

(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  
2023年12月14日(14.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/238798 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 27/12* (2006.01)      *C08K 3/28* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)      *C08K 3/34* (2006.01)  
*C08K 3/013* (2018.01)      *C08K 3/38* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01)      *C08K 7/06* (2006.01)  
*C08K 3/08* (2006.01)      *C08L 27/18* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2023/020653
- (22) 国際出願日:                      2023年6月2日(02.06.2023)
- (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 2022-092828    2022年6月8日(08.06.2022)    JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲桑 ▼原 雄一 (KUWAHARA Yuichi);  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 光永 敦美 (MITSUNAGA Atsumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 加茂 博道 (KAMO Hiromichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号内 神田中央ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物

(57) Abstract: Provided is a composition from which a molded product such as a sheet, having excellent mechanical properties and heat resistance, having a low linear expansion coefficient, dielectric constant, and dielectric loss tangent, and particularly having excellent thermal conductivity while maintaining electrical insulating properties, can be formed, and which is suitable for use as a thermal interface material and includes a fluoroolefin-based polymer. The composition includes a fluoroolefin-based polymer, an electrically conductive filler having an average particle diameter of less than 2 μm, and an electrically insulating filler having an average particle diameter larger than that of the electrically conductive filler.

(57) 要約: 機械的特性、耐熱性に優れ、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に電気絶縁性を維持しつつ熱伝導性に優れたシート等の成形物を形成でき、熱界面材料として好適に使用できる、フルオロオレフィン系ポリマーを含む組成物を提供すること。フルオロオレフィン系ポリマーと、平均粒子径が2 μm未満である電気伝導性フィラーと、前記電気伝導性フィラーよりも平均粒子径が大きい電気絶縁性フィラーとを含む、組成物。

WO 2023/238798 A1

## 明 細 書

発明の名称：組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、フルオロオレフィン系ポリマーと、所定の電気絶縁性フィラーと所定の電気伝導性フィラーとを含む組成物に関する。

### 背景技術

[0002] コンピューターチップ（CPU）、ビデオグラフィックスアレイ、サーバー、ゲーム機、スマートフォン、LEDボード等の電子部品や、電気自動車及び送電システムのインバーターやコンバーター等で使用されるパワー半導体を含む半導体モジュール等から発生する大量の熱を放散するために、放熱材料として熱界面材料（Thermal Interface Material；以下、「TIM」とも記す。）が用いられる。TIMは、典型的には、過剰な熱を電子部品から熱拡散部に伝達し、次いで熱を放熱板に伝達する役割を有する。

従来、TIMとして、非常に薄い層に広がり、隣接する表面間の緊密な接触を提供できる観点から、パラフィンワックス等の相変化材料、グリース状材料、エラストマーテープが用いられるが、耐熱性（熱安定性）に劣り、性能が低下しやすいという問題がある。

TIMに適用可能な放熱材料を得るべく、フルオロエチレン系ポリマーと他の成分との組成物が提案されている。特許文献1には、所定粘度のフルオロエラストマーに絶縁性熱伝導フィラーを配合した放熱材料が提案されている。特許文献2には、熱溶解性のテトラフルオロエチレン系ポリマーに所定粒径の窒化ホウ素フィラーを配合した放熱材料が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2019-085559号公報

特許文献2：国際公開第2020/045260号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] フルオロエチレン系ポリマーは表面張力が低く、他の成分との親和性が低い。そのため、テトラフルオロエチレン系ポリマーと熱伝導性の無機フィラーとを含む組成物から形成される成形物においては、成分間の相互作用が不十分となり、各成分の物性が十分に発現し難い。先行技術文献に記載の組成物においても、TIMに要求される電気絶縁性、耐熱性、熱伝導性、機械的特性を達成するには、なお改善の余地がある点を、本発明者らは知見している。

[0005] 本発明者らは、フルオロオレフィン系ポリマーと所定の電気絶縁性フィラーと所定の電気伝導性フィラーとを含む組成物は分散性に優れており、その成形物は機械的特性、耐熱性に優れ、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に電気絶縁性を維持しつつ熱伝導性に優れることを見出し、本発明に至った。

本発明の目的は、かかる組成物、及び該組成物を含有する熱界面材料の提供である。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] フルオロオレフィン系ポリマーと、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満である電気伝導性フィラーと、前記電気伝導性フィラーよりも平均粒子径が大きい電気絶縁性フィラーとを含む、組成物。

[2] 前記フルオロオレフィン系ポリマー、前記電気伝導性フィラー及び前記電気絶縁性フィラーの総量における、前記電気伝導性フィラー及び前記電気絶縁性フィラーの総量が、50体積%超である、[1]の組成物。

[3] 前記電気伝導性フィラー及び前記電気絶縁性フィラーの総量における、前記電気絶縁性フィラーの量が、30体積%超である、[1]または[2]の組成物。

[4] 前記電気伝導性フィラーの平均粒子径に対する前記電気絶縁性フィラ

- 一の平均粒子径の比が、10超1000以下である、[1]~[3]の組成物。
- [5] 前記電気伝導性フィラーの平均粒子径が、0.05  $\mu\text{m}$ 超1  $\mu\text{m}$ 未満である、[1]~[4]のいずれかの組成物。
- [6] 前記電気絶縁性フィラーが、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素又は酸化アルミニウムである、[1]~[5]のいずれかの組成物。
- [7] 前記電気伝導性フィラーが、炭素繊維、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、銀又は銅である、[1]~[6]のいずれかの組成物。
- [8] 前記電気絶縁性フィラーの形状が、非球状であり、かつ、前記電気伝導性フィラーの形状が、球状である、[1]~[7]のいずれかの組成物。
- [9] さらに液状分散媒を含む、[1]~[8]のいずれかの組成物。
- [10] 前記フルオロオレフィン系ポリマーが、フルオロエラストマーであり、かつ、前記フルオロエラストマーが、前記液状分散媒に溶解又は分散している、[9]の組成物。
- [11] 前記フルオロオレフィン系ポリマーが、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含む熔融温度が100°C超325°C以下の熱溶融性ポリマーであり、かつ、前記熱溶融性ポリマーが、前記液状分散媒に溶解又は分散している、[9]の組成物。
- [12] [1]~[11]のいずれかの組成物を押出すか、又は基材の表面に配置して、前記フルオロオレフィン系ポリマーと前記電気伝導性フィラーと前記電気絶縁性フィラーとを含むシートを得る、シートの製造方法。
- [13] フルオロオレフィン系ポリマーと、平均粒子径が2  $\mu\text{m}$ 未満である電気伝導性フィラーと、前記電気伝導性フィラーよりも平均粒子径が大きい電気絶縁性フィラーとを含む、シート。
- [14] 厚さが50  $\mu\text{m}$ 以上である、[13]のシート。
- [15] 熱伝導率が3W/m·K以上である、[13]又は[14]のシート。

### 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、フルオロオレフィン系ポリマーと所定の電気絶縁性フィラーと所定の電気伝導性フィラーとを含み、分散性に優れた組成物が提供さ

れる。かかる組成物からは、機械的特性、耐熱性に優れ、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に電気絶縁性を維持しつつ熱伝導性に優れたシート等の成形物を形成でき、熱界面材料として好適に使用できる。

### 発明を実施するための形態

[0008] 以下の用語は、以下の意味を有する。

「体積」は、対象物の質量をその比重で除して算出される値である。

「平均粒子径（D50）」は、レーザー回折・散乱法によって求められる、粒子の体積基準累積50%径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

粒子のD50は、粒子を水中に分散させ、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-920測定器）を用いたレーザー回折・散乱法により分析して求められる。

「溶融温度」は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定したポリマーの融解ピークの最大値に対応する温度である。

「ガラス転移点（Tg）」は、動的粘弾性測定（DMA）法でポリマーを分析して測定される値である。

ポリマーにおける「単位」とは、モノマーの重合により形成された前記モノマーに基づく原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。以下、モノマーaに基づく単位を、単に「モノマーa単位」とも記す。

