(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月23日(23.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/150679 A1

(51) 国際特許分類:
D21H 11/18 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *D21H 15/02* (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/042527

(22) 国際出願日： 2017年11月28日(28.11.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-024935 2017年2月14日(14.02.2017) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (**OJI HOLDINGS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 桝本 頼宏 (**MASUMOTO Yorihiro**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 磯▲崎▼ 友史(**ISOZAKI Tomofumi**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 河向 隆(**KAWAMUKAI Takashi**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/150679 A1

(54) Title: MICROCELLULOSE FIBER-CONTAINING SHEET, PULVERIZED PRODUCT THEREOF, RESIN COMPOSITION AND PREPREG

(54) 発明の名称： 微細セルロース繊維含有シート、その粉砕物、樹脂組成物及びプリプレグ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a microcellulose fiber-containing sheet, with which excellent production efficiency is obtained when powderizing or compounding, and with which resin composites of excellent mechanical strength can be formed. The present invention relates to a microcellulose fiber-containing sheet comprising microcellulose fibers of 4-5000 nm fiber diameter for which: the freeness of an aqueous dispersion obtained by defibrating the microcellulose fiber-containing sheet in accordance with JIS P 8220-1 (2012) when measured by measurement method (a) is 100-500 mL; the water content is 10-50 mass%; and density is 0.55-1.05 g/cm^3.

(57) 要約：本発明は、粉末化や複合化を行う際の生産効率に優れた微細セルロース繊維含有シートであって、かつ機械的強度に優れた樹脂複合体を成形し得る微細セルロース繊維含有シートを提供することを課題とする。本発明は、繊維径が４～５０００ｎｍの微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維含有シートであって、微細セルロース繊維含有シートをＪＩＳ Ｐ ８２２０－１（２０１２）に準拠して離解して得た水分散体のフリーネスであって、測定方法（ａ）で測定した際のフリーネスが、１００～５００ｍｌであり、水分含有率が１０～５０質量％であり、密度が０．５５～１．０５ｇ／ｃｍ^{3}である微細セルロース繊維含有シートに関する。

明　細　書

発明の名称 ：

微細セルロース繊維含有シート、その粉砕物、樹脂組成物及びプリプレグ

技術分野

[0001] 本発明は、微細セルロース繊維含有シート、その粉砕物、樹脂組成物及びプリプレグに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境意識の高まりから、再生産可能な植物由来資源（天然繊維）を利用した材料が着目されている。天然繊維の中でも、繊維径が１０～５０μｍの繊維状セルロース、特に木材由来の繊維状セルロース（パルプ）は、主に紙製品としてこれまで幅広く使用されてきた。

[0003] 例えば、特許文献１には、坪量が１５～６５ｇ／ｍ^{2}であり、ＪＩＳ　Ｐ　８１１３に規定される乾燥引張強度の縦横比が２．０以下であり、ＪＩＳ　Ｐ　８１１３に規定される引張破断伸びが１４％以下であることを特徴とする紙シートが記載されている。また、特許文献２には、未晒しクラフトパルプのみからなり、該未晒しクラフトパルプの８０質量％以上が針葉樹未晒しクラフトパルプであることを特徴とする紙が記載されている。さらに特許文献３には、低密度であるとともに向上した引張強度を有し、繊維間空隙が遮蔽されることがない電解紙が記載されている。

[0004] 植物由来資源（天然繊維）は多くの可能性を有していると考えられており、より高性能を示す紙製品の開発が求められている。特に、セルロース繊維の繊維径をサブミクロン以下に微細化した微細セルロース繊維（セルロースナノファイバー）は、新たな素材として注目されており、微細セルロース繊維を含むシートや増粘剤の開発が進められている。例えば、特許文献４には、平均繊維幅が１０００ｎｍ以下の微細セルロース繊維を含有し、窒素ガス吸着法による比表面積が３０～２１０ｍ^2／ｇ、平均細孔径が０．００５～５μｍ、坪量が５～１００ｇ／ｍ^{2}である、微細セルロース繊維含有シートが記

載されている。

[0005] 近年は、微細セルロース繊維と樹脂成分を含む樹脂複合体の開発も検討されている。微細セルロース繊維を含有する樹脂複合体においては、繊維同士の接点が増加することから、機械的物性等が向上することが知られている。

[0006] 例えば、特許文献５には、樹脂組成物と、繊維の幅が２ｎｍ～１０００ｎｍの微細植物繊維を含む紙シートからなる複合材において、紙シートの表面積が３０ｃｍ^{2}以下であることを特徴とする紙シート含有複合材が記載されている。また、特許文献６には、セルロースナノファイバーの水分散体と熱可塑性樹脂とを撹拌機で混合して熱可塑性樹脂組成物を得る熱可塑性樹脂組成物の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００６－３２０６２５号公報

特許文献2：特開２０１５－１０３８号公報

特許文献3：特開２００６－２４５６２９号公報

特許文献4：特開２０１４－１６３０２８号公報

特許文献5：特開２０１２－１５８１３７号公報

特許文献6：特許第５２１１５７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 微細セルロース繊維を含むシートや粉末、樹脂複合体を製造する際に用いられる微細セルロース繊維は、低濃度の水分散液の状態で提供されることが一般的であり、このような水分散液は水を多量に含むため粉末化や複合化を行う際の生産効率が悪いという問題がある。

また、微細セルロース繊維を含む樹脂複合体の分野においては、機械的強度に優れた樹脂複合体の開発が求められている。

[0009] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、粉末

化や複合化を行う際の生産効率に優れた微細セルロース繊維含有シートを提供することを目的として検討を進めた。また、本発明者らは、機械的強度に優れた樹脂複合体を成形し得る微細セルロース繊維含有シートを提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、繊維幅が４～５０００ｎｍの微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維含有シートの水分散体のフリーネスを所定範囲とし、かつ、微細セルロース繊維含有シートの水分含有率及び密度を所定範囲とすることにより、粉末化や複合化を行う際の生産効率に優れた微細セルロース繊維含有シートであって、かつ機械的強度に優れた樹脂複合体を成形し得る微細セルロース繊維含有シートが得られることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0011] ［１］ 繊維幅が４～５０００ｎｍの微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維含有シートであって、微細セルロース繊維含有シートをＪＩＳ Ｐ８２２０－１（２０１２）に準拠して離解して得た水分散体のフリーネスであって、下記測定方法（ａ）で測定した際のフリーネスが、１００～５００ｍｌであり、水分含有率が１０～５０質量％であり、密度が０．５５～１．０５ｇ／ｃｍ^{3}である微細セルロース繊維含有シート；

測定方法（ａ）

水分散体中に含まれる微細セルロース繊維の含有量を絶乾質量で０．３ｇとなるように調整し、カナダ標準ろ水度試験機に装着するふるい板としてステンレスワイヤー製の８０メッシュのふるい板を用いる以外は、ＪＩＳ Ｐ８１２１－２（２０１２）に準拠して水分散体のフリーネスを測定する。

