

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7547040号  
(P7547040)

(45)発行日 令和6年9月9日(2024.9.9)

(24)登録日 令和6年8月30日(2024.8.30)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 B	15/00 (2006.01)	C 0 8 B	15/00
D 2 1 H	11/18 (2006.01)	D 2 1 H	11/18
D 2 1 H	11/20 (2006.01)	D 2 1 H	11/20
C 0 8 B	3/20 (2006.01)	C 0 8 B	3/20
C 0 8 B	1/08 (2006.01)	C 0 8 B	1/08
請求項の数 13 (全32頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2019-191926(P2019-191926)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	令和1年10月21日(2019.10.21)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65)公開番号	特開2021-66779(P2021-66779A)	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(43)公開日	令和3年4月30日(2021.4.30)	(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
審査請求日	令和4年10月11日(2022.10.11)	(74)代理人	100142387 弁理士 齋藤 都子
		(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
		(72)発明者	河原 一文 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微細セルロース繊維及び樹脂複合体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

微細セルロース繊維であって、  
前記微細セルロース繊維中のアルカリ可溶多糖類平均含有率が、12.5質量%以下であり、  
前記微細セルロース繊維を水中に濃度0.05質量%で含有させてなる試験用分散液を23、常圧にて24時間静置したときの、試験用分散液の全液高100%に対する微細セルロース繊維の沈降高さの比率が、10%以上50%以下である、微細セルロース繊維。

【請求項2】

平均繊維径が2～1000nmである、請求項1に記載の微細セルロース繊維。

10

【請求項3】

化学修飾されている、請求項1又は2に記載の微細セルロース繊維。

【請求項4】

前記化学修飾がアシル化である、請求項3に記載の微細セルロース繊維。

【請求項5】

重量平均分子量(Mw)が100000以上であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が6以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の微細セルロース繊維。

【請求項6】

アルカリ可溶多糖類平均含有率が12質量%以下であり、結晶化度が60%以上である

20

、請求項１～５のいずれか一項に記載の微細セルロース繊維。

【請求項７】

請求項１～６のいずれか一項に記載の微細セルロース繊維を含む、乾燥体。

【請求項８】

含水率が５０質量％以下である、請求項７に記載の乾燥体。

【請求項９】

請求項１～６のいずれか一項に記載の微細セルロース繊維と、樹脂とを含む、樹脂複合体。

【請求項１０】

請求項１～６のいずれか一項に記載の微細セルロース繊維の製造方法であって、  
セルロース原料を粉砕し、次いでホモミキサーで解繊することによって微細セルロース  
繊維スラリーを得ること、及び

10

任意に、前記微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、  
を含む、方法。

【請求項１１】

請求項７又は８に記載の乾燥体の製造方法であって、  
セルロース原料を粉砕し、次いでホモミキサーで解繊することによって微細セルロース  
繊維スラリーを得ること、

前記微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、及び

任意に、前記微細セルロース繊維スラリー及び／又は微細セルロース繊維と追加の成分  
とを混合すること、  
を含む、方法。

20

【請求項１２】

請求項９に記載の樹脂複合体の製造方法であって、  
セルロース原料を粉砕し、次いでホモミキサーで解繊することによって微細セルロース  
繊維スラリーを得ること、及び

任意に、前記微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、  
を含む方法で微細セルロース繊維を得る微細セルロース繊維製造工程、並びに、

前記微細セルロース繊維と前記樹脂とを混合する混合工程、  
を含む、方法。

30

【請求項１３】

前記解繊の前、前記解繊と同時に、及び／又は前記解繊の後にセルロースを化学修飾する  
ことを更に含む、請求項１０～１２のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、微細セルロース繊維及び樹脂複合体に関する。

【背景技術】

【０００２】

熱可塑性樹脂は、軽く、加工特性に優れるため、自動車部材、電気・電子部材、事務機  
器ハウジング、精密部品等の多方面に広く使用されている。しかしながら、樹脂単体では  
、機械特性、寸法安定性等が不十分である場合が多く、樹脂と各種繊維状物質をコンポジ  
ットしたものが一般的に用いられている。

40

【０００３】

近年、繊維状物質として、微細セルロース繊維（セルロースナノファイバー（ＣＮＦ）  
ともいう。）をはじめとしたナノ繊維が用いられるようになってきている。ＣＮＦは、乾  
燥状態では凝集し易い性質があるため、安定分散が可能な水分散液として製造される。

【０００４】

セルロース繊維を他の材料中に分散させる技術は従来種々提案されている。例えば、特  
許文献１には、樹脂に対するセルロースの分散性向上を目的として、セルロースナノファ

50

イパーとブロック共重合体を含む組成物が、特許文献 2 には、アスペクト比が高いセルロース繊維を樹脂組成物中に良好に分散することを目的として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、およびこれらの共重合体からなる水溶性樹脂を含む樹脂組成物が、記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許 6 2 3 4 0 3 7 号公報

【文献】特開 2 0 1 2 - 2 3 6 9 0 6 号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし上記の従来技術によってもなお、樹脂中での微細セルロース繊維の十分良好な分散は困難である。特に、微細セルロース繊維においては、凝集塊が一旦発生すると当該凝集塊を解消することが困難であり、この凝集塊は、微細セルロース繊維を樹脂中に分散させてなる樹脂複合体において物性を著しく低下又は不均一化させる要因となっていた。

【0007】

本発明は、上記の課題を解決し、凝集塊を形成しにくく樹脂複合体に対する物性向上効果が良好である、微細セルロース繊維の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意検討を進めた結果、微細セルロース繊維の特定濃度の希薄分散液中での沈降挙動を制御することで表記の課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

[ 1 ] 微細セルロース繊維であって、

前記微細セルロース繊維を水中に濃度 0 . 0 5 質量%で含有させてなる試験用分散液を 2 3 、常圧にて 2 4 時間静置したときの、試験用分散液の全液高 1 0 0 %に対する微細セルロース繊維の沈降高さの比率が、6 %以上である、微細セルロース繊維。

[ 2 ] 平均繊維径が 2 ~ 1 0 0 0 nmである、上記態様 1 に記載の微細セルロース繊維。

30

[ 3 ] 化学修飾されている、上記態様 1 又は 2 に記載の微細セルロース繊維。

[ 4 ] 前記化学修飾がアシル化である、上記態様 3 に記載の微細セルロース繊維。

[ 5 ] 重量平均分子量 ( M w ) が 1 0 0 0 0 以上であり、重量平均分子量 ( M w ) と数平均分子量 ( M n ) との比 ( M w / M n ) が 6 以下である、上記態様 1 ~ 4 のいずれかに記載の微細セルロース繊維。

[ 6 ] アルカリ可溶多糖類平均含有率が 1 2 質量%以下であり、結晶化度が 6 0 %以上である、上記態様 1 ~ 5 のいずれかに記載の微細セルロース繊維。

[ 7 ] 上記態様 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細セルロース繊維を含む、乾燥体。

[ 8 ] 含水率が 5 0 質量%以下である、上記態様 7 に記載の乾燥体。

[ 9 ] 上記態様 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細セルロース繊維と、樹脂とを含む、樹脂複合体。

40

[ 1 0 ] 上記態様 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細セルロース繊維の製造方法であって、セルロース原料を叩解し、次いでホモミキサーで解繊することによって微細セルロース繊維スラリーを得ること、及び

任意に、前記微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、を含む、方法。

[ 1 1 ] 上記態様 7 又は 8 に記載の乾燥体の製造方法であって、

セルロース原料を叩解し、次いでホモミキサーで解繊することによって微細セルロース繊維スラリーを得ること、

前記微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、及び

50

任意に、前記微細セルロース繊維スラリー及び／又は微細セルロース繊維と追加の成分とを混合すること、を含む、方法。

【 1 2 】 上記態様 9 に記載の樹脂複合体の製造方法であって、

セルロース原料を叩解し、次いでホモミキサーで解繊することによって微細セルロース繊維スラリーを得ること、及び

任意に、前記微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、を含む方法で微細セルロース繊維を得る微細セルロース繊維製造工程、並びに、

前記微細セルロース繊維と前記樹脂とを混合する混合工程、を含む、方法。

10

【 1 3 】 前記解繊の前、前記解繊と同時に、及び／又は前記解繊の後にセルロースを化学修飾することを更に含む、上記態様 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載の方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の一態様によれば、凝集塊を形成し難く樹脂複合体に対する物性向上効果が良好である、微細セルロース繊維が提供され得る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】 I R インデックス 1 7 3 0 及び I R インデックス 1 0 3 0 の算出法の説明図である。

20

【図 2】 セルロースの水酸基の平均置換度の算出法の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明の例示の態様について以下具体的に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

【 0 0 1 2 】

微細セルロース繊維

本発明の一態様は、微細セルロース繊維を水中に濃度 0 . 0 5 質量 % で含有させてなる試験用分散液を 2 3 、常圧にて 2 4 時間静置したときの、試験用分散液の全液高 1 0 0 % に対する微細セルロース繊維の沈降高さの比率が、 6 % 以上である、微細セルロース繊維を提供する。微細セルロース繊維とは、セルロース原料をリファイナー、高圧ホモジナイザー、ボールミル、ホモミキサー等によって機械的に微細化する方法により解繊したセルロースを指す。微細セルロース繊維は、通常、極めて凝集しやすく繊維間に強固な相互作用を有するために樹脂中で良好に分散させることが困難である。本発明者は、予想外にも、 0 . 0 5 質量 % という特定の希薄濃度の水分散液中で高い沈降高さを示すような微細セルロース繊維であれば、繊維間で適度な空間を保持して凝集体を形成し難く樹脂中でも良好に分散し得る一方で、繊維間の適度な絡み合いによって樹脂に対して優れた物性向上効果を付与できることを発見した。このような微細セルロース繊維は、比較的少量の使用であっても、微細セルロース繊維と樹脂とを含む複合体（本開示で、樹脂複合体ともいう。）の物性向上効果に優れる。本開示の微細セルロース繊維は、分散液（すなわちスラリー）中に、又は乾燥体として、存在してよい。微細セルロース繊維は、後述の化学修飾がされたものであってもよい。上記分散液としては、微細セルロース繊維を例えば 0 . 0 0 1 ~ 2 質量 %、又は 0 . 0 1 ~ 1 . 5 質量 %、又は 0 . 1 ~ 1 質量 % 含み、残部が分散媒である分散液を例示できる。分散媒は例えば水及び／又は有機溶媒であってよい。有機溶媒としては、水混和性有機溶媒、例えば、ポリオール（例えばポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールのようなポリエーテルポリオール等）、エタノール、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、アセトン、酢酸、t-ブタノール等を例示できる。

30

40

【 0 0 1 3 】

試験用分散液は以下の方法で調製される。微細セルロース繊維が分散液の形態で存在し

50

ている場合には、当該分散液を溶媒置換、及び／又は希釈若しくは濃縮によって微細セルロース繊維濃度 0.05 質量%の水分散液に変換して試験用分散液とする。濃縮は、分散液を濾布、メンブレンフィルター、遠心分離等に供することで行う。微細セルロース繊維が乾燥体である場合には、水を添加してホモジナイザー等で再分散することで微細セルロース繊維濃度 0.05 質量%の試験用分散液を調製する。

#### 【0014】

沈降高さの上記比率は、一態様において 6%以上であり、好ましくは、10%以上、又は 15%以上、又は 20%以上、又は 25%以上、又は 30%以上である。沈降高さの比率が高いことは、微細セルロース繊維が、良好に解繊されているとともに、繊維同士が適度な空間を保ち凝集塊を形成しにくい一方で適度な絡み合いも有していることの指標となる。一方、上記比率が高すぎると（例えば、100%の場合は微細セルロース繊維が沈降していない）、微細セルロース繊維のネットワークが過度に形成しやすく、樹脂中への分散が困難になり、結果として凝集塊を形成しやすく、樹脂複合体の物性低下を招く場合がある。このような観点から、上記比率の上限は、80%以下、又は 70%以下、又は 60%以下、50%以下、又は 40%以下であってもよい。

#### 【0015】

沈降高さ比は分散液の波長 850 nm における透過度（以下、初期透過度ともいう。）を、例えば液中分散安定性評価装置 Turbiscan（三洋貿易（株）製）を用いて測定する。また、この試験管を 23 で 24 時間静置した後、分散液の底面から分離界面までの高さ、分散液底面から分散液上面までの高さを、上記液中分散安定性評価装置を用い、上記波長で透過度 50% になる高さを分離界面と定義して測定し、下記式（1）：沈降高さ比（%）＝（[A] / [B]）× 100・・・（1）