[0009] 本発明の組成物（以下、「本組成物」とも記す。）は、フルオロオレフィン系ポリマーと、平均粒子径が2 $\mu$ m未満である電気伝導性フィラー（以下、「電気伝導性フィラー」とも記す。）と、前記電気伝導性フィラーよりも平均粒子径が大きい電気絶縁性フィラー（以下、「電気絶縁性フィラー」とも記す。）とを含む。

[0010] 本組成物は、分散性に優れており、フルオロオレフィン系ポリマーと電気

絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーとの物性を高度に具備し、機械的特性、耐熱性に優れ、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に電気絶縁性を維持しつつ熱伝導性に優れた、シート等の成形物を形成しやすい。その理由は必ずしも明確ではないが、以下の様に考えられる。

[0011] フルオロオレフィン系ポリマーは他の材料との親和性が低い。そのため、特に上記した電気伝導性フィラーのような微粒子状のフィラーは、組成物中の電気伝導性フィラー同士の凝集が起こりやすく、その物性を発揮し難いばかりか、それから得られる成形物の機械的特性等も低下させやすい。また、物質の熱伝導率と電気抵抗率は反比例するため、金属や炭素繊維等の低電気抵抗率の材料を高熱伝導性フィラーとしてポリマーに配合した組成物から得られる成形物の電気絶縁性は損なわれやすい。

[0012] そこで、本組成物では、電気伝導性フィラーに対して、平均粒子径（D50）が大きい電気絶縁性フィラーを併用する構成を採り、両者の相互作用を促している。換言すれば、電気絶縁性フィラーを母粒子とし、その表面、又は、その近傍に、電気伝導性フィラーが存在することで、電気伝導性フィラーの凝集を抑制させているとも見做せる。そして、組成物中におけるフィラーの表面積を相対的に高め、それぞれのフィラーとフルオロオレフィン系ポリマーとの相互作用を促すことで、組成物の均一な分散性が向上していると考えられる。かかる組成物から形成されるシート等の成形物においては、電気絶縁性フィラーがパッキングした隙間に、電気伝導性フィラーが偏在することなく効率的に緻密に充填されやすくなる。これにより、高度な熱伝導パスが形成されつつ、電気絶縁性フィラーによる成形物の電気絶縁性が保持されるため、成形物の電気絶縁性を損なうことなく、成形物の熱伝導性を向上できたと考えられる。さらに、フルオロオレフィン系ポリマーとそれぞれのフィラー間の接触界面が大きくなり、成形物の曲げ強度等の機械的物性も向上できたと考えられる。

[0013] かかる傾向は、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量における、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フ

ィラーの総量を好適には50体積%超とし、また電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量における、電気絶縁性フィラーの量を好適には30体積%超とすると、一層顕著となる。すなわち、電気伝導性フィラーの含有割合を、電気伝導性フィラー同士が接触し導電パスが形成されるパーコレーション濃度未満の割合で用いることで、電気絶縁性フィラーが電気伝導性フィラーの間に効率的に配されて電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーとによる熱伝導パスの形成が促されやすくなる。また、電気伝導性フィラー同士での、いわゆるトリ-絶縁破壊が極めて十分に抑制される結果、電子部品に必要とされる電気絶縁性、具体的には高い絶縁破壊電圧を保ちつつ、高度の熱伝導性を発現すると考えられる。

[0014] 本発明におけるフルオロオレフィン系ポリマーは、フルオロオレフィンに基づく単位を含むポリマーであり、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）に基づく単位（以下、「TFE単位」とも記す。）を含む溶融温度が100℃超325℃以下の熱溶融性ポリマー（以下、「Fポリマー」とも記す。）、又は、フルオロエラストマーが好ましい。ここで、熱溶融性のポリマーとは、荷重49Nの条件下、溶融流れ速度が1～1000g/10分となる温度が存在するポリマーを意味する。

[0015] フルオロエラストマーは、フルオロオレフィンに基づく単位を含むポリマーであり、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、フッ化ビニリデン（VdF）、フッ化ビニル（VF）及びクロロトリフルオロエチレン（CTFE）からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロオレフィンに基づく単位を含むポリマーが好ましい。また、フルオロエラストマーは、ASTM D6204に準じて測定される、100℃、50cpmにおける貯蔵弾性率が80以上を示す、融点を持たない弾性ポリマーである。

フルオロエラストマーは、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] フルオロエラストマーは、TFE単位、HFP単位、VdF単位、VF単

位及びC T F E単位からなる群から選ばれる1種以上の単位のみからなるフルオロエラストマーであってもよく、前記単位と、前記単位以外のモノマーに基づく単位とを含むフルオロエラストマーであってもよい。

[0017] 前記単位以外のモノマーの具体例としては、エチレン (E)、プロピレン (P)、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) (P A V E) が挙げられる。

P A V Eの具体例としては、ペルフルオロ (メチルビニルエーテル)、ペルフルオロ (エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ (プロピルビニルエーテル)、ペルフルオロ (ブチルビニルエーテル) が挙げられる。

[0018] フルオロエラストマーとしては、T F E / P含有ポリマー (T F E単位とP単位とを含有するポリマーを意味する。以降の記載についても同様である。)、H F P / V d F含有ポリマー、T F E / P A V E含有ポリマーが挙げられる。なお、「/」で結ばれた各単位の合計、例えばT F E / P含有ポリマーの場合にはT F E単位とP単位の合計の割合は、ポリマーを構成する全単位のうち、50モル%以上が好ましい。他の「含有ポリマー」についても同様である。

なお、T F E / P A V E含有ポリマーには、T F E単位とP A V E単位とを有するポリマーであっても、さらにP単位やV d F単位を含むものは含まない。また、H F P / V d F含有ポリマーには、H F P単位とV d F単位とを有するポリマーであっても、さらにP単位を含むものは含まない。

[0019] T F E / P含有ポリマーとしては、T F E / P (T F E単位とP単位とからなるポリマーを意味する。他についても同様である。)、T F E / P / V F、T F E / P / V d F、T F E / P / E、T F E / P / T F P、T F E / P / P A V E、T F E / P / 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、T F E / P / 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、T F E / P / T r F E、T F E / P / D i F E、T F E / P / V d F / T F P、T F E / P / V d F / P A V Eが挙げられる。

H F P / V d F含有ポリマーとしては、H F P / V d F、T F E / V d F

／HFP、TFE／VdF／HFP／TFP、TFE／VdF／HFP／PAVE、VdF／HFP／TFP、VdF／HFP／PAVEが挙げられる。

TFE／PAVE含有ポリマーとしては、TFE／PAVE、TFE／PMVE、TFE／PMVE／PPVEが挙げられる。

[0020] フルオロエラストマーのムーニー粘度 ( $ML_{1+10}$ 、 $121^{\circ}C$ ) は、 $20\sim 200$ が好ましく、 $30\sim 150$ がより好ましく、 $40\sim 120$ がさらに好ましい。ムーニー粘度は分子量の尺度であり、JIS K6300-1:2000に準じて測定される。この値が大きいと分子量が大きいことを示し、小さいと分子量が小さいことを示す。ムーニー粘度が前記範囲内であれば、本組成物から形成されるシート等の成形物の機械的特性に優れる。

[0021] フルオロオレフィン系ポリマーがフルオロエラストマーである場合、本発明の組成物は後述する液状分散媒を含む液状組成物であり、フルオロエラストマーは液状分散媒中に溶解又は分散しているのが好ましい。この場合、上述した作用機構がより高度に発現しやすい。

[0022] Fポリマーの溶融温度は、 $180^{\circ}C$ 以上が好ましく、 $200^{\circ}C$ 以上がさらに好ましい。前記Fポリマーの溶融温度は、 $320^{\circ}C$ 以下が好ましい。この場合、本組成物が加工性に優れやすく、また、本組成物から形成される成形物が耐熱性に優れやすい。

Fポリマーのガラス転移点は、 $50^{\circ}C$ 以上が好ましく、 $75^{\circ}C$ 以上がより好ましい。Fポリマーのガラス転移点は、 $150^{\circ}C$ 以下が好ましく、 $125^{\circ}C$ 以下がより好ましい。

