 M P a 以下、好ましくは 5 M P a 以下、より好ましくは 2 M P a 以下であるのがよい。また、2 5 °Cにおける伸長率が 5 0 %以上、好ましくは 1 0 0 %以上、より好ましくは 3 0 0 %以上であるのがよい。

本願において、初期弾性率及び伸長率は、次のように測定する。

即ち、シート状材料を引っ張り試験機によって一定の速度で引っ張り、材料の伸長とかかる力により、伸長率（歪）と応力に換算し、応力－歪曲線から、変形初期の弾性率（応力／歪）を「初期弾性率」とする。

また、伸長率とは、次の式により表すことができる。式中、 L_t は破断時の有効長さ、 L_o は延伸する前の有効長さである。

伸長率（％）＝ $\{ (L_t - L_o) / L_o \} \times 100$ 。

[0037] 所望の熱伝導性として、トランジスタ法による熱伝導率が、0. 5 W / (m · K) 以上、好ましくは 1. 0 W / (m · K) 以上、より好ましくは 1. 5 W / (m · K) 以上であるのがよい。

本明細書において、熱伝導率は、熱伝導性シートの熱抵抗測定法であるトランジスタ法によって測定する。該トランジスタ法による測定の概略を、図を用いて説明する。

図 1 は、トランジスタ法による熱伝導シートの試料 1 0 2 の熱抵抗値及び

熱伝導率を測定する際の概略図である。

[0038] 図1の左側で図示されるように、試料102の熱抵抗値を測定する際に、該試料102は、熱源101とヒートシンク103との間に設置される。熱源101に直流電流を流して発熱させる際の電力 P (W)、熱源101の発熱に伴う試料102の熱源側表面温度 T_H (K) 及び試料102のヒートシンク側表面温度 T_L (K) を測定する。それらの測定値から、熱抵抗値 θ (K/W) が以下の式に基づいて算出される。

$$\theta = (T_H - T_L) / P。$$

また、試料102について、厚さの異なるものを準備し、それぞれについて、試料102の厚み t (m) 及び面積 (m^2) を測定し、且つ熱抵抗値 θ を算出する。図1の右側で図示されるように、得られた熱抵抗値 θ を縦軸に、得られた t/A 値を横軸にプロットすることにより、傾き $1/\lambda$ を求めることができ、該傾きの逆数から熱伝導率 λ (W/(m·K)) を求めることができる。

[0039] 本発明の材料に含まれる熱伝導性物質は、アルミニウム、銅、及びニッケルなどの金属；アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化クロム、及び酸化チタンなどの金属酸化物；窒化ホウ素、及び窒化アルミニウムなどの金属窒化物；炭化ホウ素、炭化チタン、及び炭化珪素などの金属炭化物；Fe-Si合金、Fe-Al合金、Fe-Si-Al合金、Fe-Si-Cr合金、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金、Fe-Ni-Mo合金、Fe-Co合金、Fe-Si-Al-Cr合金、Fe-Si-B合金、及びFe-Si-Co-B合金などの軟磁性合金；並びにMn-Znフェライト、Mn-Mg-Znフェライト、Mg-Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト及びCu-Znフェライトなどのフェライト；からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。熱伝導性物質は、好ましくはアルミナ、窒化ホウ素、又は窒化アルミニウムであるのがよく、より好ましくはアルミナであるのがよい。

なお、熱伝導性物質の形状は、いかなる形状であってもよく、例えば、球

状、針状、円盤状、棒状、扁平形状、不定形状などを挙げることができるが、これらに限定されない。

所望の柔軟性と熱伝導性を提供するため、熱伝導性物質は、本願の材料の全体の重量100重量%中、30～90重量%、好ましくは50～85重量%であるのがよい。

[0040] 本発明の材料は、熱伝導性物質以外の成分を有してもよい。本発明の材料は、例えば、酸化防止剤、シランカップリング剤、着色剤、及び接着助剤などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0041] 所望の熱伝導性及び所望の柔軟性を有する本発明の材料は、駆動によって熱が発生し、その熱を除去することが必要とする、工業用又は家庭用の電気・電子部品又は機械などに使用することができる。例えば、スイッチ電源、パワートランジスタ、半導体応用機器類などに用いられる放熱材料；パソコンのCPU、液晶／PDPテレビ、DVD、ゲーム機、デジタルカメラ、携帯電話機、LED照明などに用いられる放熱材料；を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0042] 本発明の材料について、より詳細に説明する。

第1又は第2のポリロタキサンは、それぞれ、つぎのような構成を有する。即ち、第1（第2）のポリロタキサンは、第1（第2）の環状分子の開口部が第1（第2）の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1（第2）の擬ポリロタキサンの両端に第1（第2）の環状分子が脱離しないように第1（第2）の封鎖基を配置してなる。

第1及び第2のポリロタキサンは、同じであっても異なってもよい。要するに、本発明において、ポリロタキサン分子が2以上存在し、2以上の分子が架橋していることが必要である。

なお、第1（第2）のポリロタキサンを構成する要素、即ち、第1（第2）の環状分子、第1（第2）の直鎖状分子、第1（第2）の封鎖基については、後述する。

[0043] 本発明の材料は、第1及び第2のポリロタキサンが、各々の環状分子を介

して架橋してなる。

具体的には、第1及び第2の環状分子間に、重合体部位を有するように架橋が形成されるのがよい。該重合体部位は、繰返し単位を3以上有するか、及び／又は該重合体部位の数平均分子量が300以上10000以下、好ましくは400～5000、より好ましくは500～3000であるのがよい。

[0044] より具体的には、第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を有し、第1の活性基と第1の反応基とが、及び、第2の活性基と第2の反応基とが、直接、化学結合して架橋が形成されるのがよい。なお、「重合体部位」の繰返し単位は、重合体部位が、途中、何等かのスペーサで分断されていてもよいが、第1及び第2の反応基間の繰返し単位が上述の範囲であるのがよい。また、「重合体部位」の分子量についても、重合体部位が、途中、何等かのスペーサで分断されていてもよいが、第1及び第2の反応基間の分子量が上述の範囲であるのがよい。

重合体部位は、例えば、複数の重合体及び該重合体を連結するリンカー部分を有してもよい。この場合であっても、第1及び第2の反応基間の繰返し単位及び／又は分子量が上述の範囲であるのがよい。

重合体部位は、分岐鎖を有してもよい。この場合、該分岐鎖は、複数の重合体のいずれかが有するか、及び／又はリンカー部分が有してもよい。

重合体部位は、1種のモノマー由来であっても、2種以上のモノマー由来であってもよい。

[0045] 重合体部位、又は第1及び第2の反応基をその両端に有する重合体部位の例として、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート又はポリエン、もしくはそれらの共重合体、もしくはそれらの混合体を挙げることができる。

