

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-63350

(P2020-63350A)

(43) 公開日 令和2年4月23日(2020.4.23)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C O 8 J	3/20	(2006.01)	C O 8 J	3/20	C E P	4 F O 7 O
C O 8 J	5/04	(2006.01)	C O 8 J	5/04	C E S	4 F O 7 2
C O 8 L	23/00	(2006.01)	C O 8 L	23/00		4 J O O 2
C O 8 L	1/02	(2006.01)	C O 8 L	1/02		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2018-195276 (P2018-195276)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成30年10月16日 (2018.10.16)		旭化成株式会社
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子
		(74) 代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース強化ポリオレフィン系樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】樹脂組成物中の異物量が極めて少なく高い真空成形性を有するセルロース強化樹脂組成物を製造する方法を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂と、セルロースとを含む樹脂組成物の製造方法であって、水を主成分とする分散媒と、前記分散媒中に分散させたセルロースとを含む分散液を調製する第一の工程、熔融状態にある熱可塑性樹脂中に前記分散液を添加し、熔融混練して混練物を得る第二の工程、及び第二の工程で得られた混練物から分散媒を除去して樹脂組成物を得る第三の工程、をこの順に含み、第二の工程における分散液の添加を、前記熔融状態にある熱可塑性樹脂の温度における水の蒸気圧以上の圧力で実施する、樹脂組成物の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂と、セルロースとを含む樹脂組成物の製造方法であって
前記セルロースは、径が $1\ \mu\text{m}$ 未満のセルロースファイバー、径が $1\ \mu\text{m}$ 未満のセルロースウィスカー、又はこれらの混合物であり、

前記方法は、

水を主成分とする分散媒と、前記分散媒中に分散させたセルロースとを含むセルロース分散液を調製する第一の工程、

熔融状態にある熱可塑性樹脂中に前記セルロース分散液を添加し、熔融混練して混練物を得る第二の工程、及び

第二の工程で得られた混練物から分散媒を除去して樹脂組成物を得る第三の工程、をこの順に含み、

第二の工程におけるセルロース分散液の添加を、前記熔融状態にある熱可塑性樹脂の温度における水の蒸気圧以上の圧力で実施する、樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

樹脂組成物中のポリオレフィン系樹脂の比率が、樹脂組成物 100 質量% に対して 50 ~ 99 質量% である、請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレンターポリマー、及びこれらの混合物から選ばれる 1 種以上である、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

第一の工程で得られたセルロース分散液中のセルロースの比率が、セルロース分散液 100 質量% に対して 1 ~ 30 質量% である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

第一の工程で得られた前記セルロース分散液中で前記セルロースが径 $1\ \mu\text{m}$ 未満で分散している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

第三の工程における分散媒の除去の少なくとも一部が、減圧状態にて実施される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

第二の工程及び第三の工程が、同一の押出機で引き続いて実施される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースで強化されたポリオレフィン系樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

近年、樹脂の新たな強化材料として、セルロースが用いられるようになってきている。

セルロースは、アラミド繊維に匹敵する高い弾性率を示すが、真密度が $1.56\ \text{g}/\text{cm}^3$ と低く、一般的な強化材であるガラス（密度 $2.4 \sim 2.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）やタルク（密度 $2.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）と比し圧倒的に軽い材料である。

また、セルロースを樹脂中に微分散させることにより、樹脂組成物の伸張粘度を向上さ

10

20

30

40

50

せ、シート成形性等を向上させることも知られている。

しかしながら、セルロースは、水中で分散している状態では、比較的安定な分散状態を維持するが、水を除去するなどすると、セルロース同士の強固な凝集力により、良好な分散を得ることが困難である。

そのため、これまでセルロースを熱可塑性樹脂中に分散させる技術として、特許文献 1～3 に記載されるようなセルロースの変性や混合順の最適化といった検討がなされてきている。

【0004】

例えば特許文献 1 には、粉末状セルロースに親油性処理を施して可塑剤に均一分散させた混合物を得たのち、ポリオレフィンと溶融混練する技術が記載されている。また、特許文献 2 には、樹脂と、特殊な液体中で膨潤させた植物繊維と、有機液体とを混合する技術が記載されている。さらには特許文献 3 には、セルロース分散液を特定粒子径の樹脂粉末と予め混合して得た混合分散液から水を分離し、セルロース/樹脂混合物を得たのち、該混合物を溶融混練する技術が記載されている。さらには、特許文献 4 には、脂肪族ポリエステルに、一次壁及び二次壁外層を傷つけた未解繊の前処理パルプと、セルロース非晶領域膨潤剤を、二軸押出機に添加し、押出機中で解繊するという技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2016 - 104874 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2013 / 133093 号

【特許文献 3】特開 2008 - 297364 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 42283 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

セルロースは上述の通り、樹脂中に微分散させることにより、樹脂組成物の伸張粘度を向上させるため、溶融状態で延伸がかかる材料への期待が高まっている。この具体例としては、例えば、塗装用マスキング材が挙げられる。塗装用マスキング材は、自動車等の塗装において色を分けて塗装する必要がある場合、所望の部分にのみ塗装する目的で、塗装を施さない部位に使用される消費材である。塗装用マスキング材は、通常、押出成形等でシート状に成形され、その後、二次加工と呼ばれる真空成形を実施し、被塗装物の塗装のマスキングに適した形状に成形される。真空成形には、伸張時に高粘度が要求されるため、この特性発現のため、樹脂の高分子量化や、分岐ポリマーの少量配合といった試みが行われてきている。

【0007】

ところが、近年、自動車のデザインには、斬新さが求められてきており、鋭角な部分としなやかな曲線を併せ持つようなパーツのデザインが増えつつある。このような複雑化する形状に対応するため、更に高延伸に追従可能な樹脂が求められるようになってきているが、従来のような樹脂の高粘度化のアプローチでは生産性が大きく低下するなどの課題が明確になってきている。そのため、樹脂を高粘度化させるのではなく、セルロースを微分散させることで伸張粘度を向上させる手法に注目が集まっている。

【0008】

しかしながら、これまでの技術においては、ナノオーダーに分散された分散液からスラリーを乾燥する工程で、セルロースの凝集が発生し、微分散が達成できないという問題があった。また、押出機内での解繊では、十分な解繊効果を得るには非常に低い押出量で、時間をかけて処理する必要がある、生産性に極度に劣る上、押出機での解繊においてはスクリー部でのショートパスが発生し、十分に均一微分散した組成物が得られないといった課題があった。

【0009】

上述した、新たな高い要求に対して、これまでの技術ではセルロースの分散が必ずしも充分ではなかった。すなわち、セルロースと樹脂とを含む樹脂組成物中に混在する異物量が多いため、これらの要求に対応しきれておらず、現時点において、高い伸張粘度を発現可能なセルロース強化樹脂組成物を得るための製造方法は存在していない。

【0010】

本発明は、上記の課題を解決し、樹脂組成物中の異物量が極めて少なく、高度な要求に対応可能なほどの高い真空成形性を有するセルロース強化樹脂組成物を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意検討を進めた結果、セルロース含有樹脂組成物を製造するにあたり、水を主成分とする分散媒中にセルロースを分散させたセルロース分散液を、溶融状態にある熱可塑性樹脂中に、該溶融温度における分散媒の蒸気圧以上の圧力で添加し溶融混練した後、分散媒を除去する工程を実施することで、上記の課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0012】

