



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098576
(43) 공개일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 1/02 (2006.01) *B29B 13/06* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08L 59/00 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *C08L 93/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 1/02 (2013.01)
B29B 13/065 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7019801
- (22) 출원일자(국제) 2017년09월08일
 심사청구일자 2018년07월11일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/032561
- (87) 국제공개번호 WO 2018/123150
 국제공개일자 2018년07월05일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-256445 2016년12월28일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

- (71) 출원인
아사히 가세이 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
- (72) 발명자
미요시 다카야키
 일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
야마사키 나오야키
 일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

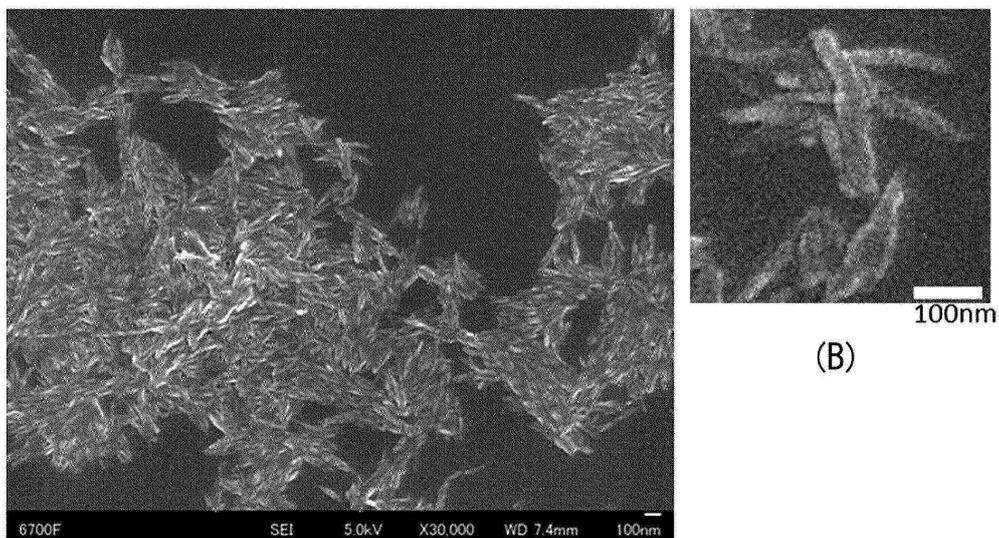
전체 청구항 수 : 총 51 항

(54) 발명의 명칭 **셀룰로오스 함유 수지 조성물 및 셀룰로오스 제제**

(57) 요약

본 개시는, 양호한 유동성 및 기계 특성을 보이는 수지 조성물, 이 수지 조성물을 제공하는 셀룰로오스 제제, 그리고 이 수지 조성물로 형성되는 수지 펠릿 및 수지 성형체에 관한 것이다. 일 양태에 있어서, 수지 조성물은 열가소성 수지와 셀룰로오스 성분을 포함하고, 이 셀룰로오스 성분은 셀룰로오스 위스커와 셀룰로오스 파이버를 포함한다. 일 양태에 있어서, 수지 조성물은 열가소성 수지와 셀룰로오스 성분을 포함하고, 이 수지 조성물의 선행창 계수의 변동 계수가 15% 이하이며, 상기 수지 조성물의 인장 파단 강도의 변동 계수가 10% 이하이다. 일 양태에 있어서, 셀룰로오스 제제는 셀룰로오스 입자와 유기 성분을 포함한다. 일 양태에 있어서, 수지 조성물은 열가소성 수지, 셀룰로오스 입자, 유기 성분 및 계면형성제를 포함한다. 일 양태에 있어서는 상기 유기 성분이 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/12 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08L 59/00 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
C08L 77/00 (2013.01)
C08L 93/04 (2013.01)

(72) 발명자

우에노 고이치

일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

산다 다카시

일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

나가타 가즈야

일본 939-0398 도야마켄 이미즈시 구로카와 5180

고쿠리츠 다이가쿠 호우진 도야마켄리츠 다이가쿠
나이

사나다 가즈아키

일본 939-0398 도야마켄 이미즈시 구로카와 5180

고쿠리츠 다이가쿠 호우진 도야마켄리츠 다이가쿠
나이

(30) 우선권주장

JP-P-2017-061190 2017년03월27일 일본(JP)

JP-P-2017-136947 2017년07월13일 일본(JP)

JP-P-2017-138439 2017년07월14일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 수지 100 질량부와 셀룰로오스 성분 0.1~100 질량부를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커와 L/D비가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함하는 것인 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 성분의 총 질량에 대한 상기 셀룰로오스 위스커의 비율이 50 질량% 이상인 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스 성분의 직경이 500 nm 이하인 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 위스커의 결정화도 및 상기 셀룰로오스 파이버의 결정화도가 각각 55% 이상인 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 위스커의 중합도가 100 이상 300 이하인 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 파이버의 중합도가 400 이상 3500 이하인 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여, 동적 표면 장력이 60 mN/m 이하인 유기 성분을 50 질량부 이하의 양으로 추가로 포함하는 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기 성분이 계면활성제인 수지 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 유기 성분의 정적 표면 장력이 20 mN/m 이상인 수지 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 수지 조성물.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 성분이 폴리옥시에틸렌 유도체인 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물의 인장 파단 강도의 변동 계수(표준 편차/산술

평균치)가 10% 이하인 수지 조성물.

청구항 13

열가소성 수지 100 질량부와 셀룰로오스 성분 0.1~100 질량부를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물의 0℃~60℃ 범위에서의 선팡창 계수의 변동 계수(표준 편차/산술 평균치)가 15% 이하이고, 상기 수지 조성물의 인장 파단 강도의 변동 계수가 10% 이하인 수지 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 셀룰로오스 성분은 열가소성 수지 100 질량부에 대하여 0.1~20 질량부인 수지 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커와 L/D비가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함하는 것인 수지 조성물.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커를, 상기 셀룰로오스 성분 100 질량%에 대하여 50 질량%~98 질량%의 양으로 포함하는 것인 수지 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물의 인장 항복 강도가 상기 열가소성 수지의 인장 항복 강도의 1.1배 이상인 수지 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물의 0℃~60℃ 범위에서의 선팡창 계수가 50 ppm/K 이하인 수지 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리페닐렌테트라계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수지 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리프로필렌이고, 이 폴리프로필렌의 ISO 1133에 준거하여 230℃에서 측정된 멜트 매스 플로우 레이트(MFR)가 3 g/10분 이상 30 g/10분 이하인 수지 조성물.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리아미드계 수지이고, 이 폴리아미드계 수지의 전체 말단기에 대한 카르복실 말단기 비율([COOH]/[전체 말단기])이 0.30~0.95인 수지 조성물.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리에스테르계 수지이고, 이 폴리에스테르계 수지의 전체 말단기에 대한 카르복실 말단기 비율([COOH]/[전체 말단기])이 0.30~0.95인 수지 조성물.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리아세탈계 수지이고, 이 폴리아세탈계 수지가 0.01~4 몰%의 코모노머 성분을 함유하는 코폴리아세탈인 수지 조성물.

청구항 24

셀룰로오스 입자와 상기 셀룰로오스 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 유기 성분을 포함하는 셀룰로오스 제제로서, 상기 유기 성분이 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는 것인 셀룰로오스 제제.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 유기 성분의 동적 표면 장력이 60 mN/m 이하인 셀룰로오스 제제.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 상기 유기 성분의 용해 파라미터(SP값)가 7.25 이상인 셀룰로오스 제제.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 레이저 회절 입도 분포계에 의해 측정되는 적산 체적 50% 입자경이 10 μm 이하인 셀룰로오스 제제.

청구항 28

제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 평균 중합도가 1000 이하인 셀룰로오스 제제.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스가 결정 셀룰로오스를 포함하는 것인 셀룰로오스 제제.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 결정 셀룰로오스의 평균 L/D가 30 미만, 및/또는 평균 중합도가 500 미만인 셀룰로오스 제제.

청구항 31

제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 제제가 셀룰로오스 파이버를 추가로 포함하고, 상기 셀룰로오스 파이버의 평균 L/D가 30 이상, 및/또는 평균 중합도가 300 이상인 셀룰로오스 제제.

청구항 32

제24항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 제제 중에 존재하는 셀룰로오스의 총 질량에 대한 결정 셀룰로오스의 비율이 50 질량% 이상인 셀룰로오스 제제.

청구항 33

제24항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스를 30~99 질량% 및 상기 유기 성분을 1~70 질량% 포함하는 셀룰로오스 제제.

청구항 34

제24항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 셀룰로오스 제제.

청구항 35

제24항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 성분이 폴리옥시에틸렌 유도체인 셀룰로오스 제제.

청구항 36

제24항 내지 제35항 중 어느 한 항에 기재한 셀룰로오스 제제를 1 질량% 이상 포함하는 수지 조성물.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 셀룰로오스 제제 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상의 양의 계면형성제를 추가로 포함하는 수지 조성물.

청구항 38

제36항 또는 제37항에 있어서, 열가소성 수지를 추가로 포함하는 수지 조성물.

청구항 39

열가소성 수지, 셀룰로오스 입자, 유기 성분 및 계면형성제를 포함하는 수지 조성물로서,
상기 유기 성분이 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖고,
상기 계면형성제의 양이 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상인 수지 조성물.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 유기 성분의 동적 표면 장력이 60 mN/m 이하인 수지 조성물.

청구항 41

제39항 또는 제40항에 있어서, 상기 유기 성분의 용해 파라미터(SP값)가 7.25 이상인 수지 조성물.

청구항 42

제39항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 레이저 회절 입도 분포계에 의해 측정되는, 상기 셀룰로오스 입자의 적산 체적 50% 입자경이 10 μm 이하인 수지 조성물.

청구항 43

제39항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 평균 중합도가 1000 이하인 수지 조성물.

청구항 44

제39항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스가 결정 셀룰로오스를 포함하는 것인 수지 조성물.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 결정 셀룰로오스의 평균 L/D가 30 미만, 및/또는 평균 중합도가 500 미만인 수지 조성물.

청구항 46

제39항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물이 셀룰로오스 파이버를 추가로 포함하고, 상기 셀룰로오스 파이버의 평균 L/D가 30 이상, 및/또는 평균 중합도가 300 이상인 수지 조성물.

청구항 47

제39항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스의 총 질량에 대한 결정 셀룰로오스의 비율이 50 질량% 이상인 수지 조성물.

청구항 48

제39항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물 중의 셀룰로오스의 총량과 상기 유기 성분의 양의 합계 100 질량%에 대하여, 상기 셀룰로오스의 양이 30~99 질량%이고 상기 유기 성분의 양이 1~70 질량%인 수지 조성물.

청구항 49

제39항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수지 조성물.

청구항 50

제1항 내지 제23항 및 제36항 내지 제49항 중 어느 한 항에 기재한 수지 조성물로 형성되는 수지 펠릿.

청구항 51

제1항 내지 제23항 및 제36항 내지 제49항 중 어느 한 항에 기재한 수지 조성물로 형성되는 수지 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 셀룰로오스를 함유하는 수지 조성물 및 셀룰로오스 제제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 수지는 가볍고 가공 특성이 우수하기 때문에, 자동차 부재, 전기·전자 부재, 사무기기 하우징, 정밀 부품 등 다방면에 널리 사용되고 있다. 그러나, 수지 단일체로는 기계 특성, 치수 안정성 등이 불충분한 경우가 많아, 수지와 각종 무기 재료와의 콤포지트가 일반적으로 이용되고 있다.

[0003] 열가소성 수지를 유리 섬유, 탄소 섬유, 탈크, 클레이 등의 무기 충전제인 강화 재료로 강화한 수지 조성물은 비중이 높기 때문에, 그 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 수지 성형체의 중량이 커진다고 하는 문제가 있다.

[0004] 최근 수지의 새로운 강화 재료로서 셀룰로오스가 이용되게 되고 있다.

[0005] 셀룰로오스는, 수목을 원료로 하는 것 외에, 마·면화·케나프·카사바 등을 원료로 하는 것 등 다방면에 걸쳐 있다. 나아가서는, 나타데코코로 대표되는 박테리아 셀룰로오스 등도 알려져 있다. 이들 원료인 천연 자원은 지구상에 대량으로 존재하며, 그 유효 이용을 위해서 셀룰로오스를 수지 중의 필러로서 활용하는 기술이 주목을 받고 있다. 특히, 셀룰로오스 나노 파이버(이하, CNF라고 부르는 경우가 있다)나 셀룰로오스 나노 크리스탈(이하, CNC라고 부르는 경우가 있다)과 같은 셀룰로오스 마이크로피브릴이 주목을 받고 있다.

[0006] 특히 셀룰로오스 I형 결정으로 구성되는 마이크로피브릴은, 기계적 특성이 우수하여, 아라미드 섬유에 필적하는 높은 탄성율과, 유리 섬유 이하의 선팽창 계수를 갖는 것이 알려져 있으며, 더욱이 진밀도가 1.56 g/cm³로, 열가소성 수지의 보강재로서 범용되는 유리(밀도 2.4~2.6 g/cm³)나 탈크(밀도 2.7 g/cm³)와 비교하여 압도적으로 가볍다고 하는 특징이 있다. 그 때문에, 이들 마이크로피브릴을 수지 중에 미분산(微分散)하여 네트워크를 형성할 수 있으면, 우수한 기계적 특성을 수지에 부여할 수 있는 것으로 기대되기 때문에 다양한 검토가 이루어지고 있다.

[0007] 예컨대 특허문헌 1~4에는, 셀룰로오스 나노 파이버라고 불리는 미세한 섬유형 셀룰로오스를 열가소성 수지 중에 분산시키는 기술이 기재되어 있다.

[0008] CNF는, 펄프 등을 원료로 하고, 헤미셀룰로오스 부분을 가수 분해하여 취약 화한 후, 고압 호모게나이저, 마이크로플루이다이저, 볼밀이나 디스크밀과 같은 분쇄법에 의해 해섬(解纖)함으로써 얻어지는 것으로, 수중에서 미세한 나노 분산이라고 불리는 레벨의 고도의 분산 상태나 네트워크를 형성하고 있다.

[0009] 또한, 예컨대 특허문헌 5에는, 셀룰로오스 입자의 수지 중에서의 분산성을 개선하기 위해서, 결정 셀룰로오스의 미분말을 분산제와 열가소성 수지에 분산시키는 기술이 기재되어 있다. 또한 특허문헌 6에는, 로진계 수지에 의해 열가소성 수지와 식물성 섬유의 친화성을 높이는 기술이 기재되어 있다. 특허문헌 7에는, 유지 성분, 실란 커플링제 등을 배합함으로써, 폴리올레핀 중에 셀룰로오스 섬유를 균일 분산되는 기술이 기재되어 있다. 특허문헌 8에는, 로진계 화합물을 셀룰로오스 표면에 수식함으로써 셀룰로오스 복합 재료의 내수성을 개선하는 기술이 기재되어 있다. 특허문헌 9 및 10에는, 특정 HLB치의 논이온 계면활성제를 배합함으로써 열가소성 수지에의 CNF의 분산성을 개선하는 기술이 기재되어 있다. 또한 특허문헌 11에는, 수지 친화 세그먼트와 셀룰로오스 친화 세그먼트를 갖는 공중합체의 분산제를 배합함으로써 셀룰로오스의 수지 중에서의 분산성을 개선하는 기술이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 제2011/058678호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제공개 제2016/199923호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공표 평9-505329호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공개 2008-001728호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허공개 2006-282923호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허공개 2002-294080호 공보
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 특허공개 2000-264975호 공보
- (특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 특허공개 2014-129518호 공보
- (특허문헌 0009) 특허문헌 9: 국제공개 제2013/122171호
- (특허문헌 0010) 특허문헌 10: 국제공개 제2012/111408호
- (특허문헌 0011) 특허문헌 11: 국제공개 제2014/133019호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 수지에 이들 셀룰로오스계 물질을 배합하기 위해서는 셀룰로오스계 물질을 건조하여 분말화할 필요가 있다. 그러나, 셀룰로오스계 물질은 물과 분리되는 과정에서 미분산 상태에서 강고한 응집체로 되어 재분산되기가 어렵다고 하는 과제가 있다. 이 응집체의 응집력은 셀룰로오스가 갖는 수산기에 의한 수소 결합에 의해 발현되고 있으며, 매우 강고하다고 여겨지고 있다. 그 때문에, 셀룰로오스계 물질의 성능을 충분히 발현시키기 위해서는, 예컨대 CNF를 예로 들면, CNF에 강한 전단 등을 부여하여 나노미터 사이즈(즉 1 μm 미만)의 섬유 직경까지 해섬할 필요가 있다.
- [0012] 그러나, 해섬 자체를 충분히 실현할 수 있어도 해섬된 상태를 수지 중에서 유지하기는 어렵다. 그리고, 셀룰로오스 파이버를 수지 조성물 중에 충전하여 미분산시킨 경우, 수지 조성물의 강도를 발현하기에 이르는 것보다도 소량의 충전으로 수지 조성물이 대폭적인 용융 점도 상승을 야기해 버린다. 대폭적인 용융 점도의 상승은, 성형 가공, 특히 정밀한 구조를 갖는 재료의 성형 가공을 할 수 없다고 하는 심각한 과제로 직결되며, 가령 성형할 수 있었다고 해도 의도한 정도의 기계적 특성을 발현할 수 없다고 하는 문제를 초래한다.
- [0013] 즉, 현시점에서 수지 성형체의 원하는 기계적 특성을 발현하기 위해서 충분한 양의 미세한 셀룰로오스를 수지 조성물 중에서 미분산시키면서 또한 실제 성형에 견딜 수 있을 정도의 충분한 유동성을 확보하는 기술은 존재하지 않는다.
- [0014] 또한 나아가서는 셀룰로오스계 물질의 수지 조성물 내에서의 분산 균일성이 충분하지 않은 것은, 성형체의 부위에 따른 기계적 강도의 차이를 초래하게 되어, 얻어지는 기계적 특성은 매우 변동이 큰 것으로 된다. 이 경우, 성형체가 부분적으로 강도 결함을 갖는 것으로 되어, 실제품으로서의 신뢰성을 대폭 훼손해 버린다. 그 때문에, 셀룰로오스계 물질은 우수한 특성을 가지면서도 실제로는 실용에 제공되지 못하는 것이 실정이다.
- [0015] 또한, 분산 균일성을 높일 목적으로 실시되고 있는 지금까지의 기술에 있어서도 그 개선은 충분하다고는 말할 수 없다. 예컨대 특허문헌 5에서는, 일차 입자가 큰 결정성 셀룰로오스가 단독으로 이용되기 때문에, 마이크로 피브릴형으로 분산시키기는 어려우며, 특허문헌 6이나 7에서는, 나무 가루나 종이 가루를 사용하고 있기 때문에 입자가 거칠어 미분산할 수 없다. 또한, 특허문헌 8의 무수로진 변성 셀룰로오스에서는, 응집된 형태로 분산되기 때문에 기계적 특성이 부족하다고 하는 문제가 있다.
- [0016] 특허문헌 9 및 10에 기재되어 있는 기술에서는, CNF끼리의 얽힘에 의해 수지 중에서의 분산이 불충분하게 되어

기대한 물성을 얻을 수 없다고 하는 문제가 있었다. 또한 특허문헌 11에 기재되어 있는 분산제는 고분자량이기 때문에, 이 분산제의 배합에 의해서 수지의 유동성이 대폭 저하하여, 용융 혼련 시에 과도한 가열이 필요하고, 수지의 열 열화나 헤미셀룰로오스의 산화에 의한 악취, 색조 악화를 초래한다고 하는 과제가 있다.

- [0017] 상기 사정에 감안하여, 본 개시의 일 양태는, 수지 성형체에 충분한 기계적 특성을 부여하면서 실제 성형을 문제없이 행하기에 충분한 유동성을 갖고, 나아가서는 실용에 건널 수 있는 충분한 물성 안정성을 갖는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 또한, 본 개시의 다른 양태는, 수지 중의 분산성이 양호하여, 수지에 분산시킴으로써, 용융 시의 유동성이 우수하고, 인장 시의 신장이 양호하며, 치수 안정성이 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있는 셀룰로오스 제제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 진행시킨 결과, 일 양태에 있어서, 열가소성 수지에 대하여 셀룰로오스 성분을 필요량 포함하는 수지 조성물에 있어서, 셀룰로오스 성분이, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커와 L/D비가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함함으로써, 수지 조성물이 표기의 과제를 해결할 수 있다는 것, 또한 다른 양태에 있어서, 셀룰로오스와, 특정 표면 장력을 가지면서 또한 물보다 높은 비점을 갖는 유기 성분을 미리 복합화함으로써 얻어지는 셀룰로오스 제제가, 건조 분말 상태에서 수지에 첨가하여 용융 혼합하면, 마이크로피브릴 레벨로 분산되어, 이들이 수지 중에서 네트워크를 형성하는 것을 알아냈다. 즉, 본 개시는 이하의 양태를 포함한다.
- [0020] [1] 열가소성 수지 100 질량부와 셀룰로오스 성분 0.1~100 질량부를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커와 L/D비가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함하는 것인 수지 조성물.
- [0021] [2] 상기 셀룰로오스 성분의 총 질량에 대한 상기 셀룰로오스 위스커의 비율이 50 질량% 이상인 상기 양태 1에 기재한 수지 조성물.
- [0022] [3] 상기 셀룰로오스 성분의 직경이 500 nm 이하인 상기 양태 1 또는 2에 기재한 수지 조성물.
- [0023] [4] 상기 셀룰로오스 위스커의 결정화도 및 상기 셀룰로오스 파이버의 결정화도가 각각 55% 이상인 상기 양태 1~3 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0024] [5] 상기 셀룰로오스 위스커의 중합도가 100 이상 300 이하인 상기 양태 1~4 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0025] [6] 상기 셀룰로오스 파이버의 중합도가 400 이상 3500 이하인 상기 양태 1~5 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0026] [7] 상기 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여, 동적 표면 장력이 60 mN/m 이하인 유기 성분을 50 질량부 이하의 양으로 추가로 포함하는 상기 양태 1~6 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0027] [8] 상기 유기 성분이 계면활성제인 상기 양태 7에 기재한 수지 조성물.
- [0028] [9] 상기 유기 성분의 정적 표면 장력이 20 mN/m 이상인 상기 양태 7 또는 8에 기재한 수지 조성물.
- [0029] [10] 상기 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 상기 양태 7~9 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0030] [11] 상기 유기 성분이 폴리옥시에틸렌 유도체인 상기 양태 7~10 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0031] [12] 상기 수지 조성물의 인장 파단 강도의 변동 계수(표준 편차/산술 평균치)가 10% 이하인 상기 양태 1~11 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0032] [13] 열가소성 수지 100 질량부와 셀룰로오스 성분 0.1~100 질량부를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물의 0℃~60℃ 범위에서의 선팡창 계수의 변동 계수(표준 편차/산술 평균치)가 15% 이하이고, 상기 수지 조성물의 인장 파단 강도의 변동 계수가 10% 이하인 수지 조성물.
- [0033] [14] 상기 셀룰로오스 성분은 열가소성 수지 100 질량부에 대하여 0.1~20 질량부인 상기 양태 13에 기재한 수

지 조성물.

- [0034] [15] 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커와 L/D비가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함하는 것인 상기 양태 13 또는 14에 기재한 수지 조성물.
- [0035] [16] 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커를, 상기 셀룰로오스 성분 100 질량%에 대하여 50 질량%~98 질량%의 양으로 포함하는 것인 상기 양태 13~15 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0036] [17] 상기 수지 조성물의 인장 항복 강도가 상기 열가소성 수지의 인장 항복 강도의 1.1배 이상인 상기 양태 1~16 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0037] [18] 상기 수지 조성물의 0℃~60℃ 범위에서의 선팽창 계수가 50 ppm/K 이하인 상기 양태 1~17 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0038] [19] 상기 열가소성 수지가 폴리오레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리페닐렌술퍼드계 수지 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 상기 양태 1~18 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0039] [20] 상기 열가소성 수지가 폴리프로필렌이고, 이 폴리프로필렌의 ISO 1133에 준거하여 230℃에서 측정된 멜트 매스 플로우 레이트(MFR)가 3 g/10분 이상 30 g/10분 이하인 상기 양태 19에 기재한 수지 조성물.
- [0040] [21] 상기 열가소성 수지가 폴리아미드계 수지이고, 이 폴리아미드계 수지의 전체 말단기에 대한 카르복실 말단기 비율([COOH]/[전체 말단기])이 0.30~0.95인 상기 양태 19에 기재한 수지 조성물.
- [0041] [22] 상기 열가소성 수지가 폴리에스테르계 수지이고, 이 폴리에스테르계 수지의 전체 말단기에 대한 카르복실 말단기 비율([COOH]/[전체 말단기])이 0.30~0.95인 상기 양태 19에 기재한 수지 조성물.
- [0042] [23] 상기 열가소성 수지가 폴리아세탈계 수지이고, 이 폴리아세탈계 수지가 0.01~4 몰%의 코모노머 성분을 함유하는 코폴리아세탈인 상기 양태 19에 기재한 수지 조성물.
- [0043] [24] 셀룰로오스 입자와, 상기 셀룰로오스 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 유기 성분을 포함하는 셀룰로오스 제제로서, 상기 유기 성분이 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는 것인 셀룰로오스 제제.
- [0044] [25] 상기 유기 성분의 동적 표면 장력이 60 mN/m 이하인 상기 양태 24에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0045] [26] 상기 유기 성분의 용해 파라미터(SP값)가 7.25 이상인 상기 양태 24 또는 25에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0046] [27] 레이저 회절 입도 분포계에 의해 측정되는 적산 체적 50% 입자경이 10 μm 이하인 상기 양태 24~26 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0047] [28] 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 평균 중합도가 1000 이하인 상기 양태 24~27 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0048] [29] 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스가 결정 셀룰로오스를 포함하는 것인 상기 양태 24~28 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0049] [30] 상기 결정 셀룰로오스의 평균 L/D가 30 미만, 및/또는 평균 중합도가 500 미만인 상기 양태 29에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0050] [31] 상기 셀룰로오스 제제가 셀룰로오스 파이버를 추가로 포함하고, 상기 셀룰로오스 파이버의 평균 L/D가 30 이상, 및/또는 평균 중합도가 300 이상인 상기 양태 24~30 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0051] [32] 상기 셀룰로오스 제제 중에 존재하는 셀룰로오스의 총 질량에 대한 결정 셀룰로오스의 비율이 50 질량% 이상인 상기 양태 24~31 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0052] [33] 셀룰로오스를 30~99 질량% 및 상기 유기 성분을 1~70 질량% 포함하는 상기 양태 24~32 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0053] [34] 상기 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 상기 양태 24~33 중 어느 것에 기재한 셀룰

로오스 제제.

- [0054] [35] 상기 유기 성분이 폴리옥시에틸렌 유도체인 상기 양태 24~33 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제.
- [0055] [36] 상기 양태 24~35 중 어느 것에 기재한 셀룰로오스 제제를 1 질량% 이상 포함하는 수지 조성물.
- [0056] [37] 상기 셀룰로오스 제제 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상의 양의 계면형성제를 추가로 포함하는 상기 양태 36에 기재한 수지 조성물.
- [0057] [38] 열가소성 수지를 추가로 포함하는 상기 양태 36 또는 37에 기재한 수지 조성물.
- [0058] [39] 열가소성 수지, 셀룰로오스 입자, 유기 성분 및 계면형성제를 포함하는 수지 조성물로서,
- [0059] 상기 유기 성분이 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖고,
- [0060] 상기 계면형성제의 양이 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상인 수지 조성물.
- [0061] [40] 상기 유기 성분의 동적 표면 장력이 60 mN/m 이하인 상기 양태 39에 기재한 수지 조성물.
- [0062] [41] 상기 유기 성분의 용해 파라미터(SP값)가 7.25 이상인 상기 양태 39 또는 40에 기재한 수지 조성물.
- [0063] [42] 레이저 회절 입도 분포계에 의해 측정되는, 상기 셀룰로오스 입자의 적산 체적 50% 입자경이 10 μm 이하인 상기 양태 39~41 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0064] [43] 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 평균 중합도가 1000 이하인 상기 양태 39~42 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0065] [44] 상기 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스가 결정 셀룰로오스를 포함하는 것인 상기 양태 39~43 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0066] [45] 상기 결정 셀룰로오스의 평균 L/D가 30 미만, 및/또는 평균 중합도가 500 미만인 상기 양태 44에 기재한 수지 조성물.
- [0067] [46] 상기 수지 조성물이 셀룰로오스 파이버를 추가로 포함하고, 상기 셀룰로오스 파이버의 평균 L/D가 30 이상, 및/또는 평균 중합도가 300 이상인 상기 양태 39~45 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0068] [47] 상기 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스의 총 질량에 대한 결정 셀룰로오스의 비율이 50 질량% 이상인 상기 양태 39~46 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0069] [48] 상기 수지 조성물 중의 셀룰로오스의 총량과 상기 유기 성분의 양의 합계 100 질량%에 대하여, 상기 셀룰로오스의 양이 30~99 질량%이고 상기 유기 성분의 양이 1~70 질량%인 상기 양태 39~47 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0070] [49] 상기 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 상기 양태 39~48 중 어느 것에 기재한 수지 조성물.
- [0071] [50] 상기 양태 1~23 및 36~49 중 어느 것에 기재한 수지 조성물로 형성되는 수지 펠릿.
- [0072] [51] 상기 양태 1~23 및 36~49 중 어느 것에 기재한 수지 조성물로 형성되는 수지 성형체.

발명의 효과

- [0073] 일 양태에 있어서, 수지 조성물은, 수지 성형체에 충분한 기계적 특성을 부여하면서 실제 성형에 있어서 문제 없는 유동성도 아울러 갖고, 나아가서는 실용에 견딜 수 있는 충분한 물성 안정성을 갖는다고 하는 효과를 갖는다.
- [0074] 또한, 다른 양태에 있어서 셀룰로오스 제제는, 수지 중의 분산성이 양호하고, 더욱이, 상기 셀룰로오스 제제를 수지에 분산시켜 얻어지는 수지 조성물은 용융 시에 우수한 유동 특성을 가지며, 사출 성형성이 양호하고, 아울러, 상기 수지 조성물은 선팅창 계수가 낮고, 인장, 굽힘 변형 시에 강도 및 신도가 우수하다고 하는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

- [0075] 도 1은 셀룰로오스 위스커(침상 결정입자형 셀룰로오스)의 예를 도시하는 현미경 화상이다.
- 도 2는 셀룰로오스 파이버(섬유상 셀룰로오스)의 예를 도시하는 현미경 화상이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에 있어서 펜더의 결합률을 평가하기 위해서 제작한 펜더의 형상을 도시하는 개략도이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예에 있어서 실제 성형체의 선폽창 계수의 변동 계수를 측정하기 위해서 시험편을 뽑아낸 위치를 도시하는 펜더의 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0076] 이하, 본 발명에 관해서 구체적인 실시형태(특히 하기 양태 A~C)와 함께 상세히 설명한다. 이하의 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이하의 내용에 한정하는 취지가 아니다. 본 발명은 그 요지의 범위 내에서 적절하게 변형하여 실시할 수 있다.
- [0077] [[양태 A]]
- [0078] 본 발명의 일 양태는, 열가소성 수지 100 질량부와 셀룰로오스 성분 0.1~100 질량부를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 셀룰로오스 성분은, 길이/직경 비율(L/D비)이 30 미만인 셀룰로오스 위스커와 L/D비가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [0079] <<열가소성 수지>>
- [0080] 열가소성 수지로서는, 100℃~350℃ 범위 내에 용점을 갖는 결정성 수지 또는 100~250℃ 범위 내에 글라스 전이 온도를 갖는 비정질 수지를 들 수 있다.
- [0081] 여기서 말하는 결정성 수지의 용점이란, 시차주사 열량 분석 장치(DSC)를 이용하여, 23℃부터 10℃/분의 승온 속도로 승온해 나갔을 때에, 나타나는 흡열 피크의 피크 톱 온도를 말한다. 흡열 피크가 2개 이상 나타나는 경우는 가장 고온 측의 흡열 피크의 피크 톱 온도를 가리킨다. 이 때의 흡열 피크의 엔탈피는 10 J/g 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 J/g 이상이다. 또한 측정함에 있어서는, 샘플을 한 번 용점+20℃ 이상의 온도 조건까지 가온하여, 수지를 용융시킨 후, 10℃/분의 강온 속도로 23℃까지 냉각한 샘플을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0082] 여기서 말하는 비정질 수지의 글라스 전이 온도란, 동적 점탄성 측정 장치를 이용하여, 23℃부터 2℃/분의 승온 속도로 승온하면서 인가 주파수 10 Hz로 측정했을 때에, 저장 탄성율이 크게 저하하고, 손실 탄성율이 최대가 되는 피크의 피크 톱 온도를 말한다. 손실 탄성율의 피크가 2개 이상 나타나는 경우는 가장 고온 측의 피크의 피크 톱 온도를 가리킨다. 이 때의 측정 빈도는, 측정 정밀도를 높이기 위해서, 적어도 20초에 1회 이상의 측정으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 측정용 샘플의 조제 방법에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 성형 왜곡의 영향을 없앤다는 관점에서, 열프레스 성형품의 절편을 이용하는 것이 바람직하고, 절편의 크기(폭 및 두께)는 가능한 한 작은 쪽이 열전도의 관점에서 바람직하다.
- [0083] 열가소성 수지의 구체예로서는 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 이들 중에서도 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈계 수지 등이 취급성·비용의 관점에서 보다 바람직한 수지이다.
- [0085] 열가소성 수지로서 바람직한 폴리에틸렌계 수지는, 올레핀류(예컨대 α-올레핀류)나 알켄류를 모노머 단위로 하여 중합하여 얻어지는 고분자이다. 폴리에틸렌계 수지의 구체예로서는, 저밀도 폴리에틸렌(예컨대 선형 저밀도 폴리에틸렌), 고밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌 등으로 예시되는 에틸렌계(공)중합체, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 등으로 예시되는 폴리프로필렌계(공)중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 등으로 대표되는 에틸렌 등 α-올레핀의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0086] 여기서 가장 바람직한 폴리에틸렌계 수지로서는 폴리프로필렌을 들 수 있다. 특히 ISO 1133에 준거하여 230℃,

하중 21.2 N으로 측정된 벨트 매스 플로우 레이트(MFR)가 3 g/10분 이상 30 g/10분 이하인 폴리프로필렌이 바람직하다. MFR의 하한치는 보다 바람직하게는 5 g/10분이고, 더욱 보다 바람직하게는 6 g/10분이고, 가장 바람직하게는 8 g/10분이다. 또한, 상한치는 보다 바람직하게는 25 g/10분이고, 더욱 보다 바람직하게는 20 g/10분이고, 가장 바람직하게는 18 g/10분이다. MFR는 조성물의 인성 향상의 관점에서 상기 상한치를 넘지 않는 것이 바람직하고, 조성물의 유동성의 관점에서 상기 하한치를 넘지 않는 것이 바람직하다.

[0087] 또한, 셀룰로오스와의 친화성을 높이기 위해서, 산 변성된 폴리올레핀계 수지도 적절하게 사용할 수 있다. 이때의 산으로서, 말레산, 푸마르산, 호박산, 프탈산 및 이들의 무수물, 시트르산 등의 폴리카르복실산에서 적절하게 선택할 수 있다. 이들 중에서도 바람직한 것은 변성율을 높이기 쉬우므로 말레산 또는 그 무수물이다. 변성 방법에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 과산화물의 존재 하/비존재 하에서 융점 이상으로 가열하여 용융 혼련하는 방법이 일반적이다. 산 변성하는 폴리올레핀 수지로서는 앞에 나온 폴리올레핀계 수지는 전부 사용 가능하지만, 폴리프로필렌을 그 중에서도 적절하게 사용할 수 있다. 산 변성된 폴리프로필렌은 단독으로 이용하여도 상관없지만, 조성물로서의 변성율을 조정하기 위해서, 변성되어 있지 않은 폴리프로필렌과 혼합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이때의 모든 폴리프로필렌에 대한 산 변성된 폴리프로필렌의 비율은 0.5 질량%~50 질량%이다. 보다 바람직한 하한은 1 질량%이고, 더욱 바람직하게는 2 질량%, 더욱 보다 바람직하게는 3 질량%, 특히 바람직하게는 4 질량%, 가장 바람직하게는 5 질량%이다. 또한, 보다 바람직한 상한은 45 질량%이고, 더욱 바람직하게는 40 질량%, 더욱 보다 바람직하게는 35 질량%, 특히 바람직하게는 30 질량%, 가장 바람직하게는 20 질량%이다. 셀룰로오스와의 계면 강도를 유지하기 위해서는 하한 이상이 바람직하고, 수지로서의 연성(延性)을 유지하기 위해서는 상한 이하가 바람직하다.

[0088] 산 변성된 폴리프로필렌의 바람직한 ISO 1133에 준거하여 230℃, 하중 21.2 N으로 측정된 벨트 매스 플로우레이트(MFR)는, 셀룰로오스 계면과의 친화성을 높이기 위해서 50 g/10분 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 하한은 100 g/10분이고, 더욱 보다 바람직하게는 150 g/10분, 가장 바람직하게는 200 g/10분이다. 상한은 특별히 없지만, 기계적 강도의 유지 때문에 500 g/10분이다. MFR를 이 범위 내로 함으로써 셀룰로오스와 수지의 계면에 존재하기 쉽게 된다고 하는 이점을 누릴 수 있다.

[0089] 열가소성 수지로서 바람직한 폴리아미드계 수지의 예시로서는, 락탐류의 중축합 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드 6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12나 1,6-헥산디아민, 2-메틸-1,5-헵탄디아민, 1,7-헵탄디아민, 2-메틸-1-6-헥산디아민, 1,8-옥탄디아민, 2-메틸-1,7-헵탄디아민, 1,9-노난디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, m-크실릴렌디아민 등의 디아민류와, 부탄이산, 헵타이산, 헥산이산, 헵타이산, 옥타이산, 노난이산, 데칸이산, 벤젠-1,2-디카르복실산, 벤젠-1,3-디카르복실산, 벤젠-1,4디카르복실산 등, 시클로헥산-1,3-디카르복실산, 시클로헥산-1,4-디카르복실산 등의 디카르복실산류와의 공중합체로서 얻어지는 폴리아미드 6,6, 폴리아미드 6,10, 폴리아미드 6,11, 폴리아미드 6,12, 폴리아미드 6,T, 폴리아미드 6,I, 폴리아미드 9,T, 폴리아미드 10,T, 폴리아미드 2M5,T, 폴리아미드 MXD,6, 폴리아미드 6,C, 폴리아미드 2M5,C 및 이들이 각각 공중합된 공중합체, 일례로서 폴리아미드 6,T/6,I 등의 공중합체를 들 수 있다.

[0090] 이들 폴리아미드계 수지 중에서도 폴리아미드 6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리아미드 6,6, 폴리아미드 6,10, 폴리아미드 6,11, 폴리아미드 6,12와 같은 지방족 폴리아미드나, 폴리아미드 6,C, 폴리아미드 2M5,C와 같은 지환식 폴리아미드가 보다 바람직하다.

[0091] 폴리아미드계 수지의 말단 카르복실기 농도에는 특별히 제한은 없지만, 하한치는 20 μ몰/g이면 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 μ몰/g이다. 또한, 그 말단 카르복실기 농도의 상한치는 150 μ몰/g이면 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 μ몰/g이고, 더욱 바람직하게는 80 μ몰/g이다.

[0092] 본 실시형태의 폴리아미드에 있어서, 바람직한 전체 말단기에 대한 카르복실 말단기 비율([COOH]/[전체 말단기])이 0.30~0.95인 것이 보다 바람직하다. 카르복실 말단기 비율의 하한은 보다 바람직하게는 0.35이고, 더욱 보다 바람직하게는 0.40이고, 가장 바람직하게는 0.45이다. 또한, 카르복실 말단기 비율의 상한은 보다 바람직하게는 0.90이고, 더욱 보다 바람직하게는 0.85이고, 가장 바람직하게는 0.80이다. 상기 카르복실 말단기 비율은, 셀룰로오스 성분의 조성물 내의 분산성의 관점에서 0.30 이상으로 하는 것이 바람직하고, 얻어지는 조성물의 색조의 관점에서 0.95 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0093] 폴리아미드계 수지의 말단기 농도의 조정 방법으로서의 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 폴리아미드의 중합 시에 소정의 말단기 농도가 되도록 디아민 화합물, 모노아민 화합물, 디카르복실산 화합물, 모노카르복실산 화합물, 산무수물, 모노이소시아네이트, 모노산할로겐화물, 모노에스테르, 모노알코올 등의 말단기와 반응하는 말단조정제를 중합액에 첨가하는 방법을 들 수 있다.