［２］ 引張強度が１５～６０ＭＰａである［１］に記載の微細セルロース繊維含有シート。

［３］ 微細セルロース繊維含有シートを連続して巻き取ったロール状体である［１］又は［２］に記載の微細セルロース繊維含有シート。

［４］　樹脂複合体成形用である［１］～［３］のいずれかに記載の微細セルロース繊維含有シート。

［５］　［１］～［４］のいずれかに記載の微細セルロース繊維含有シートの粉砕物。

［６］　［５］に記載の粉砕物と、樹脂と、を含む樹脂組成物。

［７］　樹脂は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂である［６］に記載の樹脂組成物。

［８］　［１］～［４］のいずれかに記載の微細セルロース繊維含有シートに熱硬化性樹脂を含浸させたプリプレグ。

発明の効果

[0012]　本発明によれば、粉末化や複合化を行う際の生産効率に優れた微細セルロース繊維含有シートであって、かつ機械的強度に優れた樹脂複合体を成形し得る微細セルロース繊維含有シートを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0013]　以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0014]（微細セルロース繊維含有シート）

本発明は、繊維幅が４～５０００ｎｍの微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維含有シートに関する。ここで、微細セルロース繊維含有シートをＪＩＳ　Ｐ　８２２０－１（２０１２）に準拠して離解して得た水分散体のフリーネスであって、下記測定方法（ａ）で測定した際のフリーネスは、１００～５００ｍｌである。

測定方法（ａ）；

水分散体中に含まれる微細セルロース繊維の含有量を絶乾質量で０．３ｇとなるように調整し、カナダ標準ろ水度試験機に装着するふるい板としてス

テンレスワイヤー製の８０メッシュのふるい板を用いる以外は、ＪＩＳ　Ｐ８１２１－２（２０１２）に準拠して水分散体のフリーネスを測定する。

[0015] 測定方法（ａ）で測定した際の水分散体のフリーネスは、１００～５００ｍｌであればよく、１５０～４５０ｍｌであることが好ましく、２００～４００ｍｌであることがより好ましい。測定方法（ａ）で測定した際の水分散体のフリーネスを上記範囲内とすることにより、樹脂成分と均一に混合することが容易となる。また、微細セルロース繊維含有シートに引張強度を所望の範囲内に調整しやすくなり、製造工程における断紙を抑制することができる。さらに、測定方法（ａ）で測定した際の水分散体のフリーネスを上記範囲内とすることにより、樹脂複合体（成形体）とした際の機械的特性や耐摩耗性を高め、樹脂複合体（成形体）の外観を良好なものとすることができる。

[0016] 微細セルロース繊維含有シートを水へ離解する際には、ＪＩＳ　Ｐ　８２２０－１　（２０１２）「パルプ－離解方法－第１部：化学パルプの離解」に準拠して離解する。具体的には、絶乾で３０ｇ相当の微細セルロース繊維含有シートを採取し、１ｃｍ角になるように細かくちぎり、１Ｌの水中に４時間以上浸漬する。次いで、容積が２Ｌとなるように水を加え、これをＪＩＳ　Ｐ　８２２０－１に規定の標準離解機の容器に移す。そして、累積回転数が３００００回となるまで離解し、水分散体を得る。なお、この操作で完全に離解できない場合は、繊維が完全に分散するまで離解を続けて水分散体を得る。

[0017] 水分散体のフリーネスは、測定方法（ａ）で測定する。測定方法（ａ）は、「０．３ｇ法」や「変則フリーネス測定方法」とも呼ばれる。測定方法（ａ）では、水分散体中に含まれる微細セルロース繊維の含有量を絶乾質量で０．３ｇとなるように調整し、カナダ標準ろ水度試験機に装着するふるい板としてステンレスワイヤー製の８０メッシュのふるい板を用いる以外は、ＪＩＳ　Ｐ　８１２１－２（２０１２）に準拠して測定を行う。

具体的には、水分散体を、固形分濃度が０．０３０質量％となるように水

で希釈し、試料温度を２０℃に調整した後、試料１０００ｍＬをメスシリンダーへ移す。次いで、メスシリンダーの開口部を手でふさぎ、メスシリンダーを反転し、試料を混合した後、試料をろ水筒へ注ぐ。下蓋を開き、５秒経過後、空気コックを開いて試料を流下する。サイドオリフィスからの排水を採取し、量を読み取り読み取った量をフリーネスとする。

[0018] また、本発明の微細セルロース繊維含有シートの水分含有率は１０～５０質量％であり、密度は０．５５～１．０５ｇ／ｃｍ^{3}である。

微細セルロース繊維含有シートの水分含有率は、１０～５０質量％であればよく、１２～４８質量％であることが好ましく、１５～４５質量％であることがより好ましい。微細セルロース繊維含有シートの水分含有率を１０質量％以上とすることにより、セルロース繊維間に強固な水素結合が形成されることを抑制することができ、結果として樹脂（特にポリオレフィンやポリエステルなどの疎水性樹脂）との混合を容易にすることができる。また、微細セルロース繊維含有シートの水分含有率を５０質量％以下とすることにより、抄紙時にシートが破断することを抑制でき、また、樹脂成分との混合を容易にすることができる。

[0019] 微細セルロース繊維含有シートの水分含有率は、所定の大きさに裁断した微細セルロース繊維含有シートの乾燥前後の重量を測定することで算出できる。具体的には、裁断後の微細セルロース繊維含有シートの乾燥前の重量を測定し、その後、裁断後の微細セルロース繊維含有シートを１１０℃で３時間乾燥し、乾燥後の重量を測定する。水分含有率は以下の式により算出される。

水分含有率（％）＝（乾燥前重量－乾燥後重量）／乾燥前重量×１００

[0020] 微細セルロース繊維含有シートの密度は、０．５５～１．０５ｇ／ｃｍ^{3}であればよく、０．６５～１．００ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、０．７０～０．９５ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。微細セルロース繊維含有シートの密度を上記範囲内とすることにより、粉砕を容易に行うことができ、かつ樹脂成分との均一混合を容易に行うことができる。また、微細セルロー

ス繊維含有シートの密度を上記範囲内とすることにより、ロール状体の巻取りとする際にシートが破断することを抑制することもできる。

[0021] 本発明の微細セルロース繊維含有シートは、上記構成を有するものであるため、粉末化や複合化を行う際の生産効率を高めることができる。従来、微細セルロース繊維の水分散体を用いて粉末を製造する際には、大量の水を含む水分散体から水分を除く工程を設ける必要があった。また、微細セルロース繊維の水分散体を用いて樹脂複合体を製造する際には、樹脂成分との混練が困難であったり、水分散体を濃縮する工程で微細セルロース繊維が凝集することがあり、樹脂成分中に微細セルロース繊維が均一に分散しないという問題があった。一方、本発明の微細セルロース繊維含有シートにおいては、水分含有率が１０～５０質量％であり、従来の微細セルロース繊維の水分散体の水分含有率（通常８０～９９．９％）と比較して大幅に少なくなっている。このため、微細セルロース繊維含有シートから粉末化する際にかかるエネルギーを少なく抑えることができ、粉末の生産効率を格段に高めることができる。また、微細セルロース繊維含有シートを粉砕して、樹脂と混練溶融することで、樹脂成分に微細セルロース繊維を均一に分散させることが容易となる。このように、本発明の微細セルロース繊維含有シートは、粉末化や複合化を効率良く行うことができるシートである。