Fポリマーのフッ素含有量は、 $70$ 質量%以上が好ましく、 $72\sim 76$ 質量%がより好ましい。

Fポリマーの表面張力は、 $16\sim 26$  mN/mが好ましい。なお、Fポリマーの表面張力は、Fポリマーで作製された平板上に、JIS K6768に規定されているぬれ張力試験用混合液（和光純薬社製）の液滴を載置して測定できる。

[0023] Fポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、TFE単位とエチレンに基づく単位とを含むポリマー（ETFE）、TFE単位とプロピレンに基づく単位とを含むポリマー、TFE単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）に基づく単位（PAVE単位）とを含むポリマー（PFA）、TFE単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく単位とを含むポリマー（FEP）が好ましく、PFA及びFEPがより好ましく、PFAがさらに好ましい。これらのポリマーは、さらに他のモノマーに基づく単位を含んでもよい。

PAVEは、 $CF_2=CFOCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 及び $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ （以下、「PPVE」とも記す。）が好ましく、PPVEがより好ましい。

[0024] Fポリマーは、酸素含有極性基を有するのが好ましく、水酸基含有基又はカルボニル基含有基を有するのがより好ましく、カルボニル基含有基を有するのがさらに好ましい。

この場合、Fポリマーが、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーと相互作用しやすく、本組成物が分散性に優れやすい。また、本組成物から、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、耐熱性、熱伝導性に優れたシート等の成形物を得やすい。

水酸基含有基は、アルコール性水酸基を含有する基が好ましく、 $-CF_2CH_2OH$ 及び $-C(CF_3)_2OH$ がより好ましい。

カルボニル基含有基は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、イソシアネート基、カルバメート基（ $-OC(O)NH_2$ ）、酸無水物残基（ $-C(O)OC(O)-$ ）、イミド残基（ $-C(O)NHC(O)-$ 等）及びカーボネート基（ $-OC(O)O-$ ）が好ましく、酸無水物残基がより好ましい。

Fポリマーが酸素含有極性基を有する場合、Fポリマーにおける酸素含有極性基の数は、主鎖の炭素数 $1 \times 10^6$ 個あたり、 $10 \sim 5000$ 個が好ましく、 $100 \sim 3000$ 個がより好ましい。なお、Fポリマーにおける酸素含

有極性基の数は、ポリマーの組成又は国際公開第2020/145133号に記載の方法によって定量できる。

[0025] 酸素含有極性基は、Fポリマー中のモノマーに基づく単位に含まれていてもよく、Fポリマーの主鎖の末端基に含まれていてもよく、前者が好ましい。後者の態様としては、重合開始剤、連鎖移動剤等に由来する末端基として酸素含有極性基を有するFポリマー、Fポリマーをプラズマ処理や電離線処理して得られるFポリマーが挙げられる。

カルボニル基含有基を有するモノマーは、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及び5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（以下、「NAH」とも記す。）が好ましく、NAHがより好ましい。

[0026] Fポリマーは、TFE単位及びPAVE単位を含む、カルボニル基含有基を有するポリマーであるのが好ましく、TFE単位、PAVE単位及びカルボニル基含有基を有するモノマーに基づく単位を含み、全単位に対して、これらの単位をこの順に、90～99モル%、0.99～9.97モル%、0.01～3モル%含むポリマーであるのがさらに好ましい。かかるFポリマーの具体例としては、国際公開第2018/16644号に記載されるポリマーが挙げられる。

[0027] 本発明において、Fポリマーは、平均粒子径(D50)が0.1 $\mu$ m以上25 $\mu$ m以下の粒子（以下、「F粒子」とも記す。）として含まれるのが好ましい。F粒子は、非中空状の粒子であってもペレット状であってもよい。

F粒子のD50は、0.3 $\mu$ m以上が好ましく、1 $\mu$ m以上がより好ましい。F粒子のD50は、10 $\mu$ m未満が好ましく、6 $\mu$ m以下がより好ましい。この場合、本組成物が分散性と加工性に優れやすい。また、本組成物から、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、耐熱性、熱伝導性に優れたシート等の成形物を得やすい。

F粒子の比表面積は、1～25m<sup>2</sup>/gが好ましく、3～15m<sup>2</sup>/gがより好ましい。

[0028] F粒子は、Fポリマーを含む粒子であり、Fポリマーからなるのが好まし

い。

F粒子は、溶融温度が100～320℃である、酸素含有極性基を有する熱溶融性Fポリマーの粒子であるのがより好ましい。この場合、上述した作用機構がより発現されてF粒子の凝集も抑制されやすい。

F粒子は、Fポリマー以外の樹脂や無機化合物を含んでいてもよく、FポリマーをコアとしFポリマー以外の樹脂又は無機化合物をシェルとするコア-シェル構造を形成していてもよく、FポリマーをシェルとしFポリマー以外の樹脂又は無機化合物をコアとするコア-シェル構造を形成していてもよい。

ここで、Fポリマー以外の樹脂としては、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、マレイミドが挙げられ、無機化合物としては、シリカ、窒化ホウ素が挙げられる。

[0029] F粒子は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

また、F粒子は、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と混合して用いてもよい。F粒子として、溶融温度が100～325℃である熱溶融性Fポリマーの粒子が好ましく、溶融温度が180～320℃であり、酸素含有極性基を有する熱溶融性Fポリマーの粒子がより好ましく、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子として、非熱溶融性PTFEの粒子が好ましい。この場合、熱溶融性Fポリマーの粒子による凝集抑制作用と、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーのフィブリル化による保持作用とがバランスし、本組成物の分散性が向上しやすい。また、それから得られる成形物において、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの電気特性が高度に発現されやすい。

[0030] フルオロオレフィン系ポリマーがFポリマーである場合、本発明の組成物は後述する液状分散媒を含む液状組成物であり、FポリマーはF粒子として含まれ、F粒子は液状分散媒中に分散しているのが好ましい。この場合、上述した作用機構がより高度に発現しやすい。

[0031] 本組成物が含む、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの、各々単

体での熱伝導率は、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であるのが好ましく、 $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であるのがより好ましい。電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの、各々単体での熱伝導率の上限は特に制限されず、高い方が好ましいが、一般的には $3000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であるのが好ましく、 $2500\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下がより好ましい。

[0032] 電気絶縁性フィラーの形状は、球状、針状（繊維状）、板状のいずれであってもよく、具体的には、球状、鱗片状、層状、葉片状、杏仁状、柱状、鶏冠状、等軸状、葉状、雲母状、ブロック状、平板状、楔状、ロゼット状、網目状、角柱状であってもよい。

中でも、電気絶縁性フィラーの形状は非球状であるのが好ましく、鱗片状又は柱状であるのがより好ましい。この場合、本組成物及び本組成物から形成されるシート等の成形物中で、電気絶縁性フィラーがカードハウス構造をとりやすくなり、電気伝導性フィラーと共に熱伝導パスを形成しやすいと考えられる。その結果、本組成物が分散性に優れ、また、成形物が熱伝導性（熱伝導率）と低線膨張性に優れやすい。

電気絶縁性フィラーのアスペクト比は、1超であるのが好ましく、2以上がより好ましく、5以上がさらに好ましい。アスペクト比は、10000以下が好ましい。

[0033] 電気絶縁性フィラーとしては、例えば石英粉、シリカ、ウォラストナイト、タルク、窒化ケイ素、炭化ケイ素、雲母等のケイ素化合物；窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の窒素化合物；酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化銅、酸化鉄、酸化銀等の金属酸化物が挙げられる。電気絶縁性フィラーは、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、電気絶縁性フィラーが、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素又は酸化アルミニウムであるのが好ましく、窒化ホウ素がより好ましい。

[0034] 窒化ホウ素フィラーの具体例としては、「HP-40MF」シリーズ、「

HP-40J」シリーズ（いずれもJFEミネラル社製）、「UHP」シリーズ（昭和電工社製）、「デンカボロンナイトライド」シリーズの「GP」、「HGP」グレード（デンカ社製）が挙げられる。

窒化アルミニウムフィラーの具体例としては、「高純度窒化アルミニウム」シリーズ（トクヤマ社）、「トータルテックフィラーTFZ」シリーズ（東洋アルミ社製）が挙げられる。