- [0094] 말단 아미노기와 반응하는 말단조정제로서는 예컨대 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프론산, 카프릴산, 라우린산, 트리데칸산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산, 피발린산, 이소부티르산 등의 지방족 모노카르복실산; 시클로헥산카르복실산 등의 지환식 모노카르복실산; 안식향산, 톨루엔산, α -나프탈렌카르복실산, β -나프탈렌카르복실산, 메틸나프탈렌카르복실산, 페닐아세트산 등의 방향족 모노카르복실산; 및 이들로부터 임의로 선택되는 복수의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 반응성, 밀봉 말단의 안정성, 가격 등의 점에서, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프론산, 카프릴산, 라우린산, 트리데칸산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산 및 안식향산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 말단조정제가 바람직하고, 아세트산이 가장 바람직하다.
- [0095] 말단 카르복실기와 반응하는 말단조정제로서는 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민 등의 지방족 모노아민; 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민 등의 지환식 모노아민; 아닐린, 톨루이딘, 디페닐아민, 나프틸아민 등의 방향족 모노아민 및 이들의 임의의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 반응성, 비점, 밀봉 말단의 안정성, 가격 등의 점에서, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 시클로헥실아민 및 아닐린으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 말단조정제가 바람직하다.
- [0096] 이들 아미노 말단기 및 카르복실 말단기의 농도는, 1H-NMR에 의해 각 말단기에 대응하는 특성 시그널의 적분치로부터 구하는 것이 정밀도, 간편성의 점에서 바람직하다. 이들 말단기의 농도를 구하는 방법으로서 구체적으로는 일본 특허공개 평7-228775호 공보에 기재된 방법이 장려된다. 이 방법을 이용하는 경우, 측정 용매로서는 중트리플루오로아세트산이 유용하다. 또한, 1H-NMR의 적산 횟수는, 충분한 분해능을 갖는 기기로 측정했을 때에도 적어도 300 스캔은 필요하다. 그 밖에, 일본 특허공개 2003-055549호 공보에 기재되어 있는 것과 같은 적정에 의한 측정 방법에 의해서도 말단기의 농도를 측정할 수 있다. 단, 혼재하는 첨가제, 윤활제 등의 영향을 되도록이면 적게 하기 위해서는 1H-NMR에 의한 정량이 보다 바람직하다.
- [0097] 폴리아미드계 수지는, 농황산 중 30℃의 조건 하에서 측정된 고유 점도 $[\eta]$ 가 0.6~2.0 dL/g인 것이 바람직하고, 0.7~1.4 dL/g인 것이 보다 바람직하고, 0.7~1.2 dL/g인 것이 더욱 바람직하고, 0.7~1.0 dL/g인 것이 특히 바람직하다. 바람직한 범위, 그 중에서도 특히 바람직한 범위의 고유 점도를 갖는 상기 폴리아미드를 사용하면, 수지 조성물의 사출 성형 시의 금형 내 유동성을 대폭 높여, 성형편(成形片)의 외관을 향상시킨다고 하는 효용을 줄 수 있다.
- [0098] 본 개시에 있어서 「고유 점도」란, 일반적으로 극한 점도라고 불리고 있는 점도와 동의어이다. 이 점도를 구하는 구체적인 방법은, 96% 농황산 중, 30℃의 온도 조건 하에서, 농도가 다른 몇 개의 측정 용매의 n_{sp}/c 를 측정하고, 그 각각의 n_{sp}/c 와 농도(c)와의 관계식을 도출하여, 농도를 제로에 외삽하는 방법이다. 이 제로에 외삽한 값이 고유 점도이다.
- [0099] 이들의 상세한 것은 예컨대 Polymer Process Engineering(Prentice-Hall, Inc 1994)의 291 페이지~294 페이지 등에 기재되어 있다.
- [0100] 이 때 농도가 다른 몇 개의 측정 용매의 점수는 적어도 4점으로 하는 것이 정밀도의 관점에서 바람직하다. 이 때, 장려되는 다른 점도 측정 용액의 농도는 바람직하게는 0.05 g/dL, 0.1 g/dL, 0.2 g/dL, 0.4 g/dL의 적어도 4점이다.
- [0101] 열가소성 수지로서 바람직한 폴리에스테르계 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, 단순히 PET라고 부르는 경우도 있다), 폴리부틸렌숙시네이트(지방족 다가 카르복실산과 지방족 폴리올로 이루어지는 폴리에스테르 수지(이하, 단위 PBS라고 부르는 경우도 있다), 폴리부틸렌숙시네이트아디페이트(이하, 단순히 PBSA라고 부르는 경우도 있다), 폴리부틸렌아디페이트테레프탈레이트(이하, 단순히 PBAT라고 부르는 경우도 있다), 폴리히드록시알칸산(3-히드록시알칸산으로 이루어지는 폴리에스테르 수지. 이하, 단순히 PHA라고 부르는 경우도 있다), 폴리젓산(이하, 단순히 PLA라고 부르는 경우도 있다), 폴리부틸렌테레프탈레이트(이하, 단순히 PBT라고 부르는 경우도 있다), 폴리에틸렌나프탈레이트(이하, 단순히 PEN이라고 부르는 경우도 있다), 폴리아릴레이트(이하, 단순히 PAR이라고 부르는 경우도 있다), 폴리카보네이트(이하, 단순히 PC라고 부르는 경우도 있다) 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다.
- [0102] 이들 중에서 보다 바람직한 폴리에스테르계 수지는 PET, PBS, PBSA, PBT, PEN을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 PBS, PBSA, PBT를 들 수 있다.
- [0103] 또한, 폴리에스테르계 수지는, 중합 시의 모노머 비율이나 말단안정화제의 첨가 유무나 양에 의해서 말단기를

자유롭게 바꾸는 것이 가능하지만, 상기 폴리에스테르계 수지의 전체 말단기에 대한 카르복실 말단기 비율 ($[COOH]/[전체\ 말단기]$)이 0.30~0.95인 것이 보다 바람직하다. 카르복실 말단기 비율의 하한은 보다 바람직하게는 0.35이고, 더욱 보다 바람직하게는 0.40이고, 가장 바람직하게는 0.45이다. 또한, 카르복실 말단기 비율의 상한은 보다 바람직하게는 0.90이고, 더욱 보다 바람직하게는 0.85이고, 가장 바람직하게는 0.80이다. 상기 카르복실 말단기 비율은 셀룰로오스 성분의 조성물 내의 분산성의 관점에서 0.30 이상으로 하는 것이 바람직하고, 얻어지는 조성물의 색조의 관점에서 0.95 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0104] 열가소성 수지로서 바람직한 폴리아세탈계 수지에는, 포름알데히드를 원료로 하는 호모폴리아세탈과, 트리옥산을 주모노머로 하고, 1,3-디옥솔란을 코모노머 성분으로서 포함하는 코폴리아세탈이 일반적이며, 양자 모두 사용 가능하지만, 가공 시의 열안정성의 관점에서, 코폴리아세탈을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 코모노머 성분(예컨대 1,3-디옥솔란)의 양으로서는 0.01~4 몰%의 범위 내가 보다 바람직하다. 코모노머 성분량의 바람직한 하한량은 0.05 몰%이고, 보다 바람직하게는 0.1 몰%이며, 더욱 보다 바람직하게는 0.2 몰%이다. 또한 바람직한 상한량은 3.5 몰%이고, 더욱 바람직하게는 3.0 몰%이며, 더욱 보다 바람직하게는 2.5 몰%, 가장 바람직하게는 2.3 몰%이다.
- [0105] 압출 가공이나 성형 가공 시의 열안정성의 관점에서 하한은 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 기계적 강도의 관점에서 상한은 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0106] <<셀룰로오스 성분>>
- [0107] 이어서 셀룰로오스 성분에 관해서 상세히 설명한다.
- [0108] 셀룰로오스 성분은 적어도 2종 이상의 셀룰로오스의 조합이다. 일 양태에 있어서, 셀룰로오스 성분은 셀룰로오스 위스커와 셀룰로오스 파이버를 포함한다. 양자를 포함하는 혼합물은, 수지 조성물의 유동성 악화를 억제하면서 또한 성형체 내의 안정 분산성이 확보되기 때문에, 강도 결함을 없애는 것이 가능하게 된다.
- [0109] 셀룰로오스 위스커란, 펄프 등을 원료로 하고, 이것을 재단한 후, 염산이나 황산과 같은 산 중에서 셀룰로오스의 비결정 부분을 용해한 후에 잔류된 결정질의 셀룰로오스를 가리키며, 길이/직경 비율(L/D비)은 30 미만인 것이다. 본 개시에서 「길이」(L) 및 「직경」(D)은 셀룰로오스 위스커에 있어서의 장경 및 단경, 그리고 셀룰로오스 파이버에 있어서의 섬유 길이 및 섬유 직경에 각각 상당한다. 도 1은 셀룰로오스 위스커(침상 결정입자형 셀룰로오스)의 예를 도시하는 현미경 화상이고, 도 1(b)는 도 1(a)의 부분 확대도이다. 어느 셀룰로오스나 침상 결정입자형의 구조를 이루고, L/D가 30 미만인 저(低)L/D인 것을 알 수 있다.
- [0110] 또한, 셀룰로오스 파이버란, 펄프 등을 100℃ 이상의 열수 등으로 처리하고, 헤미셀룰로오스 부분을 가수 분해하여 취약화한 후, 고압 호모게나이저, 마이크로플루이다이저, 볼밀이나 디스크밀과 같은 분쇄법에 의해 해섬한 셀룰로오스를 가리키고, L/D비는 30 이상인 것이다. 도 2는 셀룰로오스 파이버(섬유상 셀룰로오스)의 예를 도시하는 현미경 화상이다. 어느 셀룰로오스나 섬유형의 구조를 이루고, L/D가 30 이상인 고(高)L/D인 것을 알 수 있다.
- [0111] 도 1 및 도 2는 각각 셀룰로오스(가수 분해 후의 웨트 케이크)(도 1에 관해서) 또는 셀룰로오스 슬러리(도 2에 관해서)를 1 질량%(도 1에 관해서) 또는 0.1 질량%(도 2에 관해서) 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「액셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시킨 것을 주사형 전자현미경 SEM(장치명: 닛폰덴시가부시키가이샤 제조 형식 JSM-6700F, 5 kV, 10 mA, 30,000배(도 1에 관해서) 또는 3,500배(도 2에 관해서))으로 관찰한 것이다. 보다 상세하게는, 상기 호모게나이저로 얻어진 수분산체를 0.1 질량%(도 1에 관해서) 또는 0.01 질량%(도 2에 관해서)로 이온교환수로 희석하고, 닛쇠로 만든 스테이지 상에 카본 테이프를 붙인 운모 상에 캐스트하여, 12시간 상온에서 건조하고, 이것에 진공 하에서 백금 증착(장치명: 닛폰덴시가부시키가이샤, 상품명 오토파인코터 JFC-1600, 30 mA, 30초간, 상점막 두께 8 nm)한 시료편을 관찰하고 있다.
- [0112] 셀룰로오스 위스커의 L/D 상한은 바람직하게는 25이고, 보다 바람직하게는 20이고, 더욱 보다 바람직하게는 15이고, 더욱 보다 바람직하게는 10이고, 가장 바람직하게는 5이다. 하한은 특별히 한정되지 않지만 1을 넘으면 된다. 수지 조성물의 양호한 유동성을 발현시키기 위해서, 셀룰로오스 위스커의 L/D비는 상술한 범위 내에 있는 것이 바람직하다.
- [0113] 또한, 셀룰로오스 파이버의 L/D 하한은 바람직하게는 50이고, 보다 바람직하게는 80이고, 보다 바람직하게는 100이고, 더욱 보다 바람직하게는 120이고, 가장 바람직하게는 150이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 취급성의 관점에서 바람직하게는 5000 이하이다. 본 개시의 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 수지 성형체의 양호한

기계적 특성을 소량으로 발휘하게 하기 위해서, 셀룰로오스 파이버의 L/D비는 상술한 범위 내인 것이 바람직하다.

- [0114] 본 개시에서 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각의 길이, 직경 및 L/D비는, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각의 수분산액을, 고전단 호모게나이저(에컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오트 호모게나이저 ED-7」)를 이용하여, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간으로 분산시킨 수분산체를 0.1~0.5 질량%까지 순수로 희석하고, 운모 상에 캐스트하여, 풍건한 것을 측정 샘플로 하고, 고분해능 주사형 현미경(SEM) 또는 원자간력 현미경(AFM)으로 측정하여 구한다. 구체적으로는, 적어도 100 가닥의 셀룰로오스가 관측되도록 배율이 조정된 관찰 시야로, 무작위로 선택한 100 가닥의 셀룰로오스의 길이(L) 및 직경(D)을 측정하여 비(L/D)를 산출한다. 비(L/D)가 30 미만인 것을 셀룰로오스 위스커, 30 이상인 것을 셀룰로오스 파이버로 분류한다. 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각에 관해서, 길이(L)의 수평균치, 직경(D)의 수평균치 및 비(L/D)의 수평균치를 산출하여, 본 개시의, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 나노 파이버의 각각의 길이, 직경 및 L/D비로 한다. 또한, 본 개시의 셀룰로오스 성분의 길이 및 직경이란, 상기 100 가닥의 셀룰로오스의 수평균치이다.
- [0115] 또는, 조성물 중의 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각의 길이, 직경 및 L/D비는, 고체인 조성물을 측정 샘플로 하여 상술한 측정 방법에 의해 측정함으로써 확인할 수 있다.
- [0116] 또는, 조성물 중의 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각의 길이, 직경 및 L/D비는, 조성물의 수지 성분을 용해할 수 있는 유기 또는 무기의 용매에 조성물 중의 수지 성분을 용해시키고, 셀룰로오스를 분리하여, 상기 용매로 충분히 세정한 후, 용매를 순수로 치환한 수분산액을 제작하고, 셀룰로오스 농도를 0.1~0.5 질량%까지 순수로 희석하고, 운모 상에 캐스트하여, 풍건한 것을 측정 샘플로 하여 상술한 측정 방법에 의해 측정함으로써 확인할 수 있다. 이 때, 측정하는 셀룰로오스는 무작위로 선택한 L/D가 30 이상인 셀룰로오스 파이버 100 가닥 이상과, L/D가 30 미만인 셀룰로오스 위스커 100 가닥 이상의, 합계 200 가닥 이상에서의 측정을 행한다.
- [0117] 본 개시에서 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버란, 각각 직경이 나노미터 사이즈(즉 1 μm 미만)인 것을 의미한다. 적합한 셀룰로오스 성분(특히, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각)은 그 직경이 500 nm 이하인 것이다. 바람직한 셀룰로오스 성분의 직경의 상한은 450 nm이고, 보다 바람직하게는 400 nm이고, 더욱 보다 바람직하게는 350 nm이며, 가장 바람직하게는 300 nm이다.
- [0118] 특히 바람직한 양태에 있어서 셀룰로오스 위스커의 직경은, 바람직하게는 20 nm 이상, 보다 바람직하게는 30 nm 이상이고, 바람직하게는 500 nm 이하, 보다 바람직하게는 450 nm 이하, 더욱 바람직하게는 400 nm 이하, 더욱 보다 바람직하게는 350 nm 이하이고, 가장 바람직하게는 300 nm 이하이다.
- [0119] 또한, 특히 바람직한 양태에 있어서 셀룰로오스 파이버의 직경은 바람직하게는 1 nm 이상이고, 보다 바람직하게는 5 nm 이상이고, 더욱 보다 바람직하게는 10 nm 이상이고, 특히 바람직하게는 15 nm 이상이고, 가장 바람직하게는 20 nm 이상이며, 바람직하게는 450 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 400 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 350 nm 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 300 nm 이하이고, 가장 바람직하게는 250 nm 이하이다.
- [0120] 기계적 특성을 유효하게 발현시키기 위해서는 셀룰로오스 성분의 직경을 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0121] 적합한 셀룰로오스 위스커는 결정화도가 55% 이상인 셀룰로오스 위스커이다. 결정화도가 이 범위에 있으면, 셀룰로오스 위스커 자체의 역학 물성(강도, 치수 안정성)이 높아지기 때문에, 수지에 분산되었을 때에, 수지 조성물의 강도, 치수 안정성이 높아지는 경향이 있다.
- [0122] 셀룰로오스 위스커의 결정화도는 바람직하게는 60% 이상이고, 보다 바람직한 결정화도의 하한은 65%이고, 더욱 보다 바람직하게는 70%이고, 가장 바람직하게는 80%이다. 셀룰로오스 위스커의 결정화도는 높을수록 바람직한 경향이 있기 때문에, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 생산상의 관점에서 99%가 바람직한 상한이다.
- [0123] 또한, 셀룰로오스 파이버는, 결정화도가 55% 이상인 셀룰로오스 파이버를 적합하게 사용할 수 있다. 결정화도가 이 범위에 있으면, 셀룰로오스 파이버 자체의 역학 물성(강도, 치수 안정성)이 높아지기 때문에, 수지에 분산되었을 때에, 수지 조성물의 강도, 치수 안정성이 높아지는 경향이 있다. 보다 바람직한 결정화도의 하한은 60%이고, 더욱 보다 바람직하게는 70%이고, 가장 바람직하게는 80%이다. 셀룰로오스 파이버의 결정화도에 관해서도 상한은 특별히 한정되지 않고, 높은 쪽이 바람직하지만, 생산상의 관점에서 바람직한 상한은 99%이다.

- [0124] 리그닌 등의 불순물 잔존량이 많으면, 가공 시의 열에 의해 변색을 초래하는 경우가 있기 때문에, 압출 가공 시 및 성형 가공 시의 수지 조성물의 변색을 억제한다는 관점에서, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 결정화도는 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0125] 여기서 말하는 결정화도는, 셀룰로오스 성분이 셀룰로오스 I형 결정(천연 셀룰로오스 유래)인 경우에는, 샘플을 광각 X선 회절에 의해 측정했을 때의 회절 패턴($2\theta/\text{deg.}$ 이 $10\sim 30$)으로부터 Segal법에 의해 이하의 식으로 구해진다.
- [0126] 결정화도($\%$)= $\frac{[2\theta/\text{deg.}=22.5\text{의 (200)면에 기인하는 회절 강도]-[2\theta/\text{deg.}=18\text{의 비정질에 기인하는 회절 강도}]}{[2\theta/\text{deg.}=22.5\text{의 (200)면에 기인하는 회절 강도}}\times 100$
- [0127] 또한 결정화도는, 셀룰로오스 성분이 셀룰로오스 II형 결정(재생 셀룰로오스 유래)인 경우에는, 광각 X선 회절에 있어서, 셀룰로오스 II형 결정의 (110)면 피크에 귀속되는 $2\theta=12.6^\circ$ 에 있어서의 절대 피크 강도 h_0 과 이면 간격에 있어서의 베이스라인으로부터의 피크 강도 h_1 로부터 하기 식에 의해서 구해진다.
- [0128] 결정화도($\%$)= $h_1/h_0\times 100$
- [0129] 셀룰로오스의 결정 형태로서는 I형, II형, III형, IV형 등이 알려져 있고, 그 중에서도 특히 I형 및 II형은 범용되어 있으며, III형, IV형은 실험실 스케일로는 얻을 수 있지만 공업 스케일에서는 범용되어 있지 않다. 셀룰로오스 성분으로서, 구조상의 가동성이 비교적 높고, 상기 셀룰로오스 성분을 수지에 분산시킴으로써 선팅창 계수가 보다 낮고, 인장, 굽힘 변형 시의 강도 및 신도가 보다 우수한 수지 콤포지트를 얻을 수 있으므로, 셀룰로오스 I형 결정 또는 셀룰로오스 II형 결정을 함유하는 셀룰로오스 성분이 바람직하고, 셀룰로오스 I형 결정을 함유하면서 또한 결정화도가 55% 이상인 셀룰로오스 성분이 보다 바람직하다.
- [0130] 셀룰로오스 위스커의 중합도는 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 120 이상이고, 보다 바람직하게는 130 이상이고, 보다 바람직하게는 140 이상이고, 보다 바람직하게는 150 이상, 바람직하게는 300 이하, 보다 바람직하게는 280 이하, 보다 바람직하게는 270 이하, 보다 바람직하게는 260 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.
- [0131] 또한, 셀룰로오스 파이버의 중합도는 바람직하게는 400 이상, 보다 바람직하게는 420 이상이고, 보다 바람직하게는 430 이상, 보다 바람직하게는 440 이상, 보다 바람직하게는 450 이상이며, 바람직하게는 3500 이하, 보다 바람직하게 3300 이하, 보다 바람직하게는 3200 이하, 보다 바람직하게는 3100 이하, 보다 바람직하게는 3000 이하이다.
- [0132] 가공성과 기계적 특성의 발현이라는 관점에서, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 중합도를 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 가공성의 관점에서 중합도는 너무 높지 않는 쪽이 바람직하고, 기계적 특성의 발현이라는 관점에서는 너무 낮지 않을 것이 요구된다.
- [0133] 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 중합도는 「제15 개정 일본약국방해설서(히로카와쇼텐 발행)」의 확인 시험 (3)에 기재된 구리에틸렌디아민 용액에 의한 환원비검도법에 따라서 측정되는 평균 중합도를 의미한다.
- [0134] 셀룰로오스 성분의 중합도(즉 평균 중합도)를 제어하는 방법으로서는 가수 분해 처리 등을 들 수 있다. 가수 분해 처리에 의해서, 셀룰로오스 섬유질 내부의 비정질 셀룰로오스의 해중합이 진행되어, 평균 중합도가 작아진다. 또한 동시에, 가수 분해 처리에 의해, 상술한 비정질 셀룰로오스에 더하여, 헤미셀룰로오스나 리그닌 등의 불순물도 제거되기 때문에, 섬유질 내부가 다공질화된다. 이에 따라, 후기하는 혼련 공정 중 등의 셀룰로오스 성분과 유기 성분(예컨대 계면활성제)에 기계적 전단력을 부여하는 공정에 있어서, 셀룰로오스 성분이 기계 처리를 받기 쉽게 되어, 셀룰로오스 성분이 미세화되기 쉽게 된다. 그 결과, 셀룰로오스 성분의 표면적이 높아져, 유기 성분(예컨대 계면활성제)과의 복합화의 제어가 용이하게 된다.
- [0135] 가수 분해 방법은 특별히 제한되지 않지만, 산 가수 분해, 알칼리 가수 분해, 열수 분해, 증기 폭발(steam explosion), 마이크로파 분해 등을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 산 가수 분해 방법에서는, 예컨대 섬유성 식물로부터 펄프로서 얻은 α -셀룰로오스를 셀룰로오스 원료로 하고, 이것을 수계 매체에 분산시킨 상태에서, 프로톤산, 카복실산, 루이스산, 헤테로폴리산 등을 적량 가하여 교반시키면서 가온함으로써, 용이하게 평균 중합도를 제어할 수 있다. 이 때의 온도, 압력, 시간 등의 반응 조건은 셀룰로오스 종류, 셀룰로오스 농도, 산 종류, 산 농도에 따라 다르지만, 목적으로 하는 평균 중합도가 달성되도록 적절하게 조절되는 것이다. 예컨대, 2 질량% 이하의 무기산 수용액을 사용하여, 100°C 이상, 가압 하에서 10분간 이상 셀룰로오스를 처리한다고 하는 조건을 들 수 있다. 이 조건일 때, 산 등의 촉매 성분이 셀

룰로오스 섬유 내부까지 침투하여 가수 분해가 촉진되어, 사용하는 촉매 성분량이 적어지고, 그 후의 정제도 용이하게 된다. 또한, 가수 분해 시의 셀룰로오스 원료의 분산액에는, 물 외에 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 유기 용매를 소량 포함하고 있어도 좋다.

[0136] 셀룰로오스 성분의 제타 전위, 또는 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각의 제타 전위는 -40 mV 이하인 것이 바람직하다. 제타 전위가 이 범위에 있는 경우, 셀룰로오스 성분과 수지를 컴파운드했을 때에, 셀룰로오스 성분과 수지의 과도한 결합을 일으키지 않고서 양호한 용융 유동성을 유지할 수 있다. 제타 전위는 보다 바람직하게는 -30 mV 이하이고, 더욱 바람직하게는 -25 mV 이하이고, 특히 바람직하게는 -20 mV 이하이고, 가장 바람직하게는 -15 mV 이하이다. 이 값이 작을수록 컴파운드의 물성이 우수하기 때문에 하한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 제조 용이성의 관점에서 -5 mV 이상이 바람직하다.

[0137] 여기서 말하는 제타 전위는 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 셀룰로오스 성분, 또는 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버의 각각을 1 질량% 농도의 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」)를 이용하여, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간으로 분산시켜 얻은 수분산체를 0.1~0.5 질량%까지 순수로 희석하고, 제타전위계(예컨대 오즈카덴시 제조, 장치명 ELSZ-2000ZS형, 표준 셀 유닛)를 사용하여 25℃에서 측정한다.

[0138] 열가소성 수지 100 질량부에 대한 셀룰로오스 성분의 양은 0.1~100 질량부의 범위 내이다. 셀룰로오스 성분의 양의 하한은 바람직하게는 0.5 질량부, 보다 바람직하게는 1 질량부, 가장 바람직하게는 2 질량부이다. 셀룰로오스 성분의 양의 상한은 바람직하게는 80 질량부, 보다 바람직하게는 70 질량부, 가장 바람직하게는 60 질량부이다.

[0139] 가공성과 기계적 특성의 밸런스는 관점에서, 셀룰로오스 성분의 양을 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0140] 셀룰로오스 성분의 총 질량에 대한 셀룰로오스 위스커의 비율은 50 질량% 이상인 것이 바람직하다. 상기 비율은 보다 바람직하게는 50 질량%를 넘고, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 가장 바람직하게는 80 질량% 이상이다. 상기 비율의 상한은 바람직하게는 98 질량%, 보다 바람직하게는 96 질량%, 가장 바람직하게는 95 질량%이다.

[0141] 수지 조성물로서의 유동성의 관점에서, 셀룰로오스 성분의 총 질량에 차지하는 셀룰로오스 위스커의 비율은 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0142] <<유기 성분>>

[0143] 수지 조성물은 부가적 성분으로서 유기 성분을 포함할 수 있다. 일 양태에 있어서, 유기 성분은 동적 표면 장력 60 mN/m 이하를 갖는다. 또한, 일 양태에 있어서, 유기 성분은 계면활성제이다. 유기 성분은 열가소성 수지에 대한 셀룰로오스 성분의 분산성 향상에 기여한다. 그 바람직한 양은, 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여 유기 성분이 50 질량부 이하의 양의 범위 내이다. 보다 바람직한 상한량은 45 질량부이고, 더욱 보다 바람직하게는 40 질량부, 더욱 보다 바람직하게는 35 질량부, 특히 바람직하게는 30 질량부이다. 부가적 성분이기 때문에 하한은 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 첨가함으로써 취급성을 높일 수 있다. 하한량은 보다 바람직하게는 0.5 질량부, 가장 바람직하게는 1 질량부이다.

[0144] 전형적인 유기 성분으로서, 탄소 원자를 기본 골격으로 하고, 탄소, 수소, 산소, 질소, 염소, 유황, 인에서 선택되는 원소로 구성되는 관능기를 갖는 것을 들 수 있다. 분자 중에 상술한 구조를 갖고 있다면, 무기 화합물과 상기 관능기가 화학 결합한 것도 바람직하다.

[0145] 유기 성분은 단독이라도 좋고, 2종 이상의 유기 성분의 혼합물이라도 좋다. 혼합물의 경우, 본 개시의 유기 성분의 특성치(예컨대 정적 표면 장력, 동적 표면 장력, SP값)는 그 혼합물의 값을 의미한다.

[0146] <<유기 성분의 정적 표면 장력>>

[0147] 유기 성분의 정적 표면 장력은 20 mN/m 이상인 것이 바람직하다. 이 정적 표면 장력은 빌헬미법으로 측정되는 표면 장력을 가리킨다. 실온에서 액체상인 유기 성분을 사용하는 경우는, 25℃에서 측정된 값을 이용한다. 실온에서 고체 또는 반고상인 유기 성분을 사용하는 경우는, 유기 성분을 용점 이상으로 가열하여 용융한 상태에서 측정하여, 25℃로 온도 보정한 값을 이용한다. 또한, 본 개시에서 실온이란 25℃를 의미한다. 또한, 첨가를 쉽게 하기 위해서 등의 목적으로 유기 성분을 유기 용제나 물 등에 용해·희석하여도 좋다. 이 경우의 상기 정적

표면 장력은 사용하는 유기 성분 자체의 정적 표면 장력을 의미한다.

- [0148] 또한, 수지 조성물을 조제할 때의 유기 성분의 첨가 방법으로서, 특별히 제한은 없지만, 열가소성 수지, 셀룰로오스 성분 및 유기 성분을 미리 혼합하여 용융 혼련하는 방법, 수지에 미리 유기 성분을 첨가하고, 필요에 따라 예비 혼련한 후, 셀룰로오스 성분을 첨가하여 용융 혼련하는 방법, 셀룰로오스 성분과 유기 성분을 미리 혼합한 후, 열가소성 수지와 용융 혼련하는 방법 등을 들 수 있다. 셀룰로오스 성분이 물에 분산되어 있는 분산액 중에 유기 성분을 첨가하고, 건조하여 셀룰로오스 제제를 제작한 후, 이 제제를 열가소성 수지에 첨가하는 방법도 유효하다.
- [0149] 유기 성분의 정적 표면 장력이 본 개시의 특정 범위 내인 것은, 셀룰로오스 성분의 수지 중에서의 분산성이 경이하게 향상된다고 하는, 일반적으로는 예기할 수 없는 효과를 발휘한다. 이유는 분명하지 않지만, 유기 성분 내에 있는 친수성 관능기가, 셀룰로오스 성분 표면의 수산기와 수소 결합 등을 매개로 함으로써, 셀룰로오스 성분의 표면을 피복하여, 수지와외 계면 형성을 저해하고 있기 때문이라고 생각된다. 그 친수성기가 셀룰로오스 성분 측에 배치됨으로써, 수지 측에는 소수 분위기로 되기 때문에, 수지 측과의 친화성도 증가하기 때문이라고 생각된다.
- [0150] 유기 성분의 바람직한 정적 표면 장력의 하한은 23 mN/m이고, 보다 바람직하게는 25 mN/m, 더욱 바람직하게는 30 mN/m, 더욱 보다 바람직하게는 35 mN/m, 가장 바람직하게는 39 mN/m이다. 유기 성분의 정적 표면 장력의 바람직한 상한은 72.8 mN/m, 보다 바람직하게는 60 mN/m, 더욱 바람직하게는 50 mN/m, 가장 바람직하게는 45 mN/m이다.
- [0151] 유기 성분의 열가소성 수지에 대한 친화성과 셀룰로오스 성분에 대한 친화성을 양립하여, 수지 중에서의 셀룰로오스 성분의 미분산성, 수지 조성물의 유동성, 수지 성형체의 강도 및 신도의 향상과 같은 특성을 발현시킨다는 관점에서, 유기 성분의 정적 표면 장력을 특정 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0152] 본 개시에서 말하는 유기 성분의 정적 표면 장력은 시판되는 표면 장력 측정 장치를 이용함으로써 측정할 수 있다. 구체적으로 예시하면, 자동 표면 장력 측정 장치(예컨대 교와가이멘가가쿠가부시킴이샤 제조, 상품명 「CBVP-Z형」, 부착된 유리제 셀을 사용.)를 이용하여 빌헬미법에 의해 측정할 수 있다. 이 때, 유기 성분이 실온에서 액체인 경우는, 부착된 스테인리스제 샤알레에 바닥에서부터 액면까지의 높이를 7 mm~9 mm가 되도록 넣고, 25℃±1℃로 온도 조절한 후에 측정하여, 이하의 식에 의해 구해진다.
- [0153]
$$\gamma = (P - mg + sh \rho g) / L \cos \theta$$
- [0154] 여기서, γ : 정적 표면 장력, P: 균형력, m: 플레이트의 질량, g: 중력 상수, L: 플레이트 주위 길이, θ : 플레이트와 액체의 접촉각, s: 플레이트 단면적, h: (힘이 균형이 잡히는 곳까지) 액면에서 가라앉은 깊이, ρ : 액체의 밀도이다.
- [0155] 또한, 실온에서 고체인 것은 상술한 방법으로는 표면 장력을 측정할 수 없기 때문에, 편의상 용점+5℃의 온도에서 측정한 표면 장력을 채용한다. 용점이 알려지지 않은 물질인 경우, 우선은 눈으로 확인함에 의한 용점 측정법(JIS K6220)에 의해 용점을 측정하고, 용점 이상으로 가열하여 용융시킨 후, 용점+5℃의 온도로 조절하여, 상술한 빌헬미법에 의해 표면 장력을 측정함으로써 가능하다.
- [0156] <<유기 성분의 동적 표면 장력>>
- [0157] 유기 성분의 동적 표면 장력은 60 mN/m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 동적 표면 장력의 상한은 55 mN/m이고, 50 mN/m이 보다 바람직하고, 45 mN/m이 더욱 바람직하고, 40 mN/m이 특히 바람직하다. 유기 성분의 동적 표면 장력의 바람직한 하한의 예를 들면 10 mN/m이다. 보다 바람직한 하한은 15 mN/m이고, 20 mN/m이 가장 바람직하다.
- [0158] 여기서 말하는 동적 표면 장력은, 최대포압법(最大泡壓法)(액체 중에 쫓은 세관(이하, 프로브)에 공기를 흘려 기포를 발생시켰을 때의 최대 압력(최대 포압)을 계측하여 표면 장력을 산출하는 방법)으로 측정되는 표면 장력을 말한다. 구체적으로는, 유기 성분을 5 질량% 하여 이온 교환수에 용해 또는 분산하여 측정액을 조제하고, 25℃로 온도 조절한 후, 동적표면장력계(예컨대 에이코세이키가부시킴이샤 제조 제품명 시타사이엔스t-60형, 프로브(캐피러리 TYPE I(피크 수지제), 싱글 모드)를 사용하여, 기포 발생 주기를 10 Hz로 측정된 표면 장력의 값을 가리킨다. 각 주기에 있어서의 동적 표면 장력은 이하의 식에 의해 구해진다.
- [0159]
$$\sigma = \Delta P \cdot r / 2$$

- [0160] 여기서, σ : 동적 표면 장력, ΔP : 압력차(최대 압력-최소 압력), r : 캐피럴리 반경이다.
- [0161] 최대포압법으로 측정되는 동적 표면 장력은, 움직임이 빠른 곳에 있어서의 유기 성분의 동적인 표면 장력을 의미한다. 유기 성분은 수중에서는 통상 미셀을 형성하고 있다. 동적 표면 장력이 낮다는 것은, 미셀 상태로부터의 유기 성분의 분자 확산 속도가 빠름을 나타내고, 동적 표면 장력이 높다는 것은 분자 확산 속도가 느림을 의미한다.
- [0162] 유기 성분의 동적 표면 장력이 특정치 이하인 것은, 셀룰로오스 성분의 수지 조성물 내에서의 분산을 현저히 향상시킨다고 하는 효과를 발휘한다는 점에서 유리하다. 이 분산성 향상의 이유의 상세한 것은 불분명하지만, 동적 표면 장력이 낮은 유기 성분은, 압출기 내에서의 확산성이 우수함으로써, 셀룰로오스 성분과 수지의 계면에 국재화할 수 있다는 것, 또한 셀룰로오스 성분 표면을 양호하게 피복할 수 있다는 것이 분산성 향상의 효과에 기여하고 있다고 생각된다. 이 유기 성분의 동적 표면 장력을 특정치 이하로 함으로써 얻어지는 셀룰로오스 성분의 분산성 개량 효과는, 성형체의 강도 결함을 소실시킨다고 하는 현저한 효과를 발현시킨다.
- [0163] <유기 성분의 비점>
- [0164] 유기 성분으로서는 물보다 높은 비점을 갖는 것이 바람직하다. 여기서, 물보다 높은 비점이란, 물의 증기압 곡선에 있어서의 각 압력에 있어서의 비점(예컨대, 1 기압 하에서는 100℃)보다 높은 비점을 가리킨다.
- [0165] 유기 성분으로서는 물보다 높은 비점을 갖는 것을 선택함으로써, 예컨대 유기 성분의 존재 하에서, 물에 분산된 셀룰로오스 성분을 건조시켜, 셀룰로오스 제제를 얻는 공정에 있어서, 물이 증발하는 과정에서 물과 유기 성분이 치환되어 셀룰로오스 성분 표면에 유기 성분이 존재하게 되기 때문에, 셀룰로오스끼리의 응집을 대폭 억제하는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0166] 유기 성분은, 그 취급성의 관점에서, 실온(즉 25℃)에서 액체인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 상온에서 액체인 유기 성분은, 셀룰로오스 성분과 친화하기 쉽고, 수지에도 침투하기 쉽다고 하는 이점을 갖는다.
- [0167] <유기 성분의 용해 파라미터(SP)치>
- [0168] 유기 성분으로서는 용해 파라미터(SP값)가 7.25 이상인 것을 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 유기 성분이 이 범위의 SP값을 가짐으로써, 셀룰로오스 성분의 수지 중에서의 분산성이 향상된다.
- [0169] SP값은, Fodders의 문헌(R. F. Fodders: Polymer Engineering & Science, vol. 12(10), p. 2359-2370(1974))에 의하면, 물질의 응집 에너지 밀도와 물 분자량 양쪽에 의존하며, 또한 이들은 물질의 치환기의 종류 및 수에 의존하고 있다고 생각되고, 우에다(上田) 등의 문헌(도료의 연구, No. 152, Oct. 2010)에 의하면, 후술하는 실시예에 나타내는 기존의 주요한 용제에 관한 SP값(cal/cm^3)^{1/2}이 공개되어 있다.
- [0170] 유기 성분의 SP값은, 실험적으로는, SP값이 이미 알려진 다양한 용제에 유기 성분을 용해시켰을 때의, 가용과 불용의 경계선으로부터 구할 수 있다. 예컨대, 실시예에 나타내는 표 중의 SP값이 다른 각종 용제(10 mL)에, 유기 성분 1 mL를 실온에 있어서 스티러 교반 하에서 1시간 용해시킨 경우에, 전량이 용해되는지 여부로 판단할 수 있다. 예컨대, 유기 성분이 디에틸에테르에 가용이었던 경우는, 그 유기 성분의 SP값은 7.25 이상이 된다.
- [0171] <유기 성분의 종류>
- [0172] 일 양태에 있어서 유기 성분은 계면활성제이다. 계면활성제로서는, 친수성의 치환기와 소수성의 치환기가 공유 결합된 화학 구조를 갖는 화합물을 들 수 있고, 식용, 공업용 등 다양한 용도로 이용되고 있는 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용한다. 특히 바람직한 양태에 있어서, 유기 성분은 상술한 것과 같은 특정 동적 표면 장력을 갖는 계면활성제이다.
- [0173] 계면활성제는 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양성이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제의 어느 것이나 사용할 수 있지만, 셀룰로오스 성분과의 친화성의 점에서, 음이온계 계면활성제 및 비이온계 계면활성제가 바람직하고, 비이온계 계면활성제가 보다 바람직하다.
- [0174] 음이온계 계면활성제로서는, 지방산계(음이온)로서 지방산나트륨, 지방산칼륨, 알파솔포지방산에스테르나트륨 등을 들 수 있고, 직쇄 알킬벤젠계로서 직쇄 알킬벤젠설포산나트륨 등을 들 수 있고, 고급 알코올계(음이온)로서 알킬황산에스테르나트륨, 알킬에테르황산에스테르나트륨 등을 들 수 있고, 알파올레핀계로서 알파올레핀설포산나트륨 등, 노르말파라핀계로서 알킬설포산나트륨 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

- [0175] 비이온계 계면활성제로서는, 지방산계(비이온)로서 자당지방산에스테르, 소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르 등의 당지질, 지방산알칸올아미드 등을 들 수 있고, 고급 알코올계(비이온)로서 폴리옥시에틸렌알킬에테르 등을 들 수 있고, 알킬페놀계로서 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0176] 양성이온계 계면활성제로서는, 아미노산계로서 알킬아미노지방산나트륨 등을 들 수 있고, 베타인계로서 알킬베타타인 등을 들 수 있고, 아민옥사이드계로서 알킬아민옥사이드 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0177] 양이온계 계면활성제로서는, 제4급 암모늄염계로서 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염 등을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0178] 계면활성제는 유지의 유도체라도 좋다. 유지로서는 지방산과 글리세린과의 에스테르를 들 수 있고, 통상은 트리글리세리드(트리-O-아실글리세린)의 형태를 취하는 것을 말한다. 지방유로 산화를 받아 굳어지기 쉬운 순서로 건성유, 반건성유, 불건성유로 분류되고, 식용, 공업용 등 다양한 용도로 이용되고 있는 것을 이용할 수 있으며, 예컨대 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용한다.
- [0179] 유지로서는, 동식물유로서 예컨대 테르핀유, 툴유, 로진, 백교유, 콘유, 대두유, 참깨유, 채종유(카놀라유), 쌀겨유, 강유(糠油), 동백유, 사플라워유(홍화유), 야자유(팜핵유), 면실유, 해바라기유, 들깨유(임유), 아마인유, 올리브 오일, 피넛 오일, 아몬드 오일, 아보카도 오일, 헤이즐넛 오일, 월넛 오일, 포도씨유, 마스터드 오일, 레타스유, 어유(魚油), 경유(鯨油), 교유(鮫油), 간유, 카카오 버터, 피넛 버터, 팜유, 라드(돈지), 페트(우지), 계유(鷄油), 토지(兔脂), 양지(羊脂), 마지(馬脂), 슈말츠, 유지(버터, 기(Ghee) 등), 경화유(마아가린, 쇼트닝 등), 피마자유(식물유) 등을 들 수 있다.
- [0180] 특히 상술한 동식물유 중에서도 셀룰로오스 성분 표면의 친화성, 균일 코팅성의 관점에서, 테르핀유, 툴유, 로진이 바람직하다.
- [0181] 테르핀유(테르빈유라고도 한다)는, 소나무과 수목의 칩, 혹은 이들 수목으로부터 얻어진 송지(송진)를 수증기 증류함으로써 얻어지는 정유된 것이며, 송정유, 테레빈유라고도 한다. 테르핀유로서는, 예컨대, 검·테레핀유(송지의 수증기 증류에 의해서 얻어진 것), 우드·테레핀유(소나무과 수목의 칩을 수증기 증류 혹은 건류함으로써 얻어진 것), 황산테레핀유(황산염 펄프 제조 시에 칩을 가열 처리했을 때에 유출(溜出)되어 얻어진 것), 아황산테레핀유(아황산 펄프 제조 시에 칩을 가열 처리했을 때에 유출되어 얻어진 것)를 들 수 있고, 거의 무색에서 담황색의 액체이며, 아황산테레핀유 이외에는 주로 α -피넨과 β -피넨을 성분으로 한다. 아황산테레핀유는 다른 테레핀유와 달리 p-시멘을 주성분으로 한다. 상술한 성분을 포함하고 있으면, 상기 테르핀유에 포함되고, 모두 단독 또는 복수의 혼합물의 유도체를 계면활성제로서 사용할 수 있다.
- [0182] 툴유는, 소나무 재료를 원료로 크라프트 펄프를 만들 때에 부수적으로 생성되는, 수지와 지방산을 주성분으로 하는 오일이다. 툴유로서는, 올레인산과 리놀레산을 주성분으로 하는 툴 지방(Tall fat)을 이용하여도, 아비에트산 등의 탄소수 20의 디테르페노이드 화합물을 주성분으로 하는 툴 로진을 이용하여도 좋다.
- [0183] 로진은, 소나무과 식물의 수액인 송지 등의 발삼류를 모아 테레핀 정유를 증류한 후에 남는 잔류물로, 로진산(아비에트산, 팔루스트릭산, 이소피마릭산 등)을 주성분으로 하는 천연 수지이다. 콜로포니 혹은 콜로포늄이라고도 불린다. 그 중에서도, 툴 로진, 우드 로진, 검 로진을 적합하게 사용할 수 있다. 이들 로진류에 다양한 안정화 처리, 에스테르화 처리, 정제 처리 등을 실시한 로진 유도체를 계면활성제로서 사용할 수 있다. 안정화 처리란, 상기 로진류에 수소화, 불균화, 탈수소화, 중합 처리 등을 실시하는 것을 말한다. 또한, 에스테르화 처리란, 상기 로진류, 또는 안정화 처리를 실시한 로진류를 각종 알코올과 반응시켜 로진에스테르로 하는 처리를 말한다. 이 로진에스테르의 제조에는 각종 공지된 알코올 또는 에폭시 화합물 등을 사용할 수 있다. 알코올로서는, 예컨대 n-옥틸알코올, 2-에틸헥실알코올, 데실알코올, 라우릴알코올과 같은 1가 알코올; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등의 2가 알코올; 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 시클로헥산디메탄올 등의 3가 알코올; 펜타에리스리톨, 디글리세린 등의 4가 알코올을 들 수 있다. 또한, 이소펜틸디올, 에틸헥산디올, 에리트룰로오스, 오존화글리세린, 카프릴릴글리콜, 글리콜, (C15-18)글리콜, (C20-30)글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 디글리세린, 디티아옥탄디올, DPG, 티오글리세린, 1,10-데칸디올, 데실렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리메틸히드록시메틸시클로헥산올, 피탄트리올, 페녹시프로판디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 부틸에틸프로판디올, BG, PG, 1,2-헥산디올, 헥실렌글리콜, 펜틸렌글리콜, 메틸프로판디올, 멘탄디올, 라우릴글리콜 등의 다가 알코올을 이용하여도 좋다. 또한, 이노시톨, 에

리스리톨, 크실리톨, 솔비톨, 말티톨, 만니톨, 락티톨 등의 당알코올로서 분류되는 것도 다가 알코올에 포함된다.