[0022] 本発明の微細セルロース繊維含有シートは、シートを連続して巻き取ったロール状体（巻取り）であってもよく、平判であってもよい。このため、本発明の微細セルロース繊維含有シートは、ハンドリング性に優れ、輸送しやすいという利点を有する。また、本発明の微細セルロース繊維含有シートを製造する際には、従来の紙製品やシートを製造する搬送装置等をそのまま用いることができるため、設備投資等にかかるコストを抑制することができる。

[0023] また、本発明の微細セルロース繊維含有シートは、上記構成を有するものであるため、効率良く複合化できることに加えて、機械的強度に優れた樹脂複合体を成形することができる。すなわち、本発明の微細セルロース繊維含

有シートは、樹脂複合体成形用のシートであることが特に好ましい。本発明においては、微細セルロース繊維含有シートを粉砕し、樹脂成分と混合し、成形することで機械的強度に優れた樹脂複合体（成形体）を得ることができる。具体的には、曲げ強度及び／又は曲げ弾性率に優れた樹脂複合体（成形体）を得ることができる。これは、微細セルロース繊維含有シートに含まれる微細セルロース繊維と樹脂成分が均一に混合され、かつ混合工程等において微細セルロース繊維の凝集の発生が抑制されていることによるものであると考えられる。このような樹脂複合体（成形体）においては、微細セルロース繊維の塊の発生が抑制されており、外観にも優れている。さらに、樹脂複合体（成形体）は耐摩耗性にも優れている。

[0024] さらに、本発明の微細セルロース繊維含有シートから樹脂複合体（成形体）を成形する際には、微細セルロース繊維を含む樹脂組成物の流動性が高いという点にも特徴がある。これは、セルロース繊維が微細で凝集物が少なく、樹脂中に均一に分散していることによるものであると考えられる。このため、樹脂複合体（成形体）を、例えば射出成形する場合、射出成形時の流動性が良好であり、樹脂複合体（成形体）の生産効率を高めることもできる。また、樹脂組成物中に含まれる微細セルロース繊維の含有量を高めることも可能となる。

[0025] 微細セルロース繊維含有シートの引張強度は１５～６０ＭＰａであることが好ましく、２０～６０ＭＰａであることがより好ましく、３０～６０ＭＰａであることがさらに好ましい。微細セルロース繊維含有シートの引張強度を上記範囲内とすることにより、樹脂成分との均一混合を容易に行うことができる。また、微細セルロース繊維含有シートの引張強度を上記範囲内とすることにより、ロール状体の巻取りとする際にシートが破断することを抑制することもできる。

[0026] 微細セルロース繊維含有シートの引張強度は、抄紙機の流れ方向（縦）の強度と流れ方向と直角の方向（横）の強度の相乗平均の値である。各方向の引張強度は、ＪＩＳ　Ｋ　７１６１「プラスチック-引張特性の求め方」に準

拠して測定する。引張試験機としては、例えば、株式会社エーアンドディー社製のテンシロン（型式：ＲＴＧ－１２５０）を用いることができる。引張強度測定時の引張速度は１．０ｍｍ／分とする。

[0027] 微細セルロース繊維含有シート中に含まれる微細セルロース繊維の含有量は、微細セルロース繊維含有シートの全質量に対して、５０～９０質量％であることが好ましく、５２～８８質量％であることがより好ましく、５５～８５質量％であることがさらに好ましい。

[0028] また、微細セルロース繊維含有シートは、さらに他の任意成分を含んでもよい。他の任意成分としては、例えば、硫酸バンド、界面活性剤、凝結剤、合成樹脂繊維、樹脂エマルション等を挙げることができる。硫酸バンドや凝結剤は抄紙時の脱水性を良化することができる。界面活性剤や合成樹脂繊維、樹脂エマルションは、樹脂複合体（成形体）を形成する際に溶融混練する樹脂との相溶性や接着力を向上させる働きをし、樹脂複合体（成形体）の機械的特性を高めることができる。

[0029] 微細セルロース繊維含有シートの坪量は特に限定されるものではないが、例えば１０～２００ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。微細セルロース繊維含有シートの坪量を上記範囲内とすることにより、微細セルロース繊維含有シートの破断を抑制しやすくなる。また、微細セルロース繊維含有シートの坪量を上記範囲内とすることにより、微細セルロース繊維含有シートを抄紙する際の脱水や乾燥を効率よく行うことができる。

[0030] （微細セルロース繊維）

本発明の微細セルロース繊維含有シートは、微細セルロース繊維を含む。微細セルロース繊維は、繊維幅が４～５０００ｎｍのセルロース繊維である。繊維幅が４ｎｍ以上であれば、樹脂との均一な溶融混練が容易になる。また、セルロース繊維の微細化過程で繊維長が短くなりすぎたり、結晶性が低下することが抑制されるため、結果として樹脂複合体（成形体）の機械的特性（曲げ強度や曲げ弾性率、引張強度や引張弾性率、耐衝撃性）や耐熱性（熱変形温度、線熱膨張係数）を向上させることができる。また、繊維幅が５

０００ｎｍ以下であれば、樹脂複合体（成形体）の表面に繊維が浮き出ることを抑制することができ、塗装適性や耐摩耗性を高めることができる。微細セルロース繊維含有シートに含まれる微細セルロース繊維の平均繊維幅は、４～５０００ｎｍであることが好ましく、１０～４０００ｎｍであることがより好ましく、５０～２５００ｎｍであることがさらに好ましい。

[0031] 微細セルロース繊維の平均繊維長は特に限定されるものではないが、平均繊維長は０．０５～３ｍｍであることが好ましく、０．１～２ｍｍであることがより好ましく、０．１５～１．５ｍｍであることがさらに好ましい。

[0032] 微細セルロース繊維の繊維幅の測定は以下の方法で行う。観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

（１）観察画像内の任意箇所に一本の直線Ｘを引き、直線Ｘに対し、２０本以上の微細セルロース繊維が交差する。

（２）同じ画像内で直線と垂直に交差する直線Ｙを引き、直線Ｙに対し、２０本以上の微細セルロース繊維が交差する。

[0033] 上記条件を満足する観察画像に対し、直線Ｘ、直線Ｙと交錯する微細セルロース繊維の幅を目視で読み取る。こうして異なる観察画像を３枚以上観察し、各々の画像に対して、直線Ｘ、直線Ｙと交錯する微細セルロース繊維の幅を読み取る。このようにして少なくとも２０本×２×３＝１２０本の繊維幅を読み取る。本明細書における平均繊維幅は、このように読み取った繊維幅の平均値である。