より具体的には、ポリエチレングリコールジオール、ポリエチレングリコールジカルボン酸末端、ポリエチレングリコールジチオール酸末端、ポリプ

ロピレンジオール、ポリテトラヒドロフラン、ポリ（テトラヒドロフラン）ビス（3-アミノプロピル）末端、ポリプロピレングリコールビス（2-アミノプロピルエーテル）、グリセロールプロポキシレート、グリセロールトリリス〔ポリ（プロピレングリコール）アミノ末端〕、ペンタエリトリトールエトキシレート、ペンタエリトリトールプロポキシレートなどのポリエーテル類；ポリ（エチレンアジペート）、ポリ（1, 3-プロピレンアジペート）ジオール末端、ポリ（1, 4-ブチレンアジペート）ジオール末端、ポリラクトンなどのポリエステル類；変性ポリブタジエン、変性ポリイソプレンなどのポリエン類；ポリジメチルシロキサンジシラノール末端、ポリジメチルシロキサン水素化末端、ポリジメチルシロキサnbis（アミノプロピル）末端、ポリジメチルシロキサンジグリシジルエーテル末端、ポリジメチルシロキサンジカルビノール末端、ポリジメチルシロキサンジビニール末端、ポリジメチルシロキサンジカルボン酸末端などのシロキサン類；1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどを成分とするポリアルキレンカーボネートジオール類；を挙げることができるが、これらに限定されない。特に、重合体部位は、ポリエーテル類又はポリカーボネート類であるのがよい。

[0046] 重合体部位は、該重合体部位が有する基とある基とを反応させることにより、その両端に反応基を有することもできる。例えば、その「ある基」による「反応基」の付与として、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型、イソシアヌレート型、アダクト型、トリレン2, 4-ジイソシアネート、ジイソシアネート酸イソホロン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、（4, 4'-メチレンジシクロヘキシル）ジイソシアネートなどの多官能イソシアネートによるイソシアネート基の付与；エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンなどのオキシラン化合物によるオキシラン基の付与；3-（クロロメチル）-3-メチルオキセタンなどのオキセタン化合物によるオキセタン基の付与；2, 2'-ビス

(2-オキサゾリン)などによるオキサゾリン基付与；多官能アジリジンPZ-33、DZ-22E（日本触媒製）などによるアジリジン基の付与；を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0047] 反応基は、上述したものにも含まれるが、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくはイソシアネート基又はチオイソシアネート基であるのがよく、より好ましくはイソシアネート基であるのがよい。

第1及び第2の反応基はそれぞれ2以上の官能基を有してもよい。

2以上の官能基が、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれる2つ以上の基であるのがよい。好ましくはイソシアネート基又はチオイソシアネート基であるのがよく、より好ましくはイソシアネート基であるのがよい。

[0048] 以下、第1（第2）のポリロタキサンを構成する要素について、それぞれ説明する。なお、以降、「第1」又は「第2」については、特記しない限り、区別せずに説明する。

<<環状分子>>

環状分子は、その開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接される分子であり、活性基を有するのであれば、特に限定されない。

活性基として、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、及び $-PO_4H$ からなる群から選ばれる基由来であるのがよい。

環状分子として、例えば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。 α -シクロデキストリンなどの $-OH$ 基の一部を、他の基、例えば上述の基に置換してもよい。なお、環状分子は、上述の活性基以外の基を有してもよい。

[0049] 活性基以外の基の例として、アセチル基、プロピオニル基、ヘキサノイル基、メチル基、エチル基、プロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、1,2-ジヒ

ドロキシプロピル基、シクロヘキシル基、ブチルカルバモイル基、ヘキシルカルバモイル基、フェニル基、ポリカプロラクトン基、アルコキシシラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はシンナモイル基、ポリマー鎖（ポリカプロラクトン基、ポリカーボネート基など）、もしくはこれらの誘導体が挙げられる。また、上記活性基が直接環状分子に結合されても、活性基以外の基を介して環状分子に結合されてもよい。これらの基を環状分子に設けることにより、例えば、架橋体を作製する工程における該ポリロタキサンの溶媒に対する溶解性の向上、重合体部位との相溶性の向上、及び特定の機能性を付与すること（例えば、撥水撥油機能、摩擦制御機能、光硬化機能、表面密着向上機能など）を図ることができる。

[0050] <<直鎖状分子>>

本発明のポリロタキサンの直鎖状分子は、環状分子の開口部に串刺し状に包接され得るものであれば、特に限定されない。

例えば、直鎖状分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合

体（ABS樹脂）、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよい。例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール及びポリビニルメチルエーテルからなる群から選ばれるのがよい。特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0051] 直鎖状分子は、その重量平均分子量が3,000以上、好ましくは5,000～100,000、より好ましくは10,000～50,000であるのがよい。

本発明の第1（第2）のポリロタキサンにおいて、第1（第2）の環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

[0052] 環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

なお、環状分子の最大包接量は、直鎖状分子の長さや環状分子の厚さにより、決定することができる。例えば、直鎖状分子がポリエチレングリコールであり、環状分子が α -シクロデキストリン分子の場合、最大包接量は、実験的に求められている（Macromolecules 1993, 26, 5698-5703を参照こと。なお、この文献の内容はすべて本明細書に組み込まれる）。

[0053] <<封鎖基>>

本発明のポリロタキサンの封鎖基は、擬ポリロタキサンの両端に配置され

、環状分子が脱離しないように作用する基であれば、特に限定されない。

例えば、封鎖基として、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサソール類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサソール類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0054] 上述の、本発明の材料、即ち架橋ポリロタキサンを有する材料を、図を用いて説明する。

図2は、本発明の材料中の架橋ポリロタキサンの一態様1を模式的に説明する図である。

図中、左側が第1のポリロタキサン2に由来し、右側が第2のポリロタキサン4に由来し、双方が架橋されてなる。

第1のポリロタキサン2は、第1の環状分子5a、5b及び5cの開口部が第1の直鎖状分子6によって串刺し状に包接されてなり、該第1の直鎖状分子6の両端に第1の環状分子5a、5b及び5cが脱離しないように第1の封鎖基7a及び7bが配置してなる。

また、第1の環状分子5aは、活性基以外の基としてのグラフト鎖8aを、第1の環状分子5bは、活性基以外の基としてのグラフト鎖8b及び8cを、第1の環状分子5cは、活性基以外の基としてのグラフト鎖8d及び8eをそれぞれ有してなる。

[0055] 同様に、第2のポリロタキサン4も、第2の第1の環状分子15a、15

b 及び 1 5 c の開口部が第 2 の直鎖状分子 1 6 によって串刺し状に包接されてなり、該第 2 の直鎖状分子 1 6 の両端に第 2 の環状分子 1 5 a、1 5 b 及び 1 5 c が脱離しないように第 2 の封鎖基 1 7 a 及び 1 7 b が配置してなる。

また、第 2 の環状分子 1 5 a は、活性基以外の基としてのグラフト鎖 1 8 a 及び 1 8 b を、第 2 の環状分子 1 5 b は、活性基以外の基としてのグラフト鎖 1 8 c 及び 1 8 d を、第 2 の環状分子 1 5 c は、活性基以外の基としてのグラフト鎖 1 8 e 及び 1 8 f を有してなる。

[0056] 第 1 のポリロタキサン 2 と第 2 のポリロタキサン 4 とは、第 1 の環状分子 5 a と第 2 の環状分子 1 5 b とを介して、より具体的には第 1 の環状分子 5 a、グラフト鎖 8 a、重合体部位 2 1 a、グラフト鎖 1 8 d、及び第 2 の環状分子 1 5 b を介して、架橋される。

