

(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
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014539 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 255/02 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
C08J 3/205 (2006.01) *C08L 51/00* (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026172

(22) 国際出願日: 2021年7月12日(12.07.2021)

(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 2020-119781 2020年7月13日(13.07.2020) JP

(71) 出願人: 古河電気工業株式会社(**FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐武 真有(**SATAKE, Mayu**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊倉 幸広(**IKURA, Yukihiro**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 涼音(**ITO, Suzune**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 中島 康雄(**NAKAJIMA, Yasuo**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 須山 健一(**SUYAMA, Kenichi**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 田中 広樹(**TANAKA, Hiroki**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 友松 功(**TOMOMATSU, Isao**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 羽室 優衣(**HAMURO, Yui**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外(**IIDA & PARTNERS et al.**); 〒1050004

東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, IT, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CELLULOSE-FIBER-REINFORCED MOLDED RESIN OBJECT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: セルロース繊維強化樹脂成形体及びその製造方法

(57) **Abstract:** A cellulose-fiber-reinforced molded resin object obtained by molding a cellulose-fiber-reinforced resin composite comprising a polypropylene resin, an alkoxysilane-modified polypropylene resin, and cellulose fibers; and a method for producing the molded resin object.

(57) 要約: ポリプロピレン樹脂と、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂及びセルロース繊維とを含むセルロース繊維強化樹脂複合体を成形してなるセルロース繊維強化樹脂成形体、及びその製造方法。



WO 2022/014539 A1

明 細 書

発明の名称：セルロース繊維強化樹脂成形体及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、セルロース繊維強化樹脂成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] セルロース繊維は、すべての植物に含まれる無尽蔵ともいべき天然資源であり、また、軽量でありながら高強度であることから、樹脂と複合化して自動車部品や構造材への適用が検討されている。

しかし、セルロース繊維強化樹脂の実用化にあたっては、親水性の高いセルロース繊維と、ポリオレフィン樹脂のような疎水性の高い樹脂との一体性を十分に高める必要があり、セルロース繊維による樹脂の強化（補強）作用の向上には制約がある。

[0003] セルロース繊維による強化作用を高めるために、近年、無水マレイン酸変性ポリオレフィンのような相溶化剤を添加し、セルロース繊維と疎水性樹脂との界面の密着性を向上させることが提案されている。

例えば、特許文献1では、ポリオレフィン樹脂、植物繊維に加えて、カルボキシル基又はカルボキシル誘導体基含有不飽和化合物で変性されたポリオレフィンを使用して繊維強化樹脂を得ることが提案されている。

また、特許文献3では、ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維に加えて、不飽和カルボン酸またはその無水物もしくは誘導体がグラフト化された変性ポリプロピレン樹脂を使用して繊維強化樹脂を得ることが提案されている。

また、特許文献4では、ポリオレフィン樹脂、及びセルロース繊維に加えて、エポキシ変性ポリオレフィン樹脂を使用して繊維強化樹脂を得ることが提案されている。

特許文献5では、セルロース系材料、シラン含有ポリマー、及び熱可塑性樹脂の混合物又は反応組成物を使用して繊維強化樹脂を得ることが提案され

ており、シラン含有ポリマーとして α -オレフィンとエチレン性不飽和シランの共重合体を用いることが提案されている。

また、特許文献6では、アルコキシシランモノマーをグラフト重合させた合成高分子と天然植物繊維との結合物と、合成高分子とを混練りして繊維強化樹脂を得ることが提案されている。

[0004] 一方、特許文献2においては、セルロース繊維と樹脂との複合化に際して、セルロース繊維をシランカップリング剤で表面処理して使用することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平8-283475号公報
特許文献2：特許第5322470号公報
特許文献3：特許第5578854号公報
特許文献4：特許第6052167号公報
特許文献5：特許第5128955号公報
特許文献6：国際公開第2008/053817号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 自動車部品、構造材等には、軽量かつ高強度が要求される。その上、これらの多くは屋外使用や過酷環境下での使用を想定しており、高温、高湿条件や雨天に長期間曝されても所望の高強度を維持できる耐久性も要求される。本発明者らが、上記特許文献に記載のセルロース繊維強化樹脂について検討したところ、機械強度や高温高湿下の長期耐久性には改善の余地があることがわかってきた。

[0007] 本発明は、機械強度に優れ、また、高温高湿の過酷条件に長期に渡り曝されても十分に高い機械強度を実現できるセルロース繊維強化樹脂成形体、及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、セルロース繊維及びポリプロピレン樹脂を含有するセルロース繊維強化樹脂成形体について、上記技術課題の解決を、使用する相溶化剤の視点から検討したところ、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を相溶化剤として適用することにより、得られるセルロース繊維強化樹脂成形体の機械強度を効果的に高めることができること、さらにこの成形体は、高温高湿環境に長期間曝されても機械強度の劣化を生じにくいことを見出した。本発明は、これらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0009] すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段によって解決された。

〔１〕

ポリプロピレン樹脂、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維を含むセルロース繊維強化樹脂複合体を成形してなるセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔２〕

前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂が、エチレン性不飽和基を含有する基とアルコキシシリル基とを有するシランカップリング剤によるポリプロピレン樹脂のグラフト変性物である、〔１〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔３〕

前記シランカップリング剤が、ビニルトリメトキシシランである、〔２〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔４〕

前記シランカップリング剤が、（メタ）アクリル酸（トリメトキシシリル）アルキルである、〔２〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔５〕

前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂が、前記シランカップリング剤及びビニル基を有する反応助剤によるポリプロピレン樹脂のグラフト変

性物である、〔４〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔６〕

前記ビニル基を有する反応助剤のＱ値が０．０１０～５．００である、〔５〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔７〕

前記ビニル基を有する反応助剤のＱ値が０．５４～５．００である、請求項５に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔８〕

前記ビニル基を有する反応助剤が、スチレン化合物及び（メタ）アクリル酸エステル化合物の少なくとも１種である、〔５〕～〔７〕のいずれか１項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔９〕

前記ビニル基を有する反応助剤が、スチレン化合物である、〔５〕～〔８〕のいずれか１項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔１０〕

前記セルロース繊維強化樹脂成形体中、前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量が０．１～２０質量％である、〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

〔１１〕

下記工程（ａ）及び（ｂ）を有する〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

（ａ）ポリプロピレン樹脂及びシランカップリング剤を、有機過酸化物の存在下で有機過酸化物の分解温度以上で混合し、前記ポリプロピレン樹脂に対して前記シランカップリング剤をグラフト化反応させてアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を調製する工程

（ｂ）前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維とポリプロピレン樹脂とを、前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂と前記セルロース繊維と前記ポリプロピレン樹脂の総量中に占める前記アルコキ

シシラン変性ポリプロピレン樹脂の割合を0.1～20質量%として溶融混合する工程

〔12〕

前記アルコキシシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製を、ビニル基を有する反応助剤の存在下で行う、〔11〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

〔13〕

前記アルコキシシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製を、スチレン化合物の存在下で行う、〔12〕に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

[0010] 本発明の説明において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

発明の効果

[0011] 本発明のセルロース繊維強化樹脂成形体は、優れた引張強度を示し、また、高温高湿環境に長期間曝されても十分に高い機械強度を実現でき長期信頼性に優れる。本発明のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法は、上記セルロース繊維強化樹脂成形体を製造するのに好適な方法である。

発明を実施するための形態

[0012] 〔樹脂成形体〕

本発明のセルロース繊維強化樹脂成形体（以下、「本発明の樹脂成形体」とも称す。）は、ポリプロピレン樹脂と、アルコキシシシラン変性ポリプロピレン樹脂と、セルロース繊維とを含むセルロース繊維強化樹脂複合体を成形してなる樹脂成形体である。樹脂成形体の形状は、その用途に応じて設定することができる。

本発明の樹脂成形体を構成するセルロース繊維強化樹脂複合体は、少なくとも一部の、アルコキシシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維との縮合物を含有している。より具体的には、本発明の樹脂成形体を構成するセルロース繊維強化樹脂組成物は、アルコキシシシラン変性ポリプロピレン樹