[0034] 微細セルロース繊維の繊維長の測定は、長さ加重平均繊維長の測定により求められる。例えば、カヤーニオートメーション社のカヤーニ繊維長測定器（ＦＳ－２００形）を用いて測定することができる。なお、平均繊維長の測定は上記の装置に限られず、同等品を使用して測定することもできる。少なくとも１２０本の微細セルロース繊維の繊維長を測定し、その平均値を平均繊維長とする。

[0035] 樹脂複合体（成形体）の機械的特性を高めるためには、繊維長（長軸）を繊維径（単軸）で除したアスペクト比（軸比）を大きくすることが好ましい

。このため、セルロース繊維を微細化する場合、なるべく繊維を切断せずに、原料のセルロース繊維の繊維長を維持したまま微細化することが好ましい。

[0036] 微細セルロース繊維は、アセチル基やアルケニル無水コハク酸などの疎水基で変性された微細セルロース繊維を用いてもよいが、植物度の高さや製造工程の簡潔さの面で未変性の微細セルロース繊維を用いることが好ましい。すなわち、微細セルロース繊維は、置換基を有さない微細セルロース繊維であることが好ましい。

[0037] 微細セルロース繊維を得るためのセルロース繊維原料としては、パルプ（セルロース繊維含有材料）を用いることが好ましい。パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ、脱墨パルプを挙げることができる。木材パルプとしては例えば、広葉樹クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、針葉樹クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、サルファイトパルプ（ＳＰ）、溶解パルプ（ＤＰ）、ソーダパルプ（ＡＰ）、未晒しクラフトパルプ（ＵＫＰ）、酸素漂白クラフトパルプ（ＯＫＰ）等の化学パルプ等が挙げられる。また、セミケミカルパルプ（ＳＣＰ）、ケミグラウンドウッドパルプ（ＣＧＰ）等の半化学パルプ、砕木パルプ（ＧＰ）、サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ、ＢＣＴＭＰ）等の機械パルプが挙げられる。非木材パルプとしてはコットンリンターやコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わら、バガス等の非木材系パルプ、ホヤや海草等から単離されるセルロース、キチン、キトサン等が挙げられる。脱墨パルプとしては古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。

中でも、セルロース繊維原料はバージンパルプであることが好ましい。ここで、バージンパルプとは、製紙された履歴を有しないパルプを意味する。

[0038] セルロース繊維の微細化方法としては、公知の粉砕機や製紙用叩解機を使用した方法を挙げることができる。例えば、湿式粉砕または乾式粉砕によってセルロース繊維を微細化し、セルロース繊維同士を解離する方法が挙げられる。詳細な微細化処理については、例えば、国際公開第２０１３／１３７４４９号の段落００３２～００３５に記載されており、当該記載を参照して

行うことができる。一例としては、リファイナー、ビーター、高圧ホモジナイザー、回転式高速剪断処理機などが挙げられる。

[0039] なお、本発明の一実施形態においては、セルロース繊維の分散液（スラリー）を調製し、この分散液（スラリー）を叩解処理に供することが好ましい。すなわち、本発明の微細セルロース繊維含有シートは、高叩解セルロースシートと呼ぶこともできる。分散液（スラリー）を調製する方法としては、例えば、セルロース繊維原料を分散媒で希釈する方法が挙げられる。この際の、分散液（スラリー）中の固形分濃度は０．１～１０．０質量％であることが好ましく、０．５～５．０質量％であることがより好ましい。分散液（スラリー）の固形分濃度を上記範囲内とすることにより、抄紙時の脱水を効率良く行うことができ、また、セルロース繊維が凝集塊を形成することを抑制することができる。

[0040] セルロース繊維の分散液（スラリー）を叩解処理する際には、ダブルディスクリファイナーを用いて連続循環叩解処理することが好ましい。連続循環叩解処理装置としては相川鉄工株式会社製のダブルディスクリファイナーやシングルディスクリファイナー、あるいはナイヤガラビーターなど通常の叩解機が使用できる。パルプ濃度は０．１～１０質量％程度が好ましい。パルプ濃度を０．１質量％以上とすることにより、叩解処理効率を高めることができ、１０質量％以下とすることにより、叩解処理時の分散液（スラリー）の流動性を適切な範囲とすることができ連続処理を可能にする。連続循環叩解処理装置としてリファイナーを用いる場合は、リファイナーを直列につなげることが好ましい。リファイナーの刃の種類は特に限定されるものではないが、微細セルロース繊維の繊維長を長くするため、繊維が切れないように処理できる粘状叩解用の刃を用いることが好ましい。処理時間はリファイナーの台数や原料パルプの種類に応じて調整する。分散液の温度は特に制限はないが、叩解処理により水温が上昇するため、冷却できるような配管を用いることが好ましい。

[0041] 叩解処理後には、分散液（スラリー）からシートを形成する。シートの形

成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、湿式抄紙法を挙げることができる。すなわち、本発明の微細セルロース繊維含有シートは、湿式抄紙シートであることが好ましい。湿式抄紙工程では、円網抄紙機や長網抄紙機を用いることが好ましい。

[0042] 湿式抄紙工程では、微細セルロース繊維含有シートの水分含有率が１０～５０質量％となるように制御する。具体的には、微細セルロース繊維含有シートの水分含有率が１０～５０質量％となるように、乾燥温度と乾燥時間（抄紙速度）を制御することが好ましい。乾燥温度としては８０℃～１６０℃が好ましい。乾燥方法は特に制限はないが、多筒ドライヤ、ヤンキードライヤ、熱風乾燥、赤外線乾燥などを用いることができる。

抄紙速度は坪量に大きく依存するが、坪量が２０～７０ｇ／m^2の範囲であれば１０～１０００ｍ／ｍｉｎが好ましく、２０～８００ｍ／ｍｉｎがより好ましく、３０～６００ｍ／ｍｉｎがさらに好ましい。

[0043] このようにして得られた微細セルロース繊維含有シートを巻き取って、ロール状体（巻取り）を形成してもよい。本発明の微細セルロース繊維含有シートには、このようなロール状体（巻取り）も含まれる。また、微細セルロース繊維含有シートは、所定の水分含有率が保持されるように密封されることが好ましい。すなわち、本発明は、微細セルロース繊維含有シートの密封包装体に関するものであってもよい。密封包装用の素材としては、二軸延伸ポリプロピレンフィルムや二軸延伸ポリエチレンフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム、ポリエチレンインフレーションフィルムなどの合成樹脂フィルム、あるいはアルミ蒸着や無機蒸着（シリカ蒸着、アルミナ蒸着、シリカ-アルミナ蒸着）された合成樹脂フィルム、アルミ箔、防湿層を有する防湿紙、アルミ箔と紙を貼合した積層体などを用いることができる。