また、第 1 の環状分子 5 b と第 2 の環状分子 1 5 b とを介しても架橋が形成され、より具体的には、第 1 の環状分子 5 b、グラフト鎖 8 c、重合体部位 2 1 b、及び第 2 の環状分子 1 5 b を介して、架橋が形成される。

さらに、第 1 の環状分子 5 c と第 2 の環状分子 1 5 c とを介しても架橋が形成され、より具体的には、第 1 の環状分子 5 c、重合体部位 2 1 c、及び第 2 の環状分子 1 5 c を介して、架橋が形成される。

[0057] 本発明の材料は、ポリロタキサンを使用することで、所望の柔軟性、具体的には初期弾性率が小さく且つ伸長率が大きいという特性を有する熱伝導性材料が実現できる。本願の材料は、例えば、工業用又は家庭用の電気・電子部品又は機械などの放熱材料として効率よく熱を放出することができる。優れた柔軟性を有することにより、部品の凹凸の表面との密着性が向上するか、及び／又は、部品との接触面で発生する気泡をなくすことができ、結果として熱伝導効率を向上させることができる。さらに、本願の材料は、環状分子を介して架橋している構造を有するため、材料にかかる応力を均等に分散でき、応力による材料への劣化（へたり）を抑えることも期待できる。

[0058] <本発明の材料の製造方法>

上述の、本発明の材料は、例えば、次の方法により得ることができる。

即ち、

a) 第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなる第1のポリロタキサンを準備する工程；

b) 第2の環状分子の開口部が第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第2の擬ポリロタキサンの両端に第2の環状分子が脱離しないように第2の封鎖基を配置してなる第2のポリロタキサンを準備する工程；

c) 重合体部位を有する第1の架橋化合物を準備する工程；及び

d) 熱伝導性物質を準備する工程；

e) 第1及び第2のポリロタキサン、第1の架橋化合物、並びに熱伝導性物質を有する架橋前駆体を反応させて、第1及び第2のポリロタキサンを、重合体部位を介して架橋させる工程；

を有することにより、本発明の材料を得ることができる。

[0059] 工程a)及びb)は、いわゆるポリロタキサンを準備する工程である。ポリロタキサンは、本願の出願前に発表された文献（例えばWO2005-080469及びWO2005-108464（本文献は、その内容すべてが参考として本明細書に組み込まれる））などを参照することにより、得ることができる。第1及び第2のポリロタキサンが同一であれば、a)及びb)工程を1つの工程で行うことができる。なお、第1及び第2のポリロタキサンについては上述と同じである。

[0060] 工程c)は、第1の架橋化合物を準備する工程である。なお、ここで、重合体部位は、上述と同様であり、繰返し単位を3以上有するか、及び／又は該重合体部位の数平均分子量が300以上10000以下、好ましくは4000～5000、より好ましくは500～3000であるのがよい。重合体部位は、その他の点についても、同様である。

[0061] 工程c)として、上述の「重合体部位」又は「第1及び第2の反応基を有する重合体部位」の例として挙げたものに、反応基を付与することにより、

第1の架橋化合物を得ることができる。即ち、c) - 1) 重合体部位を得る工程；及びc) - 2) 重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を設ける工程；を有することにより、第1の架橋化合物を得ることができる。さらに、c) - 3) 第1及び第2の反応基をそれぞれ保護する第1及び第2の保護基を設ける工程；を有してもよい。この場合、第1及び第2の保護基により、安定化した第1の架橋化合物を得ることができ、該第1の架橋化合物の長期保存などに役立てることができる。なお、第1及び第2の保護基を有する第1の架橋化合物を用いる場合、その後の工程e)において、又は工程e)前に、該第1及び第2の保護基を脱保護する工程を有するのがよい。

[0062] 第1及び第2の保護基は、各々独立に、 ϵ -カプロラクタム、1, 2-ピラゾール、ブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、3, 5-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、N,N'-ジフェニルホルムアミン化合物との反応による保護基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくは ϵ -カプロラクタム、3, 5-ジメチルピラゾール又はブタノンオキシムであるのがよく、より好ましくは ϵ -カプロラクタム又は3, 5-ジメチルピラゾールであるのがよい。

脱保護する工程は、主に加熱によって行うことができる。また、系内に脱保護を促進する脱保護用触媒を添加してもよい。

脱保護用触媒は、系内の存在する化合物、第1及び第2の保護基などに依存するが、ジラウリン酸ジブチル錫、ジラウリン酸ジオクチル錫、トリ（アセテート）ブチル錫、ジ（アセテート）ジブチル錫、アセテートトリブチル錫、メトキシトリブチル錫、トリ（2-エチルヘキサノエート）ブチル錫、ビス（2-エチルヘキサノエート）ジブチル錫、トリ（ラウレート）ブチル錫、ジ（オクタノエート）ジブチル錫、トリ（オクタノエート）ブチル錫、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫ヒドロキサイドオキサイド、スタナスオクトエート等の錫系触媒；トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロ

キシプロピル) エチレンジアミン、N-メチルモルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、1,5-ジアザビシクロ (4,3,0) ノネン-5、1,8-ジアザビシクロ (5,4,0) -ウンデセン-7 (以下、DBUと略称)、これらアミン系触媒のボラン塩、DBUフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBU炭酸塩等の各種アミン塩系触媒；ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸鉛、酢酸カリウム等のカルボキシレート類；トリエチルホスフィン、トリベンジルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；ナトリウムメトキサイド等のアルカリ金属のアルコキシド類；亜鉛系有機金属触媒等；を挙げることができるがこれに限定されない。

[0063] 工程 c) - 1) 及び c) - 2) として、i) 反応基を付与できる箇所を有する重合体と反応基 2 個以上を有する化合物とを反応させて、架橋化合物を得る手法；ii) モノマーを一般の方法で重合し、重合体部位を作製し、作製工程で、反応基となる化合物を付与する手法；を挙げることができるが、これに限定されない。なお、ここでのモノマーは繰り返し単位を有するモノマーであってもよい。

[0064] 上記 i) の手法は一般的には、反応基 2 個以上を有する化合物を、重合体と過剰に反応させた後、反応物をそのまま使用してもよいし、精製して使用してもよい。反応基 2 個以上を有する化合物として、「ある基」による「反応基」の付与として上述した化合物を挙げることができるがこれに限定されない。

上記 ii) の具体的な例として、(メタ) アクリル酸メチルの重合にグリシジルメタクリレートを添加して得られる架橋化合物、(メタ) アクリル酸メチルの重合に α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンを添加して得られる架橋化合物、エチレングリコールとアジピン酸の縮合重合による末端カルボン酸基を有するようにして得られる架橋化合物、トリエチレングリコールとヘキサメチレンジイソシアネートの重付加によって得られるイソシアネート末端を有する架橋化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。

なお、これらの反応は、用いる重合体部位、用いる「ある基」、用いる反

応基に依存するが、トルエン、キシレン、酢酸ブチルの溶媒中で、常圧、室温～120℃の反応温度条件下で行うことができる。

[0065] 工程d)は、熱伝導性物質を準備する工程である。熱伝導性物質は、上述した定義と同じ定義を有する。準備には、該熱伝導性物質を市販購入する工程；又は該熱伝導性物質を調製する工程；及び得られた熱伝導性物質を所望形状とする工程；などが含まれる。

