

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月14日(14.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/105173 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/04 (2006.01) *B29B 17/04* (2006.01)
B29B 7/12 (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)
B29B 7/14 (2006.01) *C08J 11/14* (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030216

(22) 国際出願日: 2017年8月23日(23.08.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-236283 2016年12月5日(05.12.2016) JP

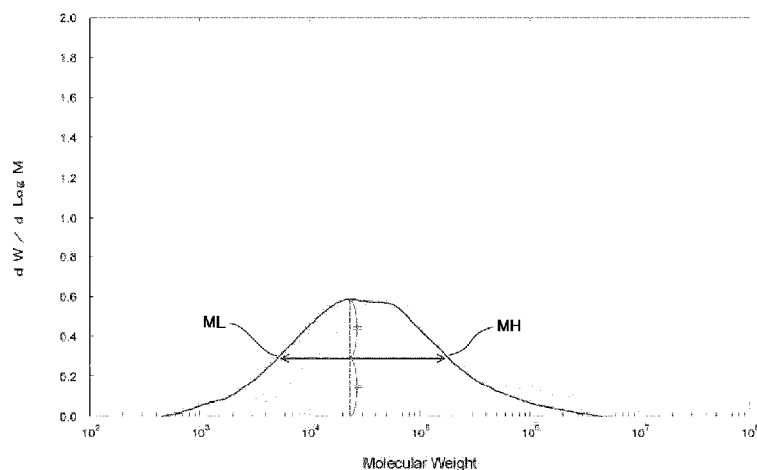
(71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 澤田 由香(SAWADA, Yuka); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 原 英和(HARA, Hidekazu); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 廣石 治郎(HIROISHI, Jirou); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 太附 雅巳(TAZUKE, Masami); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 俊宏(SUZUKI,

(54) Title: POLYETHYLENE RESIN COMPOSITE MATERIAL WITH DISPERSED CELLULOSE/ALUMINUM, PELLETS AND MOLDINGS USING SAME, AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材、これを用いたペレット及び成形体、並びにこれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention is: a polyethylene resin composite material with dispersed cellulose/aluminum in which cellulose fibers and aluminum are dispersed in a polyethylene resin, wherein in the molecular weight pattern obtained by gel permeation chromatography measurement, the polyethylene resin satisfies the relationship $1.7 > \text{full width at half maximum (Log(MH/ML))} > 1.0$; pellets and moldings using said composite material; and production methods therefor.

(57) 要約: ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなり、前記ポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅 (Log (MH/ML))} > 1.0$ の関係を満たす、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材、この複合材を用いたペレット及び成形体、並びにこれらの製造方法。



Toshihiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内
2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内
Tokyo (JP). **MITSUGI, Shingo**);
〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3
号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (**IIDA, Toshizo** 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, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材、これを用いたペレット及び成形体、並びにこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース繊維及びアルミニウムが分散してなるポリエチレン樹脂複合材、これを用いたペレット及び成形体、並びにこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 牛乳パックのような紙製飲料容器を構成しているラミネート加工紙の形態として、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有する積層体の形態が広く実用化されている。このラミネート加工紙は、例えば、ポリエチレン薄膜層／紙／ポリエチレン薄膜層／アルミニウム薄膜層／ポリエチレン薄膜層の層構成をとる。このようなラミネート加工紙をリサイクルするに当たっては、紙部分（パルプ）とそれ以外の部分（ポリエチレン薄膜、アルミニウム薄膜）とに分離処理する必要がある。

分離処理の方法は、パルパーと呼ばれる装置内でラミネート加工紙を長時間水中で攪拌することにより、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取る方法が一般的であり、こうして分離された紙部分は、再生紙の原料とされている。他方、紙部分がラミネート加工紙から、一部剥ぎ取られたポリエチレン薄膜片（このポリエチレン薄膜は、アルミニウム薄膜の貼りついたポリエチレン薄膜に除去しきれなかった紙成分（セルロース繊維）が不均一に付着してなる薄膜片と、アルミニウム薄膜の貼りついていないポリエチレン薄膜に除去しきれなかった紙成分が不均一に付着してなる薄膜片とを含む混合物（この混合物を「セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片」と称す。）である。）については、その再利用において次のような問題がある。

上記セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、その表面に多

数の紙成分（セルロース繊維からなる紙片）が不均一に付着した状態でしかも大きさや形状がまちまちであり、さらに、付着しているセルロース繊維は、上記パルパーによる紙の分離処理により多量に吸水している。このように水分を多量に含んだ状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を再利用しようとするれば、十分な乾燥処理が必要となり、多くのエネルギーを消費してしまう。また、原料の大きさや形状のばらつきが大きく、さらにアルミニウムを含むことなどから、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を一体として再利用すること自体が容易ではない。それゆえ、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は通常、そのまま埋め立てられて廃棄処分されたり、燃料として再利用されたりしているのが実情である。

[0003] ラミネート加工紙の再利用に関連する技術、あるいはセルロースを含有する樹脂材料に関連する技術がいくつか報告されている。

特開 2000-62746 号公報（特許文献 1）には、ラミネート加工紙からなる使用済み飲料容器を再利用して包装用トレイを製造するモールド成形技術が開示されており、パルパーによってラミネート加工紙から分離されたセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、乾燥・粉砕した後に一次成形機によって板状に成形し、さらに加熱成形機を用いて、卵包装用トレイなどの所定の形状に二次成形としてモールド成形する技術が記載されている。

[0004] また、特許第 4680000 号公報（特許文献 2）には、ラミネート加工紙からなる使用済み飲料容器の再利用技術として、ラミネート加工紙を、紙部分とポリエチレン薄膜部分に分離することなくそのまま小さく粉砕して、ポリプロピレンなどと共に二軸押出機で混練することによって紙含有樹脂組成物を製造し、さらにこれに流動性向上剤を加えて射出成形する方法が記載されている。

[0005] また、特許第 4950939 号公報（特許文献 3）には、使用済みの PPC 用紙と、使用済みの飲料容器などの PET 材等とを合わせて再利用する技術が開示されており、PPC 用紙を細かく裁断して含水させた後、細かく裁

断したPET材と共に、亜臨界状態の水の存在下で混練することで、射出成形用樹脂を作製する方法が記載されている。

この特許文献3の技術は、PPC用紙とPET材とを亜臨界状態の水の存在下で混練することで、PPC用紙のセルロース繊維と熔融したPET材とを、比較的均一に混ざり易くするものである。

[0006] また、樹脂中にセルロース繊維を均一に分散させると、樹脂単体よりも、曲げ強度が向上するなど、物性が改善することが知られている。例えば特開2011-93990号公報（特許文献4）には、非フィブリル化繊維状セルロースと熱可塑性樹脂とをバッチ式密閉型混練装置を用いて熔融混練することで、セルロース繊維を含有する強度の高い樹脂成形体を製造する技術が開示されている。

[0007] 特開2004-358423号公報（特許文献5）には、アルミニウムとプラスチックラミネート加工紙からなる使用済み飲料容器の再利用技術として、アルミニウムを、あるいはアルミニウムとプラスチックとを個々に、分離回収することができる技術が記載されている。より詳細には、アルミニウムと樹脂との複合材を超臨界水または亜臨界水と接触させることにより、アルミニウムをイオン化して超臨界水または亜臨界水中に溶解させた後、この溶解させた金属を超臨界水または亜臨界水から析出させ、回収する金属・樹脂複合材のリサイクル技術が記載されている。特許文献5には、分離回収処理時に、メタ水酸化アルミや水酸化アルミが生成することも記載されている。

[0008] 特開平6-65883号公報（特許文献6）には、紙繊維を有するプラスチック、又は紙繊維を有するプラスチック／金属複合材料から、パルパーを使用して紙繊維を分離する方法と装置が開示されている。

[0009] 欧州特許第2296858号明細書（特許文献7）と欧州特許第2463071号明細書（特許文献8）には、セルロース、プラスチック材、アルミニウムからなる多層ラミネート材に処理を施して、ポリエチレンとアルミニウムを主体とする複合材としてリサイクルする方法が開示されている。より詳

細には、特許文献 7 には、セルロース、プラスチック材、アルミニウムからなる多層ラミネート材をパルピングしたものを水槽に導入した後、遠心分離、粉碎、乾燥を施すことにより水分とセルロースを 2 % 未満に低減し、さらに、圧密化、押出成形による造粒を施して複合材料を得る技術が開示されている。また特許文献 8 には、大部分のセルロースが取られた残りのテトラパック廃材（LDPE、アルミニウム、セルロースを含む）に、粉碎と、水を使用しない熱風による洗浄処理を施してセルロースを約 2 % に低減し、さらに、細断、添加物の添加、顆粒化、射出／圧縮成形をしてプラスチック複合部材を得る技術が開示されている。

[0010] 特開平 6 - 1 7 3 1 8 2 号公報（特許文献 9）には、飲料包装カーターの再処理方法が開示され、また、熱可塑性樹脂、セルロース繊維及びアルミニウムを含む熱可塑性樹脂材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献 1：特開 2 0 0 0 - 6 2 7 4 6 号公報
特許文献 2：特許第 4 6 8 0 0 0 0 号公報
特許文献 3：特許第 4 9 5 0 9 3 9 号公報
特許文献 4：特開 2 0 1 1 - 9 3 9 9 0 号公報
特許文献 5：特開 2 0 0 4 - 3 5 8 4 2 3 号公報
特許文献 6：特開平 6 - 6 5 8 8 3 号公報
特許文献 7：欧州特許第 2 2 9 6 8 5 8 号明細書
特許文献 8：欧州特許第 2 4 6 3 0 7 1 号明細書
特許文献 9：特開平 6 - 1 7 3 1 8 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、特許文献 1 記載の技術では、熔融状態での混練行わずに、単にモールド成形により包装用トレイを製造するものであり、後述するよう

な水の存在下で熔融混練するものではない。そのため、特許文献 1 では、ポリエチレンを含んだ紙廃棄物を細かく粉砕してモールド成形を行うが、熔融混練工程がないためセルロースの分布に偏りが生じる。さらにモールド成形では、材料を再熔融せずに加熱融着するに過ぎず、薄膜片同士の融着部分は少なく、セルロース繊維の分散状態を均一化することができず、得られる成形体の融着部の強度が低いという問題がある。また、かかる成形体は、セルロース繊維の多くが樹脂から露出した状態であるため、吸水しやすく乾燥し難い特性を有し、その用途が限定されてしまう。

[0013] また、特許文献 2 記載の技術では、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取らずに 0.5 mm～2.5 mm の微細な粒径に粉砕してポリプロピレンや変性ポリプロピレンを加え、二軸押出機で混練して紙含有樹脂組成物を得て、さらに、これに流動性向上剤を含有する混合物を加えて射出成形を行っている。すなわち特許文献 2 記載の技術は、ラミネート加工紙の古紙から得た水分を含むセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を水の存在下で熔融混練するものではない。さらに、特許文献 2 には、針葉樹漂白化学パルプを含有する紙含有樹脂組成物が記載されている。しかし、この組成物に使用する樹脂はポリプロピレンないし変性ポリプロピレン樹脂でありポリエチレンではない。さらに、特許文献 2 記載の技術では、紙含有樹脂組成物に含まれるセルロースの量が相対的に多く、そのままでは混練時に良好な流動性が得られず、成形体を作製した場合に材料強度のばらつきや十分な強度が得られない部分が生じる問題がある。これを解決すべく特許文献 2 には、原料として別途にポリプロピレンや流動性向上剤を添加することが記載されているが、ポリエチレンを用いることは記載されていない。

[0014] また、特許文献 3 はオフィスから排出される使用済み排出紙である P P C 用紙を含水させた後、脱水し、P E T 樹脂または P P 樹脂と混合して亜臨界もしくは超臨界処理を行って射出成形用樹脂を製造する製造方法に関する発明である。

特許文献 3 記載の発明は、単に P P C 古紙と P E T 樹脂等の容器リサイク

ル樹脂を別々に準備して混合処理してリサイクルするものであり、紙製飲料容器をパルパー処理して紙成分を取り除いて得られる、水を多量に含み、大きさも形状もまちまちで、樹脂にセルロースが不均一に付着した状態の薄膜片をリサイクルするものではない。

特許文献3記載の技術においては、PPC用紙を構成する多数のセルロース繊維が複雑に絡み合っており、これを十分に解繊してバラバラの状態にすることは難しいため、PPC用紙を細かく裁断したものを用いている。

また、PPC用紙は、裁断面からの吸水が優位であるため、裁断面の表面積を増加させるためにPPC用紙を細かく裁断して含水、脱水処理を行わないと、亜臨界もしくは超臨界処理によるセルロース繊維の解繊が十分に進行しない。この裁断を十分に行わない場合、製造した射出成形用樹脂の中に、解繊されていない紙片（セルロース繊維の集塊）が少なからず残存し、これが射出成形用樹脂の強度低下、吸水特性低下の原因になりうる問題がある。

[0015] さらに、上記特許文献4記載の技術では、熱可塑性樹脂と繊維状セルロースを別々の材料としてバッチ式溶融混練装置の攪拌室に投入して、熱可塑性樹脂と繊維状セルロースを溶融混練するに当たり、繊維状セルロースは溶融させずに熱可塑性樹脂を溶融させるものである。すなわち、特許文献4記載の技術では、用いる原料が、目的の樹脂組成物を得るのに適したいわば純品であり、上述のような水を多量に含み、大きさも形状もまちまちで、樹脂にセルロースが不均一に付着した状態の薄膜片をリサイクルするものではない。

また物性の異なる熱可塑性樹脂と繊維状セルロースを別々に投入して混ぜ合わせた場合、熱可塑性樹脂中に繊維状セルロースが均一な状態で分散し、一体化した樹脂組成物とすることは難しい。すなわち、繊維状セルロースの凝集体が生じやすく、樹脂成形体の強度低下を招く恐れがある。そのため、特許文献4には、アスペクト比が5～500の繊維状のセルロースを用いることが記載されている。

- [0016] そして、上述した特許文献 1 ～ 4 記載の技術は、ラミネート加工紙あるいはセルロースを含有する樹脂材料に関する技術であるが、アルミニウム層を含むラミネート加工紙を再利用することは記載されていないし、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は記載されていない。
- [0017] また、特許文献 5 及び特許文献 6 記載の技術は上述の通り、アルミニウムや紙繊維の分離回収技術であり、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を一体としてそのまま再利用することは記載されていない。
- [0018] 特許文献 7 及び特許文献 8 には、セルロース、プラスチック材、アルミニウムからなる多層ラミネート材に所定の処理を施して、セルロースを除去してポリエチレンとアルミニウムを主体とする複合材としてリサイクルする方法が開示されている。しかし、特許文献 7 及び特許文献 8 はいずれも、セルロース繊維を高度に分離除去して、2%以下のセルロース繊維を含む、ポリエチレンとアルミニウム複合材を得るものである。セルロース繊維を高度に分離、除去するため、その処理に手間とコストがかかるという問題がある。さらに、押出加工の前に実質的に材料を乾燥、裁断させる工程を含むため、この点からもコストと手間がかかるという問題がある。また、紙飲料容器の多層ラミネート材に使用されるポリエチレンの主体は低密度ポリエチレンであるため、セルロース繊維を十分に除去して得られる複合材は強度に劣るものとなる。したがって、この複合材は汎用性に乏しく、用途は限定的である。特許文献 7 及び特許文献 8 には、紙飲料容器の多層ラミネート材を熔融混練し、アルミニウムを含むセルロース繊維分散樹脂複合材を製造することは記載されていない。
- [0019] また特許文献 9 には、飲料包装カートン等を原料とし、熱可塑性樹脂、セルロース繊維及びアルミニウムを含む熱可塑性樹脂材料を得ることが記載されている。しかし、その調製においては細分化、離解、分離、凝集、再粒状化などの処理を要し、やはりコストと手間がかかる。特許文献 9 にはセルロース繊維の含有により特性が変わることも記載されているが、特性に関する具体的な記載は無い。

[0020] このように、上記特許文献１～９には、紙成分を含み吸水した状態にあるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、そのまま一体的に簡単な処理工程に付して、再利用する技術は記載されていない。

[0021] 本発明は、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片の再利用技術に関する。すなわち本発明は、ポリエチレン樹脂中に、特定量のセルロース繊維と、アルミニウムとが均一な状態で分散してなり、樹脂製品の原料として有用な、ポリエチレンが所定の分子量分布を有するセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材、この複合材を用いたペレット及び成形体を提供することを課題とする。

また本発明は、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パックないし食品パックから得られる、乾燥質量比の平均としてポリエチレンの質量よりも少量のセルロース繊維がポリエチレン薄膜片に付着してなるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、簡単な処理工程で一体的に処理し、樹脂製品の原料として有用なセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を製造する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

[0022] 本発明者らは、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パックないし食品パックを水中で攪拌することにより紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、上記セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を原料として、この原料を、水の存在下で熔融混練することにより、水分を取り除きながら、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維と微細化されたアルミニウムとが均一に分散して一体化した複合材（セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材）を、優れたエネルギー効率で得ることができ、得られる複合材が樹脂製品の原料として好適な物性を有することを見出した。

すなわち、上述したように従来は、樹脂原料としての再利用の実用化には高いハードルがあった上記セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜

片を、水の存在下で熔融混練することにより、セルロース繊維とアルミニウムとポリエチレン樹脂とが一体化され、吸水性が効果的に抑えられ、樹脂製品の原料として有用な複合材が得られることを見出した。