（式（1）中、[A] は分散液底面から分離界面までの高さであり、[B] は分散液底面から分散液上面までの高さである。）

に従って、沈降高さ比を求める。なお、上記の透過度 50% になる高さが画定されない場合には、上記初期透過度よりも透過度が高い領域を上澄部、低い領域を堆積部とし、上澄部と堆積部との境界を分離界面と定義し、上記（1）に従って沈降高さ比を求める。

#### 【0016】

一態様において、本開示の微細セルロース繊維は、例えば、セルロース原料をジメチルスルホキシド（DMSO ともいう）中でホモキサーを用いて解繊することによって微細セルロース繊維スラリーを得ること、及び任意に微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、を含む方法で製造できる。減圧乾燥を経る場合には本開示の微細セルロース繊維は乾燥体として得られる。沈降高さを制御する手段としては、上記セルロース原料を乾式粉碎又は湿式粉碎処理し、一態様では長さ加重平均繊維長が 5 mm 以下、好ましくは 4 mm 以下、又は 3 mm 以下、又は 2 mm 以下、又は 1 mm 以下となるセルロース原料を製造し、該セルロース原料を湿式で微細化することを例示できる。セルロース原料が 5 mm 以下であると、続く微細化工程において均一な微細セルロース繊維が得られ、水中での凝集が抑えられる。この作用機序は明らかではないが、セルロース繊維が長すぎると解繊における剪断等のエネルギーが均一に掛かりにくくなる。このようにして得られる不均一な微細セルロース繊維は、太い繊維の存在により繊維径が太くなる他、撚系しやすく、水中での分散性に劣ると考えられる。上記、セルロース原料の長さ加重平均繊維長の下限としては、過度の粉碎処理による結晶化度の低下を防ぐため、好ましくは 0.1 mm 以上、又は 0.2 mm 以上、又は 0.3 mm 以上、又は 0.4 mm 以上、又は 0.5 mm 以上である。セルロース原料の長さ加重平均繊維長は、例えば、光学的計測方法によって測定することができる（JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 52（パルプ及び紙 - 繊維長試験方法 - 光学的自動計測法）または JIS P 8226（パルプ - 光学的自動分析法による繊維長測定方法 - 第 1 部：偏光法）、JIS P 8226 2（パルプ - 光学的自動分析法による繊維長測定方法 - 第 2 部：非偏光法）を参照。）

#### 【0017】

セルロース原料としては、天然セルロース及び再生セルロースを用いることができる。

天然セルロースとしては、木材種（広葉樹又は針葉樹）から得られる木材パルプ、非木材種（綿、竹、麻、バガス、ケナフ、コットンリントー、サイザル、ワラ等）から得られる非木材パルプ、動物（例えばホヤ類）や藻類、微生物（例えば酢酸菌）、が産生するセルロース繊維集合体を使用できる。再生セルロースとしては、再生セルロース繊維（ビスコース、キュブラ、テンセル等）、セルロース誘導体繊維、エレクトロスピンニング法により得られた再生セルロース又はセルロース誘導体の極細糸等を使用できる。

【 0 0 1 8 】

前記セルロース原料は、アルカリ可溶分、及び硫酸不溶成分（リグニン等）を含有するため、蒸解処理による脱リグニン等の精製工程及び漂白工程を経て、アルカリ可溶分及び硫酸不溶成分を減らしても良い。他方、蒸解処理による脱リグニン等の精製工程及び漂白工程はセルロースの分子鎖を切断し、重量平均分子量、及び数平均分子量を変化させてしまうため、セルロース原料の精製工程及び漂白工程は、セルロースの重量平均分子量、及び重量平均分子量と数平均分子量との比が、適切な範囲から逸脱しない程度にコントロールされていることが重要である。

10

【 0 0 1 9 】

また、蒸解処理による脱リグニン等の精製工程及び漂白工程はセルロース分子の分子量を低下させるため、これらの工程によって、セルロースが低分子量化すること、及びセルロース原料が変質してアルカリ可溶分の存在比率が増加することが懸念される。アルカリ可溶分は耐熱性に劣るため、セルロース原料の精製工程及び漂白工程は、セルロース原料に含有されるアルカリ可溶分の量が一定の値以下の範囲となるようにコントロールされていることが重要である。

20

【 0 0 2 0 】

前記セルロース原料は乾式粉碎処理によってセルロース原料を得る。乾式粉碎において用いられる粉碎機はどのような形式のものでも用いることができるが、その中でも高速回転衝撃式粉碎機が良好な形状のセルロース原料が得られるため、好ましい。高速回転衝撃式粉碎機とは粉碎室内で回転するピンや特殊な構造を有するローターがセルロース原料に衝撃、あるいは剪断等を与え、これを粉碎する方式の粉碎機である。また、乾式粉碎時の繊維ダメージを抑制するために、セルロース原料重量のある程度水分を含有させても構わない。

【 0 0 2 1 】

30

この形式を有する粉碎機としては自由粉碎機、ニューコスモマイザー（（株）奈良機械製作所製）、ヴィクトリーミル、ファーインヴィクトリーミル（ホソカワミクロン（株）製）、ターボミル（ターボ工業（株）製）、ウルトラローター（（株）W・I・R製）、マキノ式粉碎機、ウルトラブックス（榎野産業（株）製）、ファインミル（日本ニューマチック工業（株）製）、インペラーミル（（株）セイシン企業製）、ディスクリファイナー（相川鉄工（株）製）等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

前記セルロース原料を微細セルロース繊維とするために繊維径を小さくする方法としては、特に制限はないが、解繊の処理条件（剪断場を与える方法、剪断場の大きさ等）をより高効率にすることが好ましい。又、剪断による結晶化度の低下を抑制するために溶媒を用いた湿式での解繊が好ましい。解繊溶媒としては特に制限されないが、例えば、水、非プロトン性溶媒が挙げられる。水は溶媒として安価であり、製造設備の防爆化等が不要であるため、好ましい。非プロトン性溶媒は、セルロース原料を浸漬させると、セルロースの膨潤が短時間で起こり、わずかな攪拌と剪断エネルギーを与えるだけで微細化していく。又、微細化前又は微細化時又は微細化後にセルロース修飾化剤を加えることにより、化学修飾された微細セルロース繊維（化学修飾微細セルロース繊維ともいう）を溶媒置換せずに直接得ることができる。したがって、非プロトン性溶媒は製造効率の観点から好ましい。

40

【 0 0 2 3 】

非プロトン性溶媒としては、例えば、アルキルスルホキシド類、アルキルアミド類、ピ

50

ロリドン類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【 0 0 2 4 】

アルキルスルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド ( D M S O )、メチルエチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のジ C 1 - 4 アルキルスルホキシド等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

アルキルアミド類としては、例えば、N , N - ジメチルホルムアミド ( D M F )、N , N - ジエチルホルムアミド等のN , N - ジ C 1 - 4 アルキルホルムアミド ; N , N - ジメチルアセトアミド ( D M A c )、N , N - ジエチルアセトアミド等のN , N - ジ C 1 - 4

10

【 0 0 2 6 】

ピロリドン類としては、例えば、2 - ピロリドン、3 - ピロリドン等のピロリドン ; N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 等のN - C 1 - 4 アルキルピロリドン等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

これらの非プロトン性溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの非プロトン性溶媒のうち、D M S O、D M F、D M A c、N M P等、特に、D M S Oを用いれば、化学修飾微細セルロース繊維をより効率的に製造することができる。この作用機序は必ずしも明らかではないが、非プロトン性溶媒中でのセルロース原料の均質なミクロ膨潤に起因するものと推察される。又、微細セルロース繊維製造に一般的に使用される水と非プロトン性溶媒では上述の様にセルロース原料の膨潤状態が異なるため、得られる微細セルロース繊維の繊維径及び形状が異なる場合がある。繊維径及び形状は水中や樹脂中での分散状態やネットワークの形成性と関係があり、沈降高さ比にも影響を与えると考えられる。

20

【 0 0 2 8 】

セルロース原料の微細化は、セルロース原料に剪断が効果的に掛かる装置であって、例えば、離解機、叩解機、リファイナー、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、乳化機、ホモミキサー、グラインダー、マスコロイダー、カッターミル、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、単軸押出機、2 軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等を用いることができる。中でも、非プロトン性溶媒を用いたホモミキサーでの微細化は低エネルギーで解繊できるとともに、非水系での微細セルロース繊維の化学修飾が可能となるため、好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

ホモミキサーでの微細化の手順としては、これに限定されないが以下を例示できる。・一態様において、ホモミキサーは、内容物を供給するための第一手段、該第一手段からの内容物に剪断力と突出圧を生じさせることができる回転要素を有する第二手段、及び任意に、該第二手段からの内容物を該第一手段に戻すことができる第三手段を備える。一態様においては、第一手段の下部に第二手段を配置し、内容物を、第一手段により第二手段に送り込み、第二手段の吐出圧により第三手段を介して第一手段に戻すことで、剪断力によるセルロースの解繊を極めて効率的に実施できる。第一手段は、攪拌プロペラ等のアジテーターであってよく、当該アジテーターは、タンク内壁面に沿って内容物を削ぎ落すことができるスクレーパーを有してよい。第二手段は、タンク底部に取り付けられた超高速ホモジナイザー ( ローター / スター方式 ) 等であってよい。第二手段は、剪断力、固形分同士の衝突等のエネルギーにより内容物をサブマイクロレベルへ粉碎、分散できる。第三手段は、第二手段からの内容物 ( 例えばホモジナイザーからの吐出物 ) をタンク上部又は中段に送り出して第一手段に戻す再循環パイプ等であってよい。

40

【 0 0 3 0 】

一態様において、タンク容量 3 5 L 以上のホモミキサーの場合、セルロース乾燥固形分 1 k g あたり定格消費電力量 0 . 5 ~ 8 0 k W h という極めて低いエネルギーをセルロー

50

ス原料に付与できる。このような低エネルギー解繊は、微細セルロース繊維の沈降高さを容易に制御できる点で好適である。一態様において、第二手段の回転要素を、 $20\text{ m/s} \sim 80\text{ m/s}$ の周速度で回転させ、好ましくは $20 \sim 90$ で $0.5$ 時間 $\sim 8$ 時間、剪断力により低エネルギー解繊することは、微細セルロース繊維の沈降高さを容易に制御できる点で好適である。

【0031】

一態様において、微細セルロース繊維の数平均繊維径は、微細セルロース繊維による物性向上効果を良好に得る観点から、好ましくは $2 \sim 1000\text{ nm}$ である。微細セルロース繊維数平均繊維径は、より好ましくは $4\text{ nm}$ 以上、又は $5\text{ nm}$ 以上、又は $10\text{ nm}$ 以上、又は $15\text{ nm}$ 以上、又は $20\text{ nm}$ 以上であり、より好ましくは $500\text{ nm}$ 以下、又は $450\text{ nm}$ 以下、又は $400\text{ nm}$ 以下、又は $350\text{ nm}$ 以下、又は $300\text{ nm}$ 以下、又は $250\text{ nm}$ 以下である。

10

【0032】

微細セルロース繊維の平均 $L/D$ は、微細セルロース繊維を含む樹脂複合体の機械的特性を少量の微細セルロース繊維で良好に向上させる観点から、好ましくは、 $50$ 以上、又は $80$ 以上、又は $100$ 以上、又は $120$ 以上、又は $150$ 以上である。上限は特に限定されないが、取扱い性の観点から好ましくは $5000$ 以下である。

【0033】

本開示で、微細セルロース繊維の各々の長さ、径、及び $L/D$ 比は、微細セルロース繊維の水分散液を水溶性溶媒（例えば、水、エタノール、tert-ブタノール等）で $0.01 \sim 0.1$ 質量%まで希釈し、高剪断ホモジナイザー（例えばIKA製、商品名「ウルトラタラックスT18」）を用い、処理条件：回転数 $25,000\text{ rpm} \times 5$ 分間で分散させ、マイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとし、高分解能走査型顕微鏡（SEM）又は原子間力顕微鏡（AFM）で計測して求める。具体的には、少なくとも $1000$ 本の繊維状物質が観測されるように倍率が調整された観察視野にて、無作為に選んだ $100$ 本の繊維状物質の長さ（ $L$ ）及び径（ $D$ ）を計測し、比（ $L/D$ ）を算出する。微細セルロース繊維について、長さ（ $L$ ）の数平均値、径（ $D$ ）の数平均値、及び比（ $L/D$ ）の数平均値を算出する。

