

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6870400号
(P6870400)

(45) 発行日 令和3年5月12日 (2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月19日 (2021.4.19)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 23/00 (2006.01) CO8L 23/00
CO8L 1/02 (2006.01) CO8L 1/02
CO8K 3/04 (2006.01) CO8K 3/04

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-50429 (P2017-50429)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキ S Cホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	平成29年3月15日 (2017.3.15)	(73) 特許権者	591183153 トーヨーカラー株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2018-154671 (P2018-154671A)	(72) 発明者	高橋 淳 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内
(43) 公開日	平成30年10月4日 (2018.10.4)	(72) 発明者	柳澤 誠 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内
審査請求日	令和2年1月14日 (2020.1.14)	(72) 発明者	渡邊 友浩 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均繊維径が $10 \sim 3000 \text{ nm}$ のセルロース繊維 (A)、平均粒子径が $50 \sim 120 \mu\text{m}$ の黒鉛 (B) およびポリオレフィン樹脂 (C) を含み、セルロース繊維 (A) を樹脂組成物 100 質量 % 中に $5 \sim 20$ 質量 % 含み、黒鉛 (B) を樹脂組成物 100 質量 % 中に $5 \sim 30$ 質量 % 含む、樹脂組成物。

【請求項 2】

セルロース繊維 (A) および黒鉛 (B) の合計量が、樹脂組成物 100 質量 % 中、 $6 \sim 45$ 質量 % である、請求項 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリオレフィン樹脂 (C) が、密度 930 kg/m^3 未満のポリオレフィン樹脂 (D) と密度 930 kg/m^3 以上のポリオレフィン樹脂 (E) を含む、請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

樹脂組成物 100 質量 % 中に、ポリオレフィン樹脂 (D) を $10 \sim 40$ 質量 % およびポリオレフィン樹脂 (E) を $30 \sim 84$ 質量 % 含む、請求項 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項に記載の樹脂組成物を成形してなる、成形体。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物および成形体に関する。更に詳しくは、建築材料や筐体用途に好適に使用することができる熱伝導性に優れた成形体と、成形体を得るための樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保全への対応、未利用エネルギーの活用等の観点から、地中熱エネルギー等の未利用エネルギーの利用が進んでいる。例えば、特許文献1では、地中熱を利用するため採熱、放熱パイプにより流路が形成されている地中熱交換器と、当該地中熱交換器に接続されたヒートポンプとからなり、地中熱交換器を地中に埋設して地中で熱交換する地中熱ヒートポンプが開示されている。当該地中熱ヒートポンプでは、熱効率を高めるため配管に断熱材として発泡ポリエチレンや発泡スチロールの多孔質や緩衝材テープを使用して被覆している。しかし、パイプがポリエチレンやポリブチレンの素材を成形しているため熱伝導率が低く、熱損失が大きいという問題があった。特許文献2、3では、樹脂にカーボンファイバーやカーボンナノファイバーを配合し、パイプの熱伝導率を高めたパイプが開示されているが、炭素繊維は価格が高いために汎用的かつ大量に使用されるインフラ関連の用途には不向きである。また、安価な黒鉛を使用する場合は、単体では曲げ物性が低いため、物性強化剤としてガラス繊維やタルク等の無機フィラーを必要とする。（特許文献4）

【0003】

一方で近年、比較的安価な植物繊維（以下、セルロース繊維ともいう）を熱可塑性樹脂の補強材として使用する技術の研究が進められている（特許文献5）。植物繊維は、炭素繊維やガラス繊維のように人工的に繊維状に合成して使用するのではなく、植物の持つ微小繊維をほぐして使用するものであるため安価であり、環境負荷が少ないといった長所がある。また、焼却廃棄時にガラス繊維は灰として残存し、人体や生物への健康被害が懸念されるが、植物繊維は灰としてほとんど残らないため、健康被害や埋立て処理等の問題が生じず環境に負荷を与えない材料として注目を集めている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2001-289533号公報

【特許文献2】特開2004-198098号公報

【特許文献3】特開2010-190471号公報

【特許文献4】特開2015-193735号公報

【特許文献5】特開2014-193959号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

強化材を含まない黒鉛のみのパイプは、機械強度が不足する問題があった。また、カーボンファイバーを使用したパイプは、熱伝導率が不足するという問題があるだけでなく、高価なため実用的には不向きという問題があった。また、低密度のポリオレフィンを加える場合は、曲げ強度及び弾性率が不足するという問題があり、ガラス繊維やマイカといった無機強化材を含むという必要があった。しかし、ガラス繊維を使用した樹脂組成物は熱伝導性が低く、分散不良となりやすく、ガラス繊維が混練中に粉碎されて所望の物性が得られない等の問題があった。