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。

[0023] すなわち上記課題は以下の手段により解決された。

[1]

ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなり、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が1質量部以上70質量部以下であり、前記ポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅} (\log (M_H / M_L)) > 1.0$ の関係を満たす、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[2]

前記ポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定で得られる分子量パターンにおいて、最大ピーク値を示す分子量が10000～1000000の範囲にあり、かつ、重量平均分子量 M_w が100000～300000の範囲にある、[1]に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[3]

温度230℃、荷重5kgfにおけるメルトフローレート(MFR)が、0.05～50.0g/10minである、[1]又は[2]に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[4]

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が5質量部以上50質量部未満である、[1]～[3]のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン

樹脂複合材。

〔5〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔6〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の引張強度が20MPa以上である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔7〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の引張強度が25MPa以上である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔8〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が1質量部以上15質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が8～20MPaである、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔9〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が15質量部以上50質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が15～40MPaである、〔1〕

～〔3〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔10〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対し、前記アルミニウムの含有量が1質量部以上40質量部以下である、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔11〕

前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対し、前記アルミニウムの含有量が5質量部以上30質量部以下である、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔12〕

X－Y最大長が0.005mm以上のアルミニウムの数に占めるX－Y最大長が1mm以上のアルミニウムの数の割合が1%未満である、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔13〕

繊維長1mm以上のセルロース繊維を含有する、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔14〕

前記ポリエチレン樹脂の50質量%以上が低密度ポリエチレンである、〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔15〕

前記ポリエチレン樹脂の80質量%以上が低密度ポリエチレンである、〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 1 6 〕

前記複合材がポリプロピレンを含有し、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量 100 質量部に対し、前記ポリプロピレンの含有量が 20 質量部以下である、〔 1 〕～〔 1 5 〕のいずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 1 7 〕

前記複合材の、138℃の熱キシレン溶解質量比を G_a (%)、105℃の熱キシレンへ溶解質量比を G_b (%)、セルロース有効質量比を G_c (%) としたとき、下記式を満たす、〔 1 〕～〔 1 6 〕いずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

$$\{ (G_a - G_b) / (G_b + G_c) \} \times 100 \leq 20$$

ここで、

$$G_a = \{ (W_0 - W_a) / W_0 \} \times 100$$

$$G_b = \{ (W_0 - W_b) / W_0 \} \times 100$$

W_0 : 熱キシレンに浸漬する前の複合材の質量

W_a : 138℃の熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

W_b : 105℃の熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

$$G_c = \{ W_c / W_{00} \} \times 100$$

W_c : 窒素雰囲気中で 270℃～390℃に昇温する間の、乾燥複合材の質量減少量

W_{00} : 昇温前 (23℃) の乾燥複合材の質量

である。

〔 1 8 〕

前記複合材がポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンを含有し、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量 100 質量部に対し、前記ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンの総含有量が 10 質

量部以下である、〔１〕～〔１７〕のいずれか１つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔１９〕

前記ポリエチレン樹脂及び／又は前記ポリプロピレンの少なくとも一部が再生材に由来する、〔１６〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔２０〕

前記複合材が、

(a) 紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙、及び／又は

(b) 前記ポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料・食品パックを原料として得られる、〔１〕～〔１９〕のいずれか１つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔２１〕

前記複合材が、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を原料として得られる、〔１〕～〔２０〕のいずれか１つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔２２〕

前記セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片が、

(a) 紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙、及び／又は

(b) 前記ポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料・食品パックから紙部分を剥ぎ取り除去して得られたものである、〔２１〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔２３〕

前記複合材が無機質材を含有し、前記ポリエチレン樹脂１００質量部に対し、前記無機質材の含有量が１質量部以上１００質量部以下である、〔１〕～〔２２〕のいずれか１つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチ

レン樹脂複合材。

〔24〕

前記複合材が、23℃の水に20日間浸漬した後の吸水率が0.1～10%であり、かつ耐衝撃性が、23℃の水に20日間浸漬する前よりも浸漬した後の方が高い、請求項1～23のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔25〕

線膨張係数が 1×10^{-4} 以下である、〔1〕～〔24〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔26〕

前記線膨張係数が 8×10^{-5} 以下である、〔25〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔27〕

含水率が1質量%未満である、〔1〕～〔26〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔28〕

〔1〕～〔27〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材からなるペレット。

〔29〕

〔1〕～〔27〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体。

〔30〕

少なくとも、セルロース繊維が付着しかつアルミニウム薄膜が付着してなるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、水の存在下で熔融混練し、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を得ることを含み、前記薄膜片は乾燥質量比の平均として、ポリエチレン樹脂の量よりもセルロース繊維の量が少量である、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔31〕

前記溶融混練がバッチ式混練装置を用いて行われ、前記薄膜片と、水とを該バッチ式混練装置に投入して、該装置の回転軸に突設された攪拌羽根を回転させて攪拌し、この攪拌により装置内の温度を高めて溶融混練を行う、〔30〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔32〕

前記溶融混練を、前記攪拌羽根の先端の周速を20～50m／秒として行う、〔30〕又は〔31〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔33〕

前記複合材が、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中の前記セルロース繊維の割合が1質量部以上70質量部以下であり、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対して前記アルミニウムの含有量が1質量部以上40質量部以下である、〔30〕～〔32〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔34〕

水を含んだ状態の前記薄膜片を減容処理し、この減容処理物を溶融混練することにより、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を得る、〔30〕～〔33〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔35〕

水を含んだ状態の前記薄膜片を粉碎し、この粉碎物を溶融混練することにより、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を得る、〔30〕～〔34〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔36〕

前記溶融混練を、前記薄膜片 100 質量部に対して水を 5 質量部以上 150 質量部未満として行う、〔30〕～〔35〕のいずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔37〕

前記溶融混練を亜臨界状態の水の存在下で行う、〔30〕～〔36〕のいずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔38〕

前記溶融混練を、セルロース材を混合して行う、〔30〕～〔37〕のいずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔39〕

前記セルロース材として、ペーパースラッジを用いる、〔38〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔40〕

前記セルロース材として、吸水した状態のセルロース材を用いる、〔38〕又は〔39〕に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔41〕

前記溶融混練を、低密度ポリエチレン及び／又は高密度ポリエチレンを混合して行う、〔30〕～〔40〕のいずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔42〕

前記複合材を構成するポリエチレン樹脂の 50 質量%以上が低密度ポリエチレンである、〔30〕～〔41〕のいずれか 1 つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔43〕

前記複合材を構成するポリエチレン樹脂の 80 質量%以上が低密度ポリエ

チレンである、〔30〕～〔42〕のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔44〕

前記複合材中、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対するポリプロピレンの含有量が20質量部以下である、〔30〕～〔43〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔45〕

前記複合材中、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対するポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンの総含有量が10質量部以下である、〔30〕～〔44〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔46〕

前記複合材中、X-Y最大長が0.005mm以上のアルミニウムの数に占めるX-Y最大長が1mm以上のアルミニウムの数が1%未満である、〔30〕～〔45〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔47〕

〔1〕～〔27〕のいずれか1つに記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材又は〔28〕に記載のペレットと、高密度ポリエチレン及び／又はポリプロピレンとを混合し、該混合物を成形して成形体を得ることを含む、成形体の製造方法。

[0024] 本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」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範囲を意味する。

[0025] 本発明において、「ポリエチレン」という場合、低密度ポリエチレン及び／又は高密度ポリエチレン（HDPE）を意味する。

上記低密度ポリエチレンは、密度が 880 kg/m^3 以上 940 kg/m^3 未満のポリエチレンを意味する。上記高密度ポリエチレンは、上記低密度ポ

リエチレンの密度より密度が大きいポリエチレンを意味する。

低密度ポリエチレンは、長鎖分岐を有する、いわゆる「低密度ポリエチレン」及び「超低密度ポリエチレン」といわれるものでもよく、エチレンと少量の α -オレフィンモノマーを共重合させた直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）でもよく、さらには上記密度範囲に包含される「エチレン- α -オレフィン共重合体エラストマー」であってもよい。

発明の効果

[0026] 本発明のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材、ペレット及び成形体は、樹脂製品の原料として有用である。

本発明のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法によれば、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙あるいはこのポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パックないし食品パックから得られるセルロース繊維が付着しかつアルミニウム薄膜が付着してなるポリエチレン薄膜片をそのまま原料として用いて、樹脂製品の原料として有用な、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を効率的に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]分子量分布の半値幅の一例を示す図面である。図1中の矢印で示された幅が半値幅である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

[0029] [セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材]

本発明のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材（以下、単に「本発明の複合材」とも称す。）は、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなり、前記ポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅} (\log (M_H / M_L)) > 1.0$ の関係を満たす。

本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムが十分均一な状態で分散しており、押出成形及び射出成形などへの適応性が高いものである。

[0030] 本発明の複合材を構成するポリエチレン樹脂が、上記の通り、GPC測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅} (\log (M_H / M_L)) > 1.0$ の関係を満たすことにより、複合材の流動性、射出成形性をより向上させることができ、また耐衝撃性をより高めることができる。本発明の複合材を構成するポリエチレン樹脂は、より好ましくは、 $1.7 > \text{半値幅} (\log (M_H / M_L)) > 1.2$ の関係を満たす。

このようなポリエチレン樹脂の分子量パターンは、後述するように、本発明の複合材を、水の存在下、樹脂を含む原料を溶融混練することにより、ポリオレフィン樹脂の一部が低分子化するなどして実現される。すなわち、水の存在下、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維とアルミニウムとを共存させて高速溶融混練することにより実現することができる。

上記の分子量パターンの半値幅は、GPCにおける分子量パターンのうち、最大ピークのピークトップ（最大頻度）周辺におけるスペクトルの広がり（分子量分布の度合い）を示す。スペクトル中の強度がピークトップ（最大頻度）の半分となっているところ（それぞれ高分子量側の分子量を M_H 、低分子量側の分子量を M_L とする）でのGPCスペクトル線の幅を半値幅とする。

本発明の複合材は、複合材を構成するポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定で得られる分子量パターンにおいて、最大ピーク値を示す分子量が $10000 \sim 1000000$ の範囲にあり、かつ、重量平均分子量 M_w が $100000 \sim 300000$ の範囲にあることが好ましい。最大ピーク値を示す分子量を 10000 以上とし、また、重量平均分子量を 100000 以上とすることにより、衝撃特性がより高められる傾向にある。また、最大ピーク値を示す分子量を 1000000 以下とし、また、重量平均分子量を 300000 以下とすることにより、流動性がより

高められる傾向にある。

[0031] 本発明の複合材は、吸水率が次式を満たすことが好ましい。吸水率が高すぎると曲げ強度等の機械特性が低下する。後述するセルロース有効質量比が5～40%の範囲であれば、より好ましい。なお、「吸水率」（単位：%）は、複合材を用いて成形した、縦100mm、横100mm、厚さ1mmの成形体を、23℃の水に20日間浸漬した際の吸水率を意味し、後述する実施例に記載の方法で測定される。また、「セルロース有効質量比」（単位：%）についても後述する実施例で詳細に説明する。

$$[\text{式}] \quad (\text{吸水率}) < (\text{セルロース有効質量比})^2 \times 0.01$$

ここで、セルロース有効質量比は、事前に大気雰囲気にて80℃×1時間の乾燥を行って乾燥状態にしたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の試料を、窒素雰囲気下において+10℃/minの昇温速度で、23℃から400℃まで熱重量分析（TGA）を行い、次式により算出することができる。

$$(\text{セルロース有効質量比} [\%]) =$$

$$(270 \sim 390^\circ\text{Cの質量減少} [\text{mg}]) \times 100 / (\text{熱重量分析に付す前の乾燥状態の樹脂複合材試料の質量} [\text{mg}])$$

[0032] 本発明の複合材は、吸水性の高いセルロース繊維を含有するにもかかわらず、この複合材は吸水率の増大を抑えることができる。この理由は定かではないが、セルロース繊維がポリエチレン樹脂中に均一に分散してなる形態により、セルロース繊維とポリエチレン樹脂がいわば一体化した状態となってセルロース繊維の吸水性がポリエチレン樹脂により効果的にマスクされ、さらにポリエチレン樹脂中に微細化されて均一分散したアルミニウムの撥水作用等が相俟って吸水性が抑制されるものと推定される。また、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを均一分散させるためには、後述するように水の存在下で溶融混練することが必要である。この溶融混練においてポリエチレン樹脂の一部が低分子化し、その表面に親水基が生成し、この親水基がセルロース繊維表面の親水性基と結合し、結果的に表面の親水性

基が減少すること、あるいは溶融混練における熱水ないし亜臨界状態の水の作用でセルロースが分解し、親水性基が減少することなども吸水性抑制の一因と考えられる。

[0033] 本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中に占めるセルロース繊維の割合を70質量部以下とする。この割合を70質量部以下とすることにより、この複合材の調製における溶融混練により、セルロース繊維をより均一に分散させることができ、得られる複合材の吸水性をより抑えることが可能となる。吸水性をより抑え、また後述する耐衝撃性をさらに高める観点から、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中に占めるセルロース繊維の割合は、好ましくは50質量部未満である。

ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中に占めるセルロース繊維の割合は、1質量部以上である。この割合を1質量部以上とすることにより、後述する曲げ強度をより向上させることができる。この観点からは、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中に占めるセルロース繊維の割合は5質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましい。また引張強度をより向上させる点も考慮すれば、当該割合は25質量部以上であることが好ましい。

[0034] 本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に対し、アルミニウム（以下、アルミニウム分散質ともいう。）の含有量が1質量部以上40質量部以下であることが好ましい。アルミニウムの含有量をこの範囲内とすることにより、複合材の加工性をより高めることができ、また、複合材の加工時にアルミニウムの塊まりがより生じにくくなる。ポリエチレンラミネート加工紙のアルミニウム薄膜層は溶融混練時に、アルミニウムが溶融することはないが混練時の剪断力により、徐々に剪断され微細化させる。

上記加工性の観点に加え、熱伝導性、難燃性等をも考慮した場合、本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に

対し、アルミニウムの含有量が好ましくは5質量部以上30質量部以下であり、さらに好ましくは5質量部以上10質量部以下である。

[0035] 本発明の複合材は、X-Y最大長が0.005mm以上のアルミニウムを含むことが好ましい。X-Y最大長が0.005mm以上のアルミニウム分散質の数に占めるX-Y最大長が1mm以上のアルミニウム分散質の数の割合が1%未満であることが好ましい。この割合を1%未満とすることにより、複合材の加工性をより高めることができ、また、複合材の加工時にアルミニウムの塊まりがより生じにくくなる。

X-Y最大長は、複合材の表面を観察して決定されるものである。この観察面において、アルミニウム分散質に対し、特定方向（X軸方向）に直線を引き、当該直線とアルミニウム分散質の外周とが交わる2つの交点間を結ぶ距離が最大となる当該距離（X軸最大長）を測定し、また、当該特定方向に対して垂直方向（Y軸方向）に直線を引き、この直線とアルミニウム分散質の外周とが交わる2つの交点間を結ぶ距離が最大となる当該距離（Y軸最大長）を測定し、X軸最大長とY軸最大長のうち長い方の長さをX-Y最大長とする。X-Y最大長は、後述する実施例に記載されるように画像解析ソフトを用いて決定することができる。

[0036] 本発明の複合材中に分散しているアルミニウム分散質は、個々のアルミニウム分散質のX-Y最大長の平均が0.02～0.2mmであることが好ましく、0.04～0.1mmであることがより好ましい。X-Y最大長の平均は、後述するように、画像解析ソフトを用いて測定されるX-Y最大長の平均とする。

[0037] 本発明の複合材に含まれるセルロース繊維は、繊維長1mm以上のものを含むことが好ましい。繊維長1mm以上のセルロース繊維を含むことにより、引張強度、曲強度等の機械強度をより向上させることができる。

本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中、セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満であり、引張強度が20MPa以上であることが好ましい。本発明の複合材はポリエ

チレン樹脂とセルロース繊維の総含有量 100 質量部中、セルロース繊維の割合が 25 質量部以上 50 質量部未満であり、引張強度が 25 MPa 以上であることがより好ましい。特に複合材を構成するポリエチレン樹脂が後述するように低密度ポリエチレンを主成分とし、あるいは、低密度ポリエチレンを 80 質量%以上含むものであっても、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量 100 質量部中、セルロース繊維の割合が 25 質量部以上 50 質量部未満であり、引張強度が 20 MPa 以上（さらに好ましくは 25 MPa 以上）であることが好ましい。複合材を構成するポリエチレン樹脂が低密度ポリエチレンを主成分とし、あるいは低密度ポリエチレンを 80 質量%以上含むものであっても、上記の所望の引張強度を示す複合材を、後述する本発明の製造方法により得ることができる。

[0038] 本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量 100 質量部中、セルロース繊維の割合が 1 質量部以上 15 質量部未満であり、曲げ強度が 8～20 MPa であることが好ましい。また本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量 100 質量部中、セルロース繊維の割合が 5 質量部以上 15 質量部未満であり、曲げ強度が 10～20 MPa であってもよい。また本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量 100 質量部中、セルロース繊維の割合が 15 質量部以上 50 質量部未満であり、曲げ強度が 15～40 MPa とすることもできる。