窒化ケイ素フィラーの具体例としては、「デンカ窒化珪素」シリーズ（デンカ社製）、「UBE窒化珪素」シリーズ（UBE社製）が挙げられる。

酸化アルミニウムフィラーの具体例としては、「アルミナビーズCB」シリーズ（昭和電工社）、「タイミクロン」シリーズ（大明化学工業社）が挙げられる。

[0035] 電気絶縁性フィラーのD50は、 $10\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。電気絶縁性フィラーのD50は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

電気絶縁性フィラーの真密度は、 $0.2\sim 1\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

電気絶縁性フィラーの嵩密度は、 $0.1\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

電気絶縁性フィラーの耐圧強度は、 $30\sim 200\text{MPa}$ が好ましい。なお、耐圧強度は、ASTM D 3102-78で測定される耐圧強度である。

[0036] 電気絶縁性フィラーの表面は、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、N-2-（アミノメチ

ル) - 8 - アミノオクチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランが挙げられる。

[0037] 電気伝導性フィラーの形状は、球状、針状（繊維状）、板状のいずれであってもよいが、本組成物から得られるシート等の成形物、及び本組成物を含有するTIMの熱伝導性を一層向上させる観点から、球状であるのが好ましい。

球状である電気伝導性フィラーは楕円状であってもよいが、略真球状であるのが好ましい。ここで略真球状とは、走査型電子顕微鏡（SEM）によってフィラーを観察した際に、長径に対する短径の比が0.7以上である粒子の占める割合が95%以上であることを意味する。

この場合、本組成物が分散性と加工性に優れやすい。また、本組成物から形成されるシート等の成形物中で、電気絶縁性フィラーがパッキングした隙間に、電気伝導性フィラーが効率的に配されかつ緻密に充填されて熱伝導パスを形成しやすく、機械的特性に優れ、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に電気絶縁性を維持しつつ熱伝導性に優れた、シート等の成形物を得やすい。

[0038] 電気伝導性フィラーは、シート等の成形物中において、電気絶縁性フィラーがパッキングされた隙間へより緻密に充填されてフィラーのパスを形成し、かつ電気伝導性フィラー自体の物性を高度に発現させて、成形物の熱伝導性をいっそう良好なものとする観点から、表面処理されていない電気伝導性フィラーであることが好ましい。なお「表面処理」は、シランカップリング剤等の有機系表面処理剤、無機酸等の無機系表面処理剤、又は物理的操作による表面処理を包含する。

[0039] 本明細書において、電気伝導性フィラーとは、300Kでの電気抵抗率が $10^2 \Omega m$ 以下の材質からなるフィラーである。電気伝導性フィラーとしては、例えば炭素繊維（ $3 \times 10^4 \Omega m$ ）；グラファイト（ $1 \times 10^4 \Omega m$ ）、グ

ラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素同素体；炭化ケイ素（ $1 \times 10^4 \Omega \text{m}$ ）；金（ $3 \times 10^4 \Omega \text{m}$ ）、銀（ $2 \times 10^4 \Omega \text{m}$ ）、銅（ $2 \times 10^4 \Omega \text{m}$ ）等の金属が挙げられる。ここで、括弧内の数字は300Kでの電気抵抗率である。

電気伝導性フィラーは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、電気伝導性フィラーが、炭素繊維、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、銀又は銅であるのが好ましい。

この場合、本組成物から電気特性、低線膨張性及び熱伝導性に優れた成形物を得やすい。

[0040] 電気伝導性フィラーのD50は、 $0.05 \mu\text{m}$ 超 $1 \mu\text{m}$ 未満であるのが好ましい。

電気伝導性フィラーのD50は、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。電気伝導性フィラーのD50は、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

電気伝導性フィラーの真密度は、 $0.2 \sim 1 \text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

電気伝導性フィラーの嵩密度は、 $0.1 \sim 0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

電気伝導性フィラーの耐圧強度は、 $30 \sim 200 \text{MPa}$ が好ましい。なお、耐圧強度は、ASTM D 3102-78で測定される耐圧強度である。

[0041] このようなD50である、炭素繊維、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、銀又は銅のフィラーとして、具体的には「UCP-030N」（住友金属鉱山社製、銅粉末、D50： $0.27 \mu\text{m}$ 、楕円形状）、「FS-1」（JFEミネラル社製、窒化ホウ素粉末、D50： $0.2 \mu\text{m}$ 、板状）等が挙げられる。

[0042] 本組成物においては、電気絶縁性フィラーの形状が、非球状（鱗片、柱状）であり、かつ、電気伝導性フィラーの形状が、球状であるのが好ましい。また、電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーは、そのD50が異なる同種のフィラーであってもよいが、電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラー

が異なる種類のものを用いてもよい。

本組成物において、電気伝導性フィラーのD50に対する電気絶縁性フィラーのD50の比が、10超1000以下であることが好ましい。電気伝導性フィラーのD50に対する電気絶縁性フィラーのD50の比は、30以上が好ましく、50以上がより好ましい。上記比は、500以下が好ましく、250以下がより好ましい。

[0043] 本組成物において、FポリマーがF粒子として含まれる場合、第1フィラーのD50に対するF粒子のD50の比は、1以下が好ましく、0.1以下がより好ましい。上記比は、0.01以上が好ましい。

第2フィラーのD50に対するF粒子のD50の比は、20以下が好ましく、10以下がより好ましい。上記比は、1以上が好ましく、5以上がより好ましい。

[0044] 本組成物において、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量における、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量が、50体積%超であることが好ましく、55体積%以上であることがより好ましい。フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量における、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量は、75体積%以下であることが好ましい。

[0045] また、本組成物において、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量における、電気絶縁性フィラーの量が、30体積%超であることが好ましく、50体積%超であることがより好ましく、60体積%以上であることが更に好ましい。電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総量における、電気絶縁性フィラーの量は95体積%以下であることが好ましく、90体積%以下であることがより好ましい。

この場合、上述した作用機構における、電気絶縁性フィラーのパッキングの隙間への電気伝導性フィラーの緻密な充填が容易となりやすい。さらに、異種フィラー間の相互作用が高まり、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーそれぞれの凝集も抑制されやすくなり、本組成物の分散性が向上しや

すい。

[0046] 本組成物におけるフルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総体積における、フルオロオレフィン系ポリマーの体積濃度、電気絶縁性フィラーの体積濃度、及び電気伝導性フィラーの体積濃度は、この順に、10～60%、30～80%、10%～30%であるのが好ましい。

体積濃度がかかる範囲である場合、本組成物が分散性に優れやすい。また、本組成物から線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に電気絶縁性を維持しつつ熱伝導性に優れたシート等の成形物を得やすい。

[0047] 本組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらにフルオロオレフィン系ポリマーとは異なる他の樹脂を含んでもよい。かかる他の樹脂は、本組成物に非中空状の粒子として含まれていてもよく、本組成物が後述する液状分散媒を含む場合、液状分散媒に溶解又は分散して含まれていてもよい。

他の樹脂としては、液晶性の芳香族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。

他の樹脂としては、芳香族ポリマーが好ましく、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミック酸、芳香族ポリアミドイミド及び芳香族ポリアミドイミドの前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族イミドポリマーがより好ましい。芳香族ポリマーは本組成物中で、液状分散媒に溶解したワニスとして含まれるのが好ましい。

[0048] 芳香族イミドポリマーの具体例としては、「ユピアーAT」シリーズ（UBE社製）、「ネオプリム（登録商標）」シリーズ（三菱ガス化学社製）、「スピクセリア（登録商標）」シリーズ（ソマール社製）、「Q-PILON（登録商標）」シリーズ（ピーアイ技術研究所製）、「WINGO」シリーズ（ウィンゴテクノロジー社製）、「トーマイド（登録商標）」シリーズ（T&K TOKA社製）、「KPI-MX」シリーズ（河村産業社製）

、「HPC-1000」、「HPC-2100D」（いずれも昭和電工マテリアルズ社製）が挙げられる。

[0049] 本組成物が他の樹脂をさらに含む場合、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの総体積に対する、他の樹脂の体積濃度は、0.1体積%以上が好ましく、1体積%以上がより好ましい。上記体積濃度は、15体積%以下が好ましく、10体積%以下がより好ましい。