20

【0034】

なお、後述の樹脂複合体中の微細セルロース繊維の長さ、径、及び $L/D$ 比は、固体である樹脂複合体を測定サンプルとして、上述の測定方法により測定することで確認することができる。又は、樹脂複合体中の微細セルロース繊維の長さ、径、及び $L/D$ 比は、樹脂複合体の樹脂成分を溶解できる有機又は無機の溶媒に樹脂複合体中の樹脂成分を溶解させ、微細セルロース繊維を分離し、前記溶媒で十分に洗浄した後、水溶性溶媒（例えば、水、エタノール、tert-ブタノール等）で置換し、 $0.01 \sim 0.1$ 質量%分散液を調製し、高剪断ホモジナイザー（例えばIKA製、商品名「ウルトラタラックスT18」）で再分散する。再分散液をマイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとして上述の測定方法により測定することで確認することができる。この際、測定する微細セルロース繊維は無作為に選んだ $100$ 本以上での測定を行う。

30

【0035】

微細セルロース繊維の結晶化度は、好ましくは $55\%$ 以上である。結晶化度がこの範囲にあると、セルロース繊維自体の力学物性（強度、寸法安定性）が高いために、セルロース繊維を樹脂に分散した際に、樹脂複合体の強度、寸法安定性が高い傾向にある。より好ましい結晶化度の下限は、 $60\%$ であり、さらにより好ましくは $70\%$ であり、最も好ましくは $80\%$ である。微細セルロース繊維の結晶化度についても上限は特に限定されず、高い方が好ましいが、生産上の観点から好ましい上限は $99\%$ である。

40

【0036】

植物由来のセルロースのマイクロフィブリル同士の間、及びマイクロフィブリル束同士の間には、ヘミセルロース等のアルカリ可溶多糖類、及びリグニン等の酸不溶成分が存在する。ヘミセルロースはマンナン、キシラン等の糖で構成される多糖類であり、セルロースと

50



水素結合して、ミクロフィブリル間を結びつける役割を果たしている。またリグニンは芳香環を有する化合物であり、植物の細胞壁中ではヘミセルロースと共有結合していることが知られている。微細セルロース繊維中のリグニン等の不純物の残存量が多いと、加工時の熱により変色をきたすことがあるため、押出加工時及び成形加工時の樹脂複合体の変色を抑制する観点からも、微細セルロース繊維の結晶化度は上述の範囲内にすることが望ましい。

#### 【0037】

ここでいう結晶化度は、微細セルロース繊維がセルロースⅠ型結晶（天然セルロース由来）である場合には、サンプルを広角X線回折により測定した際の回折パターン（ $2\theta$ が $10\sim 30^\circ$ ）からSegal法により、以下の式で求められる。

結晶化度（％）＝（ $[2\theta = 22.5^\circ$ の（200）面に起因する回折強度]－ $[2\theta = 18^\circ$ の非晶質に起因する回折強度]）／ $[2\theta = 22.5^\circ$ の（200）面に起因する回折強度]×100

#### 【0038】

また結晶化度は、微細セルロース繊維がセルロースⅡ型結晶（再生セルロース由来）である場合には、広角X線回折において、セルロースⅡ型結晶の（110）面ピークに帰属される $2\theta = 12.6^\circ$ における絶対ピーク強度 $h_0$ とこの面間隔におけるベースラインからのピーク強度 $h_1$ とから、下記式によって求められる。

結晶化度（％）＝ $h_1 / h_0 \times 100$

#### 【0039】

セルロースの結晶形としては、Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型、Ⅳ型などが知られており、その中でも特にⅠ型及びⅡ型は汎用されており、Ⅲ型、Ⅳ型は実験室スケールでは得られているものの工業スケールでは汎用されていない。本開示の微細セルロース繊維としては、構造上の可動性が比較的高く、当該微細セルロース繊維を樹脂に分散させることにより、線膨張係数がより低く、引っ張り、曲げ変形時の強度及び伸びがより優れた樹脂複合体が得られることから、セルロースⅠ型結晶又はセルロースⅡ型結晶を含有するセルロース繊維が好ましく、セルロースⅠ型結晶を含有し、かつ結晶化度が55％以上の微細セルロース繊維がより好ましい。

#### 【0040】

また、微細セルロース繊維の重合度は、好ましくは100以上、より好ましくは150以上であり、より好ましくは200以上、より好ましくは300以上、より好ましくは400以上であり、好ましくは3500以下、より好ましくは3300以下、より好ましくは3200以下、より好ましくは3100以下、より好ましくは3000以下である。

#### 【0041】

加工性と機械的特性発現との観点から、微細セルロース繊維の重合度を上述の範囲内とすることが望ましい。加工性の観点から、重合度は高すぎない方が好ましく、機械的特性発現の観点からは低すぎないことが望まれる。

#### 【0042】

微細セルロース繊維の重合度は、「第十五改正日本薬局方解説書（廣川書店発行）」の確認試験（3）に記載の銅エチレンジアミン溶液による還元比粘度法に従って測定される平均重合度を意味する。

#### 【0043】

一態様において、微細セルロース繊維の重量平均分子量（ $M_w$ ）は100000以上であり、より好ましくは200000以上、さらに好ましくは250000以上である。重量平均分子量と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w / M_n$ ）は10以下、又は9以下、又は8以下、又は7以下、又は6以下、好ましくは5.4以下である。重量平均分子量が大きいほどセルロース分子の末端基の数は少ないことを意味する。また、重量平均分子量と数平均分子量との比（ $M_w / M_n$ ）は分子量分布の幅を表すものであることから、 $M_w / M_n$ が小さいほどセルロース分子の末端の数は少ないことを意味する。セルロース分子の末端は熱分解の起点となるため、微細セルロース繊維のセルロース分子の重量平均分子量

10

20

30

40

50

が大きいだけでなく、重量平均分子量が大きいと同時に分子量分布の幅が狭い場合に、特に高耐熱性の微細セルロース繊維、及び微細セルロース繊維と樹脂とを含む樹脂複合体が得られる。微細セルロース繊維の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、セルロース原料の入手容易性の観点から、例えば 100000 以下、又は 90000 以下、又は 80000 以下、又は 70000 以下、又は 60000 以下、又は 50000 以下、であってよい。重量平均分子量と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w / M_n$ ) は微細セルロース繊維の製造容易性の観点から、例えば 1.5 以上、又は 2 以上であってよい。 $M_w$  は、目的に応じた  $M_w$  を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び/又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、等によって上記範囲に制御できる。 $M_w / M_n$  もまた、目的に応じた  $M_w / M_n$  を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び/又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、等によって上記範囲に制御できる。 $M_w$  の制御、及び  $M_w / M_n$  の制御の両者において、上記物理的処理としては、マイクロフリユイダイザー、ボールミル、ディスクミル等の乾式粉碎若しくは湿式粉碎、擂潰機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波装置等による衝撃、剪断、ずり、摩擦等の機械的な力を加える物理的処理を例示でき、上記化学的処理としては、蒸解、漂白、酸処理、再生セルロース化等を例示できる。

#### 【0044】

ここでいうセルロースの重量平均分子量及び数平均分子量とは、セルロースを塩化リチウムが添加された N, N - ジメチルアセトアミドに溶解させたうえで、N, N - ジメチルアセトアミドを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィによって求めた値である。

#### 【0045】

微細セルロース繊維の重合度（すなわち平均重合度）又は分子量を制御する方法としては、加水分解処理等が挙げられる。加水分解処理によって、微細セルロース繊維内部の非晶質セルロースの解重合が進み、平均重合度が小さくなる。また同時に、加水分解処理により、上述の非晶質セルロースに加え、ヘミセルロースやリグニン等の不純物も取り除かれるため、繊維質内部が多孔質化する。

#### 【0046】

加水分解の方法は、特に制限されないが、酸加水分解、アルカリ加水分解、熱水分解、スチームエクスプロージョン、マイクロ波分解等が挙げられる。これらの方法は、単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。酸加水分解の方法では、例えば、繊維性植物からパルプとして得た - セルロースをセルロース原料とし、これを水系媒体に分散させた状態で、プロトン酸、カルボン酸、ルイス酸、ヘテロポリ酸等を適量加え、攪拌しながら加温することにより、容易に平均重合度を制御できる。この際の温度、圧力、時間等の反応条件は、セルロース種、セルロース濃度、酸種、酸濃度等により異なるが、目的とする平均重合度が達成されるよう適宜調製されるものである。例えば、2 質量% 以下の鉍酸水溶液を使用し、100 以上、加圧下で、10 分間以上セルロースを処理するという条件が挙げられる。この条件のとき、酸等の触媒成分が微細セルロース繊維内部まで浸透し、加水分解が促進され、使用する触媒成分量が少なくなり、その後の精製も容易になる。なお、加水分解時のセルロース原料の分散液は、水その他、本発明の効果を損なわない範囲において有機溶媒を少量含んでいてもよい。

#### 【0047】

微細セルロース繊維が含み得るアルカリ可溶多糖類は、ヘミセルロースのほか、- セルロース及び - セルロースも包含する。アルカリ可溶多糖類とは、植物（例えば木材）を溶媒抽出及び塩素処理して得られるホロセルロースのうちのアルカリ可溶部として得られる成分（すなわちホロセルロースから - セルロースを除いた成分）として当業者に理解される。アルカリ可溶多糖類は、水酸基を含む多糖であり耐熱性が悪く、熱がかかった場合に分解すること、熱エージング時に黄変を引き起こすこと、セルロース繊維の強度低下の原因になること等の不都合を招来し得ることから、微細セルロース繊維中のアルカリ可溶多糖類含有量は少ない方が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 8 】

一態様において、微細セルロース繊維中のアルカリ可溶多糖類平均含有率は、微細セルロース繊維の良好な分散性を得る観点から、微細セルロース繊維 1 0 0 質量%に対して、好ましくは、2 0 質量%以下、又は 1 8 質量%以下、又は 1 5 質量%以下、又は 1 2 質量%以下である。上記含有率は、微細セルロース繊維の製造容易性の観点から、1 質量%以上、又は 2 質量%以上、又は 3 質量%以上であってもよい。

## 【 0 0 4 9 】

アルカリ可溶多糖類平均含有率は、非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、9 2 ~ 9 7 頁、2 0 0 0 年）に記載の手法より求めることができ、ホロセルロース含有率（W i s e 法）からセルロース含有率を差し引くことで求められる。なおこの方法は当業界においてヘミセルロース量の測定方法として理解されている。1 つのサンプルにつき 3 回アルカリ可溶多糖類含有率を算出し、算出したアルカリ可溶多糖類含有率の数平均をアルカリ可溶多糖類平均含有率とする。

## 【 0 0 5 0 】

一態様において、微細セルロース繊維中の酸不溶成分平均含有率は、微細セルロース繊維の耐熱性低下及びそれに伴う変色を回避する観点から、微細セルロース繊維 1 0 0 質量%に対して、好ましくは、1 0 質量%以下、又は 5 質量%以下、又は 3 質量%以下である。上記含有率は、微細セルロース繊維の製造容易性の観点から、0 . 0 1 質量%以上、又は 0 . 1 質量%以上、又は 0 . 2 質量%以上、又は 0 . 3 質量%以上であってもよい。

## 【 0 0 5 1 】

酸不溶成分平均含有率は、非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、9 2 ~ 9 7 頁、2 0 0 0 年）に記載のクラソン法を用いた酸不溶成分の定量として行う。なおこの方法は当業界においてリグニン量の測定方法として理解されている。硫酸溶液中でサンプルを攪拌してセルロース及びヘミセルロース等を溶解させた後、ガラスファイバー紙で濾過し、得られた残渣が酸不溶成分に該当する。この酸不溶成分重量より酸不溶成分含有率を算出し、そして、3 サンプルについて算出した酸不溶成分含有率の数平均を酸不溶成分平均含有率とする。

## 【 0 0 5 2 】

微細セルロース繊維は、化学処理（例えば酸化、又は修飾化剤を用いた化学修飾）がされていてもよい。一例として、C e l l u l o s e ( 1 9 9 8 ) 5 , 1 5 3 - 1 6 4 に示されているような 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシラジカルによってセルロース繊維を酸化させた後に、洗浄、機械解繊を経ることにより得られる、微細化セルロース繊維を使用してもよい。

## 【 0 0 5 3 】

セルロースの修飾化剤としては、セルロースの水酸基と反応する化合物を使用でき、エステル化剤、エーテル化剤、及びシリル化剤が挙げられる。好ましい態様において、化学修飾は、エステル化剤を用いたアシル化である。エステル化剤としては、酸ハロゲン化物、酸無水物、及びカルボン酸ビニルエステル、カルボン酸が好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

酸ハロゲン化物は、下記式（1）で表される化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種であってよい。