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

[1] ポリオレフィン系樹脂と、セルロースとを含む樹脂組成物の製造方法であって

前記セルロースは、径が1 μm 未満のセルロースファイバー、径が1 μm 未満のセルロースウィスカー、又はこれらの混合物であり、

前記方法は、

水を主成分とする分散媒と、前記分散媒中に分散させたセルロースとを含むセルロース分散液を調製する第一の工程、

溶融状態にある熱可塑性樹脂中に前記セルロース分散液を添加し、溶融混練して混練物を得る第二の工程、及び

第二の工程で得られた混練物から分散媒を除去して樹脂組成物を得る第三の工程、をこの順に含み、

第二の工程におけるセルロース分散液の添加を、前記溶融状態にある熱可塑性樹脂の温度における水の蒸気圧以上の圧力で実施する、樹脂組成物の製造方法。

[2] 樹脂組成物中のポリオレフィン系樹脂の比率が、樹脂組成物100質量%に対して50~99質量%である、上記態様1に記載の樹脂組成物の製造方法。

[3] 前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと - オレフィンとの共重合体、エチレン - プロピレンターポリマー、及びこれらの混合物から選ばれる1種以上である、上記態様1又は2に記載の樹脂組成物の製造方法。

[4] 第一の工程で得られたセルロース分散液中のセルロースの比率が、セルロース分散液100質量%に対して1~30質量%である、上記態様1~3のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[5] 第一の工程で得られた前記セルロース分散液中で前記セルロースが径1 μm 未満で分散している、上記態様1~4のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[6] 第三の工程における分散媒の除去の少なくとも一部が、減圧状態にて実施される、上記態様1~5のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[7] 第二の工程及び第三の工程が、同一の押出機で引き続いて実施される上記態様1~6のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂へのセルロースの分散性に優れ、高い伸張粘度を有する樹脂組成物を得ることができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、実施例におけるカップ状真空成形片の作製方法を説明する概略図である

10

20

30

40

50

。

【発明を実施するための形態】

【0015】

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

【0016】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂と、セルロースを含む樹脂組成物の製造方法である。本製造方法は、第一の工程、第二の工程及び第三の工程を含む。以下、順に説明する。

【0017】

10

第一の工程

本製造方法においては、セルロースを、水を主成分とする分散媒中に分散させ、セルロース水分散液を調製する第一の工程が必要である。ここで、使用するセルロースは、いずれのものでも構わないが、樹脂組成物中に微分散させるためには、微細なセルロースであることが望ましい。より具体的には、ナノメートルサイズ、すなわち径が $1\mu\text{m}$ 未満であることが望ましい。また、セルロースの種類としては、セルロースファイバー、セルロースウィスカー又はこれらの混合物であることがより好ましい。

【0018】

本開示で組成物中に含まれる、セルロースの「長さ」(L)及び「径」(D)は、例えばセルロースウィスカーにおいては長径及び短径に、またセルロースファイバーにおいては繊維長及び繊維径に、それぞれ相当する。伸張粘度を効果的に向上させる観点からセルロースウィスカー及びセルロースファイバーとしては、それぞれ、径がナノメートルサイズ、すなわち $1\mu\text{m}$ 未満である必要がある。本発明でより好適に使用可能なセルロースウィスカー及びセルロースファイバーの各々は、その径が 500nm 以下のものである。好ましいセルロースの径の上限は、 450nm であり、より好ましくは 400nm であり、更により好ましくは 350nm であり、最も好ましくは 300nm である。

20

【0019】

特に好ましい態様において、セルロースウィスカーの径は、好ましくは 20nm 以上、より好ましくは 30nm 以上であり、好ましくは 500nm 以下、より好ましくは 450nm 以下、更に好ましくは 400nm 以下、更により好ましくは 350nm 以下であり、最も好ましくは 300nm 以下である。

30

【0020】

また、特に好ましい態様において、セルロースファイバーの径は、好ましくは 1nm 以上であり、より好ましくは 5nm 以上であり、更により好ましくは 10nm 以上であり、特に好ましくは 15nm 以上であり、最も好ましくは 20nm 以上であり、好ましくは 450nm 以下であり、より好ましくは 400nm 以下であり、更に好ましくは 350nm 以下であり、更により好ましくは 300nm 以下であり、最も好ましくは 250nm 以下である。

【0021】

樹脂組成物の伸張粘度を効果的に向上させるためには、セルロースの径を上述の範囲内にすることが望ましい。

40

【0022】

本発明におけるセルロースウィスカーとは、パルプ等を原料とし、これを裁断後、塩酸や硫酸といった酸中でセルロースの非晶部分を溶解した後に残留する結晶質のセルロースを指す。

【0023】

また、セルロースファイバーは、パルプ等を 100 以上の熱水等で処理し、ヘミセルロース部分を加水分解して脆弱化したのち、高圧ホモジナイザー、マイクロフリユイダイザー、ボールミルやディスクミルといった粉碎法により解繊したセルロース、及び、粉碎等の強力な機械的解繊ではなくTEMPO酸化法、有機溶剤中でのセルロースファイバー

50

水酸基の化学変性等により解繊されたセルロースファイバー、及び、解繊後に水酸基を化学変性により修飾した変性セルロースファイバーも包含する。

【0024】

セルロースウィスカの好ましい長さ／径比率（ L/D 比）は30未満である。セルロースウィスカの L/D 上限は、好ましくは25であり、より好ましくは20であり、より好ましくは15であり、更により好ましくは10であり、最も好ましくは5である。下限は特に限定されないが、1を超えていればよい。樹脂組成物に適度な流動性を付与するためには、セルロースウィスカの L/D 比は上述の範囲内にあることが望ましい。

【0025】

セルロースファイバーの L/D 下限は、好ましくは30であり、より好ましくは50であり、より好ましくは80であり、更により好ましくは100であり、特に好ましくは120であり、最も好ましくは150である。上限は特に限定されないが、樹脂組成物の溶融粘度を高くし過ぎない観点から好ましくは1000以下である。

【0026】

本開示で、セルロースウィスカ及びセルロースファイバーの各々の長さ、径、及び L/D 比は、セルロースウィスカ及びセルロースファイバーの各々の水分散液を、高剪断ホモジナイザー（例えば日本精機（株）製、商品名「エクセルオートホモジナイザーED-7」）を用い、処理条件：回転数15,000rpm×5分間で分散させた水分散体を、0.1～0.5質量％まで純水で希釈し、マイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとし、高分解能走査型顕微鏡（SEM）又は原子間力顕微鏡（AFM）で計測して求める。具体的には、少なくとも100本のセルロースが観測されるように倍率が調整された観察視野にて、無作為に選んだ100本のセルロースの長さ（ L ）及び径（ D ）、並びに比（ L/D ）を算出することで確認が可能である。本開示のセルロースの長さ及び径とは、計100本のセルロースの数平均値である。セルロースウィスカ及びセルロースファイバーの各々について、長さ（ L ）の数平均値、径（ D ）の数平均値、及び比（ L/D ）の数平均値を算出して、本開示の、セルロースウィスカ及びセルロースファイバーの各々の長さ、径、及び L/D 比とする。また、本開示において、セルロースウィスカとセルロースファイバーとを、比（ L/D ）が30未満のものをセルロースウィスカ、30以上のものをセルロースファイバーと分類することで互いに区別することもできる。