上記の曲げ強度は、複合材を特定形状に成形して測定される。より詳細には、後述する実施例に記載の方法により測定される。

[0039] 本発明の複合材は、含水率が 1 質量%未満であることが好ましい。後述するように本発明の複合材は、水の存在下、樹脂を含む原料を熔融混練することにより製造することができる。この方法は、熔融混練しながら、水を蒸気として効率的に除去することができ、得られる複合材の含水率を 1 質量%未満にまで低減することができる。したがって、水分の除去と熔融混練とを別のプロセスで行う場合に比べて、水分除去にかかるエネルギー使用量（消費電力等）を大幅に抑えることができる。

[0040] 本発明の複合材は、23℃の水に20日間浸漬した後の吸水率が0.1～10%であることが好ましい。本発明のポリエチレン樹脂複合材は、上述の通り通常は吸水率の増大を抑制できるものであり、また、少量の水が吸水された場合においては、曲げ強度を大きく低下させずに、耐衝撃性が高まる物性であることが好ましい。このような物性を有することにより、本発明の複合材を用いた成形体を、屋外での使用にも好適に用いることができる。

複合材の吸水性及び耐衝撃性は、複合材を特定形状に成形して測定される。より詳細には、後述する実施例に記載の方法により測定される。

[0041] 本発明の複合材は、温度230℃、荷重5kgfにおけるメルトフローレート（MFR）が、0.05～50.0g/10minであることが好ましい。MFRを上記好ましい範囲内とすることにより、より良好な成形性を実現することができ、得られる成形体の耐衝撃性もより高めることができる。

[0042] 本発明の複合材を溶融させて任意の形状及び大きさに固化させ、あるいは裁断することで、ペレットとすることができる。例えば、本発明の複合材の粉砕物を、二軸押出機にてストランド状に押し出し冷却固化後に裁断することによりペレットを得ることができる。あるいは、本発明の複合材の粉砕物を、ホットカットを備えた二軸押出機にて押し出しカットすることによりペレットを得ることができる。これらのペレットの大きさ、形状に特に制限はなく、目的に応じて適宜選定できるが、例えば、数mmの直径を有する略円柱状あるいは円盤状の粒体などに仕上げるることができる。

[0043] 本発明の複合材を構成するポリエチレン樹脂は、低密度ポリエチレンが主成分であることが好ましく、より好ましくは本発明の複合材を構成するポリエチレン樹脂の50質量%以上が低密度ポリエチレンであり、さらに好ましくは本発明の複合材を構成するポリエチレン樹脂の80質量%以上が低密度ポリエチレンである。

[0044] 本発明の複合材は、ポリエチレン樹脂以外の樹脂成分を含有してもよい。例えば、ポリプロピレンを含有してもよい。この場合、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に対し、ポリプロピレンの含有量が

20質量部以下であることが好ましい。

また、本発明の複合材は、例えば、ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンを含有してもよい。この場合、ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンを含有し、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に対し、ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンの総含有量が10質量部以下であることが好ましい。ここで、「ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンの総含有量」とは、ポリエチレンテレフタレート及びナイロンのうち1種を含有する場合は、当該1種の含有量を意味し、ポリエチレンテレフタレート及びナイロンの両方を含有する場合はポリエチレンテレフタレート及びナイロンの総含有量を意味する。

[0045] 複合材中に混入しうる樹脂の種類が分かっているならば、ポリエチレン樹脂以外の樹脂の量は、複合材の熱キシレン溶解質量比に基づき決定することができる。

[0046] ー熱キシレン溶解質量比ー

本発明において、熱キシレン溶解質量比は次のように決定される。

自動車電線用規格JASOD618の架橋度測定に準拠し、複合材の成形シートから0.1～1gを切だし試料とし、この試料を400メッシュのステンレスメッシュで包み、所定温度のキシレン100mlに24時間浸漬する。次いで試料を引き上げ、その後試料を80℃の真空中で24時間乾燥させる。試験前後の試料の質量から、次式より熱キシレン溶解質量比G(%)が算出される。

$$G = \{ (W_0 - W) / W_0 \} \times 100$$

W₀ : 熱キシレン中に浸漬する前の複合材の質量

W : 熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

[0047] 例えば、「ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に対し、ポリプロピレンの含有量が20質量部以下である」とは、複合材の、138℃の熱キシレン溶解質量比をG_a(%)、105℃の熱キシレンへ溶解質量比をG_b(%)、セルロース有効質量比をG_c(%)としたとき、G

a-Gbがポリプロピレンの質量比(%)に、Gbがポリエチレンの質量比(%)に相応する。したがって、本発明の複合材は下記式を満たすことも好ましい。

$$\{(Ga - Gb) / (Gb + Gc)\} \times 100 \leq 20$$

ここで、

$$Ga = \{(W0 - Wa) / W0\} \times 100$$

$$Gb = \{(W0 - Wb) / W0\} \times 100$$

W0 : 熱キシレンに浸漬する前の複合材の質量

Wa : 138℃の熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

Wb : 105℃の熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

$$Gc = \{Wc / W00\} \times 100$$

Wc : 窒素雰囲気中で270℃～390℃に昇温する間の、乾燥複合材の質量減少量

W00 : 上記昇温前(23℃)の乾燥複合材の質量

である。

[0048] 本発明の複合材を構成する上記のポリエチレン樹脂及び／又は前記ポリプロピレンは、少なくとも一部が再生材に由来することが好ましい。この再生材としては、例えば、上記のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片、紙とポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙、紙とポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パック及び／又は食品パック、紙とポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙、紙とポリエチレン薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パック及び／又は食品パック等が挙げられる。

本発明の複合材は、

(a) 紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレ

ンラミネート加工紙、及び／又は

(b) 紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料・食品パック

を由来として得られるものであることが好ましい。より具体的には、上記のラミネート加工紙及び／又は飲料・食品パックをパルパーで処理して紙部分を剥ぎ取り除去して得られたセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を原料として得られるものであることが好ましい。さらに詳細には、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、水の存在下、後述する溶融混練処理に付して得られるものであることが好ましい。

[0049] 本発明の複合材は、無機質材を含有してもよい。無機質材を含有することにより曲げ弾性、難燃性が向上し得る。曲げ弾性と衝撃特性の観点から、ポリエチレン樹脂100質量部に対する無機質材の好ましい含有量は1～100質量部である。難燃性を考慮し、また衝撃特性をさらに考慮すると、ポリエチレン樹脂100質量部に対する無機質材の含有量は好ましくは5～40質量部である。

無機質材としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン等があげられる。なかでも炭酸カルシウムが好ましい。無機質材は、後述するセルロース繊維・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片にペーパースラッジ、古紙、ラミネート紙廃材等を加えて水の存在下で混練して複合材を得る場合に、これらのペーパースラッジ、古紙、ラミネート紙廃材に元々含有される填料材等を由来としてもよい。

[0050] 本発明の複合材は、目的に応じて、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、耐候剤、相溶化剤、衝撃改良剤、改質剤等を含んでもよい。

難燃剤としては、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、上述したような金属水酸化物等があげられる。難燃性向上のためにエチレン酢酸ビニル共重合体、エチルアクリレート共重合体等のエチレン系共重合体等の樹脂を含んでもよい。

[0051] リン系難燃剤としては、分子中にリン原子を有する化合物があげられ、例えば、赤燐、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リンなどのリン酸化物、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸などのリン酸化合物、モノアンモニウムホスフェート、ジアンモニウムホスフェート、アンモニウムポリホスフェートなどのリン酸アンモニウム塩、メラミンモノホスフェート、メラミンジホスフェート、メラミンポリホスフェートなどのリン酸メラミン塩、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウムなどのリン酸金属塩、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートなどの脂肪族系リン酸エステル類、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの芳香族系リン酸エステル類が挙げられる。

[0052] ハロゲン系の難燃剤としては、ヘキサブロモシクロデカンなどの脂肪族炭化水素の臭素化物、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスペンタブロモジフェニル、2,3-ジブロモプロピルペンタブロモフェニルエーテルなどの芳香族化合物の臭素化物、テトラブロモビスフェノールA臭素化ビスフェノール類誘導体オリゴマー、臭素系芳香族化合物、塩素化パラフィン、塩素化ナフタレン、パークロロペンタデカン、テトラクロロ無水フタル酸、塩素化芳香族化合物、塩素化脂環状化合物、ヘキサブロモフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤が挙げられる。

[0053] 金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられる。また、これら金属水酸化物に表面処理を施したものをを用いることもできる。

[0054] 酸化防止剤、安定剤、耐候剤としては、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ポリメチルプロピル3-オキシー〔4(2,2,6,6-テトラメチル)ピペリジ

ニル] シロキサン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-
ピペリジンエタノールとコハク酸とのポリエステル、ポリ [{6- (1, 1
, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-
ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}
ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミ
ノ}] 等のヒンダードアミン系化合物等があげられる。酸化防止剤、安定剤
、又は耐候剤の含有量は、複合材100質量部に対してそれぞれ0.001
〜0.3質量部であることが好ましく、酸化防止剤、安定剤、又は耐候剤の
種類と、複合材の用途により適宜調整される。

[0055] 相溶化剤、衝撃改良剤、改質剤としては、ポリスチレンーポリ (エチレン
ーエチレン/プロピレン) ブロッカーポリスチレン、ポリスチレンーポリ (エ
チレン/ブチレン) ブロッカーポリスチレン、ポリスチレンーポリ (エチ
レン/プロピレン) ブロッカーポリスチレン、オレフィン結晶・エチレンブ
チレン・オレフィン結晶ブロックポリマー等のスチレン系エラストマー、マ
レイン酸変性ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリ
オレフィン等があげられる。引張強度や曲げ強度を高める観点からはマレイ
ン酸変性ポリエチレンを好適に用いることができる。

[0056] 本発明の複合材は、加工性向上のため、オイル成分や各種の添加剤を含む
ことができる。パラフィン、変性ポリエチレンワックス、ステアリン酸塩、
ヒドロキシステアリン酸塩、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン
共重合体等のフッ化ビニリデン系共重合体、有機変性シロキサン等があげら
れる。

[0057] 本発明の複合材は、カーボンブラック、各種の顔料、染料を含有すること
ができる。本発明の複合材は、金属光沢系の着色材を含有することもでき、
この場合、本発明の複合材に含まれるアルミニウムは、金属光沢系着色材に
よる金属光沢をより高める方向に作用し得る。

[0058] 本発明の複合材は、導電性カーボンブラック等の、アルミニウム以外の導
電性付与成分を含むことができる。この場合、本発明の複合材に含まれるア

ルミニウムは、導電性付与成分による導電性をより高める方向に作用し得る。

本発明の複合材は、アルミニウム以外の熱伝導性付与成分を含むことができる。この場合、本発明の複合材に含まれるアルミニウムは、熱伝導性付与成分による熱伝導性をより高める方向に作用し得る。

本発明の複合材は、発泡体であってもよい。即ち、本発明の複合材は、発泡剤の作用により発泡させた状態であってもよい。発泡剤としては有機または無機の化学発泡剤が挙げられ、具体例としては、アゾジカルボンアミドが挙げられる。

本発明の複合材は、架橋されていてもよい。架橋剤としては、有機過酸化物等が挙げられ、具体例としてジクミルパーオキサイドが挙げられる。本発明の複合材はシラン架橋法により架橋された形態であってもよい。

[0059] 本発明の複合材を用いて本発明の成形体を得ることができる。本発明の成形体は、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムが均一な状態で分散しているため、均質性が高く、形状安定性に優れると共に、曲げ強度や耐衝撃性に優れており、多目的な利用が可能なものである。

本発明の成形体は、ペレット状（成形材料）として用いることもできる。

[0060] 本発明の複合材又はペレットは、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂と混合し、この混合物を成形することにより成形体とすることができる。この成形体は、例えば、本発明の複合材又はペレットと、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂とを熔融混練した後、射出成形、押出成形等の公知の成形法により得ることができる。こうして得られる成形体は、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械特性に優れた形態となり得る。また、この成形体は線膨張係数が抑制されたり、高熱伝導性が高められたりして熱特性にも優れた形態となり得る。さらにこの成形体は、水吸収性が抑えられ、耐水特性に優れた形態となり得る。

換言すれば、本発明の複合材又はペレットは、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂に対して、セルロース繊維とアルミニウ

ムを含む改質マスターバッチとして使用することができる。この改質マスターバッチとして使用する場合、本発明の複合材又はペレットにおけるセルロース繊維の含有量は、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中、セルロース繊維の割合が25質量部以上であることが好ましい、さらに好ましくは35質量部以上、さらに好ましくは40質量部以上である。

[0061] 続いて本発明の複合材の製造方法について、好ましい実施形態を以下に説明するが、本発明の複合材は、下記方法により得られたものに限定されるものではない。なお、下記で説明する、本発明の複合材の製造方法の好ましい実施形態を、「本発明の製造方法」とも称す。

[0062] [複合材の製造方法]

本発明の製造方法では、原料として、セルロース繊維が付着しかつアルミニウム薄膜が付着してなるポリエチレン薄膜片を用いる。このポリエチレン薄膜片の由来に特に制限はなく、好ましくは、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙であり、この加工紙からなる飲料パック及び／又は食品パックに由来することも好ましい。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を用いた複合材の製造方法について以下に説明する。

[0063] <セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片>

紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙（好ましくは、このポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パック及び／又は食品パック）は、一般に、紙部分の材質として丈夫で見た目の美しい高品質のパルプが使用されており、このようなパルプは主にセルロース繊維によって構成されている。そして、かかる紙部分の表面には、ポリエチレン押出ラミネート加工によってポリエチレン薄膜が貼着されており、紙部分への飲料の浸透を防ぐようにされている。さらに、アルミニウム薄膜層を有することで、ガスバリア性が向上され、飲料ないし食品の長期保存や香り保持に資するものとなっている。

[0064] このような飲料パック及び／又は食品パック等のポリエチレンラミネート加工紙をリサイクルするには、一般に、パルパーに投入して水中で攪拌することによって、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去し、ポリエチレン薄膜部分（アルミニウム薄膜が付着したもの、付着していないものを含む）と紙部分とに分離する。その場合、ポリエチレン薄膜部分は、例えば0.1 cm²～500 cm²程度の大きさで、不均一な小片に切断されたもの、あるいは飲料容器を展開した大きさに近いものが含まれる。ポリエチレン薄膜部分の、紙部分が剥ぎ取られた側の表面には、除去しきれなかった多数のセルロース繊維が不均一に付着したままの状態にある。このポリエチレン薄膜部分を、本発明においては上述の通り、「セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片」という。また、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、パルパーにより紙部分がある程度除去され、飲料パック及び／又は食品パックそのものよりもセルロース繊維の量が少ない。すなわち、セルロース繊維・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片の集合体（薄膜片原料全体）として見た場合、乾燥質量において、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中のセルロース繊維の割合は1質量部以上70質量部以下であることが好ましく、5質量部以上70質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上50質量部未満であることがさらに好ましく、25質量部以上50質量部未満であることがさらに好ましい。また、パルパーで処理して得られるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、そのセルロース繊維が多量の水を吸収した状態にある。なお、本発明において単に「セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片」という場合、水分を除いた状態（吸水していない状態）の薄膜片を意味する。

パルパーによる一般的な処理では、通常、得られるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、当該薄膜片の集合体（薄膜片原料全体）として見た場合、乾燥質量において、ポリエチレン樹脂の量よりもセルロース繊維の量が少量となる。

[0065] 「セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片」において、付着し

ているセルロース繊維は、繊維同士が相互に接触せずに分散した状態でもよく、繊維同士が絡まって紙の状態を保っていてもよい。「セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片」には、ポリエチレン樹脂、セルロース繊維、紙の白色度を高めるために一般的に含まれる填料（例えばカオリン、タルク）、サイズ剤などが含まれていてもよい。ここで、サイズ剤とは、紙に対してインクなど液体の浸透性を抑え、裏移りや滲みを防ぎ、ある程度の耐水性を与える目的で加えられるものである。疎水性基と親水性基を持ち、疎水性基を外側に向けて紙に疎水性をもたせる。内添方式と表面方式とがあり、いずれにも天然物と合成物とがある。主なものとして、ロジン石鹼、アルキルケテンダイマー（ADK）、アルケニル無水コハク酸（ASA）、ポリビニルアルコール（PVA）などが用いられる。表面サイズ剤には酸化でんぷん、スチレン・アクリル共重合体（コポリマー）、スチレン・メタクリル共重合体などを用いる。その他、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が含まれていてもよい。例えば、原料のラミネート加工紙に含まれる各種添加剤、インク成分、等が含まれていても良い。セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片中（水分を除いたセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片中）の上記他の成分の含有量は、通常は0～10質量%であり、0～3質量%が好ましい。

[0066] ＜溶融混練における水の作用＞

本発明の製造方法では、上記のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、水の存在下で溶融混練する。すなわち、水の存在下で溶融混練することによって、セルロース繊維とアルミニウムが分散してなるポリエチレン樹脂複合材を得ることができる。ここで「溶融混練」とは、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片のポリエチレン樹脂が溶融する温度で混練することを意味する。好ましくは、セルロース繊維が変質しない温度で溶融混練することが好ましい。「セルロース繊維が変質しない」とは、セルロース繊維が著しい変色や燃焼、炭化を生じないことを意味する。