[0050] 本組成物は粉状であってもよく、さらに液状分散媒を含んで液状であってもよい。

液状分散媒としては、大気圧下、25℃にて液体である化合物であり、沸点が50～240℃である化合物が好ましい。液状分散媒は1種類を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種の液状分散媒を用いる場合、2種の液状分散媒は、互いに相溶するのが好ましい。

[0051] 液状分散媒は、水、炭化水素、アミド、ケトン及びエステルからなる群から選ばれる化合物が好ましい。

炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、メチルシクロヘキサン等の脂環式骨格炭化水素、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

アミドとしては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。

ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンが挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンが挙げられる。

[0052] 本組成物が液状分散媒を含む場合、液状分散媒の含有量は、10体積%以上が好ましく、20体積%以上がより好ましい。液状分散媒の含有量は、60体積%以下が好ましく、50体積%以下がより好ましい。

本組成物が液状分散媒を含む場合、本組成物における固形分濃度は、50体積%以上が好ましい。固形分濃度は、90体積%以下が好ましい。なお、固形分とは本組成物から形成される成形物において固形分を形成する物質の総量（総質量又は総体積）を意味する。具体的には、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーは固形分であり、本組成物が他の樹脂を含む場合には、他の樹脂も固形分であり、これらの成分の総体積濃度が本組成物における固形分濃度となる。

[0053] 本組成物、特に液状分散媒を含む本組成物は、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの分散安定性を向上する観点から、さらにノニオン性界面活性剤を含むのが好ましい。

ノニオン性界面活性剤としては、グリコール系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、「フタージェント」シリーズ（ネオス社製）、「サーフロン」シリーズ（AGCセイミケミカル社製）、「メガファック」シリーズ（DIC社製）、「ユニダイン」シリーズ（ダイキン工業社製）、「BYK-347」、「BYK-349」、「BYK-378」、「BYK-3450」、「BYK-3451」、「BYK-3455」、「BYK-3456」（ビックケミー・ジャパン社製）、「KF-6011」、「KF-6043」（信越化学工業社製）、「Tergitol」シリーズ（ダウケミカル社製、「Tergitol TMN-100X」等。）が挙げられる。

本組成物がノニオン性界面活性剤を含有する場合、本組成物中のノニオン性界面活性剤の含有量は、1～15体積%が好ましい。

[0054] 本組成物は、さらに、チキソ性付与剤、粘度調節剤、消泡剤、脱水剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、難燃剤等の添加剤を含有してもよい。

[0055] 本組成物が液状分散媒を含み液状である場合、その粘度は、10 mPa・s以上が好ましく、100 mPa・s以上がより好ましい。本組成物の粘度は、10000 mPa・s以下が好ましく、3000 mPa・s以下がより好ましい。

本組成物が液状分散媒を含み液状である場合、そのチキソ比は、1.0～3.0が好ましい。

[0056] 本組成物は、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーと、必要に応じて他の樹脂、液状分散媒、界面活性剤、添加剤等を混合することで得られる。

本組成物は、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーを一括で混合して得てもよいし、別々に順次混合してもよいし、これらのマスターバッチを予め作成し、それと残りの成分を混合してもよい。混合の順は特に制限はなく、また混合の方法も一括混合でも複数回に分割して混合してもよい。

本組成物を得るための混合の装置としては、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー及びプラネタリーミキサー等のブレードを備えた攪拌装置、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノールミル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル及びアジテーターミル等のメディアを備えた粉碎装置、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー、アルティマイザー、超音波ホモジナイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー、薄膜旋回型高速ミキサー、自転公転攪拌機及びV型ミキサー等の他の機構を備えた分散装置が挙げられる。

[0057] 液状分散媒を含む本組成物の製造方法としては、フルオロオレフィン系ポ

リマーを含む液状分散媒に電気絶縁性フィラーをまず投入し、次いで電気伝導性フィラーを投入して混合するのが、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの分散性を向上できる観点から好ましい。

より具体的には、フルオロオレフィン系ポリマーと液状分散媒の一部とを予め混練し、次いで電気絶縁性フィラー、電気伝導性フィラーを順次投入してさらに混練し、得られた混練物を残余の液状分散媒に添加して本組成物を得る製造方法が挙げられる。混練と添加に際して使用する液状分散媒は、同種の液状分散媒であってもよく、異種の液状分散媒であってもよい。他の樹脂、界面活性剤、添加剤は、混練に際して混合してもよく、添加に際して混合してもよい。

[0058] 混練による得られる混練物は、ペースト状（粘度が $1000\sim 100000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるペースト等。）であってもよく、ウェットパウダー状（キャピログラフにより測定される粘度が $10000\sim 100000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるウェットパウダー等。）であってもよい。

なお、キャピログラフにより測定される粘度とは、キャピラリー長が $10\text{ mm}$ 、キャピラリー半径が $1\text{ mm}$ のキャピラリーを用いて、炉体径を $9.5\text{ mm}$ 、ロードセル容量を $2\text{ t}$ とし、温度を $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、剪断速度を $1\text{ s}^{-1}$ として測定される値である。

[0059] 混練における混合は、プラネタリーミキサーにて行うのが好ましい。プラネタリーミキサーは、互いに自転と公転を行う2軸の攪拌羽根を有する攪拌装置である。

添加における混合は、薄膜旋回型高速ミキサーにて行うのが好ましい。薄膜旋回型高速ミキサーは、円筒形の攪拌槽の内壁面に、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーを含む混練物と、液状分散媒とを、薄膜状に展開し旋回させて、遠心力を作用させながら混合する攪拌装置である。

[0060] 本組成物からは、熱伝導率が $3\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である成形物を得やすい。

かかる成形物の熱伝導率は $3 \sim 100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ がより好ましい。

本組成物から得られる成形物の誘電率は $2.4$ 以下であるのが好ましく、 $2.0$ 以下であるのがより好ましい。また、誘電率は $1.0$ 超であるのが好ましい。成形物の誘電正接は、 $0.0022$ 以下であるのが好ましく、 $0.0020$ 以下であるのがより好ましい。また、誘電正接は、 $0.0010$ 超であるのが好ましい。

[0061] 本組成物を押出等の成形方法に供すれば、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーとを含む、シート等の成形物を得られる。

本組成物が液状分散媒を含み液状である場合、本組成物をシート状に押出するのが好ましい。押出して得たシートは、さらにプレス成形、カレンダー成形等をして流延してもよい。本組成物がフルオロオレフィン系ポリマーとしてF粒子を含む場合は、シートは、さらに加熱して、液状分散媒を除去し、Fポリマーを焼成するのが好ましい。

本組成物が粉状である場合、本組成物を溶融押出成形するのが好ましい。押出成形は単軸スクリーウ押出機、多軸スクリーウ押出機等を用いて行うことができる。

また、本組成物を射出成形して成形物を得てもよい。

成形物の形成に際しては、本組成物を直接、溶融押出成形又は射出成形してもよく、本組成物を溶融混練してペレットとし、ペレットを溶融押出成形又は射出成形してシート等の成形物を得てもよい。

[0062] 本組成物から得られるシートの厚さは、 $50 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $75 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。シートの厚さは、 $1000 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

シートの熱伝導率、誘電率及び誘電正接の好適な範囲は、それぞれ、上述した成形物の熱伝導率、誘電率及び誘電正接の範囲と同様である。なお、シートにおける熱伝導率とは、シートの面内方向における熱伝導率を意味する。

シートの線膨張係数は、 $100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $80 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。シートの線膨張係数の下限は、 $30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。なお、線膨張係数は、JIS C 6471:1995に規定される測定方法に従って、 $25^\circ\text{C}$ 以上 $260^\circ\text{C}$ 以下の範囲における、試験片の線膨張係数を測定した値を意味する。

[0063] かかるシートを基材に積層すれば積層体を形成できる。積層体の製造方法としては、前記押出機として共押出機を用い、基材の原料とともに本組成物を押出成形する方法、前記基材上に本組成物を押出成形する方法、シートと前記基材とを熱圧着する方法等が挙げられる。