脂が有するアルコキシシリル基とセルロース繊維の水酸基との脱アルコール縮合反応による縮合物、及び／又は、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂が有するアルコキシシリル基の加水分解により生じるシラノール基とセルロース繊維の水酸基等との脱水縮合による縮合物を含有する。このため、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維との界面の密着性を十分に高めることができ、結果、樹脂成形体中においてセルロース繊維の分散性が高まりセルロース繊維の強化作用を効果的に引き出すことができる。さらに、本発明の樹脂成形体を構成するセルロース繊維強化樹脂複合体はアルコキシシリル基／シラノール基同士の脱アルコール／脱水縮合反応による縮合物を含有していてもよい。この場合は、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維との反応点を介したネットワークを形成することができる。本発明の樹脂成形体を構成するセルロース繊維強化樹脂複合体は、脱アルコール／脱水縮合反応を生じていないアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂や、脱アルコール／脱水縮合反応を生じていないセルロース繊維を含有していてもよい。さらに、上記アルコキシシリル基／シラノール基とセルロース繊維とは、脱アルコール／脱水縮合反応に加え、水素結合等で結合していてもよい。

以下、本発明の樹脂成形体を構成するセルロース繊維強化樹脂複合体の構成成分、及び当該樹脂成形体の調製時に使用する材料について説明する。

[0013] (ポリプロピレン樹脂)

本発明の樹脂成形体を構成するセルロース繊維強化樹脂複合体中のポリプロピレン樹脂（以下、ポリプロピレン樹脂Aとも称す。）は、従来、自動車用部品、構造材等に使用されているポリプロピレン樹脂を特に制限なく使用することができる。本発明においては、ポリプロピレン樹脂Aをベース樹脂ということがある。

[0014] ポリプロピレンは、プロピレンの単独重合体のほか、エチレン-プロピレン共重合体（ランダムコポリマーやブロックコポリマー）を包含する意味である。

[0015] (アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂)

アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、ベース樹脂とセルロース繊維との相溶化剤として作用する。

アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、アルコキシシリル基をその主鎖中又はその末端に有するポリプロピレン樹脂であれば特に限定されない。アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、ポリプロピレン樹脂を、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤（アルコキシシラン化合物）で変性することで調製されたものであってもよい。すなわち、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤が、ポリプロピレン樹脂にグラフト化反応したものとできる。アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、後述する、エチレン性不飽和基を含有する基とアルコキシシリル基とを有するシランカップリング剤によるポリプロピレン樹脂のグラフト変性物であることが好ましい。アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、常法により合成でき、市販品を使用してもよい。

[0016] 上記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製に用いる変性前のポリプロピレン樹脂としては、後述するシランカップリング剤のグラフト化反応可能な部位と有機過酸化物の存在下でグラフト化反応可能な部位を有するものが好ましい。このようなグラフト化反応可能な部位としては、特に制限されないが、例えば、炭素鎖中の不飽和結合部位、水素原子を有する炭素原子が挙げられる。

上記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製に用いるポリプロピレン樹脂原料としては、上述のポリプロピレン樹脂Aを用いることができる。

[0017] 上記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製に用いるシランカップリング剤は、グラフト化のための官能基を有するアルコキシシラン化合物が好ましい。シランカップリング剤としては、有機過酸化物の分解により生じたラジカルが存在下で、ポリプロピレン樹脂にグラフト化反応しうる部位

(基又は原子)と、アルコキシシリル基とを有するものを使用することができる。ポリプロピレン樹脂にグラフト化反応しうる部位としては、エチレン性不飽和基を含有する基が挙げられる。エチレン性不飽和基を含有する基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシアルキレン基、p-スチリル基等が挙げられる。アルコキシシリル基としては、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、モノアルコキシシリル基のいずれの形態でもよく、トリアルコキシシラン化合物を用いることが好ましい。アルコキシシリル基のアルコキシ基は、炭素原子数1～6が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。シランカップリング剤は、エチレン性不飽和基を含有する基とアルコキシシリル基とを有するものが好ましい。シランカップリング剤は、1種類を用いても、2種類以上を用いてもよい。

上記シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルジメトキシエトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルジエトキシブトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン等のビニルシラン化合物、(メタ)アクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(メチルジメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(メトキシジメチルシリル)プロピル等の(メタ)アクリルシラン化合物等が挙げられる。

中でも、ビニルトリメトキシシラン又は(メタ)アクリル酸(トリメトキシシリル)アルキルが特に好ましく、(メタ)アクリル酸(トリメトキシシリル)アルキル及びビニルトリメトキシシランの少なくとも1種を用いることができる。(メタ)アクリル酸(トリメトキシシリル)アルキルのアルキル基は、炭素原子数1～10が好ましく、1～6がより好ましく、2～4が

さらに好ましく、プロピルが特に好ましい。引張強度を高める観点からは、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピルを用いることが好ましい。

[0018] 上記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製に用いる有機過酸化物は、少なくとも熱分解によりラジカルを発生する化合物を用いることができる。このラジカルがポリプロピレン樹脂ないしシランカップリング剤から水素原子を引き抜き、シランカップリング剤とポリプロピレン樹脂とのラジカル反応（グラフト化反応、付加反応）を生起させ、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を生じる。

有機過酸化物としては、ラジカル重合反応に通常用いられるものを広く用いることができる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド（DCP）、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン又は2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3が好ましい。有機過酸化物は、1種類を用いても、2種類以上を用いてもよい。

有機過酸化物の分解温度は、80～195℃が好ましく、125～180℃が特に好ましい。本発明において、有機過酸化物の分解温度とは、単一組成の有機過酸化物を加熱したとき、1分間のうちある一定の温度又は温度域でそれ自身が2種類以上の化合物に分解して濃度（質量）が半分となる温度（1分間半減期温度）を意味する。具体的には、DSC法等の熱分析により求めることができる。

[0019] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製において、ポリプロピレン樹脂に対するシランカップリング剤のグラフト化率は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂におけるシランカップリング剤のグラフト化率は、例えば、0.1～20質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましく、2～5質量%であることが特に好ましい。グラフト化率とは、ポリプロピレン100質量部（100%）に対するグラフト構造の部数（%）を意味

する。

グラフト化率は、有機過酸化物の種類又は含有量、原料とするポリプロピレン樹脂やシランカップリング剤の種類や使用量等によって、所定の範囲に設定できる。

グラフト化率は、熱キシレン中で加熱溶解させたアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を、アセトン中に滴下し再沈殿することで未反応のモノマー成分を除去し、このようにして再沈殿精製したアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂に対してFT-IRを測定すると、ポリプロピレン由来のピークとグラフト構造由来のピークの強度比により、ポリプロピレン100質量%にグラフトしたグラフト構造を質量%換算で算出することができる。FT-IRにおいてアルコキシシリル基由来のピークとしては、 1100 cm^{-1} 付近にSi-O非対称伸縮振動由来のピーク、 803 cm^{-1} 付近にSi-O変角振動由来のピーク、 1193 cm^{-1} にSi-C伸縮振動由来のピークを検出することができる。

[0020] 上記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の好ましい形態は、その調製に用いるシランカップリング剤の種類の観点から、ビニルシラン化合物を用いて調製されたアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の態様（第一態様）と、（メタ）アクリルシラン化合物を用いて調製されたアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の態様（第二態様）とに区別することができる。

[0021] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は、その主鎖に、ビニル基を有する反応助剤がさらにグラフト化したものであってもよい。この形態は、第一態様及び第二態様のアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂のいずれにも採用することができるが、第二態様のアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の場合に好ましい。

ビニル基を有する反応助剤としては、ビニル基を有し、かつラジカルの共鳴安定化効果がある置換基を有する化合物（上記シランカップリング剤に相当するものを除く）であれば特に限定されない。ここで化合物とは、その構造中に繰り返し単位を有する主鎖を有する形態を含まない意味である。

ビニル基を有する反応助剤のQ値は特に限定されず、0.010以上とでき、0.49～5.00であることが好ましく、0.54～5.00であることがより好ましく、0.54～4.38であることがより好ましく、0.8～4.38であることがより好ましく、0.96～4.38であることがより好ましい。ここでQ値とは、2種類のモノマーによるラジカル共重合反応における、モノマーの共鳴効果に関するパラメータをいう。本発明において、各反応助剤の具体的なQ値は、「プラスチック素材辞典」Q-e値 (<https://www.plastics-material.com/q-e%580%a4/>) 等の文献の記載に基づくものである。Q値の、ラジカル重合反応における意義については、大津隆行、モノマーの構造と反応性 経験的パラメータとラジカル重合反応性、有機合成化学、第28巻第12号、p. 1183-1196、1970を参照することができる。この文献には、Q値が大きい共役モノマーはモノマーとして高反応性であるがそのラジカルは低反応性であること、Q値の小さい非共役モノマーはモノマーとして低反応性であるがそのラジカルは高反応性であることが記載されている。また、Q値はスチレンを基準1.0としてスチレンとのラジカル共重合反応における生長反応の反応速度定数から計算できることなどが記載されている。この文献に記載の方法を参照して、上記「プラスチック素材辞典」等の文献にQ値の記載のない化合物のQ値を求めることができる。