【0006】

本発明は、良好な熱伝導性、成形加工性を有し、機械強度が良好な成形体を形成できる樹脂組成物および成形体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、平均繊維径が10～3000nmのセルロース繊維(A)、平均粒子径が50～150μmの黒鉛(B)およびポリオレフィン樹脂(C)を含み、セルロース繊維(A)を樹脂組成物100質量%中に1～30質量%含み、黒鉛(B)を樹脂組成物100質量%中に5～30質量%含む、樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は、セルロース繊維(A)および黒鉛(B)の合計量が、樹脂組成物100質量%中、6～45質量%である、上記樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、ポリオレフィン樹脂(C)が、密度930kg/m³未満のポリオレフィン樹脂(D)と密度930kg/m³以上のポリオレフィン樹脂(E)を含む、上記樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、樹脂組成物100質量%中に、ポリオレフィン樹脂(D)を10～40質量%およびポリオレフィン樹脂(E)を30～84質量%含む、上記樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、上記樹脂組成物を成形してなる、成形体に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明により、良好な熱伝導性、機械強度をもつ成形体を形成できる樹脂組成物および成形体を提供できるようになった。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

本発明の樹脂組成物は、平均繊維径が10～3000nmのセルロース繊維(A)、平均粒子径50～150μmの黒鉛(B)、ポリオレフィン樹脂(C)を含む。

【 0 0 1 4 】

<セルロース繊維(A)>

セルロース(cellulose)とは、分子式(C₆H₁₀O₅)_nで表される炭水化物であるが、本明細書でいうセルロース繊維(A)とは、分子状のものとは異なり、溶剤に難溶の平均繊維径10～3000nmの繊維状のセルロースを指す。

【 0 0 1 5 】

セルロース繊維(A)は、平均繊維径10～3000nmであり、10～1000nmが好ましく、100～500nmがより好ましく、100～300nmがさらに好ましい。平均粒子径が10nm以上になることで、セルロース繊維同士のネットワーク構造が形成しやすくなり、成形体の曲げ弾性率が向上すること、成形体表面をより平滑にすることができる。また、平均粒子径が3000nm以下になることで重量あたりの繊維の本数が増えて機械的特性に優れる。成形体表面が平滑であると、美観に優れるため、パソコン、携帯電話およびエアコン室内機等のように人の目に触れる用途に好適に使用できる。

【 0 0 1 6 】

セルロース繊維(A)のアスペクト比は、30～10000であることが好ましく、50～5000であることがより好ましく、50～1000であることがさらに好ましい。アスペクト比は、平均繊維長を平均繊維径で除した数値である。

上記の範囲にすることで、セルロース繊維の分散が容易となり、良好な外観や機械物性向上といった性能が発現しやすい。尚、上記の平均繊維長および平均繊維径は、電子顕微鏡で観察した任意のセルロース繊維10本の平均値である。

【 0 0 1 7 】

セルロース繊維(A)を製造するには、一般的には、セルロース繊維含有材料をリファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー、二軸押し出し機等に

10

20

30

40

50

より磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化して製造される。また、微生物（例えば、酢酸菌（アセトバクター））を利用して製造することもできる。さらに、市販品を利用することも可能である。セルロース繊維（Ａ）の原料としては、植物（例えば広葉樹や針葉樹からなる木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農作物残廃物、布、パルプ、再生パルプ、とうもろこし、古紙）が挙げられる。特に、古紙や木材から作製されるパルプを高圧ホモジナイザーもしくは二軸押出し機で解繊する方法が、安価であり、繊維凝集物が少なく、解繊できるため好ましい。特にナノレベルまで解繊する場合は、上記の装置を複数回使用することによって段階的に解繊することが好ましく、繊維径を大きくする場合は、装置の使用回数を減らすことで調整できる。

【００１８】

10

本発明中のセルロース繊維（Ａ）は、リグニンを含んでも良い。リグニンとは、植物に含まれる高分子フェノール性化合物である。リグニンを含んだセルロース繊維をリグノセルロースと呼ぶこともある。

【００１９】

本発明中のセルロース繊維（Ａ）は、樹脂組成物１００質量％中に、１～３０質量％含むことが好ましく、５～２０質量％含むことがより好ましい。上記の範囲内であると、セルロース繊維の分散が容易となり、良好な外観や機械物性向上といった性能が発現しやすい。

【００２０】

セルロース繊維（Ａ）は、セルロース繊維表面の水酸基が一部変性されたカルボキシル基が導入されたものであっても良い。セルロース繊維にカルボキシル基を導入する方法としては、セルロース繊維と、カルボキシル基を有する化合物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物、カルボキシル基を有する化合物の酸イミド、またはカルボキシル基を有する化合物の誘導体とを反応させる方法、セルロースの水酸基を酸化する方法等が挙げられる。