基材としては、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、それらの合金等の金属箔等の金属基板；ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド、液晶性ポリエステル、テトラフルオロエチレン系ポリマー等の好適には耐熱性樹脂のフィルム；プリプレグ基板（繊維強化樹脂基板の前駆体）、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等のセラミックス基板；ガラス基板が挙げられる。

[0064] 基材の形状としては、平面状、曲面状、凹凸状が挙げられる。また、基材の形状は、箔状、板状、膜状、繊維状のいずれであってもよい。

基材の表面の十点平均粗さは、 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ が好ましい。

シートと基材との剥離強度は、 $10 \text{ N}/\text{cm}$ 以上が好ましく、 $15 \text{ N}/\text{cm}$ 以上がより好ましい。上記剥離強度は、 $100 \text{ N}/\text{cm}$ 以下が好ましい。

[0065] 本組成物を基材の表面に配置し、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーとを含むポリマー層を形成することで、基材で構成される基材層とポリマー層とを有する積層体を得られる。ポリマー層は、液状分散媒を含む本組成物を基材の表面に配置し、加熱して分散媒を除去し、本組成物がフルオロオレフィン系ポリマーとしてF粒子を含む場合はさらに加熱してFポリマーを焼成して形成するのが好ましい。かかる積層体から基材を分離すれば、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フ

ィラーと電気伝導性フィラーとを含むシートを得られる。

基材としては、上述のシートと積層できる基材と同様のものが挙げられ、その好適態様も同様である。

[0066] 本組成物の配置の方法としては、塗布法、液滴吐出法、浸漬法が挙げられ、ロールコート法、ナイフコート法、バーコート法、ダイコート法又はスプレー法が好ましい。

液状分散媒の除去に際する加熱は、100～200℃にて、0.1～30分間で行うのが好ましい。加熱に際しては、空気を吹き付け、風乾によって液状分散媒の除去を促してもよい。

加熱装置としては、オーブン、通風乾燥炉が挙げられる。装置における熱源は、接触式の熱源（熱風、熱板等）であってもよく、非接触式の熱源（赤外線等）であってもよい。

加熱は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。

加熱における雰囲気は、空気雰囲気、不活性ガス（ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等）雰囲気のいずれであってもよい。

[0067] なお、本組成物がフルオロオレフィン系ポリマーとしてF粒子を含む場合は、加熱において液状分散媒は、完全に除去する必要はなく、F粒子、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーのパッキングにより形成される層が自立膜を維持できる程度まで除去すればよい。そして、Fポリマーの焼成に際する加熱は、Fポリマーの焼成温度以上の温度にて行うのが好ましく、360～400℃にて、0.1～30分間行うのがより好ましい。

[0068] ポリマー層は、本組成物の配置、加熱の工程を経て形成される。これら工程は1回ずつ行ってもよく、2回以上繰り返してもよい。例えば、基材の表面に本組成物を配置し加熱してポリマー層を形成し、さらに前記ポリマー層の表面に本組成物を配置し加熱して2層目のポリマー層を形成してもよい。また、基材の表面に本組成物を配置し加熱して液状分散媒を除去した段階で、さらにその表面に本組成物を配置し加熱してポリマー層を形成してもよい。

本組成物は、基材の一方の表面にのみ配置してもよく、基材の両面に配置してもよい。前者の場合、基材層と、かかる基材層の片方の表面にポリマー層を有する積層体を得られ、後者の場合、基材層と、かかる基材層の両方の表面にポリマー層を有する積層体を得られる。

[0069] 積層体の好適な具体例としては、金属箔と、その金属箔の少なくとも一方の表面にポリマー層を有する金属張積層体、ポリイミドフィルムと、そのポリイミドフィルムの両方の表面にポリマー層を有する多層フィルムが挙げられる。

ポリマー層の厚さ、熱伝導率、誘電率、誘電正接、線膨張係数、ポリマー層と基材層との剥離強度の好適範囲は、上述の本組成物から得られるシートにおける、厚さ、熱伝導率、誘電率、誘電正接、線膨張係数、シートと基材との剥離強度の好適範囲と同様である。

[0070] 本組成物は、絶縁性、耐熱性、対腐食性、耐薬品性、耐水性、耐衝撃性、熱伝導性を付与するための材料として有用である。

本組成物は、具体的には、プリント配線板、熱インターフェース材、パワーモジュール用基板、モーター等の動力装置で使用されるコイル、車載エンジン、熱交換器、バイアル瓶、注射筒（シリンジ）、アンプル、医療用ワイヤー、リチウムイオン電池等の二次電池、リチウム電池等の一次電池、ラジカル電池、太陽電池、燃料電池、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、キャパシタ、コンデンサ（アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等）、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、電極のバインダー、電極のセパレーター、電極（正極、負極）に使用できる。

また、本組成物は部品を接着する接着剤としても有用である。具体的には、本組成物は、セラミックス部品の接着、金属部品の接着、半導体素子やモジュール部品の基板におけるICチップや抵抗、コンデンサ等の電子部品の接着、回路基板と放熱板の接着、LEDチップの基板への接着に使用できる。

[0071] 本発明はまた、本組成物を含有する、熱界面材料（TIM）である。本組成物を含有するTIMは、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーとの物性を高度に具備し、機械的特性、耐熱性に優れ、線膨張係数、誘電率及び誘電正接が低く、特に熱伝導性に優れる。

本組成物は、コンピューターチップ（CPU）、ビデオグラフィックスアレイ、サーバー、ゲーム機、スマートフォン、LEDボード等の電子部品や、電気自動車、送電システムのインバーターやコンバーター等で使用されるパワー半導体を含む半導体モジュール等から発生する大量の熱を放散するためのTIM用途に、特に好適に使用できる。

[0072] 本発明はまた、フルオロオレフィン系ポリマーと電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーとを含むシートである。かかるシートにおけるフルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー、電気伝導性フィラー、その他の任意構成成分の詳細については、本組成物の説明にて上述したのと同様である。

かかるシートは、本組成物から上述した方法で形成されるのが好ましい。シートの厚さ、熱伝導率、誘電率、誘電正接、線膨張係数の好適な範囲は、それぞれ、上述したのと同様である。

かかるシートは、TIMとして好適に用いることができる。

[0073] 本組成物から形成されるシート等の成形物、及び積層体は、アンテナ部品、プリント基板、航空機用部品、自動車用部品、スポーツ用具、食品工業用品、放熱部品等として有用である。

具体的には、電線被覆材（航空機用電線等）、電気自動車等のモーター等に使用されるエナメル線被覆材、電気絶縁性テープ、石油掘削用絶縁テープ、石油輸送ホース、水素タンク、プリント基板用材料、分離膜（精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、透析膜、気体分離膜等）、電極バインダー（リチウム二次電池用、燃料電池用等）、コピーロール、家具、自動車ダッシュボード、家電製品等のカバー、摺動部材（荷重軸受、ヨー軸受、すべり軸、バルブ、ベアリング、ブッシュ、シール、スラストワッシャ、

ウェアリング、ピストン、スライドスイッチ、歯車、カム、ベルトコンベア、食品搬送用ベルト等)、テンションロープ、ウェアパッド、ウェアストリップ、チューブランプ、試験ソケット、ウェハーガイド、遠心ポンプの摩耗部品、薬品及び水供給ポンプ、工具(シャベル、やすり、きり、のこぎり等)、ボイラー、ホッパー、パイプ、オーブン、焼き型、シュート、ラケットのガット、ダイス、便器、コンテナ被覆材、パワーデバイス用実装放熱基板、無線通信デバイスの放熱部材、トランジスタ、サイリスタ、整流器、トランス、パワーMOS FET、CPU、放熱フィン、金属放熱板、風車や風力発電設備や航空機等のブレード、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、低酸素下で加熱処理する加工機や真空オーブン、プラズマ処理装置などのシール材、スパッタや各種ドライエッチング装置等の処理ユニット内の放熱部品、電磁波シールドとして有用である。

[0074] 本組成物から形成されるシート等の成形物、及び積層体は、フレキシブルプリント配線基板、リジッドプリント配線基板等の電子基板材料、保護フィルムや放熱基板、特に自動車向けの放熱基板として有用である。