以下に、ビニル基を有する反応助剤の具体例を、そのQ値と共に記載する。一部の反応助剤についてはQ値を記載していない。

ビニル基を有する反応助剤としては、具体的には、スチレン化合物、ビニルピリジン化合物、アクリロニトリル (Q値: 0.48)、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、脂肪酸ビニルエステル等を使用することができる。

スチレン化合物としては、スチレン (Q値: 1.00)、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン (Q値: 1.57)、4-メチルスチレン (Q値: 1.10)、 α -メチルスチレン (Q値: 0.97) 等が挙げられる。

ビニルピリジン化合物としては、4-ビニルピリジン（Q値：2.47）等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、メタクリル酸グリシジル（Q値：0.96）、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル（Q値：4.38）等が挙げられる。

脂肪酸ビニルエステルとしては、ラウリン酸ビニル（Q値：0.011）等が挙げられる。

機械強度を高める観点からは、ビニル基を有する反応助剤は、Q値が0.54～5.00である反応助剤であることが好ましい。

機械強度を高める観点からは、ビニル基を有する反応助剤は、スチレン化合物、又は（メタ）アクリル酸エステル化合物であることが好ましい。

[0022] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂におけるビニル基を有する反応助剤のグラフト化率は、0.1～20質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。ビニル基を有する反応助剤のグラフト化率は、熱キシレン中で加熱溶解させたアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を、アセトン中に滴下し再沈殿することで未反応のモノマー成分を除去し、FT-IRを測定すると、ポリプロピレンにグラフトした、ビニル基を有する反応助剤のモノマー量を質量%換算で算出することができる。

[0023] グラフト反応においてビニル基を有する反応助剤を共存させたアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂においては、樹脂が安定化したり、シランカップリング剤のグラフト反応が効率化したりすると考えられる。その理由は定かではないが、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製時において、これらの反応助剤がポリプロピレン樹脂にグラフトすると、ポリプロピレン樹脂に生じたポリマーラジカルを共鳴安定化しグラフト反応の副反応であるポリプロピレンの鎖切断を抑制したり、（メタ）アクリルシラン化合物との共重合反応によりシランカップリング剤の導入効率が高められたりすることが一因と考えられる。

[0024] （セルロース繊維）

本発明で使用するセルロース繊維の由来は特に限定されず、例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農作物残廃物（例えば、麦や稲などの藁、とうもろこし、綿花などの茎、サトウキビ）、布、再生パルプ、古紙などを原料として得られるセルロース繊維が挙げられる。パルプは、紙の原料ともなるもので、植物から抽出される仮道管を主成分とする。化学的に見ると、主成分は多糖類であり、その主成分はセルロースである。本発明に用いるセルロース繊維としては、木材由来のセルロース繊維が特に好ましい。

また、上記セルロース繊維としては、特に制限なく、任意の製造方法により得られたセルロース繊維を使用することができる。例えば、物理的な力で粉碎処理を行う機械処理や、クラフトパルプ法、サルファイドパルプ法、アルカリパルプ法等の化学処理、これらの処理の併用により得られるセルロース繊維が挙げられる。上記化学処理では、木材等の植物原料から、苛性ソーダなどの薬品を用いることによって、リグニン及びヘミセルロース等を除去し、純粋に近いセルロース繊維を取り出すことができる。このようにして得られるセルロース繊維を、パルプ繊維とも称す。

[0025] 本発明に用いるセルロース繊維としては、機械特性を向上させる点から、化学処理により調製されたセルロース繊維が好ましく、クラフトパルプ法により調製されたセルロース繊維がより好ましい。本発明の樹脂成形体中に含まれるセルロース繊維は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0026] 本発明で使用するセルロース繊維の断面の直径は1～30 μm が好ましく、1～25 μm がより好ましく、5～20 μm がさらに好ましい。また長さ（繊維長）は10～2200 μm が好ましく、50～1000 μm がより好ましい。

[0027] 本発明の樹脂成形体に含まれるセルロース繊維の上記直径の測定は、走査型電子顕微鏡（SEM）や繊維分析計により行うことができる。セルロース繊維の繊維長の測定もSEM観察により行うことができる。繊維長のSEM観察による測定においては、本発明の樹脂成形体中の樹脂成分を熱キシレンを用いて溶出させた残渣をステージの上にのせ、蒸着などの処理を行った上

でSEM観察を行うことにより、繊維長を測定することができる。

[0028] (各成分の含有量)

本発明の樹脂成形体中のポリプロピレン樹脂Aの含有量は、30～99質量%であることが好ましく、50～99質量%であることがより好ましく、60～99質量%であることがより好ましく、70～95質量%であることがさらに好ましい。

樹脂成形体中のアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量は、0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～20質量%であることがより好ましく、1～20質量%であることがさらに好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましく、1～5質量%であることがさらに好ましい。なお、樹脂成形体中のアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量とは、セルロース繊維と脱水縮合物を形成している形態のアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂と、セルロース繊維と脱水縮合物を形成していないアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂との合計量である。他の成分の含有量にもよるが、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量を高めると初期の機械強度は高くなる傾向であり、一方で高温高湿下での耐久性は低下する傾向である。

本発明の樹脂成形体中のセルロース繊維の含有量は、0.9～50質量%であることが好ましく、1～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、5～30質量%であることがより好ましい。他の成分の含有量にもよるが、セルロース繊維の含有量を高めると初期の機械強度は高くなる傾向であり、一方で高温高湿下での耐久性は低下する傾向である。

初期の引張強度を高める観点からは、本発明の樹脂成形体中の各成分の含有量は、以下のようにすることも好ましい。

すなわち、ポリプロピレン樹脂Aの含有量を、25～95質量%とする 것도好ましく、30～90質量%とする 것도好ましく、30～87質量%とする 것도好ましい。アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量

については2～25質量%とすることも好ましく、3～20質量%とすることも好ましい。また、セルロース繊維の含有量は、1～60質量%とすることも好ましく、3～50質量%とすることも好ましく、5～50質量%とすることも好ましく、7～50質量%とすることも好ましく、8～50質量%とすることも好ましい。また、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量に対するセルロース繊維の含有量の比の値（質量比）は、 $[\text{セルロース繊維の含有量}] / [\text{アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂}] = 0.1 \sim 20$ が好ましく、 $[\text{セルロース繊維の含有量}] / [\text{アルコキシシラン変性ポリオレフィン樹脂}] = 1 \sim 10$ がより好ましく、 $[\text{セルロース繊維の含有量}] / [\text{アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂}] = 2 \sim 8$ がさらに好ましい。

[0029] （その他の成分）

本発明の樹脂成形体は、上述したポリプロピレン樹脂A、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維からなる構成でもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で下記成分等を含んでもよい。

例えば、エチレン- α オレフィン共重合体等のエラストマーを追加配合して、樹脂成形体の物性を改質してもよい。

また、本発明の樹脂成形体は、酸化防止剤、光安定剤、ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤、着色剤（染料、有機顔料、無機顔料）、充填剤、滑剤、可塑剤、アクリル加工助剤等の加工助剤、発泡剤、パラフィンワックス等の潤滑剤、表面処理剤、結晶核剤、離型剤、加水分解防止剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、防黴剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を、上記目的を損なわない範囲で適宜含有することができる。

また、後述する、本発明の樹脂成形体の好ましい製造方法により作製された場合等においては、本発明の樹脂成形体は、水、無水マレイン酸等の親水性化合物を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

[0030] （セルロース繊維を含有していることの有無の確認決定方法）

本発明の樹脂成形体中のセルロース繊維の含有の有無は、以下のようにし

て確認することができる。

セルロース繊維のセルロースはⅠ型やⅠⅠ型といった種々の結晶構造を採ることが知られている。天然のセルロースは、Ⅰ α 型（三斜晶）及びⅠ β 型（単斜晶）の結晶構造を有し、植物由来のセルロースは一般的にⅠ β 型結晶を多く含む。

本発明の樹脂成形体は、広角X線回折測定において、散乱ベクトル s が $3.86 \pm 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の位置に回折ピークを有する。この回折ピークは、セルロースのⅠ β 型結晶の（004）面に由来する。すなわち、本発明の樹脂成形体において、セルロース繊維のセルロースの少なくとも一部が結晶構造を有し、その内の少なくとも一部がⅠ β 型結晶である。セルロースの結晶構造中に占めるⅠ β 型結晶以外の結晶構造については特に限定されない。以下、セルロース繊維を「散乱ベクトル s が $3.86 \pm 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の位置に回折ピークを有する成分」ということがある。