- [0184] 또한, 상기 알코올로서는 알코올성의 수용성 고분자를 이용할 수도 있다. 알코올성의 수용성 고분자로서는, 다당류·무코다당류, 전분으로서 분류되는 것, 다당 유도체로서 분류되는 것, 천연 수지로 분류되는 것, 셀룰로오스 및 유도체로 분류되는 것, 단백질·펩티드로 분류되는 것, 펩티드 유도체로 분류되는 것, 합성 호모폴리머로 분류되는 것, 아크릴(메타크릴산)산 공중합체로 분류되는 것, 우레탄계 고분자로 분류되는 것, 라미네이트로 분류되는 것, 양이온화 고분자로 분류되는 것, 그 밖의 합성 고분자로 분류되는 것 등을 들 수 있고, 상온에서 수용성인 것을 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 폴리아크릴산나트륨, 셀룰로오스에테르, 알긴산칼슘, 카르복시비닐 폴리머, 에틸렌/아크릴산 공중합체, 비닐피롤리돈계 폴리머, 비닐알코올/비닐피롤리돈 공중합체, 질소치환 아크릴아미드계 폴리머, 폴리아크릴아미드, 양이온화 구아 검 등의 양이온계 폴리머, 디메틸아크릴아미드계 폴리머, 아크릴산메타크릴산아크릴 공중합체, POE/POP 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴루란, 한천, 젤라틴, 타마린드 종자 다당류, 크산탄 검, 카라기난, 고메톡실펙틴(high methoxyl pectin), 저메톡실펙틴(Low methoxyl pectin), 구아 검, 아라비아 고무, 셀룰로오스 위스커, 아라비노갈락탄, 카라야 검, 트라카칸트 검, 알긴산, 알부민, 카제인, 커들란, 젤란 검, 텍스트란, 셀룰로오스(본 개시의 셀룰로오스 파이버 및 셀룰로오스 위스커가 아닌 것), 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌글리콜, 양이온화 실리콘 중합체 등을 들 수 있다.
- [0185] 상술한 각종 로진에스테르 중에서도, 셀룰로오스 성분 표면의 코팅성, 수지 중에서의 셀룰로오스 체제의 분산성이 더욱 촉진되는 경향이 있기 때문에, 로진과 수용성 고분자가 에스테르화한 것이 바람직하고, 로진과 폴리에틸렌글리콜과의 에스테르화물(로진에틸렌옥사이드 부가물, 폴리옥시에틸렌글리콜수지산에스테르, 폴리옥시에틸렌로진산에스테르라고도 한다.)이 특히 바람직하다.
- [0186] 경화 피마자유형의 계면활성제로서는, 예컨대 대극(Spurge)과의 아주까리 종자 등으로부터 채취하는 식물유의 일종인 피마자유(피마자기름, 아주까리기름)를 원료로 하고, 수소화된 것을 소수기로 하여, 그 구조 중의 수산기와 PEO쇄 등의 친수기가 공유 결합된 화합물을 들 수 있다. 피마자유의 성분은, 불포화 지방산(리시놀레산이 87%, 올레인산이 7%, 리놀레산이 3%)과 소량의 포화 지방산(팔미틴산, 스테아린산 등이 3%)의 글리세리드이다. 또한, 대표적인 POE기의 구조로서는, 에틸렌옥사이드(EO) 잔기가 4~40까지인 것이 있으며, 대표적인 것으로서는 15~30인 것을 들 수 있다. 노닐페놀에톡실레이트의 EO 잔기는 15~30이 바람직하고, 15~25가 보다 바람직하고, 15~20이 특히 바람직하다.
- [0187] 광물유의 유도체로서는, 예컨대, 칼슘 비누기 그리스, 칼슘 복합 비누기 그리스, 나트륨 비누기 그리스, 알루미늄 비누기 그리스, 리튬 비누기 그리스 등의 그리스류 등을 들 수 있다.
- [0188] 계면활성제는, 알킬페닐형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 알킬페놀에톡실레이트, 즉 알킬페놀을 에틸렌옥사이드로 에톡실화하여 얻어지는 화합물을 들 수 있다. 알킬페놀에톡실레이트는 비이온 계면활성제이다. 친수성의 폴리옥시에틸렌(POE)쇄와 소수성의 알킬페닐기가 에테르 결합으로 결합되어 있으므로, 폴리(옥시에틸렌)알킬페닐 에테르라고도 불린다. 일반적으로 알킬쇄 길이, POE쇄 길이가 다른 다수의 화합물의 혼합물로서, 평균 쇠 길이가 다른 일련의 제품이 시판되고 있다. 알킬쇄 길이는 탄소수 6~12(페닐기를 제외한다)가 시판되고 있지만, 대표적인 알킬기의 구조는 노닐페놀에톡실레이트나 옥틸페놀에톡실레이트를 들 수 있다. 또한, 대표적인 POE기의 구조로서는, 에틸렌옥사이드(EO) 잔기가 5~40까지인 것이 있으며, 대표적인 것으로서는 15~30인 것을 들 수 있다. 노닐페놀에톡실레이트의 EO 잔기는 15~30이 바람직하고, 15~25가 보다 바람직하고, 15~20이 특히 바람직하다.
- [0189] 계면활성제는 β 나프틸형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 그 화학 구조의 일부에 나프탈렌을 포함하고, 방향환의 2 또는 3 또는 6 또는 7 위치의 탄소가 수산기와 결합한 β 모노 치환체와, PEO쇄 등의 친수기가 공유 결합한 화합물을 들 수 있다. 또한, 대표적인 POE기의 구조로서는, 에틸렌옥사이드(EO) 잔기가 4~40까지인 것이 있으며, 대표적인 것으로서는 15~30인 것을 들 수 있다. EO 잔기는 15~30이 바람직하고, 15~25가 보다 바람직하고, 15~20이 특히 바람직하다.
- [0190] 계면활성제는 비스페놀 A형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 그 화학 구조의 일부에 비스페놀 A(화학식: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$)를 포함하고, 그 구조 중의 2개의 페닐기와 PEO쇄 등의 친수기가 공유 결합한 화합물을 들 수 있다. 또한, 대표적인 POE기의 구조로서는, 에틸렌옥사이드(EO) 잔기가 4~40까지인 것이 있으며, 대표적인 것으로서는 15~30인 것을 들 수 있다. 노닐페놀에톡실레이트의 EO 잔기는 15~30이 바람직하고, 15~25가 보다 바람직하고, 15~20이 특히 바람직하다. 이 EO 잔기는, 하나의 분자 중에 2개의 에테르 결합이 있는 경우는, 이

들 2개를 한데 합한 평균치를 가리킨다.

[0191] 계면활성제는 스티렌화페닐형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 그 화학 구조의 일부에 스티렌화페닐기를 포함하고, 그 구조 중의 페놀기와 PEO쇄 등의 친수기가 공유 결합한 화합물을 들 수 있다. 스티렌화페닐기는, 페놀 잔기의 벤젠환에 스티렌이 1~3 분자 부가된 구조를 갖는다. 또한, 대표적인 POE기의 구조로서는, 에틸렌옥사이드(EO) 잔기가 4~40까지인 것이 있으며, 대표적인 것으로서는 15~30인 것을 들 수 있다. 노닐페놀에톡실레이트의 EO 잔기는 15~30이 바람직하고, 15~25가 보다 바람직하고, 15~20이 특히 바람직하다. 이 EO 잔기는, 하나의 분자 중에 2개의 에테르 결합이 있는 경우는, 이들 2개를 한데 합한 평균치를 가리킨다.

[0192] <계면활성제의 구체적인 적합한 예>

[0193] 계면활성제의 구체적인 적합한 예로서는, 예컨대 아실글루타민산염 등의 아실아미노산염, 라우린산나트륨, 팔미틴산나트륨, 라우릴황산나트륨, 라우릴황산칼륨 등의 고급 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌라우릴황산트리에탄올아민, 폴리옥시에틸렌라우릴황산나트륨 등의 알킬에테르황산에스테르염, 라우로일사르코신나트륨 등의 N-아실사르코신산염 등의 음이온성 계면활성제; 염화스테아릴트리메틸암모늄, 염화라우릴트리메틸암모늄 등의 알킬트리메틸암모늄염, 염화디스테아릴디메틸암모늄디알킬디메틸암모늄염, 염화(N,N'-디메틸-3,5-메틸렌피페리디늄), 염화세틸피리디늄 등의 알킬피리디늄염, 알킬4급암모늄염, 폴리옥시에틸렌알킬아민 등의 알킬아민염, 폴리아민지방산 유도체, 아밀알코올지방산 유도체 등의 양이온성 계면활성제; 2-운데실-N,N-(히드록시에틸카르복시메틸)2-이미다졸린나트륨, 2-코코일-2-이미다졸륨히드록사이드-1-카르복시에틸옥시2나트륨염 등의 이미다졸린계 양성 계면활성제, 2-헵타데실-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸륨베타인, 라우릴디메틸아미노아세트산 베타인, 알킬베타인, 아미드베타인, 술포베타인 등의 베타인계 양성 계면활성제 등의 양성 계면활성제, 소르비탄모노올리에이트, 소르비탄모노이소스테아레이트, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄세스퀴올리에이트, 소르비탄트리올리에이트, 펜타-2-에틸헥실산디글리세롤소르비탄, 테트라-2-에틸헥실산디글리세롤소르비탄 등의 소르비탄지방산에스테르류, 모노스테아린산글리세린, α, α'-올레인산피로글루타민산글리세린, 모노스테아린산글리세린말산 등의 글리세린폴리글리세린지방산류, 모노스테아린산프로필렌글리콜 등의 프로필렌글리콜지방산에스테르류, 경화 피마자유 유도체, 글리세린알킬에테르, 폴리옥시에틸렌-소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌-소르비탄모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌-소르비탄테트라올리에이트 등의 폴리옥시에틸렌-소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌-소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌-소르비탄모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌-소르비탄펜타올리에이트, 폴리옥시에틸렌-소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌-글리세린모노이소스테아레이트, 폴리옥시에틸렌-글리세린트라이소스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌-글리세린지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌디스테아레이트, 폴리옥시에틸렌모노디올리에이트, 시스테아린산에틸렌글리콜 등의 폴리옥시에틸렌지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시에틸렌피마자유, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유 모노이소스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유 트라이소스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유 모노피로글루타민산모노이소스테아린산디에스테르, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유 말레산 등의 폴리옥시에틸렌피마자유 경화 피마자유 유도체 등의 비이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.

[0194] 상술한 것 중에서도, 셀룰로오스 성분과의 친화성의 점에서, 친수기로서 폴리옥시에틸렌쇄, 카르복실산 또는 수산기를 갖는 계면활성제가 바람직하고, 친수기로서 폴리옥시에틸렌쇄를 갖는 폴리옥시에틸렌계 계면활성제(폴리옥시에틸렌 유도체)가 보다 바람직하고, 비이온계의 폴리옥시에틸렌 유도체가 더욱 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 유도체의 폴리옥시에틸렌쇄 길이로서는, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하고, 15 이상이 특히 바람직하다. 쇠 길이는 길면 길수록 셀룰로오스 성분과의 친화성이 높아지지만, 코팅성(수지 및 셀룰로오스 성분과의 계면의 국제성)과의 밸런스에 있어서, 상한으로서는 60 이하가 바람직하고, 50 이하가 보다 바람직하고, 40 이하가 더욱 바람직하고, 30 이하가 특히 바람직하고, 20 이하가 가장 바람직하다.

[0195] 소수성의 수지(예컨대 폴리올레핀, 폴리페닐렌에테르 등)에 셀룰로오스 성분을 배합하는 경우에는, 친수기로서 폴리옥시에틸렌쇄 대신에, 폴리옥시프로필렌쇄를 갖는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 폴리옥시프로필렌쇄 길이로서는, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하고, 15 이상이 특히 바람직하다. 쇠 길이는 길면 길수록 셀룰로오스 성분과의 친화성이 높아지지만, 코팅성과의 밸런스에 있어서, 상한으로서는 60 이하가 바람직하고, 50 이하가보다 바람직하고, 40 이하가 더욱 바람직하고, 30 이하가 특히 바람직하고, 20 이하가 가장 바람직하다.

[0196] 상술한 계면활성제라도, 특히 소수기로서는 알킬에테르형, 알킬페닐에테르형, 로진에스테르형, 비스페놀 A형, β 나프틸형, 스티렌화페닐형, 경화 피마자유형을, 수지와 친화성이 높기 때문에 적합하게 사용할 수 있다.

바람직한 알킬쇄 길이(알킬페닐의 경우는 페닐기를 제외한 탄소수)로서는, 탄소쇄가 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 12 이상이 더욱 바람직하고, 16 이상이 특히 바람직하다. 수지가 폴리올레핀인 경우, 탄소수가 많을수록 수지와와의 친화성이 높아지기 때문에 상한은 설정되지 않지만, 바람직하게는 30, 보다 바람직하게는 25이다.

[0197] 이들 소수기 중에서도, 환상 구조를 갖는 것, 또는 부피가 크고 다관능 구조를 갖는 것이 바람직하고, 환상 구조를 갖는 것으로서는 알킬페닐에테르형, 로진에스테르형, 비스페놀 A형, β 나프틸형, 스티렌화페닐형이 바람직하고, 다관능 구조를 갖는 것으로서는 경화 피마자유형이 특히 바람직하다. 이들 중에서도 특히 로진에스테르형, 경화 피마자유형이 가장 바람직하다.

[0198] 따라서, 특히 바람직한 양태에 있어서, 계면활성제는 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.

[0199] 계면활성제 이외의 유기 성분으로서, 유지, 지방산 및 광물유로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이며 또한 상기 계면활성제에 포함되지 않는 화합물을 들 수 있다. 유지로서는 계면활성제의 항에서 유지로서 예시한 것을 들 수 있다.

[0200] 지방산이란 일반식 C_nH_mCOOH(n, m은 정수)으로 나타낼 수 있는 화합물을 말하며, 식용, 공업용 등 다양한 용도로 이용되고 있는 것을 이용할 수 있다. 예컨대 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용한다.

[0201] 예컨대, 포화 지방산으로서는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프론산, 에난트산, 카프릴산, 페라르곤산, 카프르산, 운데실산, 라우린산, 트리데실산, 미리스틴산, 펜타데실산, 팔미틴산, 마르가르산, 스테아린산, 노나데실산, 아라키딘산, 헨이코실산, 베헨산, 트리코실산(Tricosylic acid), 리그노레르산 등을 들 수 있고, 불포화 지방산으로서, 예컨대 α-리놀렌산, 스테아리돈산, 에이코사펜타엔산, 도코사펜타엔산, 도코사헥사엔산 등의 ω-3 지방산; 리놀레산, γ-리놀렌산, 디호모-γ-리놀렌산, 아라키돈산, 도코사펜타엔산 등의 ω-6 지방산; 팔미톨레산, 박센산, 파올린산 등의 ω-7 지방산; 올레인산, 엘라이드산, 에루크산, 네르본산 등의 ω-9 지방산을 들 수 있다.

[0202] 광물유로서는, 유동파라핀, 실리콘 오일, 실리콘 그리스 등의 그리스류; 나프텐계 및 파라핀계 광물유; 광물유나 고도 수소 분해유에 PAO나 에스테르(혹은 수소화 분해유)를 혼합하여 얻어지는 부분 합성유; PAO(폴리아올레핀) 등의 화학 합성유·전체 합성유·합성유 등을 들 수 있다.

[0203] 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대한 유기 성분의 양은, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 45 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 35 질량부 이하, 특히 바람직하게는 30 질량부 이하이다. 부가적 성분이기 때문에, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여 합계량이 0.1 질량부 이상임으로써 취급성을 높일 수 있다. 합계량은 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상, 특히 바람직하게는 1 질량부 이상이다.

[0204] <<수지 조성물의 특성>>

[0205] <인장 파단 강도의 변동 계수(CV)>

[0206] 수지 조성물에 있어서는, 얻어지는 성형체의 강도 결함 해소의 관점에서, 인장 파단 강도의 변동 계수(CV)를 10% 이하로 하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 변동 계수란, 표준 편차(σ)를 산술 평균(μ)으로 나눠 100을 곱한 백분율로 나타내어지는 것으로, 상대적인 변동을 나타내는 단위가 없는 수이다.

[0207] $CV = (\sigma / \mu) \times 100$

[0208] 여기서, μ와 σ는 하기 식에 의해 주어진다.

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2$$

[0209]

[0210] 여기서, x_i는 n개의 데이터 x₁, x₂, x₃ ···· x_n 중 인장 파단 강도의 단일의 개별 데이터이다.

- [0211] 인장 파단 강도의 변동 계수(CV)를 산출할 때의 샘플수(n)는, 그 결함을 찾아내기 쉽게 하기 위해서 적어도 10 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15이상이다.
- [0212] 보다 바람직한 변동 계수의 상한은 9%이고, 더욱 바람직하게는 8%, 보다 바람직하게는 7%, 더욱 보다 바람직하게는 6%, 가장 바람직하게는 5%이다. 하한은 제로가 바람직하지만, 제조 용이성의 관점에서는 바람직하게는 0.1%이다.
- [0213] 수지 조성물은, 셀룰로오스 성분으로서 셀룰로오스 위스커와 셀룰로오스 파이버를 포함한다. 이와 같이 특정 2종 이상의 셀룰로오스의 조합으로 함으로써, 종래보다도 고분산성이면서 고농도로 수지 조성물 중에 셀룰로오스 성분을 존재시키는 것이 가능하게 된다. 이에 따라, 종래의 셀룰로오스 조성물로 이루어지는 수지성형품에서 보인 부분적인 강도 결함의 발생을 해소하여, 실제제품으로서의 신뢰성이 대폭 향상된다고 하는 획기적인 효과를 가져올 수 있게 된다.
- [0214] 종래의 수지 성형품의 상기와 같은 부분적인 강도 결함은, 셀룰로오스의 불균일 분산이나, 예컨대 L/D가 큰 셀룰로오스 파이버의 얽힘에 의한 공극(보이드)의 형성이 원인이라고 생각된다. 이 강도 결함의 형성 용이성을 평가하는 지표로서는, 복수의 시험편의 인장력 시험을 실시하여, 파단 강도의 변동의 유무·수를 확인하는 방법을 들 수 있다.
- [0215] 예컨대, 자동차의 보디나 도어 패널, 범퍼와 같은 구조 부품의 성형체 내에, 셀룰로오스가 불균일 분산된 부분이나, L/D가 큰 셀룰로오스 파이버의 얽힘에 의한 보이드가 존재하면, 성형체에 순간적으로 큰 응력이 걸렸을 때, 혹은 진동과 같이 작은 응력이기는 하지만 응력이 반복해서 걸렸을 때에, 상술한 균일하지 않은 부분이나 보이드에 응력이 집중하게 된다. 그리고 최종적으로는 집중된 응력에 의해 이들 성형체가 파괴되는 사태에 이른다. 이것이 제품으로서의 신뢰성 저하로 되고 있다.
- [0216] 이 실제품에서 발생하는 구조 결함을 시험 단계에서 예견하는 것은, 종래에는 곤란하여, 예컨대 제품 중의 셀룰로오스 파이버의 분산성을 현미경 등으로 확인하는 식의 수법이 이용되고 있었다. 그러나 현미경에 의한 관찰 등은 매우 미시적인 관찰로, 시험편 전체, 제품 전체를 망라하여 평가할 수 있는 것이 아니었다.
- [0217] 본 발명자들은, 여러 가지 검토를 진행시키는 가운데, 인장 파단 강도의 변동 계수와 제품의 구조 결함의 비율에 상관관계가 있다는 것을 알아냈다.
- [0218] 보다 상세히 설명하면, 예컨대 내부 구조가 균질하고, 보이드 등도 없는 재료라면, 복수 샘플의 인장 파단 시험을 행했을 때에도, 파단에 이를 때의 응력은 그 복수의 샘플 사이에서 거의 같은 값이고, 그 변동 계수는 매우 작다. 그러나 내부에 불균일부나 보이드를 갖는 재료는, 어떤 샘플에 있어서 파단에 이르는 응력이 그 밖의 샘플의 응력과 큰 차이를 갖는다. 이러한, 다른 샘플의 응력과 상이한 응력을 보이는 샘플이 많은 정도를 변동 계수라는 척도를 이용함으로써 명확히 할 수 있다.
- [0219] 예를 들면, 예컨대 항복 강도를 갖지 않는 재료의 경우는, 내부에 결함을 갖는 샘플은 그 밖의 샘플에 비해서 보다 낮은 강도로 파단에 이른다. 또한, 항복 강도를 갖는 재료의 경우는, 항복에 이른 후, 네킹에 이르는 도중에 파단에 이르는 경우가 많고, 내부에 결함을 갖는 샘플은, 그 밖의 샘플에 비해서 보다 높은 강도로 파단에 이르는 경향을 보인다. 이와 같이 거동의 차이는 있지만, 인장 파단 강도의 변동 계수라는 척도에 의해, 실제품의 강도 결함의 발생 가능성을 예기할 수 있다.
- [0220] 인장 파단 강도의 변동 계수에는, 조성물 내에 있어서의 셀룰로오스 성분의 분산 상태가 크게 영향을 주고 있다고 생각된다. 분산 상태를 양호하게 하는 수법은 여러 가지가 있다. 예로서, 셀룰로오스 파이버와 셀룰로오스 위스커의 비율을 최적화하는 방법, 셀룰로오스 성분의 직경이나 L/D를 최적화하는 방법, 압출기에서의 용융 혼련 시에, 스크류 배치의 최적화나 온도의 컨트롤에 의한 수지 점도의 최적화에 의해, 셀룰로오스 성분에 충분한 전단을 부여하는 방법, 최적의 유기 성분(예컨대 계면활성제)을 추가로 첨가함으로써 수지와 셀룰로오스 성분의 계면을 강화하는 방법, 수지와 셀룰로오스 사이에 어떠한 화학 결합을 형성시키는 방법 등, 다양한 접근법을 들 수 있다. 셀룰로오스 성분의 분산 상태를 개선하기 위해서 이들 접근법의 어느 것을 채용하여도 좋다. 인장 파단 강도의 변동 계수(CV)를 10% 이하로 하는 것은, 얻어지는 성형체의 강도 결함의 해소에 높게 기여할 수 있으며, 성형체의 강도에 대한 신뢰성이 대폭 향상된다고 하는 효과를 준다.
- [0221] <인장 항복 강도>
- [0222] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에 있어서는, 인장 항복 강도가 열가소성 수지 단독에 비해서 비약적으로 개선되는 경향이 있다. 수지 조성물의 인장 항복 강도의, 셀룰로오스 성분을 포함하지 않는 열가소성 수지 단독

의 인장 항복 강도를 1.0로 했을 때의 비율은, 1.1배 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.15배 이상, 더욱 보다 바람직하게는 1.2배 이상, 가장 바람직하게는 1.3배 이상이다. 상기 비율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 제조 용이성의 관점에서, 예컨대 5.0배인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.0배이다.

[0223] <선펡창성>

[0224] 본 발명의 일 양태에 있어서, 수지 조성물은, 셀룰로오스 성분으로서 2종 이상의 셀룰로오스를 포함하기 때문에, 종래의 셀룰로오스계 조성물보다도 낮은 선펡창성을 보일 수 있게 된다. 구체적으로는, 수지 조성물의 온도 범위 0℃~60℃에 있어서의 선펡창 계수는 50 ppm/K 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 조성물의 선펡창 계수는 45 ppm/K 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 40 ppm/K 이하이고, 가장 바람직하게는 35 ppm/K 이하이다. 선펡창 계수의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 제조 용이성의 관점에서, 예컨대 5 ppm/K인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ppm/K이다.

[0225] 본 발명의 일 양태에 있어서, 수지 조성물은, 셀룰로오스의 조성물 내에서의 분산 균일성이 우수하기 때문에, 대형 성형체에 있어서의 선펡창 계수의 변동이 작다고 하는 특징도 갖는다. 구체적으로는, 대형 성형체의 다른 부위에서 채취한 시험편을 이용하여 측정된 선펡창 계수의 변동이 매우 낮다고 하는 특징을 보인다.

[0226] 셀룰로오스의 조성물 내에서의 분산이 불균일하고, 부위에 의한 선펡창 계수의 차이가 큰 경우, 온도 변화에 의해 성형체에 왜곡이나 휘어짐이 생긴다고 하는 문제점을 일으키기 쉽다. 더구나 이 문제점은 열팽창의 차이에 의해 생기며, 온도의 오르내림에 의해 가역적으로 발생하는 고장 모드이다. 그 때문에, 실온 상태에서의 체크로는 인식할 수 없다고 하는 잠재적 위험성을 갖는 고장 모드가 될 수 있는 것이다.

[0227] 선펡창 계수의 변동 대소는, 부위가 다른 부분에서 얻은 측정 샘플의 선펡창 계수의 변동 계수를 이용하여 나타낼 수 있다. 여기서 말하는 변동 계수란, 상술한 인장 파단 강도의 변동 계수의 항에서 설명한 것과 계산 방법은 동일하다.

[0228] 수지 조성물로 얻어지는 선펡창 계수의 변동 계수는 15% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 변동 계수의 상한은 13%이고, 더욱 바람직하게는 11%, 보다 바람직하게는 10%, 더욱 보다 바람직하게는 9%, 가장 바람직하게는 8%이다. 하한은 제로가 바람직하지만, 제조 용이성의 관점에서는 바람직하게는 0.1%이다.

[0229] 선펡창 계수의 변동 계수를 산출할 때의 샘플수(n)는, 데이터의 오차 등에 의한 영향을 적게 하기 위해서 적어도 10 이상인 것이 바람직하다.

[0230] <<수지 조성물의 형상>>

[0231] 수지 조성물은 다양한 형상으로 제공할 수 있다. 구체적으로는, 수지 펠릿 형상, 시트상, 섬유상, 판상, 봉상 등을 들 수 있지만, 수지 펠릿 형상이 후가공의 용이성이나 운반 용이성에서 보다 바람직하다. 이 때의 바람직한 펠릿 형상으로서, 환형, 타원형, 원주형 등을 들 수 있고, 이들은 압출 가공 시의 컷트 방식에 따라 다르다. 언더 워터 컷트라고 불리는 컷트 방법으로 절단된 펠릿은 환형으로 되는 경우가 많고, 핫 컷트라고 불리는 컷트 방법으로 절단된 펠릿은 환형 또는 타원형으로 되는 경우가 많고, 스트랜드 컷트라고 불리는 컷트 방법으로 절단된 펠릿은 원주형으로 되는 경우가 많다. 환형 펠릿의 경우, 그 바람직한 크기는 펠릿 직경으로 1 mm 이상 3 mm 이하이다. 또한, 원주형 펠릿인 경우의 바람직한 직경은 1 mm 이상 3 mm 이하이고, 바람직한 길이는 2 mm 이상 10 mm 이하이다. 상기한 직경 및 길이는, 압출 시의 운전 안정성의 관점에서 하한 이상으로 하는 것이 바람직하고, 후가공에서의 성형기에의 맞물림성의 관점에서, 상한 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0232] 수지 조성물은 다양한 수지 성형체로서 이용이 가능하다. 수지 성형체의 제조 방법에 관해서는 특별히 제한은 없고, 어느 제조 방법이라도 상관없지만, 사출 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 인플레이션 성형법, 발포 성형법 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서는 사출 성형법이 디자인성과 비용의 관점에서 가장 바람직하다.

[0233] <<수지 조성물의 제조 방법>>

[0234] 수지 조성물의 제법으로서 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는 다음과 같은 방법을 들 수 있다.

[0235] 단축 또는 이축 압출기를 이용하여 수지와 셀룰로오스 성분의 혼합물을 용융 혼련하여, 스트랜드형으로 압출하고, 수욕 중에서 냉각 고화시켜, 펠릿형 성형체로서 얻는 방법, 단축 또는 이축 압출기를 이용하여, 수지와 셀룰로오스 성분의 혼합물을 용융 혼련하여, 봉 형상 또는 통 형상으로 압출 냉각하여 압출 성형체로서 얻는 방법, 단축 또는 이축 압출기를 이용하여 수지와 셀룰로오스 성분의 혼합물을 용융 혼련하여, T 다이로부터 압출하여 시트 또는 필름형의 성형체를 얻는 방법, 단축 또는 이축 압출기를 이용하여, 수지와 셀룰로오스 성분의

혼합물을 용융 혼련하여, 스트랜드형으로 압출하고, 수욕 중에서 냉각 고화시켜, 펠릿형 성형체로서 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0236] 또한, 수지와 셀룰로오스 성분의 혼합물의 용융 혼련 방법의 구체예로서는, 수지와 원하는 비율로 혼합된 셀룰로오스 혼합 분말을, 유기 성분(예컨대 계면활성제)의 존재 하/또는 비존재 하에서 혼합한 후, 일괄 용융 혼련하는 방법, 수지 및 필요에 따라 유기 성분을 용융 혼련한 후, 원하는 비율로 혼합된 셀룰로오스 혼합 분말 및 필요에 따라 유기 성분을 첨가하고, 추가로 용융 혼련하는 방법, 수지, 원하는 비율로 혼합된 셀룰로오스 혼합 분말 및 물, 그리고 필요에 따라 유기 성분을 혼합한 후, 일괄적으로 용융 혼련하는 방법, 수지 및 필요에 따라 유기 성분을 용융 혼련한 후, 원하는 비율로 혼합된 셀룰로오스 혼합 분말 및 물, 그리고 필요에 따라 유기 성분을 첨가하여, 추가로 용융 혼련하는 방법 등을 들 수 있다.

[0237] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물은, 높은 기계적 특성 및 낮은 선팽창성을 갖고, 대형 부품에 대응할 수 있는 높은 유동성을 가질 뿐만 아니라, 부분적인 강도 결함을 실질적으로 포함하지 않는 성형체를 부여하기 때문에, 여러 가지 대형 부품 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

[0238] [[양태 B]]

[0239] 본 발명의 일 양태는, 열가소성 수지와 셀룰로오스 성분을 포함하고, 선팽창 계수의 변동 계수와 인장 파단 강도의 변동 계수가 특정치 이하인 수지 조성물을 제공한다.

[0240] 수지 조성물 중에 셀룰로오스 성분이 고도로 미분산됨으로써, 우수한 특성(기계적 특성, 고유동성 등)을 보이는 수지 조성물 및 그것으로 이루어지는 성형체가 주어진다. 보다 구체적으로는, 셀룰로오스 성분끼리 수지 조성물 내에서 고차의 네트워크 구조를 형성함으로써, 특히 선팽창 계수의 변동이 고도로 억제되는 한편, 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스 성분이 비교적 소량임으로써, 특히 인장 파단 강도의 변동이 고도로 억제될 수 있다.

[0241] <<선팽창 계수 및 인장 파단 강도의 변동 계수>>

[0242] <선팽창 계수의 변동 계수>

[0243] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에 있어서는, 그 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 휘어짐이나 변형과 같은 치수 불안정 결함의 해소한다는 관점에서, 수지 조성물에 있어서의 선팽창 계수의 변동 계수를 15% 이하로 한다. 여기서 말하는 변동 계수란, 표준 편차(σ)를 산술 평균(μ)으로 나뉘 100을 곱한 백분율로 나타내어지는 것으로, 상대적인 변동을 나타내는 단위가 없는 수이다.

[0244] $CV=(\sigma/\mu)\times 100$

[0245] 여기서, μ 와 σ 는 하기 식에 의해 주어진다.

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2$$

[0246] 여기서, x_i 는 n개의 데이터 $x_1, x_2, x_3 \dots X_n$ 중 선팽창 계수의 단일의 개별 데이터이다.

[0248] 선팽창 계수의 변동 계수(CV)를 산출할 때의 샘플수(n)는, 그 결함을 찾아내기 쉽게 하기 위해서, 적어도 10 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15 이상이다.

[0249] 보다 바람직한 변동 계수의 상한은 14%이고, 더욱 바람직하게는 13%, 보다 바람직하게는 12%, 더욱 보다 바람직하게는 11%, 가장 바람직하게는 10%이다. 하한은 제로가 바람직하지만, 제조 용이성의 관점에서는 바람직하게는 0.1%이다. 선팽창 계수의 변동 계수를 산출할 때의 샘플수(n)는, 데이터의 오차 등에 의한 영향을 적게 하기 위해서 10 이상인 것이 바람직하다.

[0250] 선팽창 계수의 변동 계수는 하기 수순으로 얻어진다. 즉, ISO294-3에 준거한 60 mm×60 mm×2 mm의 소형 각판(角板)을 50장 이상 성형하여, 10장마다 1장의 시험편을 뽑아내고, 그 시험편의 게이트부와 유동 말단부로부터, 정밀 컷트 톱으로 세로 4 mm, 가로 2 mm, 길이 4 mm의 측정용 직방체 샘플을 잘라낸다. 이와 같이 하여 얻어진 측정용 샘플을, 측정 온도 범위 -10~80℃에서 ISO11359-2에 준거하여 0℃~60℃ 사이에서의 선팽창 계수를 산

출한다. 이 때, 얻어지는 10개 이상의 데이터를 바탕으로 상기 식에 기초하여 변동 계수를 산출한다. 이 때, 성형 시의 왜곡을 미리 해소시키기 위해서, 측정 온도를 넘는 온도에서 3시간 이상 어닐링 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0251] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에서는, 상술한 것과 같이, 셀룰로오스 성분이 고도의 미분산성을 보이고, 조성물 내에서 네트워크를 형성시키는 것이 가능하게 된다. 이에 따라, 수지 성형체의 부위에 의한 기계적 특성이 균질화되게 된다. 이에 따라, 성형 후의 경시적인 수축이나, 성형 후에 가열되었을 때의 수축이, 의도하지 않는 변동을 가지고서 발생하여, 그 장소에 따른 수축의 차이에 의해서 생기는 성형체의 휘어짐이나 변형을 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0252] 셀룰로오스의 조성물 내에서의 분산이 불균일하고, 부위에 따른 선펡창 계수의 차이가 큰 경우, 온도 변화에 의해 성형체에 왜곡이나 휘어짐과 같은 문제점이 생기기 쉽다. 더구나 이 문제점은 열팽창의 차이에 의해 생기고, 온도의 오르내림에 의해 가역적으로 발생하는 고장 모드이다. 그 때문에, 실온 상태에서의 체크로는 인식할 수 없다고 하는 잠재적 위험성을 갖는 고장 모드가 될 수 있는 것이다. 이 치수 결함은 초기 단계에서 파악하기가 어려웠다.

[0253] 이 성형품의 휘어짐 등의 요인으로서의 부분적인 수축의 차이를 생각할 수 있으며, 상술한 것과 같이 셀룰로오스의 불균일 분산 등이 그 요인이라고 생각된다. 본 발명자들은, 검토를 진행시키는 가운데, 온도 변화에 의한 치수 변화인 선펡창 계수의 변동 계수와 제품의 치수 결함의 비율에 상관관계가 있다는 것을 알아냈다. 즉, 실제 성형체의 치수 결함과 실제 성형체에 있어서의 여러 부위에서의 선펡창 계수의 변동 계수에 상관관계가 있는 것을 알아냈다. 보다 구체적으로는, 하나의 성형체에 있어서의 여러 부위로부터 시험편을 뽑아내어, 각각에 대하여 선펡창 계수를 측정하고, 그 변동의 유무를 비교 평가하는 방법을 들 수 있다. 이 측정 방법은, 성형체의 휘어짐 등의 치수 결함의 평가에 관해서는, 동일 성형체의 복수의 부위로부터 시험편을 뽑아내어 평가함으로써 가능하게 된다. 더욱 큰 사이즈에서의 변동을 평가하는 경우에는, 다른 시험편(예컨대, 성형한 날이 다르다, 생산의 로트가 다르다, 성형기가 다르다 등)의 동일 부위로 평가함으로써 가능하게 된다. 이 때, 미리 비교적 변동이 심하다고 알고 있는 부위에서의 측정을 실시한 쪽이 보다 바람직하다.

[0254] 그러나, 이와 같은 실제품에서 성형 후에 발생하는 치수 결함을 시험 단계·재료 설계 단계에서 예견하는 것은 종래에는 어려웠다. 본 발명자들은, 이 실제 성형체에 있어서의 여러 부위에서의 선펡창 계수의 변동 계수와, 시험편 단계에 있어서 다른 시험편에 대하여 측정된 선펡창 계수의 변동 계수에 일정한 상관이 있는 것을 발견했다. 즉, 시험편 레벨이라도, 복수의 선펡창 계수를 측정하여 그 변동 계수를 평가함으로써, 실제 성형편에서의 치수 결함이 일어나기 쉬움을 파악할 수 있게 된 것이다.

[0255] 선펡창 계수의 변동 계수에는, 조성물 내에 있어서의 셀룰로오스 성분의 분산 상태가 크게 영향을 주고 있다고 생각된다. 분산 상태를 양호하게 하는 수법은 여러 가지가 있다. 예로서, 셀룰로오스 파이버와 셀룰로오스 위스커의 비율을 최적화하는 방법, 셀룰로오스 성분의 직경이나 L/D를 최적화하는 방법, 압출기에 의한 용융 혼련 시에, 셀룰로오스 성분의 첨가 방법의 최적화나, 압출기의 스크류 배치의 최적화나, 온도의 컨트롤에 의한 수지 점도의 최적화에 의해, 셀룰로오스 성분에 충분한 전단을 부여하는 방법, 최적의 유기 성분(예컨대 계면활성제)을 추가 첨가함으로써 수지와 셀룰로오스 성분의 계면을 강화하는 방법, 수지와 셀룰로오스의 사이에 어떠한 화학 결합을 형성시키는 방법 등, 다양한 접근법을 들 수 있다. 셀룰로오스 성분의 분산 상태를 개선하기 위해서 이들 접근법의 어느 것을 채용하여도 좋다. 선펡창 계수의 변동 계수를 15% 이하로 하는 것은, 얻어지는 성형체의 강도 결함이나 치수 결함의 해소에 높게 기여할 수 있어, 성형체의 강도나 제품으로서의 안정성에 대한 신뢰성이 대폭 향상된다고 하는 효과를 준다.

[0256] <인장 파단 강도의 변동 계수>

[0257] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에 있어서는, 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 강도 결함의 해소라는 관점에서, 인장 파단 강도의 변동 계수(CV)를 10% 이하로 한다. 여기서 말하는 변동 계수는, 선펡창 계수의 향에서 말한 것과 같으며, 상대적인 변동을 나타내는 수이다.

[0258] 인장 파단 강도의 변동 계수(CV)를 산출할 때의 샘플수(n)는, 그 결함을 찾아내기 쉽게 하기 위해서, 적어도 10 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15 이상이다.

