

(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
2016年4月28日(28.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/063643 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/00 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075280
- (22) 国際出願日: 2015年9月7日(07.09.2015)
- (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 2014-213467 2014年10月20日(20.10.2014) JP
- (71) 出願人: 出光ライオンコンポジット株式会社 (LION IDEMITSU COMPOSITES CO., LTD) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 Chiba (JP). 中越パルプ工業株式会社 (CHUETSU-PULP AND PAPER CO., LTD) [JP/JP]; 〒9338533 富山県高岡市米島282 Toyama (JP).
- (72) 発明者: 野寺 明夫 (NODERA Akio); 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 ライオンコンポジット株式会社内 Chiba (JP). 橋場 洋美 (HASHIBA Hiromi); 〒9338533 富山県高岡市米島282 中越パルプ工業株式会社高岡本社内 Toyama (JP). 田中 裕之 (TANAKA Hiroyuki); 〒9338533 富山県高岡市米島282 中越パルプ工業株式会社高岡本社内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 開口 宗昭 (KAIGUCHI Muneaki); 〒9391355 富山県砺波市杉木1丁目89番地 パールシティビル2階 Toyama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, 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, 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, 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: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリオレフィン樹脂組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition which has excellent environmental characteristics due to utilization of a biomass material and which decreases little in impact strength, has a low specific gravity but high rigidity, and gives molded objects with an excellent appearance. [Solution] A resin composition which comprises: 100 parts by mass of a resin mixture comprising 99-40 mass% polyolefin resin (B) and 1-60 mass% cellulose nanofibers (A) having an average thickness of 10-200 nm and obtained by circulating a polysaccharide slurry through a polysaccharide slurry supply passage (3) via a chamber (2a, 2b) and circulating a non-polysaccharide slurry through a second liquid medium supply passage (4) via the chamber (2a, 2b); and 0.2-30 parts by mass of a terpene-phenolic compound (C).

(57) 要約: 【課題】バイオマス材料の利用により環境特性に優れ、かつ衝撃強度の低下が少なく、低比重にして高剛性で成形外観に優れた樹脂組成物を提供する。【解決手段】多糖スラリーをチャンバー2a、2bを介して多糖スラリー供給経路3内を循環させ、一方、非多糖スラリーをチャンバー2a、2bを介して第2の液状媒体供給経路4を循環させて得られた(A)平均太さ10~200nmのセルロースナノ繊維1~60質量%及び(B)ポリオレフィン樹脂99~40質量%からなる樹脂混合物100質量部に対し、(C)テルペンフェノール系化合物を0.2~30質量部含む。



WO 2016/063643 A1

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス材料の利用により環境特性に優れ、かつ衝撃強度の低下が少なく、低比重にして高剛性で成形外観に優れたポリオレフィン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保護の観点からバイオマス材料が注目されており、自動車、O A・電気電子分野向け材料として天然由来の有機充填材やバイオポリマーとの複合材料が、使用され始めている。また、剛性等の機械的強度や耐熱性を向上させる目的で、樹脂組成にガラス繊維等の無機充填剤を配合する方法が検討されている。しかしこれらの無機充填剤は、大量に加える必要があるため、成形品の比重が増大し、さらに焼却又は廃棄時にゴミとなる残留物が増加して環境に負荷がかかる等の問題がある。

[0003] 特許文献1には、芳香族ポリカーボネート樹脂に脂肪族ポリエステルと天然由来の有機充填材を配合して機械特性及び難燃性に優れた樹脂組成物とするために、天然由来の有機充填材としてジュート繊維やレーヨン繊維を用いて樹脂組成物と複合化した技術が開示されている。しかし、特許文献1で得られる樹脂組成物は、衝撃強度の低下が大きかったり、成形外観が不十分であったりし、また着色が大きく、成形時の熱安定性も十分ではない。

[0004] 特許文献2には、(A)ポリカーボネート樹脂99～60質量%及び(B)平均繊維径が5～50 μ mであり、平均繊維長が0.03～1.5mmであるセルロース繊維1～40質量%からなる樹脂混合物100質量部に対し、(C)テルペン系化合物を0.2～30質量部含むポリカーボネート樹脂組成物であり、バイオマス材料の利用により環境特性に優れ、かつ低比重にして高剛性で成形外観に優れ、さらに熱安定性が良好で、難燃性が付与された樹脂組成物が開示された。しかし、この樹脂組成物は低比重であるとは

するもののその比重（ g/cm^3 ）は何れの実施例も1.20を超えるものであり、水よりも比重が大きく、構成材料の軽量化という課題に十分に応えるものではなかった。

[0005] 特許文献3には、セルロースと、分散剤とを含む組成物であって、該分散剤が樹脂親和性セグメントAとセルロース親和性セグメントBとを有し、ブロック共重合体構造又はグラジエント共重合体構造を有するものであることを特徴とする組成物製造技術が開示されているが、オレフィン系樹脂を組合せる場合、無水マレイン酸変性樹脂を併用しており単独で分散できていない上に $10\mu m$ 以上の凝集物が多数存在する。また、セルロースは化学修飾を施されており、未修飾のセルロースを用いることができない。さらにテルペン系樹脂は利用されていない。強度レベルにおいても弾性率は向上するものの衝撃強度が著しく低下するものである。

[0006] 水酸基を有する親水性ナノ繊維の前記水酸基を親水性有機溶媒で溶媒和させ、溶融したプラスチックと混合することを特徴とする親水性ナノ繊維複合材料の製造技術が開示されているが、低級脂肪族アルコールで溶媒和し溶媒置換する必要があり含水状態のナノ繊維を直接用いることが出来ない。さらにテルペン系樹脂は利用されていない。

