

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7252187号

(P7252187)

(45)発行日 令和5年4月4日(2023.4.4)

(24)登録日 令和5年3月27日(2023.3.27)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 1/10 (2006.01)

C 0 8 L 1/10

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/092(2006.01)

C 0 8 K 5/092

C 0 8 K 5/053(2006.01)

C 0 8 K 5/053

C 0 8 J 5/04 (2006.01)

C 0 8 J 5/04

C E S

請求項の数 9 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-193327(P2020-193327)

(22)出願日 令和2年11月20日(2020.11.20)

(62)分割の表示 特願2018-105605(P2018-105605)
の分割

原出願日 平成30年5月31日(2018.5.31)

(65)公開番号 特開2021-36054(P2021-36054A)

(43)公開日 令和3年3月4日(2021.3.4)

審査請求日 令和3年5月20日(2021.5.20)

(73)特許権者 390029148

大王製紙株式会社

愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号

(74)代理人 110002321

弁理士法人永井国際特許事務所

(72)発明者 松末 一紘

愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号

大王製紙株式会社内

審査官 常見 優

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維状セルロース複合樹脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料繊維を解繊して平均繊維幅0.1～15 μ m、平均繊維長1.60mm以下で、かつフィブリル化された繊維状セルロースを得、

この繊維状セルロース及び樹脂、並びに多塩基酸を混練処理し、

前記混練処理に際しては、前記繊維状セルロースを前記多塩基酸で変性し、

前記混練処理に先立っては、前記繊維状セルロースの水分率が5%以下となるように脱水処理及び乾燥処理し、

この脱水処理及び乾燥処理に先立って前記繊維状セルロースに前記樹脂を添加しておき、脱水処理及び乾燥処理した後に前記樹脂が粉末樹脂として含まれているものとする、

ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項2】

前記多塩基酸をフタル酸及び無水フタル酸の少なくともいずれか一方とし固形分での配合質量割合を0.1～50%とする、

請求項1に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項3】

前記混練処理に際してアミン類を添加し、

前記アミン類の添加量を前記繊維状セルロース100質量部に対して1～200質量部とする、

請求項1又は請求項2に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記脱水処理及び乾燥処理の後、前記混練処理に先立って粉碎処理する、
請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 5】

前記脱水処理及び乾燥処理を前記繊維状セルロースの水分率が 3 % 以下となるように行う、

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記繊維状セルロースに対する当該繊維状セルロースとの S P 値の差が 0.1～1.0 である前記樹脂の添加に先立って、前記繊維状セルロースを固形分濃度 1.0～70 質量 % の分散液としておく、

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記混練処理には、二軸以上の多軸混練機を使用する、

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 8】

前記混練処理には、二軸以上の多軸混練機を使用し、

この二軸以上の多軸混練機のスクリュウの周速が 0.2～200 m/分である、

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記混練処理には、二軸以上の多軸混練機を使用し、

この二軸以上の多軸混練機のスクリュウ径と混練部の長さとの比が 1.5～6.0 である、

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状セルロース複合樹脂の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、物質をナノメートルレベルまで微細化し、物質が持つ従来の性状とは異なる新たな物性を得ることを目的としたナノテクノロジーが注目されている。化学処理、粉碎処理等によりセルロース系原料であるパルプから製造されるセルロース微細繊維（セルロースナノファイバー）は、強度、弾性、熱安定性等に優れているため、ろ過材、ろ過助剤、イオン交換体の基材、クロマトグラフィー分析機器の充填材、樹脂及びゴムの配合用充填剤等としての工業上の用途や、口紅、粉末化粧料、乳化化粧料等の化粧品の配合剤の用途に用いられることが期待されている。また、セルロースナノファイバーは、水系分散性に優れているため、食品、化粧品、塗料等の粘度の保持剤、食品原料生地の強化剤、水分保持剤、食品安定化剤、低カロリー添加物、乳化安定化助剤等の多くの用途における利用が期待されている。そして、現在では、セルロースナノファイバーを樹脂の補強材として使用する提案がされている。

【0003】

しかしながら、樹脂の補強材としてセルロースナノファイバーを使用する場合、当該セルロースナノファイバーが多糖類の水酸基に由来する分子間水素結合により不可逆的に凝集する。したがって、セルロースナノファイバーを補強材として使用しても、樹脂中におけるセルロースナノファイバーの分散性が悪いことを原因として樹脂の補強効果が十分に発揮されないとの問題がある。

【0004】

そこで、例えば、特許文献 1 は、熱可塑性樹脂と、植物繊維組成物と、植物繊維修飾剤とを、熔融混練しながら複合化する事の特徴とする樹脂組成物の製造方法であって、植物繊維組成物中の植物繊維が平均繊維長 0.1～0.7 mm、平均繊維幅 2～15000 nm

10

20

30

40

50

mとの条件を満たすことを特徴とする植物繊維含有樹脂組成物の製造方法を提案する。

【0005】

しかしながら、本発明者等が知見するところによると、単に平均繊維長と平均繊維幅とを特定するのみでは、樹脂の強度が十分なものにはならない。また、平均繊維幅が2～15000nmとするのは、あまりにも範囲が広すぎ、解繊した繊維としているのとは実質的に同義で、この提案を前提に開発を進めることができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2014-193959号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする主たる課題は、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するためにセルロースナノファイバー（セルロース微細繊維）に様々な処理を施し、またセルロースナノファイバーと樹脂との混練方法を模索した。つまり、セルロースナノファイバーの使用を前提として様々な研究を行った。しかしながら、セルロースナノファイバーを樹脂に複合する際、疎水変性を施し、あるいは相溶化剤を使用しても樹脂中での分散性が十分でなく、樹脂中で十分な三次元ネットワークを形成することが困難で、十分な補強効果が得られなかった。しかるに、その研究の過程において、原料繊維がセルロースナノファイバーであるよりもマイクロ繊維セルロースである方が、樹脂中での分散性が良好であり、樹脂中において十分な三次元ネットワークを形成させることが可能であり、良好な補強効果が得られることを見出し、上記課題を解決するうえで好ましいことを知見し、本発明を想到するに至った。

20

【0009】

この点、上記特許文献1は、植物繊維の平均繊維幅が2～15000nmであることを提案しているが、この提案はその範囲が極めて広く、セルロースナノファイバーを含んでいる。したがって、解繊する、すなわち、繊維を細くするという従来の技術の流れのもと、原料繊維としてマイクロ繊維セルロースを選択するのは容易に想到することができたものではない。にもかかわらず本発明者等はこれを想到するに至り、最終的に発明とするに至った。以下に示すのが、上記課題を解決するための手段である。