セルロース繊維を含有していることは種々の方法から確認することができる。例えば、X線を用いてセルロース繊維中のセルロース結晶由来の回折ピークを観測することで確認することができる。用いるX線の波長により回折ピーク位置が異なるため注意が必要であるが、CuK α 線（ $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ）を用いた場合には、散乱ベクトル s が 3.86 nm^{-1} （ $2\theta = 34.6^\circ$ ）付近にセルロースのⅠ β 型結晶の（004）面由来の回折ピークが観測できる。（004）面の回折をとらえるためには、サンプルを θ 分回転させてX線を入射する必要がある。つまり、CuK α 線を用いる場合にはサンプルステージを $\theta = 17.3^\circ$ 回転させることになる。セルロース結晶由来の回折ピークとしては（004）面よりも内側にそのほかの回折ピークを観測することができるが、ポリプロピレン由来の回折ピークと回折位置がかぶってしまい、明確な回折ピークと判断できないことがある。このため、本明細書においては、セルロース繊維の有無はセルロースのⅠ β 型結晶の（004）面の回折ピークを用いて判断する。

[0031] 〔樹脂成形体の製造方法〕

本発明の樹脂成形体は、少なくとも、ポリプロピレン樹脂A、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維を溶融混合し、得られた溶融混合物（セルロース繊維強化樹脂複合体）を成形することにより得ることができる。すなわち、本発明の樹脂成形体の製造方法は、ポリプロピレン樹脂A、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維を溶融混合し、成形する工程を含む。溶融混合することにより、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂が有するアルコキシシリル基がセルロース繊維の水酸基と脱アルコール縮合反応する、及び／又は、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂のアルコキシシリル基の加水分解により生じるシラノール基とセルロース繊維の水酸基等が脱水縮合する。これらの縮合反応により、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維との密着性（一体性）が高まり、ポリプロピレン樹脂A中へのセルロース繊維の分散性とセルロース繊維の強化作用とを効果的に高めることができる。

また、上記セルロース繊維の強化作用を効率的に高めるために、上記縮合を促進する触媒を使用しても良い。

[0032] 溶融混合の際の、ポリプロピレン樹脂A、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維の各配合量は、上述した樹脂成形体中の含有量となる配合量とする。

上記溶融混合の温度は、樹脂の融点以上の温度であれば特に限定されない。例えば、160～230℃とすることができ、170～210℃がより好ましい。

上記溶融混合温度は、セルロース繊維の熱分解を低減する観点から、250℃以下が好ましく、230℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。

上記溶融混合工程を高温で行う際には、例えば、熱劣化や酸化劣化を抑制する目的で、酸化防止剤等を添加して溶融混合してもよい。

上記溶融混合時間は特に制限されず、適宜設定することができる。

上記溶融混合に用いられる装置としては、樹脂成分の融点以上で溶融混合

が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ブレンダー、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー、一軸もしくは二軸の押出機などが挙げられ、二軸押出機が好ましい。

続く成形工程における取扱性の観点から、得られた溶融混合物は、ペレット状に加工（以降、得られたペレットを、単に「ペレット」とも称す。）することが好ましい。ペレット加工の条件は特に制限されず、常法により行うことができる。例えば、溶融混合物を水冷後、スランドカッター等を用いてペレット状に加工する方法が挙げられる。

なお、溶融混合に先立って、各成分を、ドライブレンド（予め混合）してもよい。ドライブレンドは、特に制限されず、常法に従い行うことができる。

[0033] 上記溶融混合する際にベース樹脂中のセルロースの分散状態を良化させるために、溶融混練前にアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維とをアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の融点未満の温度で前混合したり、セルロース分散助剤の存在下で溶融混合したりしてもよい。セルロース分散助剤の存在下で溶融混合する場合には、混合装置（例えば、押出機）中に、セルロース分散助剤を添加して、ベントにより回収することができる。セルロース分散助剤としては水、無水マレイン酸が好ましく、分離や回収、環境負荷が少なく残留してもセルロースへの悪影響が少ないため水を用いることがより好ましい。

[0034] 上記溶融混合物を成形する方法は、上記溶融混合物を所望の形状に成形できる方法であれば、特に制限されない。例えば、溶融混合物を溶融圧縮成形する方法、射出成形する方法等が挙げられる。溶融混合物をペレット状に加工してから所望の形状に成形してもよい。本発明においては、溶融混合物をペレット状に加工した後に射出成形して成形体を得ることが好ましい。

成形は、溶融混合と同時に又は連続して行うことができる。すなわち、溶融成形の際、例えば射出成形の際に、又はその直前に、各成分を溶融混合する態様が挙げられる。例えば、これらの成分を成形装置内で溶融混合し、次

いで、射出して、所望の形状に成形する一連の工程を採用できる。

[0035] 上記射出成形において、射出温度は、ポリプロピレン樹脂の融点以上の温度であれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレン樹脂を用いる場合、160～230℃とすることができ、170～210℃が好ましい。

上記射出温度は、セルロース繊維の熱分解を低減する観点から、250℃以下が好ましく、230℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。

上記射出成形における射出速度、金型温度、保圧、保圧時間等の条件は、目的に応じて適宜調整することができる。

[0036] 上記溶融圧縮成形において、溶融圧縮温度は、ポリプロピレン樹脂の融点以上の温度であれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレン樹脂を用いる場合、160～230℃とすることができ、170～210℃が好ましい。

上記溶融圧縮温度は、セルロース繊維の熱分解を低減する観点から、250℃以下が好ましく、230℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。

上記溶融圧縮成形における予熱時間、加圧時間、圧力等の条件は、目的に応じて適宜調整することができる。

上記溶融圧縮成形に用いられる装置としては、特に制限されず、例えば、プレス機があげられる。ほかにもシート成形用の押出機を用いたシーティングなどを用いてもよい。

上記シートの形状は特に制限されないが、例えば、ダンベル状に加工することもできる。また、前述の延伸が行いやすい、幅、長さ、厚さ等に適宜調節することができる。例えば、上記シートの厚さは2 mm以下が好ましく、1 mm以下がより好ましい。

[0037] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製は、有機過酸化物の分解により生じたラジカルの存在下で、ポリプロピレン樹脂にシランカップリング剤をグラフト化反応させることにより行うことができる。すなわち、ポリプロピレン樹脂とシランカップリング剤とを、有機過酸化物の存在下で、有

機過酸化物の分解温度以上の温度で溶融混合することにより調製できる。

この調製に用いる原料（ポリプロピレン樹脂、シランカップリング剤、及び有機過酸化物）については上述したとおりである。

上記各成分を溶融混合する温度は、有機過酸化物の分解温度以上、好ましくは〔有機過酸化物の分解温度＋25℃〕～〔有機過酸化物の分解温度＋110℃〕の温度である。上記混合温度であれば、上記成分が溶融し、有機過酸化物が分解してラジカルを生じ、必要なグラフト化反応が十分に進行する。使用する原料にもよるが、溶融混合温度は、160～300℃とすることができ、170～250℃とすることもでき、180～210℃とすることもできる。その他の条件、例えば混合時間は、効率、目的を考慮して適宜設定することができる。

混合に用いる混練装置としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー又は各種のニーダー等が用いられる。

アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製において、原料とするポリプロピレン樹脂100質量部に対するシランカップリング剤の混合量は、0.1～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましく、2～8質量部がより好ましく、2～6質量部がさらに好ましい。

アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製において、原料とするポリプロピレン樹脂100質量部に対する有機過酸化物の添加量は、0.001～10質量部が好ましく、0.01～5質量部がより好ましく、0.05～5質量部がさらに好ましく、0.05～3質量部がさらに好ましく、0.1～2質量部とすることも好ましい。

[0038] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製は、シランカップリング剤として（メタ）アクリルシラン化合物を用いる場合には、ビニル基を有する反応助剤の存在下で行うこともできる。ビニル基を有する反応助剤の存在下で調製することにより、（メタ）アクリルシラン化合物の反応効率を向上することができる。具体的には、ポリプロピレン樹脂と（メタ）アクリルシラン化合物とを有機過酸化物の存在下で、有機過酸化物の分解温度以上の温

度で溶融混合する際に、ビニル基を有する反応助剤を混合する。アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製において、原料とするポリプロピレン樹脂100質量部に対するビニル基を有する反応助剤の添加量は、0.1～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、1～7質量部がさらに好ましく、1.5～5質量部が特に好ましい。