[0007] 分散媒中で、セルロースナノ繊維と樹脂との両方が均一に分散している分散液、並びに樹脂中でセルロースナノ繊維が均一に含有する樹脂組成物を開示しているとされているが、マイクロレベルの凝集物が部数に存在し、且つセルロースナノ繊維はビーズミルで調製されており重合度を低下させるものである。また、マレイン酸変性樹脂を併用している。さらにテルペン系樹脂は利用されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-215791号公報

特許文献2：WO/2013/133228

特許文献3：特開2014-162880

特許文献4：特開2013-170241

特許文献5：特開2013-166818

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、以上の従来技術における問題に鑑み、バイオマス材料の利用により環境特性に優れ、かつ衝撃強度の低下が少なく、低比重にして高剛性で成形外観に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、バイオマス材料として特定の平均繊維径及び平均繊維長を有するセルロースナノ繊維を、テルペン系化合物とともにポリオレフィン樹脂へ特定量配合することにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

課題を解決するための手段

[0011] すなわち、本発明は、下記のポリオレフィン樹脂組成物に関する。

1. (A) 平均太さ10～200nmであり、多糖を高圧水流にて解繊してなるセルロースナノ繊維1～60質量%及び(B)ポリオレフィン樹脂99～40質量%からなる樹脂混合物100質量部に対し、(C)テルペンフェノール系化合物を0.2～30質量部含むことを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

[0012] 2. (A) 前記多糖は α -セルロース含有率60%～99質量%のパルプである、前記1に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

[0013] 3. (A) 前記セルロースナノ繊維は、0.5～10質量%の水混合液にした多糖に対し、50～400MPa程度の高圧水を衝突させることによって得られた、前記1又は2に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

[0014] 4. (A) 前記セルロースナノ繊維は、水分散状態における固形分濃度が20%以上である前記1～3のいずれか一に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

[0015] 5. (C) 前記テルペン系化合物は、水酸基価50～150のテルペンフェノール系化合物である前記1～4のいずれか一に記載のポリオレフィン樹脂

組成物。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のポリオレフィン樹脂組成物の（A）成分であるセルロースナノ繊維の製造装置の一例の概念図である。

[図2]図1に示すセルロースナノ繊維の製造装置の一部を拡大して示す概念図である。

[図3]本発明のポリオレフィン樹脂組成物の（A）成分であるセルロースナノ繊維の製造装置の他の例の概念図である。

[図4]本発明のポリオレフィン樹脂組成物の（A）成分であるセルロースナノ繊維の製造装置のさらに他の例の概念図である。

発明を実施するための形態

[0017] [(A) セルロースナノ繊維]

本発明において、バイオマス材料として特定の平均繊維径及び平均繊維長を有するセルロースナノ繊維を用いることにより、セルロースの凝集性が抑制され、衝撃強度の低下を抑えることができる。さらに（A）セルロースナノ繊維は、ガラス繊維等の無機繊維に比べ低い比重でありながら剛性を向上させることができるので、剛性の高い低比重の樹脂組成物とすることができる。セルロースナノ繊維としては例えば、木材繊維、竹繊維、サトウキビ繊維、種子毛繊維、葉繊維等の天然の植物を含む多糖由来のセルロースナノ繊維が挙げられ、これらセルロースナノ繊維は一種を単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。また多糖としては α -セルロース含有率60%~99質量%のパルプを用いるのが好ましい。 α -セルロース含有率60質量%以上の純度であれば繊維径及び繊維長さが調整しやすくなって繊維同士の絡み合いを抑えることができ、 α -セルロース含有率60質量%未満のものを用いた場合に比べ、熔融時の熱安定性が高く、衝撃強度の低下を引き起こすことがないほか、着色抑制効果が良好であり、本発明の効果をより優れたものとすることができる。さらに、99質量%以上のものを用いた場合、繊維をナノレベルに解繊することが困難になる。

[0018] 本発明におけるセルロースナノ繊維は、平均太さ10～200nmであり、多糖を高圧水流にて解繊してなる。

平均太さは日本電子株式会社の電界放出形走査電子顕微鏡JSM-7001FTLSによって測定した。

平均太さ10～200nmのレベルまで解繊することで流動性があり衝撃強度の低下が少なく、低比重にして高剛性で成形外観に優れた樹脂組成物を得ることができる。

平均太さ10nm未満では脱水性が悪化するため固形分濃度を上げることが難しくなり好ましくない。

平均太さ200nmを超える場合には、解繊が進んでいない数10 μ mの繊維幅のものが含まれることになり流動性が著しく低下し、且つ分散性が悪化することとなり好ましくない。

多糖の高圧水流による解繊は、0.5～10質量%の水混合液にした多糖に対し、50～400MPa程度の高圧水を衝突させて行う。これは例えば図1に示すセルロースナノ繊維の製造装置1を用いて行うことができる。セルロースナノ繊維の製造装置1は、一のチャンバー2に対して多糖スラリを供給可能に配置される第1の液状媒体供給経路であるところの多糖スラリ供給経路3と、例えば水である非多糖スラリを一のチャンバー2を介して循環させる第2の液状媒体供給経路4とよりなる。一のチャンバー2内には第2の液状媒体供給経路4の非多糖スラリを多糖スラリ供給経路3からの多糖スラリ供給方向と交差する方向にオリフィス噴射するオリフィス噴射部5を備える。多糖スラリ供給経路3は、多糖スラリを一のチャンバー2を介して循環可能にされる。

[0019] 多糖スラリ供給経路3と第2の液状媒体供給経路4とは一のチャンバー2内に相互の交差部6を有する。

多糖スラリー供給経路3は多糖スラリー供給部であり多糖スラリーを貯留するタンク7、ポンプ8を循環路9に配置してなり、一方、第2の液状媒体供給経路4はタンク10、ポンプ11、熱交換器12、プランジャ13を循環路である液状媒体供給経路4に配置してなる。