20

【００２１】

上記カルボキシル基を有する化合物の誘導体としては、特に限定されないが、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物、酸イミド、酸ハロゲン化物やエステル等のカルボキシル基を有する化合物の誘導体が挙げられる。

【００２２】

30

カルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等が挙げられる。

カルボキシル基を有する化合物の酸イミドとしては、マレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸のイミドが挙げられる。

カルボキシル基を有する化合物の酸ハロゲン化物としては、クロロ酢酸、プロモ酢酸等の酢酸ハロゲン化物等が挙げられる。

【００２３】

一方、セルロースの水酸基を酸化する方法としては、Ｎ－オキシル化合物を酸化触媒とし、共酸化剤を作用させる方法（ＴＥＭＰＯ酸化）、紫外線を照射する方法、コロナ放電処理等が挙げられる。この中でも、セルロース繊維を劣化させずに水酸基を酸化させられるＴＥＭＰＯ酸化が好ましい。

40

【００２４】

セルロース繊維（Ａ）は、ポリオレフィン樹脂との親和性を向上させるために、表面処理剤（例えばシラン化合物）を使用して表面に被覆層を形成しても良い。

シラン化合物としては、 γ - (２ - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤； γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシジル基含有シランカップリング剤； γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シランカ

50

ップリング剤；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン等のビニル基含有シランカップリング剤； γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン等の（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤等を挙げることができる。アルコキシシランとしてはメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。尚、シラン化合物を反応させる場合、セルロース繊維を酸化又はアセチル化することで、シラン化合物により有機置換基が導入しやすくなるため、あらかじめ酸化又はカルボキシル基を導入することが好ましい。表面処理剤は、単独あるいは２種以上を併用できる。

【 0 0 2 5 】

前記被覆層の形成は、直接処理法（例えば乾式法、スラリー法、スプレー法等）、インテグラルブレンド法（例えば直接法、マスターバッチ法等）、ドライコンセントレート法等の公知の方法を使用できる。また、セルロース繊維（Ａ）の製造過程である水中での解繊過程で表面処理剤を加える方法をとることが出来る。

【 0 0 2 6 】

セルロース繊維（Ａ）は、一般的に水を使用しながら解繊されるため、解繊直後は水中に分散した状態である。しかし、樹脂との溶融混練時には１００以上となる事が多いため、水を除去した状態の粉末状セルロース繊維を使用することが好ましい。粉末状セルロース繊維としては、例えば、セルロース繊維の水分散液をそのまま乾燥させた乾燥物や該乾燥物を機械処理で粉末化したもの、セルロース繊維の水分散液をアセトン、アルコール等の非水系溶媒と混合させてセルロース繊維を凝集させ、その凝集物を乾燥させたもの、セルロース繊維の水分散液を公知のスプレードライ法により粉末化したもの、セルロース繊維の水分散液を公知のフリーズドライ法により粉末化したもの等が挙げられる。上記スプレードライ法は、上記セルロースナノファイバーの水分散液を気中で噴霧し乾燥させる方法である。特に、セルロース繊維が酸化又はカルボキシル基が導入されている場合、アセトン、アルコール等の非水系溶媒と混合させてセルロース繊維を凝集させ、その凝集物を乾燥させる方法が好ましい。市販の粉末状セルロース繊維としては、日本製紙ケミカル社製のＫＣフロック、旭化成ケミカルズ社製のセオラス、ＦＭＣ社製のアビセル等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

< 黒鉛（Ｂ） >

黒鉛（Ｂ）は、平均粒子径５０～１５０ μm であり、８０～１２０ μm が好ましい。平均粒子径が５０ μm 以上になることで良好な熱伝導性が得られる。また、平均粒子径が１５０ μm 以下になることで良好な機械物性が得られる上、成形体の表面を平滑にできる。なお平均粒子径は、電子顕微鏡で観察した黒鉛粒子の最長長さ１０個の平均値である。

【 0 0 2 8 】

黒鉛（Ｂ）は、樹脂組成物中に５～３０質量％含むことは好ましく、５～２０質量％含むことがさらに好ましい。

【 0 0 2 9 】

黒鉛（Ｂ）は、鱗状黒鉛、薄片黒鉛、熱分解黒鉛、熱膨張処理を施した黒鉛（以下、膨張化黒鉛ともいう）が使用でき、単独または２種以上を併用することもできる。膨張化黒鉛または熱分解黒鉛を使用する事が好ましい。