【0027】

又は、組成物中のセルロースウィスカ及びセルロースファイバーの各々の長さ、径、及び L/D 比は、固体である組成物を測定サンプルとして、上述の測定方法により測定することで確認することができる。

【0028】

又は、組成物中のセルロースウィスカ及びセルロースファイバーの各々の長さ、径、及び L/D 比は、組成物の樹脂成分を溶解できる有機又は無機の溶媒に組成物中の樹脂成分を溶解させ、セルロースを分離し、前記溶媒で十分に洗浄した後、溶媒を純水に置換した水分散液を調製し、セルロース濃度が0.1～0.5質量％となるように純水で希釈し、マイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとして上述の測定方法により測定することで確認することができる。この際、測定するセルロースは無作為に選んだ L/D が30以上のセルロースファイバー100本以上と、 L/D が30未満のセルロースウィスカ100本以上の、合計200本以上での測定を行う。

【0029】

本発明で好適に使用可能なセルロースウィスカは、結晶化度が55％以上のセルロースウィスカである。結晶化度がこの範囲にあると、セルロースウィスカ自体の力学物性（強度、寸法安定性）が高まるため、樹脂に分散した際に、樹脂組成物の強度、寸法安定性が高くなる傾向にある。

【0030】

セルロースウィスカの結晶化度は、好ましくは60％以上であり、より好ましい結晶

10

20

30

40

50

化度の下限は 65% であり、更により好ましくは 70% であり、最も好ましくは 80% である。セルロースウィスカーの結晶化度は高いほど好ましい傾向にあるので、上限は特に限定されないが、生産上の観点から 99% が好ましい上限である。

【0031】

また、セルロースファイバーは、結晶化度が 55% 以上のセルロースファイバーが好適に使用可能である。結晶化度がこの範囲にあると、セルロースファイバー自体の力学物性（強度、寸法安定性）が高まるため、樹脂に分散した際に、樹脂組成物の強度、寸法安定性が高くなる傾向にある。より好ましい結晶化度の下限は、60% であり、更により好ましくは 70% であり、最も好ましくは 80% である。セルロースファイバーの結晶化度についても上限は特に限定されず、高い方が好ましいが、生産上の観点から好ましい上限は 99% である。

10

【0032】

セルロースウィスカー及びセルロースファイバーの結晶化度は、これらセルロースの製造時の非晶部分の除去度合に左右されるが、非晶部分の除去度合が高くなるような製造条件においてはリグニン等の不純物の除去度合も高くなる。リグニン等の不純物の残存量が多いと、樹脂組成物の加工時の熱により変色をきたすことがあるため、押出加工時及び成形加工時の樹脂組成物の変色を抑制する観点から、セルロースウィスカー及びセルロースファイバーの結晶化度は上述の範囲内にすることが望ましい。

【0033】

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

20

結晶化度 (%) = $\left(\left[2\theta \text{ / deg.} = 22.5 \text{ の } (200) \text{ 面に起因する回折強度} \right] - \left[2\theta \text{ / deg.} = 18 \text{ の非晶質に起因する回折強度} \right] \right) / \left[2\theta \text{ / deg.} = 22.5 \text{ の } (200) \text{ 面に起因する回折強度} \right] \times 100$

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

結晶化度 (%) = $h_1 / h_0 \times 100$

30

【0034】

セルロースの結晶形としては、Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型、Ⅳ型などが知られており、Ⅰ型及びⅡ型のセルロースは汎用されている一方、Ⅲ型及びⅣ型のセルロースは実験室スケールでは得られているものの工業スケールでは汎用されていない。本発明で用いるセルロースとしては、構造上の可動性が比較的高く、当該セルロースを樹脂に分散させることによって線膨張係数がより低く、引っ張り、曲げ変形時の強度及び伸びがより優れた樹脂コンポジットが得られることから、セルロースⅠ型結晶又はセルロースⅡ型結晶を含有するセルロースが好ましく、セルロースⅠ型結晶を含有し、かつ結晶化度が 55% 以上のセルロースがより好ましい。

【0035】

40

セルロースウィスカーの重合度は、好ましくは 100 以上、より好ましくは 120 以上であり、より好ましくは 130 以上であり、より好ましくは 140 以上であり、より好ましくは 150 以上、好ましくは 300 以下、より好ましくは 280 以下、より好ましくは 270 以下、より好ましくは 260 以下、より好ましくは 250 以下である。また、セルロースファイバーの重合度は、好ましくは 400 以上、より好ましくは 420 以上であり、より好ましくは 430 以上、より好ましくは 440 以上、より好ましくは 450 以上であり、好ましくは 2500 以下、より好ましくは 2300 以下、より好ましくは 2200 以下、より好ましくは 2100 以下、より好ましくは 2000 以下である。押出成形における加工性と、成形体の機械的特性発現の観点から、セルロースウィスカー及びセルロースファイバーの重合度は高すぎない方が好ましく、機械的特性発現の観点からは低すぎない

50

ことが望まれる。

【0036】

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

【0037】

セルロースの重合度（すなわち平均重合度）を制御する方法としては、加水分解処理等が挙げられる。加水分解処理によって、セルロース繊維質内部の非晶質セルロースの解重合が進み、平均重合度が小さくなる。また同時に、加水分解処理により、上述の非晶質セルロースに加え、ヘミセルロースやリグニン等の不純物も取り除かれるため、繊維質内部が多孔質化する。それにより、後記の押出工程等、機械的せん断を与える工程において、セルロース成分が機械処理を受けやすくなり、セルロース成分が微細化されやすくなる。

【0038】

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

【0039】

本発明の実施形態におけるセルロースウィスカー及びセルロースファイバーは、セルロースが基本骨格中に持つ水酸基を、化学変性により修飾した変性体も包含する。セルロースの好ましい変性基の付加方法としては、エステル化、酸無水物化、エーテル化、シリル化、カチオン化、リン酸化、カルボキシアルキル化、硫酸化等が挙げられるが、これらの中でも、エステル化、酸無水物化、エーテル化がより好ましい。これらの中でも生産時の環境負荷が少なく、経済的に優れるといった観点より、エステル化が最も好ましく、エステル化の中でも、アセチル化が最も好ましい。

【0040】

第一の工程において用いる分散媒は、水を主成分とする分散媒である。ここでいう、水を主成分とするとは、分散媒中に占める水の割合が50質量%以上である状態である。水以外の分散媒としては、例えば、水と相溶の有機溶剤、水と非相溶の有機溶剤、界面活性剤等が例示可能である。

【0041】

水と相溶の有機溶剤は、水とあらゆる組成範囲で混和する有機溶剤だけではなく、ある特定の組成範囲で混和する有機溶剤も包含する。具体例を挙げると、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルスルフォキシド、酢酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】

また、水に非相溶な有機溶剤とは、水に対する溶解度が1質量%以下で、ほとんど溶解しない有機溶剤を指す。具体例を挙げると、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘプタン等が挙げられ