[0020] なお非多糖スラリーは、例えば水であり、当初タンク10に収納され、その後セルロースナノ繊維の製造装置1の作動に伴い交差部6を通過してタンク10に収納されたナノ微細化された多糖を操業の度合いに応じた濃度で含むことになった状態のものをも、包括的に指称する。

[0021] 図2に示すようにチャンバー2を貫通する態様で多糖スラリー供給経路3の循環路9が配置され、これと交差する方向に非多糖スラリーをオリフィス噴射して循環路9を貫通させることができるように第2の液状媒体供給経路4のプランジャ13に接続されるオリフィス噴射部5のオリフィス噴射口14がチャンバー2内側において開口する。チャンバー2のオリフィス噴射口14と対向する位置にチャンバー2の排出口15が設けられ、このチャンバー2の排出口15に第2の液状媒体供給経路4の循環路が接続されて、第2の液状媒体供給経路4が構成される。

[0022] 一方、多糖スラリー供給経路3の循環路9は例えばビニルホース、ゴムホース等を用いて形成され、その循環路9のチャンバー2への入り側にはチャンバー2方向にのみ開弁される一方向弁16が取り付けられる。さらに循環路9のチャンバー2からの出側にはチャンバー2からの排出方向にのみ開弁される一方向弁17が取り付けられる。加えてチャンバー2と一方向弁17の間の循環路9にはエア吸入弁18が取り付けられ、このエア吸入弁18は外部から循環路9へエアを吸入する方向にのみ開弁される。

[0023] 以上のセルロースナノ繊維の製造装置によれば以下のようにしてセルロースナノ繊維が製造される。

非多糖スラリーをチャンバー2を介して第2の液状媒体供給経路4を循環させる。具体的にはポンプ11を用いてタンク10内の非多糖スラリーを熱交換器12、プランジャ13を通過させて液状媒体供給経路4内を循環させる

。一方、多糖スラリーをチャンバー2を介して多糖スラリー供給経路3内を循環させる。具体的にはポンプ8を用いてタンク7内の多糖スラリーをビニルホース、ゴムホース等を用いて形成された循環路9内を循環させる。

[0024] これにより、多糖スラリー供給経路3内を循環してチャンバー2内を流通する多糖スラリーに対して第2の液状媒体供給経路4を循環する非多糖スラリーがオリフィス噴射される。具体的にはプランジャ13に接続されるオリフィス噴射口14にプランジャ13から高圧水が供給され、これがオリフィス噴射口14から循環路9に向けて50～400MPa程度の高圧でオリフィス噴射される。

[0025] その結果、例えばビニルホース、ゴムホース等を用いて形成された循環路9に予め形成された貫通孔26a、bを通過して、循環路9と交差する方向に循環路9内側を通過した非多糖スラリーが循環路9内を循環する多糖スラリーを巻き込みながらチャンバー2の排出口15に向けて排出され、第2の液状媒体供給経路4に流入する。これによって、非多糖スラリーが第2の液状媒体供給経路4内を再度循環する。

以上のプロセスを反復する過程で多糖スラリー供給経路3内を循環してチャンバー2内を流通する多糖スラリー及び第2の液状媒体供給経路4を循環する非多糖スラリー中の多糖が徐々に解繊されて、用途に応じた解繊度合いの均一性の高いセルロースナノ繊維が得られる。

[0026] その他に多糖を高圧水流にて解繊してセルロースナノ繊維とする手法としては特開2012-36518に記載された破碎型ホモバルブシートを備えたホモジナイザーで原料繊維を溶媒に分散させた分散液を処理するホモジナイズ処理法がある。図3に示されるようにこのホモジナイズ処理法によれば高圧でホモジナイザー内を圧送される原料繊維101が、狭い間隙である小径オリフィス102を通過する際に、小径オリフィス102の壁面（特にインパクトリング103の壁面）と衝突することにより、剪断応力又は切断作用を受けて分割され、均一な繊維径を有するマイクロフィブリル化が行われる。

[0027] さらに多糖を高圧水流にて解繊してセルロースナノ繊維とする手法としては特開2005-270891に記載された水中対向衝突法がある。これは、水に懸濁した天然セルロース繊維をチャンバー（図4：107）内で相対する二つのノズル（図4：108a, 108b）に導入し、これらのノズルから一点に向かって噴射、衝突させる手法である（図4）。この手法によれば、天然微結晶セルロース繊維（例えば、フナセル）の懸濁水を対向衝突させ、その表面をナノフィブリル化させて引き剥がし、キャリアーである水との親和性を向上させることによって、最終的には溶解に近い状態に至らせることが可能となる。図4に示される装置は液体循環型となっており、タンク（図4：109）、プランジャ（図4：110）、対向する二つのノズル（図4：108a, 108b）、必要に応じて熱交換器（図4：111）を備え、水中に分散させた微粒子を二つのノズルに導入し高圧下で合い対するノズル（図4：108a, 108b）から噴射して水中で対向衝突させる。この手法では天然セルロース繊維の他には水しか使用せず、繊維間の相互作用のみを解裂させることによってナノ微細化を行うためセルロース分子の構造変化がなく、解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態でセルロースナノ繊維を得ることが可能となる。

[0028] 以上の様にして得るセルロースナノ繊維は、水分散状態における固形分濃度が20%以上とすることによって分散剤との馴染みが改善し、凝集物を生成しにくい。そのためポリオレフィン樹脂に対して効率的に分散することができる。固形分濃度が20%未満である場合には、構造の一部に疎水性を有する分散剤との相溶性が悪く、セルロースナノ繊維同士で凝集物を生成しやすいため、その凝集物がポリオレフィン中での分散性の悪化要因となる。さらに、混練時の樹脂温度の低下により混練時の不均一なせん断力を招く結果となり、そのため混練過程での均一分散の障害となっており好ましくない。さらには、混練装置の温度上昇を妨げるため熱エネルギーのロスを招くことになる。