【 0 0 3 0 】

膨張化黒鉛とは、鉱物として天然に産出される鱗状黒鉛、土壌黒鉛、および塊状黒鉛等の天然黒鉛、ならびに石油コークス、石油ピッチ、無定形炭素等を２０００以上で熱処理

10

20

30

40

50

し、不規則な配列の微小黒鉛結晶の配向を人工的に行った人造黒鉛を、化学薬品浸漬または電気酸化処理を行うことで得た黒鉛である。化学薬品浸漬は黒鉛原料を多量の濃硫酸等に浸漬し、さらに濃硝酸、重クロム酸カリウム、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、過酸化水素等の酸化剤を添加して処理することにより黒鉛層間化合物を生成し、次いで水洗いした後に800～1000で急速過熱し、膨張させる方法である。前記電気酸化処理法は黒鉛原料を硫酸等の電解液中で処理し、次いで水洗いした後に800～1000で急速過熱し、膨張させる方法である。

このように熱膨張処理を施した後、粉碎した黒鉛が、熱膨張処理を施した黒鉛である。なお粉碎は、熱膨張処理を施した黒鉛をロール、プレス等を用いて加圧圧縮しシート状とした後に粉碎してもよい。加圧圧縮及び粉碎時に、任意の嵩密度に調整することができる。市販品では、伊藤黒鉛工業社製の膨張化黒鉛ECシリーズが挙げられる。一方、熱分解黒鉛は、粉末コークスを3000で熱処理し、黒鉛化した後、粉碎して得られる黒鉛である。

【0031】

黒鉛(B)は、かさ密度が $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.15 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。かさ密度を 0.1 g/cm^3 以上にすることで成形加工性がより向上する。また、かさ密度を 0.4 g/cm^3 以下にすることで熱伝導性がより向上する。なお、かさ密度とはASTM 32990に準拠して測定した数値である。

【0032】

また黒鉛(B)は、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。比表面積を $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすることで、黒鉛の分散性をより向上することで、成形体の平滑性がより向上する。なお、比表面積とはASTM 3037-89に準拠して測定した数値である。

【0033】

黒鉛(B)は、ポリオレフィン樹脂との親和性を向上させるために、表面処理剤(例えば前記シラン化合物)を使用して表面に被覆層を形成してもよい。

【0034】

前記被覆層の形成は、直接処理法(例えば乾式法、スラリー法、スプレー法等)、インテグラルブレンド法(例えば直接法、マスターバッチ法等)、ドライコンセントレート法等の公知の方法を使用できる。このうち簡易的に処理ができる方法として、直接処理法が好ましく、乾式法がより好ましい。

【0035】

乾式法の一例を説明すると、例えば黒鉛をヘンシェルミキサーで攪拌・混合しながら表面処理剤を滴下あるいは噴霧しながら混合し、必要に応じて加熱処理する方法が挙げられる。被覆層形成後の黒鉛は、凝集する場合があるためボールミル等で粉碎することが好ましい。なお、表面処理剤の滴下や噴霧を行う際にアルコール等の有機溶剤で希釈してから被覆層を形成することも好ましい。

【0036】

セルローズ繊維(A)および黒鉛(B)の合計量は、樹脂組成物100質量%中、6～45質量%であることが好ましく、15～30質量%であることがより好ましい。上記範囲内であると、分散性がより簡便になり、ブツの発生を抑制できる。

【0037】

<ポリオレフィン樹脂(C)>

ポリオレフィン樹脂(C)は、密度 930 kg/m^3 未満のポリオレフィン樹脂(D)および密度 930 kg/m^3 以上のポリオレフィン樹脂(E)を含むことが好ましい。尚、密度はJIS K 7112に準拠して測定した数値を指す。ポリオレフィン樹脂(D)/ポリオレフィン樹脂(E) = $1/99 \sim 50/50$ (質量比)の範囲にあることが好ましく、 $5/95 \sim 30/70$ の範囲にある場合がさらに好ましい。また、樹脂組成物100質量%中に、ポリオレフィン樹脂(D)を10～40質量%およびポリオレフィン樹脂(E)を30～84質量%含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0038】

ポリオレフィン樹脂(D)は、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状超低密度ポリエチレン樹脂等、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、ならびに α -オレフィンとエチレンないしプロピレンとの共重合体等が挙げられ、単独または複数用いても良い。ポリオレフィン樹脂(D)を使用することで黒鉛(B)を分散し易くなる。これらの中でも直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレンが好ましい。なお低密度とは、 920 kg/m^3 以下を指し、超低密度とは、 900 kg/m^3 以下を指す。

【0039】

ポリオレフィン樹脂(E)は、例えば、高密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン、エチレン-プロピレンのランダム、ブロックあるいはグラフト共重合体、 α -オレフィンとエチレンないしプロピレンの共重合体等が挙げられ、単独または複数用いても良い。これらの中でも高密度ポリエチレン樹脂が好ましい。なお高密度とは、 930 kg/m^3 を超えるものを指す。