[0044] （微細セルロース繊維含有シートの粉砕物）

本発明は、上述した微細セルロース繊維含有シートの粉砕物に関するものでもある。ここで、粉砕物とは、微細セルロース繊維含有シートをカッターミルなど通常の乾式の粉砕方法で粉砕して得られたものである。粉砕物は、

粉状及び／又は粒状の物質であることが好ましく、粉砕物の平均粒子径は、０．１～１０ｍｍであることが好ましく、０．３～７ｍｍであることがより好ましく、０．５～５ｍｍであることがさらに好ましい。粉砕物の平均粒子径を０．１ｍｍ以上とすることにより、粉舞を抑制することができる。また、粉砕物の平均粒子径を０．１ｍｍ以上とすることにより、粉砕エネルギーにより微細セルロース繊維がダメージを受けたり、繊維長が短くなることを抑制できる。なお、粉砕物の平均粒子径を１０ｍｍ以下とすることにより、樹脂成分と均一に混合しやすくなる。

[0045] 微細セルロース繊維含有シートの粉砕に用いられる装置としては、例えば、オリエント粉砕機（株）製の竪型粉砕機「ＶＭ４２Ｋ」を挙げることができる。また、日本コークス工業（株）製のＦＭミキサ（ヘンシェルミキサ）、（株）カワタ製のスーパーミキサー、ラボネクト（株）製のハイスピードミル、ウエノテックス（株）製の一軸破砕機、シュレッダー、揉砕機などを用いることもできる。

[0046] 粉砕物の平均粒子径は、光学顕微鏡などで撮影した画像を画像解析して測定することができる。また、ヴァーダーサイエンティフィック(株)製のカムカイザーＰ４や(株)セイシン企業製のＰＩＴＡ－０４などでも測定可能である。

[0047] 粉砕物の水分含有率は、１０～５０質量％であることが好ましく、１２～４８質量％であることがより好ましく、１５～４５質量％であることがさらに好ましい。粉砕物の水分含有率は、粉砕物を１１０℃で３時間乾燥し、乾燥前後の重量を測定した後、以下の式により算出することができる。

水分含有率（％）＝（乾燥前重量－乾燥後重量）／乾燥前重量×１００

なお、粉砕時の水分蒸発量が多い場合は、密閉して粉砕したり、加湿や加水などを行って、上記水分含有率となるように調整することが好ましい。

[0048]（樹脂組成物）

本発明は、上述した微細セルロース繊維含有シートの粉砕物と、樹脂と、を含む樹脂組成物に関するものでもある。本発明の微細セルロース繊維含有

シートは、樹脂との複合化に用いられるものでもあることが好ましい。

[0049] 樹脂組成物中における微細セルロース繊維の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して３質量％以上であることが好ましく、７質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることがさらに好ましい。また、樹脂組成物中における微細セルロース繊維の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、８０質量％以下であることが好ましく、７０質量％以下であることがより好ましく、６０質量％以下であることがさらに好ましい。樹脂組成物中における微細セルロース繊維の含有量を上記範囲内とすることにより、機械的特性に優れた樹脂複合体（成形体）を成形しやすくなる。

[0050] 用いられる樹脂は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂であることが好ましく、熱可塑性樹脂であることがより好ましい。熱可塑性樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリオキシメチレン、ポリ乳酸、ポリアミド６１０、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミド１１などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂などが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、熱硬化性のエポキシ樹脂、エステル樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

[0051] 樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合、上述した微細セルロース繊維含有シートの粉砕物と、樹脂とを溶融混練することで樹脂組成物を形成することが好ましい。粉砕物と、樹脂との溶融混練の方法は特に限定されるものではないが、二軸溶融混練機やバンバリーミキサー、亜臨界溶融混練装置を用いた方法が挙げられる。

[0052] 樹脂組成物は、上述した微細セルロース繊維含有シートの粉砕物と、樹脂とを溶融混練し、押出した後にペレット状に裁断したものであってもよい。このような樹脂ペレットも本発明の樹脂組成物に含まれる。

[0053] 樹脂組成物を成形することで樹脂複合体（成形体）を形成することができる。樹脂複合体（成形体）を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形などを用いること

ができる。

[0054] 本発明においては、このようにして得られた樹脂複合体（成形体）は優れた機械的特性を有する点に特徴がある。具体的には樹脂複合体（成形体）は優れた曲げ強度と曲げ弾性率を有する。

樹脂複合体（成形体）の曲げ強度は、３６ＭＰａ以上であることが好ましく、４０ＭＰａ以上であることがより好ましい。また、樹脂複合体（成形体）の曲げ弾性率は、１．８ＧＰａ以上であることが好ましく、２．０ＧＰａ以上であることがより好ましい。

[0055] 樹脂複合体（成形体）の曲げ強度と曲げ弾性率は、ＪＩＳ　Ｋ　７１７１「プラスチック－曲げ特性の求め方」に準じて測定する。引張試験機としては、例えば、株式会社エーアンドディー社製のテンシロン（型式：ＲＴＧ－１２５０）を用いることができる。引張強度測定時の引張速度は２．０ｍｍ／分とする。

[0056] 本発明においては、樹脂複合体（成形体）はその外観性状にも優れている。具体的には、樹脂複合体（成形体）の表面を目視で観察した際に、目視で分かる程度の大きいセルロース繊維の塊がほとんど観察されない。このような樹脂複合体（成形体）は、塗装適性や耐摩耗性にも優れる。

[0057] （プリプレグ）

樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合、上述した微細セルロース繊維含有シートに熱硬化性樹脂を含浸させてプリプレグを作製してもよい。本発明は、このようなプリプレグに関するものであってもよい。プリプレグを製造する際には、上述した微細セルロース繊維含有シートに熱硬化性樹脂を含浸して加熱し、半硬化状態（Ｂステージ）とする。半硬化状態（Ｂステージ）状態とするには、熱硬化性樹脂を含浸した微細セルロース繊維含有シートを、例えば、５０～１００℃程度の温度で１～１０分間加圧プレスしてもよい。このようなプリプレグを真空成形やプレス成形することにより樹脂複合体（成形体）を製造することもできる。

実施例

[0058] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0059] （実施例１）

針葉樹晒クラフトパルプ（王子製紙株式会社製、水分含有率５０質量％）に水を加えて、固形分濃度が４．０質量％になるように分散した。その後、ダブルディスクリファイナーで連続循環叩解を行い、セルロース繊維の微細化を行った。得られた微細セルロース繊維の水分散体のフリーネス（０．３ｇ法）は２３０ｍｌであった。得られた微細セルロース繊維の水分散体を長網抄紙機で抄紙し、脱水及び乾燥（１５０℃）を行うことで、表１に記載の坪量、水分含有率、密度、引張強度の微細セルロース繊維含有シート（連続シートの巻取り）を得た。得られた微細セルロース繊維含有シートを、ＪＩＳ　Ｐ　８２２０－１　（２０１２）「パルプ－離解方法－第１部：化学パルプの離解」に準拠して水に離解して得られた水分散体のフリーネスであって、後述する方法で測定したフリーネスは、２３５ｍｌであった。