本組成物から形成されるシートをTIMとして使用するに際しては、シートを対象とする基板に直接貼合してもよく、シリコーン系粘着層等の粘着層を介して対象とする基板に貼合してもよい。

## 実施例

[0075] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

### 1. 各成分の準備

[フルオロオレフィン系ポリマー]

Fエラストマー1: TFE/P含有ポリマー。商品名「AFLAS (登録商標) 400E」(AGC社製)

Fポリマー1: TFE単位、NAH単位及びPPVE単位を、この順に97.9モル%、0.1モル%、2.0モル%含み、カルボニル基含有基を主鎖炭素数 $1 \times 10^6$ 個あたり1000個有するテトラフルオロエチレン系ポリ

マー（溶融温度：300℃）

《含フッ素エラストマー溶液の調製》

酢酸ブチル（関東化学社製、鹿1級）60質量部中にFエラストマー1を40質量部投入し、25℃で30時間以上攪拌して含フッ素エラストマー溶液1を調製し、以下の例で用いた。

《Fポリマー粒子の分散液の調製》

Fポリマー1の粒子（D50：2.1μm、非中空状）とN-メチルピロリドン中に分散させ、Fポリマー1の粒子（F粒子1）を40質量%含有する分散液1を調製し、以下の例で用いた。

[電気絶縁性フィラー]

窒化ホウ素1：商品名「HP-40MF100」（JFEミネラル社製、D50：36μm、凝集構造）

[電気伝導性フィラー]

銅1：商品名「UCP-030N」（住友金属鉱山社製、D50：0.27μm、楕円形状）

[0076] 2-1. 組成物の製造例

[例1]

酢酸ブチル11.4質量部中に含フッ素エラストマー溶液1の47.7質量部を投入し、次いで電気絶縁性フィラーとして窒化ホウ素1を28.7質量部投入して、自転公転ミキサー（シンキー社製、商品名「あわとり練太郎（登録商標）ARE-310」）を用いて2000rpmで1分混練後、2000rpmで3分、脱泡処理した。その後、電気伝導性フィラーとして銅1を21質量部投入して、同様に自転公転ミキサーを用いて2000rpmで1分混練後、2000rpmで3分、脱泡処理して、組成物1を得た。組成物1はスラリー状であり、組成物1の固形分中、Fエラストマー1は45体積%、窒化ホウ素1は50体積%、銅1は5体積%であった。

[例2~4]

Fエラストマー1、窒化ホウ素1及び銅1の体積比率を表1に示すとおり

変更した以外は、例1と同様にして、組成物2~4を得た。

[0077] 3. シートの製造

ポリエチレンテレフタレート（PET）基板の表面に、アプリケーションを用いて組成物1を塗工してウェット膜を形成した。次いで、このウェット膜が形成されたPET基板を140℃で1時間、乾燥炉に通して乾燥させてドライ膜を形成した。その後、PET基板からドライ膜を剥離して、シート1を製造した。

シート1と同様にして、組成物2~4から、シート2~4を製造した。

[0078] 4. 評価

4-1. シートの厚さ

それぞれのシートの厚さはマイクロメーターを用いて測定した。

4-2. シートの熱伝導率

それぞれのシートから、10mm×10mm角の試験片を切り出し、その面内方向における熱伝導率（W/m・K）をキセノンフラッシュアナライザー（ネッチ社製、LFA467 HyperFlash）を用いて、25℃で測定した。熱伝導率の算出に必要な密度は、マイクロメーターによって計測された体積で質量を割ることで得た値を用いた。

以上の結果をまとめて表1に示す。

[0079] [表1]

		例1	例2	例3	例4
組成物（体積％）	フッ素エラストマー				
	Fエラストマー1	45	30	50	30
	電気絶縁性フィラー(D50)				
	窒化ホウ素1(36μm)	50	50	50	70
	電気伝導性フィラー(D50)				
	銅1(0.27μm)	5	20	—	—
シート厚さ(μm)		266	227	341	237
熱伝導率(W/m・K)		2.85	5.57	1.89	1.62

[0080] 上記結果から明らかなように、本発明の規定を満足する例の組成物から形

成したシートは熱伝導性に優れており、電気絶縁性と折曲性にも優れていた。

[0081] 5-1. 組成物の製造例（その2）

[例5]

N-メチルピロリドン中に分散液1を投入し、次いで熱伝導性無機フィラーとして窒化ホウ素1を投入し、次いで熱伝導性フィラーとして銅1を投入して、自転公転ミキサー（シンキー社製、商品名「あわとり練太郎（登録商標）ARE-310」）を用いて2000rpmで1分混練して組成物xを得た。組成物xはスラリー状であり、組成物xの固形分中、F粒子1は45体積%、窒化ホウ素1は40体積%、銅1は15体積%である。

[例6]

F粒子1、窒化ホウ素1及び銅1の体積比率を表2に示すとおり変更した以外は、例5と同様にして、組成物6~8を得た。

[0082] 5-2. シートの製造（その2）

厚さが0.2μmの銅箔の表面に、アプリケーションターを用いて組成物5を塗工してウェット膜を形成した。次いで、このウェット膜が形成された銅箔基板を120℃で3分乾燥炉に通して乾燥させてドライ膜を形成した。

さらに、ドライ膜を有する銅箔基板を3cm×3cmにカットし、340℃、10MPaで3分間熱処理して焼成した。その後、塩化第二鉄水溶液に2時間浸すことで銅箔を除去してシート5を得た。

シート5と同様にして、組成物6~8から、シート6~8を製造した。

[0083] 5-2. 評価（その3）

「シートの厚さ」と「シートの熱伝導率」は上述した方法を用いて測定する。

「絶縁破壊電圧」はJISC2110に記載の短時間破壊試験にて測定し、8kV/mm超の場合を「優」、4~8kV/mmの場合を「良」、4kV/mm未満の場合を「可」として評価する。

以上の結果をまとめて表2に示す。なお表中、「電気伝導性フィラーの割

合」は成分に占める電気伝導性フィラーの割合（体積％）であり、「電気絶縁性フィラーの割合」は電気絶縁性フィラーと電気伝導性フィラーの総量に占める電気絶縁性フィラーの割合（体積％）である。

[0084] [表2]

	例5	例6	例7	例8
Fポリマー1（体積％）	40	50	40	40
電気絶縁性フィラー：窒化ホウ素1（体積％）	45	37	50	20
電気伝導性フィラー：銅1（体積％）	15	13	5	40
電気伝導性フィラーの割合（体積％）	60	50	60	60
電気絶縁性フィラーの割合（体積％）	75	74	92	50
シート厚さ（ $\mu\text{m}$ ）	205	202	214	219
熱伝導率（ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）	4.8	2.9	2.6	4.0
電気破壊電圧	優	良	優	可

### 産業上の利用可能性

[0085] 本組成物、及び本組成物から形成したシートは、フルオロオレフィン系ポリマー、電気絶縁性フィラー及び電気伝導性フィラーの物性を高度に発現して熱伝導性、耐熱性、電気絶縁性に優れており、熱界面材料として有効に使用できる。

なお、2022年6月8日に出願された日本特許出願2022-092828号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] フルオロオレフィン系ポリマーと、平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 未満である電気伝導性フィラーと、前記電気伝導性フィラーよりも平均粒子径が大きい電気絶縁性フィラーとを含む、組成物。
- [請求項2] 前記フルオロオレフィン系ポリマー、前記電気伝導性フィラー及び前記電気絶縁性フィラーの総量における、前記電気伝導性フィラー及び前記電気絶縁性フィラーの総量が、50体積%超である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記電気伝導性フィラー及び前記電気絶縁性フィラーの総量における、前記電気絶縁性フィラーの量が、30体積%超である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項4] 前記電気伝導性フィラーの平均粒子径に対する前記電気絶縁性フィラーの平均粒子径の比が、10超1000以下である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項5] 前記電気伝導性フィラーの平均粒子径が、 $0.05\ \mu\text{m}$ 超 $1\ \mu\text{m}$ 未満である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項6] 前記電気絶縁性フィラーが、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素又は酸化アルミニウムである、請求項1に記載の組成物。
- [請求項7] 前記電気伝導性フィラーが、炭素繊維、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、銀又は銅である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項8] 前記電気絶縁性フィラーの形状が、非球状であり、かつ、前記電気伝導性フィラーの形状が、球状である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項9] さらに液状分散媒を含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項10] 前記フルオロオレフィン系ポリマーが、フルオロエラストマーであり、かつ、前記フルオロエラストマーが、前記液状分散媒に溶解又は分散している、請求項9に記載の組成物。
- [請求項11] 前記フルオロオレフィン系ポリマーが、テトラフルオロエチレンに