[0039] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製は、上記のポリプロピレン樹脂A、セルロース繊維との溶融混合と同時に行うこともできる。すなわち、ポリプロピレン樹脂Aを、その一部をアルコキシシラン変性させながら、セルロース繊維との脱アルコール／脱水縮合反応も生じながら、成形して、本発明の樹脂成形体を得ることができる。

[0040] 本発明の製造方法においては、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製に引き続いて、上記のポリプロピレン樹脂A、セルロース繊維との溶融混合を行うこともできる。

本発明の製造方法の好ましい形態は、以下のとおりである。

ポリプロピレン樹脂、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維を含むセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法であって、下記工程（a）及び（b）を有するセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

（a）ポリプロピレン樹脂及びシランカップリング剤を、有機過酸化物の存在下で有機過酸化物の分解温度以上で混合し、前記ポリプロピレン樹脂に対して前記シランカップリング剤をグラフト化反応させてアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を調製する工程

（b）前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維とポリプロピレン樹脂とを、前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂と前記セルロース繊維と前記ポリプロピレン樹脂の総量中に占める前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の割合を0.1～20質量%として溶融混合する工程。

上記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製は、シランカップリ

ング剤として（メタ）アクリルシラン化合物を使用する場合（第二態様）は、上述の通り、ビニル基を有する反応助剤の存在下で行うことがより好ましく、スチレン化合物の存在下で行うことがさらに好ましい。

[0041] 〔用途〕

本発明の樹脂成形体は、機械強度及び長期耐久性が求められる、以下の製品、部品及び／又は部材等として用いることができる。例えば、輸送機器（自動車、二輪車、列車、及び航空機など）、ロボットアームの構造部材、アミューズメント用ロボット部品、義肢部材、家電材料、OA機器筐体、情報処理機器、携帯端末、建材、ハウス用フィルム、排水設備、トイレタリー製品材料、各種タンク、コンテナ、シート、包装材、玩具、文具、食品容器、ボビン、チューブ、家具材料（壁材、手すりなど）、靴、及びスポーツ用品などが挙げられる。

[0042] 輸送機器用材料として車両用材料が挙げられる。車両用材料としては、例えば、ダッシュボードトリム、ドアトリム、ピラトリム等のトリム類、メーターパネル、メーターハウジング、グローブボックス、パッケージトレイ、ルーフヘッドライニング、コンソール、インストルメントパネル、アームレスト、シート、シートバック、トランクリッド、トランクリッドロアー、ドアーインナーパネル、ピラー、スペアタイヤカバー、ドアノブ、ライトハウジング、バックトレイ等の内装部品、バンパー、ボンネット、スポイラー、ラジエーターグリル、フェンダー、フェンダーライナー、ロッカーパネル、サイドステップ、ドア・アウターパネル、サイドドア、バックドア、ルーフ、ルーフキャリア、ホイールキャップ・カバー、ドアミラーカバー、アンダーカバー等の外装部品、その他、バッテリーケース、エンジンカバー、燃料タンク、燃料チューブ、給油口ボックス、エアインテークダクト、エアクリーナーハウジング、エアコンハウジング、クーラントリザーブタンク、ラジエーターリザーブタンク、ウインドウ・ウォッシャータンク、インテークマニホールド、ファン及びプーリーなどの回転部材、ワイヤーハーネスプロテクター等の部品、接続箱または又はコネクタ、また、フロントエンドモジ

ュール、フロント・エンドパネル等の一体成形部品等が挙げられる。

実施例

[0043] 本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は本発明で規定すること以外は、これらの実施例に限定されるものではない。

下記実施例及び比較例において、「部」は特に断らない限り、「質量部」を意味する。

[0044] ー使用材料ー

以下に、使用した材料を示す。

<セルロース繊維>

ARBOCEL B400 (商品名)、RETTENMAIER社製

<ポリプロピレン樹脂>

J106MG (商品名)、株式会社プライムポリマー社製

<樹脂変性用モノマー>

メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、東京化成工業株式会社製

ビニルトリメトキシシラン、東京化成工業株式会社製

メタクリル酸グリシジル、東京化成工業株式会社製

<ビニル基を有する反応助剤>

スチレン、純正化学株式会社製

ラウリン酸ビニル、東京化成工業株式会社製

アクリロニトリル、東京化成工業株式会社製

メタクリル酸グリシジル、東京化成工業株式会社製

α -メチルスチレン、東京化成工業株式会社製

メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、東京化成工業株式会社製

<有機過酸化物>

ジクミルパーオキサイド：パークミルD (商品名)、日本油脂株式会社製
、1分間半減期温度175.2℃

<無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂>

無水マレイン酸変性PP（MAH-PP）：リケエイドMG250P（商品名）、理研ビタミン株式会社製

[0045] アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂として、シランカップリング剤によるポリプロピレン樹脂のグラフト変性物を用いて作製した実施例1～11の樹脂成形体、このグラフト変性物以外の変性物を用いて作製した比較例1、2、5の樹脂成形体、及び変性物を用いずに作製した比較例3、4、6～8の樹脂成形体について以下に説明する。

[0046] <実施例1>

ー変性樹脂の調製ー

ベース樹脂としてポリプロピレン樹脂（PP）を、シランカップリング剤としてメタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピルを、反応助剤としてスチレンをそれぞれ用いて、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂（変性樹脂）を下記のようにして調製した。

スクリー径15mm、L/D=45の同方向二軸スクリー押出機（商品名：KZW15TW-45MG-NH、株式会社テクノベル製）にポリプロピレン樹脂を投入し、バレル途中に設けられている液添用ベント部より、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピル（SiMA）、スチレン及びジクミルパーオキシドの混合溶液を、比率が一定になるようにシリンジで滴下しながら混合し、ストランドダイ190℃の設定にてストランド状に押出した。上記混合は、ポリプロピレン樹脂100質量部に対して、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピル（SiMA）5質量部、スチレン3.75質量部及びジクミルパーオキシド0.2質量部が混合されるように調整して行った。冷却およびカッティングを経て、ペレット状の、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピルで変性したポリプロピレン樹脂（SiMA-PP）を得た。

[0047] ー熔融混合及び成形ー

ポリプロピレン樹脂79質量部に対して、SiMA-PP1質量部、セルロース繊維20質量部を添加し、ドライブレンドののち15mm二軸押出機

(商品名：K Z W 1 5 T W - 4 5 M G - N H、株式会社テクノベル社製)に供した。二軸押出機内 1 7 0 ° C で溶融混合し、1 9 0 ° C に設定した押出ダイス(ストランドダイ)から吐出された溶融混合物を、水冷後にストランドカッターを用いてペレット状に加工した。このペレットを十分に乾燥し、次いで射出成形機(商品名：R O B O S H O T α - S 3 0 i A、ファナック株式会社製)に供し J I S - 5 号ダンベル試験片(樹脂成形体)を得た。

[0048] <実施例 2>

実施例 1 において、S i M A - P P の添加量を 3 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 7 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。

[0049] <実施例 3>

実施例 1 において、S i M A - P P の添加量を 5 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 5 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。

[0050] <実施例 4>

実施例 1 において、S i M A - P P の添加量を 5 質量部に変更し、セルロース繊維を 1 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 9 4 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。

[0051] <実施例 5>

実施例 1 において、S i M A - P P の添加量を 5 質量部に変更し、セルロース繊維を 5 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 9 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。

[0052] <実施例 6>

実施例 1 において、S i M A - P P の添加量を 5 質量部に変更し、セルロース繊維を 1 0 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 8 5 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。

[0053] <実施例 7>

実施例 1 において、S i M A - P P の添加量を 7 質量部に変更し、セルロ

ース繊維を30質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を63質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0054] <実施例8>

実施例1において、SiMA-PPを15質量部に変更し、セルロース繊維を40質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を45質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0055] <実施例9>

実施例1において、SiMA-PPを20質量部に変更し、セルロース繊維を50質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を30質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0056] <実施例10>

実施例1において、「変性樹脂の調製」で用いたシランカップリング剤をビニルトリメトキシシラン(VTMS)に変更し、さらにスチレンを添加せずに、ビニルトリメトキシシランで変性したポリプロピレン樹脂(VTMS-PP)を得、変性樹脂としてVTMS-PPを5質量部用い、ポリプロピレン樹脂を75質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0057] <実施例11>

実施例3において、「変性樹脂の調製」で、スチレンを添加せずに変性したSiMA-PPを使用した以外は、実施例3と同様にして樹脂成形体を得た。

[0058] <比較例1>

実施例1において、「溶融混合及び成形」で用いたSiMA-PPを無水マレイン酸変性ポリプロピレンPP(MAH-PP)に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0059] <比較例2>