上記溶融混練における温度は110～280℃とすることが好ましく、1

30～220℃とすることがより好ましい。

水の存在下で溶融混練することにより、せん断力の負荷と熱水の作用（熱水による物理的作用と化学的作用（加水分解作用）を含む）により、セルロース繊維がポリエチレン樹脂表面に埋め込まれた固着状態ないし熱融着状態から解放され、さらにそれぞれのセルロース繊維をセルロース繊維同士のネットワーク状のからみ合いから解放して、紙形状から繊維状にセルロースの形状が変化して、セルロース繊維をポリエチレン樹脂中に、均一に分散させることが可能となる。また、熱水はアルミニウムにも作用し、アルミニウムの表面への水和酸化物の生成や表面の溶解を促す。特に水の水素イオン濃度（pH）が中性から振れた場合に、溶解の作用は大きくなる。溶融混練によるせん断力と、熱水とアルミニウムとの反応とが複合的に作用し、アルミニウムが十分に微細化し、大きさ、形状が不均一でセルロース繊維の付着状態も不均一なセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片から、均一な物性のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を得ることが可能になるものと考えられる。また、せん断と熱水により促進されるアルミニウムの微細化とその表面への水和酸化物の生成においては、アルミニウムが微細化するほど表面積が増え、アルミニウム表面の水和酸化物の量も増えることになる。この現象は、複合材の難燃性の向上においても有利に働くものと考えられる。

複合材の原料としてセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を用いれば、上記溶融混練している状態において、水（熱水）のpHは通常はアルカリ性側を示す。溶融混練している状態における水のpHは7.5～10の範囲にあることが好ましく、7.5～9の範囲にあることも好ましい。水がアルカリ性を示すことにより、アルミニウムと水とが反応してアルミニウムが溶解しやすく、ポリエチレン樹脂中への均一分散性をより高めることができる。

また、上記溶融混練している状態において、水のpHを酸性側（好ましくはpH4～6.5、より好ましくはpH5～6.5）としてもよい。この場

合も、アルミニウムと水とが反応してアルミニウムが溶解しやすくなり、ポリエチレン樹脂中への均一分散性をより高めることができる。ただし、酸性側である場合は、混練装置や製造に使用する各装置の特に金属部を痛める可能性がある。この点からはアルカリ性側を示すものが望ましい。

[0067] 熱水は亜臨界状態の水となってもよい。ここで、「亜臨界状態の水」とは、水の臨界点（温度 374°C ・圧力 22MPa ）までには達しない高温高压状態の水であり、より詳しくは、温度が水の大気圧の沸点（ 100°C ）以上、かつ水の臨界点以下であり、圧力が少なくとも飽和水蒸気圧付近にある状態である。

亜臨界状態の水は、 0°C 以上 100°C 以下で大気圧下の水よりイオン積が大きくなり、セルロース繊維の分子間結合を弱め、セルロース繊維の解繊が促進されるものと推定される。また、亜臨界状態の水はアルミニウムとの反応性もより高く、アルミニウムの微細化と均一分散性をより高めることができるものと考えられる。

[0068] 水の存在下でセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を熔融混練する方法に特に制限はなく、例えば、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片と水とを閉鎖空間内に投入し、かかる閉鎖空間内で薄膜片と水とを激しく混練することにより、空間内の温度を上昇させて熔融混練することができる。なお、本発明において「閉鎖」とは、外部から閉ざされた空間であるが、完全な密閉状態ではないことを示す意味で用いている。すなわち、上記のように閉鎖空間内で薄膜片と水とを激しく混練すると温度と圧力が上昇するが、かかる高温高压下において蒸気が外へと排出される機構を備えた空間を意味する。したがって、閉鎖空間内で、薄膜片と水とを激しく混練することにより、水の存在下での熔融混練が達せられる一方、水分は蒸気として外に排出され続けるため、ついには水分を大幅に低減あるいは事実上完全に取り除くことが可能となる。また、ニーダーを用いて、ポリエチレン樹脂の熔融温度以上の温度に設定して熔融混練することもできる。この場合も同様に、熔融混練しながら水分を蒸発させることができる。

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、上述の通り、紙部分との分離処理の際に多量に吸水しており、再利用にかかる消費エネルギー等を考慮した場合にも、再利用し難いものであった。しかし、本発明の製造方法では、水の存在下で熔融混練するために水が必要である。したがって、薄膜片の吸水量が多い事は全く問題にならず、むしろ水を加える手間を減ずることができるというメリットがある。しかも熔融混練においては水分を高温の蒸気として効率的に排出することができるため、得られる複合材の含水率を所望のレベルにまで十分に下げることが可能になる。

[0069] 上述した閉鎖空間内における熔融混練には、例えば、回転羽根を有する閉鎖型バッチ式混練機を用いることができる。このバッチ式閉鎖型混練装置として、例えば、株式会社エムアンドエフ・テクノロジー製の国際公開2004/076044号公報に記載のバッチ式高速攪拌装置やこれに類似した構造を有するバッチ式高速攪拌装置を使用することができる。このバッチ式密閉型混練装置には、円筒形の攪拌室が備えられており、その攪拌室中を貫通して配置された回転軸の外周には、複数枚の攪拌羽根が突設されている。また、例えば、これらのバッチ式高速攪拌装置には攪拌室の圧力を保ちながら水蒸気を解放する機構が設けられている。

攪拌室内の温度と圧力は、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片と水に、回転する攪拌羽根による高剪断力が加わることで急上昇し、高温となった水がセルロースに対して物理的、化学的（加水分解）に作用し、高速攪拌による強烈なせん断力とが相俟って、ポリエチレン薄膜片の表面にラミネート加工時に熱融着されて埋め込まれたセルロース繊維を解繊し、さらに上述した熱水とアルミニウムとの反応が生じ、セルロース繊維とアルミニウムをポリエチレン樹脂中に均一に分散させることができると考えられる。

[0070] 上記のバッチ式閉鎖型混練装置には、上述の通り円筒形の攪拌室が備えられており、その攪拌室中を貫通して配置された回転軸の外周には、複数枚（例えば4～8枚）の攪拌羽根が突設されている。攪拌羽根が配置された回転

軸は、駆動源であるモーターに連結されている。ここで、攪拌室内に取り付けた温度計や圧力計により、温度や圧力を計測し、温度計や圧力計から計測された温度や圧力を用いて、材料の溶融状態を判断して、溶融混練を判断することができる。また、材料の状態を温度や圧力から判断するのではなく、モーターにかかる回転トルクを計測して溶融状態を判断することもできる。例えば、トルクメーターから計測される回転軸の回転トルクの変化を計測し、溶融混練の終了時点を判断することができる。溶融混練においては攪拌羽根を高速回転させる。攪拌羽根の周速（回転速度）は、攪拌羽根の先端（回転軸からの距離が最も遠い先端部分）の周速として、10 m/秒以上が好ましく、20～50 m/秒がより好ましい。

[0071] バッチ式閉鎖型混練装置を用いた溶融混練の終了時点は、得られる複合材の物性を考慮して適宜に調節されるものである。好ましくは、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが、上昇して最大値に達した後に下降して、トルク変化率が1秒当たり5%以下になった時点から30秒以内に回転軸の回転を停止することが好ましい。こうすることで、得られる複合材のメルトフローレート（MFR：温度＝230℃、荷重＝5 kgf）を、0.05～50.0 g/10 minに調整しやすく、物性をより向上させることができる。メルトフローレートが上記範囲内にある複合材は、樹脂中にセルロース繊維が均一に分散しており、押出成形または射出成形に好適で、形状安定性、強度及び耐衝撃性の高い成形体を作製することができるものである。

溶融混練の終了時点を制御することで複合材のメルトフローレートを調整できる理由は、溶融混練中に発生する熱水や亜臨界状態の水の作用によって、ポリエチレン樹脂やセルロース繊維の分子の一部が低分子化することが一因と推定される。

本明細書において「トルク変化率が1秒当たり5%以下になる」とは、ある時点におけるトルクT1と、当該時点から1秒後のトルクT2とが下記式（T）を満たすことを意味する。

$$\text{式 (T)} \quad 100 \times (T1 - T2) / T1 \leq 5$$

[0072] セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を含む原料と水とを、バッチ式閉鎖型混練装置やニーダーに投入する場合には、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、必要に応じて粉砕あるいは減容処理し、自重落下投入等をしやすい、取扱い易い大きさと嵩密度に処理してもよい。ここで、減容処理とは薄膜片を圧縮してかさ容積を減ずる処理で、この際、圧縮により薄膜片に必要以上に付着した水分も絞りとられる。減容処理を施すことにより、必要以上に付着した水分が絞りとられ、複合材を得るまでのエネルギー効率をより改善することができる。

上述したように、例えば、パルパーと呼ばれる装置内でラミネート加工紙を長時間水中（水中又は湯中）で攪拌することにより、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片が得られる。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は通常、含水率が50質量%前後となり、多量の水を吸水した状態にある。かかるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、その減容処理により水分が絞られ、例えば含水率が20質量%前後となる。また、この減容処理により、見かけ上の容積を1/2～1/5程度とすることが好ましい。減容処理に用いる装置は特に制限されないが、2つのスクリュウを有する押出し方式の減容機が好ましい。2つのスクリュウを有する押出し方式の減容機を用いることにより、連続的に処理できるとともに後工程で扱いやすい、個々の大きさが適度に小さい減容物を得ることができる。例えば、二軸式廃プラスチック減容固化機（型式：DP-3N、小熊鉄工所社製）等を用いることができる。

[0073] また、吸水した状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を粉砕し、この粉砕物を溶融混練することもできる。粉砕処理は、例えば、回転刃を有する粉砕機、回転刃と固定刃を有する粉砕機、摺動刃を有する粉砕機を用いて行うことができる。

[0074] 溶融混練の際に用いる水は、上記のとおりセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に付着しているセルロース繊維の含浸水や、薄膜片の表

面の付着水などをそのまま利用することができるため、必要に応じて加水すれば良い。

なお、溶融混練の際必要な水量は、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片100質量部（乾燥質量）に対して通常は5質量部以上150質量部未満であり、この水量の範囲とすることにより、樹脂中にセルロース繊維が均一に分散しており、含水率が1質量%未満の成形性に優れた複合材が製造しやすい。溶融混練の際の水量は、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片100質量部に対して、より好ましくは5～120質量部であり、さらに好ましくは5～100質量部であり、さらに好ましくは5～80質量部であり、10～25質量部とすることがさらに好ましい。

[0075] 本発明の製造方法では、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、水の存在下で溶融混練するに当たり、さらにセルロース材を混合することができる。

この場合、得られる複合材が、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中、セルロース繊維の割合が1質量部以上70質量部以下となるようにセルロース材の配合量を調整するのが好ましく、より好ましくは、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部中、セルロース繊維の割合が5質量部以上70質量部以下、さらに好ましくは5質量部以上50質量部未満、特に好ましくは25質量部以上50質量部未満となるようにセルロース材の配合量を調整するのが好ましい。

セルロース材としては、セルロースを主体とするものセルロースを含むものが挙げられ、より具体的には、紙、古紙、紙粉、再生パルプ、ペーパースラッジ、ラミネート加工紙の損紙等が挙げられる。なかでもコストと資源の有効活用の点から古紙及び／又はペーパースラッジを使用することが好ましく、ペーパースラッジを使用することがより好ましい。このペーパースラッジは、セルロース繊維以外に無機質材を含んでいてもよい。複合材の弾性率を高める観点からは、無機質材を含むペーパースラッジが好ましい。また、複合材の衝撃強度を重視する場合は、ペーパースラッジは無機質材を含まな

いか、無機質材を含むとしてもその含有量の少ないものが好ましい。古紙等の紙を混合する場合は、熔融混練の前に紙は予め水で湿潤されていることが好ましい。水で湿潤された紙を使用することにより、セルロース繊維が樹脂中に均一に分散した複合材が得られやすくなる。

[0076] 本発明の製造方法では、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パック及び／又は食品パックから得られるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、水の存在下で熔融混練する。この飲料パックや食品パックには、樹脂層としてポリエチレン樹脂を用いたものの他に、ポリエチレン樹脂以外の樹脂層を使用したものもある。また、原料とする飲料パックや食品パックとしては、使用済みのもの、未使用のものが利用可能である。使用済みの飲料パックや食品パックを回収して利用する場合、回収物には、ポリエチレン樹脂以外の樹脂成分が混入する場合がある。特にポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等の混入が挙げられる。本発明の製造方法で得られる複合材は、このようなポリエチレン樹脂以外の樹脂を含むことができる。本発明の製造方法で得られる複合材は、例えば、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に対し、ポリプロピレンを20質量部以下の量で含有することができる。また、例えば、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の総含有量100質量部に対し、ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンを総量で10質量部以下含むことができる。

[0077] 本発明の製造方法を実施することにより、紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料パック及び／又は食品パック、あるいは、これらをパルパーによる処理に付して得られるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、より少ないエネルギー消費量で、簡単な処理工程を経るだけで、リサイクルすることができる。すなわち、上記の飲料パック及び／又は食品パックないしはセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材へと変換し、樹脂製品の樹脂材料としてリサイ

クルすることができる。

実施例

[0078] 本発明を実施例に基づきさらに説明するが、本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

まず、本発明における各指標の測定方法、評価方法を説明する。

[0079] [メルトフローレート (MFR)]

温度 = 230℃、荷重 = 5 kgf の条件で、JIS-K7210 に準じて測定した。MFR の単位は「g / 10 min」である。

[0080] [結果物 (セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材) の形状]

混練後のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の外観を目視にて評価した。バルク (塊) の状態を合格品 (○) とし、粒径 2 mm 以下の粉体状であるもの、あるいは混練後著しく発火したものを不合格品 (×) とした。粉体状のものは、かさ比重が小さいために空気中で容易に吸湿するなどの理由でブリッジングや容器壁面への付着を生じ、その後の成形の際に自重落下で成型機に投入することが困難である。

本実施例において、本発明の製造方法で得られる複合材は、いずれも上記合格品に該当するものである。

[0081] [含水率]

製造後 6 時間以内に窒素雰囲気下において、23℃ から 120℃ まで、+10℃ / min の昇温速度で熱重量分析 (TGA) を行った際の質量減少率 (質量%) である。

[0082] [消費電力量]

水を吸収したセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片からセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を連続的に作製した場合に、該複合材 1 kg を製造するまでに各装置 (乾燥機、減容機、混練機) が消費した電力量の合計を求めた。

[0083] [耐衝撃性]

射出成形で試験片（厚さ4 mm、幅10 mm、長さ80 mm）を作製し、JIS-K7110に準じて、ノッチ有りの試験片を用いてアイゾット衝撃強度を測定した。耐衝撃性の単位は「kJ/m²」である。

[0084] [曲げ強度]

射出成形で試験片（厚さ4 mm、幅10 mm、長さ80 mm）を作製し、支点間距離64 mm、支点及び作用点の曲率半径5 mm、試験速度2 mm/minにて荷重の負荷を行い、JIS-K7171に準じて曲げ強度を算出した。曲げ強度の単位は「MPa」である。

[0085] [セルロース有効質量比]

事前に大気雰囲気にて80℃×1時間の乾燥を行って乾燥状態にした試料（10 mg）を用い、窒素雰囲気下において+10℃/minの昇温速度で、23℃から400℃まで熱重量分析（TGA）を行った結果に基づいて、次式により算出した。測定は5回行いその平均値を求めて、その平均値をセルロース有効質量比とした。

（セルロース有効質量比 [%] ）＝

$$(270 \sim 390^{\circ}\text{Cの質量減少 [mg]}) \times 100 / (\text{試料質量 [mg]})$$

[0086] [吸水率]

事前に含水率0.5質量%以下になるまで、80℃の温風乾燥機で乾燥した複合材を、プレスで100 mm×100 mm×1 mmのシート状に成形して成形体を得、この成形体を23℃の水に20日間浸漬し、浸漬前後の重量の測定値に基づいて、下記〔式A〕により吸水率を算出した（但し、浸漬後の質量を測る際は、表面に付着した水滴等を乾いた布またはフィルター紙で拭き取った。）。合否判定は、算出した吸水率が下記の評価式〔式B〕を満たす場合を合格（○）とし、満たさない場合を不合格（×）とした。

〔式A〕（吸水率 [%] ）＝

$$(\text{浸漬後質量 [g]} - \text{浸漬前質量 [g]}) \times 100 / (\text{浸漬前質量 [g]})$$

$$〔式 B〕（吸水率） < （セルロース有効質量比）^2 \times 0.01$$

[0087] [吸水後耐衝撃残率]

射出成形で試験片（厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm、ノッチ有り）を作製し、この試験片を 23℃の水に 20 日間浸漬し、JIS-K7110 に準じて測定した浸漬前後の耐衝撃性の測定値に基づいて、次の計算式で算出した（但し、浸漬後の耐衝撃性を測定する際は、水から取出した後、意図的に乾燥などを行うことなく、6 時間以内に測定した。）。

（吸水後耐衝撃残率 [%]）＝

（吸水後の耐衝撃性 [kJ/m²]）× 100 / （吸水前の耐衝撃性 [kJ/m²]）

[0088] [セルロース繊維分散性]

事前に含水率 0.5 質量%以下になるまで、80℃の温風乾燥機で乾燥した複合材を、プレスで 100 mm×100 mm×1 mm のシート状に成形して成形体を得、この成形体を 80℃の温水に 20 日間浸漬した後に、温水から取り出した成形体表面の任意の箇所に、40 mm×40 mm の正方形を書き、さらにその正方形内部に 4 mm 間隔で 40 mm の線分を 9 本書いた。表面粗さ測定機を用いて、カットオフ値 $\lambda_c = 8.0$ mm かつ $\lambda_s = 25.0$ μm の条件の下、隣り合う 2 本の線分の間接線上の粗さを測定し、10 本の粗さ曲線（JIS-B0601 にて規定、評価長さ 40 mm）を得た。10 本全ての粗さ曲線においてピークトップが 30 μm 以上でかつ上側に（表面から外側に向けて）凸である山の個数を数えたとき、山の個数が合計 20 個以上である場合を不合格品（×）とし、山の個数が 20 個未満である場合を合格品（○）とした。