[0029] （A）セルロースナノ繊維と（B）ポリオレフィン樹脂からなる樹脂混合

物において、各成分の含有量は（A）成分1～60質量%及び（B）成分99～40質量%である。（A）成分が1質量%未満であると弾性率等の機械特性の向上効果が十分に発揮されず、60質量%を超えると衝撃強度等の機械特性が大きく低下する。樹脂混合物中の（A）成分の含有量は、好ましくは2～30質量%であり、さらに好ましくは3～25質量%である。

[0030] [(B) ポリオレフィン樹脂]

本発明の（B）ポリオレフィン系樹脂は、本発明の複合樹脂組成物を成形することによって得られる成形品の剛性や耐衝撃性などの機械物性、成形加工性、耐溶剤性、耐熱性などの特性を発現する本発明の複合樹脂組成物の主成分である。

[0031] 係るポリオレフィン系樹脂は、上記の特性発現の点で、炭素数2～6の α -オレフィンから選択される1種以上のモノマーを単独重合又は共重合して得られるポリオレフィン系樹脂である。

しかし、上記特性発現を妨げない範囲で、炭素数7以上の α -オレフィンをコモノマーとして使用することもできる。

[0032] ポリオレフィン系樹脂としては、エチレンの単独重合体、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等の炭素数2～6の α -オレフィンの単独重合体、エチレンと炭素数3～6の α -オレフィンの共重合体、2種以上の炭素数2～6の α -オレフィンの共重合体やアイオノマー樹脂等が挙げられる。

[0033] 共重合体としては、ランダム又はブロックのいずれの共重合体であってもよい。

また、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等の種々のポリオレフィン系樹脂の混合物を用いることもできる。

ポリオレフィン系樹脂のうち、プロピレンを主原料とするポリプロピレン系樹脂は、剛性や耐衝撃性、耐溶剤性、耐熱性に優れるため、本発明の複合樹脂組成物に特に好適に使用することができる。

[0034] ポリプロピレン系樹脂としては、具体的には、プロピレン単独重合体、プ

ロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体、プロピレンとエチレン及び／又は上記 α -オレフィンとの共重合体から構成されるブロック共重合体やランダム共重合体、極性官能基を有する変性ポリプロピレンなどが挙げられる。

[0035] オレフィン系樹脂の中でも、樹脂組成物とした場合の補強効果を得ることができ且つ柔軟性を有し、安価であるという利点から、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、バイオポリエチレン等のポリエチレン系樹脂（PE）、ポリプロピレン系樹脂（PP）、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ビニルエーテル樹脂等を用いてもよい。

[0036] 更に、（B）成分として、上記のポリオレフィン系樹脂に、次に例示するようなゴムを配合してなるポリマーアロイを用いてもよい。

このようなゴムとしては、具体例として、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合ゴム、エチレンーブテンー1共重合ゴム、エチレンーヘキセン共重合ゴム、エチレンーオクテン共重合ゴム、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンブロック共重合ゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴム、部分水添スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合ゴム、スチレンーイソプレンブロック共重合ゴム、部分水添スチレンーイソプレンブロック共重合ゴム、ポリウレタンゴム、スチレングラフトーエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合ゴム、スチレンーグラフトーエチレンープロピレン共重合ゴム、スチレン／アクリロニトリルーグラフトーエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合ゴム、スチレン／アクリロニトリルーグラフトーエチレンープロピレン共重合ゴムなどが挙げられる。

ポリマーアロイ中のゴムの含量は、ポリオレフィン系樹脂の特性に新たな特性を付加するという観点から、50質量%以下であることが好ましい。（以上特開2007-39592の記述に基づく）

[0037] [（C）テルペンフェノール系化合物]

本発明で用いられるテルペン系樹脂は、通常、有機溶媒中でフリーデルク

ラフツ型触媒存在下、テルペン単量体とフェノール類を共重合して得られたものをいうが、芳香族単量体などとも共重合したものなどこれらに限定されない。また、得られたテルペン系樹脂を水素添加処理して得られた水素添加テルペン系樹脂であってもよい。

テルペン単量体としては、イソプレンなどの炭素数5のヘミテルペン類、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、d-リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α -フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノーレン、1,8-シネオール、1,4-シネオール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオール、サビネン、パラメンタジエン類、カレン類などの炭素数10のモノテルペン類、カリオフィレン、ロンギフォレンなどの炭素数15のセスキテルペン類、炭素数20のジテルペン類等が挙げられるがこれらに限定されない。これらの化合物の中で、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、d-リモネンが特に好ましく用いられる。芳香族単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン等が挙げられるが、これらに限定されない。また、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0038] テルペン系樹脂は、例えばヤスハラケミカル（株）より”YSポリスター”（テルペンフェノール樹脂）、”マイティエース”（テルペンフェノール樹脂）の商品名で市販されており容易に入手できる。

テルペンフェノールは0.2質量部未満では、セルロースナノ繊維の分散性に効果は無く、30質量部より多いと引張伸びが著しく低下するとともにブリード等による成形品表面の問題が発生する。好ましくは0.5質量部～20質量部、さらに好ましくは1重量部～15重量部である。また、テルペンフェノールとして、水酸基価50～150のものであるとセルロースナノ繊維の分散効果が高く有用である。

[0039] [添加剤]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、その物性を損なわない限りにおいてその混合時、成形時に他の樹脂、添加剤、例えば、相溶化剤、界面活性剤、でんぷん類、多糖類、ゼラチン、ニカワ、天然たんぱく質、タンニン、ゼオライト、セラミックス、金属粉末、顔料、染料、強化剤、充填剤、耐熱剤、酸化抑制剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、着色剤、香料、レベリング剤、可塑剤、流動性改良剤、導電剤、帯電抑制剤等、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、消臭剤を添加することができる。

[0040] 任意の添加剤の含有割合としては、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜含有されても良いが、例えば、樹脂組成物中10質量%程度以下が好ましく、5質量%程度以下がより好ましい。