[0060] （実施例２～５）

長網抄紙機のプレス条件や乾燥条件を変えて、表１に記載の水分含有率となるように調整した以外は、実施例１と同様にして微細セルロース繊維含有シート（連続シートの巻取り）を得た。得られた微細セルロース繊維含有シートの坪量、水分含有率、密度、引張強度、再離解後のフリーネスは表１の通りであった。

[0061] （実施例６～８）

ダブルディスクリファイナーの連続循環叩解の時間を変えて、微細セルロース繊維の水分散体のフリーネス（０．３ｇ法）を１５０ｍｌ、３４５ｍｌ、４８０ｍｌとしたこと以外は、実施例１と同様にして微細セルロース繊維含有シート（連続シートの巻取り）を得た。得られた微細セルロース繊維含有シートの坪量、水分含有率、密度、引張強度、再離解後のフリーネスは表

２の通りであった。

[0062]（比較例１）

長網抄紙機のプレス条件や乾燥条件を変えて、水分含有率を６質量％としたこと以外は実施例１と同様にして微細セルロース繊維含有シート（連続シートの巻取り）を得た。得られた微細セルロース繊維含有シートの坪量、水分含有率、密度、引張強度、再離解後のフリーネスは表１の通りであった。

[0063]（比較例２）

長網抄紙機のプレス条件や乾燥条件を変えて、水分含有率を６１質量％としたこと以外は実施例１と同様にして微細セルロース繊維含有シートを得たが、製造中に断紙（紙切れ）が多発して連続シートは得られなかった。なお、得られた微細セルロース繊維含有シートの坪量、水分含有率、密度、引張強度、再離解後のフリーネスは表１の通りであった。

[0064]（比較例３）

ダブルディスクリファイナーの連続循環叩解の時間を変えて、微細繊維セルロース繊維水分散体のフリーネス（０．３ｇ法）を８６０ｍｌとしたこと以外は、実施例１と同様にして微細セルロース繊維含有シート（連続シートの巻取り）を得た。得られた微細セルロース繊維含有シートの坪量、水分含有率、密度、引張強度、再離解後のフリーネスは表２の通りであった。

[0065]（比較例４）

ダブルディスクリファイナーの連続循環叩解の時間を変えて、微細繊維セルロース繊維水分散体のフリーネス（０．３ｇ法）を２０ｍｌとしたこと以外は、実施例１と同様にして微細セルロース繊維含有シート（連続シートの巻取り）を得ようとしたが、抄紙機の脱水ゾーンで十分に脱水できず断紙してしまい連続シートが得られなかった。

[0066]（測定方法）

セルロース繊維の平均繊維長及び平均繊維幅、微細セルロース繊維含有シートの水分含有率、再離解後のフリーネス（０．３ｇ法）、引張強度は、以下の方法で測定した。

[0067] （１）微細セルロース繊維の平均繊維長

微細セルロース繊維含有シートをＪＩＳ　Ｐ８２２０－１　（２０１２）「パルプ－離解方法－第１部：化学パルプの離解」に準拠して再離解して得られた微細セルロース繊維の水分散体を得た。「ＪＡＰＡＮ　ＴＡＰＰＩ紙パルプ試験方法Ｎｏ．５２：２０００　パルプ及び紙－繊維長試験方法－光学的自動計測法」に準ずるカヤーニ社製：繊維長測定装置「ＦｉｂｅｒＬａｂ」を用いて、水分散体に含まれる微細セルロース繊維の長さ加重平均繊維長を測定し、微細セルロース繊維の平均繊維長とした。

[0068] （２）微細セルロース繊維の平均繊維幅

微細セルロース繊維含有シートの表面を走査型電子顕微鏡にて観察した。この際、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定した場合に少なくとも軸に対し、２０本以上の繊維が軸と交差するような試料及び観察条件（倍率等）とした。この条件を満足する観察像に対し、１枚の画像当たり縦横２本ずつの無作為な軸を引き、軸に交錯する繊維の繊維幅を目視で読み取った。こうして最低３枚の重なっていない表面部分の画像を電子顕微鏡で観察し、各々２つの軸の交錯する繊維の繊維幅の値を読み取り（最低２０本×２×３＝１２０本の繊維幅）平均値を算出した。これを、微細セルロース繊維の平均繊維幅とした。

[0069] （３）微細セルロース繊維含有シートの水分含有率

微細セルロース繊維含有シートを幅２５ｃｍ×長さ２５ｃｍの大きさにカットしたものを１６枚用意し、重量を測定した（乾燥前重量）。その後、サンプリングした微細セルロース繊維含有シートを１１０℃で３時間乾燥させ、乾燥後の重量を測定して水分含有率を測定した。

水分含有率（％）＝（乾燥前重量－乾燥後重量）／乾燥前重量×１００

[0070] （４）再離解後の水分散体のフリーネス（０．３ｇ法）

再離解後の水分散体のフリーネスを測定する際には、まず、微細セルロース繊維含有シートをＪＩＳ　Ｐ８２２０－１　（２０１２）「パルプ－離解方法－第１部：化学パルプの離解」に準拠して、水に離解し、水分散体を得

た。具体的には、絶乾で３０ｇ相当の微細セルロース繊維含有シートを採取し、１ｃｍ角になるように細かくちぎり、１Ｌの水中に４時間以上浸漬した。次いで、容積が２Ｌとなるように水を加え、これをＪＩＳ　Ｐ　８２２０－１に規定の標準離解機の容器に移した。そして、累積回転数が３００００回となるまで離解し、水分散体を得た。

得られた水分散体のフリーネスは、変則フリーネス測定方法（０．３ｇ法）で測定した。変則フリーネス測定方法は、ＪＩＳ　Ｐ　８１２１－２　（２０１２）「パルプ－ろ水度試験方法－　第２部：カナダ標準ろ水度法」に準拠した測定方法であるが、用いる微細セルロース繊維の量は、絶乾質量で０．３ｇ相当とし、カナダ標準ろ水度試験機に装着する孔のあいたふるい板は、ステンレスワイヤー製の８０メッシュのふるい板を用いた測定方法である。

具体的には、再離解した微細セルロース繊維の水分散体を、固形分濃度０．０３０質量％となるように水で希釈した。試料温度を２０℃に調整し、試料１０００ｍＬをメスシリンダーへ移した。メスシリンダーの開口部を手でふさぎ、メスシリンダーを反転し、試料を混合し、試料をろ水筒へ注いだ。下蓋を開き、５秒経過後、空気コックを開いて試料を流下した。サイドオリフィスからの排水を採取し、量を読み取り読み取った量をフリーネスとした。