[0066] 工程e)は、第1及び第2のポリロタキサン、第1の架橋化合物、並びに熱伝導性物質を有する架橋前駆体を反応させて、第1及び第2のポリロタキサンを、重合体部位を介して架橋させる工程である。

工程e)は、用いるポリロタキサン、用いる重合体部位などに依存するが、一般に、溶媒中で反応させるのがよい。溶媒として、第1及び第2のポリロタキサン、並びに架橋化合物に依存するが、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン又はアセトン、もしくはこれらの混合溶媒を挙げることができるが、これらに限定されない。また、反応は、反応基、活性基、及び溶媒に依存するが、室温から150℃、5分間～24時間、触媒の存在下の条件などを挙げることができるが、これに限定されない。

[0067] 工程e)において、第1の架橋化合物とは異なる第2の架橋化合物を有してもよい。

第2の架橋化合物は、その両端に第3及び第4の反応基を有するのがよい。また、第2の架橋化合物は、さらに第5の反応基を有してもよい。

第3及び第4、並びに第5の反応基は、各々独立に、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくはイソシアネート基又はチオイソシアネート基であるのがよく、より好ましくはイソシアネート基であるのがよい。

[0068] また、第2の架橋化合物は、第3及び第4の反応基、並びに、有する場合

には第5の反応基が、それぞれ第3及び第4、並びに第5の保護基により保護されていてもよい。なお、該保護基は、工程 e) において、又は工程 e) 前に脱保護されるのがよい。

第3及び第4、並びに第5の保護基は、各々独立に、 ϵ -カプロラクタム、1, 2-ピラゾール、ブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、3, 5-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、N,N'-ジフェニルホルムアミジン化合物との反応による保護基からなる群から選ばれるのがよい。好ましくは ϵ -カプロラクタム、3, 5-ジメチルピラゾール又はブタノンオキシムであるのがよく、より好ましくは ϵ -カプロラクタム又は3, 5-ジメチルピラゾールであるのがよい。

保護基の脱保護は、主に加熱によって行うことができる。また、系内に脱保護を促進する脱保護用触媒を添加してもよい。

脱保護用触媒は、系内の存在する化合物、例えば第1及び第2のポリロタキサンなど；及び第1及び第2の保護基などに依存するが、ジラウリン酸ジブチル錫、ジラウリン酸ジオクチル錫、トリ（アセテート）ブチル錫、ジ（アセテート）ジブチル錫、アセテートトリブチル錫、メトキシトリブチル錫、トリ（2-エチルヘキサノエート）ブチル錫、ビス（2-エチルヘキサノエート）ジブチル錫、トリ（ラウレート）ブチル錫、ジ（オクタノエート）ジブチル錫、トリ（オクタノエート）ブチル錫、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫ヒドロキサイドオキサイド、スタナスオクトエート等の錫系触媒；トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、N-メチルモルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、1,5-ジアザビシクロ（4,3,0）ノネン-5、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）-ウンデセン-7（以下、DBUと略称）、これらアミン系触媒のボラン塩、DBUフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBU炭酸塩等の各種アミン塩系触媒；ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸鉛、酢酸カリウム等のカルボキシレート類；トリエチルホスフィ

ン、トリベンジルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；ナトリウムメトキサイド等のアルカリ金属のアルコキシド類；亜鉛系有機金属触媒等；を挙げることができるがこれに限定されない。

[0069] 本願の方法が溶媒を用いる場合、得られた架橋体を含む材料を溶媒フリーとするために、種々の乾燥工程を、工程 e) 後、もしくは工程 e) と同時に設けてもよい。また、工程 e) において、型（モールド）の中で乾燥を行っても、基板上にて乾燥を行ってもよい。さらに、乾燥工程を効率的に行うため、溶媒置換工程を乾燥工程の前に設けてもよい。

乾燥工程として、室温放置して自然乾燥による乾燥工程、常圧加熱による乾燥工程、減圧加熱による乾燥工程、凍結乾燥工程などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0070] 工程 a)、b)、c)、d)、及び e) 以外に、他の工程を設けてもよい。例えば、上述の、工程 e) 後の乾燥工程、工程 e) の際及び／又は工程 e) 後に、材料に他の成分を含ませる工程、工程 e) 後の溶媒による洗浄工程、第 1 及び第 2、第 3 及び第 4、並びに第 5 の保護基を有する場合の該保護基の脱保護工程などである。他の成分として、他ポリマー又はオリゴマー、可塑剤、低分子量架橋剤、界面活性剤、UV 吸収剤、抗菌剤、酸化防止剤、シランカップリング剤、消泡剤などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0071] 他の成分のうち、他ポリマー又はオリゴマーとして、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル、片末端水酸基化ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリジメチルシロキサン、片末端水酸基化ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート、片末端水酸基化ポリカルボネート、ポリエステル、片末端水酸基化ポリエステルなどが挙げられるが、それらに限定されない。なお、この他ポリマー又はオリゴマーに反応基を付与できる箇所を 1 つのみ有しても良いし、有しなくても良い。これらのポリマー又はオリゴマーを加えることで

、本材料の粘弾特性を適度に調節することができる。

[0072] 他の成分のうち、可塑剤として、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジヘキシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリクレジルなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0073] 他の成分のうち、低分子量架橋剤として、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、脂肪族多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジビニルスルホン、1, 1'-カルボニルジイミダゾール、エチレンジアミン四酢酸二無水物、meso-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物などの酸無水物類、多官能酸ヒドラジン類、多官能カルボイミド類、アルコキシシラン類、およびそれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0074] 他の成分のうち、界面活性剤として、ポリオキシエチレン(8)オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンモノステアリン酸ソルビタンなどの非イオン性界面活性剤；硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸トリエタノールアミン、ドデシルトリメチルアンモニウム塩、ドデシルピリジニウムクロリド、などのイオン性界面活性剤などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0075] 他の成分のうち、UV吸収剤として、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、サリチル酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル、メト

キシケイヒ酸エチルヘキシル、メトキシケイヒ酸オクチルなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0076] 他の成分のうち、抗菌剤として、銀、亜鉛、銅化合物または錯体及びそのイオン；有機ケイ素化合物；有機リン化合物などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0077] 他の成分のうち、酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などを挙げることができるが、これらに限定されない。

他の成分のうち、シランカップリング剤として、ビニールシラン、エポキシシラン、アミノシランなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0078] 本願は、上記材料を得るための組成物を提供する。

該組成物は、

Ⅰ) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

ⅠⅠ) 重合体部位を有する第Ⅰの架橋化合物であって、該重合体部位の両末端に、第Ⅰ及び第Ⅱの反応基を有する第Ⅰの架橋化合物；及び

ⅠⅠⅠ) 金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも１種の熱伝導性物質；

を有する。

なお、本明細書において、「組成物」とは、該組成物内に含まれる物質が全て１つの系内に含まれるものも、該組成物内に含まれる物質が２つ以上の系に含まれるものも、含まれる。

