

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-47690

(P2010-47690A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4 J 0 0 2
CO8K 3/34	(2006.01)	CO8K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2008-213282 (P2008-213282)	(71) 出願人	508253797
(22) 出願日	平成20年8月21日 (2008.8.21)		有限会社エルアンドアール
			大阪府和泉市箕形町1丁目6-22
		(71) 出願人	508254440
			西喜合成株式会社
			大阪府大阪市城東区放出西2-5-8
		(74) 代理人	100096714
			弁理士 本多 一郎
		(72) 発明者	大迫 勝徳
			大阪府和泉市和気町4丁目7-2-105
		(72) 発明者	西野 武史
			大阪府大阪市城東区新喜多東2丁目4-3
		Fターム(参考)	4J002 BB031 BB121 BB151 BC031 BC042
			BN151 CF001 CK022 CL001 CP032
			CP142 DJ006

(54) 【発明の名称】 成形用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 粉殻灰の含有量を50質量%以上にしても、押出成形、射出成形が可能で、しかも実用的強度及び良好な外観を有する成形品を与える成形用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100質量部に対し、粉殻灰100～150質量部及び熱可塑性エラストマー10～30質量部を配合してなる成形用樹脂組成物とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、珵殻灰 100 ~ 150 質量部及び熱可塑性エラストマー 10 ~ 30 質量部を配合してなる成形用樹脂組成物。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ABS 樹脂、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載の成形用樹脂組成物。

【請求項 3】

熱可塑性エラストマーが、ケイ素系エラストマー、ウレタン系エラストマー及びスチレン系エラストマーの中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の成形用樹脂組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、農業分野において廃棄物として多量に排出され、これまで何ら使用されることなく廃棄されていた珵殻灰を有効利用し、フィラーとして配合した新規な成形用樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

精米の際に副産物として産出されるイネ珵殻は、ケイ酸分を 20 質量%含むが、このケイ酸分は鉱物資源と異なる非晶質で反応性の高いものであり、バイオマス資源として以前から注目され、これまで合成樹脂の改質材として木粉や炭酸カルシウムの代りに用いられ

20

【0003】

たり、ゴムに添加してスタッドレスタイヤや靴のゴム底などに利用されている。そのほか、珵殻の利用方法として、これを燃料として用いることが行われているが、この場合、多量の珵殻灰を生じるため、その処理が環境上問題になっており、そして、この珵殻灰の処理に関し、これまでに、前処理した珵殻物質をモノマーとプラスチッククラップとの混合物に充填剤として珵殻灰を加えた熱可塑性成形用組成物（特許文献 1 参照）、マトリックスとしての成形用樹脂と、充填剤としての重量平均粒径 1 ~ 20 μm 、比表面積 $9 \times 10^3 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上の異形状ポーラス構造を有する燃焼灰とからなる樹脂組成物（特許文献 2 参照）、ポリブタジエンとメラミン樹脂からなる樹脂成分に着色顔料とともに珵殻灰を加えた防汚樹脂組成物（特許文献 3 参照）などの成分として用いたものが知られている。

30

【0004】

そのほか、珵殻灰に関しては、珵殻灰を焼成炉で燃焼させる際に、焼成条件を調整することにより、局所高温で生じるクリンカー粒が混在せず、しかも珵殻固有の微細構造を保った多孔質活性ケイ酸質灰の肥料を製造する方法（特許文献 4 参照）や、珵殻を特定条件下で二段焼成することにより、低結晶化度で反応性の高い可溶性の活性シリカ多孔質体を主成分とする珵殻灰を得る方法（特許文献 5 参照）などが提案されている。

【0005】

40

ところで、珵殻灰は、ケイ酸物質を主成分として 90 質量%以上含有しているので、これをプラスチックに対する難燃性、耐熱性を付与する充填剤として期待されるが、この配合量を多くすると、成形したときに機械的強度の低下、外観の劣化を生じるため、その配合量が制限されるため、珵殻灰とプラスチックとの実用的なコンポジットはこれまで知られていない。

【0006】

【特許文献 1】米国特許第 6 1 7 2 1 4 4 号明細書（特許請求の範囲その他）

【特許文献 2】特開平 4 - 3 3 9 8 4 1 号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 8 4 7 7 5 号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献 4】特開 2 0 0 6 - 1 1 1 4 8 0 号公報（特許請求の範囲その他）

50

【特許文献 5】特開 2 0 0 6 - 1 1 2 6 8 7 号公報（特許請求の範囲その他）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

本発明は、珪殻灰の含有量を 5 0 質量%以上にしても、押出成形、射出成形が可能で、しかも実用的強度及び良好な外観を有する成形品を与える成形用樹脂組成物を提供することを目的となされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明者らは、珪殻灰をフィラーとして含有する成形用樹脂材料について種々研究した結果、ポリオレフィンに珪殻灰をフィラーとして配合する際、エラストマーを併用すれば、珪殻灰の配合割合を 5 0 質量%にしても、押出成形又は射出成形することができ、しかも実用的強度及び良好な外観を有する成形品が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0 0 0 9】