実施例1において、「変性樹脂の調製」で用いたシランカップリング剤をメタクリル酸グリシジル(GMA)に変更し、さらにスチレンを添加せずに

メタクリル酸グリシジルで変性したポリプロピレン樹脂（GMA-PP）を得、変性樹脂としてGMA-PPを5質量部使用し、ポリプロピレン樹脂を75質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0060] <比較例3>

実施例1において、「溶融混合及び成形」において変性樹脂を添加せず、ポリプロピレン樹脂を80質量部、セルロース繊維を20質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0061] <比較例4>

セルロース繊維20質量%、SiMA1質量%の水分散液を作製し、2時間室温で攪拌処理した。処理後の水分散液をろ過し、ろ物として残ったセルロース繊維を水で2回ろ過することで未反応シランカップリング剤を洗い流した。洗浄後に回収したセルロース繊維は、恒温槽内にて120℃で終夜乾燥させた。このようにしてシランカップリング剤で表面処理したセルロース繊維を得た。

実施例1において、「溶融混合及び成形」において変性樹脂を添加せず、ポリプロピレン樹脂を80質量部に変更し、セルロース繊維20質量部を、上記のシランカップリング剤で表面処理したセルロース繊維20質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0062] <比較例5>

実施例1において、「変性樹脂の調製」で用いたベース樹脂を高密度ポリエチレン樹脂（HDPE）に変更し、シランカップリング剤をビニルトリメトキシシラン（VTMS）に変更し、スチレンを添加せずにビニルトリメトキシシランで変性した高密度ポリエチレン樹脂（VTMS-HDPE）を得、変性樹脂としてVTMS-HDPEを5質量部用い、ポリプロピレン樹脂79質量部をHDPE75質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。

[0063] <比較例6>

実施例1において、「変性樹脂の調製」で用いたベース樹脂を高密度ポリ

エチレン樹脂（HDPE）に変更し、シランカップリング剤をビニルトリメトキシシラン（VTMS）に変更し、スチレンとジクミルパーオキサイド（過酸化物）を添加せずに、ビニルトリメトキシシランと高密度ポリエチレン樹脂との熔融混合物（VTMS／HDPE）を得、変性樹脂に代えてこの熔融混合物を5質量部用い、ポリプロピレン樹脂79質量部をHDPE75質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。上記熔融混合物では、VTMSのエチレン性不飽和基を介したHDPEへのグラフト重合反応は生じず、したがって、アルコキシシラン変性ポリエチレン樹脂は生じていない。VTMSは、その官能基を介してセルロース繊維やポリエチレン樹脂と相互作用しているものである。

[0064] ＜比較例7＞

実施例1において、「変性樹脂の調製」で用いたシランカップリング剤をビニルトリメトキシシラン（VTMS）に変更し、さらにスチレンとジクミルパーオキサイド（過酸化物）を添加せずに、ビニルトリメトキシシランとポリプロピレン樹脂との熔融混合物（VTMS／PP）を得、変性樹脂に代えてこの熔融混合物を5質量部用い、ポリプロピレン樹脂を75質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。上記熔融混合物では、VTMSのエチレン性不飽和基を介したポリプロピレン樹脂へのグラフト重合反応は生じず、したがって、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂は生じていない。VTMSは、その官能基を介してセルロース繊維やポリプロピレン樹脂と相互作用しているものである。

[0065] ＜比較例8＞

比較例5において、変性樹脂を添加せず、高密度ポリエチレン樹脂を80質量部、セルロース繊維を20質量部に変更した以外は、比較例5と同様にして樹脂成形体を得た。

[0066] 得られたダンベル試験片（樹脂成形体）について、下記試験を行い、その結果を表1に示した。

[0067] [引張強度試験]

機械強度の指標として、引張強度を評価した。

上記で得られたダンベル試験片に対して、JIS規格K7161に基づきオートグラフ精密万能試験機（株式会社島津製作所製）を用いて引張試験を行い、引張強度（MPa）を測定した。試験条件は、室温（25℃）で、標線間距離60mm、引張速度50mm/分とした。

[0068] [耐久性試験]

高温高湿下での耐久性の指標として、湿熱処理前後の引張強度の変化を評価した。

この試験は、JIS規格D0203に記載の自動車部品の耐湿及び耐水試験方法に基づくものである。

上記で得られたダンベル試験片を恒温恒湿槽（商品名：PSL-2J、ESPEC株式会社製）に入れ、温度85℃、相対湿度95%環境下に1000時間静置した。恒温恒湿槽から取り出したダンベル試験片を100℃で24時間乾燥させた後、温度25℃、相対湿度50%環境下に7日間静置した。このようにして、ダンベル試験片の湿熱処理品を得た。

湿熱処理後のダンベル試験片について、上記引張強度試験に沿って引張試験を行った。温度85℃、相対湿度95%環境下に晒す前（湿熱処理前）における引張強度を σ_{0h} 、湿熱処理品の引張強度を σ_{1000h} とし、湿熱処理前のダンベル試験片の引張強度に対する、ダンベル試験片の湿熱処理品の引張強度の比の値（ $\sigma_{1000h}/\sigma_{0h}$ 、引張強度比）を算出した。

湿熱処理前後の引張強度比 $\sigma_{1000h}/\sigma_{0h}$ が1であることは、湿熱処理後にも湿熱処理前（初期）の引張強度をそのまま維持していることを意味する。さらに、引張強度比が0.1低下することは、湿熱処理後に、引張強度が10%低下することを意味する。ここで、上記湿熱処理1000時間の加速劣化試験による劣化は、10℃半減則に則り実環境においては7年相当の使用期間での劣化に相当する。自動車部品のように設計寿命が長い（例えば、10年以上）長期耐久部材においては、設計した力学強度が、使用期間中に10%を超えて低下することは、長期信頼性に劣ると判断されることがある。

。このため、長期耐久部材に適用する観点からは、引張強度比は0.9以上であることが好ましい。

[0069] 各ダンベル試験片について、好ましい特性として、外観品質（湿熱所前及び処理後）についても評価した。

[0070] [外観観察]

上記で得られたダンベル試験片（湿熱処理前）の全体の外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：平面視において最大径3mm以上の斑点が観察されなかった。

B：平面視において最大径3mm以上の斑点が1～3個認められた。

C：平面視において最大径3mm以上の斑点が4個以上生じ、及び／又は、表面に溶出物によるべたつきが発生した。

「最大径」とは、平面視において、斑点の外周上のある一点から別の一点までの、斑点の内部を通る直線上の距離が最大となる当該距離を意味する。

[0071] [湿熱処理後の外観観察]

上記湿熱処理後のダンベル試験片の全体の外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：平面視において最大径3mm以上の斑点が観察されなかった。

B：平面視において最大径3mm以上の斑点が1～3個認められた。

C：平面視において最大径3mm以上の斑点が4個以上生じ、及び／又は、表面に溶出物によるべたつきが発生した。

[0072]

[0073] [表1-2]

表 1 の続き

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
変性樹脂	種類	MAH-PP	GMA-PP	—	VTMS -HDPE	VTMS/HDPE (過酸化剤非添加)	VTMS/PP (過酸化剤非添加)	—
	含有量 [質量部]	1	5	0	5	5	5	0
セルローズ繊維	含有量 [質量部]	20	20	20 (ジアンカッブ°リンク°剤 処理セルローズ)	20	20	20	20
	種類	PP	PP	PP	HDPE	HDPE	PP	HDPE
ベース樹脂	含有量 [質量部]	79	75	80	75	75	75	80
	引張強度 (σ_{0h}) [MPa]	45.5	37.2	36.7	34.3	34.0	36.9	32.1
湿熱処理後の引張強度 (σ_{1000h}) [MPa]		39.1	37.6	37.4	35.0	34.5	37.3	33.1
	$\sigma_{1000h}/\sigma_{0h}$	0.86	1.01	1.02	1.02	1.01	1.01	1.03
湿熱処理前の外観		A	A	A	A	A	A	A
湿熱処理後の外観		C	B	A	A	A	A	A

備考)

PP：ポリプロピレン樹脂
SiMA-PP：メタクリル酸 3 - (トリメトキシシリル) プロピルでグラフト変性したポリプロピレン樹脂
VTMS-PP：ビニルトリメトキシシランでグラフト変性したポリプロピレン樹脂
MAH-PP：無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂
GMA-PP：メタクリル酸グリシジルで変性したポリプロピレン樹脂
VTMS-HDPE：ビニルトリメトキシシランで高密度ポリエチレン樹脂
VTMS/HDPE：ビニルトリメトキシシランと高密度ポリエチレン樹脂との溶融混合物
VTMS/PP：ビニルトリメトキシシランとポリプロピレン樹脂との溶融混合物