10

20

30

40

50

るが、これらに限定されるものではない。

【0043】

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

【0044】

陰イオン系界面活性剤としては、脂肪酸系（陰イオン）として、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウム等が挙げられ、直鎖アルキルベンゼン系として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、高級アルコール系（陰イオン）として、アルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム等が挙げられ、アルファオレフィン系としてアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム等、ノルマルパラフィン系としてアルキルスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、それらを1種又は2種以上を混合して使用することも可能である。

10

【0045】

非イオン系界面活性剤としては、脂肪酸系（非イオン）として、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の糖脂質、脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられ、高級アルコール系（非イオン）としてポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられ、アルキルフェノール系としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられ、それらを1種又は2種以上を混合して使用することも可能である。

20

【0046】

両性イオン系界面活性剤としては、アミノ酸系として、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウム等が挙げられ、ベタイン系としてアルキルベタイン等が挙げられ、アミノオキシド系としてアルキルアミノオキシド等が挙げられ、それらを1種又は2種以上を混合して使用することも可能である。

【0047】

陽イオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩系として、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等が挙げられ、それらを1種又は2種以上を混合して使用することも可能である。

30

【0048】

界面活性剤は、油脂の誘導体であってよい。油脂としては、脂肪酸とグリセリンとのエステルが挙げられ、通常は、トリグリセリド（トリ-O-アシルグリセリン）の形態を取るものをいう。脂肪油で酸化を受けて固まりやすい順に乾性油、半乾性油、不乾性油と分類され、食用、工業用など様々な用途で利用されているものを用いることができ、例えば以下のものを、1種又は2種以上併用して用いることができる。

【0049】

油脂としては、動植物油として、例えば、テルピン油、トール油、ロジン、白絞油、コーン油、大豆油、ゴマ油、菜種油（キャノーラ油）、こめ油、糠油、椿油、サフラワー油（ベニバナ油）、ヤシ油（パーム核油）、綿実油、ひまわり油、エゴマ油（荏油）、アマニ油、オリーブオイル、ピーナッツオイル、アーモンドオイル、アボカドオイル、ヘーゼルナッツオイル、ウォルナッツオイル、グレープシードオイル、マスタードオイル、レタス油、魚油、鯨油、鮫油、肝油、カカオバター、ピーナッツバター、パーム油、ラード（豚脂）、ヘット（牛脂）、鶏油、兔脂、羊脂、馬脂、シュマルツ、乳脂（バター、ギー等）、硬化油（マーガリン、ショートニングなど）、ひまし油（植物油）等が挙げられる。

40

【0050】

特に好ましい態様において、界面活性剤は、ロジン誘導体、アルキルフェニル誘導体、ビスフェノールA誘導体、ナフチル誘導体、スチレン化フェニル誘導体、及び硬化ひまし油誘導体からなる群より選択される1種以上である。

【0051】

50

セルロースを、水を主成分とする分散媒中に分散させたセルロース分散液は、種々の方法で得ることが可能である。具体例を挙げると、原料となるパルプ等を100以上の熱水等で処理し、ヘミセルロース部分を加水分解して脆弱化したのち、高圧ホモジナイザー、マイクロフリュイダイザー、ボールミルやディスクミルといった粉碎法により解繊する方法、原料となるパルプ等を裁断し、塩酸や硫酸といった酸中で、セルロースの非晶部分を溶解したのち、中和する方法、原料パルプ等を粉碎、100以上の熱水等で処理し、脱水して得られたパルプを攪拌機で攪拌し、有機溶剤等の雰囲気下、ビーズミル等で解繊修飾した後、溶剤を水置換する方法等が挙げられる。

【0052】

また、上述のように調製されたセルロース分散液を、せん断条件下で乾燥処理し、粉末状セルロースとして取得した後、所望のセルロース濃度となるようブレンドし、分散媒とともに高圧ホモジナイザー、マイクロフリュイダイザー、ボールミルやディスクミルといったせん断を与える装置条件下でせん断を与え、再分散させる方法も好適に使用可能である。

10

【0053】

セルロース分散液の好ましいセルロース比率は、セルロース分散液を100質量%としたとき、1～30質量%である。より好ましい量は、用いるセルロースの種類及びその比率によって異なる。

【0054】

具体的には、セルロース種がセルロースファイバー単独の場合、下限量は、より好ましくは1.5質量%であり、更に好ましくは2.0質量%であり、更により好ましくは2.5質量%であり、最も好ましくは3.0質量%である。また、添加効率を考えればセルロース比率は高い方が好ましいが、取扱い性の面から、上限量は、より好ましくは25質量%であり、更に好ましくは23質量%であり、更により好ましくは20質量%であり、最も好ましくは18質量%である。

20

【0055】

またセルロース種がセルロースウィスカー単独の場合、下限量は、より好ましくは4質量%であり、更に好ましくは6質量%であり、更により好ましくは8質量%であり、最も好ましくは10質量%である。また、上限値は、より好ましくは29質量%であり、更に好ましくは28質量%であり、更により好ましくは27質量%であり、最も好ましくは25質量%である。

30

【0056】

なお、セルロース種がセルロースファイバーとセルロースウィスカーの混合物の場合、好ましい量比は、上述の間をとる。具体的には、下限量は、より好ましくは1.5質量%であり、更に好ましくは2.0質量%であり、更により好ましくは2.5質量%であり、最も好ましくは3.0質量%であり、上限量は、より好ましくは29質量%であり、更に好ましくは28質量%であり、更により好ましくは27質量%であり、最も好ましくは25質量%である。

【0057】

上述の下限量以上とすることにより、高濃度のセルロースを含有する樹脂組成物を得やすくなり、上限量以下とすることで、ポンプでのセルロース分散液の移送がしやすくなるという利点を発現しやすくなる。

40

【0058】

第二の工程

本製造方法においては、第一の工程に引き続いて実施される、熔融状態にあるポリオレフィン系樹脂中にセルロース分散液を添加して熔融混練することで混練物を得る第二の工程が必要である。

【0059】

第二の工程において、セルロース分散液の添加は、熔融したポリオレフィン系樹脂の温度（すなわち、熔融状態の熱可塑性樹脂にセルロース分散液を添加する時点での当該ポリ

50

オレフィン系樹脂の温度)における水の蒸気圧以上の圧力で実施することが重要である。このとき、分散液は分散媒の乾燥なくポリオレフィン系樹脂中に分散される。したがって、セルロース分散液中に安定的に微分散しているセルロースは、分散媒がなくなること(すなわち、乾燥されること)なく、微分散された状態のまま溶融樹脂と混練されることとなり、結果的に、熱可塑性樹脂中にセルロースが高度に分散した樹脂組成物が得られる。

【0060】

第二の工程において、溶融したポリオレフィン系樹脂の温度における水の蒸気圧以上の圧力でセルロース分散液を添加することで、得られる樹脂組成物に十分な伸張粘度を発現させることができ、真空成形等の際に、成形品のやぶれ等の発生を抑制することができる。

10

【0061】

第二の工程の具体例としては、例えば、オートクレープ状の加圧可能な装置内で、溶融したポリオレフィン系樹脂が攪拌されている中に、溶融したポリオレフィン系樹脂の温度における水の蒸気圧以上の圧力でセルロース分散液を液添添加する方法や、押出機中でポリオレフィン系樹脂を溶融し混練している状態の中へ、溶融したポリオレフィン系樹脂の温度における水の蒸気圧以上の圧力でセルロース分散液を液添添加する方法が挙げられるが、商業的な生産を意図した場合、押出機を用いる方法がより好ましい。また、押出機の中でも二軸押出機がより好ましく使用可能である。