（式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 2 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 2 4 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 2 4 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 2 4 のアリール基を表し、X は Cl、Br 又は I である。）

酸ハロゲン化物の具体例としては、塩化アセチル、臭化アセチル、ヨウ化アセチル、塩化プロピオニル、臭化プロピオニル、ヨウ化プロピオニル、塩化ブチリル、臭化ブチリル、ヨウ化ブチリル、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、ヨウ化ベンゾイル等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、酸塩化物は反応性と取り扱い性の点から好適に採用できる。尚、酸ハロゲン化物の反応においては、触媒として働くと同時に副生物である酸

10

20

30

40

50

性物質を中和する目的で、アルカリ性化合物を 1 種又は 2 種以上添加してもよい。アルカリ性化合物としては、具体的には：トリエチルアミン、トリメチルアミン等の 3 級アミン化合物；及びピリジン、ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物；が挙げられるが、これに限定されない。

#### 【 0 0 5 5 】

酸無水物としては、任意の適切な酸無水物類を用いることができる。例えば、

酢酸、プロピオン酸、(イソ)酪酸、吉草酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸無水物；(メタ)アクリル酸、オレイン酸等の不飽和脂肪族モノカルボン酸無水物；

シクロヘキサンカルボン酸、テトラヒドロ安息香酸等の脂環族モノカルボン酸無水物；安息香酸、4 - メチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸無水物；

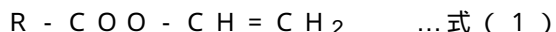
二塩基カルボン酸無水物として、例えば、無水コハク酸、アジピン酸等の無水飽和脂肪族ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の無水不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、無水 1 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の無水脂環族ジカルボン酸、及び、無水フタル酸、無水ナフタル酸等の無水芳香族ジカルボン酸無水物等；

3 塩基以上の多塩基カルボン酸無水物類として、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の(無水)ポリカルボン酸等が挙げられる。

尚、酸無水物の反応においては、触媒として、硫酸、塩酸、燐酸等の酸性化合物、又はルイス酸、(例えば、 $M Y_n$ で表されるルイス酸化合物であって、 $M$ は $B$ 、 $As$ 、 $Ge$ 等の半金属元素、又は $Al$ 、 $Bi$ 、 $In$ 等の卑金属元素、又は $Ti$ 、 $Zn$ 、 $Cu$ 等の遷移金属元素、又はランタノイド元素を表し、 $n$ は $M$ の原子価に相当する整数であり、2又は3を表し、 $Y$ はハロゲン原子、 $OAc$ 、 $OCOCF_3$ 、 $ClO_4$ 、 $SbF_6$ 、 $PF_6$ 又は $OSO_2CF_3$ ( $OTf$ )を表す。)、又はトリエチルアミン、ピリジン等のアルカリ性化合物を 1 種又は 2 種以上添加してもよい。

#### 【 0 0 5 6 】

カルボン酸ビニルエステルとしては、下記式(1)：



{ 式中、 $R$ は、炭素数 1 ~ 24 のアルキル基、炭素数 2 ~ 24 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 16 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 24 のアリール基のいずれかである。} で表されるカルボン酸ビニルエステルが好ましい。カルボン酸ビニルエステルは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピパリン酸ビニル、オクチル酸ビニルアジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ピパリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、安息香酸ビニル、及び桂皮酸ビニルからなる群より選択された少なくとも 1 種であることがより好ましい。カルボン酸ビニルエステルによるエステル化反応のとき、触媒として、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、1 ~ 3 級アミン、4 級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加しても良い。

#### 【 0 0 5 7 】

アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。

#### 【 0 0 5 8 】

1 ~ 3 級アミンとは、1 級アミン、2 級アミン、及び 3 級アミンのことであり、具体例としては、エチレンジアミン、ジエチルアミン、プロリン、 $N, N, N', N'$  - テトラメ

チルエチレンジアミン、 $N, N, N', N'$ -テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、 $N, N, N', N'$ -テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、 $N, N$ -ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0059】

イミダゾール及びその誘導体としては、1-メチルイミダゾール、3-アミノプロピルイミダゾール、カルボニルジイミダゾール等が挙げられる。

【0060】

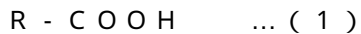
ピリジン及びその誘導体としては、 $N, N$ -ジメチル-4-アミノピリジン、ピコリン等が挙げられる。

【0061】

アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-*t*-ブトキシド等が挙げられる。

【0062】

カルボン酸としては、下記式(1)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。



(式中、 $R$ は、炭素数1~16のアルキル基、炭素数2~16のアルケニル基、炭素数3~16のシクロアルキル基、又は炭素数6~16のアリール基を表す。)

【0063】

カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、シクロヘキサンカルボン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、メタクリル酸、クロトン酸、ピバリン酸、オクチル酸、安息香酸、及び桂皮酸からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

【0064】

これらカルボン酸の中でも、酢酸、プロピオン酸、及び酪酸からなる群から選択される少なくとも一種、特に酢酸が、反応効率の観点から好ましい。

尚、カルボン酸の反応においては、触媒として、硫酸、塩酸、燐酸等の酸性化合物、又はルイス酸、(例えば、 $MY_n$ で表されるルイス酸化合物であって、 $M$ は $B, As, Ge$ 等の半金属元素、又は $Al, Bi, In$ 等の卑金属元素、又は $Ti, Zn, Cu$ 等の遷移金属元素、又はランタノイド元素を表し、 $n$ は $M$ の原子価に相当する整数であり、2又は3を表し、 $Y$ はハロゲン原子、 $OAc, OCOCF_3, ClO_4, SbF_6, PF_6$ 又は $OSO_2CF_3$ ( $OTf$ )を表す。)、又はトリエチルアミン、ピリジン等のアルカリ性化合物を1種又は2種以上添加してもよい。

【0065】

これらエステル化反応剤の中でも、特に、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及び酪酸ビニル、酢酸からなる群から選択された少なくとも一種、中でも無水酢酸及び酢酸ビニルが、反応効率の観点から好ましい。

【0066】

本実施形態の化学修飾微細セルロース繊維の修飾度は水酸基の平均置換度(セルロースの基本構成単位であるグルコース当たりの置換された水酸基の平均数、 $DS$ ともいう)として表される。一態様において、化学修飾微細セルロース繊維の $DS$ は0.01以上2.0以下が好ましい。 $DS$ が0.01以上であれば、熱分解開始温度が高い化学修飾微細セルロースを含む樹脂複合体を得ることができる。一方、2.0以下であると、化学修飾微細セルロース中に未修飾のセルロース骨格が残存するため、セルロース由来の高い引張強度及び寸法安定性と化学修飾由来の高い熱分解開始温度を兼ね備えた化学修飾微細セルロースを含む樹脂複合体を得ることができる。 $DS$ はより好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上、特に好ましくは0.2以上、最も好ましくは0.3以上であって、より好ましくは1.8以下、さらに好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.0以下である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 7 】

化学修飾微細セルロース繊維の修飾基がアシル基の場合、アシル置換度（DS）は、エステル化微細セルロース繊維の反射型赤外吸収スペクトルから、アシル基由来のピークとセルロース骨格由来のピークとのピーク強度比に基づいて算出することができる。アシル基に基づくC=Oの吸収バンドのピークは $1730\text{ cm}^{-1}$ に出現し、セルロース骨格鎖に基づくC-Oの吸収バンドのピークは $1030\text{ cm}^{-1}$ に出現する（図1及び2参照）。エステル化微細セルロース繊維のDSは、後述するエステル化微細セルロース繊維の固体NMR測定から得られるDSと、セルロース骨格鎖C-Oの吸収バンドのピーク強度に対するアシル基に基づくC=Oの吸収バンドのピーク強度の比率で定義される修飾化率（IRインデックス1030）との相関グラフを作製し、相関グラフから算出された検量線置換度 $DS = 4.13 \times \text{IRインデックス}(1030)$ を使用することで求めることができる。

10

## 【 0 0 6 8 】

固体NMRによるエステル化微細セルロース繊維のDSの算出方法は、凍結粉碎したエステル化微細セルロース繊維について $^{13}\text{C}$ 固体NMR測定を行い、 $50\text{ ppm}$ から $110\text{ ppm}$ の範囲に現れるセルロースのピラノース環由来の炭素C1-C6に帰属されるシグナルの合計面積強度（Inp）に対する修飾基由来の1つの炭素原子に帰属されるシグナルの面積強度（Inf）より下記式で求めることができる。

$$DS = (Inf) \times 6 / (Inp)$$

たとえば、修飾基がアセチル基の場合、 $-\text{CH}_3$ に帰属される $23\text{ ppm}$ のシグナルを用いれば良い。

20

用いる $^{13}\text{C}$ 固体NMR測定の条件は例えば以下の通りである。

装置 : Bruker Biospin Avance 500WB

周波数 :  $125.77\text{ MHz}$

測定方法 : DD/MAS法

待ち時間 :  $75\text{ sec}$

NMR試料管 :  $4\text{ mm}$

積算回数 : 640回（約14Hr）

MAS :  $14,500\text{ Hz}$

化学シフト基準 : グリシン（外部基準： $176.03\text{ ppm}$ ）

30

## 【 0 0 6 9 】

## 乾燥体

本発明の一態様は、本開示の微細セルロース繊維を含む乾燥体（微細セルロース繊維乾燥体、又は、乾燥体ともいう）を提供する。乾燥体は、微細セルロース繊維のみで構成されてもよいし、微細セルロース繊維と追加の成分とを含んでもよい。追加の成分としては、分散剤、芳香族アラミド等の高耐熱性の有機高分子又は無機高分子からなる微細繊維フィラー成分、相溶化剤、可塑剤、多糖類、天然タンパク質、無機化合物、着色剤、香料、顔料、流動調整剤、レベリング剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、消臭剤、防腐剤等が挙げられる。乾燥体は、例えば前述したような微細セルロース繊維の製造方法によって微細セルロース繊維スラリーを得た後、これを攪拌下で加熱乾燥、又は、減圧乾燥することで製造できる。微細セルロース繊維と追加の成分とを含む乾燥体は、微細セルロース繊維スラリーに追加の成分を添加した後、攪拌下で加熱乾燥、又は、減圧乾燥させる方法、又は、微細セルロース繊維の乾燥体と追加の成分とを混合する方法等によって製造できる。

40

## 【 0 0 7 0 】

## &lt; 分散剤 &gt;

分散剤は、微細セルロース繊維を安定に分散させる機能を有し、樹脂中での微細セルロース繊維の分散状態を向上又は制御することによって、微細セルロース繊維を用いて製造される樹脂複合体の力学物性を向上させる化合物を意味する。好ましい態様においては、微細セルロース繊維が、分散剤と、該分散剤中に分散された微細セルロース繊維とを含む

50

分散体の形態で樹脂複合体中に分散されている。すなわち樹脂複合体は、好ましくは、分散剤中に微細セルロース繊維が分散されてなる分散体が、樹脂中に分散されているものである。微細セルロース繊維と分散剤との合計 100 質量%に対する微細セルロース繊維の質量比率は、好ましくは 10 質量%以上、又は 20 質量%以上、又は 30 質量%以上であり、好ましくは 99 質量%以下、又は 95 質量%以下、又は 90 質量%以下である。分散剤は、界面活性剤、沸点 160 以上の有機化合物、及び微細セルロース繊維を高度に分散可能な化学構造を有する樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることができ、好ましくは、界面活性剤、及び沸点 160 以上の有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

#### 【0071】

界面活性剤としては、陰イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、及び陽イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、微細セルロース繊維との親和性の点で、陰イオン系界面活性剤、及び非イオン系界面活性剤が好ましく、非イオン系界面活性剤がより好ましい。

#### 【0072】

界面活性剤の親水基としては、微細セルロース繊維との親和性の点で、ポリオキシエチレン鎖、カルボキシル基、及び水酸基が好ましく、ポリオキシエチレン鎖が特に好ましい。非イオン系のポリオキシエチレン誘導体は特に好ましい。ポリオキシエチレン誘導体のポリオキシエチレン鎖長は、3 以上、又は 5 以上、又は 10 以上、又は 15 以上であってよい。鎖長が長いほど微細セルロース繊維との親和性が高まるが、樹脂複合体の所望の特性（例えば機械特性）とのバランスの観点から、ポリオキシエチレン鎖長は、60 以下、又は 50 以下、又は 40 以下、又は 30 以下、又は 20 以下であってよい。