試料中にセルロース繊維が偏在している場合は局所的に吸水が起こり、その部分の表面が膨張するため、この方法でセルロース繊維の分散性を評価することができる。

[0089] [分子量パターン]

複合材 16 mg に GPC 測定溶媒（1, 2, 4-トリクロロベンゼン）5

m l を加え、 160°C ～ 170°C で30分間攪拌した。不溶物を $0.5\mu\text{m}$ の金属フィルターでろ過して除去し、得られたろ過後の試料（可溶物）に対して、GPC装置（Polymer Laboratories製PL220、型式：HT-GPC-2）を用い、カラムは、Shodex HT-G（1本）、HT-806M（2本）を用い、カラム温度を 145°C に設定し、溶離液として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用い、流速 $1.0\text{mL}/\text{min}$ で、前記試料 0.2m l を注入してGPCを測定した。これより、単分散ポリスチレン（東ソー製）、ジベンジル（東京化成工業製）を標準試料として、校正曲線を作成し、GPCデータ処理システム（TRC製）でデータ処理して分子量パターンを得た。GPC測定で得られた分子量パターンにおいて、下記（A）を満たすものを（○）、満たさないものを（×）とした。

（A） $1.7 > \text{半値幅} (\text{Log} (\text{MH}/\text{ML})) > 1.0$

ここで分子量パターンの半値幅は、GPCにおける分子量パターンのうち、最大ピークのピークトップ（最大頻度）周辺におけるスペクトルの広がり（分子量分布の度合い）を示す。すなわち、スペクトル中の強度がピークトップ（最大頻度）の半分となっているところ（それぞれ高分子量側をMH、低分子量側をMLとする）でのGPCスペクトル線の幅を半値幅とする（図1参照）。なお、2つ以上のピークが観測される場合はピークトップの高さが最大のピークについての半値幅とする。

なお、本〔実施例〕において、本発明の複合材を構成するポリエチレン樹脂はいずれも、最大ピーク値を示す分子量が $10000\sim1000000$ の範囲にあり、また重量平均分子量 M_w が $100000\sim300000$ の範囲にあった。

[0090] 〔酸素指数（OI値）による燃焼性の試験〕

JIS K7201-2に準拠し、酸素指数（Oxygen Index、OI値）による燃焼性の試験をした。なお、酸素指数とは、材料が燃焼を持続するのに必要な最低酸素濃度（容量%）のことである。

[0091] 〔アルミニウムの粒度分布（アルミニウム長の判定）〕

複合材をプレス加工して1 mm厚のシート状の成形体を得た。この成形体の表面について顕微鏡を使用して拡大写真を撮影し、画像解析ソフトを使用して、5. 1 mm×4. 2 mmの範囲に存在するアルミニウムについて、これらのX-Y最大長の分布を求め、X-Y最大長0. 005 mm以上のアルミニウムの全個数に占めるX-Y最大長1 mm以上のアルミニウムの個数の割合(%)を求めた。X-Y最大長1 mm以上のアルミニウムの占める率が1%未満の場合を(○)、それ以外を(△)とした。△のなかでも、5 mm以上のアルミニウムが見られるものを(×)とした。画像解析ソフトには、株式会社イノテック製“かんたん画像寸法計測ソフト P i x s 2 0 0 0 _ P r o”を使用した。なお、アルミニウム長の判定が○であったものは、いずれもX-Y最大長の平均が0. 02~0. 2 mmの範囲内にあった。

[0092] [熱伝導率]

熱伝導率計(京都電子工業株式会社製“Q T M-5 0 0”)を使用し、厚さ3 mmの複合材の加工シートについて熱伝導率を測定した。

[0093] [引張強度]

射出成形で試験片を作製し、J I S-K 7 1 1 3に準拠し、2号試験片について引張強度を測定した。単位は「M P a」である。

[0094] [セルロース繊維長]

複合材の成形シートから0. 1~1 gを切だし試料とし、この試料を4 0 0メッシュのステンレスメッシュで包み、1 3 8℃のキシレン1 0 0 m lに2 4時間浸漬する。次いで試料を引き上げ、その後試料を8 0℃の真空中で2 4時間乾燥させる。乾燥試料0. 1 gをエタノール5 0 m l中に良く分散させ、シャーレに滴下し、顕微鏡にて1 5 m m×1 2 m mの範囲を観察した。繊維長1 mm以上のセルロース繊維が観察されるものを(○)とし、それ以外を(×)とした。

[0095] [曲げ弾性率]

J I S K 7 1 7 1に準拠しサンプル厚さ4 mm、曲げ速度2 mm/m i nにて曲げ弾性率を測定した。詳細には、射出成形で試験片(厚さ4 mm、

幅 10 mm、長さ 80 mm) を作製し、支点間距離 64 mm、支点及び作用点の曲率半径 5 mm、試験速度 2 mm/min にて荷重の負荷を行い、JIS-K7171 に準じて曲げ試験を行ない、曲げ弾性率を測定した。

ここで、曲げ弾性率 E_t は、

歪み 0.0005 (ϵ_{f1}) におけるたわみ量において測定した曲げ応力 σ_{f1}

歪み 0.0025 (ϵ_{f2}) におけるたわみ量において測定した曲げ応力 σ_{f2}

を求めて、これらの差を、それぞれの対応する歪み量の差で割ること、

すなわち、次式 $E_f = (\sigma_{f2} - \sigma_{f1}) / (\epsilon_{f2} - \epsilon_{f1})$

で求めることができる。

このときの曲げ応力を求めるための、たわみ量 S は、

下記の式により求めることができる。

$$S = (\epsilon \cdot L^2) / (6 \cdot h)$$

S : たわみ

ϵ : 曲げ歪み

L : 支点間距離

h : 厚さ

[0096] [線膨張係数]

線膨張係数は、JIS-K7197 に準拠して行った。

射出成形により、厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm の成形体を得た。このときの樹脂の射出方向は長さ方向であった。この成形体から奥行き 4 mm、幅 4 mm、高さ 10 mm の四角柱形状の試験片を、長さ方向が高さ方向に合致するように切り出した。

得られた試験片を用いて、株式会社リガク製の TMA 8310 によって TMA 測定を、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲、荷重 5 g (49 mN)、窒素雰囲気にて行った。このときの昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。なお、データ採取の前に一度試験片を今回の試験範囲の上限温度である 100°C まで

昇温し、成形によるひずみを緩和させた。得られたTMA曲線から、20～30℃、および、-40～100℃の温度領域における平均線膨張係数を求めた。

[0097] [試験例1]

紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料容器から、パルパーによって紙部分を剥ぎ取り除去してセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、数 cm^2 ～100 cm^2 程度のさまざまな形状、大きさの小片に切断されており、紙部分の剥ぎ取り工程における水への浸漬により濡れた状態（水分を多量に吸収した状態）であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維と、アルミニウムとの質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン樹脂]：[セルロース繊維]：[アルミニウム]＝90：10：9であった。また、ポリエチレン樹脂中の低密度ポリエチレンの割合は99.5重量%であった。

このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とし、その後意図的に水を加えて、表1に示す「実施例1」～「実施例3」及び「比較例1」の各欄に記載の水の質量部となるように、4種類の試料材料を調製した。

なお、本明細書の[実施例]全体において、配合する水のpHは、いずれも中性（pH7）である。また、乾燥させたセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に水を混合した状態において、水はアルカリ性（pH7.5～8.5）を示した。

次に、この4種類の試料材料を、別々にバッチ式閉鎖型混練装置（エムアンドエフ・テクノロジー株式会社製、MF式混合溶融装置、型式：MF5008 R）に投入し、混合溶融装置の攪拌羽根の先端の周速を40m/秒として高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に試料材料を混練し、4種類のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

なお、各試験例において、特に断りの無い限り、バッチ式閉鎖型混練装置

による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が1秒当たり5%以下になった時点、トルクが最小値に達した瞬間と定義して、この起点からの経過時間（下表中の「時間A」に相当）を5秒とした。また、混合溶融装置の攪拌羽根の先端の周速は上記と同様に40m/秒とした。

各複合材の評価結果は表1に示すとおりである。

[0098] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
セルロース繊維（質量部）	10	10	10	10
ポリエチレン（質量部）	90	90	90	90
アルミニウム（質量部）	9	9	9	9
水（質量部）	8	20	100	0
時間A（秒）	5	5	5	5
MFR（g/10min）	33.4	32.9	32.8	—
結果物の形状	○	○	○	×
含水率（%）	0.1	0.2	0.2	—
消費電力量（kWh/kg）	0.2	0.4	1.0	—
耐衝撃性（kJ/m ² ）	10.9	10.6	11.1	—
曲げ強度（MPa）	13.4	13.8	13.3	—
吸水率（%）	0.3	0.3	0.3	—
アルミニウム長の判定	○	○	○	—
吸水率合否判定	○	○	○	—
吸水後耐衝撃残率（%）	105	105	105	—
セルロース繊維分散性	○	○	○	—
分子量パターン	○	○	○	—

[0099] 表1の「比較例1」より、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜の溶融混練を、水の無い環境下で行った場合には、ポリエチレン樹脂中にセルロースとアルミニウムとが均一分散された複合材（塊）が得られないことが分かる。

他方、「実施例1」より、水／セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片（質量比）を、8／109として、水の配合量を少なくした場合でも、溶融混練時に水が共存していれば、吸水率が抑えられ、また他の機械強度にも優れたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。また、「実施例3」より、水／セルロース・アルミニウ

ム付着ポリエチレン薄膜片（質量比）を、100/109として、水の配合量を多くしても、得られるセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の含水率を十分に低下させることができ、吸水性が低く、他の機械強度にも優れたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。したがって、水の存在下で熔融混練を行う本発明の製造方法では、熔融混練時に水が存在していることが重要であり、水量は多くても少なくても良いことがわかる。なお、エネルギー効率を考慮すると、水量は多すぎない方がよい。

[0100] [試験例2]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置によって混練する時間の影響について試験した。

[0101] 上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例1と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100\text{cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維と、アルミニウムとの質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン樹脂] : [セルロース繊維] : [アルミニウム] = 90 : 10 : 9であった。この濡れた状態の薄膜片において、ポリエチレン樹脂、セルロース繊維及びアルミニウムの合計100質量部に対する付着水の量は21.8質量部であった。即ち、ポリエチレン樹脂及びセルロース繊維の合計100質量部に対する付着水の量は20質量部であった。

[0102] 次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のままで、試験例1と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に熔融混練し、混練時間を変更した4種類のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

具体的には、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が1秒当たり5%以下になった時点を、トルクが最小値に達した瞬

間と定義して、この起点から装置を停止するまでの経過時間（表2中の「時間A」に相当）として、表2に示す時間Aとなるように複合材を作製した。

各試料の評価結果は表2に示すとおりである。

[0103] [表2]

表 2

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
セルロース繊維（質量部）	10	10	10	10
ポリエチレン（質量部）	90	90	90	90
アルミニウム（質量部）	9	9	9	9
水（質量部）	20	20	20	20
時間A（秒）	0	7	30	70
MFR（g/10min）	31.5	34.0	36.7	52.4
結果物の形状	○	○	○	○
含水率（％）	0.4	0.2	0.1	0.1
消費電力量（kWh/kg）	0.4	0.4	0.4	0.4
耐衝撃性（kJ/m ² ）	10.4	11.5	11.0	7.7
曲げ強度（MPa）	13.8	13.3	11.9	10.3
アルミニウム長の判定	○	○	○	○
吸水率（％）	0.3	0.3	0.3	0.2
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率（％）	105	105	105	104
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○

[0104] 表2に示される通り、時間Aを調節することにより得られる複合材のMFRを変化させることができ、異なる物性の複合材が得られることがわかる。実施例7は時間Aが長いためにMFRが特に高く40を越え、耐衝撃強度にやや劣る結果となったが、それでも十分な耐衝撃性を有していた。

[0105] 図1には実施例5における分子量パターンの半値幅を示す。図1において、横軸は分子量（Molecular Weight）の対数値（log M）、縦軸は単位log M当たりの重量分率（dW/d log M）を表している（ここでMは分子量、Wは重量を示す）。図1の結果から、実施例5の分子量パターンは半値幅が1.48であり、本発明の規定を満足する。これにより、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維との相溶性が向上し、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維との界面の微細な空隙を減らして界面の脆弱性を改善し、耐衝撃性の低下や吸水率の増加を抑制していると考えられる。

[0106] [試験例3]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜中のアルミニウムの質量比を変更した場合の影響について試験した。

アルミニウムの質量比を表3に示すように変更した4種類のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例1と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100\text{cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、表3の通りであった。この濡れた状態の薄膜片の、ポリエチレン樹脂、セルロース繊維及びアルミニウムの合計100質量部に対する付着水の量は21.8質量部であった。即ち、ポリエチレン樹脂及びセルロース繊維の合計100質量部に対する付着水の量は20質量部であった。

[0107] 次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のままで、試験例1と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に熔融混練し、混練時間を変更した4種類のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の試料を作製した。

なお、各例において、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が1秒当たり5%以下になった時点を、トルクが最小値に達した瞬間と定義して、この起点からの経過時間（下表中の「時間A」に相当）を7秒とした。

各試料の評価結果は表3に示すとおりである。

[0108]

[表3]

表 3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
セルロース繊維(質量部)	10	10	10	25
ポリエチレン(質量部)	90	90	90	75
アルミニウム(質量部)	5	9	25	12
水(質量部)	20	20	20	20
時間A(秒)	7	7	7	7
MFR(g/10min)	38.2	34.0	29.8	5.1
結果物の形状	○	○	○	○
含水率(%)	0.2	0.2	0.2	0.2
消費電力量(kWh/kg)	0.4	0.4	0.4	0.4
耐衝撃性(kJ/m ²)	11.9	11.5	9.2	6.1
曲げ強度(MPa)	12.4	13.3	14.1	19.2
熱伝導率(W/m・K)	0.22	0.34	0.73	0.39
アルミニウム長の判定	○	○	○	○
吸水率(%)	0.3	0.3	0.3	2.3
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	105	105	105	105
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○

[0109] 表3に示される通り、アルミニウムの量が変化しても、所望の物性を有するセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。また、実施例8より、アルミニウムがポリエチレン樹脂とセルロースの合計100質量部に対して5質量部であっても、 $0.2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高い熱伝導率を有することがわかる。

[0110] [試験例4]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片のポリエチレン樹脂と、この薄膜に付着しているセルロース繊維との質量比を変更した場合の影響について試験した。

[0111] ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の質量比を表4に示すように変更した、5種類のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。これらの薄膜片は、いずれも試験例1と同じく、数 $\text{cm}^2\sim 100\text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、 80°C に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とし、その後、意図的に水を加えた。実施例12～14

についてはセルロース繊維とポリエチレンの合計 100 質量部に対して水が 22 質量部、実施例 15 及び比較例 2 についてはセルロース繊維とポリチレン樹脂の合計 100 質量部に対して水が 44 質量部となるように調整した。

次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のままで、試験例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に溶融混練し、5 種類のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の作製を試みた。

各複合材の評価結果は表 4 に示すとおりである。なお、各例において、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、トルク変化率が 1 秒当たり 5 % 以下になった時点を起点とし、この起点から 7 秒後としている。

[0112] [表4]

表 4

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例2
セルロース繊維(質量部)	5	13	20	40	80
ポリエチレン(質量部)	95	87	80	60	20
アルミニウム(質量部)	9	9	9	9	9
水(質量部)	22	22	22	44	44
時間A(秒)	5	5	5	5	5
MFR	35.0	20.4	5.6	1.8	—
結果物の形状	○	○	○	○	×
含水率(%)	0.2	0.2	0.3	0.2	—
消費電力量(kWh/kg)	0.4	0.4	0.4	0.4	—
耐衝撃性(kJ/m ²)	13.6	12.2	7.0	4.7	—
曲げ強度(MPa)	10.9	16.1	18.9	27.8	—
アルミニウム長の判定	○	○	○	○	—
吸水率(%)	0.1	0.3	2.0	4.5	—
吸水率合否判定	○	○	○	○	—
吸水後耐衝撃残率(%)	103	105	107	109	—
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	—
分子量パターン	○	○	○	○	—

[0113] 表 4 の「比較例 2」より、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計量に対するセルロース繊維の量が多すぎると、成形性が悪化して目的の形状の複合材を得ることができなかった。(なお、比較例 2 は紙部分を全く除去しないポリエチレンラミネート加工紙を裁断し、吸水させたものを試料材料とし

て用いた。)

[0114] [試験例 5]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練して複合材を作製し、得られた複合材の物性とポリエチレン樹脂の分子量の関係を調べた。

[0115] 上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維との質量比（乾燥後）は、表 5 に示す通りであった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計 100 質量部に対する付着水の量は 100 質量部であった。

次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のままで、試験例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に熔融混練し、4 種類のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