[0041] [ポリオレフィン樹脂組成物]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法としては、従来から公知の方法で各成分を溶融混練する方法が挙げられる。

例えば、各成分をタンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、バンバリーミキサー、ロール等で溶融混練する方法が適宜選択される。

[0042] 本発明のポリオレフィン樹脂組成物を用いた成形方法には特に制限はなく、射出成形、射出圧縮成形、押出し成形、中空成形体等の成形法を適用することができる。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物を用いた成形品は、前記の性状を有することから、例えば、OA機器、情報・通信機器、自動車部品又は建材分野等で好適に用いることができる。

[0043] 本発明は、ポリオレフィン樹脂にバイオマス材料としてセルロースナノ繊維を配合することによって、衝撃強度の低下が少なく、かつ高剛性にして低比重、すなわち、比剛性(MPa)を大きくすることができ、さらに、表面荒れ等が低減されて成形外観に優れ、さらにテルペン系化合物を配合することによって、セルロースナノ繊維の分散性が向上した樹脂組成物である。

[0044] 本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、以下の実施例に記載する性能評価において、得られる成形品の引張弾性率（MPa）、引張伸び（%）が概ね以下の性能を満足し、かつ成形外観に優れているという特徴を有している。

引張弾性率（MPa）は、軽量性と剛性のバランスの観点から、好ましくは1500MPa、より好ましくは1700MPa、特に好ましくは、2000MPa以上である。

[0045] 引張伸び（%）は、軽量性と剛性のバランスの観点から、2%以上が好ましく、5%以上がより好ましく、9%以上が特に好ましい。引張伸び（%）が2%以上であれば、通常の電子・電気機器等のハウジング強度を満足し、2%未満であれば製品の落下や衝撃などで破損する恐れがある。

実施例

[0046] 以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例において用いた各成分及び性能評価方法を次に示す。

(A) 成分：セルロースナノ繊維

・セルロースナノ繊維：商品名 [中越パルプ工業株式会社製、平均太さ36.5nm、 α -セルロース含有率85質量%]

[0047] (B) 成分：ポリオレフィン樹脂

・ポリオレフィン樹脂：ポリプロピレン：プライムポリマー社製E-105GM

[0048] (C) 成分：テルペン系化合物

テルペンフェノール1：ヤスハラケミカル社製 YSポリスターT130
水酸基価60

テルペンフェノール2：ヤスハラケミカル社製 YSポリスターG125
水酸基価140

テルペンフェノール3：ヤスハラケミカル社製 YSポリスターK125
水酸基価160

テルペンフェノール4：ヤスハラケミカル社製 YSポリスターU115

水酸基価 40

(C)' 比較例分散剤

テルペン：ヤスハラケミカル社製 クリアロン P 115 水酸基価 0

中性ノニオン剤

中性アニオンサイズ剤

脂環族飽和炭化水素樹脂

ロジンエステル剤

酸性アニオンサイズ剤

フッ化エチレン系剤

[0049] [性能評価方法]

(1) 引張弾性率 (MPa)

3号ダンベル試験片を、72時間、23℃、50%RH雰囲気下で状態調整した後、引張試験機（東洋精機製 STROGRAPH）にて、引張速度 50 mm/min で引張弾性率 (MPa) を測定した。

[0050] (2) 引張伸び (%)

引張弾性率 (MPa) と同様に評価を行い、引張伸び (%) を測定した。

[0051] (3) 成形外観：80×40×3 mm 試験片を成形し、目視により表面荒れを評価した。

[0052]

[表1]

評価結果	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9 比較例10															
	95	90	85	85	85	85	100	85	85	85	85	85	85	85	85	
ポリプロピレン(E-105GM)	2.5	5	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10	10	
セルロースナフアイバ(乾燥重量)	2.5	5	5	5	5											
テルペンフェノール1																
テルペンフェノール2				5												
テルペンフェノール3					5											
テルペンフェノール4						5										
テルペン																
中性アニオン剤									5							
中性アニオン剤										5						
脂環族飽和炭化水素樹脂											5					
ロジンエステル剤												5				
酸性アニオン剤													5			
フッ化エチレン系剤														5		
引張弾性率(MPa)	1720	1980	2260	2270	2400	2150	1010	2030	2150	1232	1420	1270	1504	1566	5	
引張伸び(%)	150	17	5.5	4.7	2.1	9.8	830	1.8	1.6	656	537	588	322	615	609	
比重	0.92	0.94	0.96	0.96	0.96	0.96	0.91	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	
成形外観	良好	良好	良好	良好	小さな凝集物あり	小さな凝集物あり	良好	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	大きな凝集物あり	成形不能

実施例1～6、比較例1～7

表1に示す割合で各成分を配合し、押出機(機種名:TEM35、東芝機

械社製)に供給し、210℃で溶融混練し、ペレット化した。

[0053] 得られたペレットを、80℃で12時間乾燥させ後、射出成形機(東芝機械(株)製、型式:IS100N)シリンダー温度210℃、金型温度50℃の条件で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて性能を各種試験によって評価し、その結果を表1に示した。