#### 【0073】

界面活性剤の疎水基の構造としては、樹脂との親和性が高い点で、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノール A 型、ナフチル型、スチレン化フェニル型、及び硬化ひまし油型が好ましい。疎水基のアルキル鎖の炭素数（アルキルフェニルの場合はフェニル基を除いた炭素数）は、好ましくは、5 以上、又は 10 以上、又は 12 以上、又は 16 以上である。例えば樹脂がポリオレフィン系樹脂の場合、界面活性剤の炭素数が多いほど、樹脂との親和性が高まる。上記炭素数は、例えば 30 以下、又は 25 以下であってよい。

#### 【0074】

疎水基としては、環状構造を有するもの、又は嵩高く多官能構造を有するものがより好ましい。環状構造を有する疎水基としては、アルキルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノール A 型、ナフチル型、及びスチレン化フェニル型の基が好ましく、多官能構造を有するものとしては、硬化ひまし油型（例えば硬化ひまし油エーテル）の基が好ましい。ロジンエステル型、及び硬化ひまし油型は特に好ましい。

#### 【0075】

好ましい態様において、界面活性剤は、ポリエチレングリコール（PEG）- ポリプロピレングリコール（PPG）共重合体である。

#### 【0076】

一態様において、微細セルロース繊維を含む乾燥体の含水率は、乾燥体の総量に対し、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 0.01 ~ 40 質量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 30 質量%、特により好ましくは 0.1 ~ 20 質量%、最も好ましくは 0.1 ~ 10 質量%に制御することができる。

#### 【0077】

一態様において、微細セルロース繊維を含む乾燥体の嵩密度は、樹脂複合体中での微細セルロース繊維の良好な分散を維持しながら貯蔵時及び輸送時のコストを低く抑えることができる点で、好ましくは、0.05 g/ml ~ 1 g/ml、又は 0.1 g/ml ~ 0.8 g/ml、又は 0.2 g/ml ~ 0.7 g/ml、又は 0.3 g/ml ~ 0.6 g/ml である。上記嵩密度は、パウダテスト（PT-N 型、ホソカワミクロン株式会社製）を

10

20

30

40

50

用いて測定し、 $Pack Density$ の値を嵩密度として測定される値である。

【0078】

一態様において、微細セルロース繊維濃度が0.05質量%である微細セルロース繊維乾燥体を水中で再分散した時のスラリーの沈降高さ比は、樹脂複合体中での微細セルロース繊維の良好な分散を達成する上で、好ましくは、5%～50%、又は5%～40%、又は5%～30%、又は5%～20%、又は10%～20%である。上記沈降高さ比は下記のように分散液を調製した上で、測定される値である。微細セルロース繊維が0.05質量%になるよう、微細セルロース繊維乾燥体に蒸留水を添加して試験用分散液20gを調製する。試験用分散液20gを30ml容量のガラスバイアルに分取し、ホモジナイザー（回転数1000rpm、5分間）で分散させ、ネジ口試験管（内径12mm）に入れて密封し、手で振り混ぜて一様な分散液を得ることができる。

10

【0079】

樹脂複合体

本発明の一態様は、本開示の微細セルロース繊維と、樹脂とを含む樹脂複合体を提供する。一態様においては、微細セルロース繊維が樹脂中で互いに適度な空間を保って良好に分散しているために凝集塊を形成し難い一方で、繊維間の適度な絡み合いによって樹脂に対して優れた物性向上効果を与えるため、少量の微細セルロース繊維の使用であっても樹脂複合体が優れた物性を有することができる。

【0080】

<樹脂>

20

樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び光硬化性樹脂を用いることができる。樹脂はエラストマーであってもよい。成形性及び生産性の観点から、熱可塑性樹脂がより好ましい。

【0081】

（熱可塑性樹脂）

樹脂が熱可塑性樹脂である場合の当該熱可塑性樹脂の融点は、樹脂複合体の用途等に応じて適宜選択してよい。熱可塑性樹脂の融点としては、例えば比較的低融点の樹脂（例えばポリオレフィン系樹脂）について、150～190、又は160～180、また例えば比較的高融点の樹脂（例えばポリアミド系樹脂）について、220～350、又は230～320、を例示できる。

30

【0082】

熱可塑性樹脂は、好ましくは、ポリオレフィン系樹脂、ポリアセテート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、及びアクリル系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることができる。

【0083】

熱可塑性樹脂として好ましいポリオレフィン系樹脂は、オレフィン類（例えば - オレフィン類）及び/又はアルケン類をモノマー単位として重合して得られる高分子である。ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン（例えば線状低密度ポリエチレン）、高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等に例示されるエチレン系（共）重合体、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体等に例示されるポリプロピレン系（共）重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - グリシジルメタクリレート共重合体等に代表されるエチレンと - オレフィンとの共重合体が挙げられる。

40

【0084】

ここで最も好ましいポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレンが挙げられる。特に、ISO1133に準拠して230、荷重21.2Nで測定されたメルトマスフローレート（MFR）が、3g/10分以上30g/10分以下であるポリプロピレンが好ましい。MFRの下限値は、より好ましくは5g/10分であり、さらにより好ましくは6g/10分であり、最も好ましくは8g/10分である。また、上限値は、より好ましく

50



は 25 g / 10 分であり、さらにより好ましくは 20 g / 10 分であり、最も好ましくは 18 g / 10 分である。MFR は、樹脂複合体の靱性向上の観点から上記上限値を超えないことが望ましく、樹脂複合体の流動性の観点から上記下限値を超えないことが望ましい。  
【0085】

また、微細セルロース繊維との親和性を高めるため、酸変性されたポリオレフィン系樹脂も好適に使用可能である。酸変性に用いる酸としては、モノ又はポリカルボン酸を使用でき、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸及びこれらの無水物、並びにクエン酸等を例示できる。変性率の高めやすさから、マレイン酸又はその無水物が特に好ましい。変性方法については特に制限はないが、過酸化物の存在下又は非存在下でポリオレフィン系樹脂を融点以上に加熱して溶融混練する方法が一般的である。酸変性するポリオレフィン樹脂としては前出のポリオレフィン系樹脂をすべて使用可能であるが、ポリプロピレンが特に好適である。酸変性されたポリプロピレン系樹脂は、単独で用いても構わないが、樹脂全体としての変性率を調整するため、変性されていないポリプロピレン系樹脂と混合して使用することがより好ましい。この際のすべてのポリプロピレン系樹脂に対する酸変性されたポリプロピレン系樹脂の割合は、好ましくは 0.5 質量% ~ 50 質量% である。より好ましい下限は、1 質量%、又は 2 質量%、又は 3 質量%、又は 4 質量%、又は 5 質量% である。また、より好ましい上限は、45 質量%、又は 40 質量%、又は 35 質量%、又は 30 質量%、又は 20 質量% である。樹脂と微細セルロース繊維との界面強度を維持するためには、下限以上が好ましく、樹脂としての延性を維持するためには、上限以下が好ましい。

【0086】

酸変性されたポリプロピレン系樹脂の、ISO 1133 に準拠して 230 、荷重 21.2 N で測定されるメルトマスフローレイト (MFR) は、樹脂と微細セルロース繊維との界面における親和性を高める観点から、好ましくは、50 g / 10 分以上、又は 100 g / 10 分以上、又は 150 g / 10 分以上、又は 200 g / 10 分以上である。上限は特に限定されないが、機械的強度の維持から、好ましくは 500 g / 10 分である。

【0087】

熱可塑性樹脂として好ましいポリアミド系樹脂としては：ラクタム類の重縮合反応により得られるポリアミド（例えばポリアミド 6、ポリアミド 11、ポリアミド 12 等）；ジアミン類（例えば 1, 6 - ヘキサンジアミン、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、1, 7 - ヘプタンジアミン、2 - メチル - 1 - 6 - ヘキサンジアミン、1, 8 - オクタンジアミン、2 - メチル - 1, 7 - ヘプタンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン、1, 10 - デカンジアミン、1, 11 - ウンデカンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、m - キシリレンジアミン等）とジカルボン酸類（例えばブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、ベンゼン - 1, 2 - ジカルボン酸、ベンゼン - 1, 3 - ジカルボン酸、ベンゼン - 1, 4 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 3 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 4 - ジカルボン酸等）との共重合体として得られるポリアミド（例えばポリアミド 6, 6、ポリアミド 6, 10、ポリアミド 6, 11、ポリアミド 6, 12、ポリアミド 6, T、ポリアミド 6, I、ポリアミド 9, T、ポリアミド 10, T、ポリアミド 2 M 5, T、ポリアミド M X D, 6、ポリアミド 6, C、ポリアミド 2 M 5, C 等）；及びこれらがそれぞれ共重合された共重合体（例えばポリアミド 6, T / 6, I 等）、が挙げられる。

【0088】

これらポリアミド系樹脂の中でも、ポリアミド 6、ポリアミド 11、ポリアミド 12、ポリアミド 6, 6、ポリアミド 6, 10、ポリアミド 6, 11、ポリアミド 6, 12 等の脂肪族ポリアミド、及び、ポリアミド 6, C、ポリアミド 2 M 5, C 等の脂環式ポリアミドがより好ましい。

【0089】

樹脂複合体の耐熱性を良好にする観点から、ポリアミド系樹脂の融点は、好ましくは 2

20 以上、又は230 以上、又は240 以上、又は245 以上、又は250 以上であり、樹脂複合体の製造容易性の観点から、上記融点は、好ましくは、350 以下、又は320 以下、又は300 以下である。

【0090】

ポリアミド系樹脂の末端カルボキシル基濃度に特に制限はないが、好ましくは、20  $\mu$  モル/g 以上、又は30  $\mu$  モル/g 以上であり、好ましくは、150  $\mu$  モル/g 以下、又は100  $\mu$  モル/g 以下、又は80  $\mu$  モル/g 以下である。

【0091】

ポリアミド系樹脂において、全末端基に対するカルボキシル末端基比率（ $[\text{COOH}] / [\text{全末端基}]$ ）は、微細セルロース繊維の樹脂複合体中での分散性の観点から、好ましくは、0.30 以上、又は0.35 以上、又は0.40 以上、又は0.45 以上であり、樹脂複合体の色調の観点から、好ましくは、0.95 以下、又は0.90 以下、又は0.85 以下、又は0.80 以下である。

【0092】

ポリアミド系樹脂の末端基濃度は、公知の方法で調整できる。調整方法としては、ポリアミドの重合時に、所定の末端基濃度となるように末端基と反応する末端調整剤（例えば、ジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル、モノアルコール等）を重合液に添加する方法が挙げられる。

【0093】

末端アミノ基と反応する末端調整剤としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；及びこれらから任意に選ばれる複数の混合物が挙げられる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及び安息香酸からなる群より選ばれる1種以上の末端調整剤が好ましく、酢酸が最も好ましい。

【0094】

末端カルボキシル基と反応する末端調整剤としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン及びこれらの任意の混合物が挙げられる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性、価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン及びアニリンからなる群より選ばれる1種以上の末端調整剤が好ましい。

【0095】

ポリアミド系樹脂のアミノ末端基及びカルボキシル末端基の濃度は、 $^1\text{H}$ -NMRにより、各末端基に対応する特性シグナルの積分値から求めることができる。この方法は、精度及び簡便さの点で好ましい。より具体的には、特開平7-228775号公報に記載された方法を用い、測定溶媒として重トリフルオロ酢酸を用い、積算回数を300スキャン以上とすることが推奨される。

【0096】

ポリアミド系樹脂の、濃硫酸中30 的条件下で測定した固有粘度 $[\eta]$ は、樹脂複合体を例えば射出成形する際に、金型内流動性が良好で成形片の外観が良好であるという観点から、好ましくは、0.6~2.0 dL/g、又は0.7~1.4 dL/g、又は0.