【0040】

ポリオレフィン樹脂(C)には、必要に応じてポリオレフィン樹脂を変性させて極性を付与した極性ポリオレフィン樹脂を使用しても良い。セルロース繊維(A)及び黒鉛(B)は、表面に極性基(水酸基)を持つため、極性ポリオレフィンが分散剤として働くためである。極性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、高圧高温化で酸素と反応させた酸化ポリエチレン、モンタンワックス、無水マレイン酸変性エチレンオリゴマーなどのマレイン酸変性エチレンオリゴマー；エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレンなどのマレイン酸変性ポリエチレンなどの不飽和カルボン酸変性ポリエチレン系樹脂；無水マレイン酸変性プロピレンオリゴマーなどのマレイン酸変性プロピレンオリゴマー；プロピレン-アクリル酸共重合体、プロピレン-メタクリル酸共重合体、プロピレン-アクリル酸エステル共重合体、プロピレン-メタクリル酸エステル共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどのマレイン酸変性ポリプロピレンなどの不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン系樹脂が挙げられ、マレイン酸変性ポリエチレン系樹脂やマレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂などのマレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸変性ポリエチレン系樹脂や無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂などの無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂がより好ましい。なお、マレイン酸変性ポリエチレン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂にマレイン酸がグラフト重合されてなり、マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂は、ポリプロピレン系樹脂にマレイン酸がグラフト重合されてなる。無水マレイン酸変性プロピレンとしては、三洋化成工業社製ユーメックスシリーズが挙げられ、マレイン酸変性ポリエチレンとしては、アルケマ社製オレヴァックシリーズが挙げられる。極性ポリオレフィン樹脂は、樹脂組成物全体を100%とした時に、1~7%配合することが好ましい。

【0041】

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物100重量%中、セルロース繊維(A)1~30質量%、黒鉛(B)を5~30質量%、ポリオレフィン樹脂(C)を40~94質量%含むことが好ましく、セルロース繊維(A)5~15質量%、黒鉛(B)を5~20質量%、ポリオレフィン樹脂(C)を65~90質量%含むことがさらに好ましい。

【0042】

本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、各種添加剤を配合できる。

【0043】

各種添加剤は、成形品を使用する用途等により適宜選択でき、熱安定剤、可塑剤、分散剤、相溶化剤、滑剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、離型剤、ポリエチレンワックス等の滑剤、顔料、無機充填剤(タルク、マイカ、クレー、ワラストナイト、炭酸カルシウムなど)、発泡剤(有機系、無機系、マイクロカプセル系など)、難燃剤(ハロゲン系、リン酸エステル系、金属塩系、赤リン、金属水和物など)難燃助剤、摺動剤(PTFE粒子など)、蛍光増白剤、蓄光顔

10

20

30

40

50

料、蛍光染料、帯電防止剤、流動改質剤、結晶核剤、無機及び有機の抗菌剤、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸収剤およびフォトリソミック剤などを、単独または2種類以上を組み合わせて配合できる。

【0044】

本発明の樹脂組成物は、セルロース繊維(A)、黒鉛(B)、ポリオレフィン樹脂(C)を溶融混練することで製造できる。前記溶融混練は、バンバリーミキサーのような回分式混練機、ならびに二軸押出機、単軸押出機およびローター型二軸混練機等の公知の混練装置を使用できる。また、樹脂組成物の形態は、限定されないが、ペレット状、パウダー状およびビーズ状が一般的である。

【0045】

本発明の成形品は、前記樹脂組成物を溶融・混練し、成形機を使用して得ることができる。成形方法は、公知の方法が使用できる。例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、カレンダー成形、Tダイ成形、インフレーション成形、圧縮成形、パイプ押出成形、ラミネート成形、および真空成形などが挙げられる。

【0046】

本発明の成形品は、建築材料用途であると、例えば、地中熱交換用熱交換パイプ、搬送材[コンテナ、フレキシブルコンテナ、台車、トレー、キャリアテープ、パレット、シートスキッド(自動車シート搬送用)、ストレッチフィルム(荷崩れ防止用)、結束バンド、発泡緩衝材、エアーキャップ(緩衝材)など]、生活資材用成形品[家具(椅子、机、ハンガー等)、住宅等の建材(玄関・室内等の各種ドア、内・外壁材、天井材、屋根材、タイル等)]が挙げられる。