[0259] 보다 바람직한 변동 계수의 상한은 9%이고, 더욱 바람직하게는 8%, 보다 바람직하게는 7%, 더욱 보다 바람직하게는 6%, 가장 바람직하게는 5%이다. 하한은 제로가 바람직하지만, 제조 용이성의 관점에서는 바람직하게는 0.1%이다.

- [0260] 인장 파단 강도의 변동 계수는, ISO294-3에 준거한 다목적 시험편을 이용하여, ISO527에 준거하여 측정된 인장 파단 강도를 이용하여 산출된다.
- [0261] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에 있어서는, 셀룰로오스 성분이 고도의 미분산성을 보이고, 조성물 내에서 네트워크를 형성할 수 있다. 셀룰로오스 성분의 존재는, 선펡창 계수의 변동 계수의 저감에 기여하는 한편, 수지 조성물의 유동성 저하, 더구나 인장 파단 강도의 변동 계수의 증가를 초래하는 경향이 있다. 수지 조성물 중의 열가소성 수지에 대한 셀룰로오스 성분의 양이 비교적 소량으로 되어 있는 것은, 수지 조성물의 양호한 유동성 유지, 또한 인장 파단 강도의 변동 계수의 저감이라는 점에서 유리하다. 따라서, 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에 의하면, 종래의 셀룰로오스 함유 수지 조성물로 이루어지는 수지성형품에 보인 부분적인 강도 결함의 발생이 해소되어, 실제품으로서의 신뢰성이 대폭 향상된다고 하는 획기적인 효과를 가져올 수 있게 된다.
- [0262] 종래의 수지 성형품의 상기와 같은 부분적인 강도 결함은, 셀룰로오스의 불균일 분산이나, 예컨대 L/D가 큰 셀룰로오스 파이버의 얽힘에 의한 공극(보이드)의 형성이 원인이라고 생각된다. 이 강도 결함의 형성 용이성을 평가하는 지표로서는, 복수 시험편의 인장력 시험을 실시하여, 파단 강도의 변동의 유무·수를 확인하는 방법들을 들 수 있다.
- [0263] 예컨대, 자동차의 보디나 도어 패널, 범퍼와 같은 구조 부품의 성형체 내에, 셀룰로오스가 불균일하게 분산된 부분이나, L/D가 큰 셀룰로오스 파이버의 얽힘에 의한 보이드가 존재하면, 성형체에 순간적으로 큰 응력이 걸렸을 때, 혹은 진동과 같이 작은 응력이기는 하지만 응력이 반복해서 걸렸을 때에, 상술한 균일하지 않은 부분이나 보이드에 응력이 집중하게 된다. 그리고 최종적으로는 집중된 응력에 의해 이들 성형체가 파괴되는 사태에 이른다. 이것이 제품으로서의 신뢰성 저하를 초래하고 있다.
- [0264] 실제품에서 발생하는 이 구조 결함을 시험 단계에서 예견하는 것은 종래에는 어려우며, 예컨대 제품 중의 셀룰로오스 파이버의 분산성을 현미경 등으로 확인하는 것과 같은 수법이 이용되고 있었다. 그러나 현미경에 의한 관찰 등은 매우 미시적인 관찰이고, 시험편 전체, 제품 전체를 망라하여 평가할 수 있는 것이 아니었다.
- [0265] 본 발명자들은, 다양한 검토를 진행시키는 가운데, 인장 파단 강도의 변동 계수와 제품의 구조 결함의 비율에 상관관계가 있다는 것을 알아냈다.
- [0266] 보다 상세히 설명하면, 예컨대 내부 구조가 균질하고, 보이드 등도 없는 재료라면, 복수 샘플의 인장 파단 시험을 행했을 때에도, 파단에 이를 때의 응력은 그 복수의 샘플 사이에서 거의 같은 값이며, 그 변동 계수는 매우 작다. 그러나 내부에 불균일부나 보이드를 갖는 재료는, 어떤 샘플에 있어서 파단에 이르는 응력이 그 밖의 샘플의 응력과 큰 차이를 갖는다. 이러한, 다른 샘플의 응력과 상이한 응력을 보이는 샘플의 많은 정도를 변동 계수라는 척도를 이용함으로써 명확히 할 수 있다.
- [0267] 예를 들면, 예컨대 항복 강도를 갖지 않는 재료의 경우는, 내부에 결함을 갖는 샘플은 그 밖의 샘플에 비해서 보다 낮은 강도로 파단에 이른다. 또한, 항복 강도를 갖는 재료의 경우는, 항복에 이른 후, 네킹에 이르는 도중에 파단에 이르는 경우가 많고, 내부에 결함을 갖는 샘플은 그 밖의 샘플에 비해서 보다 높은 강도로 파단에 이르는 경향을 보인다. 이와 같이 거동의 차이는 있지만, 인장 파단 강도의 변동 계수라는 척도에 의해 실제품의 강도 결함의 발생 가능성을 예기할 수 있다.
- [0268] <<수지 조성물의 선펡창 계수>>
- [0269] 본 발명의 일 양태에 있어서, 수지 조성물은 셀룰로오스 성분으로서 2종 이상의 셀룰로오스를 포함한다. 이 경우, 종래의 셀룰로오스계 조성물보다도 낮은 선펡창성을 보일 수 있게 된다. 구체적으로는, 수지 조성물의 온도 범위 0℃~60℃에 있어서의 선펡창 계수는 50 ppm/K 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 조성물의 선펡창 계수는 45 ppm/K 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 40 ppm/K 이하이고, 가장 바람직하게는 35 ppm/K 이하이다. 선펡창 계수의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 제조 용이성의 관점에서, 예컨대 5 ppm/K인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ppm/K이다.
- [0270] 선펡창 계수는, ISO294-1에 준거한 다목적 시험편의 중앙부로부터 정밀 컷트 톱으로 세로 4 mm, 가로 4 mm, 길이 4 mm의 입방체 샘플을 잘라내어, 측정 온도 범위 -10~80℃에서 ISO11359-2에 준거하여 측정된 선펡창 계수를 가리킨다. 이 때, 성형 시의 왜곡을 미리 해소시키기 위해서, 측정 온도를 넘는 온도에서 3시간 이상 어닐링 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0271] <<수지 조성물의 인장 항복 강도>>

- [0272] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물에 있어서는, 인장 항복 강도가 열가소성 수지 단독에 비해서 비약적으로 개선되는 경향이 있다. 수지 조성물의 인장 항복 강도의, 셀룰로오스 성분을 포함하지 않는 열가소성 수지 단독의 인장 항복 강도를 1.0으로 했을 때의 비율은 1.1배 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.15배 이상, 더욱 보다 바람직하게는 1.2배 이상, 가장 바람직하게는 1.3배 이상이다. 상기 비율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 제조 용이성의 관점에서, 예컨대 5.0배인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.0배이다.
- [0273] <<셀룰로오스 성분>>
- [0274] 이어서 셀룰로오스 성분에 관해서 상술한다.
- [0275] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물이 발현하는 물성 안정성은, 셀룰로오스가 수지 조성물 내에서 미분산되는 것, 또한 수지에 대한 셀룰로오스 성분의 총량이 적은 것으로써 실현된다. 일 양태에 있어서는, 셀룰로오스 성분이 수지의 비결정상에 있어서 네트워크 구조를 구축한다. 이 네트워크의 형성에 의해, 적은 셀룰로오스량이라도 수지 조성물의 열적 팽창을 효과적으로 억제한다고 하는 성과를 달성하기 쉽게 된다. 나아가서는, 안정된 네트워크 구조의 형성은, 장소에 따라 셀룰로오스 성분이 편재·응집되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 물성의 변동이 억제된 강화 수지를 제공할 수 있게 한다.
- [0276] 셀룰로오스 성분으로서는 2종 이상의 셀룰로오스의 조합이 바람직하다.
- [0277] 일 양태에 있어서, 셀룰로오스 성분은 셀룰로오스 위스커와 셀룰로오스 파이버를 포함한다. 수지 조성물이 셀룰로오스 파이버와 셀룰로오스 위스커를 포함함으로써, 양자가 서로 수지 중에서 고도로 미분산되는 것이 가능하게 되어, 셀룰로오스 파이버 또는 셀룰로오스 위스커를 단독으로 사용하는 경우와 비교하여, 셀룰로오스 성분의 수지에 대한 총량을 더욱 적게 하여도, 원하는 성형체 물성을 부여하는 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0278] 또한, 병용의 효과로서, 고도의 미분산 상태에 더하여, 셀룰로오스 파이버와 셀룰로오스 위스커가 수지의 비결정상에 있어서 보다 고차의 연계 네트워크 구조를 구축한다. 이 네트워크의 형성에 의해, 적은 셀룰로오스량으로 수지 조성물의 열적 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다. 나아가서는, 이 안정 네트워크 구조의 형성은, 장소에 따라 셀룰로오스 성분이 편재·응집되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 수지성형체 사이나 동일 성형체 내에서의 장소에 따른 변동이 극도로 억제된 강화 수지의 제공을 가능하게 한다. 이 경향은, 셀룰로오스 위스커를 보다 많이 포함하는 양태에 있어서 보다 현저하다.
- [0279] 또한, 수지 조성물 중의 셀룰로오스 성분량이 적으며 또한 그 일부가 L/D가 작은 셀룰로오스 위스커인 경우, 수지 성형 시의 유동성이 매우 양호하게 된다. 따라서, 다양한 형상의 성형체를 자유롭게 성형할 수 있으면서 또한 수지 성형체에 있어서의 물성의 변동이 작기 때문에, 대량 생산에 충분히 대응할 수 있는 수지 조성물을 얻을 수 있게 된다.
- [0280] 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버는 양태 A에 있어서 설명한 것과 같은 것이라도 좋다.
- [0281] 본 발명의 일 양태에 있어서, 열가소성 수지 100 질량부에 대한 셀룰로오스 성분의 양은 0.1~100 질량부의 범위 내이다. 셀룰로오스 성분의 양의 하한은 바람직하게는 0.5 질량부, 보다 바람직하게는 1 질량부, 가장 바람직하게는 2 질량부이다. 셀룰로오스 성분의 양의 상한은 바람직하게는 50 질량부, 보다 바람직하게는 40 질량부, 보다 바람직하게는 30 질량부, 보다 바람직하게는 20 질량부, 보다 바람직하게는 10 질량부, 보다 바람직하게는 5 질량부이다.
- [0282] 가공성과 기계적 특성의 밸런스는 관점에서, 셀룰로오스 성분의 양을 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0283] 셀룰로오스 성분의 총 질량에 대한 셀룰로오스 위스커의 바람직한 비율은 양태 A에 있어서 예시한 것과 같아도 좋다.
- [0284] 수지 조성물로서의 유동성의 관점에서, 셀룰로오스 성분의 총 질량에 차지하는 셀룰로오스 위스커의 비율은 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0285] <<열가소성 수지>>
- [0286] 열가소성 수지로서는, 100℃~350℃의 범위 내에 용점을 갖는 결정성 수지 또는 100~250℃의 범위 내에 글라스전이 온도를 갖는 비정질 수지를 들 수 있다. 열가소성 수지의 바람직한 구체에 및 바람직한 이유는, 특별히 기재가 없는 한 양태 A에 있어서 예시한 것과 같아도 좋다.

- [0287] <<유기 성분>>
- [0288] 수지 조성물은 부가적 성분으로서 유기 성분을 포함할 수 있다. 일 양태에 있어서, 유기 성분은 동적 표면 장력 60 mN/m 이하를 갖는다. 또한, 일 양태에 있어서, 유기 성분은 계면활성제이다. 유기 성분은 열가소성 수지에 대한 셀룰로오스 성분의 분산성 향상에 기여한다. 그 바람직한 양은, 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여 유기 성분이 50 질량부 이하인 양의 범위 내이다. 보다 바람직한 상한량은 45 질량부이고, 더욱 보다 바람직하게는 40 질량부, 더욱 보다 바람직하게는 35 질량부, 특히 바람직하게는 30 질량부이다. 부가적 성분이기 때문에 하한은 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 첨가함으로써 취급성을 높일 수 있다. 하한량은 보다 바람직하게는 0.5 질량부, 가장 바람직하게는 1 질량부이다. 유기 성분의 바람직한 구체에 및 바람직한 이유는, 특별히 기재가 없는 한 양태 A에 있어서 예시한 것과 같아도 좋다.
- [0289] 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대한 유기 성분의 양은, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 45 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 35 질량부 이하, 특히 바람직하게는 30 질량부 이하이다. 부가적 성분이기 때문에 하한은 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스 성분 100 질량부에 대하여 합계량이 0.1 질량부 이상임으로써 취급성을 높일 수 있다. 합계량은 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상, 특히 바람직하게는 1 질량부 이상이다.
- [0290] 수지 조성물은 다양한 형상으로 제공할 수 있다. 구체적으로는, 수지 펠릿 형상, 시트상, 섬유상, 판상, 봉상 등을 들 수 있지만, 수지 펠릿 형상이 후가공 용이성이나 운반 용이성에서 보다 바람직하다. 펠릿의 적합한 예는 양태 A에 있어서 예시한 것과 같아도 좋다.
- [0291] 수지 조성물은 다양한 수지 성형체로서 이용할 수 있다. 수지 조성물 및 수지 성형체의 제조 방법의 적합한 예는, 양태 A에 있어서 예시한 것과 같아도 좋다.
- [0292] 보다 상세하게는, 예컨대, 물을 주성분으로 하는 분산매와 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 분산액을 가열하면서 교반하고, 분산매를 제거하여 셀룰로오스 응집체를 얻은 후, 그 셀룰로오스 응집체와 열가소성 수지를 혼련하는 방법, 물을 주성분으로 하는 분산매와 열가소성 수지 및 셀룰로오스를 포함하는 수지 셀룰로오스 분산액을 조제한 후, 그 수지 셀룰로오스 분산액을 교반하면서 가열하고, 분산매를 제거하여 수지 셀룰로오스 혼합물을 얻고, 이어서 그 수지 셀룰로오스 혼합물을 용융 혼련하여 수지 조성물을 얻는 방법, 물을 주성분으로 하는 분산매와 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 분산액을, 용융 상태에 있는 열가소성 수지 중에 첨가하여, 분산매가 기화하면서, 공존한 환경 하에서 수지와 셀룰로오스를 용융 혼련하여 혼련물을 얻은 후, 혼련물로부터 분산매를 제거하여 수지 조성물을 얻는 방법, 물을 주성분으로 하는 분산매와 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 분산액을, 용융 상태에 있는 열가소성 수지 중에 첨가하여, 분산매가 기화하지 않는 압력을 유지하면서, 물을 주성분으로 하는 분산매가 액상 상태인 환경 하에서 수지와 셀룰로오스를 용융 혼련하여 혼련물을 얻은 후, 혼련물로부터 분산매를 제거하여 수지 조성물을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0293] 상술한 것과 같이, 수지 조성물을 얻기 위한 제법은 여러 가지가 존재한다. 본 발명의 일 양태는, 셀룰로오스 성분을 함유하여, 실용에 건널 수 있는 충분한 물성 안정성을 부여하는 수지 조성물 및 상기 특성을 갖는 셀룰로오스 나노 콤포지트의 양산화 기술을 처음으로 제공한다. 구체적으로는, 0℃~60℃ 범위에서의 선풍창 계수의 변동 계수(표준 편차/산술 평균치)가 15% 이하이면서 또한 인장 과단 강도의 변동 계수가 10% 이하인 수지 조성물을 제공한다. 이러한 낮은 변동 계수를 갖는 수지 조성물의 제조에는 다양한 제법 및 제조 조건을 적용할 수 있다. 예컨대 동일 제법이라도 제조 조건이 다름에 따라 변동 계수의 값이 변하는 경우가 있다. 따라서, 본 개시의 수지 조성물을 얻기 위한 제조는 본 개시에서 열거하는 것에 한정되지 않는다.
- [0294] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물은, 높은 기계적 특성 및 낮은 선풍창성을 갖고, 대형 부품에 대응할 수 있는 높은 유동성을 가질 뿐만 아니라, 부분적인 강도 결함을 실질적으로 포함하지 않는 성형체를 부여하기 때문에, 다양한 대형 부품 용도에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0295] [[양태 C]]
- [0296] 본 발명의 일 양태는, 셀룰로오스 입자와 이 셀룰로오스 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 유기 성분을 포함하는 셀룰로오스 제제 및 이것을 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [0297] [셀룰로오스 제제]
- [0298] 셀룰로오스 제제는, 표면의 적어도 일부가 유기 성분에 의해 피복되어 있는 셀룰로오스 입자를 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 유기 성분의 정적 표면 장력은 20 mN/m 이상이다. 또한 일 실시형태에 있어서, 유기 성분은

물보다 높은 비점을 갖는다. 본 발명의 일 양태에 따른 셀룰로오스 제제는, 함유하는 셀룰로오스 입자(이하, 「본 개시의 셀룰로오스 입자」라고 하는 경우가 있다.) 표면의 적어도 일부가 특정 유기 성분에 의해 피복되어 있기 때문에 수지에의 분산성이 양호하고, 상기 셀룰로오스 제제를 분산시킨 수지 조성물은, 용융 시의 유동성이 우수하여, 인장 시의 신도가 양호하다고 하는 특징을 갖는다.

[0299] 바람직한 양태에 있어서, 유기 성분은 셀룰로오스 입자의 표면의 적어도 일부와 결합함으로써 그 입자를 피복하고 있다. 셀룰로오스 입자 표면과 상기 유기 성분의 결합은 수소 결합, 분자간력 등의 비공유 결합에 의한다. 또한, 이후에 셀룰로오스 입자 표면의 적어도 일부와 유기 성분을 결합시키는 처리를 「유기 성분과의 복합화 처리(복합화 공정)」라고 하는 경우가 있다.

[0300] <<셀룰로오스>>

[0301] <셀룰로오스 원료>

[0302] 셀룰로오스 입자를 조제하기 위한 셀룰로오스 원료로서는, 천연 셀룰로오스질 물질(셀룰로오스를 함유하는 천연물 유래의 섬유질 물질)이 바람직하다. 천연 셀룰로오스질 물질로서는 식물성이라도 동물성이라도 좋으며, 미생물 유래라도 좋다. 천연 셀룰로오스질 물질로서는, 예컨대 목재, 대나무, 밀짚, 벼짚, 코튼, 라미, 멩게, 바가스, 케나프, 비트, 박테리아셀룰로오스 등의 셀룰로오스를 함유하는 천연물 유래의 섬유질 물질을 들 수 있다. 일반적으로 입수할 수 있는 천연 셀룰로오스질 물질로서는, 예컨대 셀룰로오스 플록이나 결정 셀룰로오스 등의 분말 형태인 천연 셀룰로오스질 물질(분말 셀룰로오스)을 들 수 있다. 셀룰로오스 입자의 셀룰로오스 원료로서는, 1종의 천연 셀룰로오스질 물질을 사용하여도 좋고, 2 종류 이상의 천연 셀룰로오스질 물질을 조합하여 사용하여도 좋다. 또한, 셀룰로오스 원료는 정제 펄프의 형태로 사용하는 것이 바람직하지만, 펄프의 정제 방법에는 특별히 제한은 없고, 용해 펄프, 크라프트 펄프, NBKP, LBKP, 플러프 펄프 등 어느 펄프를 사용하여도 좋다.

[0303] <셀룰로오스의 평균 중합도>

[0304] 셀룰로오스의 평균 중합도는, 「제15 개정 일본약국방 해설서(히로카와쇼텐 발행)」의 확인 시험 (3)에 기재한 구리에틸렌디아민 용액에 의한 환원비점도법에 따라서 측정할 수 있다.

[0305] 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 평균 중합도는 1000 이하인 것이 바람직하다. 평균 중합도가 1000 이하라면, 유기 성분과의 복합화 공정에 있어서, 셀룰로오스가 교반, 분쇄, 마쇄 등의 물리 처리를 받기 쉽게 되어, 복합화가 촉진되기 쉽게 된다. 그 결과, 수지에의 분산성이 높아진다. 셀룰로오스의 평균 중합도는 750 이하가 보다 바람직하고, 500 이하가 더욱 바람직하고, 350 이하가 보다 더욱 바람직하고, 300 이하가 특히 바람직하고, 250 이하가 매우 바람직하고, 200 이하가 가장 바람직하다. 셀룰로오스의 평균 중합도는 작을수록 복합화의 제어가 용이하게 되기 때문에, 하한은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 범위로서는 10 이상이다.

[0306] <셀룰로오스의 가수 분해>

[0307] 셀룰로오스의 평균 중합도를 제어하는 방법으로서는 가수 분해 처리 등을 들 수 있다. 가수 분해 처리에 의해, 셀룰로오스 섬유질 내부의 비정질 셀룰로오스의 해중합이 진행되어, 평균 중합도가 작아진다. 또한 동시에, 가수 분해 처리에 의해, 상술한 비정질 셀룰로오스에 더하여, 헤미셀룰로오스나 리그닌 등의 불순물도 제거되기 때문에 섬유질 내부가 다공질화된다. 이에 따라, 후기하는 혼련 공정 중 등의 셀룰로오스와 유기 성분에 기계적 전단력을 부여하는 공정에 있어서, 셀룰로오스가 기계 처리를 받기 쉽게 되어, 셀룰로오스가 미세화되기 쉽게 된다. 그 결과, 셀룰로오스의 표면적이 높아져, 유기 성분과의 복합화 제어가 용이하게 된다.

[0308] 가수 분해의 방법은 양태 A와 같아도 좋다.

[0309] <셀룰로오스의 결정형, 결정화도>

[0310] 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스는, 결정 셀룰로오스를 포함하는 것이 바람직하고, 결정 셀룰로오스인 것이 보다 바람직하다. 결정 셀룰로오스의 결정화도는 10% 이상인 것이 바람직하다. 결정화도가 10% 이상이면, 셀룰로오스 입자 자체의 역학 물성(강도, 치수 안정성)이 높아지기 때문에, 수지에 분산되었을 때에, 수지 조성물의 강도, 치수 안정성이 높아지는 경향이 있다. 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 결정화도는, 30% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하다. 이 결정화도의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 90% 이하인 것이 바람직하다.

[0311] 결정화도의 측정 방법은 양태 A와 같아도 좋다.

[0312] 셀룰로오스의 결정형으로서 I형, II형, III형, IV형 등이 알려져 있고, 그 중에서도 특히 I형 및 II형은 범용

되고 있으며, III형, IV형은 실험실 스케일에서는 얻어지지만 공업 스케일에서는 범용되고 있지 않다. 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스로서는, 구조상의 가동성이 비교적 높고, 상기 셀룰로오스 입자를 수지에 분산시킴으로써 선펡창 계수가 보다 낮고, 인장, 굽힘 변형 시의 강도 및 신도가 보다 우수한 수지 콤포지트를 얻을 수 있으므로, 셀룰로오스 I형 결정을 함유하는 결정 셀룰로오스인 것이 바람직하고, 셀룰로오스 I형 결정을 함유하면서 또한 결정화도가 10% 이상인 결정 셀룰로오스인 것이 보다 바람직하다.

- [0313] <셀룰로오스의 형상(길이(L), 직경(D) 및 L/D비)>
- [0314] 본 개시에서 셀룰로오스(구체적으로는 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 파이버)의 길이, 직경 및 L/D비는, 셀룰로오스(가수 분해 후의 웨트 케이크가 바람직하다.)를, 1 질량% 농도로 순수 현탁액으로 하여, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」)로 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간으로 분산시킨 수분산체를, 0.1~0.5 질량%까지 순수로 회석하고, 운모 상에 캐스트하여 풍긴한 것을 측정 샘플로 하고, 고분해능 주사형 현미경(SEM) 또는 원자간력 현미경(AFM)으로 측정하여 구한다. 구체적으로는, 적어도 100개, 예컨대 100~150개의 셀룰로오스가 관측되도록 배율이 조정된 관찰 시야로 무작위로 선택한 셀룰로오스의 상의 길이(구체적으로는, 셀룰로오스 입자의 장경 또는 존재하는 경우의 셀룰로오스 파이버의 섬유 길이)(L), 직경(구체적으로는, 셀룰로오스 입자의 단경 또는 존재하는 경우의 셀룰로오스 파이버의 섬유 직경)(D) 및 이들의 비(L/D)를 구한다. 또한, 예컨대 셀룰로오스 입자가 비(L/D)가 30 미만인 결정 셀룰로오스이며 측정 샘플 중에 상기 결정 셀룰로오스와 셀룰로오스 파이버가 병존하는 경우, 비(L/D)가 30 미만인 것을 결정 셀룰로오스, 30 이상인 것을 셀룰로오스 파이버로 분류할 수 있다. 길이(L)의 수평균치, 직경(D)의 수평균치 및 비(L/D)의 수평균치를, 적어도 100개, 예컨대 100개~150개의 수평균치로서 산출한다.
- [0315] 또는, 조성물 중의 셀룰로오스의 길이, 직경 및 L/D비는, 고체인 조성물을 측정 샘플로 하여 상술한 측정 방법에 의해 측정함으로써 확인할 수 있다.
- [0316] 또는, 조성물 중의 셀룰로오스의 길이, 직경 및 L/D비는, 조성물의 수지 성분을 용해할 수 있는 유기 또는 무기의 용매에 조성물 중의 수지 성분을 용해시키고, 셀룰로오스를 분리하여, 상기 용매로 충분히 세정한 후, 용매를 순수로 치환한 수분산액을 제작하고, 셀룰로오스 농도를 0.1~0.5 질량%까지 순수로 회석하여, 운모 상에 캐스트하고, 풍긴한 것을 측정 샘플로 하여 상술한 측정 방법에 의해 측정함으로써 확인할 수 있다.
- [0317] 셀룰로오스 제제 중의 셀룰로오스 입자의 길이, 직경 및 L/D비를 확인하는 경우는, 셀룰로오스 제제를, 물 또는 유기 용매에 분산(분산 방법은, 셀룰로오스 제제를 1 질량% 농도로, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」)로 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)시킨 후, 상술한 방법으로 AFM에 의해 측정된다.
- [0318] 셀룰로오스 입자의 길이(L)는, 선펡창 계수가 낮은 수지 콤포지트를 부여한다는 관점에서, 바람직하게는 200 nm 이상, 보다 바람직하게는 500 nm 이상, 더욱 바람직하게는 1000 nm 이상이고, 수지에의 분산성, 그리고 수지 조성물 용융 시의 유동성 및 사출 성형성의 관점에서, 바람직하게는 10000 nm 이하, 보다 바람직하게는 5000 nm 이하, 더욱 바람직하게는 3000 nm 이하이다.
- [0319] 셀룰로오스 입자의 직경(D)은, 선펡창 계수가 낮은 수지 콤포지트를 부여한다는 관점에서, 바람직하게는 20 nm 이상, 보다 바람직하게는 30 nm 이상이고, 수지에의 분산성, 그리고 수지 조성물 용융 시의 유동성 및 사출 성형성의 관점에서, 바람직하게는 500 nm 이하, 보다 바람직하게는 450 nm 이하, 더욱 바람직하게는 400 nm 이하, 더욱 보다 바람직하게는 350 nm 이하이고, 가장 바람직하게는 300 nm 이하이다.
- [0320] 셀룰로오스 입자의 L/D는, 수지에의 분산성, 그리고 수지 조성물 용융 시의 유동성 및 사출 성형성의 관점에서, 30 미만인 것이 바람직하고, 20 이하인 것이 보다 바람직하고, 15 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 5 미만인 것이 특히 바람직하고, 4 이하인 것이 가장 바람직하다. L/D는 1 이상이면 되지만, 수지에의 분산성을 담보하면서 저선펡창 계수와 용융 시에 양호한 유동성 및 사출 성형성의 밸런스를 잡는다는 관점에서, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상이다.
- [0321] <콜로이드형 셀룰로오스 입자의 함유율>
- [0322] 셀룰로오스 제제는, 셀룰로오스 입자로서 콜로이드형 셀룰로오스 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 입자 전체에 차지하는 콜로이드형 셀룰로오스 입자의 비율이 높을수록 그 셀룰로오스 입자를 이용한 셀룰로오스 제제를 수지 중에 분산시켰을 때에, 분산이 진행되어 표면적이 높은 네트워크를 형성할 수 있기 때문에, 수지의 강도 및 치수 안정성이 향상되는 경향이 있다. 셀룰로오스 입자 100 질량%에 대한 콜로이드형 셀룰로오스 입자의 함유율은, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 60 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이

더욱 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 콜로이드형 셀룰로오스 입자의 함유율의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 이론상의 상한은 100 질량%이다.

[0323] 콜로이드형 셀룰로오스 입자의 함유율은 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 셀룰로오스를 고형분 40 질량%로 하여, 플라네터리 믹서(예컨대 (주)시나가와고교쇼 제조, 5DM-03-R, 교반 날개는 후크형) 중에 있어서, 126 rpm으로 실온 상압 하에서 30분간 혼련하고, 이어서, 고형분이 0.5 질량%인 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「액셀오토호모게나이저 ED-7」)를 이용하여, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간으로 분산시키고, 원심분리기(예컨대 구보타쇼지(주) 제조, 상품명 「6800형 원심분리기」 로터 타입 RA-400형)를 이용하여, 처리 조건: 원심력 39200 m²/s로 10분간 원심한 옷물을 채취하고, 또한 이 옷물에 관해서 116000 m²/s로 45분간 원심 처리하고, 원심 후의 옷물에 잔존하는 고형분을 절건법(絶乾法)으로 측정하여, 질량 백분율을 산출한다.

[0324] <셀룰로오스의 체적 평균 입자경>

[0325] 본 개시에 있어서, 셀룰로오스의 체적 평균 입자경은 레이저 회절 입도 분포계에 의해 측정된다. 또한, 본 개시에서 「레이저 회절 입도 분포계에 의해 얻어진 체적 빈도 입도 분포에 있어서의 적산 50% 입자경(입자 전체의 체적에 대하여 적산 체적이 50%가 될 때의 입자의 구형 환산 직경)」을 「체적 평균 입자경」 또는 「적산 체적 50% 입자경」이라고 하는 경우가 있다.

[0326] 셀룰로오스의 체적 평균 입자경은 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 셀룰로오스를 고형분 40 질량%로 하고, 플라네터리 믹서(예컨대 (주)시나가와고교쇼 제조, 5DM-03-R, 교반 날개는 후크형) 중에 있어서, 126 rpm으로 실온 상압 하에서 30분간 혼련하고, 이어서 0.5 질량% 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「액셀오토호모게나이저 ED-7」 처리 조건)를 이용하여, 회전수 15,000 rpm×5분간으로 분산시키고, 원심분리기(예컨대 구보타쇼지(주) 제조, 상품명 「6800형 원심분리기」, 로터 타입 RA-400형)를 이용하여, 처리 조건: 원심력 39200 m²/s로 10분간 원심한 옷물을 채취하고, 또한 이 옷물에 관해서 116000 m²/s로 45분간 원심 처리하여, 원심 후의 옷물을 채취한다. 이 옷물액을 이용하여 레이저 회절/산란법 입도 분포계(예컨대 호리바세이사쿠쇼(주) 제조, 상품명 「LA-910」 또는 상품명 「LA-950」, 초음파 처리 1분, 굴절율 1.20)에 의해 얻어진 체적 빈도 입도 분포에 있어서의 적산 50% 입자경(체적 평균 입자경)을 측정한다.

[0327] 셀룰로오스 입자는 입자경이 작을수록 바람직하다. 입자경이 작을수록 상기 셀룰로오스 입자를 포함하는 셀룰로오스 제제를 수지 중에 분산시켰을 때에, 분산이 진행되어, 표면적이 높은 네트워크를 형성할 수 있기 때문에, 얻어진 수지 콤포지트의 강도 및 치수 안정성이 향상되는 경향이 있다. 셀룰로오스 입자의 체적 평균 입자경은 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 8.0 μm인 것이 보다 바람직하고, 5.0 μm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3.0 μm 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 1.0 μm 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.7 μm 이하인 것이 각별히 바람직하고, 0.5 μm 이하인 것이 매우 바람직하고, 0.3 μm 이하인 것이 가장 바람직하다. 입자경의 하한으로서는 특별히 제한되지 않지만, 현실적으로는 0.05 μm 이상이면 된다.

[0328] <제타 전위>

[0329] 셀룰로오스 입자를 구성하는 셀룰로오스의 제타 전위는 -40 mV 이하인 것이 바람직하다. 제타 전위가 이 범위에 있음으로써, 셀룰로오스 입자와 수지를 컴파운드했을 때에, 셀룰로오스 입자와 수지의 과도한 결합이 생기지 않고서 양호한 용융 유동성을 유지할 수 있다. 제타 전위는 보다 바람직하게는 -30 mV 이하이고, 더욱 바람직하게는 -25 mV 이하이고, 특히 바람직하게는 -20 mV 이하이고, 가장 바람직하게는 -15 mV 이하이다. 이 값이 작을수록 컴파운드의 물성이 우수하기 때문에 하한은 특별히 한정되는 것이 아니지만, -5 mV 이상이 바람직하다.

[0330] 여기서 말하는 제타 전위는 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 셀룰로오스를, 1 질량% 농도의 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「액셀오토호모게나이저 ED-7」)를 이용하여, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간으로 분산시켜 얻은 수분산체를 0.1~0.5 질량%까지 순수히 희석하고, 제타전위계(예컨대 오츠카덴시 제조, 장치명 ELSZ-2000ZS형, 표준 셀 유닛)를 사용하여 25℃에서 측정한다.

[0331] <결정 셀룰로오스>

[0332] 셀룰로오스 입자는, 상술한 결정 셀룰로오스를 포함하는 것이 바람직하고, 상술한 결정 셀룰로오스인 것이 보다 바람직하다. 결정 셀룰로오스는, 상술한 셀룰로오스를 원료로서 이용하여 상술한 가수 분해를 거쳐 얻을 수 있다. 일 실시형태에 있어서 결정 셀룰로오스는, 평균 중합도가 500 미만 및/또는 평균 L/D가 30 미만으로 제어된 것이다. 결정 셀룰로오스를 이용함으로써, 셀룰로오스 입자와 유기 성분의 복합화가 촉진되어, 셀룰로오스 제제를 수지에 배합하여 수지 조성물을 조제할 때에, 셀룰로오스의 분산성이 향상되고, 또한, 수지 조성물은 용융

시에 우수한 유동 특성 및 사출 성형성을 가질 수 있다. 그 결과, 상기 셀룰로오스 제제를 수지에 분산시킨 수지 조성물은, 선펡창 계수가 낮고, 인장, 굽힘 변형 시에 신도가 우수하다고 하는 효과를 발현할 수 있다.

[0333] 결정 셀룰로오스의 평균 중합도는 500 미만이 바람직하고, 400 이하가 보다 바람직하고, 250 이하가 더욱 바람직하고, 230 이하가 특히 바람직하고, 200 이하가 각별히 바람직하고, 180 이하가 가장 바람직하다. 중합도가 작을수록 결정 셀룰로오스에 의한 상술한 효과가 커지기 때문에, 하한은 특별히 설정되지 않지만, 현실적으로는 50 이상이면 된다.

[0334] 결정 셀룰로오스의 평균 L/D는 30 미만이 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하고, 10 이하가 특히 바람직하다. L/D가 작을수록 상술한 효과가 커지기 때문에 하한은 특별히 설정되지 않지만, 현실적으로는 2 이이면 된다.

[0335] <셀룰로오스 파이버>

[0336] 셀룰로오스 제제는 셀룰로오스 파이버를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 파이버란, 펄프 등의 셀룰로오스 원료를 100℃ 이상의 열수 등으로 처리하고, 헤미셀룰로오스 부분을 가수 분해하여 취약화한 후, 고압 호모게나이저, 마이크로플루이다이저, 볼밀이나 디스크밀과 같은 분쇄법에 의해 해섬한 셀룰로오스를 가리킨다. 일 실시형태에 있어서, 셀룰로오스 파이버는 평균 중합도가 300 이상이다. 일 실시형태에 있어서, 셀룰로오스 파이버는 평균 L/D가 30 이상의 범위로 제어된 것이다. 셀룰로오스 파이버를 이용함으로써, 셀룰로오스 제제를 수지에 배합했을 때에, 셀룰로오스의 분산성을 한층 더 양호하게 유지하면서, 또한 수지 조성물이 용융 시에 양호한 유동 특성 및 사출 성형성을 가질 수 있다. 그 결과, 상기 셀룰로오스 제제를 수지에 분산시킨 수지 조성물은, 선펡창 계수가 한층 더 낮고, 인장, 굽힘 변형 시에 강도가 한층 더 우수하다고 하는 효과를 발현할 수 있다.

[0337] 셀룰로오스 파이버의 평균 중합도는 350 이상이 보다 바람직하고, 400 이상이 더욱 바람직하고, 500 이상이 특히 바람직하고, 700 이상이 각별히 바람직하다. 유기 성분과의 복합화의 관점에서, 평균 중합도는 1500 이하가 바람직하고, 1000 이하가 보다 바람직하다.

[0338] 셀룰로오스 파이버의 섬유 길이(L)는, 선펡창 계수가 낮은 수지 콤포지트를 부여한다는 관점에서, 바람직하게는 5 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상, 더욱 바람직하게는 50 μm 이상이고, 수지에의 분산성, 그리고 수지 조성물 용융 시의 유동성 및 사출 성형성의 관점에서, 바람직하게는 1000 μm 이하, 보다 바람직하게는 500 μm 이하, 더욱 바람직하게는 100 μm 이하이다.

[0339] 셀룰로오스 파이버의 섬유 직경(D)은 나노미터 사이즈(즉 1 μm 미만)인 것이 바람직하고, 그 섬유 직경은 500 nm 이하가 보다 바람직하다. 셀룰로오스 파이버의 섬유 직경은 바람직하게는 450 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 400 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 350 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 300 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 200 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 이하이고, 가장 바람직하게는 30 nm 이하이다. 셀룰로오스 파이버의 섬유 직경은 바람직하게는 1 nm 이상, 보다 바람직하게는 2 nm 이상이다.

[0340] 수지 콤포지트의 기계적 특성을 유효하게 발현시킨다는 관점에서, 셀룰로오스 파이버의 섬유 직경을 상술한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0341] 또한, 셀룰로오스 파이버의 L/D 하한은, 바람직하게는 50이고, 보다 바람직하게는 80이고, 보다 바람직하게는 100이고, 더욱 보다 바람직하게는 120이고, 가장 바람직하게는 150이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 취급성의 관점에서 바람직하게는 1000 이하이다.

[0342] <결정 셀룰로오스와 셀룰로오스 파이버의 조합>

[0343] 셀룰로오스 제제는, 셀룰로오스 입자(바람직하게는 상술한 L/D가 30 미만인 결정 셀룰로오스)와 L/D가 30 이상인 셀룰로오스 파이버를 포함하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 입자(바람직하게는 L/D가 30 미만인 결정 셀룰로오스)와 L/D가 30 이상인 셀룰로오스 파이버의 조합인 경우, 셀룰로오스 입자와 유기 성분이 양호하게 복합화된다. 이에 따라, 셀룰로오스 제제를 수지에 배합하여 수지 조성물을 제조할 때의 그 셀룰로오스 제제의 수지 중에서의 분산성이 향상되고, 또한 수지 조성물은 용융 시에 우수한 유동 특성 및 사출 성형성을 갖는다. 따라서, 상기 셀룰로오스 제제를 수지에 분산시킨 수지 조성물은, 선펡창 계수가 낮고, 인장, 굽힘 변형 시에 신도 및 강도가 우수하다고 하는 효과를 발현할 수 있다. 또한 상기한 셀룰로오스 입자(바람직하게는 결정 셀룰로오스)와 셀룰로오스 파이버의 배합 비율을 적정화함으로써, 셀룰로오스 입자가 낮은 첨가량이라도 수지 조성물에

있어서의 상기한 효과가 양호하게 발현되고, 그 결과, 수지 콤포지트의 경량화를 도모할 수 있다.