なお、各例において、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が 1 秒当たり 5 % 以下になった時点を、トルクが最小値に達した瞬間と定義して、この起点からの経過時間（表 5 中の「時間 A」に相当）を実施例 16、17 については 7 秒後、実施例 18 については 15 秒後、試験例 1 については 60 秒後としている。

各複合材の評価結果は表 5 に示すとおりである。

[0116]

[表5]

表 5

	実施例16	実施例17	実施例18	実験例1
セルロース繊維(質量部)	15	31	35	47
ポリエチレン(質量部)	85	69	65	53
アルミニウム(質量部)	4	5	5	11
水(質量部)	100	100	100	100
時間A(秒)	7	7	15	60
MFR	3.2	5.5	9.0	20.9
結果物の形状	○	○	○	○
含水率(%)	0.1	0.2	0.2	0.2
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0	1.0	1.0
耐衝撃性(kJ/m ²)	9.1	5.2	5.0	2.6
曲げ強度(MPa)	19.0	21.9	31.3	26.4
引張強度(MPa)	20.1	27.1	25.2	19.2
アルミニウム長の判定	○	○	○	○
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	106	108	109	100
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
セルロース繊維長	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	×
分子量パターンの半値幅	1.2	1.4	1.4	2.0
平均分子量	24万	21万	19万	5.6万
分子量パターンのピーク位置	7.9万	7.3万	5.6万	1.3万

[0117] 実験例1の分子量パターンは半値幅が2.0とやや大きい。実験例1の衝撃特性は低いものとなっている。実験例1の分子量パターンの半値幅が広く低分量成分が多くなっていることが衝撃特性の低下につながっていると考えられる。

[0118] [試験例6]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練する方法(装置)の影響について試験した。

上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例1と同じく、数cm²~100cm²程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維との質量比(乾燥後)は、表6~7に示す通りであった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計100質量部に対する付着水の量は100質量部であった。

この濡れた状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、上記バッチ式閉鎖型混練装置を用いて亜臨界状態の水の存在下で溶融混練した場合（実施例 19）と、濡れた状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を乾燥してからニーダーを用いて溶融混練した場合（比較例 3）と、上記濡れた状態の薄膜片を直接モールド成形したもの（比較例 4）とを用いて、表 6 に記載した評価を行った。

なお、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が 1 秒当たり 5 % 以下になった時点を、トルクが最小値に達した瞬間と定義して、この起点からの経過時間（下表中の「時間 A」に相当）を 7 秒としている。

各複合材の評価結果は表 6 に示すとおりである。

[0119] [表6]

表 6

	実施例 19	比較例 3	比較例 4	比較例 5
セルロース繊維（質量部）	35	35	35	0
ポリエチレン（質量部）	65	65	65	100
アルミニウム（質量部）	5	5	5	5
減容処理	無	無	無	無
乾燥処理	無	有	無	有
混練法	バッチ式閉鎖型 高速混練装置	ニーダー（水無し）	モールド成形	二軸押出機
MFR	9.0	3.2	2.8	8.8
結果物の形状	○	○	○	○
含水率（%）	0.2	0.2	2	0.2
消費電力量（kWh/kg）	1.0	2.5<	0.3	—
耐衝撃性（kJ/m ² ）	5.0	3.5	4.1	8.7
曲げ強度（MPa）	31.3	30.9	30.3	17.2
吸水率（%）	3.5	12.1	12.8	1.1
アルミニウム長の判定	○	△	△	—
吸水率合否判定	○	×	×	×
吸水後耐衝撃残率（%）	109	110	105	101
セルロース繊維分散性	○	×	×	—
分子量パターン	○	○	○	—

[0120] 表 6 の実施例 19 より、実施例 1 と同じく水の存在下で溶融混練して得たセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率、耐衝撃性、吸水率、及びセルロース繊維の分散性に優れていることが分かる。また

、実施例 19 はポリエチレン樹脂の分子量パターンが○であり、この分子量パターンも、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維との相溶性の向上に寄与し、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維との界面の微細な空隙を減らして界面の脆弱性を改善し、耐衝撃性の低下や吸水率の増加を抑制していると考えられる。

[0121] 他方、乾燥処理した薄膜片を、ニーダーを用いて混練した場合（比較例 3）は、乾燥処理が必要なため複合材を得るためのトータルの消費電力は大きい。また、得られた複合材の吸水率は高く、セルロース繊維の分散性にも劣っていた。

濡れた状態の薄膜片を直接モールド成形したもの（比較例 4）では、水分を十分に除去することができなかった。また、得られた複合材は吸水率が高く、セルロース繊維の分散性にも劣っていた。

[0122] さらに、容器リサイクル法により回収され再生された市販の再生樹脂（株式会社グリーンループ製 PE リッチ品：比較例 5）を用いて表 6 に記載される通り、二軸押出機を用いて成形し、評価した。本発明の製造方法で作製したセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、市販の再生樹脂と比較して吸水後に耐衝撃性が向上していることが分かる。

[0123] [試験例 7]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練する前に減容固化を行う影響について試験した。

[0124] 上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維と、アルミニウムとの質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン樹脂]：[セルロース繊維]：[アルミニウム] = 65：35：5 であった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計 100 質量部に対する付着水の量は 50 質量部であった。

次に、この薄膜片を、表 7 に示すとおり、試験例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置を用いて、亜臨界状態の水の存在下で熔融混練してセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した（実施例 20）。

また別に、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置に投入する前に、減容固化機（小熊鉄工所社製、二軸式廃プラスチック減容固化機、型式：DP-3N）を用いて減容して固化し、その後バッチ式閉鎖型混練装置に投入してセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した（実施例 21）。

また別に、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を二軸押出機に投入する前に、80℃に設定した乾燥機で含水率が1質量%未満になるまで乾燥させ、その後二軸押出機（株式会社日本製鋼所製、TEX30を使用）に投入し、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した（比較例 6）。

各複合材の評価結果は表 7 に示すとおりである。

[0125] [表7]

表 7

	実施例20	実施例21	比較例6
セルロース繊維(質量部)	35	35	35
ポリエチレン(質量部)	65	65	65
アルミニウム(質量部)	5	5	5
減容処理	無	有	無
乾燥処理	無	無	有
混練法	バッチ式閉鎖型 高速混練装置	バッチ式閉鎖型 高速混練装置	二軸押出機
MFR	9.0	8.6	5.3
結果物の形状	○	○	○
含水率(%)	0.2	0.2	0.0
消費電力量(kWh/kg)	1.0	0.6	2.6
耐衝撃性(kJ/m ²)	5.0	4.8	4.3
曲げ強度(MPa)	31.3	30.8	26.1
吸水率(%)	3.5	3.3	11.8
吸水率合否判定	○	○	×
吸水後耐衝撃残率(%)	109	107	110
セルロース繊維分散性	○	○	×
分子量パターン	○	○	×

[0126] 表 7 の実施例 20 より、バッチ式閉鎖型混練装置を用いて亜臨界状態の水

の存在下で熔融混練して得たセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率が0.2であるにもかかわらず、その作製に必要な消費電力量が低くエネルギー効率に優れていた。またセルロース分散性に優れ、吸水性も低いことが分かる。また、熔融混練前に減容処理を施した実施例21では、消費電力をさらに大幅に低減できることもわかる。

さらに、実施例20及び21は、ポリエチレン樹脂の分子量パターンが〇となった。

他方、二軸押出機により混練した場合には、得られる複合材の含水率が高く、セルロースの分散性に劣り、吸水性も高かった。二軸押出機による混練法を採用する場合、混練前にセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を乾燥処理に付すことにより、得られる複合材の含水率を0質量%近くとすることができる。しかしこの場合には、消費電力量が数倍に膨れ上がり、エネルギー効率に劣る結果となった（比較例6）。

[0127] [試験例8]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練する方法（装置）の影響について試験した。

上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例1と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100\text{cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、表8に示す通りであった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計100質量部に対する付着水の量は19質量部であった。

この濡れた状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、上記バッチ式閉鎖型混練装置を用いて亜臨界状態の水の存在下で熔融混練した場合（実施例22）と、濡れた状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を乾燥してからニーダーを用いて混練した場合（比較例7）について、表8に記載した評価を行った。

なお、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が1秒当たり5%以下になった時点を、トルクが最小値に達した瞬間と定義して、この起点からの経過時間（下表中の「時間A」に相当）を7秒としている。

各複合材の評価結果は表8に示すとおりである。

[0128] [表8]

表 8

	実施例22	比較例7
セルロース繊維（質量部）	10	10
ポリエチレン（質量部）	90	90
アルミニウム（質量部）	9	9
乾燥処理	無	有
混練方法（一次）	バッチ式閉鎖型 高速混練装置	ニーダー（水無し）
MFR (g/10min)	34.0	17.7
結果物の形状	○	○
含水率 (%)	0.2	0.2
消費電力量 (kWh/kg)	0.4	1.5
耐衝撃性 (kJ/m ²)	11.5	11.1
曲げ強度 (MPa)	13.3	13.4
アルミニウム長の判定	○	△
吸水率 (%)	0.3	1.1
吸水率合否判定	○	×
吸水後耐衝撃残率 (%)	105	104
セルロース繊維分散性	○	×
分子量パターン	○	○

[0129] 表8の実施例22より、試験例1と同じく水の存在下で熔融混練して得たセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率、耐衝撃性、吸水率、及びセルロース繊維の分散性に優れていることが分かる。また、実施例22はポリエチレン樹脂の分子量パターンが○である。これにより、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維との相溶性が向上し、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維との界面の微細な空隙を減らして界面の脆弱性を改善し、耐衝撃性の低下や吸水率の増加を抑制していると考えられる。

[0130] 他方、乾燥処理した薄膜片を、ニーダーを用いて混練した場合（比較例7）は、乾燥処理が必要なため複合材を得るためのトータルの消費電力は大き

い。また、得られた複合材の吸水率も高く、セルロース繊維の分散性にも劣っていた。

[0131] [試験例 9]

材料として出所の異なる使用済み飲料容器の回収物を使用して複合材を作した。

使用済み紙製飲料容器として、出所の異なる回収物を使用した以外は上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片の集合物の乾燥後の成分の比率は表に示す通りであった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリチレン樹脂の合計量 100 質量部に対する付着水の量は 100 質量部であった。

次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片の集合物を、濡れた状態のままで、試験例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に熔融混練し、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の試料を作製した。

なお、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、その後トルク変化が小さくなることから、トルク変化率が 1 秒当たり 5 % 以下になった時点を、トルクが最小値に達した瞬間と定義して、この起点からの経過時間（下表中の「時間 A」に相当）を 7 秒としている。

[0132] 各複合材の評価結果は表 9 に示すとおりである。

[0133]

[表9]

表 9

	実施例 23	実施例 24
セルロース繊維(質量部)	10	10
ポリエチレン(質量部)	90	90
ポリプロピレン [Rp] (質量部)	18	13
ポリエチレンテレフタレート及びナイロンの合計 (質量部)	-	3
アルミニウム (質量部)	9	9
MFR(g/10min)	33.7	31.6
結果物の形状	○	○
含水率(%)	0.2	0.2
消費電力量(kWh/kg)	0.4	0.4
耐衝撃性(kJ/m ²)	9.2	9.5
曲げ強度(MPa)	15.1	14.8
アルミニウム長の判定	○	○
吸水率(%)	0.3	0.3
吸水率合否判定	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	105	105
セルロース繊維分散性	○	○

$$Rp = (Ga - Gb) / (Gb + Gc) \times 100 \leq 20$$

[0134] 表9より、実施例1と同じく水の存在下で溶融混練して得たセルロース繊維とアルミニウムが分散されたポリエチレン樹脂複合材は、含水率、耐衝撃性、吸水率、及びセルロース繊維の分散性に優れていることが分かる。

[0135] [試験例10]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練するに当たり、再生高密度ポリエチレン(再生HDPE)を添加することによる影響について試験した。

[0136] 上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例1と同じく、数cm²~100cm²程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維、アルミニウムの質量比(乾燥後)は、65:35:5であった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレンの含量100質量部に対する付着水の量は50質量部であった。

次に、この薄膜片に対し、表7に示す再生HDPEの所定量を添加し、試

験例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置を用いて亜臨界状態の水の存在下で溶融混練して、実施例 25～27 の 3 種類の複合材を得た。

各複合材の評価結果は 10 に示すとおりである。

[0137] [表10]

表 10

	実施例 25	実施例 26	実施例 27
セルロース繊維(質量部)	35	35	35
ポリエチレン(質量部)	65	65	65
アルミニウム(質量部)	5	5	5
再生 HDPE(質量部)	33	100	300
MFR	1.8	9.0	9.0
結果物の形状	○	○	○
含水率(%)	0.2	0.2	0.2
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0	1.0
耐衝撃性(kJ/m ²)	5.2	5.5	5.9
曲げ強度(MPa)	29.8	27.3	24.6
アルミニウム長の判定	○	○	○
吸水率(%)	3.3	2.1	0.8
吸水率合否判定	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	108	106	105
セルロース繊維分散性	○	○	○
分子量パターン	—	—	—

[0138] 表 10 に示す通り、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練する際に、再生 HDPE を加えても、物性的に問題が生ずることはなかった。

[0139] [試験例 11]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式混練装置によって水の存在下で混練する場合のセルロース繊維の量の影響について試験した。

[0140] 上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、数 cm²～100 cm²程度のさまざまな形状、大きさの薄片に切断されており、紙部分の剥ぎ取り工程において水に浸漬されたことで濡れた状態（水分を多量に吸収した状態）であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維、アルミニウムの質量比（乾燥後）は、表 11 に示すとおりであった。

このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とし、その後意図的に水を加えて、表11に示す実施例28～実施例31の各欄に記載の水の質量部となるように、4種類の試料材料を調製した。

次に、この4種類の試料材料を、別々にバッチ式混練装置であるニーダーに投入し、熔融混練し、4種類のセルロース繊維とアルミニウムが分散されたポリエチレン樹脂複合材を作製した。

各複合材の評価結果は表11に示すとおりである。

[0141] [表11]

表 1 1

	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
セルロース繊維(質量部)	9	27	34	44
ポリエチレン(質量部)	91	73	66	56
アルミニウム(質量部)	12	12	15	20
水(質量部)	100	100	67	100
MFR(g/10min)	11.1	3.1	2.3	0.84
結果物の形状	○	○	○	○
耐衝撃性(kJ/m ²)	12.8	6.9	5.9	3.9
曲げ強度(MPa)	13.8	26.3	32.4	32.9
引張強度(MPa)	14.1	25.0	26.8	30.0
アルミニウム長の判定	△	△	△	△
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	105	107	109	110
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○

[0142] 表11に示す通り、水の存在下、ニーダーを用いて熔融混練して得られた複合材は、吸水率が低い(吸水率合否判定○)ことがわかる。また、セルロース繊維が多い程、引張強度が高まる傾向があった。

[0143] [試験例12]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式混練装置によって水を添加せずに混練する場合のセルロース繊維の量の影響について試験した。

[0144] 上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、数cm²～100cm²程度のさまざまな形状

、大きさの小片に切断されており、紙部分の剥ぎ取り工程において水に浸漬されたことで濡れた状態（水分を多量に吸収した状態）であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維、アルミニウムの質量比（乾燥後）は、表 1 2 に示すとおりであった。

このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とした。

次に、この3種類の試料材料を、別々に試験例 1 1 で用いたのと同じニーダーに投入し、熔融混練し、3種類のセルロース繊維とアルミニウムが分散されたポリエチレン樹脂複合材を作製した。

各複合材の評価結果は表 1 2 に示すとおりである。

[0145] [表12]

表 1 2

	比較例 8	比較例 9	比較例 10
セルロース繊維(質量部)	13	27	38
ポリエチレン(質量部)	87	73	62
アルミニウム(質量部)	11	13	15
水(質量部)	0	0	0
MFR(g/10min)	10.9	1.41	0.19
結果物の形状	○	○	○
含水率(%)	0.3	0.3	0.3
耐衝撃性(kJ/m ²)	12.3	6.2	5.7
曲げ強度(MPa)	14.9	25.9	28.9
引張強度(MPa)	15.1	22.6	21.6
アルミニウム長の合否判断	△	△	△
吸水率合否判定	×	×	×
セルロース繊維分散性	×	×	×
分子量パターン	○	○	○

[0146] 表 1 2 の結果を表 1 1 の結果と比較すれば明らかな通り、水を添加せずに、ニーダーを用いた熔融混練して得られた複合材は、セルロース繊維の分散性に劣る結果となり、吸水率も高かった（吸水率合否判定×）。また、表 1 1 の結果との比較から明らかなように、セルロース繊維の量のわりには引張強度が低かった。

[0147] [試験例 1 3]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片をニーダーによって混

練する場合のアルミニウムの量の影響について試験した。

[0148] 上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、表 13 の通りであった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計 100 質量部に対する付着水の量は 15 質量部であった。

次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のままで、試験例 11 で用いたのと同じニーダーに投入し、熔融混練して 4 種類のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の試料を作製した。

[0149] [表13]

表 13

	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
セルロース繊維（質量部）	5	5	5	5
ポリエチレン（質量部）	95	95	95	95
アルミニウム（質量部）	2	5	17	37
水（質量部）	15	15	15	15
MFR (g/10min)	38.3	36.8	28.7	—
結果物の形状	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m^2)	45	42	33.2	18.7
曲げ強度 (MPa)	8.1	8.6	9.2	12.7
引張強度 (MPa)	14.4	14.5	14.8	13.4
酸素指数 (-)	20.8	21.0	21.7	22.1
熱伝導率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	0.12	0.21	0.52	1.03
アルミニウム長の合否判断	△	△	△	—
吸水率合否判定	○	○	○	○
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○