30

（請求項1に記載の手段）

原料繊維を解繊して平均繊維幅0.1～15μm、平均繊維長1.60mm以下で、かつフィブリル化された繊維状セルロースを得、

この繊維状セルロース及び樹脂、並びに多塩基酸を混練処理し、

前記混練処理に際しては、前記繊維状セルロースを前記多塩基酸で変性し、

前記混練処理に先立っては、前記繊維状セルロースの水分率が5%以下となるように脱水処理及び乾燥処理し、

40

この脱水処理及び乾燥処理に先立って前記繊維状セルロースに前記樹脂を添加しておき、脱水処理及び乾燥処理した後に前記樹脂が粉末樹脂として含まれているものとする、

ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

（請求項2に記載の手段）

前記多塩基酸をフタル酸及び無水フタル酸の少なくともいずれか一方とし固形分での配合質量割合を0.1～50%とする、

請求項1に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

（請求項3に記載の手段）

前記混練処理に際してアミン類を添加し、

50

前記アミン類の添加量を前記繊維状セルロース 100 質量部に対して 1～200 質量部とする、

請求項 1 又は請求項 2 に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

(請求項 4 に記載の手段)

前記脱水処理及び乾燥処理の後、前記混練処理に先立って粉碎処理する、

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

(請求項 5 に記載の手段)

前記脱水処理及び乾燥処理を前記繊維状セルロースの水分率が 3 % 以下となるように行う、

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

10

(請求項 6 に記載の手段)

前記繊維状セルロースに対する当該繊維状セルロースとの S P 値の差が 0.1～1.0 である前記樹脂の添加に先立って、前記繊維状セルロースを固形分濃度 1.0～7.0 質量 % の分散液としておく、

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

(請求項 7 に記載の手段)

前記混練処理には、二軸以上の多軸混練機を使用する、

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

(請求項 8 に記載の手段)

前記混練処理には、二軸以上の多軸混練機を使用し、

20

この二軸以上の多軸混練機のスクリュウの周速が 0.2～200 m/分である、

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

(請求項 9 に記載の手段)

前記混練処理には、二軸以上の多軸混練機を使用し、

この二軸以上の多軸混練機のスクリュウ径と混練部の長さとの比が 1.5～6.0 である、

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【0010】

(態様 1)

平均繊維幅 0.1～1.5 μm 、平均繊維長 0.02～3.0 mm で、かつフィブリル化率 1.0～30.0 % である繊維状セルロース及び樹脂の混練物であり、

30

繊維状セルロースと樹脂の溶解パラメータ (cal/cm^3)^{1/2} (S P 値) の差が 1.0～0.1 である、

ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。

【0011】

(態様 2)

前記繊維状セルロースは、繊維長 0.2 mm 以下の割合が 1.2 % 以上である、

態様 1 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

【0012】

(態様 3)

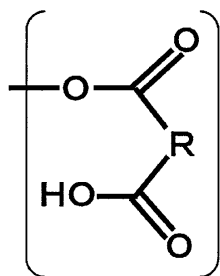
前記繊維状セルロースは、ヒドロキシル基の一部又は全部が下記構造式 (1) 又は構造式 (2) に示す官能基で置換されている、

40

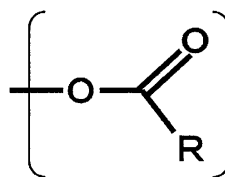
態様 1 又は態様 2 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

【化 1】

構造式 (1)



構造式 (2)



10

構造式中の R は、直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の飽和炭化水素基又はその誘導基；直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の不飽和炭化水素基又はその誘導基；芳香族基又はその誘導基；のいずれかである。

【0013】

(態様 4)

前記繊維状セルロース及び前記樹脂、並びに多塩基酸を含有する、
態様 1～3 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

20

【0014】

(態様 5)

前記多塩基酸がフタル酸及び無水フタル酸の少なくともいずれか一方である、
態様 4 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

【0015】

(態様 6)

原料繊維をリファイナーで解繊して平均繊維幅 0.1～15 μm、平均繊維長 0.02～3.0 mm で、かつフィブリル化率 1.0～30.0 % の繊維状セルロースを得、
前記繊維状セルロースとの溶解パラメータ (cal/cm³)^{1/2} (SP 値) の差が 10～0.1 である樹脂と混練する、
ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

30

【0016】

(態様 7)

前記繊維状セルロース及び前記樹脂、並びに多塩基酸を混練し、この混練に際して前記繊維状セルロースを前記多塩基酸で変性する、
態様 6 に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【0017】

(態様 8)

前記繊維状セルロース及び樹脂、並びに多塩基酸を混練して、当該多塩基酸を含有する繊維状セルロース複合樹脂を得る、
態様 6 に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

40

【0018】

(態様 9)

前記混練に先立って、前記繊維状セルロースを濃縮する、
態様 6～8 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【0019】

(態様 10)

前記濃縮に先立って又は前記濃縮に際して、前記繊維状セルロースに樹脂粉末を添加す

50

る、

態様 9 に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明によると、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂の製造方法となる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

次に、発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例であり、本発明の範囲は本実施の形態の範囲に限定されない。

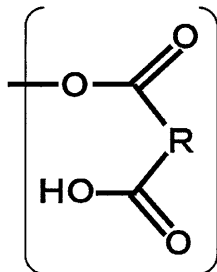
【0022】

本形態の繊維状セルロースは、平均繊維幅 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、平均繊維長 $0.02 \sim 3.0 \text{ mm}$ で、かつフィブリル化率 1.0% 以上である。1つの好ましい形態は、セルロース繊維のヒドロキシル基の一部又は全部が下記構造式 (1) 又は構造式 (2) に示す官能基で置換されている。

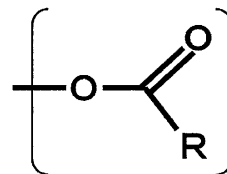
【0023】

【化 1】

構造式 (1)



構造式 (2)



構造式中の R は、直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の飽和炭化水素基又はその誘導基；直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の不飽和炭化水素基又はその誘導基；芳香族基又はその誘導基；のいずれかである。