- [0344] 셀룰로오스 제제 중에 존재하는 셀룰로오스의 총 질량에 대한 결정 셀룰로오스의 비율은 50 질량% 이상인 것이 바람직하다. 상기 비율은 보다 바람직하게는 50 질량%를 넘고, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 가장 바람직하게는 80 질량% 이상이다. 상기 비율의 상한은 바람직하게는 98 질량%, 보다 바람직하게는 96 질량%, 가장 바람직하게는 95 질량%이다.
- [0345] <셀룰로오스와 유기 성분의 결합물>
- [0346] 셀룰로오스 제제에 있어서, 유기 성분은 셀룰로오스 입자의 표면에 약한 힘으로 결합하고 있는 것이 바람직하다. 약한 힘이란, 예컨대 비공유 결합(수소 결합, 배위 결합, 이온 결합, 분자간력 등), 물리적 흡착, 정전적 인력 등이다. 유기 성분과 셀룰로오스가 공유 결합하지 않고 약한 힘으로 결합하고 있는 경우, 용융 상태의 수지에 셀룰로오스 제제를 혼합, 분산시키는 과정에서, 셀룰로오스 표면의 유기 성분이 수지 중에 유리·탈리하여, 셀룰로오스 본래의 표면이 노출된다. 이 노출된 셀룰로오스 입자 표면끼리 상호작용함으로써, 셀룰로오스의 네트워크가 강고하게 되는 경향이 있다. 셀룰로오스의 네트워크가 강고하게 될수록 수지 조성물의 역학적 특성은 개선되어, 기계적 강도의 향상을 기대할 수 있다.
- [0347] 셀룰로오스와 유기 성분의 공유 결합의 정도는 이하에 나타내는 결합률로 나타내어진다.
- [0348] 셀룰로오스 제제 분말을 250 μm의 체를 통과하도록 분쇄하여, 그것을 1 g 채취한다. 이 샘플을 유기 용제(예컨대 에탄올) 또는 물(유기 성분을 용해할 수 있는 매체) 10 mL에 넣어, 스티러 교반 하에서 60분간 실온에서 교반한다. 유기 용제 또는 물을 개구 0.4 μm의 PTFE제 멤브레인 필터로 여과하고, 여과액으로부터 유기 용제 또는 물을 기화시킨다. 여과액으로부터 채취된 잔사의 질량을 구하여, 이하의 식으로 결합률을 산출한다. 여기서, 셀룰로오스 제제 중의 유기 성분의 양은, 제조 시의 배합량으로부터 얻어지는 이론치를 이용하여도, NMR, IR, X선 회절 등의 화학 분석으로부터 구한 것을 이용하여도 좋다.
- [0349] $\text{결합률(\%)} = [1 - (\text{잔사의 질량(g)} / \text{셀룰로오스 제제 중의 유기 성분의 양(g)})] \times 100$
- [0350] 셀룰로오스 제제에 있어서, 결합률은 90% 이하인 것이 바람직하고, 50% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10% 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 5% 이하인 것이 특히 바람직하다. 결합률이 낮을수록 셀룰로오스 제제의 수지에의 분산성 및 분산 후의 역학 특성이 높아지기 때문에 하한은 특별히 제한되지 않지만, 이론상은 0% 이상이다.
- [0351] <유기 성분>
- [0352] 본 개시에 있어서 「유기 성분」이란, 전형적으로는 탄소 원자를 골격으로 하고, 수소, 산소, 탄소, 질소, 염소, 유황, 인 등으로 구성되는 관능기를 갖는 것이다. 분자 중에 상술한 구조를 갖고 있다면, 무기 화합물과 상기 관능기가 화학 결합한 것도 유기 성분에 포함된다.
- [0353] <유기 성분의 비점>
- [0354] 본 발명의 일 양태에 따른 셀룰로오스 입자의 표면을 피복하는 유기 성분(이하, 「본 개시의 유기 성분」이라고 하는 경우가 있다.)은 물보다 높은 비점을 갖는다. 여기서, 물보다 높은 비점이란, 물의 증기압 곡선에 있어서의 각 압력에 있어서의 비점(예컨대, 1 기압 하에서는 100℃)보다 높은 비점을 가리킨다. 유기 성분의 비점이 물보다도 높음으로써, 용융 상태의 수지에 셀룰로오스 제제를 혼합할 때에, 그 셀룰로오스 제제에 포함되는 물이 증발하여, 그 물과 상기 유기 성분이 치환되기 때문에, 수지 중에서의 셀룰로오스의 분산이 촉진된다.
- [0355] 유기 성분은 상온(25℃)에서 액체의 것이 바람직하다. 상온에서 액체인 유기 성분은 셀룰로오스와 복합화하기 쉽고, 수지와도 균일하게 혼합되기 쉽다. 또한, 수지 조성물 내에서 유기 성분이 응집하여 재결정하는 것도 막기 쉽다.
- [0356] <유기 성분의 정적 표면 장력>
- [0357] 유기 성분의 정적 표면 장력은 20 mN/m 이상이다. 이 정적 표면 장력은 후술하는 빌헬미법으로 측정되는 표면 장력을 말한다. 상온에서 액체상인 유기 성분을 사용하는 경우는, 25℃에서 측정되지만, 상온에서 고체 또는 반고상인 유기 성분을 사용하는 경우는, 유기 성분을 용점 이상으로 가열하여 용융한 상태에서 측정하여, 25℃로 온도 보정된 값을 이용한다. 유기 성분으로서는, 셀룰로오스 제제로 할 때에 상기한 정적 표면 장력을 만족하면 어떠한 상태의 것이라도 이용할 수 있다. 예컨대, 유기 성분은 단독의 유기 성분이라도 좋고, 2종 이상의 유기 성분을 혼합한 것이어도 좋으며, 유기 용제나 물 등에 용해한 유기 성분의 형태로 사용되어도 좋다.

- [0358] 일 양태에 있어서, 유기 성분은, 정적 표면 장력이 특정 범위임으로써 그 친수성기가 셀룰로오스 표면의 수산기와 수소 결합하고, 이로써 그 표면을 균일하게 덮을 수 있다. 또한, 균일하게 덮인 셀룰로오스 입자 입자의 표면에서는 건조 시에 소수기가 노출되기 때문에, 셀룰로오스가 수지 조성물 조제 시에 수지에 분산되기 쉽다. 유기 성분의 정적 표면 장력이 지나치게 낮으면, 유기 성분의 소수성이 지나치게 강하여 셀룰로오스 표면의 코팅이 불충분하게 되어, 셀룰로오스의 분산성이 부족하게 된다. 또한, 유기 성분의 정적 표면 장력이 지나치게 높으면, 셀룰로오스표면의 코팅은 충분하지만, 셀룰로오스와 수지의 친화성을 해쳐, 결과적으로 셀룰로오스의 분산성이 저하한다.
- [0359] 셀룰로오스 계면에서의 친화성과 수지와 친화성의 밸런스를 잡아, 셀룰로오스 입자와 수지를 혼련하여 수지 조성물을 제조할 때에, 양호한 분산성, 수지 조성물의 유동성, 강도 및 신도의 향상을 발현하기 위해서는, 유기 성분의 정적 표면 장력을 특정 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 유기 성분의 정적 표면 장력은, 23 mN/m 이상이 바람직하고, 25 mN/m 이상이 보다 바람직하고, 30 mN/m 이상이 더욱 바람직하고, 35 mN/m 이상이 보다 더욱 바람직하고, 39 mN/m 이상이 특히 바람직하다. 유기 성분의 정적 표면 장력으로서, 72.8 mN/m 미만이 바람직하고, 60 mN/m 이하가 보다 바람직하고, 50 mN/m 이하가 더욱 바람직하고, 45 mN/m 이하가 보다 더욱 바람직하다.
- [0360] 정적 표면 장력의 측정 방법은 양태 A와 같아도 좋다.
- [0361] <유기 성분의 동적 표면 장력>
- [0362] 유기 성분의 동적 표면 장력은 60 mN/m 이하인 것이 바람직하다. 동적 표면 장력의 측정 방법은 양태 A와 같아도 좋다.
- [0363] 최대포압법으로 측정되는 동적 표면 장력은, 움직임이 빠른 곳에서의 유기 성분의 동적인 표면 장력을 의미한다. 유기 성분은 수중에서는 통상 미셀을 형성하고 있다. 동적 표면 장력이 낮다는 것은, 미셀 상태에서부터 유기 성분의 분자 확산 속도가 빠름을 나타내고, 동적 표면 장력이 높다는 것은 분자 확산 속도가 느림을 의미한다. 셀룰로오스 제제 또는 수지 조성물을 얻을 때는, 이 동적 표면 장력이 작음(즉 분자의 확산 속도가 큼)으로써, 셀룰로오스 표면으로부터 물이 증발할 때에, 미셀을 형성하고 있는 유기 성분 분자가 셀룰로오스 표면으로 확산되어 셀룰로오스 표면을 균일하게 코팅할 수 있다. 이에 따라, 셀룰로오스 입자가 이차 응집할 때에, 셀룰로오스 입자 표면이 적절히 소수화되어, 셀룰로오스 입자끼리의 과도한 수소 결합 및 그에 따른 응집이 저해된다. 그 결과, 셀룰로오스와 수지가 컴파운드될 때에 수지가 셀룰로오스의 간극(특히 셀룰로오스 입자 간극)에 양호하게 들어가, 셀룰로오스의 분산성이 향상된다.
- [0364] 한편, 동적 표면 장력이 크면, 물의 증발 속도보다 분자의 확산 속도가 느리기 때문에, 유기 성분의 일부가 피상(확산되지 않는) 그대로 셀룰로오스 표면에 부착되기 때문에, 셀룰로오스끼리 수소 결합에 의해 상호 끌어당겨 응집해 버린다. 그 결과, 수지와 컴파운드할 때의 셀룰로오스의 분산성이 악화된다.
- [0365] 유기 성분의 동적 표면 장력은, 55 mN/m 이하가 보다 바람직하고, 50 mN/m 이하가 보다 바람직하고, 45 mN/m 이하가 더욱 바람직하고, 40 mN/m 이하가 특히 바람직하다. 유기 성분의 동적 표면 장력으로서, 10 mN/m 이상이 바람직하고, 15 mN/m 이상이 보다 바람직하고, 20 mN/m 이상이 더욱 바람직하고, 30 mN/m 이상이 특히 바람직하고, 35 mN/m 이상이 가장 바람직하다.
- [0366] <유기 성분의 용해도 파라미터(SP값)>
- [0367] 유기 성분은 용해 파라미터(SP값)가 7.25 이상인 것이 바람직하다. 유기 성분이 이 범위의 SP값을 가짐으로써, 셀룰로오스와 유기 성분의 복합화가 촉진되는 데 더하여, 수지 중에서의 셀룰로오스의 분산이 촉진된다. SP값의 측정 방법은 양태 A와 같아도 좋다.
- [0368] <유기 성분의 종류>
- [0369] 유기 성분으로서 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 유지, 지방산 또는 계면활성제 등을 이용할 수 있다.
- [0370] 유지로서는 지방산과 글리세린의 에스테르를 들 수 있다. 유지는, 통상은 트리글리세리드(트리-0-아실글리세린)의 형태를 취한다. 유지는, 지방유로 산화를 받아 굳어지기 쉬운 순서로 건성유, 반건성유, 불건성유로 분류되고, 식용, 공업용 등 다양한 용도로 이용되고 있는 것을 이용할 수 있으며, 예컨대 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용한다.
- [0371] 동식물유로서는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, 광물유로서는, 예컨대

유동과라핀, 실리콘 오일이나, 칼슘 비누기 그리스, 칼슘 복합 비누기 그리스, 나트륨 비누기 그리스, 알루미늄 비누기 그리스, 리튬 비누기 그리스, 비(非)비누기 그리스, 실리콘 그리스 등의 그리스류; 나프텐계 및 파라핀계 광물유; 광물유나 고도 수소 분해유에 PAO나 에스테르(혹은 수소화 분해유)를 혼합하여 얻어지는 부분 합성유; PAO(폴리알파올레핀) 등의 화학 합성유·전체 합성유·합성유 등을 들 수 있다.

- [0372] 지방산이란, 일반식 C_nH_mCOOH (n, m은 정수)으로 나타낼 수 있는 화합물을 말하며, 식용, 공업용 등 다양한 용도로 이용되고 있는 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용한다.
- [0373] 포화 지방산으로서는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0374] 계면활성제로서는, 친수성의 치환기와 소수성의 치환기가 공유 결합한 화학 구조를 갖는 화합물을 들 수 있고, 식용, 공업용 등 다양한 용도로 이용되고 있는 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 병용하여 이용한다.
- [0375] 계면활성제는, 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양성 이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제의 어느 것이나 사용할 수 있지만, 셀룰로오스와 친화성의 점에서, 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제가 바람직하고, 비이온계 계면활성제가 보다 바람직하다.
- [0376] 음이온계 계면활성제로서는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0377] 비이온계 계면활성제로서는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0378] 양성 이온계 계면활성제로서는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0379] 양이온계 계면활성제로서는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0380] 유기 성분으로서 사용되는 계면활성제로서는, 상술한 것에 더하여, 예컨대 양태 A에서 <계면활성제의 구체적인 적합한 예>로서 예시한 것과 같은 것을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0381] 상술한 것 중에서도, 셀룰로오스와 친화성의 점에서, 친수기로서 폴리옥시에틸렌쇄, 카르복실산 또는 수산기를 갖는 계면활성제가 바람직하고, 친수기로서 폴리옥시에틸렌쇄를 갖는 폴리옥시에틸렌계 계면활성제(폴리옥시에틸렌 유도체)가 보다 바람직하고, 비이온계의 폴리옥시에틸렌 유도체가 더욱 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 유도체의 폴리옥시에틸렌쇄 길이로서는, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하고, 15 이상이 특히 바람직하다. 쇠 길이는 길면 길수록 셀룰로오스와 친화성이 높아지지만, 코팅성과의 밸런스에 있어서, 60 이하가 바람직하고, 50 이하가 보다 바람직하고, 40 이하가 더욱 바람직하고, 30 이하가 특히 바람직하고, 20 이하가 가장 바람직하다.
- [0382] 소수성의 수지(예컨대 폴리올레핀, 폴리페닐렌에테르 등)에 셀룰로오스를 배합하는 경우에는, 친수기로서 폴리옥시에틸렌쇄 대신에 폴리옥시프로필렌쇄를 갖는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 폴리옥시프로필렌쇄 길이로서는, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하고, 15 이상이 특히 바람직하다. 쇠 길이는 길면 길수록 셀룰로오스와 친화성이 높아지지만, 코팅성과의 밸런스에 있어서, 60 이하가 바람직하고, 50 이하가 보다 바람직하고, 40 이하가 더욱 바람직하고, 30 이하가 특히 바람직하고, 20 이하가 가장 바람직하다.
- [0383] 상술한 계면활성제라도, 특히 소수기로서는 알킬에테르형, 알킬페닐에테르형, 로진에스테르형, 비스페놀 A형, β 나프틸형, 스티렌화페닐형, 경화 피마자유형이 수지와 친화성이 높기 때문에 적합하게 사용할 수 있다. 바람직한 알킬쇄 길이(알킬페닐의 경우는 페닐기를 제외한 탄소수)로서는, 탄소쇄가 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 12 이상이 더욱 바람직하고, 16 이상이 특히 바람직하다. 수지가 폴리올레핀인 경우, 탄소수가 많을수록 수지와 친화성이 높아지기 때문에 상한은 설정되지 않지만, 30 이하가 바람직하고, 25 이하가 보다 바람직하다.
- [0384] 이들 소수기 중에서도, 환상 구조를 갖는 것, 또는 부피가 크고 다관능 구조를 갖는 것이 바람직하며, 환상 구조를 갖는 것으로서는 알킬페닐에테르형, 로진에스테르형, 비스페놀 A형, β 나프틸형, 스티렌화페닐형이 바람직하고, 다관능 구조를 갖는 것으로서는 경화 피마자유형이 바람직하다.

- [0385] 이들 중에서도 특히 로진에스테르형, 경화 피마자유형이 보다 바람직하다.
- [0386] 특히 상술한 동식물유 중에서도, 셀룰로오스 표면의 친화성, 균일 코팅성의 관점에서, 테르핀유, 톨유, 로진 및 이들의 유도체가 셀룰로오스 입자의 표면을 피복하는 유기 성분으로서는 바람직하다.
- [0387] 상기한 테르핀유(테르빈유라고도 한다), 톨유, 로진, 로진에스테르의 제조 및 이 때 이용하는 알코올의 구체에는 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같아도 좋다.
- [0388] 유기 성분은 알킬페닐형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0389] 유기 성분은 β 나프틸형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0390] 유기 성분은 비스페놀 A형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0391] 유기 성분은 스티렌화페닐형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0392] 유기 성분은 경화 피마자유형 화합물이라도 좋으며, 예컨대 양태 A에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0393] 바람직한 양태에 있어서는, 유기 성분이 로진 유도체, 알킬페닐 유도체, 비스페놀 A 유도체, β 나프틸 유도체, 스티렌화페닐 유도체 및 경화 피마자유 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다. 또한, 바람직한 양태에 있어서는 유기 성분이 폴리옥시에틸렌 유도체이다.
- [0394] <<셀룰로오스와 유기 성분의 함유 비율>>
- [0395] 셀룰로오스 제제는 셀룰로오스를 30~99 질량% 및 유기 성분을 1~70 질량% 포함하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스와 유기 성분의 복합화에 따라서, 유기 성분이 셀룰로오스 입자의 표면을 수소 결합, 분자간력 등의 비공유 화학 결합에 의해 피복하고, 그 결과, 수지 중의 셀룰로오스의 분산이 촉진된다. 셀룰로오스와 유기 성분의 함유량을 상기 범위로 함으로써 복합화가 보다 촉진된다. 셀룰로오스 제제는, 셀룰로오스를 50~99 질량%, 유기 성분을 1~50 질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 셀룰로오스를 70~99 질량%, 유기 성분을 1~30 질량% 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 셀룰로오스를 80~99 질량%, 유기 성분을 1~20 질량% 포함하는 것이 보다 더욱 바람직하고, 셀룰로오스를 90~99 질량%, 유기 성분을 1~10 질량% 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0396] <<셀룰로오스 제제의 제조 방법>>
- [0397] 이어서 셀룰로오스 제제의 제조 방법에 관해서 설명한다.
- [0398] 셀룰로오스 제제의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 원료 셀룰로오스와 유기 성분을 혼합한 후에 미세화(입자화)하여도 좋고, 원료 셀룰로오스를 미세화하여 얻은 셀룰로오스 입자에 유기 성분을 접촉시킨 상태에서 건조시킴으로써, 셀룰로오스 입자 표면의 적어도 일부를 유기 성분으로 피복시킬 수도 있다. 또한, 원료 셀룰로오스의 미세화와 유기 성분에 의한 피복을 동시에 행하여도 좋다.
- [0399] 예컨대, 셀룰로오스 제제는 원료 셀룰로오스와 유기 성분을 혼련함으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 혼련 공정에 있어서, 셀룰로오스와 유기 성분에 기계적 전단력을 부여하여, 셀룰로오스를 미세화(입자화)시키고 더불어 셀룰로오스 표면에 유기 성분을 복합화시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 이 혼련 공정에서는, 유기 성분 이외의 친수성 물질 및 그 밖의 첨가제 등을 첨가하여도 좋다. 혼련 공정 후, 필요에 따라서 건조하여도 좋다. 셀룰로오스 제제로서는, 혼련 공정 후 아직 건조되지 않은 것이라도 좋고, 그 후 건조된 것이라도 좋다.
- [0400] 기계적 전단력을 부여하기 위해서는 예컨대 혼련기 등을 이용하여 혼련하는 방법을 적용할 수 있다. 혼련기로서는, 예컨대 니이더, 익스트루더, 플라네터리 믹서, 분쇄기 등을 이용할 수 있고, 연속식이라도 배치(batch)식이라도 좋다. 혼련 시의 온도는, 추세에 따르더라도 좋고, 혼련 시의 복합화 반응, 마찰 등에 의해 발열하는 경우에는 이것을 제열하면서 혼련하여도 좋다. 상기 기종은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상의 기종을 조합하여 이용하여도 좋다.
- [0401] 혼련 온도는, 유기 성분의 열화가 억제되고, 셀룰로오스와 유기 성분의 복합화가 촉진되는 경향이 있다고 하는 관점에서, 보다 낮은 것이 바람직하다. 혼련 온도는 0~100℃인 것이 바람직하고, 90℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 70℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60℃ 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 50℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 고에너지 하에서 상기한 혼련 온도를 유지하기 위해서, 재킷 냉각, 방열 등의 제열을 강구하는 것이 바람직하다.
- [0402] 혼련 시의 고형분은 20 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 혼련물의 점성이 높은 반고형 상태에서 혼련함으

로써, 혼련물이 묽은 상태로 되지 않고, 하기에 설명하는 혼련 에너지가 혼련물에 전해지기 쉽게 되어, 복합화가 촉진되는 경향이 있다. 혼련 시의 고형분은 30 질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 40 질량% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 50 질량% 이상으로 하는 것이 보다 더욱 바람직하다. 고형분의 상한으로서는 특별히 제한되지 않지만, 양호한 혼련 효과와 보다 균일한 혼련 상태를 얻는다는 관점에서, 90 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 70 질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 60 질량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 고형분을 상기 범위로 하기 위해서 가수(加水)하는 타이밍으로서는, 혼련 공정 전에 필요량을 가수하여도 좋고, 혼련 공정 도중에 가수하여도 좋고, 양쪽을 실시하여도 좋다.

[0403] 여기서, 혼련 에너지에 관해서 설명한다. 혼련 에너지란, 혼련물의 단위질량 당 전력량(Wh/kg)으로 정의된다. 셀룰로오스 제제의 제조에 있어서는, 혼련 에너지는 50 Wh/kg 이상으로 하는 것이 바람직하다. 혼련 에너지가 50 Wh/kg 이상이라면, 혼련물에 부여하는 마쇄성(磨碎性)이 높아, 셀룰로오스와 유기 성분의 복합화가 보다 촉진되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는, 혼련 에너지는 80 Wh/kg 이상이 바람직하고, 100 Wh/kg 이상이 보다 바람직하고, 200 Wh/kg 이상이 더욱 바람직하고, 300 Wh/kg 이상이 보다 더욱 바람직하고, 400 Wh/kg 이상이 특히 바람직하다. 혼련 에너지가 높은 쪽이 복합화가 보다 촉진된다고 생각되지만, 혼련 에너지가 지나치게 높으면 공업적으로 과대한 설비가 되어, 설비에 과대한 부하가 걸리게 된다. 따라서, 혼련 에너지의 상한은 1000 Wh/kg으로 하는 것이 바람직하다.

[0404] 복합화의 정도는, 셀룰로오스와 유기 성분의 수소 결합, 분자간력 등에 의한 결합의 비율이라고 생각된다. 복합화가 진행되면, 수지와 셀룰로오스 제제를 혼련할 때, 셀룰로오스끼리의 응집을 막기 위해서, 수지 조성물 내에서의 셀룰로오스의 분산성이 향상되는 경향이 있다.

[0405] 혼련 공정에 있어서의 복합화는 감압 하에서 행하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 원료로서, 물을 포함한 웨트 케이트를 사용하는 경우는, 감압 하에서 행함으로써, 혼련 초기 단계에서 셀룰로오스 입자 사이의 물의 수소 결합을 활용하여, 입자 미세화가 한층 더 촉진된다. 또한, 물을 감압으로 게 밖으로 배출하면서 더욱 혼련을 진행시키면, 셀룰로오스의 미세화, 탈수, 유기 성분의 코팅이 동시에 진행되기 때문에 효율적이다.

[0406] 셀룰로오스 제제를 얻음에 있어서, 상술한 혼련 공정으로부터 얻어진 혼련물을 건조하는 경우는, 선반 단차식 건조, 분무 건조, 벨트 건조, 유동상 건조, 동결 건조, 마이크로웨이브 건조 등의 공지된 건조 방법을 이용할 수 있다. 혼련물을 건조 공정에 제공하는 경우에는, 혼련물에 물을 첨가하지 않고, 혼련 공정의 고형분 농도를 유지하여 건조 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0407] 건조 후의 셀룰로오스 제제의 함수율은 1~20 질량%인 것이 바람직하다. 함수율을 20 질량% 이하로 함으로써, 용기에의 부착, 부패 등의 문제나, 운반·수송에 있어서의 비용 문제가 생기기 어렵게 된다. 또한, 함수율이 적을수록 용융 수지에 혼합할 때에 물의 증발에 기인하는 보이드가 들어가기 어려워, 수지 콤포지트의 물성(강도, 치수 안정성)이 높아지는 경향이 있다. 한편, 함수율을 1 질량% 이상으로 함으로써, 파잉 건조에 의해 분산성이 악화될 우려가 적어진다. 셀룰로오스 제제의 함수율은, 15 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 더욱 바람직하고, 3 질량% 이하가 특히 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 제제의 함수율의 하한으로서는 1.5 질량% 이상이 바람직하다.

[0408] 셀룰로오스 제제를 시장에 유통시키는 경우, 그 형상은 분체인 쪽이 취급하기 쉽기 때문에, 셀룰로오스 제제를 분쇄 처리하여 분쇄형으로 하는 것이 바람직하다. 단, 건조 방법으로서 분무 건조를 이용한 경우는, 건조와 분말화가 동시에 행해지기 때문에 분쇄하지 않아도 된다. 셀룰로오스 제제를 분쇄하는 경우, 커터밀, 햄머밀, 핀 밀, 제트밀 등의 공지된 방법을 이용할 수 있다. 분쇄하는 정도는, 분쇄 처리한 것이 개구 1 mm의 체를 전체 통과할 정도로 분쇄한다. 보다 바람직하게는, 개구 425 μm 의 체를 전체 통과시키며 또한 평균 입도(질량 평균 입자경)가 10~250 μm 가 되도록 분쇄하는 것이 바람직하다. 얻어진 건조 분말은, 셀룰로오스 제제의 미립자가 응집하여 이차 응집체를 형성한 것이다. 이 이차 응집체는 수중에서 교반하면 붕괴되어, 상술한 셀룰로오스 입자로 분산된다.

[0409] 이차 응집체의 겉보기 질량 평균 입자경은, 로우택식 체 진탕기(예컨대 히라고사쿠쇼 제조, 시브 셰이커 A형), JIS 표준 체(Z8801-1987)를 이용하여, 시료 10 g을 10분간 체질함으로써 얻어지는 입도 분포에 있어서의 누적 질량 50% 입경을 말한다.

[0410] <<분산보조제>>

[0411] 셀룰로오스 제제는, 셀룰로오스 입자 및 유기 성분에 더하여, 분산보조제로서 다당류를 함유하고 있어도 좋다. 다당류를 함유함으로써, 셀룰로오스 입자 표면의 유기 성분의 친화성이 증가하여, 수지 중에서의 셀룰로오스

입자의 분산이 촉진되기 때문에 바람직하다.

- [0412] 다당류로서는 이하의 것이 적합하다. 예컨대, 사일리움씨드 겐, 카라야 겐, 카라기난, 알긴산, 알긴산나트륨, HM펙틴, LM펙틴, 아조토박터·비벨란디 겐, 크산탄 겐, 젤란 겐, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨 등의 수용성의 천연 다당류를 들 수 있다. 이들 음이온성 다당류 중에서도 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(이하, 「CMC-Na」라고도 한다.) 및 크산탄 겐이 바람직하다. 또한, 이들 음이온성 다당류는 2종 이상을 조합하여도 좋다.
- [0413] <카르복시메틸셀룰로오스나트륨>
- [0414] 상술한 음이온성 다당류 중에서도, CMC-Na이 특히 셀룰로오스와 복합화하기 쉽기 때문에 바람직하다. 여기서 말하는 CMC-Na란, 셀룰로오스의 수산기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 -CH₂COO기(카르복시메틸기)로 치환된 음이온 폴리머와 Na 양이온으로 이루어지는 것으로, D-글루코오스가 β-1,4 결합한 직쇄상의 화학 구조를 갖는 것이다. CMC-Na는, 예컨대 펄프(셀룰로오스)를 수산화나트륨 용액으로 녹여, 모노클로로아세트산(혹은 그 나트륨 염)으로 에테르화하는 제법에 의해서 얻어진다.
- [0415] 셀룰로오스 제제에 있어서는, 특히 치환도와 점도가 하기의 특정 범위로 조제된 CMC-Na를 함유시키는 것이 셀룰로오스와 복합화의 관점에서 바람직하다. 치환도란, CMC-Na 중의 수산기(글루코오스 1 단위 당 3개의 수산기를 갖는다)에 카르복시메틸기가 에테르 결합한 정도를 말하고, 글루코오스 1 단위 당 0.6~2.0이 바람직하다. 치환도가 상기한 범위라면, 치환도가 높은 CMC-Na일수록 셀룰로오스와 복합화하기 쉽고, 셀룰로오스 복합체의 저장 탄성율이 높아져, 높은 염 농도의 수용액 중(예컨대 10 질량%의 염화나트륨 수용액)에서도 높은 현탁 안정성을 발휘할 수 있기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 치환도는 0.9~1.3이다.
- [0416] 치환도는 이하의 방법으로 측정된다. 시료(무수물) 0.5 g을 정밀하게 재고, 여과지에 싸서 자성 도가니 속에서 탄화한다. 냉각한 후, 이것을 500 mL 비이커로 옮기고, 물 약 250 mL와, 0.05 M 황산 35 mL를 가하여 30분간 펄펄 끓인다. 이것을 냉각하고, 페놀프탈레인 지시약을 가하여, 과잉의 산을 0.1 M 수산화칼륨으로 역적정하여, 다음 식으로 산출한다.
- [0417] $A = [(af - bf1) / [\text{시료 무수물}(g)]] - [\text{알칼리도}(또는 +산도)]$
- [0418] $\text{치환도} = (162 \times A) / (10000 - 80A)$
- [0419] 여기서,
- [0420] A: 시료 1 g 중의 알칼리에 소비된 0.05 M의 황산의 양(mL)
- [0421] a: 0.05 M 황산의 사용량(mL)
- [0422] f: 0.05 M 황산의 역가
- [0423] b: 0.1 M 수산화칼륨의 적정량(mL)
- [0424] f1: 0.1 M 수산화칼륨의 역가
- [0425] 162: 글루코오스의 분자량
- [0426] 80: CH₂COONa-H의 분자량.
- [0427] 알칼리도(또는 산도)의 측정법: 시료(무수물) 1 g을 300 mL 플라스크에 정밀히 재서 넣고, 물 약 200 mL를 가하여 녹인다. 이것에 0.05 M 황산 5 mL를 가하여, 10분간 펄펄 끓인 후, 냉각하여, 페놀프탈레인 지시약을 가하고, 0.1 M 수산화칼륨으로 적정한다(SmL). 동시에 블랭크 테스트를 행하여(BmL), 다음 식으로 산출한다.
- [0428] $\text{알칼리도} = ((B - S) \times f2) / \text{시료 무수물}(g)$
- [0429] 여기서, f2: 0.1 M 수산화칼륨의 역가이다. (B-S)×f2의 값이 (-)일 때는 산도로 한다.
- [0430] 또한, CMC-Na의 점도는 1 질량%의 순수 용액에 있어서 500 mPa·s 이하가 바람직하다. 여기서 말하는 점도는 이하의 방법으로 측정된다. 우선, CMC-Na의 분말을 1 질량%로 하여, 고전단 호모게나이저(예컨대 닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「액셀오토호모게나이저 ED-7」)를 이용하여, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간으로 순수 중에 분산하여 수용액을 조제한다. 이어서, 얻어진 수용액에 관해서 분산 3시간 후(25℃ 보존)에 B형 점도계(로터 회전수 60 rpm)에 셋트하여 60초간 정치한 후에, 30초간 회전시켜 측정한다. 단, 로터는 점도에 따라서 적절하게 변경할 수 있다.

- [0431] CMC-Na의 점도가 낮을수록 셀룰로오스와 복합화가 촉진되기 쉽다. 그 때문에, 셀룰로오스 제제에 함유시키는 CMC-Na의 점도로서는, 200 mPa·s 이하가 보다 바람직하고, 100 mPa·s 이하가 더욱 바람직하다. 이 점도의 하한은 특별히 설정되는 것이 아니지만, 바람직한 범위로서는 1 mPa·s 이상이다.
- [0432] <<셀룰로오스와 분산보조제의 배합 비율>>
- [0433] 셀룰로오스 제제는, 유기 성분에 의해서 적어도 표면의 일부가 피복된 셀룰로오스 입자를 30~99 질량% 및 분산보조제를 1~70 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 상기 셀룰로오스 입자를 50~99 질량%, 분산보조제를 1~50 질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 셀룰로오스 입자를 70~99 질량%, 분산보조제를 1~30 질량% 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 셀룰로오스 입자를 80~99 질량%, 분산보조제를 1~20 질량% 포함하는 것이 보다 더욱 바람직하고, 셀룰로오스 입자를 90~99 질량%, 분산보조제를 1~10 질량% 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0434] 분산보조제는, 셀룰로오스 제제를 얻을 때에 첨가하여도 좋고, 셀룰로오스 제제를 수지에 첨가하여 콤포지트를 얻기 전에 첨가하여도 좋다. 셀룰로오스 제제를 얻을 때에 첨가하는 쪽이, 유기 성분의 첨가량을 억제하여 소량으로 원하는 효과가 발생되기 때문에 바람직하다. 첨가 방법으로서, 원료 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 입자에, 유기 성분과 함께 첨가하여도 좋고, 유기 성분을 첨가한 후에 촉차 첨가하여도 좋고, 분산보조제를 첨가한 후에 유기 성분을 촉차 첨가하는 방법이라도 좋으며, 첨가 방법은 자유이다. 촉차 첨가의 경우는, 1번째 단계의 유기 성분, 분산보조제의 첨가 후에, 건조를 거쳐도 좋다.
- [0435] [수지 조성물]
- [0436] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물은, 상기 셀룰로오스 제제를 수지에 분산시킨 조성물일 수 있다.
- [0437] <<수지>>
- [0438] <수지의 종류>
- [0439] 셀룰로오스 제제를 분산시키는 수지로서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 다종다양한 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 셀룰로오스 제제를 분산시키는 수지로서 열가소성 수지를 이용함으로써, 원래 열가소성을 갖지 않는 셀룰로오스를 이용하여 열가소성의 수지 조성물을 얻을 수 있게 된다.
- [0440] 셀룰로오스 제제를 분산시키는 열가소성 수지로서는, 수지 조성물의 제조 시나 상기 수지 조성물을 이용한 성형품의 제조 시에 있어서의 셀룰로오스 입자의 분해에 의한 갈변화나 응집을 막는다는 관점에서, 250℃ 이하의 온도에서 용융 혼련/압출할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 열가소성 수지로서는, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀류; ABS, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무 등의 엘라스토머류; 나아가서는 이들의 변성 수지 등을 들 수 있다.
- [0441] 폴리올레핀으로서의 올레핀 수지, 엘라스토머 등의 폴리올레핀을 이용할 수 있다. 또한, 메탈로센 촉매 등의 단일 자리 촉매를 이용하여 제조된 수지를 이용할 수 있다.
- [0442] 올레핀 수지로서는, 하기의 엘라스토머를 제외한, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-염화비닐 공중합체 등의 폴리에틸렌류; 폴리프로필렌(PP), 폴리프로필렌- α -올레핀 공중합체 등의 폴리프로필렌류; 폴리-1-부텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐 등의 폴리펜텐류 및 이들의 혼합물을 이용할 수 있다.
- [0443] 엘라스토머로서는 천연고무(NR), 합성 이소프렌 고무(IR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(NBR), 에틸렌-프로필렌-디엔 터폴리머(EPDM), 클로로프렌(CR), 할로부틸 고무(XIIR), 부틸 고무(IIR), 열가소성 엘라스토머(TPO) 등의 고무 성분 및 이들의 혼합물을 이용할 수 있다.
- [0444] 이들 수지는 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 상기한 것 중에서도 수지 강도의 관점에서 폴리프로필렌이 바람직하다.
- [0445] <수지의 함유량>
- [0446] 수지 조성물에 있어서의 수지의 함유량은, 수지 조성물에 대하여 70 질량% 이상 98 질량% 이하인 것이 바람직하다. 수지의 함유량이 70 질량% 이상인 경우, 얻어진 수지 조성물이 양호한 성형성과 열가소성을 갖는 경향이 있고, 98 질량% 이하인 경우, 결정 셀룰로오스 미분말의 분산성이 양호하게 되는 경향이 있다. 수지의 함유량은 보다 바람직하게는 75 질량% 이상 90 질량% 이하이다.
- [0447] <<셀룰로오스 제제의 함유량>>

- [0448] 수지 조성물에 있어서의 셀룰로오스 제제의 함유량은, 수지 조성물에 대하여 1 질량%인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 셀룰로오스 제제의 함유량이 1 질량% 이상인 경우, 얻어지는 성형품의 강도와 내충격성이 양호하게 되는 경향이 있다. 또한, 50 질량% 이하인 경우, 얻어지는 성형품의 강도와 탄성률이 양호하게 되는 경향이 있다. 셀룰로오스 제제의 함유량은, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 25 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 20 질량% 이하가 보다 더욱 바람직하고, 15 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0449] <<계면형성제>>
- [0450] 셀룰로오스 제제를 수지에 첨가하는 경우에, 보다 우수한 역학 특성(낮은 선팽창 계수, 강도, 신도)을 달성하기 위해서 셀룰로오스와 수지와의 계면을 밀착시키는 계면형성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 계면형성제로서는, 1 분자 중에, 친수성의 결정 셀룰로오스에 대한 친화성기와, 소수성의 수지 성분에 대한 친화성기 양쪽을 갖추는 물질이면 되며, 수지 등의 고분자라도 좋고, 소위 저분자 화합물이라도 좋다. 예컨대, 수지 조성물은, 일부 구조에 극성 관능기를 갖는 수지를 계면형성제로서 함유할 수 있다. 일부 구조에 극성 관능기를 갖는 수지로서는, 예컨대 변성 폴리올레핀 수지, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 또한, 계면형성제가 수지인 경우, 수지 조성물에 있어서 계면형성제는 수지 성분의 일부를 구성한다.
- [0451] 변성 폴리올레핀 수지로서는, 폴리올레핀에 카르복실산 잔기, (메트)아크릴산 화합물 등을 그래프트 변성시킨 것이 바람직하다. 그래프트 변성에 이용하는 불포화 카르복실산이란, 카르복실기를 갖는 불포화 탄화수소이다. 그 유도체에는 무수물이 포함된다. 불포화 카르복실산 및 그 유도체로서는, 바람직하게는 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 아코니트산 및 이들의 무수물, 푸마르산메틸, 푸마르산에틸, 푸마르산프로필, 푸마르산부틸, 푸마르산디메틸, 푸마르산디에틸, 푸마르산디프로필, 푸마르산디부틸, 말레산메틸, 말레산에틸, 말레산프로필, 말레산부틸, 말레산디메틸, 말레산디에틸, 말레산디프로필, 말레산디부틸 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 무수이타콘산, 무수말레산 등이 예시된다. (메트)아크릴산 화합물이란, 분자 중에 (메트)아크릴로일기를 적어도 1개 포함하는 화합물이다. (메트)아크릴산 화합물로서는, 예컨대 (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴아미드 등을 들 수 있다. 여기서 올레핀은, 폴리에틸렌이라도 폴리프로필렌이라도 적합하게 사용할 수 있으며, 콤포지트의 베이스 폴리머에 맞춰 구조와 분자량을 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0452] 폴리아미드로서는, ω 아미노산의 중축합 반응에서 합성되는 「n-나일론」과, 디아민과 디카르복실산의 공축중합 반응에서 합성되는 「n,m-나일론」의 어느 것이나 이용할 수 있다(n 또는 m은 모노머 성분의 탄소수에 유래하는 지수). 예컨대 「n-나일론」(중축합 반응물)로서는 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12 라우릴락탐(탄소수 12) 등을 들 수 있고, 「n,m-나일론」(공축중합 반응물)으로서는 나일론 66, 나일론 610, 나일론 6T, 나일론 6I, 나일론 9T, 나일론 M5T, 나일론 612, 케블라(p-페닐렌디아민+테레프탈산 공중축합물), 노벡스(m-페닐렌디아민+이소프탈산 공중축합물)를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0453] 폴리에스테르로서는 다가 카르복실산(디카르복실산)과 폴리알코올(디올)의 중축합체를 사용할 수 있다. 예컨대 다가 카르복실산(디카르복실산) 성분으로서는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등, 다가 알코올(디올) 성분으로서는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있고, 이들의 중축합물을 사용할 수 있다.
- [0454] 폴리아세탈은, 호모폴리머, 랜덤 코폴리머(폴리옥시메틸렌-옥시메틸렌 랜덤 코폴리머), 블록 코폴리머(폴리옥시메틸렌-알킬 블록 코폴리머)를 사용할 수 있다.
- [0455] 아크릴 수지는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르의 중합체를 이용할 수 있다.
- [0456] 이들 계면형성제는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋으며, 그 혼합 비율은 자유롭게 설정할 수 있다.
- [0457] 예컨대, 베이스 폴리머가 되는 수지가 폴리올레핀인 경우는, 계면형성제로서는 산 변성 폴리올레핀 및/또는 폴리아미드를 적합하게 사용할 수 있다. 여기서, 산 변성 폴리올레핀으로서, 말레산 변성 폴리올레핀, 예컨대 말레산 변성 폴리프로필렌이 바람직하고, 베이스 폴리머가 폴리프로필렌인 경우는, 말레산 변성 폴리프로필렌을 적합하게 사용할 수 있다. 말레산 잔기가 셀룰로오스 측의 계면에 친화성이 높고, 폴리프로필렌 잔기가 베이스 폴리머와 상용하기 때문에, 수지 조성물의 계면을 밀착시켜, 얻어진 수지 조성물의 치수 안정성, 강도에 더하여, 특히 신도를 향상시킬 수 있다.