[0071] （５）微細セルロース繊維含有シートの引張強度

微細セルロース繊維含有シートの引張強度は抄紙機の流れ方向（縦）の強度と流れ方向と直角の方向（横）の強度をそれぞれ測定し、その相乗平均をシートの引張強度とした。各方向の引張強度は、ＪＩＳ　Ｋ　７１６１「プラスチック-引張特性の求め方」に準拠して測定した。引張試験機としては、株式会社エーアンドディー社製のテンシロン（型式：ＲＴＧ－１２５０）を用いた。引張強度測定時の引張速度は１．０ｍｍ／分とした。

[0072] （６）微細セルロース繊維含有シートの坪量及び密度

微細セルロース繊維含有シートの坪量は幅２５ｃｍ×長さ２５ｃｍのシー

ト１６枚分の重さを測定して坪量とした。密度はＪＩＳ　Ｐ　８１１８「紙及び板紙-厚さ及び密度の試験方法」に準拠して測定した。ただし紙は調湿せずに水分を維持した状態で測定した（厚さや坪量測定後に水分含有率が変わっていないことを確認した）。

[0073]（微細セルロース繊維含有シートの粉砕）

実施例及び比較例で得られた微細セルロース繊維含有シートをオリエント粉砕機（株）製の竪型粉砕機「ＶＭ４２Ｋ」で粉砕し、微細セルロース繊維を含む粉砕物（粉粒物）を得た。なお、実施例及び比較例で連続シートの巻取り（ロール状体）が得られている場合は、シートの巻取りを断裁後に粉砕処理した。なお、比較例２では粉砕機にシートが詰まるなどして、粉砕ができなかった。

[0074]　得られた粉砕物（粉粒物）の平均粒子径は、表１及び２のとおりであった。粉砕物（粉粒物）の平均粒子径は、光学顕微鏡で観察した後、画像解析処理を行うことで算出した。なお、表１において、バラツキが大きかったものは、目視評価で、２ｍｍ～数１０ｍｍ以上のものが含まれており、画像解析処理で平均粒子径を算出できなかった。

[0075]　粉砕物（粉粒物）の水分含有率は、粉砕物（粉粒物）を１１０℃で３時間乾燥させ、乾燥前後の重量を測定して水分含有率を算出した。水分含有率の算出は以下の式により行った。

水分含有率（％）＝（乾燥前重量－乾燥後重量）／乾燥前重量×１００

[0076]（樹脂複合体の成形）

実施例及び比較例で得られた微細セルロース繊維含有シートの粉砕物（粉粒物）８ｋｇと、高密度ポリエチレン樹脂（ＨＤＰＥ：日本ポリエチレン製、ノバテックＨＤ　ＨＪ４９０Ｎ、融点１３３℃、ＭＦＲ２０ｇ／１０ｍｉｎ）のペレット１２ｋｇをドライブレンドした。その後、溶融混合装置（エムアンドエフ・テクノロジー社製、型番：ＭＦ‐１０００）の混合室内に投入し、２００℃、５ＭＰａの条件で混合室内の水分を亜臨界状態にするとともに２分間溶融混練した。その後、樹脂吐出口から棒状の微細セルロース繊

維含有樹脂組成物を押出し、ステンレス製トレーの上に載せ、室温で冷却して固化させた。固化した微細セルロース繊維含有樹脂組成物をペレット状（マスターバッチペレット）に裁断した。マスターバッチペレットにおける微細セルロース繊維の含有量は、４０質量％であった。

[0077] 得られたマスターバッチペレットをＨＤＰＥペレットで微細セルロース繊維の含有量が１０質量％になるようにドライブレンドして希釈した後、射出成形機（日精樹脂（株）社製：「ＮＰＸ７－１Ｆ」）に投入し、長方形の成形体（長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４．０ｍｍ）を得た。この際、加熱筒（シリンダー）の温度は２００℃とし、金型温度は４０℃の条件下で成形した。

[0078] 微細セルロース繊維含有樹脂組成物の成形体（樹脂複合体）の曲げ強度、曲げ弾性率及び外観は以下の方法で測定した。

[0079] （１）曲げ特性

成形体（樹脂複合体）の曲げ強度と曲げ弾性率は、ＪＩＳ　Ｋ　７１７１「プラスチック－曲げ特性の求め方」に準じて測定した。引張試験機として株式会社エーアンドディー社製のテンシロン（型式：ＲＴＧ－１２５０）を用いた。引張強度測定時の引張速度は２．０ｍｍ／分とした。

結果を表１～３に記載する。表１及び２から明らかなように、水分が１０％以上になると成形体の強度が上がり、外観が向上することが分かる。また、水分が５０％を超えると粉砕ができず成形体が得られない。

[0080] （２）外観

外観は目視で判定して、以下の基準で評価した。

○：成形体の表面を観察した際、目視で分かる大きいセルロース繊維の塊が１０個以下である

△：成形体の表面を観察した際、目視で分かる大きいセルロース繊維の塊が１１個以上３０個以下である

×：成形体の表面を観察した際、目視で分かる大きいセルロース繊維の塊が３１個以上ある

[0081] [表1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
シートの物性	坪量	g/m^2	35	35	35	35	35	35	35
	水分含有率	質量%	23	12	16	35	46	6	61
	再離解後のフリーネス	mlc.s.f	235	240	220	230	230	650	240
	シートの引張強度	MPa	36	55	42	29	22	75	7
	シートの密度	g/cm^3	0.75	0.71	0.73	0.78	0.81	0.65	1.09
	平均繊維幅	nm	360	380	370	380	360	960	360
	平均繊維長	mm	0.49	0.51	0.5	0.53	0.51	1.2	0.32
	連続シート	−	得られた	得られた	得られた	得られた	得られた	得られた	得られない
粉体の物性	粉体の平均粒子径	mm	2	2	2	2	バラツキ大	2	粉砕できず
	水分含有率	質量%	22	12	17	36	44	6	−
成形体の物性	樹脂種類	−	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
	曲げ強度	MPa	46	39	42	48	44	35	測定不可
	曲げ弾性率	GPa	2.2	1.9	2.1	2.2	2.1	1.7	測定不可
	外観	−	○	△	○	○	△	×	-

[0082] [表2]

		単位	実施例1	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4 (抄紙不可)
シートの物性	坪量	g/m^2	35	35	35	35	35	(抄紙不可)
	水分含有率	質量%	23	26	24	20	25	26
	再離解後のフリーネス	mlc.s.f	235	145	350	490	850	20
	シートの引張強度	MPa	36	46	30	29	75	(抄紙不可)
	シートの密度	g/cm^3	0.75	0.78	0.71	0.69	0.64	(抄紙不可)
	平均繊維幅	nm	360	190	650	2300	7500	110
	平均繊維長	mm	0.49	0.32	0.65	1.1	1.8	0.17
粉体の物性	粉体の平均粒子径	mm	2	2	2	2	2	(抄紙不可)
	水分含有率	質量%	22	26	25	21	24	(抄紙不可)
成形体の物性	樹脂種類	−	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	(抄紙不可)
	曲げ強度	MPa	46	48	44	40	35	(抄紙不可)
	曲げ弾性率	GPa	2.2	2.0	2.3	1.9	1.7	(抄紙不可)
	外観	−	○	○	○	△	×	(抄紙不可)