【0024】

また、本形態の繊維状セルロース複合樹脂は、上記の平均繊維幅、平均繊維長、及びフィブリル化率を特定した繊維状セルロース、又は加えてヒドロキシル基を置換した繊維状セルロースと樹脂との混練物である。また、別の形態の繊維状セルロース複合樹脂は、上記の平均繊維幅、平均繊維長、及びフィブリル化率を特定した繊維状セルロース及び樹脂、並びに多塩基酸を含有するものである。以下、順に説明する。

【0025】

(原料繊維)

平均繊維幅 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の繊維状セルロースはマイクロ繊維セルロースであり、原料繊維（パルプ繊維）を微細化（解繊）処理して得ることができる。原料となる繊維としては、植物由来の繊維、動物由来の繊維、微生物由来の繊維等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。ただし、植物繊維であるパルプ繊維を使用するのが好ましい。原料繊維がパルプ繊維であると、安価であり、また、サーマルリサイクルの問題を避けることができる。

【0026】

植物由来の繊維としては、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（DIP）等の中

から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0027】

木材パルプとしては、広葉樹クラフトパルプ（LK P）、針葉樹クラフトパルプ（NK P）等の化学パルプ、機械パルプ（TMP）、古紙パルプ（DIP）の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。これらのパルプは、製紙用途で使用されているパルプであり、これらのパルプを使用することで、既存設備を有効に活用することができる。

【0028】

なお、広葉樹クラフトパルプ（LK P）は、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプ（NK P）は、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

【0029】

また、古紙パルプ（DIP）は、雑誌古紙パルプ（MDIP）であっても、新聞古紙パルプ（NDIP）であっても、段古紙パルプ（WP）であっても、その他の古紙パルプであってもよい。

【0030】

さらに、機械パルプとしては、例えば、ストーングラントパルプ（SGP）、加圧ストーングラントパルプ（PGW）、リファイナーグラントパルプ（RGP）、ケミグラントパルプ（CGP）、サーモグラントパルプ（TGP）、グラントパルプ（GP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）、リファイナーメカニカルパルプ（RMP）、漂白サーモメカニカルパルプ（BTMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0031】

（前処理工程）

原料繊維は化学的手法によって、前処理するのが好ましい。微細化（解繊）処理に先立って化学的手法によって前処理することで、微細化処理の回数を大幅に減らすことができ、微細化処理のエネルギーを大幅に削減することができる。

【0032】

化学的手法による前処理としては、酸による多糖の加水分解（酸処理）、酵素による多糖の加水分解（酵素処理）、アルカリによる多糖の膨潤（アルカリ処理）、酸化剤による多糖の酸化（酸化処理）、還元剤による多糖の還元（還元処理）等を例示することができる。

【0033】

微細化処理に先立ってアルカリ処理を施すことで、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、微細化処理におけるパルプ繊維の分散を促進する効果がある。

【0034】

アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を使用することができるが、製造コストの観点から、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

【0035】

微細化処理に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、マイクロ繊維セルロースの保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度が低いほど樹脂への分散性が向上し、マイクロ繊維セルロースの均質性が高いほど樹脂組成物の破壊要因となる欠点が減少すると考えられ、結果として樹脂の延性を保持することができる強度の大きい樹脂組成物が得られると考えられる。また、酵素処理や酸処理、酸化処理により、パルプが持つヘミセルロースや

10

20

30

40

50

セルロースの非晶領域が分解され、結果、微細化処理のエネルギーを低減することができ、繊維の均質性や分散性を向上することができる。しかも、分子鎖が整列していて剛直かつ保水度の低いと考えられるセルロース結晶領域の繊維全体に占める割合が上がると、分散性が向上し、アスペクト比は減少すると見られるものの、延性を保持しつつ機械的強度の大きい樹脂組成物が得られる。

【0036】

以上の各種処理の中では、酵素処理を行うのが好ましく、加えて酸処理、アルカリ処理、及び酸化処理の中から選択された1又は2以上の処理を行うのがより好ましい。以下、アルカリ処理について、詳しく説明する。

【0037】

アルカリ処理の方法としては、例えば、アルカリ溶液中に、原料繊維を浸漬する方法が存在する。

【0038】

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、無機アルカリ化合物であっても、有機アルカリ化合物であってもよい。無機アルカリ化合物としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のリンオキソ酸塩等を例示することができる。また、アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を例示することができる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム等を例示することができる。アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を例示することができる。アルカリ土類金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム等を例示することができる。アルカリ金属のリンオキソ酸塩としては、例えば、リン酸リチウム、リン酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等を例示することができる。アルカリ土類金属のリン酸塩としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム等を例示することができる。

【0039】

有機アルカリ化合物としては、例えば、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂肪族アンモニウム、芳香族アンモニウム、複素環式化合物及びその水酸化物、炭酸塩、リン酸塩等を例示することができる。具体的には、例えば、アンモニア、ヒドラジン、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、シクロヘキシルアミン、アニリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ピリジン、N，N-ジメチル-4-アミノピリジン、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸水素2アンモニウム等を例示することができる。

【0040】

アルカリ溶液の溶媒は、水及び有機溶媒のいずれであってもよいが、極性溶媒（水、アルコール等の極性有機溶媒）であるのが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であるのがより好ましい。

【0041】

アルカリ溶液の25℃におけるpHは、好ましくは9以上、より好ましくは10以上、特に好ましくは11～14である。pHが9以上であると、MFCの収率が高くなる。ただし、pHが14を超えると、アルカリ溶液の取り扱い性が低下する。

【0042】

（微細化（解繊）工程）

微細化処理は、例えば、ビーター、高圧ホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩砕機等の石臼式摩擦機、単軸混練機、多軸混練機、ニーダーリ

10

20

30

40

50

ファイナー等を使用して原料繊維を叩解することによって行うことができ、リファイナーを使用して行うことが好ましい。

【0043】

リファイナーとは、パルプ繊維を叩解する装置であり、公知のものを用いることができる。リファイナーとしては、パルプ繊維に対して効率的に剪断力を付与し、予備的な解繊を進めることができること等の点から、コンカルタイプやダブルディスクリファイナー（DDR）及びシングルディスクリファイナー（SDR）が好ましい。解繊処理工程において、リファイナーを用いると、処理後の分離や洗浄が不要となる点からも好ましい。

【0044】

なお、マイクロ繊維セルロースは、セルロースやセルロースの誘導体からなる繊維である。通常のマイクロ繊維セルロースは、強い水和性を有し、水系媒体中において水和することで安定的に分散状態（分散液の状態）を維持する。マイクロ繊維セルロースを構成する単繊維は、水系媒体中において複数条が集合して繊維状をなす場合もある。