- [0458] 여기서, 폴리아미드로서는 n-나일론을 적합하게 사용할 수 있다. 베이스 폴리머가 폴리프로필렌인 경우는, 나일론 6을 적합하게 사용할 수 있다. 나일론은, 그 자체의 폴리머 분자쇄가 강직하고, 펙티드 잔기가 셀룰로오스 표면과 친화성이 높기 때문에, 수지 조성물에 치수 안정성과 강도를 부여할 수 있다.
- [0459] 계면형성제의 첨가량으로서는, 셀룰로오스의 표면을 분자적으로 덮는 양이 있으면 되며, 예컨대 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상이면 된다. 바람직하게는, 5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상이 특히 바람직하고, 20 질량부 이상이 가장 바람직하다. 계면형성제의 첨가량의 상한은, 반드시 설정되는 것이 아니지만, 수지 조성물의 가공성, 내구성과의 균형 때문에, 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 50 질량부 이하가 바람직하다.
- [0460] 치수 안정성을 향상시키기 위해서는, 계면형성제의 첨가량은, 예컨대 셀룰로오스 제제 또는 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상이 바람직하고, 5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상이 보다 더욱 바람직하고, 20 질량부 이상이 특히 바람직하다. 계면형성제의 첨가량의 상한은, 반드시 설정되는 것은 아니지만, 수지 조성물의 가공성, 내구성과의 균형 때문에, 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 50 질량부 이하가 바람직하다.
- [0461] 강도를 높이기 위해서는, 계면형성제의 첨가량은, 예컨대 셀룰로오스 제제 또는 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 10 질량부 이상이 바람직하고, 50 질량부 이상이 보다 바람직하고, 100 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 150 질량부 이상이 보다 더욱 바람직하고, 200 질량부 이상이 특히 바람직하다. 계면형성제의 첨가량의 상한은, 반드시 설정되는 것은 아니지만, 수지 조성물의 가공성, 내구성과의 균형 때문에, 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 500 질량부 이하가 바람직하다.
- [0462] 계면형성제는, 셀룰로오스 제제의 제조 과정에서 첨가하여도 좋고, 셀룰로오스 제제를 수지에 첨가하여 수지 조성물을 얻을 때에 첨가하여도 좋다. 셀룰로오스 제제를 얻을 때에 첨가하는 쪽이, 계면형성제의 첨가량을 억제하여, 소량으로 원하는 효과가 발생되기 때문에 바람직하다. 첨가 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 분산제 등의 그 밖의 첨가제와 함께 첨가하여도 좋고, 그 밖의 첨가제를 첨가한 후에 촉차 첨가하여도 좋고, 계면형성제를 첨가한 후에 그 밖의 첨가제를 촉차 첨가하여도 좋다.
- [0463] <<분산제>>
- [0464] 수지 조성물은 계면활성제, 표면처리제, 무기충전제 등의 분산제를 포함하고 있어도 좋다. 분산제는, 셀룰로오스 제제와 수지의 사이를 중개하여 양자의 상용성을 향상시키는 기능을 갖는다. 즉, 셀룰로오스 입자를 수지 조성물 내에서 응집시키지 않고서 양호하게 분산시켜, 수지 조성물 전체를 균일하게 하는 기능을 갖는다. 따라서, 수지 조성물에 함유시키는 분산제로서는, 수지 조성물 내에서 셀룰로오스 입자를 균일하게 분산할 수 있는 것이 라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 분산제로서는, 공지된 계면활성제, 표면처리제, 무기충전제 등 중에서 적어도 셀룰로오스 입자와 수지 양자에 친화성을 갖고 있는 것을 적절하게 이용할 수 있다. 계면활성제 및 표면처리제는, 각각 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는 유기 성분이라도 좋다.
- [0465] 수지 조성물의 분산제의 함유량은 1 질량% 이상 20 질량% 이하인 것이 바람직하다. 분산제의 함유량이 1 질량% 이상인 경우, 수지 조성물 중에 있어서의 셀룰로오스 입자의 분산성이 양호하게 되는 경향이 있고, 20 질량% 이하인 경우, 수지 조성물로부터 얻어지는 성형품의 강도를 양호하게 유지할 수 있는 경향이 있다. 수지 조성물에 있어서의 분산제의 함유량은 5 질량% 이상 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상술한 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는 유기 성분도 분산제로서 기능하므로, 상기한 분산제의 함유량은 상기 유기 성분의 양도 포함하는 양을 의미한다.
- [0466] 계면활성제로서는, 예컨대, 스테아린산, 스테아린산의 칼슘, 마그네슘, 아연염 등의 고급 지방산 및 그 염; 스테아릴알코올, 스테아린산글리세리드, 폴리에틸렌글리콜 등의 고급 알코올이나 고급 다가 알코올; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트 등의 각종 지방산에스테르 등을 들 수 있다. 상기한 것 중에서도 스테아린산글리세리드가 바람직하다.
- [0467] 표면처리제로서는, 예컨대 디메틸실리콘 오일, 고급 지방산에스테르 변성 실리콘 오일 등의 비반응성 실리콘 오일; 에폭시 변성 실리콘 오일, 카르비놀 변성 실리콘 오일, 카르복실 변성 실리콘 오일 등의 반응성 실리콘 오일; N-라우릴-D,L-아스파라긴산-β-라우릴에스테르 등을 들 수 있다.
- [0468] 무기 충전제로서는, 주기율표 제I족~제VIII족 중의 금속 원소, 예컨대 Fe, Na, K, Cu, Mg, Ca, Zn, Ba, Al, Ti 또는 Si 원소의 단일체, 산화물, 수산화물, 탄소염, 황산염, 규산염, 아황산염, 이들의 화합물로 이루어지는

각종 점도 광물 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 예컨대 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산나트륨, 아황산칼슘, 산화아연, 실리카, (중질)탄산칼슘, 붕산알루미늄, 알루미늄, 산화철, 티탄산칼슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 클레이월라스트나이트, 글래스 비드, 유리 파우더, 규사, 규석, 석영가루, 규조토, 화이트 카본 등을 들 수 있다.

[0469] 수지 조성물에 함유시키는 분산제로서는, 이들 중 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 2 종류 이상을 병용하여도 이용하여도 좋다. 수지 조성물에 함유시키는 분산제로서는 상기한 것 중에서도 (중질)탄산칼슘이 바람직하다.

[0470] 《그 밖의 첨가제》

[0471] 수지 조성물 중에는, 셀룰로오스 제제나 수지, 나아가서는 계면형성제 및 분산제 외에, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위 내에서, 필요에 따라서 다른 성분을 함유시키더라도 좋다. 이 다른 성분으로서는, 예컨대 산화방지제, 금속 불활성화제, 난연제(유기 인산에스테르계 화합물, 무기 인계 화합물, 방향족 할로겐계 난연제, 실리콘계 난연제 등), 불소계 폴리머, 가소제(오일, 저분자량 폴리에틸렌, 에폭시화대두유, 폴리에틸렌글리콜, 지방산에스테르류 등), 삼산화안티몬 등의 난연조제, 내후(광)성 개량제, 폴리올레핀용 조핵제, 슬립제, 무기 또는 유기 충전제나 강화제(유리 섬유, 카본 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유, 위스커, 운모, 탈크, 카본 블랙, 산화티탄, 탄산칼슘, 티탄산칼슘, 월라스토나이트, 도전성 금속 섬유, 도전성 카본 블랙 등), 각종 착색제, 이형제 등을 들 수 있다. 이 다른 성분의 함유량은, 수지 조성물 전체에 대하여 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 8 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0472] 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물은, 상술한 것과 같이 셀룰로오스 제제를 포함할 수 있지만, 다른 양태에 있어서 수지 조성물은, 상술한 열가소성 수지, 상술한 셀룰로오스 입자, 그리고 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는 상술한 유기 성분을 포함할 수 있다. 또한, 바람직한 양태에 있어서 수지 조성물은, 상술한 열가소성 수지, 상술한 셀룰로오스 입자, 정적 표면 장력 20 mN/m 이상 및 물보다 높은 비점을 갖는 상술한 유기 성분, 그리고 수지 조성물 중에 존재하는 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상의 상술한 계면형성제를 포함할 수 있다. 이들 양태에서는, 수지 조성물 중의 셀룰로오스 총량과 유기 성분의 양의 합계 100 질량%에 대하여 셀룰로오스량이 30~99 질량% 및 유기 성분의 양이 1~70 질량%인 것이 바람직하다.

[0473] 《수지 조성물의 제조 방법》

[0474] 수지 조성물의 제조 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 수지에 무기 입자 등을 분산시킬 때에 이용되는 각종 방법 중에서 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0475] 수지 조성물은, 예컨대, 수지 또는 수지와 계면형성제의 혼합물을 가열 용융하여, 거기에 셀룰로오스 제제(또는 셀룰로오스 입자와 유기 성분의 조합)와 분산제를 가하고 나서 함께 용융 혼련하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 혹은, 압출기에 수지의 원료나 수지와 계면형성제의 원료를 공급하여 용융시키고, 다른 한편, 압출기의 중간구로부터 셀룰로오스 제제(또는 셀룰로오스 입자와 유기 성분의 조합)와 분산제를 공급함으로써 압출기 내에서 혼합 분산되는 방법에 의해서도 수지 조성물을 제조할 수 있다. 압출기로서는, 예컨대 일축 압출기, 이축 압출기, 롤, 니이더, 브라벤더 플라스틱그래프, 벤버리 믹서 등을 들 수 있다. 그 중에서도 이축 압출기를 이용한 용융 혼련 방법이 혼련이 충분하게 된다는 관점에서 바람직하다.

[0476] 수지 조성물의 제조에 있어서의 용융 혼련 온도는, 이용하는 성분에 따라 다르기 때문에 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 50~250℃ 중에서 임의로 선택할 수 있고, 많은 경우는 200℃~250℃의 범위이다. 그 밖의 제조 조건은 통상 이용되는 조건을 적절하게 이용하면 된다.

[0477] 수지 조성물은, 양태 A에서 예시한 것과 같은 다양한 형상(즉, 수지 펠릿 형상, 시트상, 섬유상, 판상, 봉상 등)일 수 있다. 수지 조성물은 다양한 방법, 예컨대 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형 등의 성형 방법을 이용함으로써 각종 부품의 성형체로서 성형할 수 있다. 수지로서 열가소성 수지를 이용하는 경우, 얻어진 성형품은, 열가소성을 가짐과 더불어 열가소성 수지만 얻어진 성형품에서는 도저히 얻지 못하는 강도, 탄성을, 내충격성을 갖는데다, 성형품의 거칠음이나 응집 유무 등의 표면 물성도 양호하다.

[0478] 특히 본 발명의 일 양태에 따른 수지 조성물은, 셀룰로오스 입자가 배합되어 있음으로써, 수지 용융 시에 우수한 유동성(멜트 플로우 레이트: MFR)을 보인다고 하는 특징이 있다. 이에 따라, 용융 수지를 사출 성형할 때에, 복잡한 형상인 것이라도 통상의 금형을 사용하여 저압으로 용이하게 성형하는 것이 가능하게 된다. 이 특징은 셀룰로오스 입자가 수지 중에 미분산됨으로써 달성된다. 셀룰로오스 입자(및 존재하는 경우에는 추가로 셀룰로오스 파이버)가 수지 매트릭스 중에서 미분산 됨으로써, 셀룰로오스 입자(및 존재하는 경우에는 추가로 셀룰로

오스 파이버)의 메쉬 구조가 수지를 포섭하여, 그 메쉬 구조가 수지 용융 시에 텍스트로피성을 발현한다. 수지 조성물 중에서, 셀룰로오스가 회전자(도르래) 역할을 함으로써 유동성이 개선된다. 바람직한 양태에 있어서, 수지에 분산된 셀룰로오스의, 평균 중합도, 평균 입자경(체적 평균 입자경 및 질량 평균 입자경), 섬유 길이 및 섬유 폭, L/D 및/또는 제타 전위가 본 개시의 범위에서 적정히 제어되는 경우, 상기한 특성이 한층 더 발현되기 쉽게 된다.

- [0479] **실시예**
- [0480] 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.
- [0481] [[실시예 A]]
- [0482] [원료 및 평가 방법]
- [0483] 이하에 사용한 원료 및 평가 방법에 관해서 설명한다.
- [0484] <<열가소성 수지>>
- [0485] 폴리아미드
- [0486] 폴리아미드 6(이하, 단순히 PA라고 부른다.)
- [0487] 우베코산가부시키가이샤로부터 입수할 수 있는 「UBE 나일론 1013B」
- [0488] 카르복실 말단기 비율이 ($[COOH]/[전체\ 말단기]$)=0.6
- [0489] 폴리프로필렌
- [0490] 호모폴리프로필렌(이하, 단순히 PP라고 부른다)
- [0491] 프라임폴리머로부터 입수할 수 있는 「프라임폴리프로 J105B」
- [0492] ISO 1133에 준거하여 230℃에서 측정된 MFR=9.0 g/10분
- [0493] 말레산 변성 폴리프로필렌(이하, 단순히 MPP라고 부른다)
- [0494] 산요가세이고교가부시키가이샤로부터 입수할 수 있는 「유맥스 1001」
- [0495] ISO 1133에 준거하여 230℃에서 측정된 MFR=230 g/10분
- [0496] <<셀룰로오스 성분>>
- [0497] 셀룰로오스 위스커(이하, CW라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0498] 시판 DP 펄프(평균 중합도 1600)를 차단하여, 10% 염산 수용액 속에서 105℃에서 30분간 가수 분해했다. 얻어진 산 불용해 잔류물을 여과, 세정, pH 조정하여, 고형분 농도 14 중량%, pH 6.5의 결정 셀룰로오스 분산체를 조제했다. 이 결정 셀룰로오스 분산체를 분무 건조하여, 결정 셀룰로오스의 건조물을 얻었다. 이어서, 공급량을 10 kg/hr로 하여, 기류형 분쇄기(STJ-400형, 세이신기교사 제조)에 상기에서 얻은 건조물을 공급하고 분쇄하여, 결정 셀룰로오스 미분말로서 셀룰로오스 위스커를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 위스커의 특성을 후술하는 방법으로 평가했다. 결과를 하기에 나타낸다.
- [0499] L/D=1.6
- [0500] 평균 직경=200 nm
- [0501] 결정화도=78%
- [0502] 중합도=200
- [0503] 제타 전위=-20 mV
- [0504] 셀룰로오스 파이버 A(이하, CF-A라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0505] 린터 펄프를 차단한 후, 오토크레이브를 이용하여 120℃ 이상의 열수 속에서 3시간 가열하여 헤미셀룰로오스 부분을 제거한 정제 펄프를, 압착, 순수 중에 고형분률이 1.5 중량%가 되도록 고해(叩解) 처리에 의해 고도로 단 섬유화 및 피브릴화시킨 후, 그대로의 농도로 고압 호모게나이저(조작 압력: 85 MPa에서 10회 처리)에 의해 해

섬함으로써 해섬 셀룰로오스를 얻었다. 여기서, 고해 처리에 있어서는, 디스크 리파이너를 이용하여, 컷트 기능이 높은 고해 블레이드(이하 컷트 블레이드라고 부른다)로 4시간 처리한 후에 해섬 기능이 높은 고해 블레이드(이하 해섬 블레이드라고 부른다)를 이용하여 추가로 1.5시간 고해를 실시하여, 셀룰로오스 파이버 A를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 파이버의 특성을 후술하는 방법으로 평가했다. 결과를 하기에 나타낸다.

- [0506] L/D=300
- [0507] 평균 섬유 직경=90 nm
- [0508] 결정화도=80%
- [0509] 중합도=600
- [0510] 제타 전위=-30 mV
- [0511] 셀룰로오스 파이버 B(이하, CF-B라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0512] 고해 처리 조건을, 컷트 블레이드에 의한 처리 시간을 2.5시간으로 하고, 그 후의 해섬 블레이드에 의한 처리 시간을 2시간으로 하는 것 이외에는 CF-A와 동일한 조건으로 하여 이하의 셀룰로오스 파이버 B를 얻었다.
- [0513] L/D=450
- [0514] 평균 섬유 직경=100 nm
- [0515] 결정화도=80%
- [0516] 중합도=600
- [0517] 제타 전위=-30 mV
- [0518] 셀룰로오스 파이버 C(이하, CF-C라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0519] 린터 펄프를 (주)이시카와소켄 제조의 건식 분쇄기, 아톰즈를 이용하여 함께 8회의 미분화 처리를 행하여 셀룰로오스의 미분말을 제작했다. CF-A의 제조 조건에 있어서의 정제 펄프를 상기 공정에서 얻어진 셀룰로오스 미분말로 대체하고, 이후 CF-A의 제조 방법과 마찬가지로 고해 처리, 고압 호모게나이저에 의한 처리 및 소수화 처리를 행하여, 이하의 셀룰로오스 파이버 C를 얻었다.
- [0520] L/D=150
- [0521] 평균 섬유 직경=90 nm
- [0522] 결정화도=65%
- [0523] 중합도=450
- [0524] 제타 전위=-30 mV
- [0525] 셀룰로오스 파이버 D(이하, CF-D라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0526] 아세트산균을 배양하여 셀룰로오스 나노 파이버를 얻었다. 배양은 표준 조건인 Hestrin-Schramm 배지(「셀룰로오스사전」 셀룰로오스학회 편집, 아사쿠라쇼텐, 2000년 발행, p 44)를 이용하여, 과당을 탄소원으로 하여 PH 6, 온도 28℃에서 8일간, 속칫수 40 cm 폭×60 cm 길이×15 cm 높이의 플라스틱제 배트 내에서의 정치 배양을 여러 번 행했다. 얻어진 두께가 약 15 mm인 반투명 겔형상물을, 주사위형으로 재단한 후, 내압용균용 탱크(용량: 2 m³) 중에 투입하여, 2 중량%의 수산화나트륨 수용액에 침액시킨 상태에서, 120℃에서 1시간의 용균 처리를 행했다.
- [0527] 또한, 얻어진 웨트형의 겔을 수세한 후, 재차 앞과 같은 조건으로 용균 처리를 행하고, 얻어진 웨트형 겔을 셀룰로오스 고형분으로서 약 0.5 중량%가 되도록 세정용 탱크(용량: 2 m³) 내에서 4℃의 냉수로 희석하고, 탱크 내에 장착된 디스퍼형의 호모믹서로 약 10분간 분산 처리를 행한 후, 가압 여과에 의해 농축물을 얻었다. 마찬가지로 세정용 탱크 내에서 4℃의 냉수로 고형분률이 약 0.5 중량%가 되도록 희석하여 호모믹서로 약 10분간 분산 처리를 행한 후, 가압 여과에 의해 농축하는 분산, 농축의 각 공정을 3번 반복하여, 이하의 정제된 셀룰로오스 파이버 D를 얻었다.
- [0528] L/D=1400

- [0529] 평균 섬유 직경=90 nm
- [0530] 결정화도=93%
- [0531] 중합도=2700
- [0532] 제타 전위=-30 mV

표 1

표 A1

	단위	CW	CF-A	CF-B	CF-C	CF-D
L/D	-	1.6	300	450	150	1400
평균 중합도	-	200	600	600	450	2700
결정형	-	I형	I형	I형	I형	I형
결정화도	%	78	80	80	65	93
입자경	nm	200	90	100	90	90

- [0533]
- [0534] <셀룰로오스 성분의 중합도>
- [0535] 「제14 개정 일본약국방」(히로카와쇼텐 발행)의 결정 셀룰로오스 확인 시험 (3)에 규정되는 구리에틸렌디아민 용액에 의한 환원비점도법에 의해 측정했다.
- [0536] <셀룰로오스 성분의 결정형, 결정화도>
- [0537] X선 회절 장치(가부시키가이샤리가쿠 제조, 다목적 X선 회절 장치)를 이용하여 분말법으로 회절상을 측정(상온)하고, Segal법으로 결정화도를 산출했다. 또한, 얻어진 X선 회절상으로부터 결정형에 관해서도 측정했다.
- [0538] <셀룰로오스 성분의 L/D>
- [0539] 셀룰로오스 성분을, 1 질량% 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시킨 수분산체를, 0.1~0.5 질량%까지 순수로 희석하여, 운모 상에 캐스트하고, 풍건한 것을, 원자간력 현미경(AFM)으로 측정되었을 때에 얻어지는 입자상의 장경(L)과 단경(D)으로 한 경우의 비(L/D)를 구하여, 100개~150개 입자의 평균치로서 산출했다.
- [0540] <셀룰로오스 성분의 평균 직경>
- [0541] 셀룰로오스 성분을 고휘분 40 질량%로 하고, 플라네타리 믹서((주)시나가와고교쇼 제조, 상품명 「5DM-03-R」, 교반 날개는 후크형) 중에 있어서, 126 rpm으로 실온 상압 하에서 30분간 혼련했다. 이어서, 고휘분이 0.5 질량%인 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시켜, 원심 분리(구보타쇼지(주) 제조, 상품명 「6800형 원심분리기」, 로터 타입 RA-400형, 처리 조건: 원심력 39200 m²/s로 10분간 원심한 옷물을 채취하고, 또한 이 옷물에 관해서 116000 m²/s로 45분간 원심 처리한다.)했다. 원심 후의 옷물액을 이용하여, 레이저 회절/산란법 입도 분포계(호리바세이사쿠쇼(주) 제조, 상품명 「LA-910」, 초음파 처리 1분간, 굴절율 1.20)에 의해 얻어진 체적 빈도 입도 분포에 있어서의 적산 50% 입자경(체적 평균 입자경)을 측정하여, 이 값을 평균 직경으로 했다.
- [0542] <셀룰로오스 성분의 제타 전위>
- [0543] 셀룰로오스 성분을, 1 질량% 농도의 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시켜 얻은 수분산체를, 0.1~0.5 질량%까지 순수로 희석하고, 제타전위계(오즈카덴시 제조, 장치명 ELSZ-2000ZS형, 표준 셀 유닛)를 사용하여 25℃에서 측정했다.
- [0544] <<유기 성분>>
- [0545] 유기 성분으로서는 이하의 것을 이용했다.
- [0546] 로진에틸렌옥사이드 부가물(로진-폴리에틸렌글리콜에스테르, 하리마가세이가부시키가이샤 제조, 상품명 「REO-15」, 정적 표면 장력 39.7 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 로진에스테르

르라고 부른다.

- [0547] 유동파라핀(와코준야쿠 제조, 특급 등급, 정적 표면 장력 26.4 mN/m, 비점 100℃ 초과)
- [0548] 톨유지방산(하리마가세이가부시키가이샤 제조 상품명 「하톨 SR-30」, 정적 표면 장력 30.2 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 톨유라고 부른다.
- [0549] 테르핀유(야스하라케미칼가부시키가이샤 제조 상품명 「타피네올」, 정적 표면 장력 33.2 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)
- [0550] 글리세린(정적 표면 장력 63.4 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)
- [0551] 에탄올(와코준야쿠 제조, 특급 등급, 정적 표면 장력 22.3 mN/cm, SP값 12.58, 상압 하에서 비점 78.4℃)
- [0552] 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(아오키유지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 N-515, 정적 표면 장력 34.8 mN/m, 동적 표면 장력 40.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 알킬페닐에테르라고 부른다.
- [0553] 폴리옥시에틸렌스티렌화페닐에테르(아오키유지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 KTSP-16, 정적 표면 장력 39.0 mN/m, 동적 표면 장력 55.8 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 스티렌화페닐에테르라고 부른다.
- [0554] 폴리옥시에틸렌 β 나프틸에테르(아오키유지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 BN-10, 정적 표면 장력 48.2 mN/m, 동적 표면 장력 51.7 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 β 나프틸에테르라고 부른다.
- [0555] 폴리옥시에틸렌비스페놀 A에테르(아오키유지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 BEO-17.5, 정적 표면 장력 49.5 mN/m, 동적 표면 장력 53.1 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)
- [0556] 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유에테르(아오키유지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 RCW-20, 정적 표면 장력 42.4 mN/m, 동적 표면 장력 52.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 경화 피마자유에테르라고 부른다.
- [0557] 폴리옥시에틸렌 직쇄 알킬에테르(아오키유지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 CH-315L, 정적 표면 장력 36.7 mN/m, 동적 표면 장력 62.6 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 직쇄 알킬에테르라고 부른다.
- [0558] 폴리옥시에틸렌피토스테롤에테르(닛코케미칼즈가부시키가이샤 제조 NIKKOL BPS-20, 정적 표면 장력 51.3 mN/m, 동적 표면 장력 65.7 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음): 이하, 단순히 피토스테롤이라고 부른다.

표 2

표 A2

측정 항목	정적 표면 장력	동적 표면 장력	소수기 단수	소수기 환상 구조	친수기 구조	친수기 잔기수	SP값	비점
단위	mN/m	mN/m	-	-	-	-		
직쇄 알킬에테르	36.7	62.6	16	없음	폴리옥시에틸렌	15		100℃초과
피토스테롤	51.3	65.7	29	있음	폴리옥시에틸렌	20		100℃초과
로진에스테르	39.7	48.1	20	있음	폴리옥시에틸렌	15	7.25 이상	100℃초과
알킬페닐에테르	34.8	40.9	15	있음	폴리옥시에틸렌	15		100℃초과
스티렌화페닐에테르	39.0	55.8	22	있음	폴리옥시에틸렌	16		100℃초과
β나프틸에테르	48.2	51.7	10	있음	폴리옥시에틸렌	10		100℃초과
비스페놀A에테르	49.5	53.1	15	있음	폴리옥시에틸렌	17.5		100℃초과
경화피마자유에테르	42.4	52.9	57	없음	폴리옥시에틸렌	20		100℃초과
유동파라핀	26.4	-	24	없음	-	-		100℃초과
톨유	30.2	-	16~18	없음	카르복실산	1	7.25 이상	100℃초과
테르핀유	33.2	-	9~10	있음	수산기	1	7.25 이상	100℃초과

- [0559] <정적 표면 장력의 측정>
- [0560] 각 유기 성분을 이용하여, 자동 표면 장력 측정 장치(교와가이덴가가부시키가이샤 제조, 상품명 「CBVP-Z형」, 부속의 유리제 셀)를 이용하여, 빌헬미법에 의해 정적 표면 장력을 측정했다. 실시예, 비교예에서 이용한 각 유기 성분은 상온에서 액체이기 때문에, 장치에 부착된 스테인리스제 샤알레에 바닥에서부터 액면까지의 높이를 7 mm~9 mm가 되도록 넣고, 25℃±1℃로 온도 조절한 후에 측정하여 이하의 식에 의해 구했다. $\gamma = (P - mg + sh\rho g) / L \cos\theta$. 여기서, P: 균형력, m: 플레이트의 질량, g: 중력 상수, L: 플레이트 주위 길이, θ : 플레이트와 액체의 접촉각, s: 플레이트 단면적, h:(힘이 균형을 이루는 곳까지) 액면에서 가라앉은 깊이, ρ : 액체의

밀도(실시예, 비교예에서 이용한 유기 성분은 밀도가 1 ± 0.4 g/mL 였기 때문에 1을 이용했다.)이다.

- [0562] 상온에서 고체인 것은, 용점 이상으로 가열하여 용융시킨 후, 용점+5℃의 온도로 조절하여, 상술한 빌헬름법에 의해 표면 장력을 측정했다.
- [0563] <동적 표면 장력의 측정>
- [0564] 각 유기 성분을 이용하여, 동적표면장력계(에이코세이키가부시키가이샤 제조 제품명 시타사이엔스 t-60형, 프로브(캐피릴리 TYPE I(피크 수지제), 싱글 모드)를 사용하여, 최대포압법에 의해 기포 발생 주기를 10 Hz로 동적 표면 장력을 측정했다. 실시예, 비교예에서 이용한 각 유기 성분을 5 질량%로 하여 이온교환수에 용해 또는 분산하여 측정액을 조제하고, 그 용액 또는 분산액 100 mL를 100 mL 용량의 유리제 비이커에 넣어, 25℃±1℃로 온도 조절된 후, 측정된 값을 이용했다. 동적 표면 장력은 이하의 식에 의해 구했다. $\sigma = \Delta P \cdot r / 2$. 여기서, σ : 동적 표면 장력, ΔP : 압력차(최대 압력-최소 압력), r : 캐피릴리 반경이다.
- [0565] <유기 성분의 SP값의 측정>
- [0566] SP값은, 각 샘플 1 mL를 SP값이 이미 알려진 하기 표의 용제 10 mL에 실온에서 적하하고, 스테러로 1시간 교반한 후, 상 분리 없이 용해한 용제의 SP값의 범위에서 구했다.
- [0567] <<인장 항복 강도 상승비>>
- [0568] 사출성형기를 이용하여, ISO294-3에 준거한 다목적 시험편을 성형했다.
- [0569] 폴리프로필렌계 재료에 관해서는 JIS K6921-2에 준거한 조건으로 실시했다.
- [0570] 폴리아미드계 재료에 관해서는 JIS K6920-2에 준거한 조건으로 실시했다.
- [0571] 원료 수지(즉 열가소성 수지 단독) 및 수지 조성물(즉 셀룰로오스 함유 수지 조성물)의 각각에 관해서, ISO527에 준거하여 인장 항복 강도를 측정하고, 셀룰로오스 함유 수지 조성물의 인장 항복 강도를 원료 수지의 인장 항복 강도로 나눠, 인장 항복 강도 상승비를 산출했다.
- [0572] 또한, 폴리아미드계 재료는 흡습에 의한 변화가 일어나기 때문에, 성형 직후에 알루미늄 방습 주머니에 보관하여, 흡습을 억제했다.
- [0573] <<인장 파단 강도의 변동 계수>>
- [0574] ISO294-3에 준거한 다목적 시험편을 이용하여, ISO527에 준거하여 인장 파단 강도를 n수 15로 각각 측정하고, 얻어진 각 데이터를 바탕으로 하기 식에 기초하여 변동 계수(CV)를 계산했다.
- [0575] $CV = (\sigma / \mu) \times 100$
- [0576] 여기서, σ 는 표준 편차, μ 는 인장 파단 강도의 산술 평균을 나타낸다.
- [0577] <<선팅창 계수>>
- [0578] 다목적 시험편의 중앙부로부터 정밀 컷트 톱으로 세로 4 mm, 가로 4 mm, 길이 4 mm의 입방체 샘플을 잘라내어, 측정 온도 범위 -10~80℃에서 ISO11359-2에 준거하여 측정하여, 0℃~60℃ 사이에서의 팅창 계수를 산출했다. 이 때, 측정에 앞서서 120℃ 환경 하에서 5시간 정치하여 어닐링을 실시했다.
- [0579] <<유동성(최소 충전 압력)>>
- [0580] 실제 성형에 가까운 유동성의 지표로서 최소 충전 압력을 측정했다.
- [0581] 구체적으로는, 클램핑 압력 200 톤의 사출성형기에, 필름 게이트를 폭 방향으로 갖는, 길이 200 mm, 폭 150 mm이며, 두께가 평판 중앙부에서 3 mm에서 1.5 mm로 변화되는 평판 금형을 부착하고, 실린더 온도와 금형 온도를 이하와 같이 설정하여, 시험편이 충전되는 최종의 압력을 측정했다. 이 때, 보압(保壓) 전환은 행하지 않고, 사출 압력, 속도는 1단만으로 했다. 또한, 20 샷 연속으로 풀 충전으로 성형한 후에, 서서히 사출 압력을 떨어뜨려 나가, 미충전이 생기기 직전 혹은 싱크 마크가 생기기 직전의 사출 압력을 최소 충전 압력으로 했다.
- [0582] 실린더 온도
- [0583] 폴리프로필렌계 재료 210℃
- [0584] 폴리아미드계 재료 260℃

- [0585] 금형 온도
- [0586] 폴리프로필렌계 재료 40℃
- [0587] 폴리아미드계 재료 70℃
- [0588] <<성형편 외관>>
- [0589] 유동성 평가 시에 성형한 폴 충전의 성형편의 외관을 이하의 지표로 평가했다.
- [0590] 점수 상황
- [0591] 5 성형편 전면에 광택이 있다
- [0592] 4 성형편의 유동 말단부에 광택이 없다
- [0593] 3 성형편의 박육부에 광택이 없다
- [0594] 2 성형편 전면에 광택이 없고, 약간의 변색을 확인할 수 있다.
- [0595] 1 성형편 전면에 광택이 없고, 상당한 변색을 확인할 수 있다.
- [0596] <<성형편 팽창율>>
- [0597] 실제 성형체의 치수 변화에 의거한 평가 방법으로서 성형편 팽창율을 측정했다.
- [0598] 구체적으로는, 유동성 평가 시에 성형한 폴 충전의 성형편을 이용하여, 23℃, 50% RH의 환경 하에서 성형편 길이 방향의 치수를 측정 한 후, 시험편을 60℃의 오븐 내에 넣고, 30분 후 꺼낸 직후의 길이 방향의 치수를 실측 하여, 치수 변화율을 계산했다. 측정은 n=5로 실시하고, 그 산술 평균을 가지고서 성형편 팽창율로 했다.
- [0599] <<착색성>>
- [0600] 착색하기 쉬운의 지표로서 착색성을 평가했다. 일반적으로 수지에 착색할 때는, 한 번 백색으로 한 후, 원하는 색에 필요한 염안료를 첨가하여 조색하는 작업이 이루어진다. 백색으로 하기 쉬운은 착색성을 크게 좌우하게 된다. 여기서는 소정량의 산화티탄을 첨가했을 때의 백색도를 측정함으로써 착색성을 평가했다.
- [0601] 실시예에서 제작한 셀룰로오스 성분을 배합한 펠릿 100 질량부에 대하여, 산화티탄을 50 질량% 포함하는 마스터 배치를 3 질량부의 비율로 드라이 블렌드하여, 클램핑 압력 200 톤의 사출성형기를 이용하고, 유동성(최소 충전 압력)에서 이용한 것과 동일한 평판 금형을 이용하여, 실린더 온도와 금형 온도를 이하와 같이 설정하여, 시험편이 충분히 충전되는 압력으로 성형을 행했다. 또한, 이 때 사용한 마스터 배치는, 폴리프로필렌계 재료에 관해서는 폴리프로필렌을 베이스 수지로 하고, 폴리아미드계 재료에 관해서는 폴리아미드를 베이스로 하는 마스터 배치를 이용했다.
- [0602] 실린더 온도/금형 온도
- [0603] 폴리프로필렌계 재료 210℃/40℃
- [0604] 폴리아미드계 재료 260℃/70℃
- [0605] 얻어진 시험편의 평판부를 이용하고, 색차계(코니카미놀타사 제조 CM-2002)를 이용하여, D65 광, 10° 시야로 L* 값을 측정하여, 이하의 평가 기준에 의해 착색성을 평가했다.
- [0606] 평판의 L* 값 착색성
- [0607] 85 이상 우수하다
- [0608] 80 이상 85 미만 양호
- [0609] 75 이상 80 미만 뒤떨어진다
- [0610] 75 미만 불량
- [0611] <<펜더의 결함률>>
- [0612] 실시예에서 얻어진 펠릿을 이용하여, 최대 클램핑 압력 4000 톤의 사출성형기의 실린더 온도를 250℃로 설정하고, 도 3의 개략도에 도시하는 형상을 갖는 펜더를 성형할 수 있는 소정의 금형(캐비티 용적: 약 1400 cm³, 평균

두께: 2 mm, 투영 면적: 약 7000 cm², 게이트수: 5 점 게이트, 핫 러너: 또한 도 3 중에서, 성형체의 러너 위치를 명확하게 하기 위해서 러너(핫 러너)의 상대적인 위치 1을 도시했다.)을 이용하고, 금형 온도를 60℃로 설정하여, 20장의 펜더를 성형했다.

- [0613] 얻어진 펜더를 바닥에 놓고, 5 kg의 모래를 넣은 주머니를 약 50 cm의 높이에서 펜더 중심부에 낙하시켜, 펜더의 파괴 상황을 확인했다. 20장 중 파괴된 장수를 세었다.
- [0614] <<선펡창 계수의 변동 계수>>
- [0615] 펜더의 결함률 측정에서 사용한 펜더를 이용하여, 도 4의 (1)부터 (10)의 위치에서 대략 약 10 mm각으로 잘라내어, 세로 약 10 mm, 가로 약 10 mm, 두께 2 mm의 10개의 작은 평판 시험편을 채취했다. 여기서 (1)~(3)은 성형체 게이트 부근, (4)~(7)은 성형체의 유동 말단부, (8)~(10)은 성형체의 중앙부이다.
- [0616] 얻어진 작은 평판 시험편을, 또한 정밀 컷트 톱으로 세로 4 mm, 가로 2 mm, 길이 4 mm의 측정용 직방체 샘플로 잘라냈다. 이 때의 직방체 샘플의 가로 부분이 펜더의 두께 방향이 된다.
- [0617] 측정에 앞서서, 120℃ 환경 하에서 5시간 정치하여 어닐링을 실시하여 측정용 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플을, 측정 온도 범위 -10℃~+80℃에서 ISO11359-2에 준거하여 측정하고, 0℃~60℃ 사이에서의 팽창 계수를 산출하여, 합계 10개의 측정 결과를 얻었다. 이 10개의 측정 데이터를 바탕으로 하기 식에 기초하여 변동 계수(CV)를 계산했다.
- [0618] $CV=(\sigma / \mu) \times 100$
- [0619] 여기서, σ 는 표준 편차, μ 는 인장 파단 강도의 산술 평균을 나타낸다.
- [0620] [실시에 A1~46 및 비교예 A1~10]
- [0621] 폴리아미드, 폴리프로필렌, 산 변성 폴리프로필렌, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버를 각각 표 A3~표 5에 기재하는 비율로 혼합하여, 도시바기카이(주) 제조의 TEM48SS 압출기로, 스크류 회전수 350 rpm, 토출량 140 kg/hr로 용융 혼련하여, 진공 탈휘한 후, 다이로부터 스트랜드형으로 압출하고, 수욕으로 냉각하여, 펠릿타이즈했다. 펠릿은 원주형의 형상으로, 직경이 2.3 mm이고, 길이가 5 mm였다.
- [0622] 이들을 상술한 평가 방법에 준거하여 평가했다.

표 3

표 A3

	단위	실시에 A1	실시에 A2	실시에 A3	실시에 A4	실시에 A5	비교예 A1	비교예 A2
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	19.5	18	15	12	10	20	
CF-A	질량부	0.5	2	5	8	10		20
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.8	9.4	9	8.5	9.2	10.5	15.5
선펡창 계수	ppm/K	22	20	18	15	13	45	15
인장 항복 강도 상승비	-	1.21	1.22	1.24	1.28	1.29	1.02	1.25
유동성(최소 충전 압력)	MPa	92	92	93	95	100	85	185
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	4	1
착색성	-	양호	양호	양호	양호	양호	양호	뚜렷어진다
성형편 팽창율(23~60℃)	mm	0.12	0.11	0.10	0.08	0.08	0.38	0.21
펜더의 결함률	매/20매	4	3	2	2	2	8	17
선펡창 계수의 변동 계수	-	14.1	11.5	10.4	11.2	13.9	19.5	22.3

[0623]

표 4

표 A4

	단위	실시예 A6	실시예 A7	실시예 A8	실시예 A9	실시예 A10	비교예 A3	비교예 A4
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	9	4	3	2.5	2	5	
CF-A	질량부	1	1	2	2.5	3		5
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.5	8.9	9	8.8	9.1	10.2	14.3
선평창 계수	ppm/K	34	50	44	43	42	72	42
인장 항복 강도 상승비	-	1.18	1.09	1.13	1.16	1.17	1.01	1.18
유동성 (최소 충전 압력)	MPa	83	63	68	79	95	62	120
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	4	2
착색성	-	양호	양호	양호	양호	양호	양호	뛰떨어진다
성형편 팽창율(23~60°C)	mm	0.18	0.25	0.22	0.22	0.21	0.38	0.21
펜더의 결함률	매/20매	4	2	2	1	2	7	16
선평창 계수의 변동 계수	-	10.6	8.2	10	10.6	11.5	15.2	18.3

[0624]

표 5

표 A5

	단위	실시예 A11	실시예 A12	실시예 A13	실시예 A14	실시예 A15	실시예 A16	실시예 A17	실시예 A18
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	19.5	18	15	10	19.5	18	15	10
CF-B	질량부	0.5	2	5	10				
CF-C	질량부					0.5	2	5	10
인장 파단 강도의 변동 계수	-	8.8	9.2	9.1	8.6	10.2	9.5	9.2	9.5
선평창 계수	ppm/K	18	16	14	14	24	22	20	17
인장 항복 강도 상승비	-	1.35	1.41	1.42	1.45	1.18	1.2	1.2	1.23
유동성 (최소 충전 압력)	MPa	92	95	96	103	90	91	91	96
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	5	5	5
착색성	-	양호							
성형편 팽창율(23~60°C)	mm	0.09	0.1	0.09	0.07	0.15	0.16	0.13	0.12
펜더의 결함률	매/20매	2	3	3	2	5	4	3	4
선평창 계수의 변동 계수	-	13.8	10.5	9.5	12.5	11.8	9.5	8.9	11.1

[0625]

표 6

표 A6

	단위	실시예 A19	실시예 A20	실시예 A21	실시예 A22	실시예 A23	실시예 A24	실시예 A25	실시예 A26	비교예 A5	비교예 A6
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	4	3	2.5	2	4	3	2.5	2		
CF-B	질량부	1	2	2.5	3					5	
CF-D	질량부					1	2	2.5	3		5
인장 파단 강도의 변동 계수	-	8.5	8.9	9	9.2	8.6	8.8	10.6	11.5	14.9	15.6
선평창 계수	ppm/K	47	42	41	39	45	39	37	35	39	33
인장 항복 강도 상승비	-	1.11	1.16	1.19	1.19	1.12	1.18	1.21	1.22	1.2	1.22
유동성 (최소 충전 압력)	MPa	64	70	74	83	64	70	75	85	125	131
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	5	5	5	4	3
착색성	-	양호	뛰떨어진다	뛰떨어진다							
성형편 팽창율(23~60°C)	mm	0.24	0.21	0.21	0.20	0.23	0.20	0.19	0.18	0.20	0.17
펜더의 결함률	매/20매	1	2	3	3	2	2	4	5	16	18
선평창 계수의 변동 계수	-	8.5	9.5	10.5	10.9	8.0	9.3	9.9	10.2	19.5	18.1

[0626]

[0627]

폴리아미드계 수지를 베이스로 하여 셀룰로오스 파이버와 셀룰로오스 위스커의 비율을 변경했다.

[0628]

셀룰로오스 파이버 단독의 비교예 A2에 대하여, 셀룰로오스 위스커를 병용한 실시예 A5에서는, 펜더의 결함률, 유동성(최소 충전 압력), 성형편 외관, 착색성 및 성형편의 팽창율이 대폭 개선되고 있음을 알 수 있다.

표 7

표 A7

	단위	실시에 A27	실시에 A28	실시에 A29	실시에 A30	실시에 A31	비교예A7	비교예A8
PP	질량부	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	19.5	18	15	12	10	20	
CF-A	질량부	0.5	2	5	8	10		20
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.5	9.5	9.2	8.9	8.9	11.3	17.8
선펡창 계수	ppm/K	20	21	20	22	18	50	18
인장 항복 강도 상승비	-	1.19	1.21	1.20	1.22	1.23	1.03	1.21
유동성 (최소 충전 압력)	MPa	81	80	83	85	87	78	172
성형편 외관	5단계 평가	5	5	5	5	5	5	1
착색성	-	양호	양호	우수하다	우수하다	우수하다	뒤떨어진다	우수하다
성형편 팽창율(23~60°C)	mm	0.23	0.2	0.18	0.17	0.16	0.43	0.26
펜더의 결함률	매/20매	3	2	2	1	2	8	19
선펡창 계수의 변동 계수	-	13.8	12.2	11.0	11.8	14.6	20.5	23.2

[0629]

[0630]

폴리프로필렌계 수지를 베이스로 하여 셀룰로오스 파이버와 셀룰로오스 위스커의 비율을 변경했다. 폴리아미드계 수지에서의 예와 같은 경향을 보이고, 셀룰로오스 파이버 단독의 비교예 A4에 대하여, 셀룰로오스 위스커를 병용한 실시예 A14~18에서는, 펜더의 결함률, 유동성(최소 충전 압력), 성형편 외관, 착색성 및 성형편의 팽창율이 대폭 개선되고 있음을 알 수 있다.