[0079] 本発明の組成物において、Ⅰ) ポリロタキサンは、上述の第Ⅰ及び第Ⅱのポリロタキサンと同じ定義を有する。なお、Ⅰ) ポリロタキサンは、１種のポリロタキサンであっても、２種以上のポリロタキサンを有してもよい。

また、ⅠⅠ) 第Ⅰの架橋化合物も、上述の第Ⅰの架橋化合物と同じ定義を

有し、第 1 及び第 2 の反応基も、上述と同じ定義を有する。なお、該第 1 及び第 2 の反応基の全て又は一部が第 1 及び第 2 の保護基で保護される場合、該第 1 及び第 2 の保護基も、上述と同じ定義を有する。

さらに、I I I) 熱伝導性物質も、上述の熱伝導性物質と同じ定義を有する。

[0080] 組成物は、さらに、I V) 少なくとも第 3 及び第 4 の反応基を有する第 2 の架橋化合物；を有するのがよい。なお、該第 3 及び第 4 の反応基の全て又は一部が第 3 及び第 4 の保護基で保護される場合、該第 3 及び第 4 の保護基も、上述と同じ定義を有する。

[0081] 架橋化合物は、反応基の全てが保護基で保護されている場合、反応基と活性基とが反応することを抑えることができるため、都合がよい。この場合、組成物は、1 つの系として提供することができる。

[0082] 本発明の組成物は、上記 I) ~ I V) 以外の、他の成分を有してもよい。他の成分として、他ポリマー又はオリゴマー、可塑剤、低分子量架橋剤、界面活性剤、UV 吸収剤、抗菌剤、酸化防止剤、シランカップリング剤、消泡剤などを挙げることができるがこれらに限定されない。なお、消泡剤以外、他の成分は、上述した定義と同じ定義を有する。消泡剤については後述する。

[0083] 本願の組成物は、次のように製造することができる。

即ち、A) I) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；を準備する工程；

B) I I) 第 1 の重合体部位を有する第 1 の架橋化合物であって、該第 1 の重合体部位の両末端に、第 1 及び第 2 の反応基を有し且つ該第 1 及び第 2 の反応基を保護する第 1 及び第 2 の保護基を有する第 1 の架橋化合物；を準備する工程；

C) I I I) 金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱伝導性物質；を準備する工程；及

び

D) Ⅰ) ポリロタキサン；Ⅱ) 第1の架橋化合物；及びⅢ) 熱伝導性物質を混合する工程；

を有して、組成物を得ることができる。

[0084] ここで、工程A) は、上述の工程a) 及びb)、即ち第1及び第2のポリロタキサンを準備する工程と同じである。

工程B) は、上述の工程c) と同じである。

工程C) は、上述の工程d) と同じである。

工程D) は、Ⅰ) ポリロタキサン；Ⅱ) 第1の架橋化合物；及びⅢ) 熱伝導性物質；を混合する工程である。混合は、溶媒を含まない乾式混合であっても、溶媒を用いる混合であってもよい。

溶媒を用いる場合、該溶媒として、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン又はアセトン、もしくはこれらの混合溶媒などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0085] 上記Ⅰ) ～Ⅲ) のうち、混合の順序は問わない。混合する手法として、例えば、マグネチックスターラー、メカニカル攪拌、ホモディスパー機、高圧乳化機、超音波乳化分散機などが挙げられるが、それに限定されていない。

均一に混合した後、減圧脱泡、遠心脱泡などの方法で脱泡工程を設けてもよい。

混合時に消泡剤を添加してもよい。消泡剤の種類として、シリコーン系消泡剤；界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコールなどの有機系消泡剤；などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0086] 本発明の組成物が、上記Ⅰ) ～Ⅴ) 以外の、他の成分を有する場合、該他の成分は、上記D) 工程で混合するのがよい。

[0087] 上記製法は、上記工程A) ～D) 以外に、その他の工程を有してもよい。

例えば、工程D)後に、組成物を成型する工程を有してもよい。成型工程は、従来公知の工程を用いることができる。例えば、熱硬化性樹脂の成型法に用いる工程を用いることができる。より具体的には、射出成型、モールド成型、コーター及び／又は塗工機による膜成形などの手法を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0088] 以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

[0089] (合成例A-1)

＜ヒドロキシプロピル基を有するポリロタキサンの作製＞

直鎖分子：ポリエチレングリコール（重量平均分子量3.5万）、環状分子： α -シクロデキストリン（以下、単に「 α -CD」と略記する場合がある）、封鎖基：アダマンタンアミン基からなるポリロタキサンの α -CDのOH基の一部を、さらにヒドロキシプロピル化した化合物（以下、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを「HAPR35」と略記する）を、WO2005-080469（なお、この文献の内容は全て参考として本明細書に組み込まれる）に記載される方法と同様に調製した。

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、 α -CD包接率：25%、ヒドロキシプロピル基の導入率：48%を確認した。また、GPCにより平均分子量 M_w ：150,000を確認した。

[0090] なお、合成したポリロタキサンの分子量、分子量分布の測定は、TOSOH HPLC-8220GPC装置で行った。カラム：TSKガードカラムSuperAW-HとTSKgel SuperAWM-H（2本連結）、溶離液：ジメチルスルホキシド（DMSO）／0.01M LiBr、カラムオーブン：50℃、流速：0.5ml/min、試料濃度を約0.2wt/vol%、注入量：20 μ l、前処理：0.2 μ mフィルターでろ過、スタンダード分子量：PEO、の条件下で測定した（合成例B-2についても同様である）。 $^1\text{H-NMR}$ 分析は、400MHzのJEOL JNM-AL400（日本電子株式会社製）で行った。

[0091] (合成例 A-2)

＜ヒドロキシプロピル基及びポリカプロラクトン基を有するポリロタキサンの作製＞

合成例 A-1 で得られた H A P R 3 5 20 g を三口フラスコに入れ、窒素をゆっくり流しながら、ε-カプロラクトン 90 g を導入した。100℃、60 分間メカニカル攪拌機によって均一に攪拌した後、予めトルエンで薄めた 2-エチルヘキサン酸スズ (50 wt % 溶液) 6 g を添加し、5 時間反応させ、溶媒を除去し、反応生成物 (H A P R 3 5 にポリカプロラクトン基を導入したものであり、以下、「H A P R 3 5 にポリカプロラクトンを導入したもの」を一般に「H A P R 3 5-g-PCL」と略記する場合がある) 113 g を得た。IR を測定した結果、 1736 cm^{-1} のエステル由来のピークが見られた。また、GPC により、重量平均分子量 M_w は 586,800、分子量分布 M_w/M_n は 1.7 であった。