10

20

30

40

50

7 ~ 1.2 dL / g、又は 0.7 ~ 1.0 dL / g である。本開示において、「固有粘度」とは、一般的に極限粘度と呼ばれている粘度と同義である。固有粘度は、96%濃硫酸中、30 の温度条件下で、濃度の異なるいくつかの測定溶媒の  $\eta_{sp}/c$  を測定し、そのそれぞれの  $\eta_{sp}/c$  と濃度 (c) との関係式を導き出し、濃度をゼロに外挿する方法で求められる。このゼロに外挿された値が固有粘度である。上記方法の詳細は、例えば、Polymer Process Engineering (Prentice-Hall, Inc 1994) の 291 ページ ~ 294 ページ等に記載されている。上記の濃度の異なるいくつかの測定溶媒における濃度は、少なくとも 4 点 (例えば、0.05 g / dL、0.1 g / dL、0.2 g / dL、0.4 g / dL) とすることが精度の観点から望ましい。

10

#### 【0097】

熱可塑性樹脂として好ましいポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリブチレンサクシネート (PBS)、ポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT)、ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリアリレート (PAR) 等から選ばれる 1 種又は 2 種以上を用いることができる。中でも、PET、PBS、PBSA、PBT 及び PEN がより好ましく、PBS、PBSA、及び PBT が特に好ましい。

#### 【0098】

ポリエステル系樹脂の末端基は、重合時のモノマー比率、末端安定化剤の添加の有無及び量、等によって任意に変えることができる。ポリエステル系樹脂の全末端基に対するカルボキシル末端基比率 ( $[COOH] / [全末端基]$ ) は、樹脂複合体中の微細セルロース繊維の分散性の観点から、好ましくは、0.30 以上、又は 0.35 以上、又は 0.40 であり、又は 0.45 であり、樹脂複合体の色調の観点から、好ましくは、0.95 以下、又は 0.90 以下、又は 0.85 以下、又は 0.80 以下である。

20

#### 【0099】

熱可塑性樹脂として好ましいポリアセタール系樹脂としては、ホルムアルデヒドを原料とするホモポリアセタールと、トリオキサンを主モノマーとし、1,3-ジオキソランをコモノマー成分として含むコポリアセタールとが一般的であり、両者とも使用可能であるが、加工時の熱安定性の観点から、コポリアセタールが好ましい。コモノマー成分 (例えば 1,3-ジオキソラン) 由来構造の量は、押出加工及び成形加工時の熱安定性の観点から、好ましくは、0.01 モル% 以上、又は 0.05 モル% 以上、又は 0.1 モル% 以上、又は 0.2 モル% 以上であり、機械的強度の観点から、好ましくは、4 モル% 以下、又は 3.5 モル% 以下、又は 3.0 モル% 以下、又は 2.5 モル% 以下、又は 2.3 モル% 以下である。

30

#### 【0100】

(熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェノール E 型エポキシ樹脂、ビスフェノール M 型エポキシ樹脂、ビスフェノール P 型エポキシ樹脂、ビスフェノール Z 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール ノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラキル型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ樹脂、エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体、CTBN 変性エポキシ樹脂、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、フェニル - 1,3-ジグリシジルエーテル、ピフェニル

40

50

- 4 , 4 ' - ジグリシジルエーテル、 1 , 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコール又はプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリス ( 2 , 3 - エポキシプロピル ) イソシアヌレート、トリグリシジルトリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、未変性のレゾールフェノール樹脂、桐油、アマニ油、クルミ油等で変性した油変性レゾールフェノール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂等のフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、尿素 ( ユリア ) 樹脂、メラミン樹脂等のトリアジン環含有樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂、ノルボルネン系樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、マレイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリアゾメチン樹脂、熱硬化性ポリイミド等が挙げられる。

10

#### 【 0 1 0 1 】

( 光硬化性樹脂 )

光硬化性樹脂としては、(メタ)アクリレート樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、反応機構により、概ね光により発生したラジカルによりモノマーが反応するラジカル反応型と、モノマーがカチオン重合するカチオン反応型とに分類される。ラジカル反応型のモノマーには、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物(例えばある種のビニルエーテル)等が該当する。カチオン反応型としては、エポキシ化合物、ある種のビニルエーテル等が該当する。なお、例えば、カチオン反応型として用いることができるエポキシ化合物は、熱硬化性樹脂及び光硬化性樹脂の両者のモノマーとなり得る。

20

#### 【 0 1 0 2 】

(メタ)アクリレート化合物は、(メタ)アクリレート基を分子内に一つ以上有する化合物である。(メタ)アクリレート化合物としては、単官能(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。

#### 【 0 1 0 3 】

ビニル化合物としては、ビニルエーテル、スチレン及びスチレン誘導体等が挙げられる。ビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。スチレン誘導体としては、メチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。その他のビニル化合物としては、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

30

#### 【 0 1 0 4 】

光硬化性樹脂の原料として、いわゆる反応性オリゴマーを用いてもよい。反応性オリゴマーとしては、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、ウレタン結合、及びエステル結合から選ばれる任意の組合せを同一分子内に併せ持つオリゴマー、例えば、(メタ)アクリレート基とウレタン結合とを同一分子内に併せ持つウレタンアクリレート、(メタ)アクリレート基とエステル結合とを同一分子内に併せ持つポリエステルアクリレート、エポキシ樹脂から誘導され、エポキシ基と(メタ)アクリレート基とを同一分子内に併せ持つエポキシアクリレート、等が挙げられる。

40

#### 【 0 1 0 5 】

( エラストマー )

エラストマー(すなわちゴム)としては、天然ゴム( NR )、ブタジエンゴム( BR )、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム( SBR )、イソpreneゴム( IR )、ブチルゴム( IIR )、アクリロニトリル - ブタジエンゴム( NBR )、アクリロニトリル - スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、クロロpreneゴム、スチレン - イソprene共重合体ゴム、スチレン - イソprene - ブタジエン共重合体ゴム、イソprene - ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、改質天然ゴム(エポキシ化天然ゴム( ENR )、水素化天然ゴム、脱タンパク天然ゴム等)、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、アクリ

50

ルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

【0106】

樹脂（一態様において熱可塑性樹脂）100質量部に対する微細セルロース繊維の量は、好ましくは0.001～100質量部の範囲内である。微細セルロース繊維の量の下限は、より好ましくは0.01質量部、さらに好ましくは0.1質量部、最も好ましくは1質量部である。微細セルロース繊維の量の上限は、より好ましくは80質量部、さらに好ましくは70質量部、最も好ましくは50質量部である。加工性と機械的特性のバランスの観点から、微細セルロース繊維の量を上述の範囲内とすることが望ましい。

【0107】

樹脂複合体の製造方法

一態様において、上記の樹脂複合体は、セルロース原料を叩解し、次いでホモキサーで解繊することによって微細セルロース繊維スラリーを得ること、及び任意に、該微細セルロース繊維スラリーを攪拌下で減圧乾燥すること、を含む方法で微細セルロース繊維を得る微細セルロース繊維製造工程、並びに、上記微細セルロース繊維（すなわち、微細セルロース繊維スラリー又は乾燥体）と樹脂とを混合する混合工程、を含む方法で製造できる。より具体的には、上記の樹脂複合体は、樹脂の種類に応じて例えば以下の方法で製造できる。なお、化学修飾されている微細セルロース繊維を含む樹脂複合体を製造する場合、化学修飾と解繊との順序は問わず、解繊の前、解繊と同時、及び／又は解繊の後にセルロースを化学修飾してよい。

【0108】

樹脂が熱可塑性樹脂である場合、本開示の微細セルロース繊維を、分散液又は乾燥体（これらは追加の成分を更にも含む）の形態で熱可塑性樹脂と混練して樹脂複合体を製造できる。樹脂複合体のより具体的な製造方法としては、

- 樹脂モノマーと微細セルロース繊維とを混合し、重合反応を行い、得られた樹脂組成物をストランド状に押し出し、水浴中で冷却固化させ、ペレット状成形体を得る方法、
- 単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂と微細セルロース繊維との混合物を溶融混練し、ストランド状に押し出し、水浴中で冷却固化させ、ペレット状成形体を得る方法、
- 単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂と微細セルロース繊維との混合物を溶融混練し、棒状又は筒状に押し出し冷却して押し出し成形体を得る方法、
- 単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂と微細セルロース繊維との混合物を溶融混練し、Tダイより押し出しシート、又はフィルム状の成形体を得る方法、

等が挙げられる。好ましい態様においては、単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂と微細セルロース繊維との混合物を溶融混練し、ストランド状に押し出し、水浴中で冷却固化させ、ペレット状成形体を得る。樹脂と微細セルロース繊維との溶融混練方法の具体例としては、樹脂と、所望の比率で搬送された微細セルロース繊維とを混合した後、溶融混練する方法が挙げられる。

【0109】

樹脂が熱可塑性樹脂である場合、熱可塑性樹脂供給業者が推奨する最低加工温度は、ナイロン66では255～270、ナイロン6では225～240、ポリアセタール樹脂では170～190、ポリプロピレンでは160～180である。加熱設定温度は、これらの推奨最低加工温度より20～高い温度の範囲が好ましい。混合温度をこの温度範囲とすることにより、微細セルロース繊維と樹脂とを均一に混合することができる。

【0110】

樹脂として熱可塑性樹脂を含む樹脂複合体は、種々の形状での提供が可能である。具体的には、樹脂ペレット状、シート状、繊維状、板状、棒状等が挙げられるが、樹脂ペレット形状が、後加工の容易性や運搬の容易性からより好ましい。この際の好ましいペレット形状としては、丸型、楕円型、円柱型などが挙げられ、これらは押し出し時のカット方式により異なる。アンダーウォーターカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは、丸型になることが多く、ホットカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは丸

10

20

30

40

50

型又は楕円型になることが多く、ストランドカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは円柱状になることが多い。丸型ペレットの場合、その好ましい大きさは、ペレット直径として1 mm以上、3 mm以下である。また、円柱状ペレットの場合の好ましい直径は、1 mm以上3 mm以下であり、好ましい長さは、2 mm以上10 mm以下である。上記の直径及び長さは、押出時の運転安定性の観点から、下限以上とすることが望ましく、後加工での成形機への噛み込み性の観点から、上限以下とすることが望ましい。

【0111】

樹脂として熱可塑性樹脂を含む樹脂複合体は、種々の樹脂成形体として利用が可能である。樹脂成形体の製造方法に関しては特に制限はなく、いずれの製造方法でも構わないが、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、インフレーション成形法、発泡成形法などが使用可能である。これらの中では射出成形法がデザイン性とコストの観点より、最も好ましい。

10

【0112】

樹脂が熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂である場合、例えば、樹脂溶液又は樹脂粉末分散体中に微細セルロース繊維を十分に分散させて乾燥する方法、樹脂モノマー液中に微細セルロース繊維を十分に分散させて熱、UV照射、重合開始剤等によって重合する方法、微細セルロース繊維からなる成形体（例えば、シート、粉末粒子成形体等）に樹脂溶液又は樹脂粉末分散体を十分に含浸させて乾燥する方法、微細セルロース繊維からなる成形体に樹脂モノマー液を十分に含浸させて熱、UV照射、重合開始剤等によって重合する方法等によって、樹脂複合体を製造できる。硬化に際し、種々の重合開始剤、硬化剤、硬化促進剤、重合禁止剤等を配合することができる。

20

【0113】

樹脂が熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂である場合、未硬化又は半硬化のプリプレグと呼ばれるシートを作製した後、プリプレグを単層又は積層にして、加圧及び加熱によって樹脂を硬化及び成形する方法を用いてよい。加圧及び加熱の方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が挙げられる。

【0114】

樹脂が光硬化性樹脂である場合、活性エネルギー線を用いた各種硬化方法を用いて樹脂成形体を製造できる。

30

【0115】

樹脂がエラストマーである場合、微細セルロース繊維と原料ゴムとを乾式で混練する方法、微細セルロース繊維と原料ゴムとを分散媒中に分散又は溶解させた後、乾燥させて混合する方法等によって、樹脂複合体を製造できる。混合方法としては、高い剪断力と圧力とをかけ、分散を促進できる点で、ホモジナイザーによる混合方法が好ましいが、その他、プロペラ式攪拌装置、ロータリー攪拌装置、電磁攪拌装置、手動による攪拌、等の方法を用いることもできる。エラストマーを含む樹脂複合体を、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等の所望の成形方法を用いて成形し、シート、ペレット、粉末等の所望の形状の未加硫の成形体を得ることができる。未加硫の成形体を、必要に応じて熱処理等で加硫して、樹脂成形体を得ることができる。

40

【0116】

熱可塑性樹脂又はエラストマーを含む樹脂成形体は、その一部（例えば数箇所）を加熱処理して溶融させ、例えば樹脂又は金属の基板に接着して用いても構わない。また、樹脂成形体は、樹脂又は金属の基板に塗布された塗膜であってもよく、基板との積層体を形成してもよい。また、シート状、フィルム状又は繊維状の樹脂成形体には、アニール処理、エッチング処理、コロナ処理、プラズマ処理、シボ転写、切削、表面研磨等の二次加工を行っても構わない。

【0117】

樹脂複合体において、樹脂100質量部に対する微細セルロース繊維の量は、加工性と機械的特性のバランスの観点から、好ましくは、0.001質量部以上、又は0.01質

50

量部以上、又は 0.1 質量部以上、又は 1 質量部以上であってよく、好ましくは、100 質量部以下、又は 80 質量部以下、又は 70 質量部以下、又は 50 質量部以下であってよい。