【0047】

筐体用途であると、例えば、容器および包装材[食料品(生鮮食料品、加工食料品、清涼飲料等)用容器および包装材、雑貨(食器、玩具、文房具、電気部品、家電品、家具、嗜好品等)用容器および包装材、薬品(工業用薬品、医薬品等)用容器および包装材、自動車用部品[インスツルメントパネル、ドアトリム、ピラー等の内装材、バンパー等の外装材、ガソリントank、バルブ等の内部部品等]、家電製品[テレビ、録画再生機(ビデオ、ハードディスク、DVD、BD等)、パソコン機器[パソコン本体、ディスプレイ(CRT、液晶、プラズマ、プロジェクターおよび有機EL等)、ノートパソコン、プリンター、記録媒体ドライブ(ハードディスク、MO、メモリーカード、CD、DVD、BD、フレキシブルディスク等)、記録媒体(USBメモリー、ICカード等)筐体、マウスなどの筐体および内部部品]の筐体、小型携帯機器[無線機、携帯電話、PHS、PDA、スマートフォン、携帯ゲーム機およびゲームソフト、テレビ、ナビゲーション機器、GPS機器、ヘッドホンステレオ、光学カメラ、デジタルカメラ電子辞書および計算機、リチウムイオン充電器などの筐体および内部部品等]の筐体、事務用機器[コピー、ファクシミリ、スキャナおよびそれらの複合機、シュレッダー、紙折機、電子黒板、タイムレコーダー、ネットワークカメラ、喫煙カウンター、ラベルライター、電子レジスタ、電子チェックライター、ラミネーターおよび製本機など]の筐体、遊技機[アーケード型ゲーム機、パチンコ、スロットマシンなど]の筐体、医療機器[ドライイメージャー、医療カルプリンター、医療カルレコーダー、医療カルカメラ、X線テレビシステム、CTスキャナシステム、マンモグラフィシステム、血管撮影システムおよび超音波診断システムなどの筐体などで使用することができる。

【0048】

これらの中でも、熱伝導性と機械物性に優れるため、地中熱交換用熱交換パイプや筐体使用される成形品が好ましい。

【実施例】

【0049】

以下に、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下「質量%」は「%」と記載する。以下の実施例及び比較例で用いた原料を説明する。セルロース繊維(A)の性状を

10

20

30

40

50

表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

< セルロース繊維 (A - 1 ~ A - 4) の製造 >

旭化成ケミカル社製のセオラス K G - 1 0 0 0 を 1 0 0 g とエタノール 1 0 0 0 m L を加えて、アイメックス社製 3 本ロールミル [B R - 2 3 0 V] を用いて、2 0 回繰り返し通過させた後に真空乾燥させ、粉末状のセルロース繊維 (A - 1) を得た。繰り返し機械を通過させる回数を調整することにより、平均繊維径の異なる A - 2、A - 3、A - 4 を得た。

【 0 0 5 1 】

< アセチル化セルロース繊維 (A - 5) の製造 >

日本製紙ケミカル社製の K C フロック 5 0 g と T E M P O (S i g m a A l d r i c h 社製) 1 5 0 m g と臭化ナトリウム 1 0 0 0 m g を溶解した水溶液 5 0 0 m l に加え、均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素 5 %) 5 0 m l と亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素 5 %) を添加した後、p H を 1 0 に調整し、酸化反応を開始した。p H 1 0 に調整しながら、2 時間反応した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗し、真空乾燥することで、粉末状の酸化セルロース繊維 (A - 5) を得た。

【 0 0 5 2 】

< 疎水化セルロース繊維 (A - 6) の製造 >

アセチル化セルロース繊維 (A - 5) 5 0 g とヘキシルトリエトキシシラン (東京化成工業社製) 5 g をエタノール 3 0 0 m L 中で、6 0 でマグネチックスターラーを用いて加熱攪拌を 1 時間おこなった。その後、真空乾燥により溶媒を除去することで、疎水化セルロース繊維 (A - 6) を得た。

【 0 0 5 3 】

(A - 7) セルロース繊維 (旭化成ケミカル社製、セオラス K G - 1 0 0 0、平均繊維系 4 5 0 0 n m)

黒鉛 (B) の性状を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

< ポリオレフィン樹脂 (D) >

D - 1 : 直鎖状低密度ポリエチレン (日本ポリエチレン社製 K J 6 4 0 T、密度 8 8 0 k g / m³、M F R = 3 0 g / 1 0 m i n、融点 5 8)

D - 2 : 直鎖状低密度ポリエチレン (プライムポリマー社製エポリユー S P 0 5 1 0、密度 9 0 3 k g / m³、M F R = 1 . 2 g / 1 0 m i n、融点 9 8)

E - 3 : ポリプロピレン樹脂 (P P、密度 9 0 0 k g / m³、M F R = 5 g / 1 0 m i n、融点 1 2 0)

【 0 0 5 5 】

< ポリオレフィン樹脂 (E) >

E - 1 : 高密度ポリエチレン樹脂 (プライムポリマー社製ハイゼックス 7 0 0 0 F、密度 9 5 2 k g / m³、M F R = 0 . 0 4 g / 1 0 m i n、融点 1 3 1)