[0150] 表 13 に示される通り、アルミニウムの量を変化させても、優れた特性を有するセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。また、実施例 33 の結果から、ポリエチレンとセルロースの合計 100 質量部に対してアルミニウムが 5 質量部であれば、酸素指数 21 以

上の難燃性と0.2 W/m・K以上の熱伝導率を有することがわかる。

[0151] [試験例14]

バッチ式混練装置に投入する原料の形態の影響について試験した。

[0152] 上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例1と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100\text{cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維とアルミニウムの質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン樹脂] : [セルロース繊維] : [アルミニウム] = 75 : 25 : 12であった。この濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維、ポリエチレン樹脂、アルミニウムの合計100質量部に対する付着水の量は20質量部であった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とし、試作材料（実施例36）を調製した。

[0153] 上記試験例1と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、数 $\text{cm}^2 \sim 100\text{cm}^2$ 程度のさまざまな形状、大きさの小片に切断されたものであった。得られた薄膜片から、目視により明らかにセルロース繊維が付着していると認められるものは除去した。残りの薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているアルミニウムの質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン樹脂] : [アルミニウム] = 75 : 12であった。

この薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とした。その後、セルロース粉末（KCフロック 日本製紙製）を配合してセルロースを25質量部含む試作材料（実施例37）を調製した。

[0154] 使用済みのポリエチレンラミネート加工紙（アルミニウム薄膜層を有さない）からなる飲料容器から、パルパーによって紙部分を剥ぎ取り除去してセルロース付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、数 $\text{cm}^2 \sim 100\text{cm}^2$ 程度のさまざまな形状、大きさの小片に切断されており、紙部分の剥ぎ取り工程において水に浸漬されたことで濡れた状態（水分を多量に吸収した状

態)であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維の質量比(乾燥後)は、[ポリエチレン樹脂] : [セルロース繊維] = 75 : 25であった。このセルロース付着ポリエチレン薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とした。その後、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の合計100質量部に対してアルミニウムが25質量部となるようにアルミ箔の細断物を添加して試作材料(比較例11)を調製した。

各試作材料に、ポリエチレン樹脂、セルロース繊維の合計100質量部に対して水が15質量部となるように水を混合した。この水を混合した試作材料を、試験例1で用いたのと同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、熔融混練し、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の作製を試みた。

[0155] [表14]

表 1 4

	実施例 36	実施例 37	比較例 11
セルロース繊維(質量部)	25	25	25
ポリエチレン(質量部)	75	75	75
アルミニウム(質量部)	12	12	25
水(質量部)	15	15	15
原料形態	セルロース・アルミ付着 PE 薄膜片	アルミ付 PE 薄膜片 + セルロース粉	アルミ箔細断物 + セルロース付着 PE 薄膜片
MFR(g/10min)	15.7	19.6	-
結果物の形状	○	○	×
耐衝撃性(kJ/m ²)	7.9	7.8	-
曲げ強度(MPa)	24.0	17.1	-
引張強度(MPa)	22.1	15.6	-
熱伝導(W/m・K)	0.58	0.55	-
アルミニウム長の合否判断	△	△	×
吸水率合否判定	○	○	-
吸水後耐衝撃残率(%)	107	107	-
セルロース繊維分散性	○	○	-
セルロース繊維長	○	×	-
分子量パターン	○	○	-

[0156] アルミ箔の細断物を添加した比較例11は、熔融混練してもアルミ箔の大きな塊が残り一体性に乏しく、試験に供しなかった。セルロースとしてセルロース粉を添加した実施例37は、セルロース・アルミニウム付着ポリエチ

レン薄膜片のみを使用した実施例 36 よりも、引張強度及び曲げ強度にやや劣るものであった。実施例 36 で得られた複合材については、その断面を顕微鏡で観察すると繊維長 1 mm 以上のセルロース繊維が見られるのに対して、実施例 37 では繊維長 1 mm 以上のセルロース繊維が確認できなかった。

[0157] [試験例 15]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片をニーダーによって混練する場合の水の量についてさらに試験した。

[0158] 上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレン樹脂と、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、表 14 の通りであった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、 80°C に設定した乾燥機で 48 時間乾燥して含水率を 1 質量%以下とし、その後、表 14 に示す実施例 38～実施例 40 の各欄に記載の水の質量部となるように水を加えて、4 種類の試料材料を調製した。

次に、この 4 種類の試料材料を、別々にニーダーに投入し、熔融混練し、4 種類のセルロース繊維とアルミニウムが分散されたポリエチレン樹脂複合材を作製した。

各複合材の評価結果は表 15 に示すとおりである。

[0159]

[表15]

表 1 5

	実施例 38	実施例 39	実施例 40
セルロース繊維(質量部)	27	28	34
ポリエチレン(質量部)	73	72	66
アルミニウム(質量部)	12	14	17
水(質量部)	11	25	43
MFR(g/10min)	2.1	3.1	2.2
結果物の形状	○	○	○
耐衝撃性(kJ/m ²)	6.0	4.5	5.7
曲げ強度(MPa)	27.2	26.1	32.0
引張強度(MPa)	24.0	23.6	27.0
アルミニウム長の判定	△	△	△
吸水率合否判定	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	107	107	109
セルロース繊維分散性	○	○	○
分子量パターン	○	○	○

[0160] 実施例 38 の結果から、水の配合量を少なくした場合でも、溶融混練時に水が共存していれば、吸水率が抑えられ、また他の機械強度にも優れたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。実施例 29、実施例 38、実施例 39 との比較、あるいは実施例 30、実施例 40 との比較から、水量は多くても少なくても良いことがわかる。なお、エネルギー効率を考慮すると、水量は多すぎない方が良い。

[0161] [試験例 16]

実施例 2 と同様にしてセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材 A を得た。溶融混練時における水の量は、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計 100 質量部に対して 20 質量部とした。得られたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材 A と炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業社製、ソフトン 1500）とを、表 16 に示す配合比でドライブレンドした後、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製、TEX30）に投入して混練して、炭酸カルシウムが分散されたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。得られた、炭酸カルシウムが分散されたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の評価結果を表 16 に示す。

試験例 1 と同様にしてセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材 A を得た。溶融混練時における水の量は、セルロース繊維とポリエチレン樹脂の合計 100 質量部に対して 20 質量部とした。得られたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材 A と、水酸化マグネシウム粉末（新鉱工業社製、マグラックス）及び／又は炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業社製、ソフトン 1500）とを、表 17、表 18、表 19 に示す配合比でドライブレンドした後、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製、TEX30）に投入して混練して、水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムが分散されたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。作製した、水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムとが分散してなるセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の評価結果を表 17、表 18、表 19 に示す。

[0162] [表16]

表 16

	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
複合材 A (質量部)	90	80	70	60	50
炭酸カルシウム(質量部)	10	20	30	40	50
炭酸カルシウム (ポリエチレン樹脂100質量部 に対する質量部)	13.5	30.3	51.9	80.7	121.1
結果物の形状	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m ²)	9.3	7.8	6.3	5.4	4.1
曲げ強度 (MPa)	13.1	13.8	30.3	16.3	18.3
曲げ弾性率 (MPa)	479	544	612	777	939
アルミニウム長の判定	△	△	△	△	△
吸水率合否判定	○	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率 (%)	105	105	105	105	105
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○	○

[0163]

[表17]

表 1 7

	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
複合材 A (質量部)	95	85	75	65	55
炭酸カルシウム(質量部)	0	10	20	30	40
水酸化マグネシウム(質量部)	5	5	5	5	5
炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの含量 (ポリエチレン樹脂100質量部に対する質量部)	6.4	21.4	40.4	65.2	99.1
結果物の形状	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m ²)	9.7	7.7	5.9	4.7	3.7
曲げ強度 (MPa)	13.2	14.1	14.9	16.4	18.0
曲げ弾性率 (MPa)	458	548	596	692	885
アルミニウム長の判定	○	○	○	○	○
吸水率合否判定	○	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率 (%)	105	105	105	105	105
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○	○

[0164] [表18]

表 1 8

	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54
複合材 A (質量部)	90	80	70	60
炭酸カルシウム(質量部)	0	10	20	30
水酸化マグネシウム(質量部)	10	10	10	10
炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの含量 (ポリエチレン樹脂100質量部に対する質量部)	13.5	30.3	51.9	80.7
結果物の形状	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m ²)	9.3	7.0	5.5	4.4
曲げ強度 (MPa)	13.8	14.6	15.8	17.3
曲げ弾性率 (MPa)	501	576	693	819
吸水率 (%)	0.3	0.4	0.5	0.5
アルミニウム長の判定	○	○	○	○
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率 (%)	105	105	105	105
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○

[0165]

[表19]

表 1 9

	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58
複合材 A (質量部)	85	75	65	55
炭酸カルシウム (質量部)	0	10	20	30
水酸化マグネシウム (質量部)	15	15	15	15
炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの合量 (ポリエチレン100質量部に対す質量部)	21.4	40.4	65.2	99.1
結果物の形状	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m ²)	7.9	6.5	5.4	4.1
曲げ強度 (MPa)	14.4	15.17	16.2	17.3
曲げ弾性率 (MPa)	544	627	735	960
アルミニウム長の判定	○	○	○	○
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率 (%)	105	105	105	105
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○

[0166] 表 1 6、表 1 7、表 1 8、表 1 9 より、無機質材である炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの合計量をポリエチレン樹脂 1 0 0 質量部に対して 2 0 質量部以上とした場合、曲げ弾性率が 5 0 0 M P a 以上の複合材が得られることがわかる。

また、無機質材である炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの合計量をポリエチレン樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 0 0 質量部以下とした場合、耐衝撃性が 4 k J / m² 以上の複合材が得られ、また 7 0 質量部以下とすることにより、衝撃強度が 5 k J / m² 以上の複合材が得られうることもわかる。

[0167] [試験例 1 7]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を試験例 1 とは別のバッチ式閉鎖型混練装置（バッチ式高速攪拌装置）によって混練する場合について試験した。

上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 c m² ~ 1 0 0 c m² 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後

）は、表 20 の通りであった。この薄膜片を濡れた状態のままで使用するもの（実施例）、また比較として、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下としたもの（比較例）を準備した。濡れた状態の薄膜片の、セルロース繊維とポリエチレン、アルミニウムの合計100質量部に対する付着水の量は表20に示す通りであった。

次に、このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片（実施例は濡れた状態のまま）を、試験例1で使用したのとは別のバッチ式閉鎖型混練装置（バッチ式高速攪拌装置）に投入し、混合溶融装置の攪拌羽根の回転速度を羽根の先端の周速で40m/秒として高速攪拌して水の存在下で試料材料の混練を開始し、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

なお、混練の終了は、バッチ式閉鎖型混練装置（バッチ式高速攪拌装置）に設置された温度計により測定される装置チャンバー内の材料温度が180℃に達した時点とした。

結果を下記表20に示す。

[0168] [表20]

表 20

	実施例 59	実施例 60	比較例 12
セルロース繊維(質量部)	34	25	34
ポリエチレン(質量部)	64	75	64
アルミニウム(質量部)	19	15	19
水(質量部)	35	25	0
MFR(g/10min)	18.1		—
結果物の形状	○	○	×
耐衝撃性(kJ/m ²)	5.8	7.0	—
曲げ強度(MPa)	29.8	22.8	—
引張強度(MPa)	29.2	21.0	—
アルミニウム長の合否判断	○	○	—
吸水率合否判定	○	○	—
セルロース繊維分散性	○	○	—
分子量パターン	○	○	—

[0169] 比較例12の結果より、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片の溶融混練を、水の無い環境下で行った場合には、ポリエチレン樹脂中にセルロースとアルミニウムとが均一分散された複合材が得られないことが分

かる。

他方、実施例 59 及び 60 の結果より、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片の熔融混練時に水が共存させた場合には、吸水率が抑えられ（吸水率合否判定○）、また機械強度にも優れたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。また、セルロース繊維の量に応じて引張強度が高まる傾向も認められた。

[0170] [試験例 18]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練するに当たり、下記の通り、セルロース材として紙を添加して複合材を作製した。

上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、 80°C に設定した乾燥機で 48 時間乾燥して含水率を 1 質量%以下とした。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に、表 21 に示す紙と水を配合して 10 種類の試料材料を調製した。なお、添加する紙は、新聞紙及びオフィス古紙についてはシュレッターにより裁断したものを用い、ダンボールについては回転刃式の粉砕機（ホーライ社製）により粉砕したものを用いた。

次に、試験例 11 と同じニーダーを用いて水の存在下で熔融混練して、実施例 61～70 の 10 種類の複合材を得た。得られた複合材のポリエチレン、セルロース繊維、アルミニウムの質量比は表 21 とおりであった。

結果を表 21 に示す。

[0171]

[表21]

表 2 1

	実施例 61	実施例 62	実施例 63	実施例 64	実施例 65	実施例 66	実施例 67	実施例 68	実施例 69	実施例 70
セルロースアルミ付着ポリエチレン薄膜片 (質量部)	100	85	70	60	85	70	60	85	70	60
新聞紙(質量部)		15	30	40	—	—	—	—	—	—
オフィスペーパー古紙 (質量部)	—	—	—	—	15	30	40	—	—	—
ダンボール (質量部)	—	—	—	—	—	—	—	15	30	40
水(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
セルロース繊維 (質量部)	3	19	28	34	16	25	35	14	23	33
ポリエチレン (質量部)	97	81	72	66	84	75	65	86	77	67
アルミニウムを含む灰分 (質量部)	19	23	23	24	18	24	25	19	23	25
結果物の形状	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
含水率(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
消費電力量 (kWh/kg)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐衝撃性(kJ/m ²)	12.7	7.7	6.3	5.8	8.8	7.3	6.7	8.8	6.2	5.6
曲げ強度(MPa)	12.2	18.4	25.6	29.0	18.4	26.6	31.3	17.4	23.6	26.8
アルミニウム長の判定	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
吸水率合否判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0172] セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片と紙と水を配合して得られるセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、吸水性が低く、機械強度にも優れることが分かる。

[0173] [試験例 19]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練するに当たり、セルロース材として表 2 2 に示すペーパースラッジ、再生パルプ、ラミネート紙の損紙（耳ロス）を添加して複合材を作製した。より詳細に説明する。

上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 cm²～100 cm²程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、80℃に設定した乾燥機で48時間乾燥

して含水率を1質量%以下とした。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に、表22に示すセルロース材と水を配合し10種類の試料材料を調製した。なお添加する損紙については回転刃式の粉砕機（ホーライ社製）にて粉砕したものを用いた。

次に、試験例11と同じニーダーを用いて水の存在下で熔融混練して、実施例71～80の10種類の複合材を得た。得られた複合材のポリエチレン、セルロース繊維、アルミニウムの質量比は表22とおりであった。

結果を表22に示す。

[0174]

[表22]

表 2 2

	実施例 71	実施例 72	実施例 73	実施例 74	実施例 75	実施例 76	実施例 77	実施例 78	実施例 79	実施例 80
セルロースアルミ付着ポ リエチレン薄膜片(質 量部)	70	50	40	30	50	35.4	63.6	50	35.4	50
ヘーパースラッシュ 1(質量部)	30	50	60	70	—	—	—	—	—	—
ヘーパースラッシュ 2(質量部)	—	—	—	—	50	64.6	—	—	—	—
再生パルプ(質量 部)	—	—	—	—	—	—	36.4	—	—	50
損紙(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	50	64.6	—
水(質量部)	30	50	60	70	100	100	100	100	100	100
セルロース繊維(質量 部)	—	—	—	—	28	38	40	31	40	44
ポリエチレン(質量 部)	—	—	—	—	72	62	60	69	60	56
アルミニウム(質量部)	—	—	—	—	8	6	7	6	5	6
アルミニウムを除く灰 分〔無機質材〕 (質量部)	—	—	—	—	46	60	11	13	14	10
MFR	10.5	1.6	0.5	0.0						
結果物の形状	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
含水率(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
消費電力量 (kWh/kg)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐 衝 撃 性 (kJ/m ²)	5.6	3.6	3.1	2.7	3.5	2.7	6.0	6.2	5.3	5.1
曲げ強度(MPa)	19.2	26.0	27.9	31.6	24.8	26.2	30.2	28.0	30.6	32.1
曲 げ 弾 性 率 (MPa)	910	1648	2449	3407	1707	2472	2027	1532	2080	2410
引張強度(MPa)	18.8	22.8	24.2	26.1	19.8	22.4	29.0	28.2	31.6	31.2
アルミニウム長の判定	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
吸水率合否判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残 率(%)	107	106	105	107	106	105	107	106	105	105
セルロース繊維 分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分子量パターン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0175] セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片とセルロース材と水を配合して得られるセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、吸水性が低く、機械強度にも優れることが分かる。

[0176] [試験例 20]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を混練するに当たり、

下記の通り、紙パックのラミネート紙の粉碎物を添加して複合材を作製した。

上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、試験例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、 80°C に設定した乾燥機で 48 時間乾燥して含水率を 1 質量%以下とした。各々用意したセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に表 23 に示すセルロース材を配合し、水を配合したものと水を配合しないものの計 6 種類の試料材料を調製した。添加する紙パックのラミネート紙は、回転刃式の粉碎機（ホーライ社製）により粉碎したものを用了。