[0092] ＜合成例 B 重合部位を有する架橋剤の合成＞

＜＜合成例 B-1 架橋剤 B-1 の調製＞＞

20 L 反応槽に、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン (三井化学社製タケネート 600) 2.80 kg を入れ、窒素気流下で攪拌しながら 80℃ に昇温した。

ポリカーボネートジオール (ポリアルキレンカーボネートジオール (1,5-ペンタンジオール及び/又は 1,6-ヘキサンジオールを繰返し単位とするポリアルキレンポリカーボネート) 96 wt % 以上、1,5-ペンタンジオール 2 wt % 以下、1,6-ヘキサンジオール 2 wt % 以下の組成からなるポリカーボネート)、デュラノール (登録商標) T-5650J (旭化成ケミカルズ株式会社製、 M_n : 800; 1,5-ペンタンジオール及び/又は 1,6-ヘキサンジオールを繰返し単位とする場合、該繰返し単位が 6~7。以降、単に「ポリカーボネートジオール デュラノール (登録商標) T5650J」と略記する) 4.98 kg を 70℃ に温め、上記反応槽へ、4 時間かけてゆっくりと滴下した後、更に 3 時間攪拌して、両末端にイソシアネート基変性したポリカ

ーボネートジオール及び1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンを有する架橋剤B-1（7.78kg）を得た。

[0093] <<合成例B-2 架橋剤B-2の調製>>

20L反応槽に、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（三井化学社製タケネート600）3.00kgを入れ、窒素気流下で攪拌しながら80℃に昇温した。

ポリカーボネートジオール（1,5-ペンタンジオール及び／又は1,6-ヘキサジオールを繰返し単位とするポリアルキレンカーボネートジオール96wt%以上、1,5-ペンタンジオール2wt%以下、1,6-ヘキサジオール2wt%以下の組成からなるポリカーボネート）、デュラノール（登録商標）T-5650E（旭化成ケミカルズ株式会社製、Mn：500；1,5-ペンタンジオール及び／又は1,6-ヘキサジオールを繰返し単位とする場合、該繰返し単位が4～5。以降、単に「ポリカーボネートジオール デュラノール（登録商標）T-5650E」と略記する）3.32kgを70℃に温め、上記反応槽へ、2時間かけてゆっくりと滴下した後、更に3時間攪拌して、両末端にイソシアネート基変性したポリカーボネートジオール及び1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンを有する架橋剤B-2（6.32kg）を得た。

実施例 1

[0094] <合成例C 熱伝導シートの調製>

<<C-1 熱伝導シートC-1～C-5の調製>>

表1の配合比で混合し、脱泡してテフロン（登録商標）モールドに入れて40℃以上のオーブン内で一日放置して架橋した。得られた反応物を減圧下で乾燥して熱伝導シートC-1～C-5を得た。得られた熱伝導シートC-1～C-5は、赤外分光法により、HAPR35-g-PCLのOH基に由来する3450cm⁻¹付近でのピークの減少、及び架橋剤B-1及びB-2のイソシアネート基に由来する2250cm⁻¹付近におけるピークの減少から、該イソシアネート基とHAPR35-g-PCLのOH基とが反応し、

架橋が形成されたことを確認した。

なお、表 1 中、「T 5 6 5 0 J」は「ポリカーボネートジオール デュラノール（登録商標）T 5 6 5 0 J」を、「T 5 6 5 0 E」は「ポリカーボネートジオール デュラノール（登録商標）T 5 6 5 0 E」を意味する。

[0095] <D 熱伝導シートの特性>

得られた熱伝導シート C-1 ~ C-5 について、熱伝導性及び引張試験による柔軟性を測定した。

<<熱抵抗の測定>>

上述のトランジスタ法で、熱伝導シート C-1 ~ C-5 の熱抵抗値を測定し、上述した通り、該熱抵抗値から熱伝導率を算出した。その結果を表 2 に示す。

<<引張試験>>

得られた熱伝導シート C-1 ~ C-5 からダンベル 7 号形（ダンベル 7 号形は、J I S K-6 2 5 1 に準拠する）を打ち抜き、引張速度 0. 3 mm / s で測定を行った。その結果を表 2 に示す。

[0096] （比較例 1）

市販されているシリコンゲル系の熱伝導シート X-1（タイカ社製、アルミナを含有することを測定済み）について、熱伝導シート C-1 ~ C-5 と同様に、熱伝導性及び引張試験による柔軟性を測定した。その結果を表 2 に示す。

[0097] 表 2 から、本願のポリロタキサンを有する材料である熱伝導シート C-1 ~ C-5 は、熱伝導性材料として柔軟性に優れていること、具体的には初期弾性率が小さく、伸長率が大きく、十分な引張り強度を有することがわかる。また、アルミナを熱伝導性物質とする熱伝導シート C-1 ~ C-3 は、アルミナの量を多く含んだとしても伸長率への影響が小さいことがわかる。さらに、熱伝導シート C-1 ~ C-5 と X-1 とを比較すると、熱伝導シート C-1 ~ C-5 は、アルミナ含有の市販品（X-1）と同等またはそれ以上の熱伝導率を実現し、かつ柔軟性を有することがわかる。

[0098] [表1]

表 1. 熱伝導シート C-1 ~ C-5 調製の配合比 (単位: g)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
HAPR-g-PCL	3.28	3.28	1.87	1.87	1.87
T5650J	2.99	2.99	—	—	—
T5650E	—	—	4.17	4.17	4.17
B-1	3.73	3.73	—	—	—
B-2	—	—	3.95	3.95	3.95
アルミナ	10.0	40.0	40.0	—	—
窒化アルミニウム				40.0	
窒化ホウ素					23.3
キシレン	適量	適量	適量	適量	適量

アルミナ: マイクロン社製、粒径 2.5 ~ 4.5 μm 窒化アルミニウム: 古河電子社製、FAN-f05、粒径 3 ~ 10 μm 窒化ホウ素: 水島合金鉄社製、HP-40J2、粒径 5 ~ 40 μm

[0099] [表2]

表 2. 熱伝導シート C-1 ~ C-5 及び X-1 の特性

	熱伝導率 W / (m · K)	初期弾性率 MPa	伸長率 %	引張り強度 MPa
C-1	0.54	0.57	562	1.52
C-2	1.68	4.0	434	0.80
C-3	2.12	0.41	404	0.16
C-4	2.04	1.9	57	0.42
C-5	1.84	1.5	50	0.18
X-1	1.82	0.15	107	0.26

請求の範囲

[請求項1] 第1のポリロタキサン及び第2のポリロタキサンを有する材料であって、

前記第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に前記第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなり、

前記第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部が第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第2の擬ポリロタキサンの両端に前記第2の環状分子が脱離しないように第2の封鎖基を配置してなり、

該第1及び第2のポリロタキサンは前記第1及び第2の環状分子を介して架橋してなり、

該材料が溶媒フリーであり、

前記材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱伝導性物質を有する、上記材料。

[請求項2] 前記材料は、その初期弾性率が10MPa以下である請求項1記載の材料。

[請求項3] 前記熱伝導性物質が、アルミニウム、銅、ニッケル；アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化クロム、酸化チタン；窒化ホウ素、窒化アルミニウム；炭化ホウ素、炭化チタン、炭化珪素；Fe-Si合金、Fe-Al合金、Fe-Si-Al合金、Fe-Si-Cr合金、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金、Fe-Ni-Mo合金、Fe-Co合金、Fe-Si-Al-Cr合金、Fe-Si-B合金、Fe-Si-Co-B合金；並びにMn-Znフェライト、Mn-Mg-Znフェライト、Mg-Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト及びCu-Znフェ