[0083] なお、高密度ポリエチレン樹脂（ＨＤＰＥ）を長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４．０ｍｍに成形した成形体の曲げ強度は２２ＭＰａであり、曲げ弾性率は１．０ＧＰａであった。

[0084] 表１及び２に示されているように、繊維幅が４～５０００ｎｍの微細セルロース繊維を含み、かつ、微細セルロース繊維含有シートを再離解した後の水分散体のフリーネス、微細セルロース繊維含有シートの水分含有率及び密度を所定の範囲内に調整した実施例では連続シートの巻取り（ロール状体）が得られており、微細セルロース繊維含有樹脂組成物の成形体（樹脂複合体）の曲げ特性と外観が良好であった。

なお、比較例４では、連続シートが得られず、工業的に微細セルロース繊維含有樹脂組成物の成形体（樹脂複合体）を製造することができなかった。

[0085] （実施例１１及び１２）

上述した（樹脂複合体の成形）において、高密度ポリエチレン樹脂（ＨＤＰＥ）を、それぞれポリプロピレン（ＰＰ：日本ポリプロピレン製　ノバテックＰＰ　ＭＧ０３ＢＤ、融点１６３℃、ＭＦＲ３０ｇ／１０ｍｉｎ）もしくはポリアミド１２（ＰＡ１２：アルケマ製　Ｒｉｌｓａｍｉｄ、融点１７５℃）に変更した以外は、同様の方法で微細セルロース繊維含有樹脂組成物の成形体（樹脂複合体）を得た。

[0086]（参考例１及び２）

ポリプロピレン（ＰＰ）もしくは、ポリアミド１２（ＰＡ１２）を長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４．０ｍｍに成形し、成形体を得た。

[0087] 実施例１１及び１２で得られた微細セルロース繊維含有樹脂組成物の成形体（樹脂複合体）の曲げ強度及び曲げ弾性率を上述した方法で測定した。また、参考例１及び２で得られた樹脂成形体の曲げ強度及び曲げ弾性率を上述した方法で測定した。

[0088] [表3]

		参考例1	実施例11	参考例2	実施例12
樹脂種類	—	PP		PA12	
樹脂単体の曲げ強度	MPa	38	—	53	—
樹脂単体の曲げ弾性率	GPa	1.3	—	1.1	—
微細セルロース繊維20質量%含有品の曲げ強度	MPa	—	46	—	69
微細セルロース繊維20質量%含有品の曲げ弾性率	GPa	—	2.0	—	1.9

[0089] 表３に示されるように、各参考例に比較して各実施例では、曲げ特性が向上していることがわかる。また、樹脂が変わっても曲げ特性が良好であることが確認された。

[0090]（プリプレグの作製）

実施例１の微細セルロース繊維含有シートに富士高分子株式会社製のＤＡＰ樹脂（エステル系熱硬化性樹脂）を含浸し、８０℃で熱プレスして半硬化（Ｂステージ）のプリプレグを得た。本プリプレグ中の微細セルロース繊維の含有量は５５質量％であった。得られたプリプレグを１６０℃で熱プレスして引張強度を測定したところ５３ＭＰａであり、微細セルロース繊維含有シートより引張強度が向上することが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 繊維幅が４～５０００ｎｍの微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維含有シートであって、

前記微細セルロース繊維含有シートをＪＩＳ　Ｐ　８２２０－１（２０１２）に準拠して離解して得た水分散体のフリーネスであって、下記測定方法（ａ）で測定した際のフリーネスが、１００～５００ｍｌであり、

水分含有率が１０～５０質量％であり、

密度が０．５５～１．０５ｇ／ｃｍ^{3}である微細セルロース繊維含有シート；

測定方法（ａ）

前記水分散体中に含まれる前記微細セルロース繊維の含有量を絶乾質量で０．３ｇとなるように調整し、カナダ標準ろ水度試験機に装着するふるい板としてステンレスワイヤー製の８０メッシュのふるい板を用いる以外は、ＪＩＳ　Ｐ　８１２１－２（２０１２）に準拠して前記水分散体のフリーネスを測定する。

[請求項2] 引張強度が１５～６０ＭＰａである請求項１に記載の微細セルロース繊維含有シート。

[請求項3] 前記微細セルロース繊維含有シートを連続して巻き取ったロール状体である請求項１又は２に記載の微細セルロース繊維含有シート。

[請求項4] 樹脂複合体成形用である請求項１～３のいずれか１項に記載の微細セルロース繊維含有シート。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の微細セルロース繊維含有シートの粉砕物。

[請求項6] 請求項５に記載の粉砕物と、樹脂と、を含む樹脂組成物。

[請求項7] 前記樹脂は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂である請求項６に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１～４のいずれか１項に記載の微細セルロース繊維含有シー

トに熱硬化性樹脂を含浸させたプリプレグ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/042527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D21H11/18(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, D21H15/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J3/00-3/28, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08J99/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-168716 A (OJI PAPER CO.) 05 August 2010 & WO 2010/073678 A1	1-8
A	JP 2014-227639 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 08 December 2014 (Family: none)	1-8
A	JP 2011-001559 A (KYOTO UNIVERSITY) 06 January 2011 & US 2009/0123726 A1 & WO 2005/012404 A1 & EP 1650253 A1 & KR 10-2006-0052961 A & CN 101831193 A	1-8

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09.02.2018	20.02.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/042527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-189141 A (ITT INDUSTRIES INC.) 26 October 1984 & US 4481076 A & EP 120471 A2	1-8
A	JP 2015-531033 A (STORA ENSO OYJ) 29 October 2015 & US 2015/0218757 A1 & WO 2014/029909 A1	1-8
A	JP 2011-006609 A (DAICEL CHEM) 13 January 2011 (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４２５２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D21H11/18(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, D21H15/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J3/00-3/28, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08J99/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）
Japio-GPG/FX

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2010-168716 A（王子製紙株式会社）2010.08.05, & WO 2010/073678 A1	１－８
Ａ	JP 2014-227639 A（王子ホールディングス株式会社）2014.12.08, （ファミリーなし）	１－８
Ａ	JP 2011-001559 A（国立大学法人京都大学）2011.01.06, & US 2009/0123726 A1 & WO 2005/012404 A1 & EP 1650253 A1 & KR 10-2006-0052961 A & CN 101831193 A	１－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０２．２０１８	２０．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４７７３
長谷川　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 59-189141 A（アイテイーテイー・インダストリーズ・インコーポレーテツド）1984.10.26, & US 4481076 A & EP 120471 A2	１－８
Ａ	JP 2015-531033 A（ストラ　エンソ　オサケ　ユキチュア　ユルキネン）2015.10.29, & US 2015/0218757 A1 & WO 2014/029909 A1	１－８
Ａ	JP 2011-006609 A（ダイセル化学工業株式会社）2011.01.13, （ファミリーなし）	１－８