E - 2 : 高密度ポリエチレン樹脂 (プライムポリマー社製ハイゼックス 3 3 0 0、密度 9 5 8 k g / m³、M F R = 1 g / 1 0 m i n、融点 1 3 3)

【 0 0 5 6 】

< 添加剤 (F) >

F - 1 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (三洋化学工業社製 ユーメックス 1 0 0 1)

F - 2 : ガラス繊維 (日東紡製カットファイバー E - 3 0 1、平均繊維系 1 0 μ m)

【 0 0 5 7 】

[実施例 1]

[樹脂組成物の製造]

セルロース繊維 (A - 1) 1 0 質量%、黒鉛 (B - 2) 1 0 質量%と、ポリオレフィン

10

20

30

40

50

樹脂（D - 1）15質量%と、ポリオレフィン樹脂（E - 1）65質量%を、ヘンシェルミキサーに投入し、温度20、時間3分の条件でプレミックスした後、スクリュウ直径30mm、L/D（スクリュウ径/スクリュウ長さ）=38~42の押出機に供給し、回転数200rpm、設定温度190の条件で熔融混練し、押し出したものをペレタイザーでカットしてペレット状の樹脂組成物を得た。

【0058】

〔評価方法〕

得られた樹脂組成物を使用して下記の評価項目について試験を行った。その結果を表5及び表6に示す。

【0059】

〔熱伝導率〕

樹脂組成物を熱プレスシート成形機に投入し200に加熱して、縦40mm・横40mm・厚み1.5mmのシートを8枚作製し、ホットディスク放熱物性測定装置（TPS-500 京都電子工業社製）を使用して、直径7mmφのセンサーの上下にシートを4枚ずつ重ね、熱伝導率（単位：W/m・K）を測定した。熱伝導率が高い程、熱交換効率、放熱性が良好である。

【0060】

〔引張破壊点伸び率〕

樹脂組成物を熱プレスシート成形機に投入し200に加熱して、縦200mm・横200mm・厚み1.5mmのプレスシートを作成後、2号ダンベル型に打抜いて試験片とした。引張り速度100mm/分の条件で、JIS K-7127に準じて、引張破壊点伸び率を測定した。試験前の試験片を伸び率100%とした。伸び率が大きいと、成形体の柔軟性が上がり、衝撃を加えた際に割れやヒビが出来にくくなる。200%以上が好ましい。

【0061】

〔曲げ強度及び曲げ弾性率〕

射出成形機（東芝機械社製）を用いて、樹脂組成物を温度190にて短冊試験片に成形した。短冊試験片は、JIS K 7139 記載のタイプB2（縦80mm×横10mm×厚さ4mm）の規格に則った。作製した短冊試験片をJIS K 7171 準じて、全自動曲げ試験機ベントグラフII（東洋精機社製）を用いて、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。曲げ強度及び曲げ弾性率が高いほど剛性が増し、成形物に荷重がかかった際に変形しにくくなる。曲げ強度は、20MPa以上であることが好ましい。曲げ弾性率は、1000MPa以上であることが好ましい。

【0062】

〔比重測定〕

樹脂組成物を熱プレスシート成形機に投入し200に加熱して、縦200mm・横200mm・厚み1.5mmのプレスシートを作成後、縦80mm×横60mmの長方形に打ち抜いた試験片を、JIS K 7112に準拠してアルキメデス法にて測定した。

【0063】

〔表面平滑性〕

樹脂組成物をスパイラルダイパイプ成形機（東洋精機社製）に投入し、成形温度190、スクリュウ回転数80rpmで熔融し押出成形することで、直径20mm、厚さ1.5mmのパイプ状の成形品を得た。

得られたパイプの表面を観察し、以下の基準で表面平滑性を評価した。なお評価基準AおよびBが実用レベルである。

A：パイプの表面が平滑である 良好

B：パイプの表面に高さ0.2mm未満の凹凸がある 実用可

C：パイプの表面に高さ0.2mm以上の凹凸もしくは穴がある 実用不可

セルロース繊維（A）及び黒鉛（B）の凝集物が存在すると表面平滑性にかける。表面平滑性が良好であれば、樹脂中にセルロース繊維及び黒鉛が均一に分散していることを意味

10

20

30

40

50

する。

【 0 0 6 4 】

[実施例 2 ～ 1 7、比較例 1 ～ 5]

実施例 1 の原料を表 3 および表 4 に記載した組成に変更した以外は、実施例 1 と同様に行うことでペレット状の樹脂組成物を作成し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5、表 6 に示す。尚、表 3、4 中の数値は質量％を表し、空欄は配合していないことを表す。