표 8

표 A8

	단위	실시에 A32	실시에 A33	실시에 A34	실시에 A35	실시에 A36	실시에 A37	실시에 A38	비교예 A9	비교예 A10
PP	질량부	95	95	95	95	99	55	95	95	95
MPP	질량부	5	5	5	5	1	45	5	5	5
CW	질량부	19.5	18	15	12	12	12	10	20	
CF-A	질량부	0.5	2	5	8	8	8	10		20
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.2	8.9	8.6	8.5	8.8	9.8	8.9	10.5	15.4
선펡창 계수	ppm/K	19	18	18	18	19	20	18	45	20
인장 항복 강도 상승비	-	1.22	1.26	1.25	1.25	1.25	1.28	1.25	1.05	1.22
유동성 (최소 충전 압력)	MPa	100	95	93	92	85	68	90	86	199
성형편 외관	5단계 평가	5	5	5	5	5	5	5	5	1
착색성	-	양호	양호	양호	양호	우수하다	양호	양호	뒤떨어진다	양호
성형편 팽창율(23~60°C)	mm	0.21	0.19	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16	0.41	0.24
펜더의 결함률	매/20매	3	2	2	0	1	2	1	8	17
선펡창 계수의 변동 계수	-	15.6	11.1	9.9	10.5	14.5	8.2	11.2	18.9	23.5

[0631]

표 9

표 A9

	단위	실시에 A39	실시에 A40	실시에 A41	실시에 A42	실시에 A43	실시에 A44	실시에 A45	실시에 A46
PP	질량부	95	95	95	95	99	55	95	95
MPP	질량부	5	5	5	5	5	5	5	5
CW	질량부	19.5	18	15	10	19.5	18	15	10
CF-B	질량부	0.5	2	5	10				
CF-C	질량부					0.5	2	5	10
인장 파단 강도의 변동 계수	-	8.8	9.2	8.6	8.5	9.2	8.9	8.6	8.9
선펡창 계수	ppm/K	17	17	16	16	21	20	20	19
인장 항복 강도 상승비	-	1.35	1.4	1.42	1.45	1.18	1.23	1.22	1.22
유동성 (최소 충전 압력)	MPa	102	99	95	96	93	89	90	89
성형편 외관	5단계 평가	5	5	5	5	5	5	5	5
착색성	-	양호							
성형편 팽창율(23~60°C)	mm	0.2	0.17	0.18	0.15	0.23	0.22	0.21	0.2
펜더의 결함률	매/20매	2	1	1	1	2	2	1	1
선펡창 계수의 변동 계수	-	14.9	11.5	10.3	13.6	12.3	10.3	9.2	12.5

[0632]

[0633] 폴리프로필렌계 수지를 베이스로 하여 셀룰로오스 성분과의 친화성을 향상시키기 위해서 산 변성 폴리프로필렌을 병용한 예를 나타낸다.

[0634] 표 A4 및 표 5의 예와 표 A6 및 표 7의 예를 비교하면, 산 변성 폴리프로필렌을 병용함으로써 셀룰로오스 성분의 분산성이 향상되기 때문인지 전체적으로 물성은 양호하게 되었다.

[0635] [실시에 A47~57]

[0636] 폴리아미드 100 질량부에 대하여, 셀룰로오스 위스커 15 질량부, 셀룰로오스 파이버 5 질량부 및 표 A6에 나타낸 유기 성분 5 질량부를 혼합하여, 도시바키카이(주) 제조의 TEM48SS 압출기로, 스크류 회전수 350 rpm, 토출량 200 kg/hr로 용융 혼련하여, 진공 탈휘한 후, 다이로부터 스트랜드형으로 압출하고, 수욕으로 냉각하여, 펠릿타이즈했다. 펠릿은 원주형의 형상으로, 직경이 2.3 mm이고, 길이가 5 mm였다.

[0637] 이들을 상술한 평가 방법에 준거하여 평가했다.

표 10

표 A10

	단위	실시에 A47	실시에 A48	실시에 A49	실시에 A50	실시에 A51	실시에 A52	실시에 A53	실시에 A54	실시에 A55	실시에 A56	실시에 A57
		피토스테롤	직쇄 알킬에테르	스티렌 화합물 에테르	비스페놀 A 에테르	경화피마자유 에테르	β 나프틸 에테르	로진에스테르	알킬페닐 에테르	유동 파라핀	톨유	테르펜유
인장 파단 강도의 변동 계수	-	8.9	8.8	6.5	5.2	4.8	5.3	6.5	4.2	10.8	11.5	12.5
선펡창 계수	ppm/K	39	38	20	19	17	20	23	17	42	44	43
인장 항복 강도 상승비	-	1.22	1.2	1.2	1.21	1.32	1.28	1.25	1.31	1.18	1.15	1.14
유동성(최소 충전 압력)	MPa	72	70	69	65	56	63	65	59	45	50	52
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
착색성	-	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다
성형편 외관	mm	0.31	0.32	0.18	0.18	0.17	0.18	0.19	0.16	0.38	0.4	0.39
핀더의 결함률	매/20매	2	2	0	0	0	0	1	0	9	10	13
선펡창 계수의 변동 계수	-	10.2	9.6	7.2	6.6	5.3	6.4	8.3	4.9	12.3	13.2	14.2

[0638] 유기 성분으로서 다양한 것을 이용한 결과, 실시에 A49~52 및 54에 있어서, 핀더 결함률이 제로를 보였다. 또한, 이들 예에 있어서, 대체로 인장 항복 강도 상승율, 성형편 팽창율 및 선펡창 계수의 변동 계수의 개선이 확인되었다.

[0640] [[실시에 B]]

[0641] <<열가소성 수지>>

[0642] 열가소성 수지로서는 실시에 A와 같은 것을 이용했다.

[0643] <<셀룰로오스 성분>>

[0644] 셀룰로오스 위스커(이하, CW라고 약칭하는 경우가 있다)

[0645] 시판 DP 펄프(평균 중합도 1600)를 차단하여, 10% 염산 수용액 속에서 105℃에서 30분간 가수 분해했다. 얻어진 산 불용해 잔류물을 여과, 세정, pH 조정하여, 고형분 농도 14 중량%, pH 6.5의 결정 셀룰로오스 분산체를 조제했다. 이 결정 셀룰로오스 분산체를 분무 건조하여, 결정 셀룰로오스의 건조물을 얻었다. 이어서, 공급량을 10 kg/hr로 하여, 기류형 분쇄기(STJ-400형, 세이신기교사 제조)에 상기에서 얻은 건조물을 공급하고 분쇄하여, 결정 셀룰로오스 미분말로서 셀룰로오스 위스커를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 위스커의 특성을 후술하는 방법으로 평가했다. 결과를 하기에 나타낸다.

[0646] L/D=1.6

[0647] 평균 직경=200 nm

[0648] 결정화도=78%

[0649] 중합도=200

[0650] 셀룰로오스 파이버 A(이하, CF-A라고 약칭하는 경우가 있다)

- [0651] 린터 펄프를 재단한 후, 오토크레이브를 이용하여, 120℃ 이상의 열수 속에서 3시간 가열하고, 헤미셀룰로오스 부분을 제거한 정제 펄프를, 압착, 순수 중에 고형분률이 1.5 중량%가 되도록 고해 처리에 의해 고도로 단섬유화 및 피브릴화시킨 후, 그대로의 농도로 고압 호모게나이저(조작 압력: 85 MPa에서 10회 처리)에 의해 해섬함으로써 해섬 셀룰로오스를 얻었다. 여기서, 고해 처리에 있어서는, 디스크 리파이너를 이용하여, 컷트 기능이 높은 고해 블레이드(이하 컷트 블레이드라고 부른다)로 4시간 처리한 후에 해섬 기능이 높은 고해 블레이드(이하 해섬 블레이드라고 부른다)를 이용하여 추가로 1.5시간 고해를 실시하여, 셀룰로오스 파이버 A를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 파이버의 특성을 후술하는 방법으로 평가했다. 결과를 하기에 나타낸다.
- [0652] L/D=300
- [0653] 평균 섬유 직경=90 nm
- [0654] 결정화도=80%
- [0655] 중합도=600
- [0656] 셀룰로오스 파이버 B(이하, CF-B라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0657] 고해 처리의 조건을, 컷트 블레이드에 의한 처리 시간을 2.5시간으로 하고, 그 후의 해섬 블레이드에 의한 처리 시간을 2시간으로 하는 것 이외에는 CF-A와 동일한 조건으로 하여, 이하의 셀룰로오스 파이버 B를 얻었다.
- [0658] L/D=450
- [0659] 평균 섬유 직경=100 nm
- [0660] 결정화도=80%
- [0661] 중합도=600
- [0662] 셀룰로오스 파이버 C(이하, CF-C라고 약칭하는 경우가 있다)
- [0663] 아세트산균을 배양하여 셀룰로오스 나노 파이버를 얻었다. 배양은 표준 조건인 Hestrin-Schramm 배지(「셀룰로오스사전」 셀룰로오스학회 편집, 아사쿠라쇼텐, 2000년 발행, p 44)를 이용하고, 과당을 탄소원으로 하여 PH 6, 온도 28℃에서 8일간, 속칫수 40 cm 폭×60 cm 길이×15 cm 높이의 플라스틱제 배트 내에서의 정치 배양을 여러 번 행했다. 얻어진 두께가 약 15 mm인 반투명 겔형상물을 주사위형으로 재단한 후, 내압용균용 탱크(용량: 2 m³) 중에 투입하여, 2 중량%의 수산화나트륨 수용액에 침액시킨 상태에서, 120℃에서 1시간의 용균 처리를 행했다.
- [0664] 또한, 얻어진 웨트형의 겔을 수세한 후, 재차 앞과 동일한 조건으로 용균 처리를 행하여, 얻어진 웨트형 겔을 셀룰로오스 고형분으로서 약 0.5 중량%가 되도록 세정용 탱크(용량: 2 m³) 내에서 4℃의 냉수로 희석하고, 탱크 내에 장착된 디수포형의 호모믹서로 약 10분간 분산 처리를 행한 후, 가압 여과에 의해 농축물을 얻었다. 마찬가지로 세정용 탱크 내에서 4℃의 냉수로 고형분률이 약 0.5 중량%가 되도록 희석하여 호모믹서로 약 10분간 분산 처리를 행한 후, 가압 여과에 의해 농축하는 분산, 농축의 각 공정을 3번 반복하여, 이하의 정제된 셀룰로오스 파이버 C를 얻었다.
- [0665] L/D=1400
- [0666] 평균 섬유 직경=90 nm
- [0667] 결정화도=93%
- [0668] 중합도=2700

표 11

표 B1

		CW	CF-A	CF-B	CF-C
L/D	-	1.6	300	450	1400
평균 중합도	-	200	600	600	2700
결정형	-	결정형(I형)	결정형(I형)	결정형(I형)	결정형(I형)
결정화도	%	78	80	80	93
입자경	nm	200	90	100	90

[0669]

- [0670] <셀룰로오스 성분의 중합도>
- [0671] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0672] <셀룰로오스 성분의 결정형, 결정화도>
- [0673] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0674] <셀룰로오스 성분의 L/D>
- [0675] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0676] <셀룰로오스 성분의 평균 직경>
- [0677] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0678] <<유기 성분>>
- [0679] 유기 성분으로서는 실시예 A와 같은 것을 이용했다.
- [0680] <정적 표면 장력의 측정>
- [0681] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0682] <동적 표면 장력의 측정>
- [0683] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0684] <유기 성분의 SP값의 측정>
- [0685] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0686] <<인장 항복 강도 상승비>>
- [0687] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0688] <<인장 파단 강도의 변동 계수>>
- [0689] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0690] <<선팽창 계수>>
- [0691] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0692] <<시험편의 선팽창 계수의 변동 계수>>
- [0693] 상술한 선팽창 계수의 측정을 위해서 ISO294-3에 준거한 60 mm×60 mm×2 mm의 소형의 각판(角板)을 50장 성형했다. 그 중에서 10장마다 1장의 시험편을 뽑아내고, 그 시험편의 게이트부와 유동 말단부로부터 정밀 컷트 톱으로 세로 4 mm, 가로 2 mm, 길이 4 mm의 측정용 직방체 샘플을 잘라냈다.
- [0694] 얻어진 측정용 샘플을 이용하여, 측정 온도 범위 -10~80℃에서 ISO11359-2에 준거하여 측정하여, 0℃~60℃ 사이에서의 선팽창 계수를 산출했다. 이 때, 측정에 앞서서, 120℃ 환경 하에서 5시간 정치하여 어닐링을 실시했다. 얻어진 10개의 데이터를 바탕으로 인장 파단 강도의 변동 계수와 같은 식으로 실시하여 변동 계수를 측정했다.
- [0695] <<유동성(최소 충전 압력)>>
- [0696] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0697] <<성형편 외관>>
- [0698] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0699] <<성형편 팽창율>>
- [0700] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.

- [0701] <<착색성>>
- [0702] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0703] <<펜더의 결함률>>
- [0704] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.
- [0705] <<펜더의 선펡창 계수의 변동 계수>>
- [0706] 실제 성형품의 휘어짐 크기의 지표로서, 실제 성형체인 펜더의 선펡창 계수의 변동 계수를 측정했다.
- [0707] 펜더의 결함률 측정용으로 성형한 펜더를 이용하여, 실시예 A에 있어서의 <<선펡창 계수의 변동 계수>>와 같은 식으로 측정했다.
- [0708] <<압출기 디자인-1>>
- [0709] 실린더 블록수가 13개 있는 이축 압출기(도시바기카이(주) 제조의 TEM48SS 압출기)의 실린더 1을 수냉, 실린더 2를 80℃, 실린더 3을 150℃, 실린더 4~다이스를 250℃로 설정했다.
- [0710] 스크류 구성으로서, 실린더 1~3을 반송 스크류만으로 구성되는 반송 존으로 하고, 실린더 4에 상류 측에서부터 2개의 시계 방향 니딩 디스크(이송 타입 니딩 디스크: 이하, 단순히 RKD라고 부르는 경우가 있다.), 2개의 뉴트랄 니딩 디스크(무반송 타입 니딩 디스크: 이하, 단순히 NKD라고 부르는 경우가 있다.)를 순차 배치했다. 실린더 5는 반송 존으로 하고, 실린더 6에 1개의 RKD 및 이어지는 2개의 NKD를 배치하고, 실린더 7 및 8은 반송 존으로 하고, 실린더 9에 2개의 NKD를 배치했다. 이어지는 실린더 10은 반송 존으로 하고, 실린더 11에 2개의 NKD, 이어지는 1개의 반시계 방향 스크류를 배치하고, 실린더 12 및 13은 반송 존으로 했다. 또한, 실린더 12에는 실린더 상부에 벤트 포트를 설치하여 감압 흡인할 수 있게 하여 진공 흡인을 실시했다.
- [0711] 실린더 1로부터 수지, 셀룰로오스 성분 및 부가적 성분 전부를 공급했다.
- [0712] 이 때의 수지 조성물로서의 압출기로부터의 토출량(생산량)은 140 kg/hr였다. 또한, 스크류 회전수는 적절하게 변경했다.
- [0713] <<압출기 디자인-2>>
- [0714] 압출기 디자인-1과 동일한 압출기를 이용하고, 실린더 3에 액체 주입 노즐을 설치하여, 실린더 1을 수냉, 실린더 2~4를 80℃, 실린더 5를 100℃, 실린더 6을 130℃, 실린더 7을 230℃, 실린더 8~13 및 다이스를 250℃로 설정했다.
- [0715] 스크류 구성으로서, 실린더 1~4를 반송 스크류만으로 구성되는 반송 존으로 하고, 실린더 5 및 6에 각각 상류 측에서부터 3개의 RKD를 배치하고, 또한 압출기 상부에 벤트 포트를 설치하여, 분산매를 제거할 수 있게 했다. 이어서, 실린더 7부터 8에 걸쳐 3개의 RKD, 2개의 NKD, 1개의 반시계 방향 니딩 디스크(역이송 타입 니딩 디스크: 이하, 단순히 LKD라고 부르는 경우가 있다.)를 연속해서 배치하여 용융 존으로 했다. 실린더 9는 반송 존으로 하고, 실린더 10에 1개의 RKD, 2개의 NKD 및 1개의 LKD를 이 순서로 연속하여 배치하여, 용융 존으로 한 후, 실린더 11~13을 반송 존으로 했다. 여기서 실린더 12에서 감압 흡인이 가능하게 했다.
- [0716] 실린더 1로부터는 수지 성분을 공급하고, 실린더 3으로부터 물을 주성분으로 하는 분산매 중에 셀룰로오스 성분 및 적절하게 계면활성제 등의 성분을 분산시킨 분산액을 필요량 펌프로 첨가하고, 실린더 5 및 6에서 분산매를 증발시켜 제거했다.
- [0717] 이 때의 수지 조성물로서의 압출기로부터의 토출량(생산량)은 140 kg/hr였다. 또한, 스크류 회전수는 적절하게 변경했다.
- [0718] <<압출기 디자인-3>>
- [0719] 압출기 디자인-1과 동일한 압출기를 이용하고, 실린더 6에 압력 컨트롤형의 액체 주입 노즐을 설치하여, 실린더 1을 수냉, 실린더 2를 150℃, 실린더 3을 250℃, 실린더 4~7을 270℃, 실린더 8~13 및 다이스를 250℃로 설정했다.
- [0720] 압출기의 스크류 디자인은, 실린더 1 및 2를 반송 스크류만으로 구성되는 반송 존으로 하고, 실린더 3에 상류 측에서부터 2개의 RKD와 NKD 및 LKD를 배치하여, 수지 용융 존으로 하고, 실린더 4를 실린더 2와 마찬가지로 반송 존으로 하고, 실린더 5에 시일 링이라고 불리는 수지의 유로를 급격히 좁히는 스크류 파트(이하, 단순히 SR

이라고 부르는 경우가 있다.)와 이어지는 반시계 방향 스크류(역이송 타입 스크류: 이하 단순히 LS라고 부르는 경우가 있다.)를 배치하고, 실린더 6의 상류 측의 용융 수지 시일 존으로 하여, 실린더 6의 액체 첨가 부분에 교반 효율을 높이기 위해서 복수의 NKD를 배치했다. 이어서, 실린더 7에 있어서, SR와 이어지는 LS를 배치함으로써, 액첨(液添) 존 하류 측의 용융 수지 시일로 했다. 실린더 8은 반송 존으로 하고, 이어지는 실린더 9의 상부는 개구부로 하여, 실린더 7의 시일부를 넘어 해방된 수지로부터 나온 수증기를 방출하는 탈증기 존으로 했다. 또한, 실린더 11에서, RKD와 그것에 이어지는 2개의 NKD와 1개의 LS를 배치한 후, 실린더 12에서 감압 흡인이 가능하게 했다. 그 후 실린더 13의 반송 존을 경유하여 다이스로부터 스트랜드 형상으로 압출하고, 수냉하여 펠릿타이즈하는 디자인으로 했다.

[0721] 실린더 1로부터는 수지 성분을 공급하고, 실린더 6으로부터 물을 주성분으로 하는 분산매 중에 셀룰로오스 성분 및 적절하게 계면활성제 등의 성분을 분산시킨 분산액을 첨가했다. 이 때, 압출기 실린더 6의 양 SR 사이에 있어서의 내압이 그 부에 있어서의 물의 증기압(실린더 설정 온도 270℃에 있어서의 물의 증기압인 5.5 MPa) 이상이 되도록 실린더 6에 설치한 액첨 노즐의 개방 압력을 6.2 MPa로 설정하고, 펌프로 분산액을 송액하여 소정 압력까지 높여, 소정의 조성이 되는 양으로 압출기에 액첨했다.

[0722] 이 때의 수지 조성물로서의 압출기로부터의 토출량(생산량)은 140 kg/hr였다. 또한, 스크류 회전수는 적절하게 변경했다.

[0723] [실시에 B1~27 및 비교예 B1~4]

[0724] 폴리아미드, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버를, 각각 표 B3~표 6에 기재한 비율이 되도록 표에서 기재한 압출 조건 및 스크류 회전수로 압출기로 용융 혼련하고, 실린더 12에서 감압 흡인에 의해 탈휘한 후, 다이로부터 스트랜드형으로 압출하고, 수욕으로 냉각하여 펠릿타이즈했다. 펠릿은 원주형의 형상으로, 직경이 2.3 mm이고, 길이가 5 mm였다.

[0725] 이들을 상술한 평가 방법에 준거하여 평가했다.

표 12

표 B2

	단위	실시에 B1	실시에 B2	실시에B3	실시에B4	비교예B1	비교예B2	비교예B5
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	9	4	3	2	5		
CF-A	질량부	1	1	2	3		5	5
압출기 디자인	-	1	1	1	1	1	1	1
스크류 회전수	rpm	350	350	350	350	350	350	500
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.5	8.9	9.0	9.1	10.2	14.3	9.8
시형편의 선평창 계수의 변동 계수	-	9.4	7.3	8.5	10.2	13.5	16.3	13.9
선평창 계수	ppm/K	34	50	44	42	72	42	40
인장 항복 강도 상승비	-	1.18	1.09	1.13	1.17	1.01	1.18	1.19
유동성(최소 충전 압력)	MPa	83	63	68	95	62	120	125
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	4	2	4
착색성	-	양호	양호	양호	양호	양호	뒤떨어진다	양호
성형편 팽창율 (23~60℃)	mm	0.18	0.25	0.22	0.21	0.38	0.21	0.21
펜더의 결함률	매/20매	4	2	2	2	7	16	6
펜더의 선평창 계수의 변동 계수	-	10.6	8.2	10	11.5	15.2	18.3	14.5

[0726]

[0727] 압출기 디자인-1의 스크류 회전수 350 rpm 조건에서는, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버를 단독으로 이용한 것은, 실제 성형품에서의 성능(펜더의 결함률, 치수 결함에 영향이 있는 펜더의 선평창 계수의 변동 계수) 저하가 확인되었지만, 셀룰로오스 위스커와 셀룰로오스 파이버를 병용하는 계에서는, 이들은 해소되어 양호한 성능을 보이는 것을 알 수 있다. 또한, 셀룰로오스 파이버를 단독으로 이용한 것이라도, 압출기의 스크류 회전수를 높인다고 하는 압출 조건을 적정화함으로써 양호한 성능을 부여하는 것을 알 수 있다.

표 13

표 B3

	단위	실시에 B6	실시에 B7	실시에 B8	실시에 B9	실시에 B10	실시에 B11	비교예 B3
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	9	4	3	2	5		
CF-A	질량부	1	1	2	3		5	5
압출기 디자인	-	2	2	2	2	2	2	2
스크류 회전수	rpm	350	350	350	350	350	350	250
인장 파단 강도의 변동 계수	-	8.3	7.8	7.9	7.8	8.7	9.7	11.5
시험편의 선폽장 계수의 변동 계수	-	8.7	6.7	7.8	9.4	12.4	14.6	15.5
선폽장 계수	ppm/K	32	48	43	42	70	40	43
인장 항복 강도 상승비	-	1.19	1.11	1.15	1.19	1.02	1.20	1.18
유동성(최소 충전 압력)	MPa	87	66	70	99	65	125	118
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	4	3
착색성	-	양호	양호	우수하다	우수하다	우수하다	양호	뒤떨어진다
성형편 평창률 (23~60°C)	mm	0.17	0.24	0.22	0.21	0.35	0.21	0.22
핀더의 결함률	매/20매	2	1	0	1	2	3	8
핀더의 선폽장 계수의 변동 계수	-	9.7	7.5	8.7	10.5	13.9	16.4	17.4

[0728]

[0729]

압출기 디자인-2로 변경함으로써 전체적으로 압출기 디자인-1일 때보다도 양호한 성능을 보이게 되는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 B2와 실시예 B11의 대비에 있어서, 압출기 디자인을 1에서 2로 변경함으로써, 성능(특히 결함률)이 대폭 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 압출기 디자인-2에 있어서도, 스크류 회전수를 대폭 억제한 비교예 B3에서는 성능이 저하하는 경향을 확인할 수 있었다.

표 14

표 B4

	단위	실시에 B12	실시에 B13	실시에 B14	실시에 B15	실시에 B16	실시에 B17	실시에 B18
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	9	4	3	2	5		
CF-A	질량부	1	1	2	3		5	5
압출기 디자인	-	3	3	3	3	3	3	3
스크류 회전수	rpm	350	350	350	350	350	350	200
인장 파단 강도의 변동 계수	-	6.2	5.9	5.9	5.9	6.5	7.3	8.6
시험편의 선폽장 계수의 변동 계수	-	8.0	6.2	7.2	8.7	11.5	13.4	14.2
선폽장 계수	ppm/K	31	45	40	39	66	39	48
인장 항복 강도 상승비	-	1.26	1.18	1.22	1.26	1.08	1.27	1.18
유동성(최소 충전 압력)	MPa	90	69	72	101	67	115	124
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	4	4
착색성	-	우수하다						
성형편 평창률 (23~60°C)	mm	0.16	0.23	0.21	0.20	0.33	0.20	0.24
핀더의 결함률	매/20매	1	0	0	0	1	2	2
핀더의 선폽장 계수의 변동 계수	-	8.9	6.9	8.0	9.7	12.8	15.0	15.9

[0730]

[0731]

압출기 디자인-3으로 변경함으로써 더욱 양호한 성능을 보이게 되는 것을 알 수 있다. 압출기 디자인-2에 있어서, 성능이 저하하는 경향이 확인된 스크류 회전수를 저하시킨 조건에 있어서도 양호한 성능을 보이는 것을 알 수 있다.

표 15

표 B5

	단위	실시에 B19	실시에 B20	실시에 B21	실시에 B22	실시에 B23	비교예 B4	실시에 B24	실시에 B25	실시에 B26	실시에 B27
PA	질량부	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CW	질량부	10	9	8	5	3		8	5	3	
CF-B	질량부		1	2	5	7	10				
CF-C	질량부							2	5	7	10
압출기 디자인	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
스크류 회전수	rpm	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.6	8.2	8.0	8.8	9.2	11.8	6.8	7.5	7.8	10.0
시험편의 선폽창 계수의 변동 계수	-	14.1	8.5	8.2	7.9	12.4	16.5	7.4	7.1	11.2	14.9
선폽창 계수	ppm/K	69	35	34	32	30	29	31	29	27	26
인장 항복 강도 상승비	-	1.03	1.20	1.22	1.24	1.27	1.23	1.26	1.28	1.31	1.27
유동성(최소 충전 압력)	-	69	90	93	96	102	124	95	98	104	126
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	4	3	5	5	5	4
작색성	-	양호	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	양호	우수하다	우수하다	우수하다	양호
성형편 팽창률 (23~60°C)	-	0.34	0.18	0.18	0.17	0.16	0.15	0.16	0.15	0.14	0.14
펜더의 결함률	매/20매	5	2	1	1	3	8	0	0	1	4
펜더의 선폽창 계수의 변동 계수	-	15.8	9.9	9.7	9.3	14.6	19.5	8.7	8.4	13.2	17.5

[0732]

[0733]

[실시에 B28~32 및 비교예 B5~6]

[0734]

폴리프로필렌, 산 변성 폴리프로필렌, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버를 각각 표 B7에 기재한 비율이 되도록 압출 조건 및 스크류 회전수로 압출기로 용융 혼련하고, 실린더 12에서 감압 흡인에 의해 탈휘한 후, 다이로부터 스트랜드형으로 압출하고, 수욕으로 냉각하여 펠릿타이즈했다. 펠릿은 원주형의 형상으로, 직경이 2.6 mm이고, 길이가 5.1 mm였다.

[0735]

또한 이 때 실린더 온도는 다음과 같이 변경했다. 실린더 1~6까지는 변경하지 않고, 실린더 7을 160°C, 실린더 8~13 및 다이스를 180°C로 설정했다.

표 16

표 B6

	단위	비교예 B5	실시에 B28	실시에 B29	실시에 B30	실시에 B31	비교예 B6	실시에 B32
PP	질량부	95	95	95	95	95	95	95
MPP	질량부	5	5	5	5	5	5	5
CW	질량부	10	9	8	5	3		
CF-B	질량부		1	2	5	7	10	10
압출기 디자인	-	2	2	2	2	2	2	3
스크류 회전수	rpm	450	450	450	450	450	450	450
인장 파단 강도의 변동 계수	-	10.2	9.4	7.3	8.4	9.5	14.8	8.8
시험편의 선폽창 계수의 변동 계수	-	16.3	13.9	10.5	12.2	13.8	18.9	13.9
선폽창 계수	ppm/K	82	65	51	46	43	40	37
인장 항복 강도 상승비	-	1.05	1.08	1.12	1.15	1.19	1.2	1.25
유동성(최소 충전 압력)	MPa	83	90	105	119	129	152	145
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	4	1	3
작색성	-	무색하다	양호	우수하다	양호	양호	양호	우수하다
성형편 팽창률 (23~60°C)	mm	0.41	0.33	0.26	0.23	0.22	0.21	0.19
펜더의 결함률	매/20매	4	3	1	2	4	16	4
펜더의 선폽창 계수의 변동 계수	-	19.2	16.4	12.4	14.4	16.3	22.3	16.4

[0736]

[0737]

압출기 디자인-1의 스크류 회전수 450 rpm 조건에서는, 셀룰로오스 위스커 및 셀룰로오스 파이버를 단독으로 이용한 것은, 실제 성형품에서의 성능 저하가 확인되었지만, 셀룰로오스 위스커와 셀룰로오스 파이버를 병용하는 계에서는, 이들은 해소되어 양호한 성능을 보이는 것을 알 수 있다. 또한, 셀룰로오스 파이버를 단독으로 이용한 것이라도, 압출기 디자인을 2에서 3으로 변경함으로써 양호한 성능을 부여하게 되는 것을 알 수 있다.

[0738]

[실시에 B33~43]

[0739]

폴리아미드 100 질량부에 대하여, CW를 5 질량부, CF-B를 5 질량부 및 표 B8에 나타낸 유기 성분 5 질량부를 혼

합하여, 도시바카이(주) 제조의 TEM48SS 압출기로 압출기 디자인-1, 스크류 회전수 350 rpm, 토출량 200 kg/hr로 용융 혼련하고, 진공 탈휘한 후, 다이로부터 스트랜드형으로 압출하고, 수욕으로 냉각하여 펠릿타이즈했다. 펠릿은 원주형의 형상으로, 직경이 2.3 mm이고, 길이가 5 mm였다.

[0740] 이들을 상술한 평가 방법에 준거하여 평가했다.

표 17

표 B7

	단위	실시에 B33	실시에 B34	실시에 B35	실시에 B36	실시에 B37	실시에 B38	실시에 B39	실시에 B40	실시에 B41	비교예 B7	비교예 B8	비교예 B9
		없음	피드 스태블	직쇄 알킬에테르	스티렌 화페닐에테르	비스페놀A 에테르	경화피마자유 에테르	β 나프탈에테르	로진 에스 테르	알킬 페닐 에테르	유동 파라핀	플유	테르핀 유
압출기 디자인	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
스크류 회전수	rpm	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
인장 파단 강도의 변동 계수	-	9.8	9.2	9.1	6.7	5.4	4.9	5.5	6.7	4.3	10.8	11.8	12.9
시험편의 선평창 계수의 변동 계수	-	12.7	12.0	11.8	8.7	7.0	6.4	7.2	8.7	5.6	14.0	15.3	16.8
선평창 계수	ppm/K	35	45	44	32	30	30	35	37	28	48	51	49
인장 항복 강도 상승비	-	1.2	1.19	1.18	1.19	1.2	1.23	1.21	1.18	1.29	1.15	1.12	1.12
유동성(최소 충전 압력)	MPa	90	69	67	66	62	58	60	62	55	44	47	49
성형편 외관	5 단계 평가	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
착색성	-	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다	우수하다
성형편 팽창률 (23~60°C)	mm	0.18	0.23	0.22	0.17	0.16	0.16	0.18	0.19	0.15	0.24	0.26	0.25
편디의 결점률	매/20매	3	3	3	2	0	0	0	1	0	4	6	9
편디의 선평창 계수의 변동 계수	-	15.0	14.1	14.0	10.3	8.3	7.5	8.4	10.3	6.6	16.6	18.1	19.8

[0741]

[0742] 유기 성분으로서 다양한 것을 이용한 결과, 본 조건에서는, 예컨대 경화 피마자유에테르나 알킬페닐에테르와 같은 유기 성분을 첨가하면 성능의 향상이 확인되고, 반대로 유동파라핀 등의 유기 성분에 있어서는 저하하는 경향이 보였다. 다만, 이 유동파라핀 등의 유기 성분에 있어서도, 상술한 실시예에서도 나와 있는 것과 같이 압출기 디자인이나 조건에 따라 성능 향상은 충분히 기대된다.

[0743] [[실시에 C]]

[0744] [원료 및 평가 방법]

[0745] 이하에 사용한 원료 및 평가 방법에 관해서 설명한다.

[0746] <셀룰로오스의 평균 중합도>

[0747] 「제14 개정 일본약국방」(히로카와쇼텐 발행)의 결정 셀룰로오스 확인 시험 (3)에 규정되는 구리에틸렌디아민 용액에 의한 환원비점도법에 의해 측정했다.

[0748] <셀룰로오스의 결정형, 결정화도>

[0749] X선 회절 장치(가부시키가이샤리가크 제조, 다목적 X선 회절 장치)를 이용하여 분말법으로 회절상을 측정(상온)하고, Segal법으로 결정화도를 산출했다. 또한, 얻어진 X선 회절상으로부터 결정형에 관해서도 측정했다.

[0750] <셀룰로오스 입자의 L/D>

[0751] 셀룰로오스(가수 분해 후의 웨트 케이크)를 1 질량% 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시킨 수분산체를 0.1~0.5 질량%까지 순수로 희석하고, 운모 상에 캐스트하여 풍건한 것을, 원자간력 현미경(AFM)으로 측정되었을 때에 얻어지는 입자상의 길이(L)와 직경(D)으로 한 경우의 비(L/D)를 구하여, 100개~150개 입자의 평균치로서 산출했다.

[0752] <콜로이드형 셀룰로오스 함유량>

[0753] 각 셀룰로오스를 고형분 40 질량%로 하여, 플라네티리 믹서((주)시나가와고교쇼 제조, 상품명 「5DM-03-R」, 교반 날개는 후크형) 내에서 126 rpm으로 실온 상압 하에서 30분간 혼련했다. 이어서, 고형분이 0.5 질량%인 농도로 순수 현탁액으로 하고, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시켜, 원심 분리(구보타쇼지(주) 제조, 상품명 「6800형 원심분리기」, 로터 타입 RA-400형, 처리 조건: 원심력 39200 m²/s로 10분간 원심한 옷물을 채취하고, 또한 이 옷물에 관해서 116000 m²/s로 45분간 원심 처리한다.)했다. 원심 후의 옷물에 잔존하는 고형분을 절건법으로 측정하여 절

량 백분율을 산출했다.

[0754] <셀룰로오스의 체적 평균 입자경>

[0755] 셀룰로오스를 고형분 40 질량%로 하여, 플라네티리 믹서((주)시나가와고교쇼 제조, 상품명 「5DM-03-R」, 교반 날개는 후크형) 내에서 126 rpm으로 실온 상압 하에서 30분간 혼련했다. 이어서, 고형분이 0.5 질량%인 농도로 순수 현탁액으로 하여, 고전단 호모게나이저(닛폰세이키(주) 제조, 상품명 「엑셀오토호모게나이저 ED-7」, 처리 조건: 회전수 15,000 rpm×5분간)로 분산시켜, 원심 분리(구보타쇼지(주) 제조, 상품명 「6800형 원심분리기」, 로터 타입 RA-400형, 처리 조건: 원심력 39200 m²/s로 10분간 원심한 옷물을 채취하고, 또한 이 옷물에 관해서 116000 m²/s로 45분간 원심 처리한다.)했다. 원심 후의 옷물액을 이용하여 레이저 회절/산란법 입도 분포계(호리바세이사쿠쇼(주) 제조, 상품명 「LA-910」, 초음파 처리 1분간, 굴절율 1.20)에 의해 얻어진 체적 빈도 입도 분포에 있어서의 적산 50% 입자경(체적 평균 입자경)을 측정했다.

[0756] <셀룰로오스의 제타 전위>

[0757] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.

[0758] <유기 성분의 정적 표면 장력>

[0759] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.

[0760] <유기 성분의 동적 표면 장력>

[0761] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.

[0762] <유기 성분의 SP값>

[0763] 실시예 A와 같은 식으로 측정했다.

표 18

표 C1: Feders법으로 얻은 용제의 SP값의 표면 장력

분류	용제	SP치 (cal/cm ²) ^{1/2}	표면 장력 (mNm ⁻¹)
탄화수소	n-헥산	7.28	18.4
	톨루엔	9.14	28.5
	o-크실렌	9.10	-
케톤	아세톤	9.07	23.3
	메틸에틸케톤	8.98	24.6
	시클로헥사논	9.80	35.2
에스테르	아세트산에틸	8.74	24.0
	아세트산부틸	8.70	-
에테르	디에틸에테르	7.25	17.3
	THF	8.28	26.4
알코올	메탄올	13.77	22.5
	에탄올	12.58	22.6
	1-프로판올	11.84	23.7
물	물	23.4	72.8

[0764]

[0765] <유기 성분의 결합률>

[0766] 셀룰로오스 제제를 고형분으로 1 g, 에탄올 10 mL에 넣어, 스티러 교반 하에서 60분간 실온에서 교반한 후, 용매를 개구 0.4 μm의 PTFE제 멤브레인 필터로 여과하고, 여과액으로부터 에탄올, 기타 용제를 기화시켰다. 여과액으로부터 채취된 잔사의 질량을 구하여, 이하의 식으로 결합률을 산출했다.

[0767] 결합률(%) = [1 - ([잔사의 질량(g)] / [셀룰로오스 제제 중의 유기 성분의 양(g)])] × 100

[0768] <분산성>

[0769] 수지 조성물의 스트랜드로부터 얻어진 박막을, 투과광으로 마이크로스코프(KEYENCE 제조, 상품명 「VHX-1000」, 배율 200배)로 관찰하여, 단경 100 μm 이상의 조대 입자의 개수를 계측했다. 2000 μm×2000 μm의 시야에

확인된, 단경 100 μm 이상인 입자의 수에 기초하여 이하의 기준으로 평가했다.

- [0770] A: 10개 이하
- [0771] B: 10개를 넘고 20개 이하
- [0772] C: 20개를 넘고 50개 이하
- [0773] D: 50개를 넘는다
- [0774] <착색성>
- [0775] 수지 조성물의 스트랜드로부터 얻어진 박막을 눈으로 확인함으로 관찰했다. 이하의 기준으로 평가했다.
- [0776] A: 무색 투명
- [0777] B: 얇은 갈색
- [0778] C: 짙은 갈색
- [0779] D: 짙은 갈색부터 다갈색
- [0780] <MFR(Melt Flow Rate)>
- [0781] 수지 조성물의 스트랜드로부터 얻어진 펠릿을 ISO 1133 A법의 방법에 따라서 230℃에서 하중 2.16 kgf의 조건으로 측정했다. 각 수지 조성물의 MFR의 측정치를 PP 단독의 펠릿(선알로마가부시키가이샤 제조, 제품명 「선알로마 PX600N」, 이하 동일하다.)의 MFR 측정치와 비교하여 이하의 기준으로 평가했다. 단위는 g/10분으로 했다. 또한, PP 단독의 펠릿의 MFR는 5.8 g/10분이었다.
- [0782] A: PP 단독에 대하여 80% 이상 향상
- [0783] B: PP 단독에 대하여 50% 이상 향상
- [0784] C: PP 단독에 대하여 20% 이상 향상
- [0785] D: PP 단독에 대하여 +10% 이하(효과 없음)
- [0786] <선팽창 계수>
- [0787] 수지 조성물의 스트랜드로부터 얻어진 펠릿을 JIS K7197의 방법(TMA법: 열기계 분석법)에 따라서 0~60℃의 범위에서 측정하고, 얻어진 측정치에 기초하여 이하의 기준으로 평가했다(여기서, PP 단독은 148 ppm/K였다.).
- [0788] (실시에 C1~28 및 비교예 C에 관해서)
- [0789] A: 120 ppm/K 미만
- [0790] B: 120 ppm/K 이상 130 ppm/K 미만
- [0791] C: 130 ppm/K 이상 140 ppm/K 미만
- [0792] D: 140~150 ppm/K
- [0793] (실시에 C29~41에 관해서)
- [0794] A: 40 ppm/K 미만
- [0795] B: 40 ppm/K 이상 50 ppm/K 미만
- [0796] C: 50 ppm/K 이상 60 ppm/K 미만
- [0797] D: 60~70 ppm/K
- [0798] <인장 강도>
- [0799] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 JIS K7127 규격의 덤벨형 시험편을 이용하고, 만능 재료 시험기(오토그래프 AG-E형, 시마즈세이사쿠쇼가부시키가이샤 제조)를 이용하여 인장 강도를 측정했다. 시험 온도는 실온으로 하고, 크로스헤드 속도는 50 mm/분으로 측정하여, 얻어진 응력-왜곡 곡선으로부터 항복치를 인장 강도로서 구했다. 각 수지 조성물의 인장 강도의 측정치를 PP 단독의 펠릿의 인장 강도의 측정치와 비교하여 이하의 기준으로 평가했

다. 여기서, PP 단독의 펠릿의 인장 강도는 33 MPa였다.