基づく単位を含む溶融温度が $100^{\circ}\text{C}$ 超 $325^{\circ}\text{C}$ 以下の熱溶融性ポリマーであり、かつ、前記熱溶融性ポリマーが、前記液状分散媒に溶解又は分散している、請求項9に記載の組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物を押出すか、又は基材の表面に配置して、前記フルオロオレフィン系ポリマーと前記電気伝導性フィラーと前記電気絶縁性フィラーとを含むシートを得る、シートの製造方法。

[請求項13] フルオロオレフィン系ポリマーと、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満である電気伝導性フィラーと、前記電気伝導性フィラーよりも平均粒子径が大きい電気絶縁性フィラーとを含む、シート。

[請求項14] 厚さが $50\mu\text{m}$ 以上である、請求項13に記載のシート。

[請求項15] 熱伝導率が $3\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である、請求項13又は14に記載のシート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/020653

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08L 27/12</i>(2006.01)i; <i>C08J 5/18</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/013</i>(2018.01)i; <i>C08K 3/04</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/08</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/22</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/28</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/34</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/38</i>(2006.01)i; <i>C08K 7/06</i>(2006.01)i; <i>C08L 27/18</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08L27/12; C08K3/38; C08K3/28; C08K3/34; C08K3/22; C08K7/06; C08K3/04; C08K3/08; C08J5/18 CEW; C08L27/18; C08K3/013</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08L27/12; C08J5/18; C08K3/013; C08K3/04; C08K3/08; C08K3/22; C08K3/28; C08K3/34; C08K3/38; C08K7/06; C08L27/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/050444 A1 (TAIHO KOGYO CO., LTD.) 06 May 2010 (2010-05-06) claim 1, examples 2-5, table 1	1, 3-9
X	JP 2008-524028 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 10 July 2008 (2008-07-10) tables 6, 8, 10, 12, 14	1, 3-5, 9, 11-14
X	JP 2015-510685 A (HANWHA CHEMICAL CORP.) 09 April 2015 (2015-04-09) claims 1, 2, 5, 7, 8, paragraph [0025], example 5, table 1	1, 3-7, 9-14
X	JP 2019-89957 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 13 June 2019 (2019-06-13) claims 1, 4, paragraphs [0026], [0045], [0046]-[0056], examples 2, 4, 6, 8, table 1	1-6, 8, 11-15
A	JP 2018-16715 A (NIPPON ZEON CO.) 01 February 2018 (2018-02-01)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 July 2023		15 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/020653**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2010/050444	A1	06 May 2010	US 2011/0097593 A1 claim 43, examples 2-5, table 1 EP 2341258 A1 CN 102216633 A KR 10-2010-0124840 A	
JP	2008-524028	A	10 July 2008	WO 2006/066027 A1 tables 6, 8, 10, 12, 14 US 2006/0134404 A1 CN 101072645 A RU 2007126813 A MX 2007007117 A TW 200628567 A KR 10-2007-0092736 A	
JP	2015-510685	A	09 April 2015	WO 2013/105757 A1 claims 1, 2, 5, 7, 8, paragraph [0024], example 5, table 1 US 2015/0005411 A1 KR 10-2013-0083202 A TW 201339228 A CN 104093787 A	
JP	2019-89957	A	13 June 2019	(Family: none)	
JP	2018-16715	A	01 February 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 27/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/04(2006.01)i;                  C08K 3/08(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i;                  C08K 3/38(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i                  FI: C08L27/12; C08K3/38; C08K3/28; C08K3/34; C08K3/22; C08K7/06; C08K3/04; C08K3/08; C08J5/18 CEW;                  C08L27/18; C08K3/013</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L27/12; C08J5/18; C08K3/013; C08K3/04; C08K3/08; C08K3/22; C08K3/28; C08K3/34; C08K3/38; C08K7/06;                  C08L27/18</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2010/050444 A1 (大豊工業株式会社) 06.05.2010 (2010 - 05 - 06) 請求項1, 実施例2-5, 表1</td> <td>1, 3-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2008-524028 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 10.07.2008 (2008 - 07 - 10) 表6, 8, 10, 12, 14</td> <td>1, 3-5, 9, 11-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-510685 A (ハンワ ケミカル コーポレイション) 09.04.2015 (2015 - 04 - 09) 請求項1, 2, 5, 7, 8, [0025], 実施例5, 表1</td> <td>1, 3-7, 9-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-89957 A (積水化学工業株式会社) 13.06.2019 (2019 - 06 - 13) 請求項1, 4, [0026], [0045]-[0046], [0056], 実施例2, 4, 6, 8, 表1</td> <td>1-6, 8, 11-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-16715 A (日本ゼオン株式会社) 01.02.2018 (2018 - 02 - 01)</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2010/050444 A1 (大豊工業株式会社) 06.05.2010 (2010 - 05 - 06) 請求項1, 実施例2-5, 表1	1, 3-9	X	JP 2008-524028 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 10.07.2008 (2008 - 07 - 10) 表6, 8, 10, 12, 14	1, 3-5, 9, 11-14	X	JP 2015-510685 A (ハンワ ケミカル コーポレイション) 09.04.2015 (2015 - 04 - 09) 請求項1, 2, 5, 7, 8, [0025], 実施例5, 表1	1, 3-7, 9-14	X	JP 2019-89957 A (積水化学工業株式会社) 13.06.2019 (2019 - 06 - 13) 請求項1, 4, [0026], [0045]-[0046], [0056], 実施例2, 4, 6, 8, 表1	1-6, 8, 11-15	A	JP 2018-16715 A (日本ゼオン株式会社) 01.02.2018 (2018 - 02 - 01)	1-15
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	WO 2010/050444 A1 (大豊工業株式会社) 06.05.2010 (2010 - 05 - 06) 請求項1, 実施例2-5, 表1	1, 3-9																		
X	JP 2008-524028 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 10.07.2008 (2008 - 07 - 10) 表6, 8, 10, 12, 14	1, 3-5, 9, 11-14																		
X	JP 2015-510685 A (ハンワ ケミカル コーポレイション) 09.04.2015 (2015 - 04 - 09) 請求項1, 2, 5, 7, 8, [0025], 実施例5, 表1	1, 3-7, 9-14																		
X	JP 2019-89957 A (積水化学工業株式会社) 13.06.2019 (2019 - 06 - 13) 請求項1, 4, [0026], [0045]-[0046], [0056], 実施例2, 4, 6, 8, 表1	1-6, 8, 11-15																		
A	JP 2018-16715 A (日本ゼオン株式会社) 01.02.2018 (2018 - 02 - 01)	1-15																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.07.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>15.08.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>今井 督 4J 5812</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/020653

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2010/050444	A1	06.05.2010	US	2011/0097593	A1	
					請求項43, 実施例2-5, 表1		
				EP	2341258	A1	
				CN	102216633	A	
				KR	10-2010-0124840	A	
-----							
JP	2008-524028	A	10.07.2008	WO	2006/066027	A1	
					表6, 8, 10, 12, 14		
				US	2006/0134404	A1	
				CN	101072645	A	
				RU	2007126813	A	
				MX	2007007117	A	
				TW	200628567	A	
				KR	10-2007-0092736	A	
-----							
JP	2015-510685	A	09.04.2015	WO	2013/105757	A1	
					請求項1, 2, 5, 7, 8, [24], 実施例5, 表1		
				US	2015/0005411	A1	
				KR	10-2013-0083202	A	
				TW	201339228	A	
				CN	104093787	A	
-----							
JP	2019-89957	A	13.06.2019	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2018-16715	A	01.02.2018	(ファミリーなし)			
-----							