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対し、珪殻灰 1 0 0 ~ 1 5 0 質量部及び熱可塑性エラストマー 1 0 ~ 3 0 質量部を配合してなる成形用樹脂組成物を提供するものである。

【0 0 1 0】

本発明において用いる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂及び A B S 樹脂などがあるが、特にポリオレフィン、A B S 樹脂が好ましい。

上記のポリオレフィンとしては、例えば低圧ポリエチレン、高圧ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体などがある。

【0 0 1 1】

また、珪殻灰としては、慣用のボイラーで珪殻を燃焼した際に発生する燃焼灰、珪殻を 8 0 0 付近の温度で燃焼させて得られる燃焼灰などが用いられるが、珪殻を燃料として用いた後に残留する廃棄物としての燃焼灰を有効利用するのが好ましい。

【0 0 1 2】

この珪殻灰は、通常 SiO_2 9 0 . 0 ~ 9 2 . 0 質量%、 Al_2O_3 0 . 0 3 ~ 0 . 0 5 質量%、 Fe_2O_3 0 . 0 1 ~ 0 . 0 3 質量%、 CaO 0 . 4 2 ~ 0 . 4 4 質量%、 MgO 0 . 2 1 ~ 0 . 2 3 質量%、 Na_2O 0 . 0 4 ~ 0 . 0 6 質量%、 K_2O 2 . 4 4 ~ 2 . 4 8 質量%、 MnO 0 . 1 4 ~ 0 . 1 6 質量%、 Cr_2O_3 0 . 0 1 質量%以下、 TiO_2 0 . 0 1 質量%以下、 P_2O_5 0 . 2 5 ~ 0 . 3 5 質量%という組成を有し、9 0 質量%以上がケイ酸で占められている。このため、機械的性質の低下を抑制するとともに耐熱性を付与する作用を有する。

本発明においては、これを摩砕して、平均粒径 1 ~ 2 0 μm 、好ましくは 5 ~ 1 0 μm の粉末として用いられる。

【0 0 1 3】

次に、熱可塑性エラストマーとしては、ケイ素系エラストマー、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、水素化スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどを用いることができるが、特にケイ素系エラストマー、スチレン系エラストマー、水素化スチレン系エラストマーが好ましい。

【0 0 1 4】

上記のケイ素系エラストマーとしては、質量平均分子量約 4 0 万 ~ 8 0 万のポリジメチルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキサンなどが知られており、例えば商品名「トレフィル E - 5 0 6 S」、「トレフィル E - 5 0 6」（ダウコーニング・東レ社製）として市販されている。またオレフィン系エラストマーは、商品名「サーモラン」（三菱化学社製）、商品名「ミラプレーン」（アブコ社製）、商品名「J S R E X C E L I N K」（J S R 社製）として、ポリエステル系エラストマー

10

20

30

40

50

は、商品名「プリマロイ」（三菱化学社製）、登録商標名「ハイトレル」（東レ・デュポン社製）として、スチレン系エラストマーは、商品名「ラバロン」（三菱化学社製）、登録商標名「タフブレン」、「アサブレン」（旭化成社製）として、水素化スチレン系エラストマーは、登録商標名「タフテック」（旭化成社製）として、ウレタン系エラストマーは、登録商標名「MOBILON」（日清紡社製）として、それぞれ市販されている。

そのほか、スチレン/ブタジエン共重合体の水素化物からなる熱可塑性エラストマー例えば〔登録商標名「S・O・E・」（旭化成社製）〕、エチレン酢酸ビニル共重合体からなる熱可塑性エラストマー、例えば商品名「NUC」（日本ユニカー社製）、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、例えば商品名「サンプルン」（アプロコ社製）なども用いることができる。

10

【0015】

本発明においては、珉殻灰を熱可塑性樹脂100質量部に対して100質量部ないし150質量部の割合で配合する必要がある。これよりも珉殻灰の量が少ないと、これをフィラーとして加えた目的である耐火性及び耐熱性の向上が不十分になるし、これよりも珉殻灰の量が多いと、熱可塑性エラストマーを併用しても射出成形や押出成形が円滑に行われない上に、得られる成形体の機械的強度が低くなる。

【0016】

次に、上記の珉殻灰と併用する熱可塑性エラストマーは、成形性を改良するための成分であって、十分な効果を得るには、熱可塑性樹脂100質量部に対し、10～30質量部の割合で加えることが必要である。この量が10質量%未満の場合は、珉殻灰の配合量が熱可塑性樹脂100質量部当たり100質量部以上になると成形性が低下し、射出成形及び押出成形ができなくなるし、また得られる成形体の機械的性質が著しく劣化する。また、この量が熱可塑性樹脂100質量部当たり30質量部よりも多くなると、樹脂成分の主体となる熱可塑性樹脂がもつ本来の性質がそこなわれ、熱可塑性エラストマーの性質が支配する成形体が形成される上に、コスト高になるのを免れない。

20

【0017】

本発明においては、所望に応じ、珉殻灰の一部を他の慣用されているプラスチック用フィラー、例えばシラス粉末、シラスバルーン、パーライト、炭素粉末、フライアッシュなどで置き換えることができる。この他のフィラーによる置換量は珉殻灰の全質量の10質量%以下にするのが好ましい。