【0062】

二軸押出機を用いる際には、セルロース分散液を添加する位置での圧力を、溶融したポリオレフィン系樹脂の温度における水の蒸気圧以上とするために、添加位置の前後には圧力に耐える樹脂のシール部分を形成することが望ましい。樹脂のシール可能な圧力は、その部位におけるスクリーパーツの選択と、押出機を流れるポリオレフィン系樹脂量、及びスクリーの回転数によりコントロールできる。

20

【0063】

より具体的な例を挙げると、例えば、スクリーパーツとしては、シールリングと呼ばれる樹脂の流路を急激に狭めるスクリーパーツ(以下、単にSRと呼ぶことがある。)を配する方法、反時計回りスクリー(逆送りタイプスクリー:以下単にLSと呼ぶことがある。)を配する方法、反時計回りニーディングディスク(逆送りタイプニーディングディスク:以下、単にLKBと呼ぶことがある。)を配する方法、ニュートラルニーディングディスク(無搬送タイプニーディングディスク:以下、単にNKBと呼ぶことがある。)を配する方法、及び、これらスクリーの組み合わせが好ましく使用可能である。反時計回りニーディングディスクにおいては、1パーツ中に、複数のディスクが一定の角度でズレながら逆送り方向に配されており、その隣のディスクとの角度が小さく、各ディスクの厚みが薄く、1パーツにより多数のディスクがある方が、シール性に優れる傾向にある。より好ましいデザインとしては、少なくともLSを複数個連続で並べることが挙げられる。

30

【0064】

(ポリオレフィン系樹脂)

本発明において使用されるポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと - オレフィンとの共重合体(例えばエチレンとプロピレンの共重合体)、エチレン-プロピレンターポリマー、及びこれらの混合物から選ばれる1種以上が例示されるが、これらに限定されるものではない。

40

【0065】

本発明において使用されるポリオレフィン系樹脂は、オレフィン類(例えば - オレフィン類)やアルケン類をモノマー単位として重合して得られる高分子である。具体例としては、低密度ポリエチレン(例えば線状低密度ポリエチレン)、高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどに例示されるポリエチレンと称されるエチレン系(共)重合体、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などに例示されるエチレン-プロピレンターポリマー等のポ

50

リプロピレン系（共）重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - グリシジルメタクリレート共重合体などに代表されるエチレンなど - オレフィンの共重合体等が挙げられる。

【0066】

コスト及びリサイクル性の観点より、最も好ましいポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン系（共）重合体が挙げられる。特に、ISO 1133に準拠して230、荷重21.2Nで測定されたメルトマスフローレイト（MFR）が、0.5g/10分以上30g/10分以下であるポリプロピレンが好ましい。MFRの下限値は、より好ましくは0.7g/10分であり、更により好ましくは0.9g/10分であり、最も好ましくは1g/10分である。また、上限値は、より好ましくは25g/10分であり、更により好ましくは20g/10分であり、最も好ましくは18g/10分である。MFRは、組成物の靱性向上の観点から上記上限値を超えないことが望ましく、組成物の真空成形性の観点から上記下限値を下回らないことが望ましい。

10

【0067】

また、セルロースとの親和性を高めるため、酸変性されたポリオレフィン系樹脂も好適に使用可能である。この際の酸としては、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸及びこれらの無水物、並びにクエン酸等のポリカルボン酸、から適宜選択可能である。これらの中でも好ましいのは、変性率の高めやすさから、マレイン酸又はその無水物である。変性方法については特に制限はないが、過酸化物の存在下/非存在下で融点以上に加熱して溶融混練する方法が一般的である。酸変性するポリオレフィン樹脂としては前出のポリオレフィン系樹脂はすべて使用可能であるが、ポリプロピレンが中でも好適に使用可能である。酸変性されたポリプロピレンは、単独で用いても構わないが、組成物としての変性率を調整するため、変性されていないポリプロピレンと混合して使用することがより好ましい。この際のすべてのポリプロピレンに対する酸変性されたポリプロピレンの割合は、0.5質量%～50質量%である。より好ましい下限は、1質量%であり、更に好ましくは2質量%、更により好ましくは3質量%、特に好ましくは4質量%、最も好ましくは5質量%である。また、より好ましい上限は、45質量%であり、更に好ましくは40質量%、更により好ましくは35質量%、特に好ましくは30質量%、最も好ましくは20質量%である。セルロースとの界面強度を維持するためには、下限以上が好ましく、樹脂としての延性を維持するためには、上限以下が好ましい。

20

30

【0068】

酸変性されたポリプロピレンの、ISO 1133に準拠して230、荷重21.2Nで測定したときの好ましいメルトマスフローレイト（MFR）は、セルロース界面との親和性を高めるため、10g/10分以上であることが好ましい。より好ましい下限は20g/10分であり、更により好ましくは30g/10分、最も好ましくは50g/10分である。上限は特に限定されないが、機械的強度の維持から好ましい上限は200g/10分である。MFRをこの範囲内とすることにより、セルロースと樹脂との界面に酸変性されたポリプロピレンが存在しやすくなるという利点を享受できる。

【0069】

一態様において、ポリオレフィン系樹脂の融点は、好ましくは50～200である。融点の下限の好ましい例は、熱による変形の抑制の観点から、80、又は90、又は100、又は110であり、融点の上限の好ましい例は、変色抑制の観点から、190、又は180、又は170である。

40

【0070】

第二の工程において、溶融混練温度は、ポリオレフィン系樹脂の融点よりも10以上高い温度とされることが好ましい。

【0071】

第三の工程

本発明においては、第二の工程に引き続き、第二の工程で得られた混練物から水を主成分とする分散媒を除去する第三の工程を設ける必要がある。

50

【0072】

この第三の工程における分散媒の除去は、第二の工程での加圧状態から大気圧への開放による、分散媒の蒸発によって実現できるが、これに加えて、第三の工程の一部を大気圧未満の減圧状態にて実施してもよい。第三の工程の少なくとも一部を大気圧未満の減圧状態で行う方法がより好ましい。

【0073】

この第三の工程の具体例としては、例えば、オートクレーブ装置内で行う製法においては、溶融状態のポリオレフィン系樹脂中にセルロース分散液を液添添加した後、オートクレーブのバルブを開放して、内圧を下げていく方法、押出機を用いる製法においては、第二の工程の下流側で、蒸発した分散媒を大気解放ベント経由で除去する方法や、減圧吸引等で強制的に分散媒等を除去する方法が挙げられるが、商業的な生産を意図した場合、押出機を用いる方法がより好ましい。また、押出機の中でも、二軸押出機がより好ましく使用可能である。

10

【0074】

第三の工程において、大気圧未満の減圧状態とすることで、真空成形時のガスの発生を抑制し、金型の転写性が高まるという副次的な効果をもたらすことが可能となる。これは、混練物中に含まれる揮発成分が、減圧下で除去されるためであると考えられる。