[0054] 表1により、全ての実施例において引張弾性率(MPa)、引張伸び(%)、成形外観が良好であり比重が1.0未満であることがわかる。

また、実施例3~実施例6と比較例2~比較例9を対比することにより(C)テルペンフェノール系化合物を配合することにより特に成形外観が良好となることがわかる。

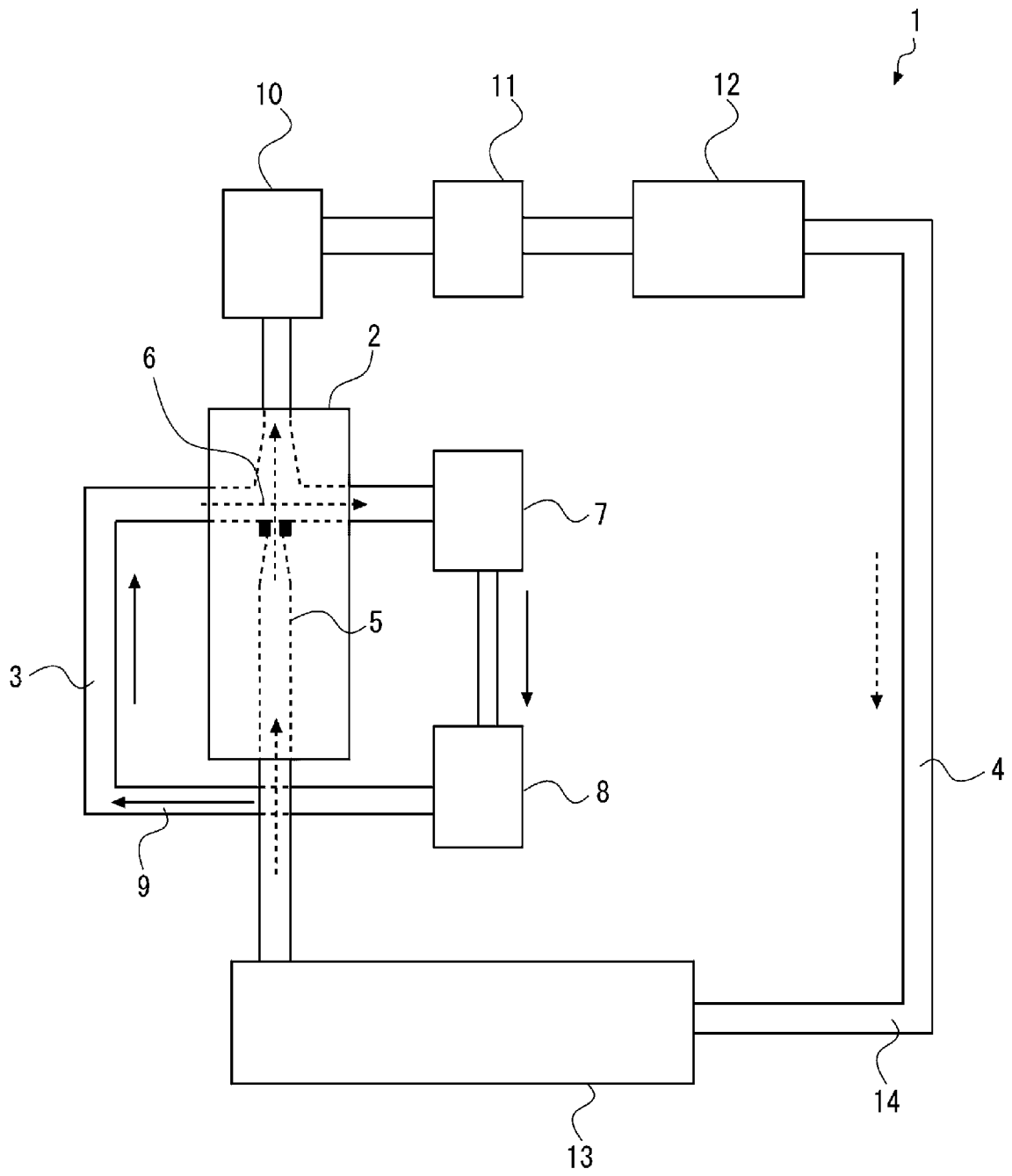
産業上の利用可能性

[0055] 本発明は、バイオマス材料の利用により環境特性に優れ、かつ衝撃強度の低下が少なく、低比重にして高剛性、すなわち比剛性が大きくて成形外観に優れ、さらに熱安定性が良く、難燃性が付与されたポリオレフィン樹脂組成物であることから、例えばOA機器、情報・通信機器、自動車部品又は建材分野等で好適に用いることができる。