#### 【0118】

本実施形態の樹脂複合体は、高耐熱かつ軽量であることから、鋼板の代替、又は炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等の繊維強化プラスチック、無機フィラーを含む樹脂コンポジット等の代替ができる。例えば、産業用機械部品（例えば、電磁機器筐体、ロール材、搬送用アーム、医療機器部材等）、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品（例えば外板、シャーシ、空力部材、座席、トランスミッション内部の摩擦材等）、船舶部材（例えば船体、座席等）、航空関連部品（例えば、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席、内装材等）、宇宙機、人工衛星部材（モーターケース、主翼、構体、アンテナ等）、電子・電気部品（例えばパーソナルコンピュータ筐体、携帯電話筐体、OA機器、AV機器、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品等）、建築・土木材料（例えば、鉄筋代替材料、トラス構造体、つり橋用ケーブル等）、生活用品、スポーツ・レジャー用品（例えば、ゴルフクラブシャフト、釣り竿、テニス又はバドミントンのラケット等）、風力発電用筐体部材等、また容器・包装部材となり得る。

10

#### 【実施例】

#### 【0119】

本発明を実施例に基づいて更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 【0120】

20

微細セルロース繊維の製造

#### 〔製造例 1〕

コットンリンターパルプをハンマーミル（ラボネクト社製、HM-500、スクリーンメッシュ 0.7 mm）で処理し、粉碎パルプ P1 を得た。

#### 【0121】

#### 〔製造例 2〕

スクリーンメッシュ 0.3 mm に代えた以外は製造例 1 の方法で粉碎パルプ P2 を得た。

#### 【0122】

#### 〔製造例 3〕

30

コットンリンターパルプをアバカパルプに代えた以外は製造例 2 の方法で、粉碎パルプ P3 を得た。

#### 【0123】

#### 〔製造例 4〕

コットンリンターパルプを NBKP に代えた以外は製造例 1 の方法で、粉碎パルプ P4 を得た。

#### 【0124】

#### 〔実施例 1：解繊のみ、粉碎パルプ P1〕

KAPPA VITA（登録商標）ホモミキサー（タンクサイズ 35 L）に、粉碎パルプ P1 を 1 質量部、DMSO を 19 質量部仕込み、ホモミキサー回転数 6000 rpm（周速度 29 m/s）で 8 時間処理し、微細セルロース繊維スラリー（スラリー S1、DMSO 溶媒）を得た。スラリー S1 を脱水機で濃縮した後、純水 30 質量部を加えて十分に攪拌し、再度脱水機に入れて濃縮した。この後、純水 30 質量部の添加、攪拌、濃縮という一連の洗浄操作を合計 5 回繰り返すことで、DMSO を除去し、固形分率 10 質量%の微細セルロース繊維ケーキ（ケーキ K1、水溶媒）を 10 質量部得た。

40

#### 【0125】

#### 〔実施例 2：逐次法（解繊後にアセチル化）、粉碎パルプ P1〕

実施例 1 と同様の方法で得られた微細セルロース繊維スラリー（スラリー S2、DMSO 溶媒）に、酢酸ビニルを 2.1 質量部、炭酸水素ナトリウムを 0.32 質量部添加し、60 で 4 時間アセチル化を実施し、微細セルロース繊維スラリー（スラリー S3、DM

50

S O 溶媒)を得た。なお、循環ライン中の滞留を防ぐため、ホモミキサー回転数 2 0 0 0 r p m (周速度 1 2 m / s ) で処理を実施した。スラリー S 3 に純水 3 0 質量部を加えて十分に攪拌することでアセチル化反応を停止させ、脱水機に入れて濃縮した。この後、実施例 1 と同様の洗浄操作を 5 回繰り返すことで、D M S O、酢酸ビニル、炭酸水素ナトリウム、副生成物を除去し、固形分率 1 0 質量%のアセチル化微細セルロース繊維ケーキ(ケーキ K 2、水溶媒)を 1 0 質量部得た。

【 0 1 2 6 】

[ 実施例 3 : 同時法 ( 解繊とアセチル化を同時 ) 、粉砕パルプ P 2 ]

K A P P A V I T A ( 登録商標 ) ホモミキサー ( タンクサイズ 3 5 L ) に、粉砕パルプ P 2 を 1 質量部、D M S O を 1 9 質量部、酢酸ビニルを 2 . 1 質量部、炭酸水素ナトリウムを 0 . 3 2 質量部添加し、ホモミキサー回転数 6 0 0 0 r p m ( 周速度 2 9 m / s ) 、処理温度 6 0 で 4 時間解繊とアセチル化を同時に行い、微細セルロース繊維スラリー ( スラリー S 4 、D M S O 溶媒 ) を得た。この後の加水による反応停止及び洗浄操作は実施例 2 と同様に実施し、固形分率 1 0 質量%のアセチル化微細セルロース繊維ケーキ ( ケーキ K 3 、水溶媒 ) を 1 0 質量部得た。

【 0 1 2 7 】

[ 実施例 4 : 逐次法、粉砕パルプ P 3 ]

粉砕パルプ P 1 の代わりに粉砕パルプ P 3 を使用した以外は、実施例 2 と同様の方法で、固形分率 1 0 質量%の微細セルロース繊維ケーキ ( ケーキ K 4 、水溶媒 ) を 1 0 質量部得た。

【 0 1 2 8 】

[ 実施例 5 : 解繊のみ、粉砕パルプ P 1 ]

ホモミキサー処理時間を 2 4 時間にした以外は、実施例 1 と同様の方法で、固形分率 1 0 質量%の微細セルロース繊維ケーキ ( ケーキ K 5 、水溶媒 ) を 1 0 質量部得た。

【 0 1 2 9 】

[ 比較例 1 : 同時法、コットンリントーパルプ ]

粉砕パルプ P 1 の代わりにコットンリントーパルプを使用した以外は、実施例 3 と同様の方法で、固形分率 1 0 質量%のアセチル化微細セルロース繊維ケーキ ( ケーキ K 6 、水溶媒 ) を 1 0 質量部得た。

【 0 1 3 0 】

[ 比較例 2 : 逐次法、アバカパルプ ]

粉砕パルプ P 1 の代わりにアバカパルプを使用した以外は、実施例 2 と同様の方法で、固形分率 1 0 質量%の微細セルロース繊維ケーキ ( ケーキ K 7 、水溶媒 ) を 1 0 質量部得た。

【 0 1 3 1 】

[ 比較例 3 : 解繊のみ ( 水溶媒 ) 、粉砕パルプ P 4 ]

粉砕パルプ P 4 を 1 質量部、一軸攪拌機 ( アイメックス社製 D K V - 1 1 2 5 m m ディゾルバー ) を用い、水 5 0 質量部中で 5 0 0 r p m にて 1 時間、常温で攪拌した。続いて、ホースポンプでピーズミル ( アイメックス社製 N V M - 1 . 5 ) にフィードし、水のみで 1 8 0 分間循環運転させ、固形分率 2 . 0 質量%の微細セルロース繊維スラリー ( スラリー S 5 、水溶媒 ) を 5 1 質量部得た。最終的にスラリー S 5 は脱水機に入れて濃縮し、固形分率 1 0 質量%の微細セルロース繊維ケーキ ( K 8 、水溶媒 ) を 1 0 質量部得た。

循環運転の際、ピーズミルの回転数は 2 5 0 0 r p m 、周速 1 2 m / s とし、用いたピーズはジルコニア製で、 2 . 0 m m 、充填率 7 0 % とした ( ピーズミルのスリット隙間は 0 . 6 m m とした ) 。また、循環運転の際は、摩擦による発熱を吸収するためにチラーによりスラリー温度を 4 0 に温度管理した。

【 0 1 3 2 】

[ 比較例 4 : 解繊のみ ( D M S O 溶媒 ) 、粉砕パルプ P 4 ]

水 5 0 質量部に代わり、D M S O 3 0 質量部を用いた以外は比較例 3 と同様の方法で固

10

20

30

40

50



形分率 3 . 2 質量 % の微細セルロース繊維スラリー（スラリー S 6 、 D M S O 溶媒）を 3 1 質量部得た。スラリー S 6 は純水 3 0 質量部を加えて十分に攪拌した後、脱水機に入れて濃縮した。得られたウェットケーキを再度 3 0 質量部の純水に分散、攪拌、濃縮する洗浄操作を合計 5 回繰り返すことで、D M S O を除去し、固形分率 1 0 質量 % の微細セルロース繊維ケーキ（K 9 、水溶媒）を 1 0 質量部得た。

セルロース原料及び粉砕パルプ及び微細セルロース繊維の物性を表 1 に示す。

#### 【 0 1 3 3 】

粉砕パルプを使用した微細セルロース繊維の沈降高さ比は、粉砕していないセルロース原料を使用した場合と比較して高い値を示した。解繊時の使用溶媒が水であると、D M S O よりも数平均繊維径は小さく、沈降高さ比は高くなった。木材パルプ系の N B K P は粉砕パルプの長さ加重平均繊維長は小さいものの沈降高さ比は小さかった。

10

#### 【 0 1 3 4 】

微細セルロース繊維乾燥体の製造方法

実施例 1 ~ 5 、比較例 1 ~ 4 で得た微細セルロース繊維ケーキ K 1 ~ K 9 に対し硬化ひまし油エーテル（R C W - 2 0 、青木油脂製）を 3 質量 % 添加し、プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社、商品名「ハイビスミックス 2 P - 1 」）中で 5 0 r p m 、1 0 分間、2 5 °C 、大気圧で攪拌処理した後、ジャケット温度 8 0 °C 、- 0 . 1 M P a の減圧条件、5 0 r p m で 8 時間減圧乾燥処理を行い、微細セルロース繊維乾燥体（C N F 1 ~ 9 ）を得た。微細セルロース繊維乾燥体において、微細セルロース繊維 / 硬化ひまし油エーテルの質量比は、1 0 / 3 であった。

20

微細セルロース繊維乾燥体及び樹脂複合体の物性を表 2 に示す。

微細セルロース繊維自体の沈降高さ比が高い場合、微細セルロース繊維乾燥体の沈降高さ比も高い値を示した。これは微細セルロース繊維が良く解繊され、高度なネットワークが水中で形成していると考えられる。そして、それに付随して、樹脂複合体の各種物性も優れている。

#### 【 0 1 3 5 】

セルロース原料及び粉砕パルプの評価

[ 長さ加重平均繊維長 ]

J I S P 8 2 2 6 - 2 『パルプ - 光学的自動分析法による繊維長測定方法 第 2 部 : 非偏光法』繊維長測定装置（K a j a a n i F i b e r L a b V 4 ( M e t s o A u t o m a t i o n 社製 ) ）を用いて測定した。

30

#### 【 0 1 3 6 】

微細セルロース繊維の評価

微細セルロース繊維の物性は下記手法で作製された多孔質シートを用いて評価した。

[ 多孔質シート ]

まず、ウェットケーキを t e r t - ブタノール中に添加し、さらにミキサー等で凝集物が無い状態まで分散処理を行った。微細セルロース繊維固形分重量 0 . 5 g に対し、濃度が 0 . 5 質量 % となるように調整した。得られた t e r t - ブタノール分散液 1 0 0 g をろ紙上で濾過し、1 5 0 °C にて乾燥させた後、ろ紙を剥離してシートを得た。このシートの透気抵抗度がシート目付 1 0 g / m<sup>2</sup> あたり 1 0 0 s e c / 1 0 0 m l 以下のものを多孔質シートとし、測定サンプルとして使用した。

40

2 3 °C 、5 0 % R H の環境で 1 日静置したサンプルの目付 W ( g / m<sup>2</sup> ) を測定した後、王研式透気抵抗試験機（旭精工（株）製、型式 E G 0 1 ）を用いて透気抵抗度 R ( s e c / 1 0 0 m l ) を測定した。この時、下記式に従い、1 0 g / m<sup>2</sup> 目付あたりの値を算出した。

目付 1 0 g / m<sup>2</sup> あたり透気抵抗度 ( s e c / 1 0 0 m l ) = R / W × 1 0

#### 【 0 1 3 7 】

[ 平均繊維径 ]

ウェットケーキを t e r t - ブタノールで 0 . 0 1 質量 % まで希釈し、高剪断ホモジナイザー（I K A 製、商品名「ウルトララックス T 1 8 」）を用い、処理条件：回転数 2

50

5,000rpm×5分間で分散させ、マイカ上にキャストし、風乾したものを、高分解能走査型顕微鏡で測定した。測定は、少なくとも100本のセルロース繊維が観測されるように倍率を調整して行い、無作為に選んだ100本のセルロース繊維の短径(D)を測定し、100本のセルロース繊維の加算平均を算出した。