- [0800] A: PP 단독에 대하여 130% 이상 향상
- [0801] B: PP 단독에 대하여 120% 이상 향상
- [0802] C: PP 단독에 대하여 110% 이상 향상
- [0803] D: PP 단독에 대하여 110% 미만
- [0804] <인장 신도>
- [0805] 상술한 인장 강도의 측정으로 얻어진 응력-왜곡 곡선으로부터 파단 거리를 인장 신도로서 구했다. 각 수지 조성물의 인장 강도의 측정치를 PP 단독의 펠릿의 인장 신도의 측정치와 비교하여 이하의 기준으로 평가했다. 여기서, PP 단독 펠릿의 인장 신도는 20%였다.
- [0806] A: PP 단독에 대하여 200% 이상 향상
- [0807] B: PP 단독에 대하여 150% 이상 향상
- [0808] C: PP 단독에 대하여 130% 이상 향상
- [0809] D: PP 단독에 대하여 110% 미만
- [0810] (실시에 C1)
- [0811] 시판되는 DP 펄프(평균 중합도 1600)를 세단한 후, 2.5 mol/L 염산 중, 105℃에서 15분간 가수 분해한 후, 수세 및 여과를 행하여, 고형분이 50 질량%인 웨트 케이크형의 셀룰로오스를 제작했다(평균 중합도 220, 결정형 I형, 결정화도 78%, 입자 L/D 1.6, 콜로이드형 셀룰로오스 함유량 55 질량%, 입자경(적산 체적 50% 입자경, 이하 마찬가지로) 0.2 μm, 제타 전위 -20 mV). 이어서, 이 웨트 케이크형의 셀룰로오스를 단독으로 밀폐식 플라네타리믹서(가부시키가이샤코다이라세이사쿠쇼 제조, 상품명 「ACM-5LVT」, 교반 날개는 후크형) 내에서, 70 rpm으로 20분간 상온 상압으로 마쇄 처리하고, 그 후, 로진에틸렌옥사이드 부가물(로진-폴리에틸렌글리콜에스테르, 하리마가세이가부시키가이샤 제조, 상품명 「REO-15」, 정적 표면 장력 39.7 mN/m, 동적 표면 장력 48.1 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을, 셀룰로오스/로진에틸렌옥사이드 부가물이 80/20(질량비)이 되도록 투입하여, 상온 상압 하에서 70 rpm으로 60분간 마쇄 처리하고, 마지막으로 감압(-0.1 MPa)하여, 40℃의 온욕을 셋트하고, 307 rpm으로 2시간 코팅 및 감압 건조 처리를 행하여, 셀룰로오스 제제 A를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하).
- [0812] 얻어진 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산 변성 PP(산요가세이고교가부시키가이샤 제조, 상품명 「유팩스 1001」)를 3 질량부, PP(선알로마가부시키가이샤 제조, 상품명 「선알로마 PX600N」)를 84.5 질량부 가하여, 소형 혼련기(Xplore instruments사 제조, 상품명 「Xplore」)를 이용하여, 200℃, 100 rpm(전단 속도 1570(1/s))로 5분간 순환 혼련한 후에, 다이스를 거쳐 φ 1 mm의 복합 PP(수지 조성물)의 스트랜드를 얻었다. 이 스트랜드를 상온에서 1 cm 길이로 컷트하여 1 g을 채어, 핫프레스(200℃)로 두께 100 μm의 박막을 얻었다. 또한, 상기 스트랜드로부터 얻어진 펠릿(스트랜드를 1 cm 길이로 컷트한 것)을, 부속된 사출성형기로 200℃에서 용융한 수지를 JIS K7127 규격의 덤벨형 시험편을 제작하여, 각 평가에 이용했다. 얻어진 박막, 펠릿, 덤벨형 시험편을 이용하여 각 평가를 행했다. 결과를 표 C2에 나타냈다.
- [0813] (실시에 C2)
- [0814] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 셀룰로오스/로진에틸렌옥사이드 부가물의 배합 비율을 95/5(질량비)로 한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 B를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 B를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여 평가했다. 결과를 표 C2에 나타냈다.
- [0815] (실시에 C3)
- [0816] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 셀룰로오스/로진에틸렌옥사이드 부가물의 배합 비율을 50/50(질량비)으로 한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 C를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 C를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C2에 나타냈다.

- [0817] (실시예 C4)
- [0818] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 셀룰로오스/로진에틸렌옥사이드 부가물의 배합 비율을 99/1(질량비)로 한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 D를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 D를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C2에 나타냈다.
- [0819] (실시예 C5)
- [0820] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 유동과라핀(와코준야쿠 제조, 특급 등급, 정적 표면 장력 26.4 mN/m(여기서, 유동과라핀은 물과 상 분리했기 때문에, 동적 표면 장력은 물과 동일한 값이 되었다.), 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 E를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하).
- [0821] 이 셀룰로오스 제제 E를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C2에 나타냈다.
- [0822] (실시예 C6)
- [0823] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 톨유지방산(하리마가세이가부시키가이샤 제조 상품명 「하톨 SR-30」, 정적 표면 장력 30.2 mN/m(여기서, 톨유지방산은 물과 상 분리했기 때문에, 동적 표면 장력은 물과 동일한 값이 되었다.), SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 F를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 F를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C2에 나타냈다.
- [0824] (실시예 C7)
- [0825] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 테르핀유(야스하라케미컬가부시키가이샤 제조 상품명 「타피네올」, 정적 표면 장력 33.2 mN/m(여기서, 테르핀유는 물과 상 분리했기 때문에, 동적 표면 장력은 물과 동일한 값이 되었다.), SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 G를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 G를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C3에 나타냈다.
- [0826] (실시예 C8)
- [0827] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 로진에틸렌옥사이드 부가물(로진-폴리에틸렌글리콜에스테르, 하리마가세이가부시키가이샤 제조, 상품명 「REO-15」, 정적 표면 장력 39.7 mN/m, 동적 표면 장력 48.1 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)과, 톨유지방산(하리마가세이가부시키가이샤 제조, 상품명 「하톨 SR-30」, 정적 표면 장력 30.2 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을 질량비로 등량 혼합한 것(정적 표면 장력 35 mN/m, 동적 표면 장력 39 mN/m)을 20 질량부로서 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 H를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 H를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C3에 나타냈다.
- [0828] (실시예 C9)
- [0829] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 글리세린(정적 표면 장력 63.4 mN/m, 동적 표면 장력 71.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 I를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 I를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C3에 나타냈다.
- [0830] (실시예 C10)
- [0831] 시판되는 DP 펄프(평균 중합도 1600)를 세단한 후, 2.5 mol/L 염산 중, 70℃에서 15분간 가수 분해한 후, 수세·여과를 행하여, 고형분이 50 질량%인 웨트 케이크형의 셀룰로오스(평균 중합도 490, 결정형 I형, 결정화도 73%, 입자 L/D 1.4, 콜로이드형 셀룰로오스 함유량 50 질량%, 입자경 0.3 μm)를 제작했다. 얻어진 웨트 케이크형의 셀룰로오스를 셀룰로오스로서 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 J를 얻

었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 J를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C3에 나타냈다.

[0832] (실시예 C11)

[0833] 시판되는 바가스 펄프(평균 중합도 1100)를 세단한 후, 1.5 mol/L 염산 중, 70°C에서 15분간 가수 분해한 후, 여과하여, 고형분이 50 질량%인 웨트 케이크형의 셀룰로오스(평균 중합도 750, 결정형 I형, 결정화도 69%, 입자 L/D 1.3, 콜로이드형 셀룰로오스 함유량 40 질량%, 입자경 0.5 μm)를 제작했다. 얻어진 웨트 케이크형의 셀룰로오스를 셀룰로오스로서 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 K를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 K를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C3에 나타냈다.

[0834] (실시예 C12)

[0835] 시판되는 KP 펄프(평균 중합도 1600)를 세단한 후, 2.5 mol/L 염산 중, 120°C에서 50분간 가수 분해한 후, 수세·여과를 행하고, 이것을 이온 교환수로 10 질량% 농도로 희석하여, 고전단 호모게나이저(프라이믹스 제조, 상품명 「TK 호모게나이저」, 8000 rpm, 15분간) 처리하고, 추가로 여과하여, 고형분이 50 질량%인 웨트 케이크형의 셀룰로오스(평균 중합도 110, 결정형 I형, 결정화도 85%, 입자 L/D 5.5, 콜로이드형 셀룰로오스 함유량 80 질량%, 입자경 0.15 μm)를 제작했다. 얻어진 웨트 케이크형의 셀룰로오스를 셀룰로오스로서 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 L을 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 L을 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C4에 나타냈다.

[0836] (실시예 C13)

[0837] 시판되는 DP 펄프(평균 중합도 1620)를, -5°C에서 60 질량% 황산 수용액에 셀룰로오스 농도가 4 중량%가 되도록 용해하여, 셀룰로오스 도프를 얻었다. 이 셀룰로오스 도프를 중량으로 2.5배량의 수증(5°C)에 교반하면서 부어, 셀룰로오스를 플록형으로 응집시켜 현탁액을 얻었다. 이 현탁액을, 80°C의 온도에 달하고 나서 10분간 가수 분해하고, 우물의 pH가 4 이상이 될 때까지 수세와 탈수를 반복하여, 셀룰로오스 농도 6 중량%의 페이스트형 셀룰로오스 입자의 반투명 백색 페이스트형으로 된 것을 얻었다. 또한, 상기 페이스트를 물로 셀룰로오스 농도 5 중량%로 희석하고, 고전단 호모게나이저(엑셀토토호모게나이저)로 15000 rpm 이상의 회전 속도로 5분간 혼합했다. 이어서, 이 페이스트를 초고압 호모게나이저(마이크로플루이다이저 M-110EH형, 미즈호고교(주) 제조, 조작 압력 1750 kg/cm²)로 4회 처리하여, 투명한 겔형상물(투명 페이스트)을 얻었다. 이 투명 페이스트를 이온교환수/에탄올=50/50(중량비)로 3회 세정/탈용매하여, 셀룰로오스 농도 5.2 중량%의 겔형상물을 얻었다. 이 겔형상물을 블렌더로 10000 rpm의 회전 속도로 5분간 혼합했다. 이 분산체를 교반 하에서 감압 농축하여, 고형분 50 질량%의 셀룰로오스 플록(평균 중합도 80, 결정형 II형, 결정화도 28%, 입자 L/D 0.1, 콜로이드형 셀룰로오스 함유량 80 질량%, 입자경 0.1 μm)을 얻었다. 이 셀룰로오스를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 M을 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 M을 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C4에 나타냈다.

[0838] (비교예 C1)

[0839] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분을 가하지 않고, 셀룰로오스 농도가 50 질량%인 웨트 케이크형 셀룰로오스(셀룰로오스 제제 N)를 이용하여, 실시예 C1과 같은 식으로 PP의 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C4에 나타냈다.

[0840] (비교예 C2)

[0841] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 에탄올(와코순야쿠 제조, 특급 등급, 정적 표면 장력 22.3 mN/m, 동적 표면 장력 54.9 mN/m, SP값 12.58, 상압 하에서 비점 78.4°C)을 이용하여, 셀룰로오스/유기 성분의 배합비가 80/20이 되도록 조제하여, 셀룰로오스 제제 O를 얻었다. 이 셀룰로오스 제제 O를 이용하여, 실시예 C1과 같은 식으로 PP의 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C4에 나타냈다.

[0842] (비교예 C3)

[0843] 시판되는 침엽수 표백 크라프트 펄프(리파이너 처리 완료, 중합도 1050, 고형분 25 질량%) 600 g에 대하여 이온 교환수를 19.94 kg 가하여 수현탁액을 조제했다(셀룰로오스 농도 0.75 질량%). 얻어진 슬러리를 비드밀(고토부키기켄교가부시키가이샤 제조, 상품명 「아팩스밀 AM-1형」)로 매체로서 φ 1 mm의 지르코니아 비드(충전율

70 체적%)를 이용하여, 교반 날개 회전수 2500 rpm, 셀룰로오스 수분산체의 공급량 0.4 L/분의 조건으로 2회 통과로 분쇄 처리를 행하여, 셀룰로오스 분산체를 얻었다. 이 분산체를 교반 하에서 감압 농축하여, 고형분 50 질량%의 셀룰로오스 플록(평균 중합도 1050, 결정형 I형, 결정화도 69%, 입자 L/D 15000, 콜로이드형 셀룰로오스 함유량은 측정할 수 없고, 입자경은 550 μm)을 얻었다.

[0844] 이 셀룰로오스 플록과 로진에틸렌옥사이드 부가물(로진-폴리에틸렌글리콜에스테르, 하리마가세이가부시키가이샤 사 제조, 상품명 「REO-15」, 정적 표면 장력 39.7 mN/m, 동적 표면 장력 48.1 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을, 셀룰로오스/로진에틸렌옥사이드 부가물이 80/20(질량비)이 되도록 물에 투입하여, 분산액을 조정(셀룰로오스 농도 0.5 질량%)했다. 이것을 셀룰로오스 분산액 P로 했다. 이 셀룰로오스 분산액 P를 이용하여, 실시예 C1과 같은 식으로 PP의 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C4에 나타냈다.

[0845] (비교예 C4)

[0846] 실시예 C1의 방법에 있어서, 수지 조성물을 제작할 때에, 셀룰로오스를 첨가하지 않고, 유기 성분으로서 로진에틸렌옥사이드 부가물(로진-폴리에틸렌글리콜에스테르, 하리마가세이가부시키가이샤 사 제조, 상품명 「REO-15」, 정적 표면 장력 39.7 mN/m, 동적 표면 장력 48.1 mN/m, SP값 7.25 이상, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)을 2.5 질량부 첨가하고, 말레산 변성 PP(산요가세이고고가부시키가이샤 사 제조, 제품명 「유맥스 1001」)를 3 질량부, PP(선알로마가부시키가이샤 사 제조, 제품명 「선알로마 PX600N」)를 84.5 질량부 가하고, 소형 혼련기(Xplore instruments사 제조, 제품명 「Xplore」)를 이용하여, 실시예 C1과 같은 조작으로 수지 조성물을 제작하고, 얻어진 박막, 펠릿, 덤벨형 시험편을 이용하여 각 평가를 행했다. 결과를 표 C4에 나타냈다.

표 19

표 C2		실시예C1	실시예C2	실시예C3	실시예C4	실시예C5	실시예C6
셀룰로오스 제제		A	B	C	D	E	F
결정 셀룰로오스 (A)	평균 중합도	220					
	결정형	I형					
	결정화도 (%)	78					
	입자경 (μm)	0.2					
	입자 L/D	1.6					
콜로이드 성분(질량%)		55					
유기 성분	종류	로진에스테르				유동파라핀	들유
	정적 표면 장력 (25℃) (mN/m)	39.7				26.4	30.2
	동적 표면 장력 (25℃) (mN/m)	48.1				72.8	72.8
소수기	탄소수	20				24	16~18
	환상 구조	있음				없음	없음
친수기	구조	폴리옥시에틸렌				-	카르복실산
	잔기수	15				-	1
셀룰로오스 제제 배합비	셀룰로오스(질량%)	80	95	50	99	80	80
	유기 성분(질량%)	20	5	50	1	20	20
수지 조성물 물성	분산성	A	B	A	C	C	B
	착색성	B	A	C	A	A	A
	MFR(g/10분)	A:10.8	C:8.5	A:11.5	C:7.5	C:7.1	C:7.1
	선팽창 계수(ppm/K)	A:110	B:128	B:122	C:133	C:136	B:129
	인장 강도 (MPa)	A:45.5	B:42.5	A:43.0	C:39.5	B:40.0	B:42.1
	인장 신도 (%)	A:230	C:145	B:175	C:135	C:130	C:135

[0847]

표 20

셀룰로오스 제제		실시예C7	실시예C8	실시예C9	실시예C10	실시예C11
		G	H	I	J	K
결정 셀룰로오스 (A)	평균 종합도	220			490	750
	결정형	I형			I형	I형
	결정화도 (%)	78			73	69
	입자경 (μm)	0.2			0.3	0.5
	입자 L/D	1.6			1.4	1.3
	클로이드 성분(질량%)	55			50	40
유기 성분	종류	테르핀유	로진에스테르/톨유	글리세린	로진에스테르	로진에스테르
	정적 표면 장력 (25°C) (mN/m)	33.2	35	63.4	39.7	39.7
	동적 표면 장력 (25°C) (mN/m)	72.8	39	71.9	48.1	48.1
소수기	탄소수	9~10	18~19	-	20	20
	환상 구조	있음	있음	-	있음	있음
친수기	구조	수산기	폴리옥시에틸렌	글리세린	폴리옥시에틸렌	폴리옥시에틸렌
	잔기수	1	15	-	15	15
셀룰로오스 제제 배합비	셀룰로오스(질량%)	80	80	80	80	80
	유기 성분(질량%)	20	10/10	20	20	20
수지 조성물 물성	분산성	A	A	C	A	A
	착색성	B	A	A	B	C
	MFR(g/10분)	B:9.8	B:10.2	C:9.2	A:10.5	C:8.5
	선팽창 계수(ppm/K)	B:125	B:122	C:133	B:126	C:133
	인장 강도 (MPa)	A:43.1	A:44.3	C:36.6	A:43.0	C:36.6
	인장 신도 (%)	B:150	A:210	C:130	A:210	C:135

[0848]

표 21

셀룰로오스 제제		실시예 C12	실시예 C13	비교예 C1	비교예 C2	비교예 C3	비교예 C4
		L	M	N	O	P	
결정 셀룰로오스 (A)	평균 종합도	110	80	220	220	1050	
	결정형	II형	II형	I형	I형	I형	
	결정화도 (%)	85	28	78	78	69	
	입자경 (μm)	0.15	0.1	0.2	0.2	550	
	입자 L/D	5.5	1.1	1.6	1.6	15000	
	클로이드 성분(질량%)	80	80	55	55	N.D	
유기 성분	종류	로진에스테르	로진에스테르	물	에탄올	로진에스테르	로진에스테르
	정적 표면 장력 (25°C) (mN/m)	39.7	39.7	72.8	22.3	39.7	39.7
	동적 표면 장력 (25°C) (mN/m)	48.1	48.1	72.8	54.9	48.1	48.1
소수기	탄소수	20	20	-	-	20	20
	환상 구조	있음	있음	-	-	있음	있음
친수기	구조	폴리옥시에틸렌	폴리옥시에틸렌	-	-	폴리옥시에틸렌	폴리옥시에틸렌
	잔기수	15	15	-	-	15	15
셀룰로오스 제제 배합비	셀룰로오스	80	80	100	80	80	0
	유기 성분	20	20	0	20	20	100
수지 조성물 물성	분산성	A	A	D	D	D	-
	착색성	C	C	A	A	D	C
	MFR(g/10분)	B:10.4	C:8.6	D:5.3	D:5.5	D:3.8	D:3.8
	선팽창 계수(ppm/K)	A:108	D:140	D:148	D:144	C:131	D:145
	인장 강도 (MPa)	B:39.6	D:35.3	D:29.9	D:34.3	C:36.5	D:28.2
	인장 신도 (%)	B:180	C:145	D:80	D:90	D:70	D:70

[0849]

[0850]

유기 성분으로 피복하지 않은 셀룰로오스 입자로 이루어지는 셀룰로오스 제제 N을 배합한 비교예 C1의 수지 조성물이나, 물보다도 비점이 낮은 에탄올로 피복한 셀룰로오스 입자로 이루어지는 셀룰로오스 제제 O를 배합한 비교예 C2의 수지 조성물에서는, 셀룰로오스 입자의 PP 내에서의 분산이 나쁘고, MFR는 작고, PP 단독인 것과 같은 정도의 유동성밖에 없었다. 이들 수지 조성물로 형성된 박막 등의 성형체의 선팽창 계수, 인장 강도, 인장 신도는 모두 작고, PP 단독인 것으로부터의 개선은 보이지 않았다. 또한, 정적 표면 장력이 20 mN/m 이상이면서

물보다 높은 비점을 갖는 로진에틸렌옥사이드 부가물과 셀룰로오스 입자의 수분산액을 배합한 비교예 C3의 수지 조성물에서는, 유동성이나 인장 신도는 PP 단독인 것보다도 악화되었다.

[0851] 또한, 비교예 C4의 수지 조성물은, 셀룰로오스를 배합하지 않고, 유기 성분을 단독으로 배합하여, 실시예 C1과 같은 조작으로 얻어진 것인데, PP 단독에 대하여 유동성, 치수 안정성, 강도, 신도의 현저한 배합 효과는 보이지 않았다.

[0852] 이에 대하여, 정적 표면 장력이 20 mN/m 이상이면서 물보다 높은 비점을 갖는 유기 성분과 혼련하여 입자 표면의 적어도 일부를 상기 유기 성분으로 피복한 셀룰로오스 입자로 이루어지는 셀룰로오스 제제 A~M을 배합한 실시예 C1~13의 수지 조성물에서는, 수지 중의 셀룰로오스 입자의 분산성이 양호하고, 얻어진 수지 조성물의 MFR와 인장 신도는 모두 PP 단독인 것보다도 개선되었다. 특히, I형 결정 셀룰로오스 입자를 유기 성분으로 피복한 셀룰로오스 제제 A~L을 배합한 실시예 C1~12의 수지 조성물은, 선펡창 계수 및 인장 강도도 PP 단독인 것보다도 개선되었다.

[0853] 또한, 로진에틸렌옥사이드 부가물로 피복한 셀룰로오스 입자로 이루어지는 셀룰로오스 제제 A, J, K 및 L을 배합한 실시예 C1, 10, 11 및 12의 수지 조성물의 결과로부터, 셀룰로오스 입자의 평균 중합도가 500 미만인 셀룰로오스 제제 A, J 및 L을 배합한 수지 조성물 쪽이, 셀룰로오스 입자의 평균 중합도가 750인 셀룰로오스 제제 K를 배합한 수지 조성물보다도 MFR, 선펡창 계수, 인장 강도 및 인장 신도가 모두 양호했다. 또한, 친수기를 갖지 않는 유동과라핀으로 피복한 셀룰로오스 제제 E(실시예 C5)와 소수기를 갖지 않는 글리세린으로 피복한 셀룰로오스 제제 I(실시예 C9)에 비해서, 소수기와 친수기 양쪽을 갖추는 유기 성분으로 피복한 셀룰로오스 제제 A, F, G 및 H(실시예 C1, 6~8) 쪽이 수지 중의 분산성이 양호하고, 특히 선펡창 계수, 인장 강도 및 인장 신도가 보다 양호했다.

[0854] (실시예 C14)

[0855] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제 A를 사용하고, 수지 조성물 조성으로서, 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산 변성 PP를 0.1 질량부, 나머지로 폴리프로필렌을 가하여 전량 100 질량부로 변경하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C5에 나타냈다.

[0856] 실시예 C의 수지 조성물의 평가에 있어서, 실시예 C14~28의 평가 기준을 다음과 같이 했다.

[0857] <선펡창 계수>

[0858] AAA: 80 ppm/K 미만

[0859] AA: 80 ppm/K 이상 100 ppm/K 미만

[0860] A: 100 ppm/K 이상 120 ppm/K 미만

[0861] B: 120 ppm/K 이상 130 ppm/K 미만

[0862] C: 130 ppm/K 이상 140 ppm/K 미만

[0863] <인장 강도>

[0864] AA: PP 단독에 대하여 140% 이상 향상

[0865] A: PP 단독에 대하여 130% 이상 향상

[0866] B: PP 단독에 대하여 120% 이상 향상

[0867] C: PP 단독에 대하여 110% 이상 향상

[0868] <인장 신도>

[0869] A: PP 단독에 대하여 200% 이상 향상

[0870] B: PP 단독에 대하여 150% 이상 향상

[0871] C: PP 단독에 대하여 130% 이상 향상

[0872] (실시예 C15)

[0873] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제 A를 사용하고, 수지 조성물 조성으로서, 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산

변성 PP를 0.5 질량부, 나머지로 PP를 가하여 전량 100 질량부 제제 중의 셀룰로오스/말레산 변성 PP의 질량비를 95/5로 변경하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C5에 나타냈다.

- [0874] (실시예 C16)
- [0875] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제 A를 사용하고, 수지 조성물 조성으로서, 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산 변성 PP를 1.1 질량부, 나머지로 PP를 가하여 전량 100 질량부로 변경하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C5에 나타냈다.
- [0876] (실시예 C17)
- [0877] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제 A를 사용하고, 수지 조성물 조성으로서, 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산 변성 PP를 1.8 질량부, 나머지로 PP를 가하여 전량 100 질량부로 변경하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C5에 나타냈다.
- [0878] (실시예 C18)
- [0879] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제 A를 사용하고, 수지 조성물 조성으로서, 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산 변성 PP를 2.5 질량부, 나머지로 PP를 가하여 전량 100 질량부로 변경하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C5에 나타냈다.
- [0880] (실시예 C19)
- [0881] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제 A를 사용하고, 수지 조성물 조성으로서, 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 말레산 변성 PP를 8.5 질량부, 나머지로 PP를 가하여 전량 100 질량부로 변경하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C6에 나타냈다.
- [0882] (실시예 C20)
- [0883] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6(도레이가부시키가이샤 제조 아밀란 CM1007)을 0.1 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C6에 나타냈다.
- [0884] (실시예 C21)
- [0885] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 0.5 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C6에 나타냈다.
- [0886] (실시예 C22)
- [0887] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 1.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C6에 나타냈다.
- [0888] (실시예 C23)
- [0889] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 2.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C6에 나타냈다.
- [0890] (실시예 C24)
- [0891] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 5.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C7에 나타냈다.
- [0892] (실시예 C25)
- [0893] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량

을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 10.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C7에 나타냈다.

[0894] (실시예 C26)

[0895] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 20.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C7에 나타냈다.

[0896] (실시예 C27)

[0897] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 30.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C7에 나타냈다.

[0898] (실시예 C28)

[0899] 실시예 C1의 수지 조성물 조성에 있어서, 셀룰로오스 제제 A의 배합량을 12.5 질량부, 말레산 변성 PP의 배합량을 3.0 질량부로 고정하고, PP의 일부를 치환하여, 폴리아미드 6을 75.0 질량부 배합하고, 소형 혼련기를 이용하여 같은 식으로 수지 조성물을 제작하여, 평가했다. 결과를 표 C7에 나타냈다.

표 22

표 C5		실시예C14	실시예C15	실시예C16	실시예C17	실시예C18
셀룰로오스 제제		A				
수지 조성물 배합비	셀룰로오스(질량%)	10				
	유기 성분(질량%)	2.5				
	말레산 변성 PP(질량%)	0.1	0.5	1	1.5	2
	폴리아미드 6(질량%)	-	-	-	-	-
	폴리프로필렌(질량%)	87.4	87	86.5	86	85.5
수지 조성물 물성	분산성	A	A	A	A	A
	착색성	B	B	B	B	B
	MFR(g/10분)	A	A	A	A	A
	선팽창 계수(ppm/K)	C:138	C:135	B:128	B:120	A:113
	인장 강도(MPa)	C:35.5	C:36.0	B:41.0	B:42.2	A:43.1
	인장 신도(%)	C:140	B:150	B:160	B:180	A:210

[0900]

표 23

표 C6		실시예C19	실시예C20	실시예C21	실시예C22	실시예C23
셀룰로오스 제제		A				
수지 조성물 배합비	셀룰로오스(질량%)	10				
	유기 성분(질량%)	2.5				
	말레산 변성 PP(질량%)	5.5	3	3	3	3
	폴리아미드 6(질량%)	-	0.1	0.5	1	2
	폴리프로필렌(질량%)	82	84.4	84	83.5	82.5
수지 조성물 물성	분산성	A	A	A	A	A
	착색성	B	B	B	B	B
	MFR(g/10분)	A	A	A	A	A
	선팽창 계수(ppm/K)	A:110	A:105	A:106	A:107	A:103
	인장 강도(MPa)	A:45.6	A:44.9	A:44.8	A:45.1	A:45.7
	인장 신도(%)	A:250	A:250	A:250	A:240	A:240

[0901]

표 24

표 C7		실시에C24	실시에C25	실시에C26	실시에C27	실시에C28
셀룰로오스 제제		A				
수지 조성물 배합비	셀룰로오스(질량%)	10				
	유기 성분(질량%)	2.5				
	말레산 변성 PP(질량%)	3	3	3	3	3
	폴리아미드 6(질량%)	5	10	20	30	75
	폴리프로필렌(질량%)	79.5	74.5	64.5	54.5	9.5
수지 조성물 물성	분산성	A	A	A	A	A
	착색성	B	B	B	B	B
	MFR(g/10분)	A	B	B	B	B
	선팽창 계수(ppm/K)	A:101	AA:94	AA:89	AAA:78	AA:85
	인장 강도(MPa)	A:45.5	AA:47.4	AA:50.2	AA:51.5	AA:48.0
	인장 신도 (%)	A:230	A:220	A:210	A:210	B:180

[0902]

[0903]

이 결과, 계면형성제인 말레산 변성 PP를, 셀룰로오스에 대한 질량비로 1 질량% 이상 배합한 실시예 C14~28의 수지 조성물은, 선팽창 계수, 인장 강도 및 인장 신도 모두 PP 단독보다도 개선되었다.

[0904]

(실시예 C29)

[0905]

실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 N-515, 정적 표면 장력 34.8 mN/m, 동적 표면 장력 40.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 Q를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 Q를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

[0906]

(실시예 C30)

[0907]

실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌스티렌화페닐에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 KTSP-16, 정적 표면 장력 39.0 mN/m, 동적 표면 장력 55.8 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 R을 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 R를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

[0908]

(실시예 C31)

[0909]

실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌β 나프틸에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 BN-10, 정적 표면 장력 48.2 mN/m, 동적 표면 장력 51.7 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 S를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 S를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

[0910]

(실시예 C32)

[0911]

실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌비스페놀 A에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 BEO-17.5, 정적 표면 장력 49.5 mN/m, 동적 표면 장력 53.1 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 T를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 T를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

[0912]

(실시예 C33)

[0913]

실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 RCW-20, 정적 표면 장력 42.4 mN/m, 동적 표면 장력 52.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 U를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 U를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지

조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

- [0914] (실시에 C34)
- [0915] 실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌직쇄알킬에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 CH-315L, 정적 표면 장력 36.7 mN/m, 동적 표면 장력 62.6 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 V를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 V를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.
- [0916] (실시에 C35)
- [0917] 실시예 C2의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌피토타테롤에테르(닛코케미칼즈가부시키가이샤 제조 NIKKOL BPS-20, 정적 표면 장력 51.3 mN/m, 동적 표면 장력 65.7 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C2와 같은 방법에 의해 셀룰로오스 제제 Q를 얻었다(수분 2 질량%, 유기 성분의 결합률 5% 이하). 이 셀룰로오스 제제 W를 이용하여, 실시예 C1과 같은 방법에 의해 수지 조성물을 작성하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.
- [0918] (실시에 C36)
- [0919] 실시예 C1의 방법으로 셀룰로오스 제제 A를 얻은 후, 얻어진 셀룰로오스 제제를 12.5 질량부, 폴리아미드 6(PA6)(우베코산가부시키가이샤 제조 상품명 UBE 나일론 1013B, 카르복실 말단기 비율이 ([COOH]/[전체 말단기])=0.6)를 87.5 질량부가하고, 소형 혼련기(Xplore instruments사 제조, 제품명 「Xplore」)를 이용하여, 240℃, 100 rpm(전단 속도 1570(1/s))으로 5분간 순환 혼련한 후에, 다이스를 거쳐 ϕ 1 mm의 수지 조성물의 스트랜드를 얻었다. 이 스트랜드를 상온에서 1 cm 길이로 컷트하여 1 g을 채고, 핫프레스(240℃)로 두께 100 μ m의 박막을 얻었다. 또한, 상기 스트랜드로부터 얻어진 펠릿(스트랜드를 1 cm 길이로 컷트한 것)을 부속되는 사출성형기로 260℃에서 용융한 수지를 JIS K7127 규격의 덤벨형 시험편을 작성하여, 각 평가에 이용했다. 얻어진 박막, 펠릿, 덤벨형 시험편을 이용하여 각 평가를 행했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.
- [0920] (실시에 C37)
- [0921] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 N-515, 정적 표면 장력 34.8 mN/m, 동적 표면 장력 40.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법으로 셀룰로오스 제제 X를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 제제 X를 이용하여, 실시예 C38과 같은 방법으로 수지 조성물을 조정하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.
- [0922] (실시에 C38)
- [0923] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌스티렌화페닐에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 KTSP-16, 정적 표면 장력 39.0 mN/m, 동적 표면 장력 55.8 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법으로 셀룰로오스 제제 Y를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 제제 X를 이용하여, 실시예 C38과 같은 방법으로 수지 조성물을 조정하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.
- [0924] (실시에 C39)
- [0925] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌 β 나프틸에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 BN-10, 정적 표면 장력 48.2 mN/m, 동적 표면 장력 51.7 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법으로 셀룰로오스 제제 Z를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 제제 X를 이용하여, 실시예 C38과 같은 방법으로 수지 조성물을 조정하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.
- [0926] (실시에 C40)
- [0927] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌비스페놀 A에테르(아오키유지교교가부시키가이샤 제조 블라우논 BEO-17.5, 정적 표면 장력 49.5 mN/m, 동적 표면 장력 53.1 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법으로 셀룰로오스 제제 α 를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 제제 X를 이용하여, 실시예 C38과 같은 방법으로 수지 조성물을 조정하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

나타냈다.

[0928] (실시에 C41)

[0929] 실시예 C1의 셀룰로오스 제제의 제법에 있어서, 유기 성분으로서 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유에테르(아오키유 지고교가부시키가이샤 제조 블라우논 RCW-20, 정적 표면 장력 42.4 mN/m, 동적 표면 장력 52.9 mN/m, 상압 하에서 비점 100℃를 넘음)를 이용한 것 이외에는 실시예 C1과 같은 방법으로 셀룰로오스 제제 β를 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 제제 X를 이용하여, 실시예 C38과 같은 방법으로 수지 조성물을 조정하여, 평가했다. 결과를 표 C8에 나타냈다.

표 25

표 C8

		실시에 C29	실시에 C30	실시에 C31	실시에 C32	실시에 C33	실시에 C34	실시에 C35	실시에 C36	실시에 C37	실시에 C38	실시에 C39	실시에 C40	실시에 C41
셀룰로오스 제제		Q	R	S	T	U	V	W	A	X	Y	Z	α	β
결정 셀룰로오스(A)	평균 중합도	220												
	결정형	I형												
	결정화도(%)	78%												
	입자경(μm)	0.2												
	입자 L/D	1.6												
	콜로이드 성분(질량)	55												
유기 성분	종류	알킬 페닐 에테르	스티렌화 페닐 에테르	β 나프틸 에테르	비스 페놀A 에테르	경화 피마자유 에테르	직쇄 알킬 에테르	피토 스테롤	로진 에스테르	알킬 페닐 에테르	스티렌화 페닐 에테르	β 나프틸 에테르	비스 페놀A 에테르	경화 피마자유 에테르
	정적 표면 장력 (25°C) (mN/m)	34.8	39	48.2	49.5	42.4	36.7	51.3	39.7	34.8	39	48.2	49.5	42.4
	동적 표면 장력 (25°C) (mN/m)	40.9	55.8	51.7	53.1	52.9	62.6	65.7	48.1	40.9	55.8	51.7	53.1	52.9
소수기	탄산수	15	22	10	15	57	16	29	20	15	22	10	15	57
	환상 구조	있음	있음	있음	있음	없음	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음
친수기	구조	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌	폴리옥시 에틸렌
	잔기수	15	16	10	17.5	20	15	20	15	15	16	10	17.5	20
셀룰로오스 제제 배합비	셀룰로오스	95	95	95	95	95	95	95	80	80	80	80	80	80
	유기 성분	5	5	5	5	5	5	5	20	20	20	20	20	20
수지 조성물 특성	분산성	A	A	A	A	A	C	C	A	A	B	A	B	A
	착색성	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	MFR (g/10분)	B:10.4	B:9.5	B:9.7	B:9.6	B:10.0	C:9.2	C:9.3	B	B	C	B	C	B
	선팽창 계수 (ppm/K)	B:120	B:129	B:125	B:127	B:126	D:141	D:142	B	B	C	B	C	B
	인장 강도 (MPa)	B:42.7	B:39.5	B:40.5	B:39.7	B:40.1	C:36.4	C:36.1	B	B	C	B	C	B
	인장 신도 (%)	B:151	C:134	C:149	C:139	B:150	C:131	C:130	B	B	C	B	C	B

산업상 이용가능성

[0931] 본 개시의 일 양태(특히 양태 A 및 B)에 따른 수지 조성물은, 예컨대 높은 강도와 낮은 선팽창성과 함께 안정된 성능이 요구되는 대형 부품인 자동차의 외장 재료 용도의 분야에서 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 본 개시의 다른 양태(특히 양태 C)에 따른 셀룰로오스 제제 및 수지 조성물은, 선팽창 계수가 낮고, 인장, 굽힘 변형 시에 강도 및 신도가 우수하다고 하는 성능이 유리한 각종 용도의 수지 콤포지트에 적합하게 적용될 수 있다.

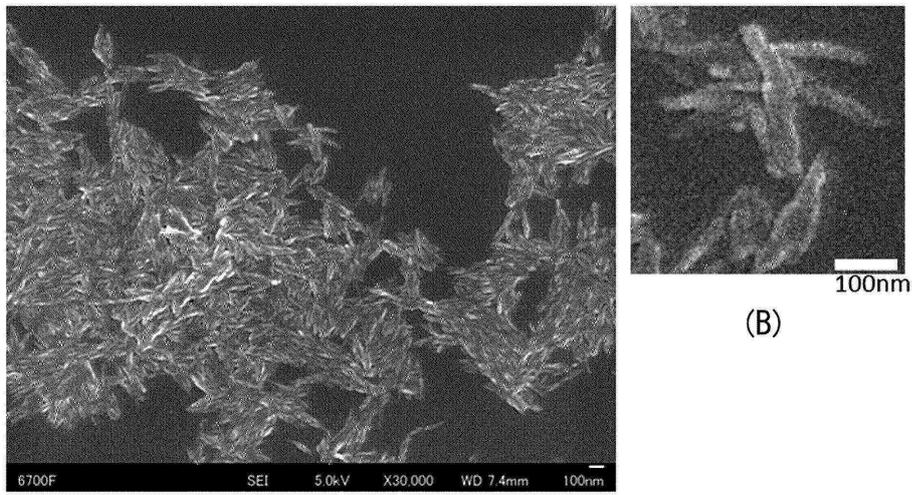
부호의 설명

[0932] 1: 러너(핫 러너)의 상대적인 위치

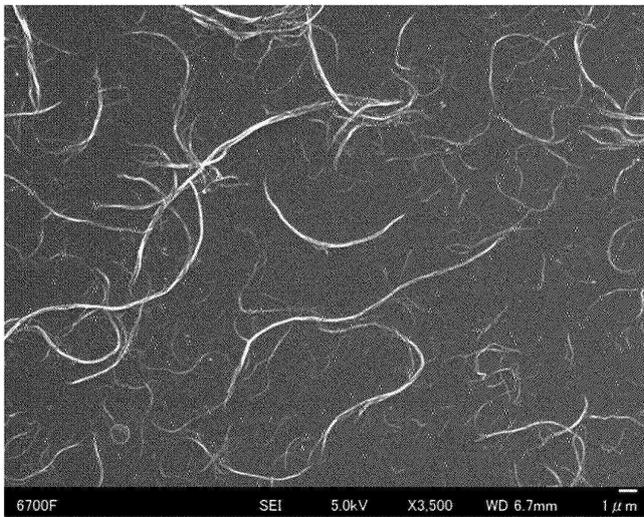
(1)~(10): 선팽창 계수의 변동 계수를 측정하기 위한 시험편을 채취한 위치

도면

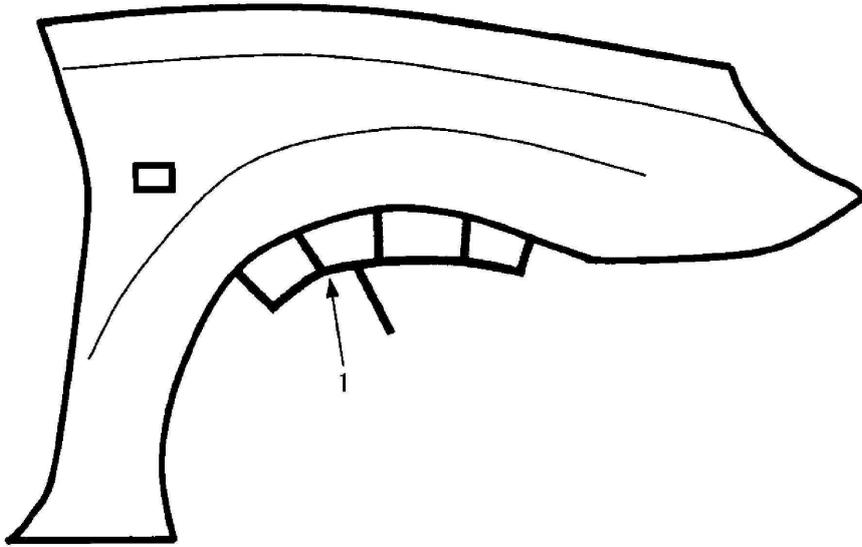
도면1



도면2



도면3



도면4