表 5 および表 6 の結果から、特定のポリオレフィン中に特定のセルロース繊維を配合することにより、黒鉛単体を配合する場合と比べて、熱伝導率と機械物性と表面平滑性が向上した。黒鉛とセルロース繊維を特定量組み合わせることにより、機械強度だけではなく熱伝導率も向上する驚くべき効果があることが示唆された。

10

一方、比較例 1 ～ 5 の樹脂組成物を使用した成形品は、熱伝導性、表面平滑性、機械強度の全て満たすものがなかった。

ただし、実施例 2、3、および 1 3 は参考例である。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

表1

セルロース 繊維 (A)	種類	平均繊維径	状態
		nm	
A-1	セルロース繊維	300	粉末
A-2	セルロース繊維	1500	粉末
A-3	セルロース繊維	30	粉末
A-4	セルロース繊維	100	粉末
A-5	アセチル化セルロース繊維	100	粉末
A-6	疎水化セルロース繊維	100	粉末
A-7	セルロース繊維	4500	粉末

20

【 0 0 6 6 】

30

【 表 2 】

表2

黒鉛 (B)	種類	平均粒子径	かさ密度	比表面積
		μm	g/cm^3	m^2/g
B-1	膨張化黒鉛	50	0.20	26.8
B-2	膨張化黒鉛	80	0.15	24.8
B-3	膨張化黒鉛	100	0.17	25.0
B-4	膨張化黒鉛	100	0.37	25.0
B-5	膨張化黒鉛	120	0.18	24.2
B-6	膨張化黒鉛	150	0.17	23.0
B-7	熱分解黒鉛	100	0.20	25.1

40

【 0 0 6 7 】

【表 3】

表3

	実施例																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A-1	10	2	25						10	10	10	10	10	10	10	10	10
A-2				10													
A-3					10												
A-4						10											
A-5							10										
A-6								10									
B-1	10	25	7	10	10	10	10	10							10	10	10
B-2									10								
B-3										10							
B-4											10						
B-5												10					
B-6													10				
B-7														10			
D-1	15	36	17	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	5			25
D-2															25		
D-3																15	
E-1	65	37	51	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	75	55		50
E-2																65	
F-1																	5

10

【 0 0 6 8 】

20

【表 4】

表4

	比較例				
	1	2	3	4	5
A-1	40	5			
A-7			10		
B-1	5	40	10	10	
D-1	20	20	20	20	15
E-1	35	35	60	70	65
F-2					10

30

【 0 0 6 9 】

40

【表 5】

表5

		熱伝導率	引張破壊点 伸び率	曲げ強度	曲げ弾性率	比重	表面平滑性
		W/m・K	%	MPa	MPa	g/cm ³	
実施例	1	1.07	450	22.3	1790	0.97	A
	2	2.67	275	22.6	1590	0.98	B
	3	1.18	325	22.1	1920	0.97	B
	4	1.10	450	22.1	1820	0.96	A
	5	1.09	425	22.5	1910	0.96	A
	6	1.10	400	22.3	1760	0.96	A
	7	1.11	425	23.4	1940	0.96	A
	8	1.08	425	24.2	1960	0.96	A
	9	1.14	400	21.9	1740	0.96	A
	10	1.15	450	22.5	1730	0.96	A
	11	1.08	425	22.1	1760	0.96	A
	12	1.14	400	22.7	1790	0.96	A
	13	1.15	375	22.4	1730	0.96	B
	14	1.90	475	22.6	1720	0.96	A
	15	1.13	400	22.8	1690	0.96	A
	16	1.07	450	22.4	1820	0.96	A
	17	1.16	425	23.0	1890	0.96	A

10

20

【 0 0 7 0 】

【表 6】

表6

		熱伝導率	引張破壊点 伸び率	曲げ強度	曲げ弾性率	比重	表面平滑性
		W/m・K	%	MPa	MPa	g/cm ³	
比較例	1	0.61	100	22.2	1550	1.15	パイプ成形不可
	2	3.57	100	16.0	1490	1.26	パイプ成形不可
	3	0.92	375	20.1	1000	0.96	C
	4	0.91	500	15.0	960	0.96	B
	5	0.91	150	20.1	1700	1.33	C

30

フロントページの続き

審査官 北田 祐介

- (56)参考文献 特開2015-193735(JP,A)
特開2011-006598(JP,A)
特開2015-059206(JP,A)
特開2012-214563(JP,A)
特開2016-079311(JP,A)
特開2013-014741(JP,A)
特開2016-110101(JP,A)
国際公開第2016/043146(WO,A1)
特開2015-052052(JP,A)
特開2016-216605(JP,A)
特開2016-176052(JP,A)
特開2014-193959(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K

CAplus/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)