【0045】

微細化（解繊）処理は、マイクロ繊維セルロースの数平均繊維径（繊維幅。単繊維の直径平均。）が $0.1\mu\text{m}$ 以上となる範囲で行うのが好ましく、 $0.1\sim 15\mu\text{m}$ となる範囲で行うのがより好ましく、 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ となる範囲で行うのが特に好ましい。数平均繊維径（幅）が $0.1\mu\text{m}$ 以上となる範囲で行うことで、繊維状セルロース複合樹脂の強度が向上する。

【0046】

具体的には、平均繊維径を $0.1\mu\text{m}$ 未満にすると、セルロースナノファイバーであるのと変わらなくなり、補強効果（特に曲げ弾性率）が十分に得られなくなる。また、微細化処理の時間が長くなり、大きなエネルギーが必要になり、製造コストの増加につながる。他方、平均繊維径が $15\mu\text{m}$ を超えると、繊維の分散性に劣る傾向がある。繊維の分散性が不十分であると、補強効果に劣る傾向がある。

【0047】

マイクロ繊維セルロースの平均繊維長（単繊維の長さ）は、 $0.02\sim 3\text{mm}$ とするのが好ましく、 $0.05\sim 2\text{mm}$ とするのがより好ましく、 $0.1\sim 1.5\text{mm}$ とするのが特に好ましい。平均繊維長が 0.02mm 未満であると、繊維同士の三次元ネットワークを形成できず、補強効果が著しく低下する恐れがある。なお、平均繊維長は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解繊処理で任意に調整可能である。

【0048】

本形態において、マイクロ繊維セルロースの繊維長は、 0.2mm 以下の割合が 12% 以上であるのが好ましく、 16% 以上であるのがより好ましく、 26% 以上であるのが特に好ましい。当該割合が 12% 未満の場合、十分な補強効果を得られない。マイクロ繊維セルロースの繊維長は、 0.2mm 以下の割合の上限はなく、全て 0.2mm 以下であっても良い。

【0049】

マイクロ繊維セルロースのアスペクト比は、樹脂の延性をある程度保持しつつ機械的強度を向上させるために、 $2\sim 30,000$ であるのが好ましく、 $10\sim 10,000$ であるのがより好ましい。

【0050】

なお、アスペクト比とは、平均繊維長を平均繊維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど樹脂中において引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多い分樹脂の延性が低下するものと考えられる。なお、無機フィラーを樹脂に混練した場合、フィラーのアスペクト比が大きいほど引張強度が向上するが、引張破断伸びは著しく低下するとの知見が存在する。

【0051】

本形態において、マイクロ繊維セルロースのフィブリル化率は、 1.0% 以上であるのが好ましく、 1.5% 以上であるのがより好ましく、 2.0% 以上であるのが特に好まし

10

20

30

40

50

い。また、フィブリル化率は、30.0%以下であるのが好ましく、20.0%以下であるのがより好ましく、15.0%以下であるのが特に好ましい。フィブリル化率が30.0%を超えると、微細化が進み過ぎてナノファイバーとなってしまったため、意図する効果が得られないおそれがある。他方、フィブリル化率が1.0%未満では、フィブリル同士の水素結合が少なく、強硬な三次元ネットワークが不足となる。この点、本発明者等は、マイクロ繊維セルロースのフィブリル化率を1.0%以上にすると、マイクロ繊維セルロースのフィブリル同士が水素結合し、より強硬な三次元ネットワークを構築することを各種試験の過程で見出した。また、フィブリル化率を高くすると樹脂と接する界面が増加するが、多塩基酸を相溶化剤として又は疎水変性に利用すると、更に補強効果が向上することも見出した。

10

【0052】

なお、フィブリル化率とは、セルロース繊維をJIS-P-8220:2012「パルプ離解方法」に準拠して離解し、得られた離解パルプをFiberLab. (Kajani社)を用いて測定した値をいう。

【0053】

マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、50%以上であるのが好ましく、55%以上であるのがより好ましく、60%以上であるのが特に好ましい。結晶化度が50%未満であると、樹脂との相溶性は向上するものの、繊維自体の強度が低下するため、樹脂組成物の補強効果に劣る傾向がある。

【0054】

20

他方、マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、90%以下であるのが好ましく、88%以下であるのがより好ましく、86%以下であるのが特に好ましい。結晶化度が90%を超えると、分子内の強固な水素結合割合が多くなり繊維自体は剛直となるが、樹脂との相溶性が低下し、樹脂組成物の補強効果に劣る傾向がある。また、マイクロ繊維セルロースの化学修飾がし難くなる傾向もある。なお、結晶化度は、例えば、原料繊維の選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

【0055】

また、マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度は、2cps以上であるのが好ましく、4cps以上であるのがより好ましい。パルプ粘度が2cps未満であると、マイクロ繊維セルロースを樹脂と混練した際に、マイクロ繊維セルロースの凝集を十分に抑制できず、樹脂組成物の補強効果が劣る傾向にある。

30

【0056】

マイクロ繊維セルロースのフリーネスは、500cc以下が好ましく、300cc以下がより好ましく、100cc以下が特に好ましい。500ccを超えるとマイクロ繊維セルロースの繊維幅が15μmを超え、補強効果が十分でない。

【0057】

(混練等)

微細化処理して得られたマイクロ繊維セルロースは、必要により水系媒体中に分散して分散液とすることができる。水系媒体は、全量の水であるのが特に好ましいが、一部が水と相溶性を有する他の液体である水系媒体も好ましく使用することができる。他の液体としては、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

40

【0058】

分散液は濃縮を行って固形分濃度を調節するのが好ましい。この分散液の固形分濃度は、1.0質量%以上であるのが好ましく、1.5質量%以上であるのがより好ましく、2.0質量%以上であるのが特に好ましい。また、分散液の固形分濃度は、70質量%以下であるのが好ましく、60質量%以下であるのがより好ましく、50質量%以下であるのが特に好ましい。固形分濃度が1.0質量%を下回ると、微細化処理して得られたマイクロ繊維セルロース水分分散液の濃度より薄くなるおそれがある。他方、固形分濃度が70質量%を上回ると、その後希釈して分散することが困難となり、多塩基酸や樹脂粉末、その他の組成物との混合も困難となるおそれがある。