ライト；からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１又は２記載の材料。

[請求項４] 前記架橋において、前記第１及び第２の環状分子間に、重合体部位を有する請求項１～３のいずれか１項記載の材料。

[請求項５] 前記重合体部位は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート及びポリエー、並びにそれらの共重合体からなる群から選ばれる繰返し単位を３以上有する請求項４記載の材料。

[請求項６] 前記重合体部位は、その数平均分子量が３００以上１００００以下である請求項４又は５記載の材料。

[請求項７] 前記第１及び第２の環状分子がそれぞれ第１及び第２の活性基を有し、

前記重合体部位の両端にそれぞれ第１及び第２の反応基を有し、

前記第１の活性基と前記第１の反応基とから結合が形成され、前記第２の活性基と前記第２の反応基とから結合が形成され、前記架橋が形成される請求項４～６のいずれか１項記載の材料。

[請求項８] 第１のポリロタキサン及び第２のポリロタキサンを有する材料であって、該第１及び第２のポリロタキサンは架橋してなり、該材料が溶媒フリーであり、前記材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも１種の熱伝導性物質を有する材料の製造方法であって、

ａ）第１の環状分子の開口部が第１の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第１の擬ポリロタキサンの両端に前記第１の環状分子が脱離しないように第１の封鎖基を配置してなる前記第１のポリロタキサンを準備する工程；

ｂ）第２の環状分子の開口部が第２の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第２の擬ポリロタキサンの両端に前記第２の環状分子が脱離しないように第２の封鎖基を配置してなる前記第２のポリロ

タキサンを準備する工程；及び

c) 重合体部位を有する第1の架橋化合物を準備する工程；及び

d) 前記熱伝導性物質を準備する工程；

e) 前記第1及び第2のポリロタキサン、前記第1の架橋化合物、並びに前記熱伝導性物質を有する架橋前駆体を反応させて、前記第1及び第2のポリロタキサンを、前記重合体部位を介して架橋させる工程；

を有することにより、前記材料を得る、上記方法。

[請求項9] 前記重合体部位は、繰返し単位を3以上有する請求項8記載の方法。

[請求項10] 前記繰返し単位は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート又はポリエー、もしくはそれらの共重合体である請求項9記載の方法。

[請求項11] 前記重合体部位は、数平均分子量300以上10000以下である請求項8～10のいずれか1項記載の方法。

[請求項12] 前記第1の架橋化合物が、

c) - 1) 前記重合体部位を得る工程；及び

c) - 2) 前記重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を設ける工程；

を有して得られ、

前記第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

前記第1の活性基と前記第1の反応基とから結合が形成され、前記第2の活性基と前記第2の反応基とから結合が形成され、前記架橋が形成される請求項8～11のいずれか1項記載の方法。

[請求項13] 前記架橋前駆体が、少なくとも第3及び第4の反応基を有する第2の架橋化合物を有し、

前記第1の架橋化合物は、前記重合体部位の両端にそれぞれ第1及

び第2の反応基を有し、

前記第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

前記第1の活性基と前記第1の反応基とから結合が形成され、前記第2の活性基と前記第2の反応基とから結合が形成され、前記第1及び第2のポリロタキサンが、前記重合体部位を介して架橋され、かつ

前記第1の活性基と前記第3の反応基とから結合が形成され、前記第2の活性基と前記第4の反応基とから結合が形成され、前記第1及び第2のポリロタキサンが、前記第2の架橋化合物を介して架橋される、請求項8～12のいずれか1項記載の方法。

[請求項14]

前記第1の架橋化合物が、

c) - 1) 繰返し単位を3以上有する重合体部位を得る工程；

c) - 2) 前記重合体部位の両端にそれぞれ第1及び第2の反応基を設ける工程；及び

c) - 3) 前記第1及び第2の反応基をそれぞれ保護する第1及び第2の保護基を設ける工程；

を有して得られ、

前記第1及び第2の環状分子がそれぞれ第1及び第2の活性基を有し、

前記架橋前駆体の前記反応の際に、第1及び第2の保護基が脱保護され、

前記第1の活性基と前記第1の反応基とから結合が形成され、前記第2の活性基と前記第2の反応基とから結合が形成され、前記第1及び第2のポリロタキサンが、前記重合体部位を介して架橋される請求項8～13のいずれか1項記載の方法。

[請求項15]

前記第2の架橋化合物が、

f) 前記第3及び第4の反応基をそれぞれ保護する第3及び第4の保護基を設ける工程；

を有して得られ、

前記架橋前駆体の前記反応の際に、第3及び第4の保護基が脱保護され、

前記第1の活性基と前記第1の反応基とから結合が形成され、前記第2の活性基と前記第2の反応基とから結合が形成され、前記第1及び第2のポリロタキサンが、前記重合体部位を介して架橋され、かつ

前記第1の活性基と前記第3の反応基とから結合が形成され、前記第2の活性基と前記第4の反応基とから結合が形成され、前記第1及び第2のポリロタキサンが、前記第2の架橋化合物を介して架橋される、請求項13又は14記載の方法。

[請求項16] Ⅰ) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接される擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

ⅠⅠ) 重合体部位を有する第1の架橋化合物であって、該重合体部位の両末端に、第1及び第2の反応基を有する第1の架橋化合物；及び

ⅠⅠⅠ) 金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱伝導性物質；
を有する組成物。

[請求項17] さらに、ⅠⅤ) 少なくとも第3及び第4の反応基を有する第2の架橋化合物；を有する請求項16記載の組成物。

[請求項18] 前記ⅠⅠ) 第1の架橋化合物は、第1及び第2の反応基の全て又は一部が、それぞれ第1及び第2の保護基で保護される請求項16又は17記載の組成物。

[請求項19] 前記ⅠⅤ) 第2の架橋化合物は、第3及び第4の反応基の全て又は一部が、それぞれ第3及び第4の保護基で保護される請求項17又は18記載の組成物。

[請求項20] 第1及び第2の反応基、並びに第3及び第4の反応基は、それぞれ

独立に、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキシラン基、オキセタン基、カルボジイミド基、シラノール基、オキサゾリン基、及びアジリジン基からなる群から選ばれる請求項 16～19 のいずれか 1 項記載の組成物。

[請求項21] 第 1 及び第 2 の保護基、並びに第 3 及び第 4 の保護基は、それぞれ独立に、

ϵ -カプロラクタム、1, 2-ピラゾール、ブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、3, 5-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、N,N'-ジフェニルホルムアミジン化合物との反応による保護基からなる群から選ばれる請求項 18～20 のいずれか 1 項記載の組成物。

[請求項22] 前記 I I) 第 1 の架橋化合物は、第 1 及び第 2 の反応基の全てが、それぞれ第 1 及び第 2 の保護基で保護され、

前記 I) ポリロタキサン、前記 I I) 第 1 の架橋化合物、及び前記 I I I) 熱伝導性物質が、同一系内に配置される請求項 16～21 のいずれか 1 項記載の組成物。

[請求項23] 前記 I V) 第 2 の架橋化合物は、第 3 及び第 4 の反応基の全てが、それぞれ第 3 及び第 4 の保護基で保護され、

前記 I) ポリロタキサン、前記 I I) 第 1 の架橋化合物、前記 I I I) 熱伝導性物質及び前記 I V) 第 2 の架橋化合物が、同一系内に配置される請求項 17～22 のいずれか 1 項記載の組成物。