30

【0018】

本発明の成形用樹脂組成物には、これを用いて得られる成形体の品質を改善するために、所望に応じ樹脂改質剤、例えばメタブレンすなわちアクリル変性したポリテトラフルオロエチレンを添加することもできる。また、熱可塑性樹脂に慣用されている添加剤、紫外線防止剤、難燃剤、防菌、防かび剤、消臭剤、着色剤などを添加することもできる。

これらの添加剤は、本発明組成物の物性をそこなわない範囲内の割合、通常は組成物全量に基づき、1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下の割合で添加される。

【0019】

本発明の成形用樹脂組成物は、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーの所定割合の混合物を、混練機中で、軟化温度、例えば150～200の温度に加熱し、所定量の珉殻灰及び所望に応じて添加する添加剤を加え、圧力10kg/cm²の下で、十分な時間、通常は10～30分間混練りすることにより調製される。本発明の成形用樹脂組成物は、粉末状、ペースト状又はペレット状に調製することができる。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、フィラーとして、従来廃棄されていた珉殻灰を用い、プレス成形、射出成形又は押出成形により、外観が良好で、優れた機械的、物理的性質を有する樹脂成形体を与える熱可塑性樹脂組成物が提供されるので、バイオマスプラスチックという点からも大きな意義を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 1 】

次に、本発明を実施するための最良の形態を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【実施例 1】

【 0 0 2 2 】

A B S 樹脂 1 0 0 質量部とスチレン系エラストマー（商品名「ラバロン」、三菱化学社製）1 0 質量部と珪殻灰（灼熱減量 2 . 9 9 質量%、シリカ含量 9 2 . 9 6 質量%、平均粒度 5 0 μm ）1 0 0 質量部とを混練機（L A B P L A S T O M I L L - M O D E L 3 0 C 1 5 0、株式会社東洋精機製作所社製）に入れ、1 8 0 において 1 0 分間混練りすることにより成形用樹脂組成物 A を調製した。

10

【実施例 2】

【 0 0 2 3 】

実施例 1 における A B S 樹脂の代りにポリプロピレンを、スチレン系エラストマーの代りにオレフィン系エラストマー（商品名「サーモラン」、三菱化学社製）を用い、実施例 1 と同様にして成形用樹脂組成物 B を調製した。

【実施例 3】

【 0 0 2 4 】

高密度ポリエチレン（商品名「ハイゼックス 6 2 0 3 B」、株式会社プライムポリマー社製）1 0 0 質量部と実施例 2 で用いたものと同じオレフィン系エラストマー 2 5 質量部と珪殻灰 1 2 5 質量部とを、1 7 0 ~ 1 8 0 において 1 0 分間ロール練り込みすることにより成形用樹脂組成物 C を調製した。

20

【 0 0 2 5 】

参考例

実施例 1 ないし 3 で得た成形用樹脂組成物 A ~ C を用い、温度 2 3 0 、圧力 4 0 kg / cm^2 の条件下で油圧プレス成形し、肉厚 1 mm のダンベル形試験片を作成した。

このようにして得た各試験片のかさ比重、曲げ強度、外観を表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

【表 1】

試験片	かさ比重	曲げ強度 (kg / cm^2)	破壊伸度 (%)	成形性	耐火性	外観
A	1 . 2 5	3 2 0 . 9	1 5 0	良好	良好	良好
B	1 . 2 1	2 8 0 . 1	1 6 7	良好	良好	良好
C	1 . 2 0	2 5 5 . 5	1 7 2	良好	良好	良好

30

【実施例 4】

【 0 0 2 7 】

ポリプロピレン 1 0 0 質量部に、ケイ素系エラストマー（商品名「トレフィル E - 5 0 6 S」、ダウコーニング・東レ社製）2 0 質量部を加え、これに珪殻灰を 8 0 質量部、1 0 0 質量部、1 2 0 質量部、1 4 0 質量部又は 1 6 0 質量部ずつ配合し、温度 1 9 0 、

40

圧力 1 0 kg / cm^2 において混練りすることにより、6 種の珪殻灰含量の異なる成形用樹脂組成物を調製した。

これらの成形用樹脂組成物を、温度 2 0 0 ~ 2 3 0 において、圧力 7 0 kg / cm^2 で射出成形した。

このようにして得た厚さ 5 mm の板状成形体について測定した機械的強度、成形性、成形体の性状を表 2 に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 2】

試料番号	1	2	3	4	5
P P / 粉 殻 灰	1 / 0.8	1 / 1	1 / 1.2	1 / 1.4	1 / 1.6
かさ比重	1.20	1.21	1.22	1.22	1.23
曲げ強度 (kg / cm ²)	310.5	280.1	202.0	121.3	97.0
成形性	良好	良好	良好	良好	不良
耐火性	良好	良好	良好	良好	良好
外 観	良好	良好	良好	良好	不良

【産業上の利用可能性】

10

【0029】

本発明の成形用樹脂組成部は、プレス成形、押出成形及び射出成形のための成形材料として有用である。