50

【0059】

マイクロ繊維セルロースは、混練に先立って脱水処理及び乾燥処理しても良い。マイクロ繊維セルロースの脱水・乾燥処理は、混練処理等と一緒に行的ても、一緒に行わなくてもよい。また、脱水処理及び乾燥処理は、一緒に行的ても良いし、別々で行行的ても良い。

【0060】

本形態の繊維状セルロースは、多塩基酸等によって変性される場合と、変性されない場合とがある。多塩基酸によって変性する場合、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースの水分率（含水率）は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましく、0%が特に好ましい。水分率が5%を超えと、多塩基酸によってマイクロ繊維セルロースが変性しない可能性がある。また、水分率が高いと混練する際のエネルギーが膨大になり、経済的でない。

10

【0061】

他方、多塩基酸によって変性しない場合、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースの水分率は、5%超が好ましく、8%以上がより好ましく、10%以上が特に好ましい。含水率が5%超であると、多塩基酸によるセルロース繊維の変性が進まなくなり、得られる複合樹脂は多塩基酸を含有するようになる。

【0062】

脱水処理には、例えば、ベルトプレス、スクリュープレス、フィルタープレス、ツインロール、ツインワイヤーフォーマ、バルプレスフィルタ、センターディスクフィルタ、膜処理、遠心分離機等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

20

【0063】

乾燥処理には、例えば、ロータリーキルン乾燥、円板式乾燥、気流式乾燥、媒体流動乾燥、スプレー乾燥、ドラム乾燥、スクリュコンベア乾燥、パドル式乾燥、一軸混練乾燥、多軸混練乾燥、真空乾燥、攪拌乾燥等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0064】

脱水・乾燥処理工程の後に粉碎処理工程を加えても良い。粉碎処理には、例えば、ビーズミル、ニーダー、ディスパー、ツイストミル、カットミル、ハンマーミル等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0065】

脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースの形状は、粉末状、ペレット状、シート状等とすることができる。ただし、粉末状が好ましい。

30

【0066】

粉末状とする場合、マイクロ繊維セルロースの平均粒子径は、10,000~1 μ mが好ましく、5,000~10 μ mがより好ましく、1,000~100 μ mが特に好ましい。平均粒子径が10,000 μ mを超えと、粒子径が大きいため混練装置内に入らないおそれがある。他方、平均粒子径を1 μ m未満とするには粉碎処理にエネルギーを要するため、経済的でない。

【0067】

粉末状とする場合、マイクロ繊維セルロースの嵩比重は、1.5~0.01が好ましく、1~0.04がより好ましく、0.5~0.1が特に好ましい。嵩比重が1.5を超えということはセルロースの比重が1.5を超えということであるため、物理的に実現困難である。他方、嵩比重を0.01未満とするのは、移送コストの面から不利である。

40

【0068】

脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースには、樹脂が含まれていても良い。樹脂が含まれていると、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロース同士の水素結合が阻害され、混練の際の樹脂中での分散性を向上することができる。したがって、この樹脂は、前述した分散液の濃縮やマイクロ繊維セルロースの脱水・乾燥に前後して、あるいは混練に際して添加することもできる。

【0069】

50

脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースに含まれる樹脂の形態としては、例えば、粉末状、ペレット状、シート状等が挙げられる。ただし、粉末状（粉末樹脂）が好ましい。

【0070】

粉末状とする場合、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースに含まれる樹脂粉末の平均粒子径は、 $10,000 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5,000 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1,000 \sim 100 \mu\text{m}$ が特に好ましい。平均粒子径が $10,000 \mu\text{m}$ を超えると、粒子径が大きいために混練装置内に入らないおそれがある。他方、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、微細なためにマイクロ繊維セルロース同士の水素結合を阻害することができないおそれがある。

【0071】

以上のようにして得たマイクロ繊維セルロースは、樹脂と混練し、混練物とする。この混練に際しては、更に多塩基酸を添加し、セルロース繊維を多塩基酸によって変性し、又は混練物が多塩基酸を含有するようにする。なお、混練する際におけるマイクロ繊維セルロースの水分率（含水率）が重要なのは、前述したとおりである。

【0072】

樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれをも使用することができる。

【0073】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン、脂肪族ポリエステル樹脂や芳香族ポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂、ポリスチレン、メタアクリレート、アクリレート等のポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0074】

ただし、ポリオレフィン及びポリエステル樹脂の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましい。また、ポリオレフィンとしては、ポリプロピレンを使用するのが好ましい。ポリプロピレンとしては、ホモポリマー、ランダムポリマー、ブロックポリマーの中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。さらに、ポリエステル樹脂としては、脂肪族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等を例示することができ、芳香族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート等を例示することができるが、生分解性を有するポリエステル樹脂（単に「生分解性樹脂」ともいう。）を使用するのが好ましい。

【0075】

生分解性樹脂としては、例えば、ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステル、カプロラクトン系脂肪族ポリエステル、二塩基酸ポリエステル等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0076】

ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、乳酸、リンゴ酸、グルコース酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や、これらのヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種を用いた共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、ポリ乳酸、乳酸と乳酸を除く上記ヒドロキシカルボン酸との共重合体、ポリカプロラクトン、上記ヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種とカプロラクトンとの共重合体を使用するのが好ましく、ポリ乳酸を使用するのが特に好ましい。

【0077】

この乳酸としては、例えば、L-乳酸やD-乳酸等を使用することができ、これらの乳酸を単独で使用しても、2種以上を選択して使用してもよい。

【0078】

カプロラクトン系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリカプロラクトンの単独重合体や、ポリカプロラクトン等と上記ヒドロキシカルボン酸との共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

10

20

30

40

50

【0079】

二塩基酸ポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0080】

生分解性樹脂は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0081】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂等を使用することができる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0082】

樹脂には、無機充填剤が、好ましくはサーマルリサイクルに支障が出ない割合で含有されていてもよい。

【0083】

無機充填剤としては、例えば、Fe、Na、K、Cu、Mg、Ca、Zn、Ba、Al、Ti、ケイ素元素等の周期律表第Ⅰ族～第ⅥⅡ族中の金属元素の単体、酸化物、水酸化物、炭素塩、硫酸塩、ケイ酸塩、亜硫酸塩、これらの化合物よりなる各種粘土鉱物等を例示することができる。