- [0074] 表 1 に示す結果から明らかなように、本発明で規定する組成を満たさない比較例の樹脂成形体は、初期の引張強度と耐久性の両立を高いレベルで実現することができない。
- [0075] 比較例 1 に示した無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を添加した樹脂成形体は、初期の引張強度が比較例 3 に示した変性 PP を添加していない樹脂成形体よりも高いが、 $\sigma_{1000h} / \sigma_{0h}$ が 0.90 を下回り、湿熱処理後に最大径 3 mm を超える斑点 4 個以上と溶出物によるべたつきという外観不良も見られた。比較例 1 のように、無水マレイン酸変性樹脂を添加したセルロース繊維強化樹脂は、無水マレイン酸変性樹脂由来のコハク酸無水物基がセルロース繊維の水酸基とエステル結合を形成すると考えられ、実際に初期の引張強度には優れている。一方、湿熱処理により、セルロース繊維と無水マレイン酸変性樹脂間のエステル結合が加水分解により切断されたり、無水マレイン酸変性樹脂のコハク酸無水物基が酸を発生したりすることでセルロース繊維の劣化が進みやすく、耐久性には劣る結果になったと考えられる。
- [0076] 比較例 2 の樹脂成形体は、耐久性は高いが、初期の引張強度が比較例 3 と同程度であり、セルロース繊維による補強作用を十分に得られていない。比較例 2 のように、メタクリル酸グリシジルで変性したポリプロピレン樹脂（エポキシ変性ポリプロピレン樹脂ともいう）を添加したセルロース繊維強化樹脂は、エポキシ変性ポリプロピレン樹脂由来のエポキシ基とセルロース繊維との界面密着が不十分であると考えられる。
- [0077] 比較例 3 の樹脂成形体は、セルロース繊維による補強作用を十分に得られていない。これは、セルロース繊維とポリプロピレン樹脂との界面密着性に劣るためと考えられる。
- [0078] 比較例 4 の樹脂成形体は、特許文献 2 を参考にシランカップリング剤で表面改質したセルロース繊維を用いているが、初期の引張強度は比較例 3 と同程度でありセルロース繊維による補強作用を十分に得られていない。比較例 4 のように、セルロース繊維をシランカップリング剤で表面改質する場合は、ポリプロピレン樹脂側は、セルロース繊維－ポリプロピレン樹脂間の密着

力に寄与する官能基を有していない。このため、シランカップリング剤はセルロース繊維の分散材としてしか作用せず、セルロース繊維－ポリプロピレン樹脂間の界面の密着性の向上には制約があるものと考えられる。

[0079] 比較例 5 及び 6 の樹脂成形体は、特許文献 5 を参考にシラン含有ポリマーとして V T M S－H D P E 又は V T M S／H D P E を用いているが、初期の引張強度は V T M S－H D P E 又は V T M S／H D P E を添加していない比較例 8 と同程度であり、セルロース繊維による補強作用を十分に得られていない。

[0080] 比較例 7 の樹脂成形体は、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の作製時に過酸化物を添加していない組成で、初期の引張強度は比較例 3 と同程度である。比較例 7 のように、シランカップリング剤がポリプロピレンにグラフトしていない場合は、ポリプロピレンとセルロース繊維の界面が十分に密着せず、セルロース繊維による補強作用が十分に得られない。

[0081] これに対して、本発明の規定を満たす樹脂成形体は、初期の引張強度が比較例 3 に対して高く、また、この高い引張強度を、1 0 0 0 時間の湿熱処理後にも高い水準で維持 ($\sigma_{1000h} / \sigma_{0h}$ が 0. 9 0 以上) していることが分かる。このように、本発明の樹脂成形体は、自動車部品や構造部材に適用しうる初期の引張強度を示し、かつその引張強度を高温高湿下でも長期にわたって維持できる。本発明の樹脂成形体が上述の優れた作用効果を示すのは、相溶化剤としてアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を採用したことにより、セルロース繊維の補強作用を引き出せるだけでなく、セルロース繊維の劣化を抑制して、補強作用を持続できるためと考えられる。

[0082] 次に、実施例 1 3～1 8 として、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製時に用いるシランカップリング剤を（メタ）アクリル酸（トリメトキシシリル）アルキルとした態様において、併用するビニル基を有する反応助剤の種類を変更した実施例を示す。実施例 1 2 は、ビニル基を有する反応助剤を使用しない実施例である。

[0083] <実施例 1 2>

実施例 1 において、「変性樹脂の調製」で、スチレンを添加せずに変性した S i M A - P P を使用し、S i M A - P P を 1 0 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。

[0084] <実施例 1 3>

実施例 1 において、「変性樹脂の調製」で、スチレンをラウリン酸ビニル 8. 1 5 質量部に変更して変性した S i M A - P P を使用し、S i M A - P P を 1 0 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。なお、ラウリン酸ビニルの Q 値は 0. 0 1 1 であり、添加量は、実施例 1 のスチレンと等モル量とした。

[0085] <実施例 1 4>

実施例 1 において、「変性樹脂の調製」で、スチレンをアクリロニトリル 1. 9 1 質量部に変更して変性した S i M A - P P を使用し、S i M A - P P を 1 0 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。なお、アクリロニトリルの Q 値は 0. 4 8 であり、添加量は、実施例 1 のスチレンと等モル量とした。

[0086] <実施例 1 5>

実施例 1 において、「変性樹脂の調製」で、スチレンをメタクリル酸グリシジル 5. 1 3 質量部に変更して変性した S i M A - P P を使用し、S i M A - P P を 1 0 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。なお、メタクリル酸グリシジルの Q 値は 0. 9 6 であり、添加量は、実施例 1 のスチレンと等モル量とした。

[0087] <実施例 1 6>

実施例 1 において、「変性樹脂の調製」で、スチレンを α -メチルスチレン 4. 2 5 質量部に変更して変性した S i M A - P P を使用し、S i M A - P P を 1 0 質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を 7 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。なお、 α -メチルスチレン

のQ値は0.97であり、添加量は、実施例1のスチレンと等モル量とした。

[0088] <実施例17>

実施例1において、SiMA-PPを10質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を70質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。なお、スチレンのQ値は1.00である。

[0089] <実施例18>

実施例1において、「変性樹脂の調製」で、スチレンをメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル5.19質量部に変更して変性したSiMA-PPを使用し、SiMA-PPを10質量部に変更し、ポリプロピレン樹脂を70質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂成形体を得た。なお、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルのQ値は4.38であり、添加量は、実施例1のスチレンと等モル量とした。

[0090] 得られたダンベル試験片（樹脂成形体）について、上記の〔引張強度試験〕、〔耐久性試験〕、〔外観観察〕、及び〔湿熱処理後の外観観察〕を行い、その結果を表2に示した。

[0091]

[表2]

表 2

	種類	実施例 12		実施例 13		実施例 14		実施例 15		実施例 16		実施例 17		実施例 18	
		反 応 助 剤	種 類	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP	SiMA-PP
変性樹脂	含有量 [質量部]	-	Q 値	なし	ラウリン酸ビニル	アクリロニトリル	メタクリル酸グリシジル	α-メチルスチレン	スチレン	メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル	4.38				
	含有量 [質量部]	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
セルロース繊維	含有量 [質量部]	20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ベース樹脂	種類	PP		PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	含有量 [質量部]	70		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
引張強度 (σ_{0h}) [MPa]		44.9		45.4	45.0	45.0	50.5	48.6	48.0	46.8					
湿熱処理後の引張強度 (σ_{1000h}) [MPa]		42.2		42.7	41.8	41.8	47.4	46.6	45.6	44.4					
$\sigma_{1000h}/\sigma_{0h}$		0.94		0.94	0.93	0.93	0.94	0.96	0.95	0.95					
湿熱処理前の外観		A		A	A	A	A	A	A	A					
湿熱処理後の外観		A		A	A	A	A	A	A	A					

備考)

PP：ポリプロピレン樹脂

SiMA-PP：メタクリル酸 3-（トリメトキシシリル）プロピルでグラフト変性したポリプロピレン樹脂

SiMAのQ値 (Q_{SiMA})：1.08

[0092] 本発明の規定を満たす実施例 12～18 の樹脂成形体は、初期の引張強度が比較例 3 に対して高く、また、この高い引張強度を、1000 時間の湿熱処理後にも高い水準で維持 ($\sigma_{1000h} / \sigma_{0h}$ が 0.90 以上) していることが分かる。