【0138】

[DS]

多孔質シートの5か所のATR-IR法による赤外分光スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計(JASCO社製FT/IR-6200)で測定した。赤外分光スペクトル測定は以下の条件で行った。

積算回数：64回、

波数分解能：4cm<sup>-1</sup>、

測定波数範囲：4000～600cm<sup>-1</sup>、

ATR結晶：ダイヤモンド、

入射角度：45°

得られたIRスペクトルよりIRインデックスを、下記式(1)：

IRインデックス =  $H_{1730} / H_{1030} \cdots (1)$

に従って算出した。式中、H<sub>1730</sub>及びH<sub>1030</sub>は1730cm<sup>-1</sup>、1030cm<sup>-1</sup>(セルロース骨格鎖C-O伸縮振動の吸収バンド)における吸光度である。ただし、それぞれ1900cm<sup>-1</sup>と1500cm<sup>-1</sup>を結ぶ線と800cm<sup>-1</sup>と1500cm<sup>-1</sup>を結ぶ線をベースラインとして、このベースラインを吸光度0とした時の吸光度を意味する。

そして、各測定場所の平均置換度をIRインデックスより下記式(2)に従って算出し、その平均値をDSとした。

$DS = 4.13 \times IR \text{インデックス} \cdots (2)$

【0139】

[結晶化度]

多孔質シートのX線回折測定を行い、下記式より結晶化度を算出した。

結晶化度(%) =  $[I_{(200)} - I_{(\text{amorphous})}] / I_{(200)} \times 100$

I<sub>(200)</sub>：セルロースI型結晶における200面(2θ = 22.5°)による回折ピーク強度

I<sub>(amorphous)</sub>：セルロースI型結晶におけるアモルファスによるハローピーク強度であって、200面の回折角度より4.5°低角度側(2θ = 18.0°)のピーク強度

【0140】

(X線回折測定条件)

装置 MiniFlex (株式会社リガク製)

操作軸 2θ /

線源 CuK

測定方法 連続式

電圧 40kV

電流 15mA

開始角度 2θ = 5°

終了角度 2θ = 30°

サンプリング幅 0.020°

スキャン速度 2.0°/min

サンプル：試料ホルダー上に多孔質シートを貼り付け

【0141】

[重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、数平均分子量(M<sub>n</sub>)及びM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>比]

多孔質シートを0.88g秤量し、ハサミで小片に切り刻んだ後、軽く攪拌したうえで、純水20mLを加え1日放置した。次に遠心分離によって水と固形分を分離した。続いてアセトン20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。次に遠心分離によってアセトンと固形分を分離した。続いてN、N-ジメチルアセトアミド20mLを加え、軽く

10

20

30

40

50

攪拌したうえで1日放置した。再度、遠心分離によってN、N - ジメチルアセトアミドと固形分を分離したのち、N、N - ジメチルアセトアミド20 mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。遠心分離によってN、N - ジメチルアセトアミドと固形分を分離し、固形分に塩化リチウムが8質量パーセントになるように調液したN、N - ジメチルアセトアミド溶液を19.2 g加え、スターラーで攪拌し、目視で溶解するのを確認した。セルロースを溶解させた溶液を0.45 μmフィルターでろ過し、ろ液をゲルパーミエーションクロマトグラフィ用の試料として供した。用いた装置と測定条件は下記である。

装置：東ソー社 HLC - 8120

カラム：TSK gel Super AWM - H (6.0 mm I.D. × 15 cm) × 2本

検出器：RI検出器

溶離液：N、N - ジメチルアセトアミド（塩化リチウム0.2%）

流速：0.6 mL/分

検量線：プルラン換算

#### 【0142】

##### [ アルカリ可溶多糖類平均含有率 ]

アルカリ可溶多糖類含有率は微細セルロース繊維について非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、92～97頁、2000年）に記載の手法より、ホロセルロース含有率（Wise法）からセルロース含有率を差し引くことで求めた。1つのサンプルにつき3回アルカリ可溶多糖類含有率を算出し、算出したアルカリ可溶多糖類含有率の数平均を微細セルロース繊維のアルカリ可溶多糖類平均含有率とした。

#### 【0143】

##### [ 沈降高さ比 ]

微細セルロース繊維ケーキに、微細セルロース繊維が0.05質量%になるよう蒸留水を添加して試験用分散液を調製した。試験用分散液20 mLを30 mL容量のガラスバイアルに分取した後、ホモジナイザー（回転数10000 rpm、1分間）で分散させ、その後素早く試験用分散液8 mLをネジ口試験管（内径12 mm）に入れて密封し、手動で振り混ぜて分散液を一様にした。このときの分散液の波長850 nmにおける透過度（以下、初期透過度ともいう。）を、液中分散安定性評価装置 Turbiscan（三洋貿易（株）製）を用いて測定した。また、この試験管を23℃で24時間静置した後、分散液の底面から分離界面までの高さ、分散液底面から分散液上面までの高さとを、上記液中分散安定性評価装置を用い、上記波長で透過度50%になる高さを分離界面と定義して測定し、下記式（1）：

沈降高さ比（%）=（[A] / [B]）× 100・・・（1）

（式（1）中、[A]は分散液底面から分離界面までの高さであり、[B]は分散液底面から分散液上面までの高さである。）

に従って、沈降高さ比を求めた。なお、上記の透過度50%になる高さが画定されない場合には、上記初期透過度よりも透過度が高い領域を上澄部、低い領域を堆積部とし、上澄部と堆積部との境界を分離界面と定義し、上記（1）に従って沈降高さ比を求めた。

沈降高さ比が大きいほど、樹脂複合体中での分散性に優れ、又、微細セルロース繊維のネットワークを形成しやすく、機械特性（特に引張伸度及び引張強度）が良好である。

#### 【0144】

微細セルロース繊維乾燥体の評価

##### [ 沈降高さ比 ]

微細セルロース繊維が0.5質量%になるよう、微細セルロース繊維乾燥体に蒸留水を添加して試験用分散液20 gを調製した。試験用分散液20 gを30 mL容量のガラスバイアルに分取した後、ホモジナイザー（IKA製、商品名「ウルトラタラックスT18」、回転数10000 rpm、5分間）で分散させた。つづいて、ネジ口試験管（内径12 mm）に蒸留水7.2 mL、試験用分散液0.8 mLを入れて密栓し、手動で振り混ぜて分散液を一様にした。得られた分散液を上述の沈降高さ比の測定方法に従い、算出した。

## 【 0 1 4 5 】

## 樹脂複合体の製造及び評価

得られた微細セルロース繊維乾燥体と下記熱可塑性樹脂とを、シリンダーブロック数が 13 個ある二軸押出機 (STEER 社製 OMEGA 30H、 $L/D = 60$ ) を用いて、熱可塑性樹脂 9 質量部に対する微細セルロース繊維重量が 1 質量部となるよう下記条件で熔融混練し、微細セルロース繊維強化熱可塑性樹脂のペレットを得た。

## 【 0 1 4 6 】

## (熱可塑性樹脂)

- ・UBE ナイロン 1013B 宇部興産株式会社製

ポリアミド 6 (以下、PA と称す。)

カルボキシル末端基比率が、 $([COOH] / [全末端基]) = 0.59$

- ・プライムポリプロ J105G プライムポリマー製

ポリプロピレン (以下、PP と称す。)

## 【 0 1 4 7 】

## (熔融混練条件)

回転数 : 300 rpm

シリンダー温度 : 250 (PA について) 又は 200 (PP について)

## 【 0 1 4 8 】

[ 引張降伏強度、引張降伏伸度 (TEy)、引張破断伸度 (TEb) ]

最大型締圧力 75 トンの射出成形機を用いて、ISO 294-3 に準拠した多目的試験片を成形し、JIS K 6920-2 に準拠した条件で  $n = 10$  で実施した。なお、ポリアミド樹脂は、吸湿による変化が起きるため、成形直後にアルミ防湿袋に保管し、吸湿を抑制した。

引張降伏伸度 (TEy) と引張破断伸度 (TEb) との比  $[TEb / TEy]$  を算出した。

## 【 0 1 4 9 】

10

20

30

40

50

表 1 セルロース原料、粉碎パルプ、微細セルロース繊維の物性

	セルロース原料・粉砕パルプ				微細セルロース繊維									
	セルロース原料	粉砕 処理	粉砕 パルプ	長さ加重 平均繊維長 mm	解繊 溶媒	解繊 時間 hr	ウェット ケーキ	繊維径 nm	DS	結晶化度 %	Mw	Mw/Mn	アルカリ可溶多糖類 平均含有率 %	沈降 高さ比 %
実施例1	コットンリントー	有	P1	3.2	DMSO	8	K1	51	0.0	85	330000	4.5	2.9	23
実施例2	コットンリントー	有	P1	3.2	DMSO	8	K2	62	1.0	84	330000	4.3	2.9	18
実施例3	コットンリントー	有	P2	2.3	DMSO	8	K3	72	1.0	81	310000	4.8	2.9	13
実施例4	アバカ	有	P3	1.5	DMSO	8	K4	44	1.0	71	630000	7.9	12.5	6
実施例5	コットンリントー	有	P1	3.2	DMSO	24	K5	34	0.0	82	310000	4.1	2.9	35
比較例1	コットンリントー	無	—	6.2	DMSO	8	K6	72	1.0	78	320000	4.5	2.9	5
比較例2	アバカ	無	—	5.5	DMSO	8	K7	53	1.0	75	610000	7.8	12.5	4
比較例3	NBKP	有	P4	2.6	水	3	K8	43	0.0	73	230000	8.1	14.4	5
比較例4	NBKP	有	P4	2.6	DMSO	3	K9	56	0.0	73	230000	8.1	14.4	4

【表 2】

表 2 微細セルロース繊維乾燥体及び樹脂複合体の物性

	微細セルロース繊維乾燥体		樹脂複合体				
	サンプル名	沈降高さ比	樹脂種	降伏伸度	破断伸度	TEy/TEb	引張強度
	—	%	—	%	%	—	MPa
実施例1	CNF1	17	PA	5.0	10	2.0	100
実施例2	CNF2	12	PA	5.2	11	2.1	95
実施例3	CNF3	9	PA	5.6	13	2.3	105
実施例4	CNF4	5	PP	6.1	12	2.0	49
実施例5	CNF5	22	PA	5.4	12	2.2	110
比較例1	CNF6	4	PA	4.8	4.8	1.0	81
比較例2	CNF7	3	PP	3.2	3.2	1.0	43
比較例3	CNF8	4	PP	3.1	3.1	1.0	47
比較例4	CNF9	3	PP	3.3	3.3	1.0	42

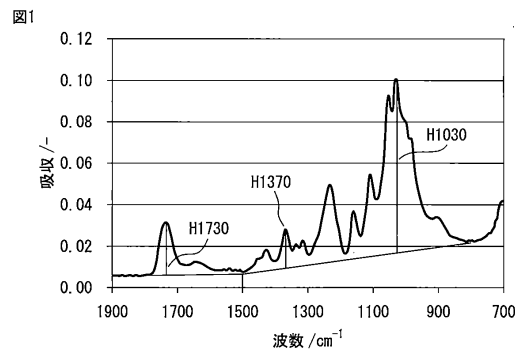
【産業上の利用可能性】

【0151】

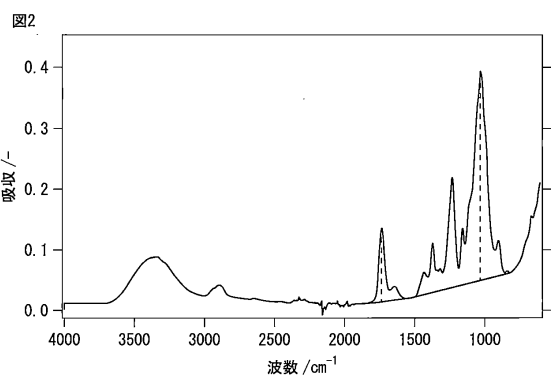
本開示の微細セルロース繊維は、樹脂複合体に対して良好な物性向上効果を付与できるため、例えば自動車の内装材料及び外装材料用途等の分野で好適に利用できる。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 J 5/04 (2006.01)	C 0 8 J 5/04
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 L 1/00 (2006.01)	C 0 8 L 1/00

旭化成株式会社内

(72)発明者 小澤 亮介  
東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成株式会社内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 0 0 5 5 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 3 6 5 2 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 1 8 5 0 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 7 - 0 5 7 2 4 3 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 B  
D 2 1 H