【0084】

具体的には、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、酸化亜鉛、シリカ、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、ほう酸アルミニウム、アルミナ、酸化鉄、チタン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、クレーワラストナイト、ガラスビーズ、ガラスパウダー、珪砂、珪石、石英粉、珪藻土、ホワイトカーボン、ガラスファイバー等を例示することができる。これらの無機充填剤は、複数が含有されていてもよい。また、古紙パルプに含まれるものであってもよい。

20

【0085】

マイクロ繊維セルロース及び樹脂の配合割合は、マイクロ繊維セルロースが1質量部以上、樹脂が99質量部以下であるのが好ましく、マイクロ繊維セルロースが2質量部以上、樹脂が98質量部以下であるのがより好ましく、マイクロ繊維セルロースが3質量部以上、樹脂が97質量部以下であるのが特に好ましい。

30

【0086】

また、マイクロ繊維セルロースが50質量部以下、樹脂が50質量部以上であるのが好ましく、マイクロ繊維セルロースが40質量部以下、樹脂が60質量部以上であるのがより好ましく、マイクロ繊維セルロースが30質量部以下、樹脂が70質量部以上であるのが特に好ましい。ただし、マイクロ繊維セルロースの配合割合が10～50質量部であると、樹脂組成物の強度、特に曲げ強度及び引張り弾性率の強度を著しく向上させることができる。

40

【0087】

なお、最終的に得られ樹脂組成物に含まれるマイクロ繊維セルロース及び樹脂の含有割合は、通常、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の上記配合割合と同じとなる。

【0088】

マイクロ繊維セルロースを変性する場合、その方法としては、例えば、エステル化、エーテル化、アミド化、スルフィド化等の疎水変性を挙げることができる。ただし、マイクロ繊維セルロースを疎水変性する方法としては、エステル化を採用するのが好ましい。

【0089】

エステル化の方法としては、例えば、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、リン酸、スルホン酸、無水多塩基酸及びこれら

50

の誘導体等の疎水化剤によるエステル化を挙げることができる。ただし、疎水化剤としては、無水多塩基酸やその誘導体を使用するのが好ましい。

【0090】

(多塩基酸)

マイクロ繊維セルロース及び樹脂と混練する多塩基酸としては、シュウ酸類、フタル酸類、マロン酸類、コハク酸類、グルタル酸類、アジピン酸類、酒石酸類、グルタミン酸類、セバシン酸類、ヘキサフルオロケイ酸類、マレイン酸類、イタコン酸類、シトラコン酸類、クエン酸類等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、フタル酸、フタル酸塩類及びこれら(フタル酸類)の誘導体の少なくともいずれか1種以上であるのが好ましい。

10

【0091】

フタル酸類(誘導体)としては、フタル酸、フタル酸水素カリウム、フタル酸水素ナトリウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸アンモニウム、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジノルマルヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリイソデシル等が挙げられる。好適には、フタル酸を使用するのが好ましい。

【0092】

無水多塩基酸類としては、例えば、無水マレイン酸類、無水フタル酸類、無水イタコン酸類、無水シトラコン酸類、無水クエン酸類等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には無水マレイン酸類、より好適には無水フタル酸類を使用するのが好ましい。

20

【0093】

無水フタル酸類としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヒドロキシ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-エチニルフタル酸無水物、4-フェニルエチニルフタル酸無水物が挙げられる。ただし、好適には無水フタル酸を使用するのが好ましい。

【0094】

無水多塩基酸を使用すると、セルロース繊維を変性する場合においてはヒドロキシル基の一部が所定の官能基によって置換され、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の相溶性が向上する。また、多塩基酸を単に含有させる場合においては、当該多塩基酸が相溶化剤として機能し、相溶性が向上する。結果、得られる繊維状セルロース複合樹脂の強度、特に曲げ強度が向上する。

30

【0095】

なお、多塩基酸を相溶化剤として機能させる場合は、セルロース繊維の変性の進み具合が問題にならないため、得られる複合樹脂の品質が安定化する。ただし、混練する際のマイクロ繊維セルロースの含水率に留意する等して(この点については、前述したとおりである。)、セルロース繊維が変性してしまわないよう注意する必要がある。

【0096】

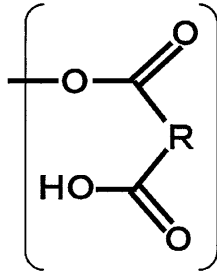
マイクロ繊維セルロースの変性は、繊維を構成するセルロースのヒドロキシル基の一部が下記構造式(1)又は構造式(2)に示す官能基で置換されるように行うのが好ましい。

40

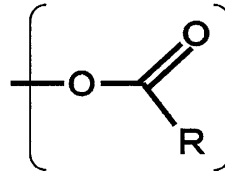
【0097】

【化 1】

構造式 (1)



構造式 (2)



10

構造式中の R は、直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の飽和炭化水素基又はその誘導基；直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の不飽和炭化水素基又はその誘導基；芳香族基又はその誘導基；のいずれかである。

【0098】

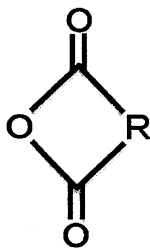
無水多塩基酸としては、下記の構造式 (3) 又は構造式 (4) を示すものを使用するのが好ましい。

20

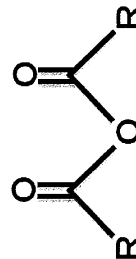
【0099】

【化 2】

構造式 (3)



構造式 (4)



30

構造式中の R は、直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の飽和炭化水素基又はその誘導基；直鎖状、分枝鎖状、若しくは環状の不飽和炭化水素基又はその誘導基；芳香族基又はその誘導基；のいずれかである。

40

【0100】

上記構造式 (3) 又は構造式 (4) を示す無水多塩基酸を使用することによってマイクロ繊維セルロース及び熱可塑性樹脂の相溶性が向上する。

【0101】

混練処理には、例えば、単軸又は二軸以上の多軸混練機、ミキシングロール、ニーダー、ロールミル、パンバリーミキサー、スクリュープレス、ディスパーザー等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。それらのなかで、二軸以上の多軸混練機を使用することが好ましい。二軸以上の多軸混練機を 1 機以上、並列又は直列にして、使用しても良い。

【0102】

50

また、二軸以上の多軸混練機のスクリュウの周速は、0.2～200m/分が好ましく、0.5～150m/分がさらに好ましく、1～100m/分が特に好ましい。周速が0.2m/分未満の場合は、うまく樹脂中にマイクロ繊維セルロースを分散させることができない。他方、周速が200m/分を超える場合、マイクロ繊維セルロースへのせん断力が過剰となり、補強効果が得られない。