【0075】

第三の工程で混練物から分散媒を除去することにより、目的の樹脂組成物が得られる。

【0076】

本発明の製造方法で得られる樹脂組成物における、ポリオレフィン系樹脂の好ましい比率は、40～99質量%である。下限量は、より好ましくは50質量%、更に好ましくは60質量%、更により好ましくは70質量%、特に好ましくは80質量%、最も好ましくは90質量%である。好ましい上限は、98質量%であり、より好ましい上限は、97質量%であり、特に好ましい上限は、95質量%である。

20

【0077】

本発明の製造方法で得られる樹脂組成物における、セルロースの好ましい比率は、1～60質量%である。下限量は、より好ましくは2質量%、更に好ましくは3質量%、特に好ましくは5質量%である。上限量は、より好ましくは50質量%、更に好ましくは40質量%、更により好ましくは30質量%、特に好ましくは20質量%、最も好ましくは10質量%である。

30

【0078】

本発明に係る製造方法を採用することにより、樹脂組成物に含まれるセルロースが少量であっても高い伸張粘度を発現することが可能となる。

【0079】

また、本発明では、上記した成分のほかに、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。これら付加的成分の添加量は、樹脂組成物合計量を100質量部としたとき15質量部を超えない範囲であることが望ましい。

【0080】

付加的成分の例としては、追加の熱可塑性樹脂、無機フィラー（タルク、カオリン、ゾノライト、ワラストナイト、チタン酸カリウム、ガラス繊維など）、無機フィラーと樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤（ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機リン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム、赤燐など）、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤（オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、三酸化アンチモン等の難燃助剤、着色用カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、各種過氧化物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

40

【0081】

本発明の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂中にセルロースを高度に分散させることが可能となるため、得られる樹脂組成物の伸張粘度を向上させ、溶融状態で延伸がかかる材

50

料等に使用可能である。具体的には、大型のシート成形、ブロー成形、真空成形及びインフレーション成形等で成形される、種々の大型部品用途に好適に使用可能である。もちろん、通常の射出成型品においても、セルロースの高い分散性によって安定した物性が得られるため、信頼性が要求される自動車外装材、シャーシ等の構造部材、内装部材、ギア等の駆動部材等に好適に使用可能である。

【実施例】

【0082】

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

【0083】

[原料及び評価方法]

以下に、使用した原料及び評価方法について説明する。

【0084】

ポリオレフィン系樹脂

ポリプロピレン（以下、単位PPと称す。）

ノバテックPP（日本ポリプロ株式会社） E A 7 A D（MFR = 1.4 g / 10分

）

低密度ポリエチレン（以下、単にLDPEと称す）

サンテックLD（旭化成株式会社） B 1 6 1（MFR = 1.4 g / 10分）

エチレン-ブテン共重合体（以下、単にPEBと称す）

クレオレックス（旭化成株式会社） K 4 1 2 5（MFR = 2.5 g / 10分）

無水マレイン酸変性ポリプロピレン（以下、単にMPPと称す。）

ノバテックPP（日本ポリプロ株式会社）製 MA 3（MFR = 1.1 g / 10分）100質量部に対し、無水マレイン酸2質量部、パーヘキサ25Bを0.05重量部配合し、200に設定した二軸押出機にて熔融混練を実施し、減圧吸引で遊離の無水マレイン酸を除去し、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを得た。得られたMPPのMFRは、2.5 g / 10分であった。また、無水マレイン酸付加率を、赤外線吸収スペクトルの特性吸収帯の吸光度比で、あらかじめ作成したおいた検量線により求めたところ、0.89質量%であった。

【0085】

評価方法

<セルロースの重合度>

「第14改正日本薬局方」（廣川書店発行）の結晶セルロース確認試験（3）に規定される銅エチレンジアミン溶液による還元比粘度法により測定した。

<セルロースの結晶形、結晶化度>

X線回折装置（株式会社リガク製、多目的X線回折装置）を用いて粉末法にて回折像を測定（常温）し、Segal法で結晶化度を算出した。また、得られたX線回折像から結晶形についても測定した。

【0086】

<セルロースのL/D>

セルロースを、1質量%濃度で純水懸濁液とし、高剪断ホモジナイザー（日本精機（株）製、商品名「エクセルオートホモジナイザーED-7」、処理条件：回転数15,000rpm×5分間）で分散させた水分散体を、0.1~0.5質量%まで純水で希釈し、マイカ上にキャストし、風乾したものの粒子像を原子間力顕微鏡（AFM）で観察した。粒子像の長径（L）及び短径（D）を計測し、更にこれらの値から比（L/D）を求め、100個~150個の粒子の平均値として算出した。

【0087】

<セルロースの平均径>

セルロースを固形分40質量%として、プラネタリーミキサー（（株）品川工業所製、商品名「5DM-03-R」、攪拌羽根はフック型）中において、126rpmで、室温常圧下で30分間混練した。次いで、固形分0.5質量%の濃度で純水懸濁液とし、高剪

10

20

30

40

50

断ホモジナイザー（日本精機（株）製、商品名「エクセルオートホモジナイザー E D - 7」、処理条件：回転数 15,000 rpm × 5 分間）で分散させ、遠心分離（久保田商事（株）製、商品名「6800 型遠心分離器」、ロータータイプ R A - 400 型、処理条件：遠心力 39200 m²/s で 10 分間遠心した上澄みを採用し、更に、この上澄みについて、116000 m²/s で 45 分間遠心処理する。）した。遠心後の上澄み液を用いて、レーザー回折/散乱法粒度分布計（堀場製作所（株）製、商品名「L A - 910」、超音波処理 1 分間、屈折率 1.20）により得られた体積頻度粒度分布における積算 50% 粒子径（体積平均粒子径）を測定し、この値を平均径とした。

【0088】

< 樹脂組成物中の異物量 >

樹脂組成物ペレットを、I S O の多目的試験片の形状に射出成形した後、該成形片の中央部を、高分解能 3 D X 線顕微鏡（n a n o 3 D X : リガク社製）を用いて、X 線管電圧 40 k V、管電流 30 m A 条件、成形片中央部の 600 立方 μ m を対象に、C T 測定を実施した。投影数は 1000 枚とし、露光時間は 1 枚当たり 24 秒とした。この時の空間分解能は 0.54 μ m / ピクセルであった。得られたデータは O t s u 法にて二値化し、組成物中に物体として検出された体積を、全体体積で除して、異物量として算出した。この場合、仮にセルロースを 10 体積% 配合して、その半分が空間分解能以上の凝集体として組成物内に存在していた場合、5 体積% が異物として計算されることとなる。

【0089】

< 真空成形性 >

樹脂組成物ペレットを、幅約 15 c m のシートが成形可能な単軸シート押出機を用いて、シリンダー温度及びダイ温度を 200 に設定、ダイ厚みを 0.6 m m に調整し、吐出量が 30 k g / h r となるようスクリー回転数を調節し、引き取りローラーの回転速度を調節し、厚み約 0.4 m m、長さ約 300 m m のシートを得た。このときのシートの幅は、約 140 ~ 145 m m であった。

【0090】

図 1 は、実施例におけるカップ状真空成形片の作製方法を説明する概略図である。真空成形性の評価として、得られたシートを 200 m m の長さに切断し、真空成形機での成形を実際に行った。真空成形機の金型は、幅 70 m m、長さ 80 m m、深さ 30 m m の四角いカップ形状の成形片と幅 70 m m、長さ 80 m m、深さ 35 m m の四角いカップ形状の成形片を同時に成形できる金型であり、シート 1 の加熱投影面積は 240 c m² (20 c m × 12 c m) である。