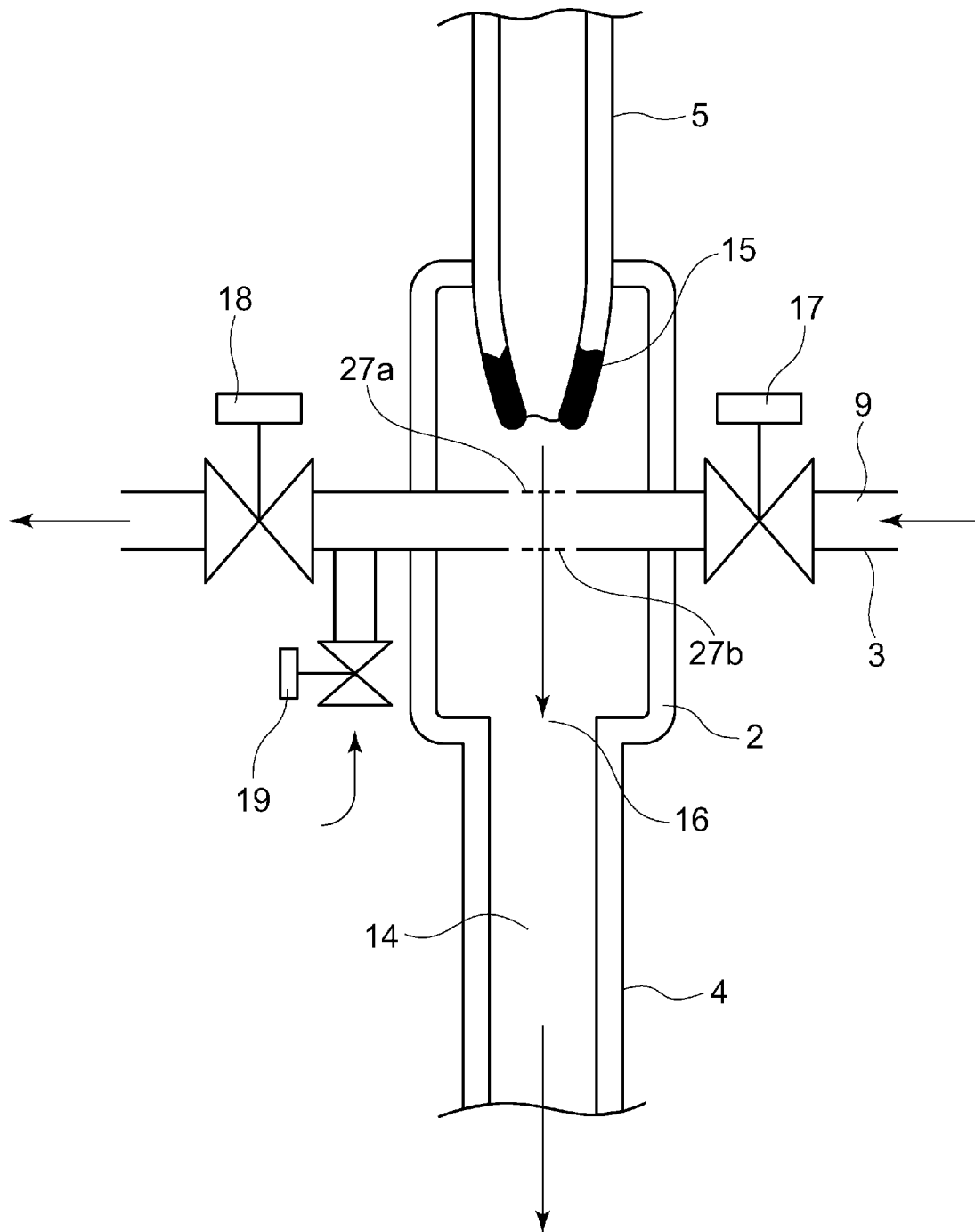
請求の範囲

- [請求項1] (A) 平均太さ10～200nmであり、多糖を高圧水流にて解繊してなるセルロースナノ繊維1～60質量%及び(B)ポリオレフィン樹脂99～40質量%からなる樹脂混合物100質量部に対し、(C)テルペンフェノール系化合物を0.2～30質量部含むことを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。
- [請求項2] (A) 前記多糖は α -セルロース含有率60%～99質量%のパルプであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂組成物。
- [請求項3] (A) 前記セルロースナノ繊維は、0.5～10質量%の水混合液にした多糖に対し、50～400MPa程度の高圧水を衝突させることによって得られた請求項1又は請求項2に記載のポリオレフィン樹脂組成物。
- [請求項4] (A) 前記セルロースナノ繊維は、水分散状態における固形分濃度が20%以上である請求項1～請求項3のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。
- [請求項5] (C) 前記テルペン系化合物は、水酸基価50～150のテルペンフェノール系化合物である請求項1～請求項4のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

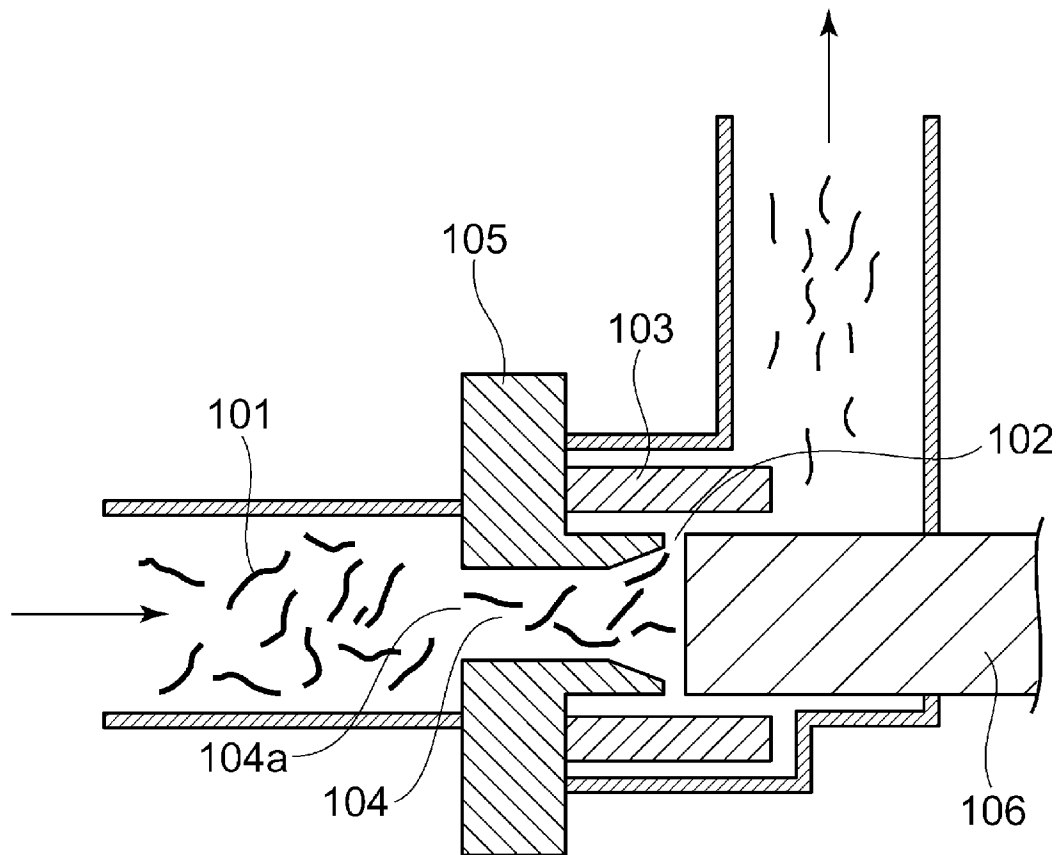
[図1]