【0103】

本形態において使用される混練機のスクリュウ径と混練部の長さの比は、15～60が好ましい。比が15未満の場合は、混練部が短く、マイクロ繊維セルロースと樹脂を混ぜることができない恐れがある。比が60を超える場合は、混練部が長すぎるため、マイクロ繊維セルロースへのせん断的負荷が高くなり、補強効果が得られない恐れがある。

10

【0104】

混練処理の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、80～280℃とするのが好ましく、90～260℃とするのがより好ましく、100～240℃とするのが特に好ましい。

【0105】

複合樹脂中のマイクロ繊維セルロースの固形分での配合質量割合は、70%～1%あるのが好ましく、50%～5%であるのがより好ましく、40%～10%であるのが特に好ましい。

【0106】

多塩基酸の固形分での配合質量割合は、変性に利用する場合、0.1～50%であるのが好ましく、1～30%であるのがより好ましく、2～20%であるのが特に好ましい。また、相溶化剤として機能させる場合も同様である。

20

【0107】

混練に際しては、無水マレイン酸ポリプロピレンを添加しても良い。無水マレイン酸ポリプロピレンの添加量は、マイクロ繊維セルロースの配合量を100として、好ましくは1～1000質量%、より好ましくは5～500質量%、特に好ましくは10～200質量%である。添加量が1質量%を下回ると効果が不十分である。他方、添加量が1000質量%を上回ると過剰添加となり、逆に樹脂マトリックスの強度を低下させる恐れがある。

【0108】

混練に際しては、マイクロ繊維セルローススラリーのpHを調整する方法として、アミン類を添加しても良い。アミン類としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパン-2-アミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルアミン、スベルミジン、スベルミン、アマンタジン、アニリン、フェネチルアミン、トルイジン、カテコールアミン、1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、キヌクリジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、チアゾール、4-ジメチルアミノピリジン等を例示することができる。

30

【0109】

アミン類の添加量は、マイクロ繊維セルロースの配合量を100として、好ましくは1～1,000質量%、より好ましくは5～500質量%、特に好ましくは10～200質量%である。添加量が1質量%を下回るとpH調整が不十分である。他方、添加量が200質量%を上回ると過剰添加となり、逆に樹脂マトリックスの強度を低下する恐れがある。

40

【0110】

マイクロ繊維セルロースを疎水変性する場合の溶媒としては、溶媒なし、プロトン性極性溶媒、非プロトン性極性溶媒、非極性溶媒、樹脂等を挙げることができる。ただし、溶媒としては、樹脂を使用するのが好ましく、本形態においては樹脂と混練する際に変性するので、溶媒を実質不要とすることができる。

【0111】

プロトン性極性溶媒としては、例えば、ギ酸、ブタノール、イソブタノール、ニトロメ

50

タン、エタノール、メタノール、酢酸、水等を使用することができる。

【0112】

非プロトン性極性溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン等を使用することができる。

【0113】

非極性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、等を使用することができる。

【0114】

マイクロ繊維セルロースと樹脂の溶解パラメータ (cal/cm^3)^{1/2} (SP値) の差、つまり、マイクロ繊維セルロースのSP_{MFC}値、樹脂のSP_{POL}値とすると、SP値の差=SP_{MFC}値-SP_{POL}値とすることができる。SP値の差は10~0.1が好ましく、8~0.5がより好ましく、5~1が特に好ましい。SP値の差が10を超えると、樹脂中でマイクロ繊維セルロースが分散せず、補強効果を得ることはできない。他方、SP値の差が0.1未満であるとマイクロ繊維セルロースが樹脂に溶解してしまい、フィラーとして機能せず、補強効果が得られない。この点、樹脂(溶媒)のSP_{POL}値とマイクロ繊維セルロース(溶質)のSP_{MFC}値の差が小さい程、補強効果が大きい。なお、溶解パラメータ (cal/cm^3)^{1/2} (SP値) とは、溶媒-溶質間に作用する分子間力を表す尺度であり、SP値が近い溶媒と溶質であるほど、溶解度が増す。

【0115】

(その他の組成物)

マイクロ繊維セルロースには、セルロースナノファイバー、マイクロフィブリルセルロース、マイクロフィブリル状微細繊維、微少繊維セルロース、マイクロフィブリル化セルロース、スーパーマイクロフィブリルセルロース等と称される各種微細繊維の中から1種又は2種以上を含ませることができ、また、これらの微細繊維が含まれていてもよい。また、これらの微細繊維を更に微細化した繊維をも含ませることもでき、また、含まれていてもよい。ただし、全原料繊維中におけるマイクロ繊維セルロースの割合が10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上となるようにする必要がある。

【0116】

また、以上のほか、ケナフ、ジュート麻、マニラ麻、サイザル麻、雁皮、三桠、楮、バナナ、パイナップル、ココヤシ、トウモロコシ、サトウキビ、バガス、ヤシ、パピルス、葦、エスパルト、サバイグラス、麦、稲、竹、各種針葉樹(スギ及びヒノキ等)、広葉樹及び綿花などの各種植物体から得られた植物材料に由来する繊維を含ませることもでき、含まれていてもよい。

【0117】

マイクロ繊維セルロース複合樹脂の原料としては、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の他、例えば、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、着色剤、ラジカル捕捉剤、発泡剤等の中から1種又は2種以上を選択して、本発明の効果を阻害しない範囲で使用するすることができる。

【0118】

これらの原料は、マイクロ繊維セルロースの分散液、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の混練の際に併せて混練しても、これらの混練物に混練しても、その他の方法で混練してもよい。ただし、製造効率の面からは、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の混練の際に併せて混練するのが好ましい。

【0119】

樹脂には、エチレン-αオレフィン共重合エラストマー又はスチレン-ブタジエンブロック共重合体が含有されていてもよい。α-オレフィンの例としては、ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、メチルーペンテン、オクテン、デセン、ドデセン等が挙げられる。

【0120】

(成形処理)

マイクロ繊維セルロース及び樹脂（混練物）は、必要により再度混練処理を行った後、所望の形状に成形する。なお、混練物に変性マイクロ繊維セルロースが分散していても、成形加工性に優れている。

【0121】

成形の大きさや厚さ、形状等は、特に限定されず、例えば、シート状、ペレット状、粉末状、繊維状等とすることができる。

【0122】

成形処理の際の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、80～280℃とするのが好ましく、90～260℃とするのがより好ましく、100～240℃とするのが特に好ましい。