【0091】

真空成形機のヒーター（図示せず）は 230 に設定し、予備加熱時間は 5 分とし、予備加熱終了後すぐに減圧吸引を実施して、シート 1 をシート押さえ部 2 で押さえながら真空成形を実施した。この予熱時間終了直後の樹脂の温度を非接触型赤外線温度計で測定したところ約 190 であった。得られたカップ状成形片の成形状態を目視で確認し以下の 4 段階で評価した。

【0092】

- 3 点：伸張部分の厚みが均一であり、きれいなカップ状成形片が得られた。
- 2 点：伸張部分の厚みに偏りがあるが、カップ状の成形片は得られた。
- 1 点：伸張部分に裂け目や穴が確認され、カップ状成形片が得られなかった。
- 0 点：予熱段階でシートに穴が開き、真空成形できなかった。

【0093】

押出機デザイン

押出機デザイン - 1

シリンダーブロック数が 13 個ある二軸押出機（S T E E R 社製 O M E G A 30 H、L / D = 60）のシリンダー 6 に圧力コントロール型の液体注入ノズルを設置し、シリンダー 1 を水冷、シリンダー 2 を 150、シリンダー 3 を 200、シリンダー 4 ~ 7 を 230、シリンダー 8 ~ 13 及びダイスを 200 に設定した。

【 0 0 9 4 】

押出機のスクリュースデザインは、シリンダー 1 及び 2 を搬送スクリュースのみで構成される搬送ゾーンとし、シリンダー 3 に上流側より 2 個の時計回りニーディングディスク（送りタイプニーディングディスク：以下、単に R K B と呼ぶことがある。）と、N K B 及び L K B を配して、樹脂溶融ゾーンとし、シリンダー 4 をシリンダー 2 と同様に搬送ゾーンとし、シリンダー 5 に S R と引き続いての L S を配して、液添ゾーン（シリンダー 6 ）上流側の溶融樹脂シールゾーンとし、シリンダー 6 の液体添加部分に攪拌効率を高めるため複数の N K B を配した。次いで、シリンダー 7 において、S R と引き続いての複数の L S を配することで、液添ゾーン下流側の溶融樹脂シールとした。シリンダー 8 は、搬送ゾーンとし、続くシリンダー 9 の上部は開口部とし、シリンダー 7 のシール部を超えて解放された樹脂から出た水蒸気を放出する脱蒸気ゾーンとした。更に、シリンダー 1 1 にて、R K B とそれに引き続いての 2 個の N K B と 1 個の L S を配した後、シリンダー 1 2 で減圧吸引が可能とした。その後シリンダー 1 3 の搬送ゾーンを経由してダイスよりストランド形状で押出し、水冷してペレタイズするデザインとした。

10

【 0 0 9 5 】

押出機デザイン - 2

押出機デザイン - 1 と同じ押出機を使用し、同じくシリンダー 6 に圧力コントロール型の液体注入ノズルを設置し、シリンダー 1 を水冷、シリンダー 2 を 8 0 、シリンダー 3 を 2 0 0 、シリンダー 4 ~ 1 3 及びダイスを 2 4 0 に設定した。

【 0 0 9 6 】

押出機のスクリュースデザインは、シリンダー 1 及び 2 が搬送スクリュースのみで構成される搬送ゾーンとし、シリンダー 3 に上流側より 2 個の R K B と、N K B 及び L K B を配して、樹脂溶融ゾーンとし、シリンダー 4 をシリンダー 2 と同様に搬送ゾーンとし、シリンダー 5 に 2 個の R K B と引き続いての 1 個の N K B を配した混練ゾーンとし、液添ゾーンから添加され蒸発した水蒸気が逆流しないようにし、シリンダー 6 の液体添加部分には、搬送スクリュースのみの構成とした。次いで、シリンダー 7 において、R K B と引き続いての 2 個の N K B を配して混練ゾーンとした。シリンダー 8 ~ 1 0 は、搬送ゾーンとし、シリンダー 1 1 にて、1 個の N K B と 1 個の L S を配した後、シリンダー 1 2 で減圧吸引が可能とした。その後シリンダー 1 3 の搬送ゾーンを経由してダイスよりストランド形状で押出し、水冷してペレタイズするデザインとした。

20

30

【 0 0 9 7 】

[実施例 1]

< 工程 1 > セルロースファイバー分散液を調製する工程

リントパルプを裁断後、オートクレーブを用いて、1 2 0 以上の熱水中で 3 時間加熱し、ヘミセルロース部分を除去した精製パルプを、圧搾し、純水中に固形分率が 1 . 5 重量%になるように叩解処理により高度に短繊維化及びフィブリル化させた後、そのままの濃度で高圧ホモジナイザー（操作圧：8 5 M P a にて 1 0 回処理）により解繊することにより解繊セルロースを得た。ここで、叩解処理においては、ディスクリファイナーを用い、カット機能の高い叩解刃（以下カット刃と称す）で 4 時間処理した後に解繊機能の高い叩解刃（以下解繊刃と称す）を用いて更に 1 . 5 時間叩解を実施し、セルロースファイバーを得た。得られたセルロースファイバーの特性を上述の方法で評価した。結果を下記に示す。

40

【 0 0 9 8 】

$$L / D = 3 0 0$$

$$\text{平均繊維径} = 9 0 \text{ nm}$$

$$\text{結晶化度} = 8 0 \%$$

$$\text{重合度} = 6 0 0$$

得られたセルロースファイバー分散液を遠心濾過して、固形分（セルロース）率が 5 重量%の分散液を得た。

【 0 0 9 9 】

50

< 工程 2 > 熔融樹脂中へのセルロース分散液を液添する工程

押出機デザイン - 1 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP と MPP の混合物を 1 . 4 k g / h の流量で供給した。この時のスクリー回転数は 3 0 0 r p m とした。

【 0 1 0 0 】

シリンダー 6 の液添ノズルの開放圧力を、2 3 0 における水の蒸気圧 (2 . 8 M P a) より高い 3 . 0 M P a に設定し、ポンプでセルロースファイバー分散液を送液し所定圧まで高め、2 0 0 c c / 分の流量で押出機に液添した。

【 0 1 0 1 】

< 工程 3 > 分散媒を除去する工程

押出機デザイン - 1 の押出機のシリンダー 1 2 での減圧吸引を実施せず、大気圧で解放 (ベントオープン) とし、押出し、セルロースファイバー含有量 5 質量 % の樹脂組成物ペレットを得た。

【 0 1 0 2 】

[実施例 2]

< 工程 1 > セルロースウィスカー分散液を調製する工程

市販 DP パルプ (平均重合度 1 6 0 0) を裁断し、1 0 % 塩酸水溶液中で、1 0 5 で 3 0 分間加水分解した。得られた酸不溶解残さを濾過、洗浄、p H 調整し、固形分濃度 1 4 重量 % 、p H 6 . 5 のセルロースウィスカー分散液を調製した。得られたセルロースウィスカーの特性を上述の方法で評価した。結果を下記に示す。

$$L / D = 1 . 6$$

$$\text{平均径} = 2 0 0 \text{ n m}$$

$$\text{結晶化度} = 7 8 \%$$

$$\text{重合度} = 2 0 0$$

< 工程 2 > 熔融樹脂中にセルロース分散液を液添する工程

押出機デザイン - 1 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP 及び MPP を 1 5 k g / h の流量で供給する以外は、実施例 1 と同様に実施した。