次に、試験例 11 と同じニーダーを用いて、実施例 81～84、比較例 13 及び 14 の複合材を得た。得られた複合材のポリエチレン、セルロース繊維、アルミニウムの質量比は表 23 とおりであった。

結果は表 23 に示す。

[0177]

[表23]

表 2 3

	実施例 81	実施例 82	実施例 83	実施例 84	比較例 13	比較例 14
セルロース・アルミ付着ポリエチレン薄膜片(質量部)	100	84.5	66.5	50	66.5	50
紙パック(質量部)	0	15.5	33.5	50	33.5	50
水(質量部)	100	100	100	100	0	0
セルロース繊維(質量部)	4.9	13.3	23.5	37.0	34.4	36.2
ポリエチレン(質量部)	95.1	86.7	76.5	63.0	65.6	63.8
アルミニウムを含む灰分(質量部)	15.9	21.9	22.0	22.7	27.9	25.2
結果物の形状	○	○	○	○	○	○
含水率(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐衝撃性(kJ/m ²)	13.2	9.4	7.2	6.7	6.6	6.3
曲げ強度(MPa)	12.3	18.5	26.7	34.4	25.8	29.4
引張強度(MPa)	15.3	18.7	26.0	32.7	23.6	25.5
線膨張係数(20~30℃)	1.5×10^{-4}	8.9×10^{-5}	7.4×10^{-5}	4.6×10^{-5}	9.6×10^{-5}	4.8×10^{-5}
線膨張係数(-40~100℃)	1.7×10^{-4}	9.7×10^{-5}	8.2×10^{-5}	6.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	5.8×10^{-5}
アルミニウム長の判定	△	△	△	△	△	△
吸水率合否判定	○	○	○	○	×	×
吸水後耐衝撃残率(%)	107	106	105	107	106	105
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	×	×
分子量パターン	○	○	○	○	○	○

[0178] 実施例 81 ~ 84 の結果より、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に紙パックのラミネート紙の粉碎物を配合し、水の存在下で熔融混練して得たセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率、機械特性、吸水率、及びセルロース繊維の分散性に優れていることが分かる。他方、水を添加せずに熔融混練して得られたセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材（比較例 13、14）は、セルロース繊維の分散性に劣る結果となり、吸水率も高かった。また、セルロース繊維の量のわりには引張強度が低かった。

また、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維の合計量 100 質量部に対してセルロース繊維を 10 質量部以上含む場合には、線膨張係数がより抑えられることがわかる。

[0179] [試験例 21]

セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、バッチ式閉鎖型混

練装置（バッチ式高速攪拌装置）を用いて混練するに当たり、下記の通り、セルロース材としてラミネート紙の損紙（耳ロス）を添加して複合材を作製した。

上記試験例 1 と同様にして、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を得た。この薄膜片は、実施例 1 と同じく、数 $\text{cm}^2 \sim 100 \text{ cm}^2$ 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、 80°C に設定した乾燥機で 48 時間乾燥して含水率を 1 質量%以下とした。このセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片に、表 24 に示すセルロース材と水を配合し試料材料を調製した。添加する損紙は、回転刃式の粉砕機（ホーライ社製）により粉砕したものをを用いた。

次に、試験例 17 と同じバッチ式閉鎖型混練装置（バッチ式高速攪拌装置）を用いて水の存在下で熔融混練して、実施例 85 及び 86 の複合材を得た。なお、混練の終了は、バッチ式閉鎖型混練装置（バッチ式高速攪拌装置）に設置された温度計により測定される装置チャンバー内の材料温度が 180°C に達した時点とした。得られた複合材のポリエチレン、セルロース繊維、アルミニウムの質量比は表 24 とおりであった。

結果は表 24 に示す。

[0180]

[表24]

表 2 4

	実施例 85	実施例 86
セルロースアルミ付着ポリエチレン薄膜片(質量部)	67	34
損紙(質量部)	33	66
水(質量部)	100	100
セルロース繊維(質量部)	35	44
ポリエチレン(質量部)	65	56
アルミニウムを含む灰分(質量部)	17	20
結果物の形状	○	○
含水率(%)	0.2	0.2
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0
耐衝撃性(kJ/m ²)	6.5	6.8
曲げ強度(MPa)	30.2	35.6
引張強度(MPa)	25.5	28.5
アルミニウム長の判定	○	○
吸水率合否判定	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	107	106
セルロース繊維分散性	○	○
分子量パターン	○	○

[0181] セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片と損紙と水を配合して得られるセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材は、吸水性が低く、機械強度にも優れることが分かる。

[0182] 従来、使用済み飲料容器などのポリエチレンラミネート加工紙をパルパー等の処理に付して紙部分を剥ぎ取り除去した後、除去しきれなかった紙成分が不均一にポリエチレン樹脂に付着した状態で、形状、大きさもまちまちで、さらに水を多量に吸収した状態のセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片は、樹脂組成物として有効に再利用するための、コスト面、品質面において実用性の高い技術がなく、いわばゴミ同然に埋め立てられて廃棄処分されるか、又は単に燃料としての使用が一般的であった。本発明は、上記実施例に示される通り、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、そのままの状態（水分調節等を要せずに）簡単な処理に付し、樹脂材料として甦らせる技術に関する発明である。

本発明は、大きさ、形状、セルロース繊維の付着状態が不均一な、セルロース繊維とアルミニウムとポリエチレン樹脂の不均一な混合体としてのセル

ロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片から、均一な物性のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を製造することを可能にした技術に係る発明である。

[0183] 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考える。

[0184] 本願は、2016年12月5日に日本国で特許出願された特願2016-236283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] ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなり、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が1質量部以上70質量部以下であり、前記ポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅} (\log (M_H / M_L)) > 1.0$ の関係を満たす、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。
- [請求項2] 前記ポリエチレン樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定で得られる分子量パターンにおいて、最大ピーク値を示す分子量が10000～1000000の範囲にあり、かつ、重量平均分子量 M_w が100000～300000の範囲にある、請求項1に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。
- [請求項3] 温度230℃、荷重5kgfにおけるメルトフローレート(MFR)が、0.05～50.0g/10minである、請求項1又は2に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。
- [請求項4] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が5質量部以上50質量部未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。
- [請求項5] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。
- [請求項6] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の引張強度が20MPa以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロース・アルミ

ニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項7] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が25質量部以上50質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の引張強度が25MPa以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項8] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が1質量部以上15質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が8～20MPaである、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項9] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中、前記セルロース繊維の割合が15質量部以上50質量部未満であり、前記複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が15～40MPaである、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項10] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対し、前記アルミニウムの含有量が1質量部以上40質量部以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項11] 前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対し、前記アルミニウムの含有量が5質量部以上30質量部以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項12] X-Y最大長が0.005mm以上のアルミニウムの数に占めるX-Y最大長が1mm以上のアルミニウムの数の割合が1%未満である、請求項1～11のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項13] 繊維長 1 mm 以上のセルロース繊維を含有する、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項14] 前記ポリエチレン樹脂の 5 0 質量%以上が低密度ポリエチレンである、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項15] 前記ポリエチレン樹脂の 8 0 質量%以上が低密度ポリエチレンである、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項16] 前記複合材がポリプロピレンを含有し、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量 1 0 0 質量部に対し、前記ポリプロピレンの含有量が 2 0 質量部以下である、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項17] 前記複合材の、1 3 8℃の熱キシレン溶解質量比を G_a (%)、1 0 5℃の熱キシレンへ溶解質量比を G_b (%)、セルロース有効質量比を G_c (%) としたとき、下記式を満たす、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

$$\{ (G_a - G_b) / (G_b + G_c) \} \times 100 \leq 20$$

ここで、

$$G_a = \{ (W_0 - W_a) / W_0 \} \times 100$$

$$G_b = \{ (W_0 - W_b) / W_0 \} \times 100$$

W_0 : 熱キシレンに浸漬する前の複合材の質量

W_a : 1 3 8℃の熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

W_b : 1 0 5℃の熱キシレンに浸漬後、キシレンを乾燥除去した後の複合材の質量

$$G_c = \{ W_c / W_{00} \} \times 100$$

Wc : 窒素雰囲気中で 270℃～390℃に昇温する間の、乾燥複合材の質量減少量

W00 : 昇温前 (23℃) の乾燥複合材の質量である。

[請求項18] 前記複合材がポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンを含有し、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対し、前記ポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンの総含有量が10質量部以下である、請求項1～17のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項19] 前記ポリエチレン樹脂及び／又は前記ポリプロピレンの少なくとも一部が再生材に由来する、請求項16に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項20] 前記複合材が、
(a) 紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙、及び／又は
(b) 前記ポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料・食品パックを原料として得られる、請求項1～19のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項21] 前記複合材が、セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を原料として得られる、請求項1～20のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項22] 前記セルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片が、
(a) 紙、ポリエチレン薄膜層及びアルミニウム薄膜層を有するポリエチレンラミネート加工紙、及び／又は
(b) 前記ポリエチレンラミネート加工紙からなる飲料・食品パックから紙部分を剥ぎ取り除去して得られたものである、請求項21に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項23] 前記複合材が無機質材を含有し、前記ポリエチレン樹脂100質量

部に対し、前記無機質材の含有量が1質量部以上100質量部以下である、請求項1～22のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項24] 前記複合材が、23℃の水に20日間浸漬した後の吸水率が0.1～10%であり、かつ耐衝撃性が、23℃の水に20日間浸漬する前よりも浸漬した後の方が高い、請求項1～23のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項25] 線膨張係数が 1×10^{-4} 以下である、請求項1～24のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項26] 前記線膨張係数が 8×10^{-5} 以下である、請求項25に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項27] 含水率が1質量%未満である、請求項1～26のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材。

[請求項28] 請求項1～27のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材からなるペレット。

[請求項29] 請求項1～27のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体。

[請求項30] 少なくとも、セルロース繊維が付着しかつアルミニウム薄膜が付着してなるセルロース・アルミニウム付着ポリエチレン薄膜片を、水の存在下で熔融混練し、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を得ることを含み、前記薄膜片は乾燥質量比の平均として、ポリエチレン樹脂の量よりもセルロース繊維の量が少量である、セルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項31] 前記熔融混練がバッチ式混練装置を用いて行われ、前記薄膜片と、水とを該バッチ式混練装置に投入して、該装置の回転軸に突設された攪拌羽根を回転させて攪拌し、この攪拌により装置内の温度を高めて

溶融混練を行う、請求項30に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項32] 前記溶融混練を、前記攪拌羽根の先端の周速を20～50m/秒として行う、請求項30又は31に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項33] 前記複合材が、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部中の前記セルロース繊維の割合が1質量部以上70質量部以下であり、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対して前記アルミニウムの含有量が1質量部以上40質量部以下である、請求項30～32のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項34] 水を含んだ状態の前記薄膜片を減容処理し、この減容処理物を溶融混練することにより、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を得る、請求項30～33のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項35] 水を含んだ状態の前記薄膜片を粉碎し、この粉碎物を溶融混練することにより、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維とアルミニウムとを分散してなる複合材を得る、請求項30～34のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項36] 前記溶融混練を、前記薄膜片100質量部に対して水を5質量部以上150質量部未満として行う、請求項30～35のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

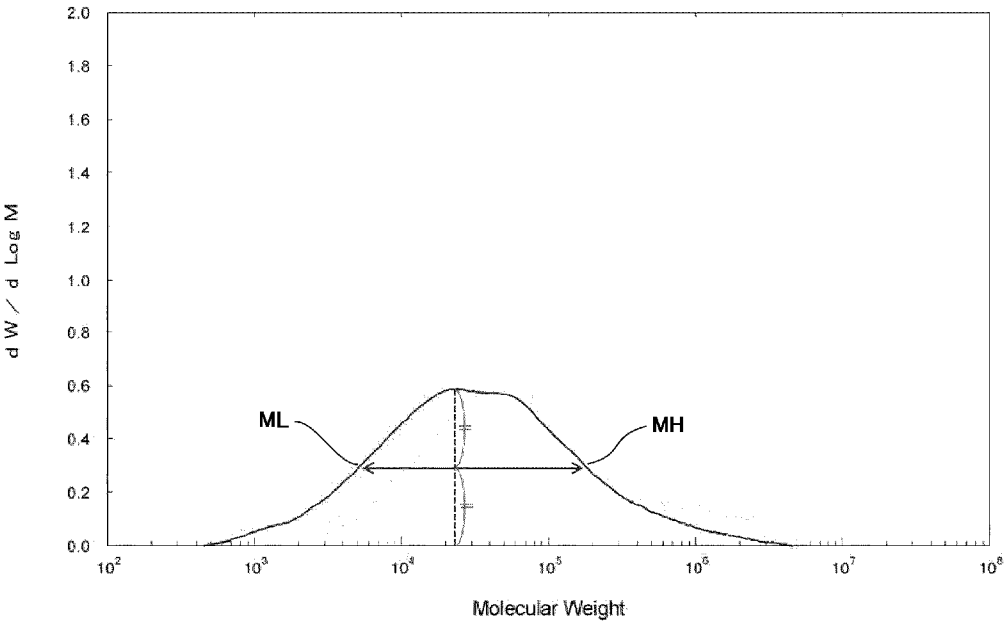
[請求項37] 前記溶融混練を亜臨界状態の水の存在下で行う、請求項30～36のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

- [請求項38] 前記溶融混練を、セルロース材を混合して行う、請求項30～37のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項39] 前記セルロース材として、ペーパースラッジを用いる、請求項38に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項40] 前記セルロース材として、吸水した状態のセルロース材を用いる、請求項38又は39に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項41] 前記溶融混練を、低密度ポリエチレン及び／又は高密度ポリエチレンを混合して行う、請求項30～40のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項42] 前記複合材を構成するポリエチレン樹脂の50質量%以上が低密度ポリエチレンである、請求項30～41のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項43] 前記複合材を構成するポリエチレン樹脂の80質量%以上が低密度ポリエチレンである、請求項30～42のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項44] 前記複合材中、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対するポリプロピレンの含有量が20質量部以下である、請求項30～43のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項45] 前記複合材中、前記ポリエチレン樹脂と前記セルロース繊維の総含有量100質量部に対するポリエチレンテレフタレート及び／又はナイロンの総含有量が10質量部以下である、請求項30～44のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。
- [請求項46] 前記複合材中、X－Y最大長が0.005mm以上のアルミニウム

の数に占めるX-Y最大長が1 mm以上のアルミニウム数が1 %未満である、請求項30～45のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

[請求項47] 請求項1～27のいずれか1項に記載のセルロース・アルミニウム分散ポリエチレン樹脂複合材又は請求項28に記載のペレットと、高密度ポリエチレン及び／又はポリプロピレンとを混合し、該混合物を成形して成形体を得ることを含む、成形体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/04(2006.01)i, B29B7/12(2006.01)i, B29B7/14(2006.01)i, B29B9/06(2006.01)i, B29B17/02(2006.01)i, B29B17/04(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08J11/14(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/04, B29B7/12, B29B7/14, B29B9/06, B29B17/02, B29B17/04, C08J3/20, C08J11/14, C08K3/08, C08L1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2463071 A1 (SP Kloner Ecotec S.L.), 13 June 2012 (13.06.2012), claims & ES 2440319 T	1-47
A	EP 2123418 A1 (Eco Quadrinvest S.r.l.), 25 November 2009 (25.11.2009), claims & WO 2009/141796 A1 & EP 2296858 A1 & PT 2296858 E & ES 2432817 T & SI 2296858 T & RS 53556 B	1-47
A	JP 2006-347031 A (Toa Chemical Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; examples (Family: none)	1-47

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
31 October 2017 (31.10.17)

Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-98211 A (Nihon Tetra Pak Kabushiki Kaisha), 19 April 2007 (19.04.2007), claims; examples (Family: none)	1-47
A	JP 2009-274318 A (M & F Technology Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-47
A	JP 2013-35272 A (Tohwa Chemical Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; examples & CN 102862247 A	1-47
A	JP 2016-20096 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 February 2016 (04.02.2016), claims; examples (Family: none)	1-47

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/04(2006.01)i, B29B7/12(2006.01)i, B29B7/14(2006.01)i, B29B9/06(2006.01)i,
B29B17/02(2006.01)i, B29B17/04(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08J11/14(2006.01)i,
C08K3/08(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/04, B29B7/12, B29B7/14, B29B9/06, B29B17/02, B29B17/04, C08J3/20, C08J11/14, C08K3/08,
C08L1/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	EP 2463071 A1 (SP Kloner Ecotec S.L.) 2012.06.13, 特許請求の範囲 & ES 2440319 T	1-47
A	EP 2123418 A1 (Eco Quadrinvest S.r.l.) 2009.11.25, 特許請求の範囲 & WO 2009/141796 A1 & EP 2296858 A1 & PT 2296858 E & ES 2432817 T & SI 2296858 T & RS 53556 B	1-47

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.10.2017

国際調査報告の発送日

07.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-347031 A (東亜化学工業株式会社) 2006. 12. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4 7
A	JP 2007-98211 A (日本テトラパック株式会社) 2007. 04. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4 7
A	JP 2009-274318 A (株式会社エムアンドエフ・テクノロジー) 2009. 11. 26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4 7
A	JP 2013-35272 A (東和ケミカル株式会社) 2013. 02. 21, 特許請求の範囲、実施例 & CN 102862247 A	1 - 4 7
A	JP 2016-20096 A (大日本印刷株式会社) 2016. 02. 04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4 7