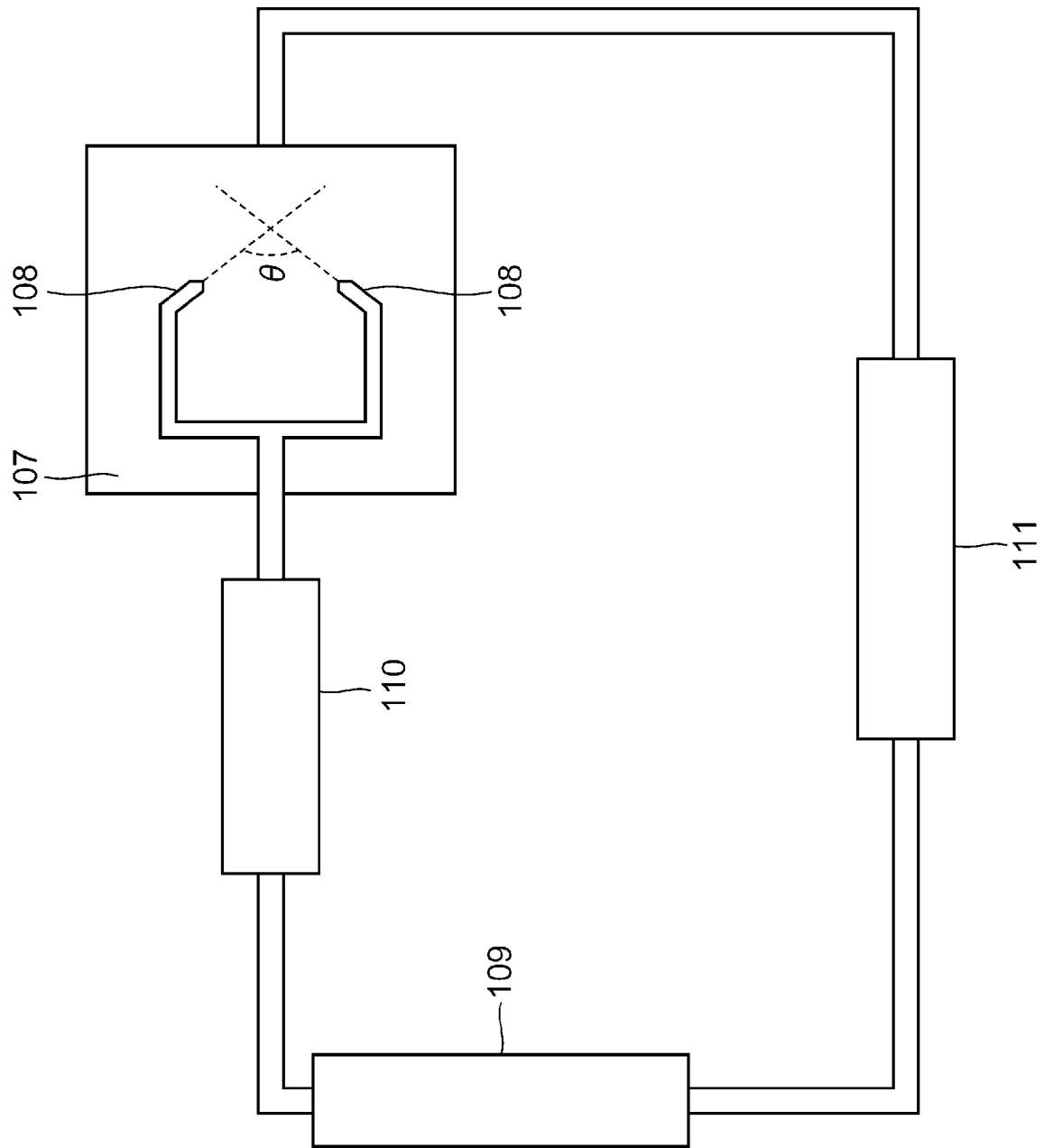
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/075280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L23/00(2006.01)i, C08L1/02(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)
C08L23/00-23/36, C08L1/00-1/32

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-111855 A (Yasuhara Chemical Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims 1 to 11; paragraphs [0001], [0007], [0009], [0012], [0013], [0023], [0029], [0030], [0073]; examples; tables 1 to 3 (Family: none)	1-5
Y	JP 2011-56456 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Sugino Machine Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0006], [0015], [0016], [0021], [0022]; examples (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 September 2015 (16.09.15)	Date of mailing of the international search report 06 October 2015 (06.10.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-166818 A (Kyoto-Shi, Kyoto University), 29 August 2013 (29.08.2013), entire text & WO 2013/122171 A1	1-5
A	JP 2012-201767 A (Nissan Motor Co., Ltd., Riken Technos Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2012-102324 A (Riken Technos Corp., Nissan Motor Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2011-202010 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/00(2006.01)i, C08L1/02(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 (IPC))

Int.Cl. C08L23/00-23/36, C08L1/00-1/32

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-111855 A (ヤスハラケミカル株式会社) 2012.06.14, 請求項1~請求項11, 段落【0001】, 【0007】, 【0009】, 【0012】, 【0013】, 【0023】, 【0029】, 【0030】, 【0073】, 実施例, 表1-表3 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2011-56456 A (独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社スギノマシン) 2011.03.24, 請求項1~請求項6, 段落【0001】, 【0006】, 【0015】, 【0016】, 【0021】, 【0022】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5

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

16.09.2015

国際調査報告の発送日

06.10.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-166818 A (京都市、国立大学法人京都大学) 2013.08.29, 文献全体 & WO 2013/122171 A1	1-5
A	JP 2012-201767 A (日産自動車株式会社。リケンテクノス株式会社) 2012.10.22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-102324 A (リケンテクノス株式会社、日産自動車株式会社) 2012.05.31, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-202010 A (凸版印刷株式会社) 2011.10.13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5