[請求項24] A) I) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；を準備する工程；

B) I I) 第 1 の重合体部位を有する第 1 の架橋化合物であって、該第 1 の重合体部位の両末端に、第 1 及び第 2 の反応基を有する第 1 の架橋化合物；を準備する工程；

C) I I I) 金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び合金からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱伝導性物質；を準備する工程；及び

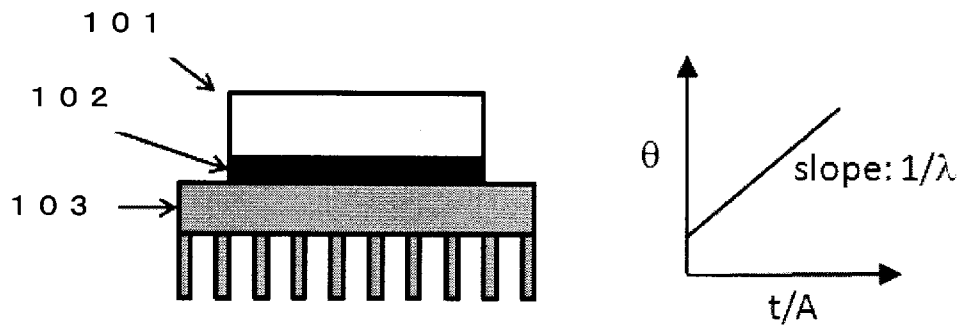
D) 前記 I) ポリロタキサン、前記 I I) 第1の架橋化合物、及び前記 I I I) 熱伝導性物質を混合する工程；
を有して、組成物を得る、組成物の製造方法。

[請求項25]

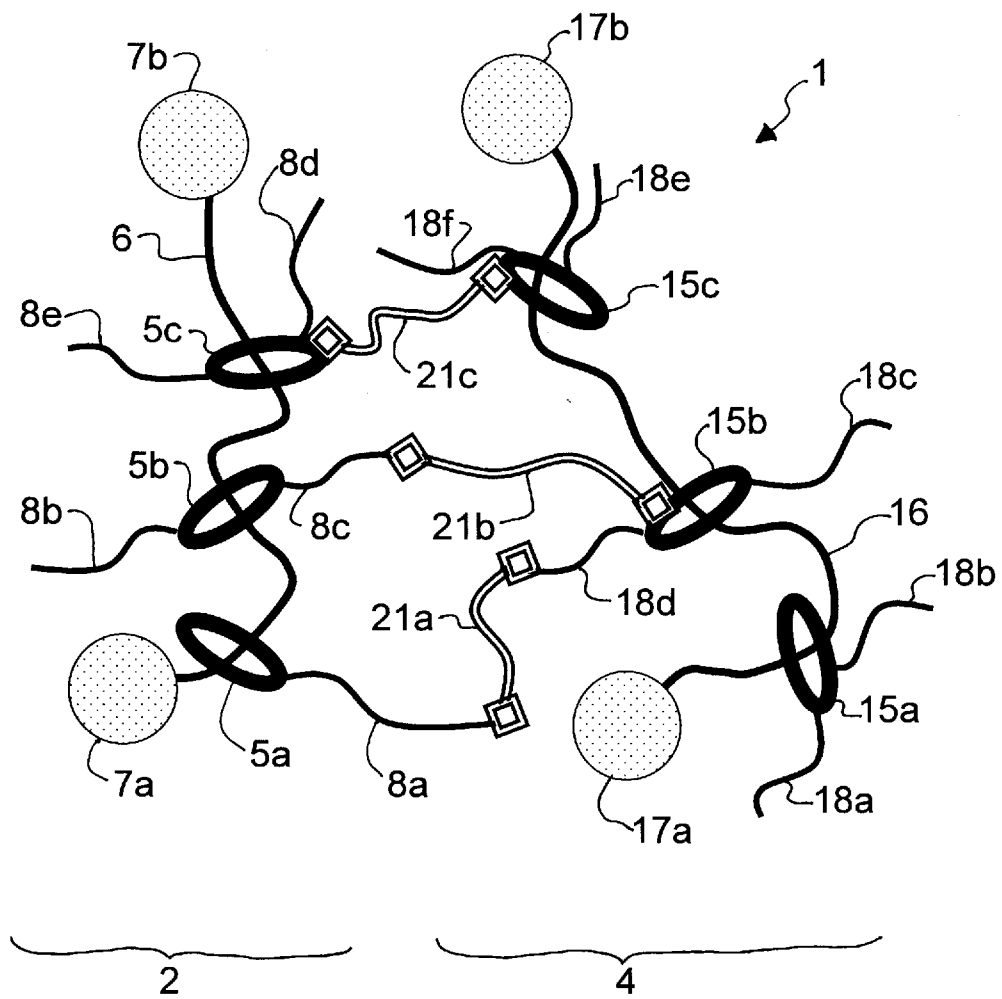
E) I V) 少なくとも第3及び第4の反応基を有する第2の架橋化合物；を準備する工程；をさらに有し、

前記 D) 工程において、前記 I V) 第2の架橋化合物を混合する工程；を有する請求項24記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L5/16(2006.01)i, C08B37/16(2006.01)i, C08G65/08(2006.01)i, C08K3/00(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)

C08L5/16, C08B37/16, C08G65/08, C08K3/00, C08L101/00

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.
Y	WO 2010/024431 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; examples & EP 2295490 A1 & CN 102105515 A & KR 10-2011-0058743 A	1-25
Y	WO 2001/83566 A1 (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd.), 08 November 2001 (08.11.2001), claims; examples & JP 3475252 B & US 2003/0138398 A1 & EP 1283218 A1 & DE 60139683 D & AU 5264401 A & CA 2407290 A & CN 1426424 A & AT 440870 T	1-25

☒ 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
26 June, 2012 (26.06.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063698

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 2006-241396 A (Kaneka Corp.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; paragraphs [0024], [0025]; examples (Family: none)	1-25
P,X	WO 2011/108514 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L5/16(2006.01)i, C08B37/16(2006.01)i, C08G65/08(2006.01)i, C08K3/00(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. C08L5/16, C08B37/16, C08G65/08, C08K3/00, C08L101/00

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
Y	WO 2010/024431 A1 (アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社) 2010.03.04, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2295490 A1 & CN 102105515 A & KR 10-2011-0058743 A	1 - 2 5

☒ 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

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 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)

安田 周史

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

4 J

3 4 4 5

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	WO 2001/83566 A1 (株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター) 2001. 11. 08, 特許請求の範囲、実施例 & JP 3475252 B & US 2003/0138398 A1 & EP 1283218 A1 & DE 60139683 D & AU 5264401 A & CA 2407290 A & CN 1426424 A & AT 440870 T	1 - 2 5
Y	JP 2006-241396 A (株式会社カネカ) 2006. 09. 14, 特許請求の範囲、【0024】、【0025】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 2 5
P, X	WO 2011/108514 A1 (アドバンスト・ソフマテリアルズ株式会社) 2011. 09. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 2 5