実施例 13、実施例 14 の樹脂成形体は、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の作製時にビニル基を有する反応助剤を用いているが、その初期の引張強度は、ビニル基を有する反応助剤を用いていない実施例 12 の樹脂成形体と、同程度である。実施例 13 及び 14 において用いた反応助剤はその Q 値がプロピレンの Q 値 0.009 とメタクリル酸 3- (トリメトキシシリル) プロピルの Q 値 1.08 の中央値である 0.54 未満であるが、反応助剤の Q 値が 0.54 未満の場合は、反応助剤がラジカル化しにくく、SiMA モノマーが反応助剤を介さずにポリプロピレン樹脂にグラフトしやすいと考えられる。それゆえ SiMA モノマーのグラフト化率が反応助剤を用いない場合と比べて向上せず、セルロース繊維による補強作用の向上は限定的であったものと考えられる。

一方、実施例 15～18 の樹脂成形体は、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の作製時にビニル基を有する反応助剤を用いている。これらの場合、初期の引張強度は、ビニル基を有する反応助剤を用いていない実施例 12 の樹脂成形体と比べ向上している。実施例 15～18 において用いた反応助剤は、その Q 値が 0.54～5.00 以下であり、反応助剤がポリプロピレン樹脂にグラフトしやすいものと考えられる。それゆえポリプロピレン樹脂にグラフトした反応助剤が SiMA モノマーと重合し、SiMA モノマーのグラフト化率が高まるなどして、セルロース繊維による補強作用をより効果的に引き出すことができたと考えられる。

[0093] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0094] 本願は、2020年7月13日に日本国で特許出願された特願2020-119781に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン樹脂、アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂、及びセルロース繊維を含むセルロース繊維強化樹脂複合体を成形してなるセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項2] 前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂が、エチレン性不飽和基を含有する基とアルコキシシリル基とを有するシランカップリング剤によるポリプロピレン樹脂のグラフト変性物である、請求項1に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項3] 前記シランカップリング剤が、ビニルトリメトキシシランである、請求項2に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項4] 前記シランカップリング剤が、（メタ）アクリル酸（トリメトキシシリル）アルキルである、請求項2に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項5] 前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂が、前記シランカップリング剤及びビニル基を有する反応助剤によるポリプロピレン樹脂のグラフト変性物である、請求項4に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項6] 前記ビニル基を有する反応助剤のQ値が0.010～5.00である、請求項5に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項7] 前記ビニル基を有する反応助剤のQ値が0.54～5.00である、請求項5に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項8] 前記ビニル基を有する反応助剤が、スチレン化合物及び（メタ）アクリル酸エステル化合物の少なくとも1種である、請求項5～7のいずれか1項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項9] 前記ビニル基を有する反応助剤が、スチレン化合物である、請求項5～8のいずれか1項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。
- [請求項10] 前記セルロース繊維強化樹脂成形体中、前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の含有量が0.1～20質量%である、請求項1

～ 9 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体。

[請求項11] 下記工程（a）及び（b）を有する請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

（a）ポリプロピレン樹脂及びシランカップリング剤を、有機過酸化物の存在下で有機過酸化物の分解温度以上で混合し、前記ポリプロピレン樹脂に対して前記シランカップリング剤をグラフト化反応させてアルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂を調製する工程

（b）前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂とセルロース繊維とポリプロピレン樹脂とを、前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂と前記セルロース繊維と前記ポリプロピレン樹脂の総量中に占める前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の割合を 0.1 ～ 20 質量％として溶融混合する工程

[請求項12] 前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製を、ビニル基を有する反応助剤の存在下で行う、請求項 11 に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

[請求項13] 前記アルコキシシラン変性ポリプロピレン樹脂の調製を、スチレン化合物の存在下で行う、請求項 12 に記載のセルロース繊維強化樹脂成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 255/02 (2006.01)i; C08J 3/205 (2006.01)i; C08L 1/00 (2006.01)i; C08L 23/12 (2006.01)i; C08L 51/00 (2006.01)i; C08J 5/04 (2006.01)i

FI: C08J5/04 CES; C08F255/02; C08L51/00; C08L1/00; C08L23/12;
C08J3/205 CEP

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)

C08F255/02; C08J3/205; C08L1/00; C08L23/12; C08L51/00; C08J5/04

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/053817 A1 (GUNMA UNIVERSITY) 08 May 2008 (2008-05-08) claims, paragraphs [0028]-[0031],	1, 2, 4-7, 10-12
Y	[0056]-[0058], examples	3
Y	JP 2011-251455 A (PANASONIC CORP.) 15 December 2011 (2011-12-15) claims, paragraphs [0030], [0032], [0033], [0049]-[0061], examples	3
A	JP 2010-202797 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 16 September 2010 (2010-09-16) claims, examples, entire text	1-13
A	JP 2013-209633 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 10 October 2013 (2013-10-10) claims, examples, entire text	1-13



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

"I" 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
27 August 2021 (27.08.2021)

Date of mailing of the international search report
07 September 2021 (07.09.2021)

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/JP2021/026172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107915897 A (SICHUAN XINDA ENTERPRISE GROUP CO., LTD.) 17 April 2018 (2018-04-17) claims, examples	1-13
A	JP 08-283475 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 29 October 1996 (1996-10-29) claims, examples, entire text	1-13
A	JP 2001-192467 A (TOBE CO., LTD.) 17 July 2001 (2001-07-17) claims, examples, entire text	1-13
A	JP 2019-026658 A (KAO CORP.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, examples, entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026172

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2008/053817 A1	08 May 2008	JP 2010-150559 A US 2010/0029809 A1 claims, paragraphs [0032]-[0033], [0054]-[0056], examples CN 101563404 A (Family: none)	
JP 2011-251455 A	15 Dec. 2011	WO 2010/100836 A1 claims, examples (Family: none)	
JP 2010-202797 A	16 Sep. 2010	(Family: none)	
JP 2013-209633 A	10 Oct. 2013	(Family: none)	
CN 107915897 A	17 Apr. 2018	(Family: none)	
JP 08-283475 A	29 Oct. 1996	(Family: none)	
JP 2001-192467 A	17 Jul. 2001	(Family: none)	
JP 2019-026658 A	21 Feb. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 255/02(2006.01)i; C08J 3/205(2006.01)i; C08L 1/00(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)i; C08L 51/00(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i FI: C08J5/04 CES; C08F255/02; C08L51/00; C08L1/00; C08L23/12; C08J3/205 CEP		
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）） C08F255/02; C08J3/205; C08L1/00; C08L23/12; C08L51/00; C08J5/04 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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
X	WO 2008/053817 A1 (国立大学法人群馬大学) 08.05.2008 (2008-05-08) 特許請求の範囲、[0028] - [0031]、[0056] - [0058]、 実施例	1, 2, 4-7, 10-12
Y		3
Y	JP 2011-251455 A (パナソニック株式会社) 15.12.2011 (2011-12-15) 特許請求の範囲、[0030]、[0032]、[0033]、[0049] - [0061]、実施例	3
A	JP 2010-202797 A (トヨタ自動車株式会社) 16.09.2010 (2010-09-16) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13
A	JP 2013-209633 A (三洋化成工業株式会社) 10.10.2013 (2013-10-10) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13
A	CN 107915897 A (SICHUAN XINDA ENTERPRISE GROUP CO., LTD.) 17.04.2018 (2018- 04-17) Claims and Examples	1-13
☒ 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、一般的な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抵 触するものではなく、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 27.08.2021		国際調査報告の発送日 07.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大▲わき▼ 弘子 4F 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 08-283475 A (三洋化成工業株式会社) 29.10.1996 (1996 - 10 - 29) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13
A	JP 2001-192467 A (戸部商事株式会社) 17.07.2001 (2001 - 07 - 17) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13
A	JP 2019-026658 A (花王株式会社) 21.02.2019 (2019 - 02 - 21) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026172

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2008/053817	A1	08.05.2008	JP 2010-150559 A US 2010/0029809 A1 Claims、[0032]－ [0033]、[00 54]－[0056]、 Examples CN 101563404 A	
JP	2011-251455	A	15.12.2011	(ファミリーなし)	
JP	2010-202797	A	16.09.2010	WO 2010/100836 A1 Claims and Examples	
JP	2013-209633	A	10.10.2013	(ファミリーなし)	
CN	107915897	A	17.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	08-283475	A	29.10.1996	(ファミリーなし)	
JP	2001-192467	A	17.07.2001	(ファミリーなし)	
JP	2019-026658	A	21.02.2019	(ファミリーなし)	