【0123】

成形処理の装置としては、例えば、射出成形機、吹込成形機、中空成形機、ブロー成形機、圧縮成形機、押出成形機、真空成形機、圧空成形機等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0124】

成形処理は、公知の成形方法によることができ、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等によることができる。また、混練物を紡糸して繊維状にし、前述した植物材料等と混織してマット形状、ボード形状とすることもできる。混織は、例えば、エアレーにより同時堆積させる方法等によることができる。

【0125】

なお、この成形処理は、混練処理に続いて行うことも、混練物をいったん冷却し、破碎機等を使用してチップ化した後、このチップを押出成形機や射出成形機等の成形機に投入して行うこともできる。

【0126】

（用語の定義、測定方法等）

明細書中の用語は、特に断りのない限り、以下のとおりである。

【0127】

（平均繊維径）

固形分濃度0.01～0.1質量%のマイクロ繊維セルロースの水分散液100mlをテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール100mlで1回、トブタノール20mlで3回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて5000倍、10000倍又は30000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡SEM画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通る直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計100本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維径とする。

【0128】

（繊維分析）

平均繊維長とフィブリル化率は、バルメット社製の繊維分析計「FS5」によって測定する。

【0129】

（アスペクト比）

上記平均繊維長を平均繊維幅（径）で除した値である。

【0130】

（結晶化度）

JIS-K0131（1996）の「X線回折分析通則」に準拠して、X線回折法により測定した値である。なお、マイクロ繊維セルロースは、非晶質部分と結晶質部分とを有し、結晶化度は、マイクロ繊維セルロース全体における結晶質部分の割合を意味することになる。

【0131】

(パルプ粘度)

J I S - P 8 2 1 5 (1 9 9 8) に準拠して測定する。なお、パルプ粘度が高いほどマイクロ繊維セルロースの重合度が高いことを意味する。

【 0 1 3 2 】

(フリーネス)

J I S P 8 1 2 1 - 2 : 2 0 1 2 に準拠して測定した値である。

【 0 1 3 3 】

(含水率(水分率))

繊維の水分率は、定温乾燥機を用いて、試料を 1 0 5 ° C で 6 時間以上保持し質量の変動が認められなくなった時点の質量を乾燥後質量とし、下記式にて算出した値である。

繊維水分率 (%) = [(乾燥前質量 - 乾燥後質量) ÷ 乾燥前質量] × 1 0 0

【実施例】

【 0 1 3 4 】

次に、本発明の実施例を示し、本発明の作用効果、すなわち、多塩基酸を使用する場合において、マイクロ繊維セルロース (M F C) を使用し、特に所定のフィブリル化率を有する M F C を使用すると、セルロースナノファイバー (C N F) を使用するよりも樹脂の補強効果に優れることなどを明らかにする。

【 0 1 3 5 】

(実施例 1)

固形分濃度 2 . 7 5 重量 % のマイクロ繊維セルロース (解繊にリファイナーを使用) 水分散液 3 6 5 g に、フタル酸 7 g 及びポリプロピレン粉末 8 3 g を添加し、 1 0 5 ° C で加熱乾燥し混合物を得た。当該混合物の含水率は、 1 0 % 未満であった。当該混合物を 1 8 0 ° C 、 2 0 0 r p m の条件で二軸混練機にて混練し、繊維状セルロース複合樹脂を得た。この複合樹脂をペレッターで 2 mm 径、 2 mm 長の円柱状にカットし、 1 8 0 ° C で直方体試験片 (長さ 5 9 mm 、幅 9 . 6 mm 、厚さ 3 . 8 mm) に射出成形した。得られた成形物について、表 1 に、曲げ試験の試験結果を示した。なお、曲げ試験の評価方法は、次のとおりである。

【 0 1 3 6 】

(曲げ試験)

曲げ弾性率は、J I S K 7 1 7 1 : 2 0 0 8 に準拠して測定した。表中には、評価結果を以下の基準で示した。

樹脂自体の曲げ弾性率を 1 として複合樹脂の曲げ弾性率 (倍率) が 1 . 5 倍以上の場合 : ○

樹脂自体の曲げ弾性率を 1 として複合樹脂の曲げ弾性率 (倍率) が 1 . 5 倍未満の場合 : ×

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	繊維状セルロース				繊維状セルロース複合樹脂		曲げ試験
	平均繊維幅	平均繊維長	フィブリル化率	水分率	セルロース：薬品：PP	薬品	
実施例 1	1 μ m以上	1.60mm	2.49	7.0%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 2	1 μ m以上	1.08mm	4.06	7.2%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 3	1 μ m以上	0.65mm	5.15	7.3%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 4	1 μ m以上	0.55mm	5.52	7.9%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 5	1 μ m以上	0.29mm	7.12	8.5%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 6	1 μ m以上	0.20mm	8.37	8.9%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 7	1 μ m以上	0.16mm	10.17	9.8%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 8	1 μ m以上	0.16mm	10.17	0.1%	10:7:83	フタル酸	○
実施例 9	1 μ m以上	0.16mm	10.17	9.6%	10:7:83	無水フタル酸	○
実施例 10	1 μ m以上	0.16mm	10.17	0.1%	10:7:83	無水フタル酸	○
比較例 1	1 μ m以上	2.10mm	0.50	9.8%	10:7:83	フタル酸	×
比較例 2	1 μ m未満	-	-	9.8%	10:7:83	フタル酸	×

【0138】

(その他の実施例及び比較例)

リファイナー処理回数、繊維状セルロースの繊維幅、繊維長、フィブリル化率、及び繊維水分率、並びに繊維（セルロース）、フタル酸、及び樹脂の混練時における配合割合、添加した多塩基酸（薬品）の種類・有無等を、表 1 に示すように変化させて試験を行った。結果は、表 1 に示した。なお、多塩基酸は基本的に混練直前に添加することとし、ただし、実施例 9 においては繊維状セルロースの分散液に添加することとした。

【0139】

(考察)

表 1 から、多塩基酸を使用する場合においては、C N Fを使用するよりもM F Cを使用する方が好ましいこと、フィブリル化率が重要なファクターになることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 0 】

本発明は、繊維状セルロース複合樹脂の製造方法として利用可能である。

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

C F D

(56)参考文献

特開 2 0 1 1 - 2 1 9 5 7 1 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 2 0 1 8 5 2 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 1 9 3 9 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 J 5 / 0 4

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)