< 工程 3 > 分散媒を除去する工程

実施例 1 と同様にシリンダー 1 2 での減圧吸引を実施せず、大気圧で解放 (ベントオープン) とし、押出し、セルロースウィスカー含有量 1 0 質量 % の樹脂組成物ペレットを得た。

【 0 1 0 3 】

[実施例 3]

< 工程 1 > セルロース混合物分散液を調製する工程

実施例 1 の工程 1 で調製したセルロースファイバー分散液と、実施例 2 の工程 2 で調製したセルロースウィスカー分散液とを等量で混合し、攪拌機で 2 時間攪拌し、セルロース含有量が 9 . 5 質量 % のセルロース混合物分散液を調製した。

< 工程 2 > 熔融樹脂中にセルロース分散液を液添する工程

押出機デザイン - 1 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP 及び MPP を 1 0 . 2 k g / h の流量で供給する以外は、実施例 1 と同様に実施した。

< 工程 3 > 分散媒を除去する工程

実施例 1 と同様にシリンダー 1 2 での減圧吸引を実施せず、大気圧で解放 (ベントオープン) とし、押出し、セルロース含有量 1 0 質量 % の樹脂組成物ペレットを得た。

【 0 1 0 4 】

[実施例 4]

工程 3 のシリンダー 1 2 での減圧吸引を実施した以外はすべて実施例 3 と同様に実施した。

真空成形を実施したところ、表面平滑性に優れた真空成形体を得られた。押出の減圧吸引により組成物中の揮発分が除去されたことが要因と考えられる。

【 0 1 0 5 】

[実施例 5]

10

20

30

40

50

< 工程 1 > セルロースウィスカー分散液を調製する工程

実施例 2 の工程 1 で調製したセルロースウィスカー分散液 100 質量部に対し、水以外の分散媒として、界面活性剤として、ポリオキシエチレン硬化ひまし油エーテル（青木油脂工業株式会社製 ブラウノン RCW-20）を、4 質量部添加し、攪拌して、セルロースウィスカー分散液を調製した。セルロースウィスカーの特性は実施例 2 と同様である。

< 工程 2 > 熔融樹脂中にセルロース分散液を液添する工程

押出機デザイン - 1 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP 及び MPP を 14.6 kg/h の流量で供給する以外は、実施例 2 と同様に実施した。

< 工程 3 > 分散媒を除去する工程

実施例 2 と同様にシリンダー 12 での減圧吸引を実施せず、大気圧で解放（ベントオープン）とし、押出し、セルロースウィスカー含有量 10 質量%の樹脂組成物ペレットを得た。

10

【0106】

[実施例 6]

押出機デザイン - 1 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP 及び MPP に加え、LDPE を追加した以外はすべて実施例 3 と同様に実施した。

【0107】

[実施例 7]

押出機デザイン - 1 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP 及び MPP に加え、PEB を追加した以外はすべて実施例 3 と同様に実施した。

20

【0108】

[比較例 1]

工程 2 におけるシリンダー 6 の液添ノズルの開放圧力を、230 における水の蒸気圧より低い 2.3 MPa に変更した以外はすべて実施例 3 と同様に実施した。

【0109】

[比較例 2]

< 工程 1 > セルロースファイバー分散液を調製する工程

実施例 1 の工程 1 と同様に実施して、固形分（セルロース）率が 5 重量%の分散液を得た。

< 工程 2 > 熔融樹脂中にセルロース分散液を液添する工程

30

押出機デザイン - 2 の押出機を用いて、シリンダー 1 より、PP 及び MPP を 11.4 kg/h の流量で供給した。この時のスクリュウ回転数は 300 rpm とした。

シリンダー 6 の液添ノズルの開放圧力を、ゼロに設定し、実質的に圧力がかからない条件としてポンプでセルロースファイバー分散液を送液し、200 cc/分の流量で押出機に液添した。

< 工程 3 > 分散媒を除去する工程

押出機デザイン - 2 の押出機のシリンダー 12 での減圧吸引を実施せず、大気圧で解放（ベントオープン）とし、押出し、セルロースファイバー含有量 5 質量%の樹脂組成物ペレットを得た。

40

【0110】

[比較例 3]

工程 2 において、押出機デザイン - 2 の押出機を用いて、シリンダー 6 の液添ノズルの開放圧力を、ゼロに設定し、実質的に圧力がかからない条件としてポンプでセルロースファイバー分散液を送液した以外はすべて実施例 2 と同様に実施した。

【0111】

[比較例 4]

工程 2 において、押出機デザイン - 2 の押出機を用いて、シリンダー 6 の液添ノズルの開放圧力を、ゼロに設定し、実質的に圧力がかからない条件としてポンプでセルロースファイバー分散液を送液した以外はすべて実施例 3 と同様に実施した。

50

【0112】

【表 1】

表 1

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
押出機デザイン	—	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
工程2での液添圧力	MPa	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.3	ゼロ	ゼロ	ゼロ
工程3での減圧吸引	有/無	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
PP	質量%	85	70	70	70	67	37	37	70	85	70	70
MPP	質量%	10	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20
LDPE	質量%						30					
PEB	質量%							30				
セルロースファイバー	質量%	5		3	3		3	3	3	5		3
セルロースウイスキー	質量%		10	7	7	10	7	7	7		10	7
界面活性剤	質量%					3						
樹脂組成物中の異物量	容積%	2.2	1.5	1.3	1.2	0.4	0.9	1.3	5.6	4.8	8.8	6.9
真空成形性	3段階評価	3	3	3	3	3	2	3	2	1	0	1

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明の製造方法で得られる樹脂組成物は、自動車部材、電気・電子部材、事務機器八

10

20

30

40

50

ウジング、精密部品等の種々の用途の成形体に好適に適用され得る。

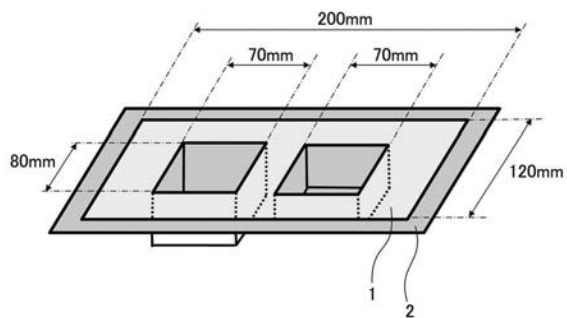
【符号の説明】

【 0 1 1 4 】

- 1 シート
- 2 シート押さえ部

【 図 1 】

図1



フロントページの続き

(72)発明者 三好 貴章

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA13 AA15 AA16 AB03 AB09 AB16 AC72 AD02 AE01
FA03 FA12 FB05 FC05 FC06
4F072 AA02 AA08 AB03 AB14 AD04 AG05 AH04 AH05 AH23 AK04
AK15 AK16 AL01 AL02 AL11 AL16
4J002 AB01X BB03W BB05W BB07W BB08W BB12W BB15W BB21W GN00